

# Untersuchungen zum Flammspritzen von Polyethylen für den Korrosionsschutz

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät  
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Ing. Thomas Wagenknecht

geboren am 19.01.1970 in Halle / Saale

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. R. Csuk

Gutachter:

1. Prof. Dr. G. Leps
2. Prof. Dr. H.-J. Radosch
3. Prof. Dr. E. Sommer

Halle / Saale, den 18.04.2002

**urn:nbn:de:gbv:3-000003874**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003874>]

## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Formelverzeichnis .....	4
1 Einleitung.....	6
2 Rohrbeschichtung.....	8
2.1 Beschichtungsverfahren .....	8
2.1.1 Sinterbeschichtung .....	8
2.1.2 Drei-Lagen-Wickelextrusion .....	9
2.1.3 Zwei-Lagen-Wickelextrusion.....	12
2.2 Nachumhüllungssysteme .....	13
3 Thermisches Spritzen .....	15
3.1 Grundlagen.....	15
3.2 Verfahren des thermischen Spritzens.....	17
3.3 Flammspritzen .....	19
3.3.1 Flammspritzen mit Draht / Stab .....	19
3.3.2 Flammspritzen mit Pulver .....	20
3.4 Kunststoff-Flammspritzen .....	20
3.5 Systeme für das Kunststoff-Flammspritzen.....	22
3.5.1 CASTODYN DS 8000 .....	23
3.5.2 DUROPLAST 115 .....	24
3.6 Pulverförderung .....	26
3.7 Aufbau einer Beschichtungsapparatur .....	34
3.8 Materialien zum Kunststoff-Flammspritzen .....	36
3.8.1 Polyethylen.....	37
3.8.2 Eingesetzte Materialien.....	41

4 Charakterisierung flammgespritzter Deckschichten für die Rohrbeschichtung .....	44
4.1 Haftung .....	44
4.1.1 Grundlagen der Haftung.....	44
4.1.2 Haftfestigkeit verschiedener Beschichtungssysteme.....	46
4.2 Mechanische Eigenschaften .....	54
4.3 Morphologie flammgespritzter Schichten .....	56
4.4 Erstellung eines Modells zum Nachweis thermischer Schädigungen.....	58
5 Einflussgrößen auf den Flammgespritzprozess .....	59
5.1 Wärmeeinkopplung während des Flammgespritzens .....	59
5.2 Einfluss verschiedener Spritzparameter auf die Schichtbildung.....	60
5.2.1 Abhängigkeit der Substrattemperatur von Spritzabstand und Spritz- geschwindigkeit.....	60
5.2.2 Abhängigkeit der Schichtbildung von Substrattemperatur und Spritz- abstand .....	63
5.2.3 Einfluss der Viskosität auf die Schichtbildung.....	66
5.2.4 Einfluss der Korngröße auf die Schichtbildung .....	70
5.2.5 Einfluss erhöhter Stabilisatorkonzentration auf die Schicht- eigenschaften .....	72
5.3 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Porengehalt.....	77
5.4 Chemische Beständigkeit flammgespritzter Proben .....	82
5.5 Pulvercharakterisierung.....	88
5.5.1 Pulverherstellung.....	88
5.5.2 Abhängigkeit der Kornform vom Spritzprozess .....	90
5.6 Einfluss der Systemgasdrücke auf den Spritzprozess.....	92
5.7 Messung der Temperatur im Inneren der Flamme .....	97
5.8 Bestimmung des Aufschmelzgrades der Pulverteilchen.....	98

5.9 Bestimmung der Wärmeeinkopplung in die Pulverpartikel mit der Finite-Elemente-	
Methode (FEM) .....	101
5.9.1 Zielstellung und Randbedingungen .....	101
5.9.2 Ergebnisse.....	104
6 Nachweis der thermischen Schädigung in flammgespritzten Proben.....	107
6.1 Chemische Analyse.....	107
6.2 Strukturaufklärung .....	111
7 Zusammenfassung.....	115
8 Referenzen.....	122
9 Lebenslauf.....	127
10 Danksagungen .....	128

## Abkürzungs- und Formelverzeichnis

$A_0$	Ausgangsquerschnitt eines Prüfkörpers
$d$	Schichtdicke; Partikeldurchmesser
$E$	Elastizitätsmodul
$F_{fl}$	Porenflächenfüllfaktor
$F_v$	Porenvolumenfüllfaktor
$F_p$	Abzugskraft
$g$	Erdbeschleunigung
$\Delta H$	Schmelzenthalpiedifferenz
$L$	Prüfkörperlänge
$L_0$	Ausgangslänge eines Prüfkörpers
$p_A$	Absaugdruck
$p_{Aze}$	Azetylendruck
$p_K$	Kühlgasdruck
$p_{O_2}$	Sauerstoffdruck
$p_v$	Verwirbelungsdruck
$p_1$	Ausgangsdruck
$p_2$	Enddruck
$Q$	Wärmemenge
$R_a$	Mittenrauhwert
$r$	Partikelradius
$r_{Um}$	mittlerer Unterwanderungsradius
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_s$	Schmelztemperatur
$v_0$	Anfangsgeschwindigkeit von Pulverpartikeln
$\bar{v}_0$	mittlere Geschwindigkeit von Pulverpartikeln
$x$	Abstand von der Flamspritze
$Z_{1/2}$	Höhendifferenz
$\alpha$	Wurfwinkel; Wärmeleitkoeffizient
$\varepsilon$	Dehnung
$\varepsilon_B$	Bruch- / Streckdehnung

$\varepsilon_R$	Reißdehnung
$\vartheta_{amb}$	Umgebungstemperatur
$\vartheta_0$	Ausgangstemperatur
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$\rho$	Gasdichte
$\sigma$	Spannung
$\sigma_B$	Bruchfestigkeit
$\sigma_R$	Reißfestigkeit
$\omega_1$	Anfangsgeschwindigkeit eines Gases
$\omega_2$	Endgeschwindigkeit eines Gases

Ag/AgCl	Silber/Silberchlorid
CDT	Messung der kathodischen Unterwanderung (Cathodic Disbonding Test)
DSC	Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
FEM	Finite-Elemente-Methode
HDPE	Polyethylen höherer Dichte (High Density PE)
IR	infrarot
LDPE	Polyethylen niederer Dichte (Low Density PE)
MFR	Schmelzindex (Melt Flow Rate)
NaCl	Natriumchlorid
PE	Polyethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
UV	ultraviolett
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

## 1 Einleitung

Bauteile und Anlagen aus metallischen Werkstoffen unterliegen während ihres Einsatzes durch die Wechselwirkung mit ihrer Umgebung korrosiven Angriffen, die zu einer Beeinträchtigung der Funktion oder sogar zur Zerstörung führen können. Zur Vermeidung bzw. Reduzierung von Korrosionsreaktionen erfordert jede Anwendung spezielle Schutzmaßnahmen, die sich aus dem Material, den Umgebungsbedingungen und den Anforderungen an ein System ableiten. Neben der Materialauswahl, dem Bauteildesign und der Änderung des Medieneinflusses spielt der Schutz vor korrosiven Einflüssen eine wesentliche Rolle, wenn eine Erhöhung der Lebensdauer, der Zuverlässigkeit und der Sicherheit erreicht werden soll.

Zum dauerhaften Schutz vor Korrosion werden beispielsweise freiliegende, erd- oder wasserverlegte Rohrleitungen für den Öl-, Gas- und Wassertransport mit einer Außenbeschichtung auf Polyethylenbasis versehen. Aus der Einsatzdauer, die bis zu 50 Jahre betragen kann, ergeben sich hohe Anforderungen an die Alterungsbeständigkeit und den zu gewährleistenden Korrosionsschutz. Zudem muss für den Transport und die Verlegung ein ausreichender mechanischer Schutz sichergestellt werden.

Konventionelle werksseitige Rohrbeschichtungen bestehen aus einer Epoxidharz-Grundierung und einer Deckschicht aus Polyethylen (PE), welche durch einen Haftvermittler auf PE-Basis miteinander verbunden sind. Der Epoxidharz-Primer wird als Pulverlack auf das vorgeheizte Rohr aufgesprüht, wogegen der Haftvermittler und die Deckschicht als Bänder im Extrusionsverfahren hergestellt und auf das Rohr gewickelt werden. Die Rohrenden werden dabei nicht beschichtet, damit ein späteres Verschweißen auf der Baustelle möglich ist.

Die nachträgliche Beschichtung der Rohrenden nach dem Verschweißen am Einsatzort erfolgt durch den Auftrag spezieller Umhüllungssysteme, welche manuell als Binden aufgewickelt oder als Schläuche aufgeschrumpft werden. Während das werksseitige 3-Schicht-System einen sehr zuverlässigen Korrosionsschutz gewährleistet, stellt die Beschichtung des Schweißnahtbereiches mit Nachumhüllungssystemen ein bislang noch nicht ausreichend beherrschtes Problem dar. Aufgrund fortgeschrittener Korrosion erfolgt ein Versagen der Bauteile überwiegend in den Bereichen der Nachisolation und ist in der Regel mit umweltbelastenden Kontaminationen und aufwendigen Reparaturarbeiten verbunden.

Zur Verbesserung des baustellenseitig aufgetragenen Korrosionsschutzes kann das thermische Spritzen von Polyethylen für die Beschichtung des Schweißnahtbereiches als alternatives Verfahren zu den Nachumhüllungssystemen eingesetzt werden. Dabei wird das als Pulver vorliegende Beschichtungsmaterial in einer Flamme aufgeschmolzen und auf die Rohroberfläche aufgespritzt.

Ziel dieser Arbeit war es, für den Auftrag von Kunststoffschichten die Eignung des Flamm-spritzverfahrens zu untersuchen, mit dem ein Korrosionsschutzsystem für eine Nachisolierung erstellt werden kann.

Zur Gewährleistung reproduzierbarer Beschichtungsvorgänge ist es erforderlich, den Flamm-spritzprozess zu automatisieren. Zur Durchführung eines programmierbaren Beschichtungsvorganges wurde eine Flamm-spritzanlage aufgebaut, mit deren Hilfe ebene als auch zylindrische Bauteile für Versuchszwecke gleichmäßig beschichtet werden. Um einen stabilen Beschichtungsvorgang zu erreichen, muss zudem ein gleichmäßiger Übertrag der meist schwer förderbaren Kunststoffpulver aus einem Vorratsbehälter über den Fördergasstrom erfolgen. Hieraus ergab sich die Aufgabe, ein Pulverfördersystem zu konstruieren, das unabhängig von den Rieseigenschaften des verwendeten Pulvers eine kontinuierliche Bereitstellung des Spritzmaterials garantiert und dieses über ein Fördergas der Flamm-spritzpistole zuführt.

Bei ersten Untersuchungen an flammgespritzten Schichten wurde festgestellt, dass das mechanische Kennwertniveau durch den Flamm-spritzprozess im Vergleich zu dem ungespritzten Ausgangsmaterial verringert wurde. Die Ausprüfung an repräsentativen Proben führte zu Ergebnissen, die auf eine thermische Degradation des Spritzmaterials während der Beschichtung hinwiesen.

Deshalb wurden systematische Untersuchungen an flammgespritzten Materialien durchgeführt, damit die Einflüsse der Flamm-spritzparameter auf die Eigenschaften der gespritzten Schichten gezielt analysiert werden konnten. Es wurde eine Modellvorstellung gebildet, aus der sich die Motivation für alle durchgeführten Versuche ergab. In diesem Modell wurde die Absenkung der Kennwerte auf eine oberflächennahe thermische Schädigung der Pulverteilchen bzw. auf die Einlagerung geschädigter Anteile in die gespritzte Schicht zurückgeführt.

Zur Beweisführung sind die Prozesse beim Flamm-spritzen näher betrachtet worden, die eine Aufschmelzung des pulverförmigen Spritzwerkstoffes bewirken und eine thermische Schädigung hervorrufen können. Dazu erfolgte die Untersuchung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit von Flamm-spritzparametern wie Spritzabstand, Drücke der am Prozess beteiligten Gase, Substrattemperatur sowie von morphologischen und werkstoffspezifischen Kenngrößen des Kunststoffpulvers. Im Mittelpunkt standen dabei der Schichtaufbau als auch die Auswirkung von Einschlüssen und inneren Grenzflächen auf das mechanische Verhalten sowie auf die chemische Beständigkeit flammgespritzter Schichten.

Zum detaillierten Verständnis der Schmelzprozesse während des Flamm-spritzens sind numerische Simulationen über die Wärmeeinkopplung in das Pulver durchgeführt worden. Es sollte im wesentlichen geklärt werden, welchen Temperaturen der Spritzwerkstoff ausgesetzt ist und unter welchen Prozessbedingungen eine Schädigung durch thermische Überlastung erfolgt.

Der Nachweis von Schädigungsprozessen wurde durch die Aufklärung der Mikrostruktur als auch durch thermische und chemische Analyseverfahren geführt.



## **2 Rohrbeschichtung**

### **2.1 Beschichtungsverfahren**

Stahlrohre zum Transport von Öl, Gas oder Wasser, die Durchmesser über 1600 mm und Wandstärken bis zu 30 mm erreichen, müssen oftmals Entfernungen über mehrere hundert oder sogar tausend Kilometer überbrücken. Da Leitungssysteme aus solchen Bauteilen bei der Verlegung in Böden und Gewässern starkem korrosiven Angriff ausgesetzt sind, müssen diese Rohrleitungen mit einer entsprechenden Außenbeschichtung versehen werden. Neben der Gewährleistung eines passiven Korrosionsschutzes muss die aufgetragene Rohrbeschichtung auch mechanischen Beanspruchungen bei der Verlegung und dem Transport der Rohrsegmente standhalten. Dabei gewährleistet ein passiver Schutz eine Trennung des Bauteils vom korrosiven Medium, während durch einen aktiven Korrosionsschutz das chemische Gleichgewicht der Korrosionsreaktion zugunsten der zu schützenden Komponente verändert wird /16/. Die Anforderungen an erdverlegte Rohrleitungen sind in den DIN 19630, DIN 30675 und DIN 50929 festgelegt. Je nach Anwendungsfall und Einsatzbedingungen werden für die Rohre verschiedene Beschichtungsverfahren eingesetzt. Die entscheidenden Kriterien für deren Auswahl ergeben sich aus dem Einsatzort, der Bodenbeschaffenheit, den Dauerbetriebstemperaturen, den Verlegeverfahren als auch aus der Häufigkeit der Verlegung.

Als Beschichtungsmaterialien werden Polyolefine eingesetzt, die durch Sintern oder mittels Wickelextrusion aufgetragen werden. Zum Schutz bei erhöhten Anforderungen, vor allem bei Wasserverlegungen, erfolgt zusätzlich eine Ummantelung mit einer Schicht aus Beton.

#### **2.1.1 Sinterbeschichtung**

Das Aufsintern von pulverförmigen Polyolefinen zur Erstellung einer Außenumhüllung bei Stahlrohren verliert zunehmend an Bedeutung /9/. Während kleinere Bauteile in einem Arbeitsgang beschichtet werden, ist das Aufsintern bei großen und ungleichmäßig geformten Bauteilen nur bedingt möglich. Bei Rohren lässt sich dagegen ein kontinuierlicher Beschichtungsprozess durchführen.

Vor dem Beschichtungsprozess werden die Rohre auf ca. 200 °C vorgewärmt. Die Aufheizung erfolgt induktiv oder durch Beflammen. Beim Passieren des erwärmten Rohres eines durch Druckluft erzeugten Wirbelbettes wird das aufgewirbelte Kunststoffpulver auf der Oberfläche des Rohres angelagert und aufgeschmolzen. Die Verweilzeit des Rohrabschnittes in diesem Wirbelbett entscheidet über die Dicke der entstehenden Schicht. Mit zunehmender Schichtstärke verringert sich die Aufschmelzung der obersten Lagen, da die Wärme nur vom Rohrmaterial selbst eingebracht wird und die bereits aufgetragenen Lagen isolierend wirken.

Die Sinterbeschichtung erfordert Materialien, die im schmelzflüssigen Zustand geringe Viskositäten aufweisen, um porenfreie Schichten bilden zu können. Durch eine Erhöhung der Schmelztemperaturen bei Polymeren wird eine Reduzierung der Viskosität erzielt, wobei aber bei Annäherung an die Schädigungs- oder Zersetzungstemperaturen die Gefahr einer thermischen Überlastung besteht. Bei geringeren Temperaturen kann ebenso durch eine verlängerte Exposition dieser Zustand der Schädigung erreicht werden.

### 2.1.2 Drei-Lagen-Wickelextrusion

Die Erstellung eines Drei-Schicht-Systems durch Wickelextrusion ist ein etabliertes Verfahren für den Auftrag einer Außenumhüllung für erd- und wasserverlegte Rohrleitungen aus Stahl. Diese Beschichtungen bestehen aus einem Epoxidharz-Primer, einem Haftvermittler und einer Deckschicht (Abb. 2.1). Während der Primer auf der Stahloberfläche den eigentlichen passiven Korrosionsschutz erfüllt, ist die Deckschicht, die den Hauptanteil des Beschichtungssystems stellt, vorwiegend als mechanischer Schutz vorgesehen. Hierfür eignen sich die kostengünstigen und sehr beständigen Polyolefine, wobei meist Polyethylen niederer Dichte (LDPE) eingesetzt wird. Für erhöhte mechanische Beanspruchungen werden als Deckschichtmaterialien auch HDPE oder Polypropylen (PP) verwendet.

Diese PE-Materialien werden zu beständigen und verschleißfesten Schichten für hohe Beanspruchungen verarbeitet. Die höchsten mechanischen Anforderungen treten bei Rohrbeschichtungen während des Transportes und der Verlegung auf.

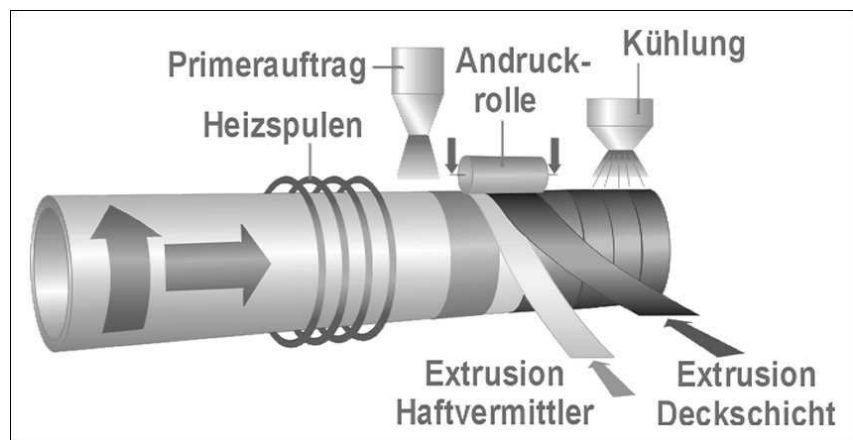


Abb. 2.1: Schematische Darstellung einer Drei-Schicht-Wickelextrusion

Aufgrund des unpolaren Charakters der Polyolefine kann keine oder nur eine sehr geringe Haftung zwischen dem Primer und der Deckschicht erzielt werden, so dass ein Haftvermittler zur Verstärkung der adhäsiven Bindung eingesetzt werden muss [7]. Hierfür eignen sich Materialien, die zum einen durch ihre polaren Anteile chemische Bindungen mit den funktionalen Gruppen des Epoxidharzes eingehen, zum anderen eine chemische Ähnlichkeit zum Deckschichtmaterial aufweisen. Zum Einsatz kommen vorwiegend chemisch modifizierte Ethylen-Copolymere wie Ethylvinylacetat (EVA) oder Ethylenbutylacrylat (EBA).

Werkseitige Korrosionsschutzsysteme weisen Schichtdicken auf, die je nach Bauteilgröße und Einsatzbedingungen mehrere Millimeter betragen. Mit zunehmendem Rohrdurchmesser erhöht sich die Dicke der Beschichtung. So werden nach DIN 30670 z.B. für Rohre mit einem Nenn-durchmesser 150 mm (DN 150) mindestens 2,0 mm Schichtdicke gefordert. Für besonders hohe mechanische Belastungen ist eine Anhebung der Schichtdicke um 0,7 mm vorzusehen.

Während des gesamten im folgenden beschriebenen Beschichtungsvorgangs befindet sich das Rohr neben der gleichmäßigen Rotation um die Rohrachse zusätzlich in einer Vorschubbewegung. Vor dem Beschichten muss die Stahloberfläche frei von Verunreinigungen wie Schmutz, Öl, Fett und Feuchtigkeit sein (nach DIN 8567). Das Strahlen der Stahloberfläche erfolgt mit Stahlkies (Auswahl nach DIN 8200), so dass nach DIN 55928 der Reinheitsgrad Sa 2½ erreicht wird. Dieser Reinheitsgrad definiert den Oberflächenzustand wie folgt: »Zunder, Rost und Beschichtungen sind soweit entfernt, dass Reste auf der Stahloberfläche lediglich als leichte Schattierungen infolge Tönungen von Poren sichtbar bleiben.«

Das Strahlen der Rohroberfläche sollte maximal zwei Stunden vor einer Beschichtung des Rohres erfolgen, um erneute Korrosion oder anderweitige Verunreinigungen zu vermeiden. Gestrahlte Oberflächen weisen je nach Ausgangszustand der Proben, Strahldauer und verwendetem Stahlkies Mittenrauhtiefen  $R_a$  zwischen 50  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$  auf.

Eine Nachreinigung der gestrahlten Oberfläche ist erforderlich, um Strahlmittelreste und Staub zu entfernen. Dies geschieht durch Absaugen oder durch Abblasen mit trockener, ölfreier Druckluft. Der Strahlprozess ist in den meisten Fällen ein geschlossener Vorgang, bei dem die abgestrahlten Partikel und die Verunreinigungen vom Stahlkies getrennt werden und eine Rückführung des Stahlkieses zum Prozess erfolgt.

An die Säuberung der Oberfläche schließt sich das Aufheizen des Rohres auf ca. 200 °C an. Die Eigenschaften der zu bildenden Schicht werden dabei erheblich von den Temperaturen, aber auch vom zeitlichen Verlauf des Prozesses beeinflusst. Die Aufheizung erfolgt induktiv durch Spulen, durch welche das Rohr kontinuierlich hindurchgeführt wird. Eine Wärmeeinkopplung lässt sich aber auch durch Beflammung realisieren, der aber wegen der geringeren Effizienz und der erhöhten Neigung zur Bildung von Oxidschichten nur eine geringe Bedeutung beikommt.

Unmittelbar nach dem Aufheizen erfolgt der Auftrag der einzelnen Lagen der Beschichtung auf das Rohr. Zuerst wird die Stahloberfläche mit dem Epoxidharz-Primer beschichtet. Bei diesem Material handelt es sich um heißhärtende, anvernetzte Einkomponenten-Pulverlacke, die durch elektrostatische Sprühverfahren gleichmäßig aufgetragen werden. Dabei wird das Pulver mit Druckluft durch eine Pistole gefördert und auf die Stahloberfläche gesprüht. Das Anlegen einer hohen Spannung zwischen Substrat und Spritzpistole (ca. 60 bis 100 kV) verbessert entscheidend die Haftung des Pulvers auf dem Rohr. Bei einer Substrattemperatur von ca. 200 °C wird eine vollständige Vernetzung des Pulverlackes innerhalb von etwa 1 min erzielt.

Grundierungen aus Epoxidharz-Pulverlacken gewährleisten einen zuverlässigen passiven Korrosionsschutz, der sich vor allem durch den Aufbau fester, geschlossener und porenfreier Schichten ergibt. Die Größe der versprühten Pulverteilchen liegt bei maximal 50 µm, wobei Schichtdicken der gleichen Größenordnung erreicht werden. Die Schwankungen der Schichtstärke werden durch die Oberflächenrauigkeit der gestrahlten Rohre verursacht, wobei der Epoxidharz-Primer selbst eine relativ glatte Oberfläche hinterlässt.

Im Anschluss an das Aufsprühen des Primers erfolgt die Beschichtung mit dem Haftvermittler. Eine aus einem PE-Copolymer bestehende Folie wird direkt aus einem Extruder auf das epoxidharzbeschichtete Rohr gewickelt. Die Breite des Folienbandes beträgt je nach Rohrgröße einige Zentimeter bis Dezimeter. Dabei wird durch mehrfache Überlappung eine Schichtstärke von ca. 200 µm erreicht.

Während der Haftvermittler aufgewickelt wird, ist der Primer noch nicht vollständig ausgehärtet. Dadurch sind die funktionalen Gruppen des Epoxidharzes noch aktiv und können mit den polaren Gruppen des Haftvermittlers feste Bindungen durch chemische Reaktionen eingehen. Die im Rohrmaterial enthaltene Wärmemenge wird auch in die aufgetragene Haftvermittlerschicht eingekoppelt und hält diese in einem erweichten Zustand.

Das Aufwickeln der Deckschicht geschieht nur um wenige Zentimeter versetzt von der Auftragsstelle des Haftvermittlers. Das aus Polyethylen bestehende Folienband wird wie der Haftvermittler unmittelbar zuvor durch Aufschmelzung von Granulat in einem Extrusionsprozess hergestellt und im schmelzzähen Zustand dem Rohr zugeführt. Die Folien erreichen eine Breite von mehreren Dezimetern. Die höhere Folienbreite führt im Vergleich zu der haftvermittelnden Schicht zu größerer Überlappung, wobei die resultierende Stärke der Deckschicht auf mehrere Millimeter ansteigt.

Der Versatz ist bei den beiden oberen Schichten aufgrund der gleichmäßigen und auf beide einheitlich wirkenden Vorschubgeschwindigkeit des Rohres konstant und liegt im Bereich weniger Zentimeter.

Die Deckschicht selbst wird direkt nach Aufliegen auf dem Rohr mit einer parallel zur Rohrachse ausgerichteten Andruckrolle radial in Richtung des Rohres angepresst. Aus dem Zusammenpressen der noch erwärmten und zähen Schichten resultiert eine deutlich bessere Haftung, da eine Verringerung vorhandener Poren und Lufteinschlüsse besonders an den Übergängen der Überlappungen die Haftfestigkeiten erhöhen kann. Die Schälfestigkeit eines extrudierten Dreischicht-Systems ist durch den Peel-Test (Kapitel 4.1.2) zu ermitteln und muss nach DIN 30670 mehr als 80 N/cm betragen.

Nach Abschluss des Beschichtungsvorganges wird das Rohr von außen mit Wasser gekühlt. Neben einer Verkürzung der Zeit zu nachfolgenden Bearbeitungsprozessen erreicht man ein gezieltes Abschrecken der äußeren Deckschicht. Dadurch treten in dieser Schicht Zugspannungen auf, die zu einem weiteren Zusammenpressen der noch zähen inneren Schichten führen.

Die Zuführung des Kühlwassers muss gleichmäßig erfolgen, da sonst keine einheitliche Abkühlung der Beschichtung zu erwarten ist. So können z.B. einzelne auf der Oberfläche verbleibende Luftblasen isolierend wirken und lokale, lunkerähnliche Vertiefungen in der Deckschicht erzeugen, die als Fehlstellen im gesamten System einen örtlichen Abfall mechanischer Eigenschaften bewirken.

### **2.1.3 Zwei-Lagen-Wickelextrusion**

Der Prozessverlauf zur Erstellung eines Zwei-Schicht-Systems entspricht im wesentlichen dem Auftrag eines Drei-Schicht-Systems. Das 2-Schicht-System besteht aus einem Haftvermittler und der Deckschicht. Vor dem Auftrag des Haftvermittlers wird auf das Rohr eine chrom- oder auch phosphathaltige Grundierung aufgetragen, welche nicht als Schicht angesehen wird.

Nach dem Säubern der Rohroberfläche durch Abstrahlen mit Stahlkies und der Entfernung von Strahlrückständen erfolgt ebenfalls die meist induktive Aufheizung der zu beschichtenden Rohrsegmente auf Temperaturen von ca. 200 °C. Anstelle des Epoxidharz-Primers wird im Gegensatz zum Drei-Schicht-System eine flüssige Chromatierung aufgestrichen oder aufgesprüht, die aufgrund der Chromanteile einen aktiven Korrosionsschutz der Stahloberfläche gewährleistet. Der Auftrag kann mehrlagig und manuell erfolgen.

Anschließend wird wie bei dem Drei-Schicht-System ein haftvermittelndes Folienband aus PE-Copolymeren und darauf die Deckschicht auf Polyolefinbasis direkt aus vorgeschalteten Extrusionsprozessen auf das Rohr aufgewickelt. Die nachfolgenden Schritte wie das Andrücken der Schichten mit einer Rolle und das Abkühlen mit Wasser werden auch hier durchgeführt.

Da im Gegensatz zu den Epoxidharz-Primern die Chromatierung keine chemische Anbindung des Haftvermittlers an die Rohroberfläche ermöglicht, ist die Haftfestigkeit des Gesamtsystems weitaus geringer als bei einem Drei-Schicht-System. Die Rauigkeit der Rohroberfläche bleibt erhalten und wird nicht durch die Grundierung ausgeglichen. Dadurch ist keine vollständige Benetzung der chromatierten Oberfläche durch den schmelzflüssigen Haftvermittler zu erreichen, und es verbleiben stets Einschlüsse an der Grenzschicht zwischen dem chromatierten Stahl und dem Haftvermittler.

Das Zwei-Schicht-System ist nur noch selten im Einsatz zu finden. Neben den geringeren Festigkeitswerten einer zweilagigen Umhüllung sprechen auch Umweltaspekte und eine gesundheitliche Bedenklichkeit des Chromatierungsmittels während der Verarbeitung und während des Einsatzes (z.B. bei Freisetzung nach Beschädigungen) gegen eine breite Anwendung dieses Verfahrens.

## 2.2 Nachumhüllungssysteme

Um ein Verschweißen der Rohre auf der Baustelle zu ermöglichen, werden die Rohrenden bis zu einer Breite von ca. 10 cm nicht beschichtet. Dies lässt sich mit einer Abdeckung des freizuhaltenden Bereiches realisieren, welche nach erfolgter Beschichtung des Rohres mit der überschüssigen Ummantelung wieder entfernt wird. Die freien Rohrenden werden bis zur Verlegung mit einem temporären Schutz versehen, so dass eine erneute Korrosion an diesen Stellen ausgeschlossen werden kann.

Nach erfolgtem Schweißvorgang wird die Schweißnaht durch Ultraschallprüfung, Wirbelstromverfahren oder Röntgendurchstrahlung auf Fehlstellen und Risse untersucht. Bei bestandener Prüfung und nach meist manueller Säuberung durch das Entfernen von Schlacke und Zunder folgt die Umhüllung des unbeschichteten Schweißnahtbereiches zum Korrosions- und mechanischen Schutz. Hierfür stehen verschiedene Nachumhüllungssysteme zur Verfügung, die für den Einsatz auf der Baustelle konzipiert sind und je nach Art unterschiedlich verarbeitet werden. Neben dem zu erfüllenden Schutz muss die Schweißnahtbeschichtung zudem eine ausreichende Anbindung an die werksseitige Vorbeschichtung gewährleisten, um das Eindringen korrosiver Medien zur Stahloberfläche am Übergang zwischen Werks- und Nachumhüllung zu verhindern. Für die Eigenschaften von Beschichtungen für den Schweißnahtbereich gilt eine eigene Norm (DIN 30672). Die Anforderungen an die Schweißnahtumhüllungen sind mit denen der mehrlagigen Wickelextrusion zwar vergleichbar, es werden aber im Vergleich zu den aufextrudierten Systemen geringere Werte, z.B. für die Haftfestigkeit (8 N/cm), vorgeschrieben.

Korrosionsschutzbinden als Nachumhüllungssysteme bestehen aus vorgefertigten Bändern, bei denen eine Trägerfolie aus PE einseitig mit einer verstärkten Lage auf PE-Basis und auf der anderen Seite mit einer Kleberschicht versehen ist. Die Breite dieser Bänder beträgt mehrere Zentimeter bei einer Länge bis zu mehreren Metern. Für erhöhte mechanische Beanspruchungen sind auch Kunststoffbinden mit eingelagerten Glas- oder Chemiefasergeweben oder -vliesen verfügbar.

Ohne Vorheizung der zu beschichtenden Stelle wird manuell eine flüssige Grundierung zur Haftungsverbesserung auf die Stahloberfläche bzw. auf die Werksumhüllung aufgetragen. Wenn nach wenigen Minuten dieser Anstrich angetrocknet ist, erfolgt ebenfalls manuell das Aufwickeln der Korrosionsschutzbinde. Für Normalanwendungen sind zwei Lagen mit jeweils 50%iger Überlappung üblich. Für Beschichtungen mit höheren Anforderungen werden zur Vergrößerung der Schichtdicke zusätzlich Bänder verwendet, deren Trägerfolie beidseitig mit einer Kleberschicht versehen ist. Erst dann werden die Bänder mit der PE-Verstärkung aufgewickelt.

Umhüllungssysteme aus wärmeschrumpfenden Materialien, die bei Einkopplung von Wärme schmelzen und auf das zu beschichtende Bauteil aufgeschrumpft werden, sind als Schläuche (Schrumpfmuffen) oder als Binden zum Aufwickeln erhältlich. Diese bestehen aus einem modifi-

zierten, vernetzten Polyolefin (meist HDPE), das zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit mit Glasfasern verstärkt sein kann. Die Innenseite ist mit einer thermoplastischen, viskoelastischen Kleberschicht versehen. Diese Butylkautschukmischung ist unvernetzt und bei Wärmeeintrag selbstverschweißend.

Zum Auftrag dieser Systeme ist kein Voranstrich nötig. Über den Schweißnahtbereich und den Übergang zur Werksbeschichtung des Rohres werden die Muffen aufgezogen bzw. die Binden aufgewickelt. Bei dem Aufheizen der Beschichtung, das meist mit einem Gasbrenner erfolgt, schmilzt die Kleberschicht unter gleichmäßigem Verlaufen auf, und die äußere Lage zieht sich zusammen, wobei die zu schützende Stelle abgedichtet wird.

### 3 Thermisches Spritzen

#### 3.1 Grundlagen

Das thermische Spritzen als Beschichtungsprozess ist seit etwa 40 Jahren im industriellen Einsatz zu finden. Anfänglich hatte das Flammsspritzen metallischer Werkstoffe eine eher geringere Bedeutung und wurde hauptsächlich zu Reparaturzwecken oder zum Aufbringen von Schutzschichten (meist aus Zink) verwendet. Der größte Technologieschub setzte in den letzten 10 Jahren mit Einführung neuer Spritzverfahren ein, wobei sich besonders Hochgeschwindigkeits- und Plasmaspritzsysteme verstärkt etablieren konnten /28/.

Durch technologische Neuerungen erlangen die Verfahren des thermischen Spritzens zunehmend Bedeutung in vielen technischen Bereichen, wozu auch der Ausbau der Prozesskontrollen, die Anwendung neuartiger Materialien sowie neue Techniken bei der Qualitätssicherung beitragen /26/.

Die Definition des thermischen Spritzens, die sich auf alle im Einsatz befindlichen Verfahren (Abb. 3.1) anwenden lässt, lautet nach DIN EN 657:

»Das thermische Spritzen umfasst Verfahren, bei denen Spritzzusätze innerhalb oder außerhalb von Spritzgeräten an-, auf- oder abgeschmolzen und auf vorbereitete Oberflächen aufgeschleudert werden. Die Oberflächen werden dabei nicht aufgeschmolzen.« Je nach Verfahren werden dabei unterschiedliche Temperaturen als auch Spritzgeschwindigkeiten erreicht, die den Beschichtungsprozess maßgeblich charakterisieren.

Das Beschichtungsmaterial wird in einer Flamme, einem Plasma, einem Lichtbogen oder bei metallischen Werkstoffen auch durch Induktionsspulen bis über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt. Dabei bilden sich feine Tröpfchen, welche anschließend auf eine Oberfläche gesprüht werden.

Eine Zuführung des Spritzwerkstoffes zum Spritzsystem erfolgt dabei als Draht, Stab, Pulver, Schnur oder bei speziellen Verfahren (z.B. beim Schmelzbadspritzen) bereits als geschmolzenes Material. Prinzipiell ist jedes Material durch thermisches Spritzen verarbeitbar, das durch Wärmeeinkopplung in einen schmelzflüssigen Zustand versetzt werden kann, und wenn dabei keine thermische Zersetzung durch den Spritzprozess erfolgt /13/.

Zu den am meisten verwendeten Spritzmaterialien gehören /25/:

#### **Metallische Werkstoffe**

- Mo-basierte Legierungen
- Al-Bronze
- Zn, Ti
- Rostfreie Stähle

#### **Verbundmaterialien und Nichtmetalle**

- Cermets
- Keramiken
- Biomaterialien
- thermoplastische Kunststoffe



Mit dem thermischen Spritzen werden hauptsächlich Metallsubstrate beschichtet, deren Oberflächeneigenschaften, wie z.B. Härte und Abriebfestigkeit, durch gezielte Auswahl an Beschichtungsmaterialien verbessert werden. Im Gegensatz zu elektrostatischen Beschichtungsverfahren (z.B. mit Epoxidharz-Pulverlacken) können aber auch nicht leitfähige Substrate (z.B. Kunststoff, Glas) und zu Sinterprozessen auch thermisch sensible Materialien (z.B. Pappe) beschichtet werden.

Die wichtigsten Anwendungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen /25, 30/:

- KORROSIONSSCHUTZ  
Erstellung passiver Korrosionsschutzschichten mit chemisch beständigen Werkstoffen (z.B. Korrosionsschutz in der chemischen Industrie durch Kunststoffe)
- VERSCHLEISSSCHUTZ  
Verwendung beständiger und abriebfester Materialien gegen Stöße, Abrasion, Erosion und Kavitation (z.B. Walzenbeschichtung in der Druckindustrie mit oxidkeramischen Werkstoffen)
- ERSTELLUNG VON GLEITSCHICHTEN  
Verringerung der Oberflächenrauigkeit zur Verminderung der Reibung oder Applikation von selbstschmierenden Schichten (z.B. Einsatz mikroporöser Schichten mit eingelagertem Schmiermittel)
- INSTANDSETZUNGEN  
"Neuaufbau" verschlissener Oberflächen (z.B. Reparatur von Turbinenschaufeln durch Beschichtung mit legierten Stählen)
- ELEKTRISCHE KONTAKTIERUNG / ISOLATION  
Beschichtung mit elektrisch leitfähigen bzw. isolierenden Werkstoffen (z.B. Isolationsschichten aus oxidkeramischen Werkstoffen)
- THERMISCHE ISOLATION  
Auftrag von Schichten mit geringer thermischer Leitfähigkeit, Verbesserung der thermischen Stabilität durch Spritzen von hochtemperaturbeständigen Materialien (z.B. oxidkeramische Werkstoffe)
- ABSCHIRMUNG  
Schutzbeschichtungen gegen Radiowellen oder statische Aufladungen (z.B. Metallisierung von Gehäusen in der Elektrotechnik)
- AUFBAU FUNKTIONALER GRENZSCHICHTEN  
Erstellung von Grenzschichten zwischen benachbarten Bauteilen oder Systemen (z.B. Beschichtung von Implantaten in der Medizintechnik, Antihafschichten in der Papierindustrie)

Im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren liegen einige Spritzsysteme als portable Geräte vor, so dass eine Ausführung der Beschichtung oder Reparatur "vor Ort" erfolgen kann. So erübrigt sich in vielen Fällen der Ausbau und Transport von Bauteilen mit ausgedehnten Dimensionen.

Die Spritzverfahren selbst weisen viele Vorteile auf. So ist im Vergleich zu vielen anderen Techniken ein hoher Durchsatz des Spritzwerkstoffes zu erreichen. Zudem wirken sich die niedrigen Kosten pro Masse des verwendeten Materials auf das Preis-Leistungsverhältnis des Beschichtungsprozesses aus. Die teilweise oder vollständige Automatisierung sowie eine deutlich verbesserte Prozessüberwachung ermöglichen außerdem die Einbindung in etablierte Beschichtungs- oder komplexe Fertigungsabläufe in industriellen Anlagen.

### 3.2 Verfahren des thermischen Spritzens

In der DIN EN 657 werden unter dem Begriff »Thermisches Spritzen« die unterschiedlichen Spritzverfahren zusammengefasst. Sie werden nach der Art des Spritzwerkstoffes, des Spritzprinzips oder der Art des Energieträgers unterteilt. Die Verwendung eines Spritzsystems wird vorwiegend durch die Wahl des Spritzwerkstoffes bestimmt, woraus sich die Funktion der Beschichtung ergibt. In Abb. 3.1 sind die Spritzverfahren mit gesonderter Einordnung des Kunststoff-Flammspritzens dargestellt.

**LICHTBOGENSPRITZEN:** Zwischen den beiden stromführenden Enden des elektrisch leitfähigen draht- oder röhrenförmigen Spritzwerkstoffes wird ein Lichtbogen erzeugt, der den Werkstoff zum Aufschmelzen bringt. Durch ein Zerstäubergas, z.B. Druckluft, werden die geschmolzenen Partikel auf das Werkstück geschleudert.

**PLASMASPRITZEN:** Ein Lichtbogen wird zwischen einer düsenförmigen Wolframkathode und einer weiteren Elektrode gezündet. Dadurch wird ein kontinuierlich fließender Strom eines ionisierten Gases (Plasma) erhitzt. Als Gase werden Argon, Helium, Stickstoff, Wasserstoff oder deren Gemische verwendet. In diesen heißen, mit hoher Geschwindigkeit fließenden, Plasmastrom wird ein pulverförmiger Werkstoff eingebracht, aufgeschmolzen und zum Werkstück beschleunigt.

**DETONATIONSSPRITZEN:** In einer röhrenförmigen Kammer mit einseitiger Öffnung erfolgt die Zündung eines pulsartig eingeleiteten Azetylen-Sauerstoff-Gemisches. Das zeitgleich zugeführte Pulver wird aufgeschmolzen und mit sehr hoher Geschwindigkeit aus der Öffnung herauskatalpultiert.

**LASERSPRITZEN:** Einem auf ein Werkstück fokussierten Laserstrahl wird seitlich ein Pulver zugeführt. Ein Strom inerte Gase, der den Laserstrahl umgibt, transportiert das geschmolzene Material zur Substratoberfläche.

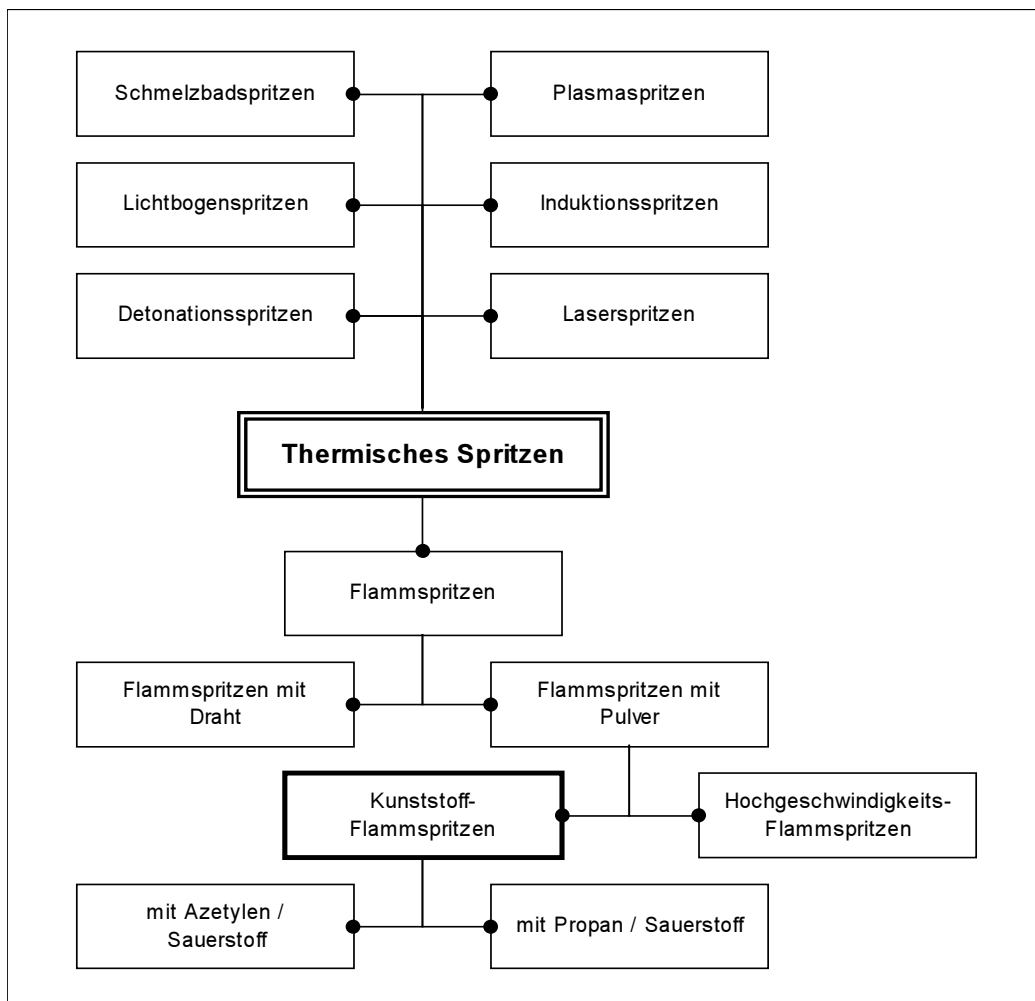


Abb. 3.1: Übersicht über die Verfahren des thermischen Spritzens mit gesonderter Einordnung des Kunststoff-Flammspritzens (nach DIN EN 657)

**INDUKTIONSSPRITZEN:** Ein metallischer Werkstoff, der in Draht- oder Stabform vorliegt, wird in einer Induktionsspule aufgeschmolzen und die flüssige Schmelze durch ein Zerstäubergas auf eine präparierte Oberfläche beschleunigt.

**SCHMELZBADSPRITZEN:** Bei diesem Verfahren wird ein außerhalb der Spritzeinrichtung aufgeschmolzenes und sich im schmelzflüssigen Zustand befindliches Material einem Gasstrom zugeführt und auf ein Werkstück aufgesprüht.

**FLAMMSPRITZEN:** In eine Flamme, die aus Sauerstoff und einem Brenngas (Azetylen, Propan, Ethen oder Wasserstoff) besteht, wird ein pulver-, stab- oder drahtförmiger Werkstoff zugeführt. In dieser Flamme wird der Werkstoff an- oder aufgeschmolzen und mit Hilfe eines zusätzlich

eingeleiteten Gases auf die Substratoberfläche befördert. Die Temperatur der Flamme kann dabei je nach Art und Mischungsverhältnis der eingesetzten Gase über 3000 °C hinausgehen.

### **3.3 Flamspritzen**

Flamspritzanlagen gehören zu den kostengünstigsten Einrichtungen zum thermischen Spritzen, da Anschaffung und Installation einen vergleichsweise geringen Aufwand erfordern. Durch lange Betriebszeiten kann ein sehr effizienter und ökonomischer Betrieb gewährleistet werden. Flamspritzpistolen sind robust, zuverlässig, vielseitig einsetzbar, einfach zu bedienen, und es besteht eine große Auswahl an Beschichtungsmaterialien [29, 33].

Als Sonderform des Flamspritzens etabliert sich zunehmend das Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel), das auch unter der Bezeichnung Flammshockspritzen oder Hypersonic Spraying zu finden ist. Die hohen Geschwindigkeiten der Pulverteilchen von mehr als 500 m/s werden dabei durch die Verwendung von Brennkammern und nachgeordneten Expansionsdüsen erzielt. Die verstärkte Entspannung der Brenngase führt zu einer drastischen Erhöhung der kinetischen Energie und somit der Einkopplung von Wärme direkt durch den Aufprall des Pulvers. Dabei wird diese Energie auf der Substratoberfläche in Wärmeenergie umgewandelt und neben anderen Wärmequellen (Flamme, Substratwärme) die Aufschmelzung der Pulverpartikel herbeigeführt.

#### **3.3.1 Flamspritzen mit Draht / Stab**

Neben der Verwendung pulverförmiger Spritzwerkstoffe kommen Materialien in Draht- oder Stabform zum Einsatz. Dabei wird der Werkstoff in die Flamme mit konstantem Vorschub eingeführt und von der Spitze des Drahtes oder Stabes her vollständig abgeschmolzen. Die dabei entstehenden Tropfen werden über einen zusätzlichen Strom eines Fördergases (Druckluft oder inerte Medien) auf die Oberfläche des zu beschichtenden Werkstücks beschleunigt.

Dieses Verfahren ist nicht für alle Materialien anwendbar. Da das Material unmittelbar in die Flamme eingebracht wird, sind thermisch sensible Stoffe wie z.B. Polymere von der Verwendung ausgeschlossen. Weiterhin stellen sich hohe Oberflächenspannungen der tropfenförmigen Schmelze als hinderlich heraus, denn die Abschmelzung führt meist zur Bildung größerer Tropfen, die den Beschichtungsprozess nicht gleichmäßig verlaufen lassen. Für den optimalen Einsatz von Drähten und Stäben zum Flamspritzen sind hohe Gasdrücke erforderlich, um das aufgeschmolzene Material hinreichend fein versprühen zu können. Die sich daraus ergebenden relativ hohen Spritzgeschwindigkeiten können bis zu 200 m/s betragen. Als Material wird z.B. Zink zum Auftrag korrosionsfester Schichten verwendet.

### **3.3.2 Flammspritzen mit Pulver**

Bei diesem Verfahren wird ein pulverisiertes Spritzmaterial kontinuierlich einer Brenngas-Sauerstoff-Flamme zugegeben, in der es durch die Verbrennungswärme an- oder aufgeschmolzen wird. Ein Fördergas transportiert die Pulverpartikel axial in die Flamme, und durch eine weitere Beschleunigung der Partikel durch einen Gasstrom wird das Spritzmaterial direkt auf die Oberfläche des präparierten Werkstückes versprüht.

Bei Pulvern besteht eine viel größere Auswahl an Beschichtungstoffen als in Stab- oder Drahtform. Zudem existiert für den Schichtaufbau und die Schichteigenschaften ein höherer Freiheitsgrad an Prozessparametern, der sich aus verschiedenen Korngrößen und Korngrößenverteilungen des Pulvers ergibt.

Die Flexibilität des Pulver-Flammspritzens erlaubt die Herstellung von Verbundmaterialien, bei denen verschiedene Werkstoffe mit dem Ausgangsmaterial entweder als Füllstoffe oder zur Einstellung gezielter Eigenschaften vermischt werden können. Ebenso können Gradientenschichten durch Änderung der Zusammensetzung des Pulvers während des Beschichtungsprozesses hergestellt werden /6/.

Eine vollständige Vermischung verschiedener Komponenten durch den Flammspritzprozess ist nicht zu realisieren. Nur für den Fall, dass die unterschiedlichen Bestandteile im Spritzpulver ein ähnliches Aufschmelzverhalten aufweisen und eine bestmögliche Vermischung der Schmelzen erfolgt (z.B. bei Hochgeschwindigkeitsverfahren beim Auftreffen auf dem Substrat), kann ein Optimum bei der Verbindung dieser Bestandteile erreicht werden. Soll eine gleichmäßige Verteilung von unterschiedlichen Materialien in der Schicht hergestellt werden, dann muss die Homogenisierung verschiedener Werkstoffe vor der Pulveraufbereitung durch geeignete Prozesse (z.B. Compoundierung bei Polymeren) stattfinden.

### **3.4 Kunststoff-Flammspritzen**

Während in den sechziger Jahren ein vermehrter Einsatz des Flammspritzens von Polymeren zu beobachten war /40/, zeichnete sich eine Dekade später ein Rückgang dieser Technologie ab /22, 39/. Dies ist auf das sensible thermische Verhalten der Kunststoffe im Prozess als auch auf die geringe Auswahl und den oftmals hohen Preis der spritzbaren Polymerpulver zurückzuführen. In den letzten Jahren ist jedoch das Interesse an diesem Verfahren aufgrund seiner Vielseitigkeit wieder gestiegen und wird durch den Einsatz neuer Polymerwerkstoffe und -werkstoffkombinationen wieder in die industrielle Praxis überführt /4, 14, 31/.

Mit dem thermischen Spritzen von Polymeren werden Beschichtungen durchgeführt, bei denen konventionelle etablierte Verfahren nicht angewandt werden können oder nicht den entspre-

chenden Anforderungen genügen. Dabei wird die Flexibilität und Mobilität einer Flammsspritzeinrichtung genutzt, um große Bauteile, ungleichförmige Strukturen als auch konkave Flächen größeren Ausmaßes mit Kunststoffschichten zu versehen /28/. Dabei können nicht nur Auftragsarbeiten, sondern auch Reparaturen durchgeführt werden, indem durch die thermoplastischen Eigenschaften der verwendeten Polymere die vorhandene Schicht erneut aufgeschmolzen oder neues Material aufgetragen wird. Hauptanwendungsgebiet ist der Schutz metallischer Bauteile vor Korrosion /38, 18/. Vereinzelt existieren Anwendungen, bei denen Antihaft- oder dekorative Schichten erzeugt werden /19/.

Wie bei allen Spritzverfahren ist der eigentliche Prozess des Kunststoff-Flammsspritzens meist unabhängig von den Umgebungsbedingungen, da die erzeugte Wärmemenge lokale Bedingungen hervorruft, die nahezu gleichbleibende Temperaturen gewährleisten. Damit ist eine Durchführung des thermischen Spritzens sogar bei niedrigen Umgebungstemperaturen möglich, die durchaus unter dem Gefrierpunkt liegen können.

Spritzsysteme, die für keramische und metallische Werkstoffe entwickelt wurden, können nicht für die temperaturempfindlichen Kunststoffe eingesetzt werden. Bei allen Spritzverfahren, bei denen eine Flamme oder ein Plasma die erforderliche Wärmemenge zum Aufschmelzen des

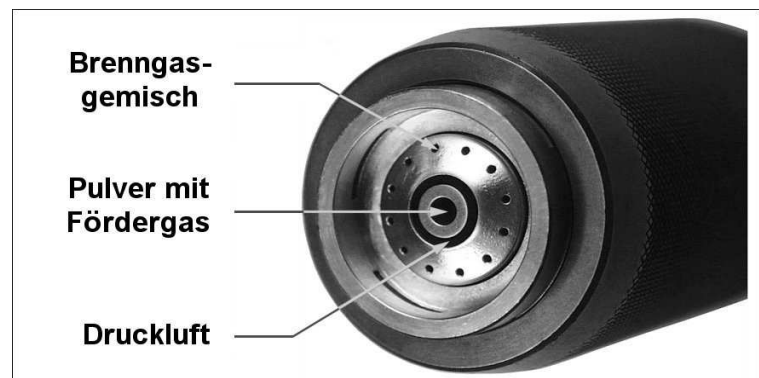


Abb. 3.2: Düse für das Kunststoff-Flammsspritzen

Pulvers bereitstellt, wird der Spritzwerkstoff direkt in das heiße Medium eingebracht, um in einen schmelzflüssigen Zustand versetzt zu werden /39/. Je nach Verweilzeit der Teilchen in der Flamme bzw. im Plasma wird der Spritzwerkstoff verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Die Werte dafür liegen jedoch auch bei kurzen Verweilzeiten der Teilchen in dem heißen Medium weit oberhalb der Temperaturen, die eine thermische Zersetzung von Polymeren hervorrufen.

Das Kunststoff-Flammsspritzen, welches nur mit pulverförmigen Spritzwerkstoffen durchgeführt wird, weist von der verfahrenstechnischen Seite im Vergleich mit anderen Spritzprozessen eine Besonderheit auf. Durch die Verwendung einer speziellen Düse (Abb. 3.2) wird ein direkter Kontakt des Polymerpulvers mit der Flamme vermieden und ein indirekter Wärmeübergang von der Flamme in das Pulver gewährleistet /20/. Die Flamme des Brenngasgemisches wird nicht kompakt, sondern ringförmig über mehrere Öffnungen am Düsenausgang erzeugt. In der Mitte der Düse wird das Pulver über ein Trägergas (Druckluft oder Stickstoff) in den Prozess eingeführt.

Um zu verhindern, dass das Pulver mit der Flamme in direkten Kontakt tritt, befindet sich zwischen Flamme und Pulver eine Abschirmung, die durch ein eingeleitetes Kühlgas mit dem Druck  $p_K$  aufgebaut wird. Für das Kühlgas wird Druckluft verwendet. Alternativ können aber auch iner-

te Medien wie Stickstoff oder Argon zum Einsatz kommen. Es ergibt sich die in Abb. 3.3 gezeigte Anordnung der am Prozess beteiligten Medien.

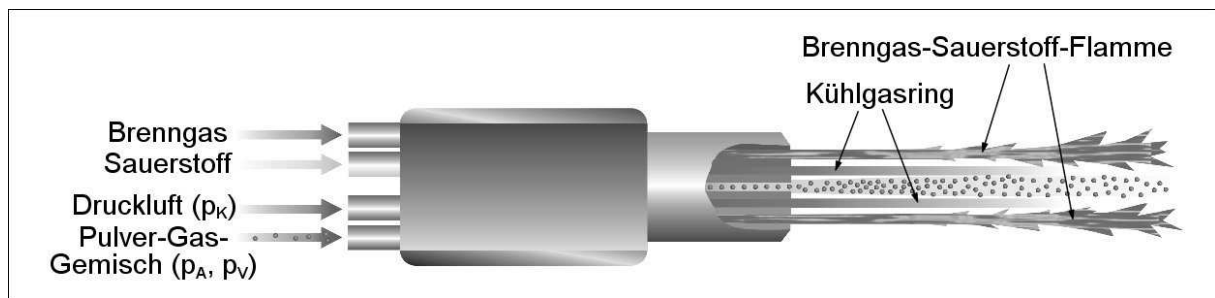


Abb. 3.3: Schematische Darstellung einer Pistole zum Kunststoff-Flammspritzen

Unter idealen Verhältnissen besteht eine stabile Aufrechterhaltung der durch das Kühlgas erzeugten Abschirmung des Pulverstromes von der Flamme. Die Stabilität der beschriebenen Anordnung ist jedoch abhängig von dem anliegenden Kühlgasdruck  $p_K$  und verliert sich mit zunehmendem Abstand von der Düse.

Weiterhin erfolgt durch das Kühlgas auch eine Kühlung des Pulverkanals in der Flammspritzdüse. Bei fehlendem oder zu geringem Druck  $p_K$  erwärmt sich der Austritt des Pulverkanals so stark, dass die Pulverteilchen bereits an dieser Stelle angeschmolzen werden, haften bleiben und einen Verschluss des Kanals verursachen.

### 3.5 Systeme für das Kunststoff-Flammspritzen

Für die Versuche im Rahmen dieser Dissertation wurden zwei Kunststoff-Flammspritzsysteme verwendet, deren Aufbau und Funktionsweise miteinander vergleichbar sind. Unterschiede ergeben sich hinsichtlich der Gasdrücke, der Auswahl der Brenngase und der Handhabbarkeit.

	<b>CASTODYN DS 8000</b>	<b>DUROPLAST 115</b>	
<b>Azetylendruck</b>	0,7 bar	0,5 bar	-
<b>Propandruck</b>	-	-	0,8 bar
<b>Sauerstoffdruck</b>	4 bar	2,5 bar	3 bar
<b>Kühlgasdruck <math>p_K</math></b>	2 ... 6 bar	2 ... 3 bar	0,3 ... 1,5 bar

Abb. 3.4: Systemdrücke für verschiedene Flammspritzpistolen

Abbildung 3.4 stellt die am System anzulegenden Drücke für die zwei betrachteten Flammspritzsysteme gegenüber. Alle angegebenen Druckwerte sind als Überdrücke über dem atmosphärischen Druck angegeben.

### 3.5.1 CASTODYN DS 8000

Beim Flamspritzsystem CASTODYN DS 8000 von Castolin & Eutectic (Abb. 3.5) stehen verschiedene Düsen zur Auswahl, mit denen unter Verwendung eines Gemisches aus Azetylen und Sauerstoff Materialien mit verschiedenen Schmelztemperaturen verspritzt werden können. Alle Materialien müssen in pulverisierter Form vorliegen. Die Werkstoffauswahl erstreckt sich dabei von niedrigschmelzenden Polymeren über Metalle hin zu keramischen Materialien mit sehr hohen Schmelztemperaturen. Für Kunststoffe steht eine spezielle Düse zur Verfügung, die trotz der hohen Temperaturen der Flamme durch die Einleitung eines Kühlgases die sichere Aufschmelzung des Spritzwerkstoffes gewährleistet (Abb. 3.2).

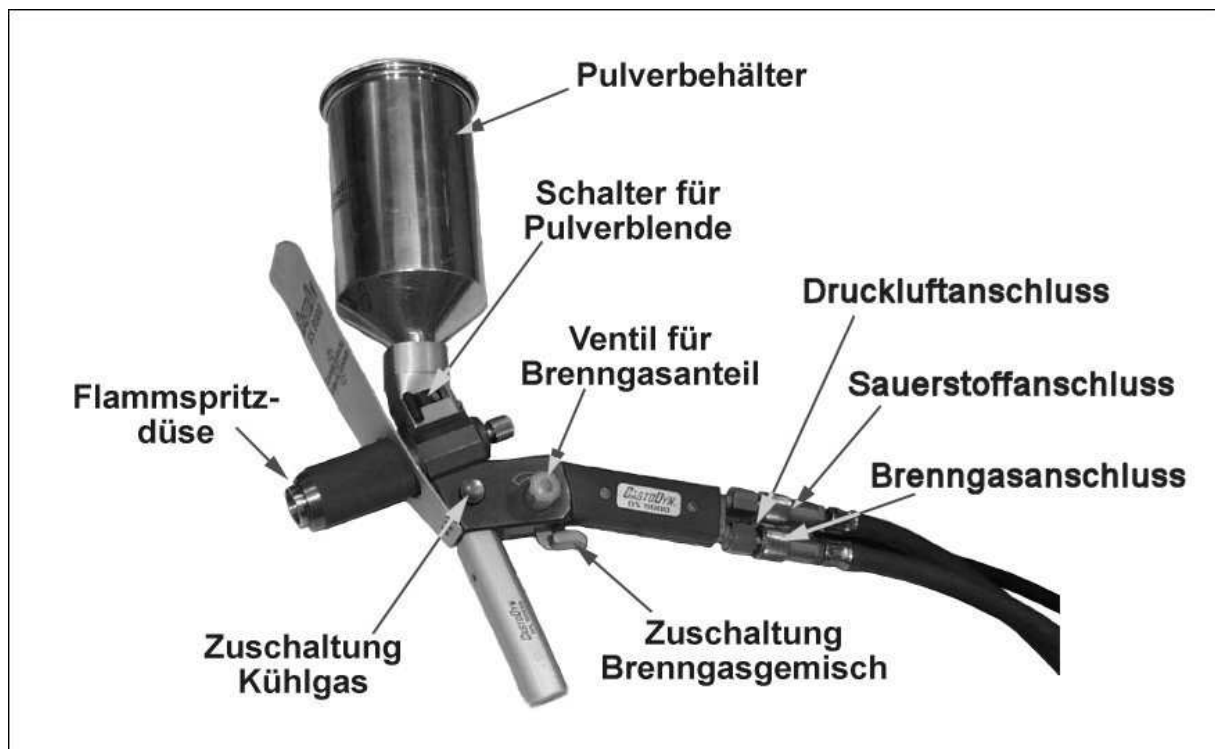


Abb. 3.5: Flamspritzsystem CASTODYN DS 8000

Die Pistole arbeitet standardmäßig mit einem Pulverbehälter, der auf die gesamte Vorrichtung aufgesetzt wird. Durch die Schwerkraft fällt das Pulver nach Öffnen eines Ventils durch eine Lochblende. Ein Teil des Systemsauerstoffes nimmt über eine innenliegende Injektordüse das Pulver auf und leitet dies durch die Flamspritzdüse in die Flamme. Durch die Betätigung des Schalters für das Kühlgas (Druckluft) wird eine Abschirmung des Pulvers zur Flamme aufgebaut. Die Flamme selbst wird nach Öffnen des Brenngashebels gezündet. Eine Feinjustierung der Flamme erfolgt über die Regelung des Druckes für das Brenngas an einem separaten Ventil. Die Einstellung aller Druckwerte für das Brenngasgemisch wird bereits über die Druckminderer an den Gasentnahmestellen (Druckflaschen oder zentrale Gasversorgung) vorgenommen und entspricht nicht den Werten, die letztendlich an der Spritzvorrichtung selbst anliegen. Durch eine Vielzahl an Zuführungen, Kupplungen und Reduzierungen ist eine Absenkung der zuvor einge-



stellten Drücke zu erwarten. Versuche haben gezeigt, dass Änderungen der Gasdrücke für Acetylen als auch für Sauerstoff in den Bereichen, in denen noch mit einer stabilen Flamme gearbeitet werden kann, zu keiner bedeutenden Änderung des Flamspritzprozesses führen, und die empfohlenen Drücke als gegeben angesehen werden sollten.

Das beschriebene System lässt sich durch Umbau und Austausch einiger Komponenten so umrüsten, dass anstelle des Pulverbehälters ein externer Förderer für das Pulver betrieben werden kann. Damit sind auch Materialien verwendbar, die aufgrund ihrer schlechten Rieseigenschaften mit dem aufgesetzten Pulverbehälter nicht genutzt werden können. Zudem entfällt die festgelegte waagerechte Spritzposition, in der bei Verwendung des Pulverbehälters gearbeitet werden muss.

### 3.5.2 DUROPLAST 115

Die Flamspritzpistole DUROPLAST 115 der Firma Messer Griesheim (Abb. 3.6) ist in vielen Punkten mit dem System von Castolin & Eutectic vergleichbar. Auch hier stehen verschiedene austauschbare Düsen zur Auswahl, um unterschiedliche Materialien mittels Flamspritzen verar-

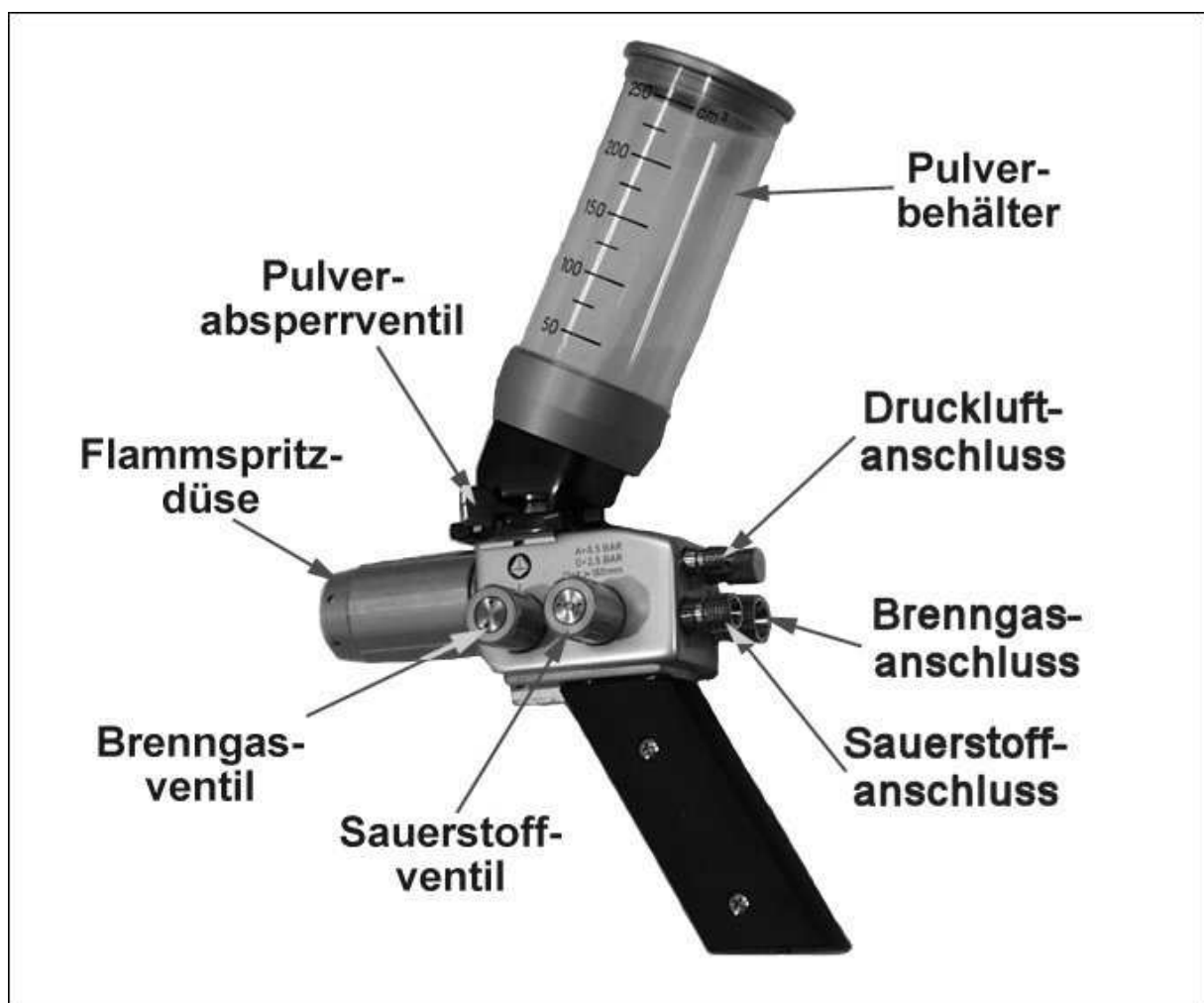


Abb. 3.6: Flamspritzsystem DUROPLAST 115

beiten zu können. Hierbei setzt sich das Brenngasgemisch ebenso aus Azetylen und Sauerstoff zusammen.

Die Düse, die für das Spritzen mit Polymeren vorgesehen ist, weist die gleiche Charakteristik auf wie die des Systems von Castolin & Eutectic, um die niedrigschmelzenden und thermisch sensiblen Kunststoffe mit dieser Pistole zu verarbeiten. Für diese Materialien bietet Messer Griesheim zusätzlich eine auswechselbare Flamspritze an, mit der anstelle des Azetylens Propan als Brenngas verwendet wird. Die Anordnung der Medienaustritte zur Gewährleistung eines indirekten Wärmeüberganges ist identisch mit der Düse, die mit Azetylen / Sauerstoff betrieben werden kann. Für das Propan-Sauerstoff-Gemisch sind allerdings höhere Drücke anzulegen. Um eine stabile Flamme aufrecht zu erhalten, müssen die in Abb. 3.4 aufgelisteten Drücke verwendet werden.

Die Förderung des Pulvers bei der DUROPLAST 115 aus dem vorhandenen Behälter verläuft ähnlich wie bei der CASTODYN DS 8000. Das Spritzmaterial fällt nach dem Öffnen eines Ventils durch eine Lochblende, wird durch die Sogwirkung einer kleineren Düse in einen Gasstrom eingebracht und über die Flamspritze in die Flamme eingespritzt. Als Fördergas wird hier jedoch ein Teil des Kühlgases (i.a. Druckluft) genutzt.

Der Austausch des Pulverbehälters einschließlich des zugehörigen Anschlussmoduls mit dem Pulverventil durch einen eigens konstruierten Adapter ermöglicht die Verwendung eines externen Pulverförderers. Allerdings lässt sich die innenliegende Injektordüse zur internen Förderung dafür nicht entfernen. Das hat zur Folge, dass sich Probleme durch die rechtwinklige Umlenkung des Pulverstromes ergeben. Zum einen wird ein weiterer Druckabfall verursacht; zudem kann eine Behinderung eines kontinuierlichen Förderprozesses nicht ausgeschlossen werden.

### 3.6 Pulverförderung

Einen entscheidenden Einfluss auf die Funktionsweise der gesamten Flamspritzeanlage hat die Förderung des pulverförmigen Spritzwerkstoffes. Während bei metallischen und keramischen Materialien dieser Prozess ausgereift und etabliert ist, bereitet die Pulverförderung bei Polymeren nach wie vor erhebliche Schwierigkeiten. Durch die Pulveraufbereitung der meist zähen Polymere entstehen Teilchen mit ungleichmäßigen Oberflächenstrukturen (Abb. 5.20b), so dass keine genügende Rieselfähigkeit erreicht wird. Diese Eigenschaft muss aber vorausgesetzt werden, wenn eine Förderung der Pulver aus einem Vorratsbehälter hin zur Flamspritze erreicht werden soll.

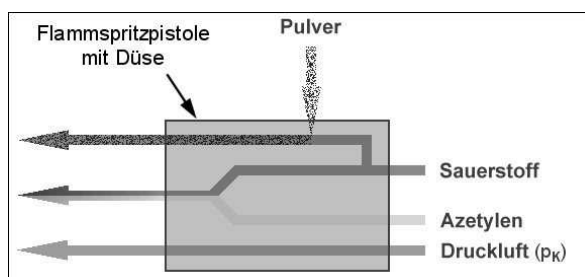


Abb. 3.7a: Funktionsprinzip beim Flamspritzen ohne externe Pulverförderung

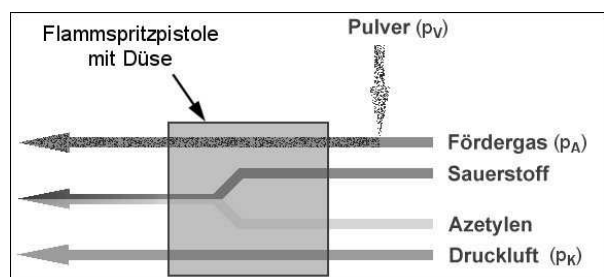


Abb. 3.7b: Funktionsprinzip beim Flamspritzen bei Verwendung eines Pulverförderers

Bei Kunststoffen wird der Förderprozess zudem durch elektrostatische Aufladungen der Teilchen bei Umschüttungen behindert. Durch antistatische Ausrüstungen der gesamten Flamspritzeanlage oder auch durch längere Lagerungszeiten lassen sich diese Aufladungen verringern [45].

Bei gut rieselfähigen Materialien erfolgt die Förderung des Pulvers nach dem in Abb. 3.7a dargestellten Prinzip, bei dem die Teilchen aus einem an der Pistole befestigten Trichter durch die Schwerkraft nach unten in einen Fördergasstrom fallen und über eine Absaugdüse in die Flamme transportiert werden. Die Menge des zu fördernden Pulvers wird über eine Lochblende gesteuert.

Die in Abb. 3.7a schematisch dargestellte Konstruktion der Förderung mit Sauerstoff oder anderen Medien hat sich für die gewünschte Anwendung als nachteilig erwiesen. Eine konstante und gleichmäßige Förderung des verwendeten Kunststoffpulvers gelang in den wenigsten Fällen. Kurz vor dem Eintritt durch die Blende bildeten sich oftmals kleinere Agglomerate, welche die Pulverzufuhr behinderten oder vollständig unterbrachen. Eine mechanische Lockerung konnte nur zeitweise Abhilfe schaffen.

Kommerziell verfügbare externe Pulverförderer für metallische und keramische Spritzpulver wurden getestet, erwiesen sich aber ebenfalls als unzulänglich, da eine gute Förderbarkeit der Pulver erforderlich war. Zudem wurde eine geringere Korngröße der Pulverteilchen vorausgesetzt, welche die verwendeten Materialien nicht aufwiesen.

Zur Förderung der zu untersuchenden Materialien wurde ein Pulverförderer konstruiert, dessen Arbeitsweise in Abb. 3.8 dargestellt ist. Zum Betrieb des Pulverförderers werden zwei Prozessgase benötigt, das

- Verwirbelungsgas (mit dem Druck  $p_v$ ) und das
- Absauggas (mit dem Druck  $p_a$ ).

Druckluft (mit dem Druck  $p_a$ ) wird in einen Behälter geleitet und erzeugt dort ein Wirbelbett. In diesem Behälter wird das Pulver in Schwebelage gehalten und somit eine Verdichtung des Pulvers vermieden. Der zylindrische Pulverbehälter aus transparentem Kunststoff hat ein Fassungsvermögen von 1,9 l. Als Verwirbelungsmedium wird trockene und ölfreie Druckluft verwendet. Das allgemeine Prinzip des Flamm-spritzens mit externer Pulverförderung ist in Abb. 3.7b dargestellt. Aus dem Wirbelbett im Behälter wird durch einen Teil des Verwirbelungsdruckes  $p_v$  das Pulver zu einer Absaugdüse transportiert. Der restliche Druck entweicht über ein Entlüftungsventil im oberen Teil des Pulverbehälters, da zur Verwirbelung selbst ein höherer Druck erforderlich ist als zum weiteren Transport des Pulvers.

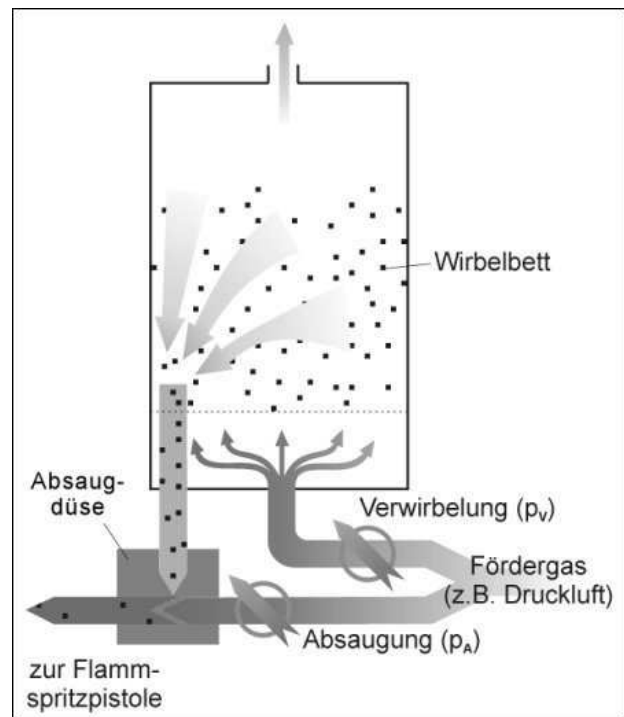


Abb. 3.8: Funktionsprinzip des Pulverförderers

Der Teil der Absaugung ist so konstruiert,

dass durch das Anlegen von Druckluft mit dem Druck  $p_a$  an eine Düse ein Unterdruck an einem senkrecht zu dieser Düsenöffnung stehenden Kanal erzeugt wird (Vergaserprinzip). Wie für die Verwirbelung wird hier das gleiche Gas verwendet. Die Absaugdüse ist mit dem Pulverbehälter über einen Schlauch verbunden, über den das Pulver transportiert wird. Durch den Unterdruck an der Absaugdüse erfolgt ein Einzug der Partikel in die Absaugvorrichtung, von der aus die Teilchen direkt über eine weitere Schlauchverbindung zur Flamm-spritzpistole gelangen.

Zur Befüllung des Behälters wird das Überdruckventil entnommen und über diese Öffnung das Pulver eingegeben. Dabei muss der Flamm-spritzprozess unterbrochen werden, was sich auf kontinuierliche Beschichtungsvorgänge nachteilig auswirkt. Bei geöffnetem Entlüftungsventil, das einen bestimmten Widerstand darstellt, entweicht das gesamte eingeleitete Gas zur Verwirbelung und steht nicht mehr zum Transport zur Absaugdüse zur Verfügung. Außerdem lässt sich ein Entweichen des aufgewirbelten Pulvers nicht vermeiden. Das Problem der Prozessunterbrechung kann durch technologische Weiterentwicklungen behoben werden.

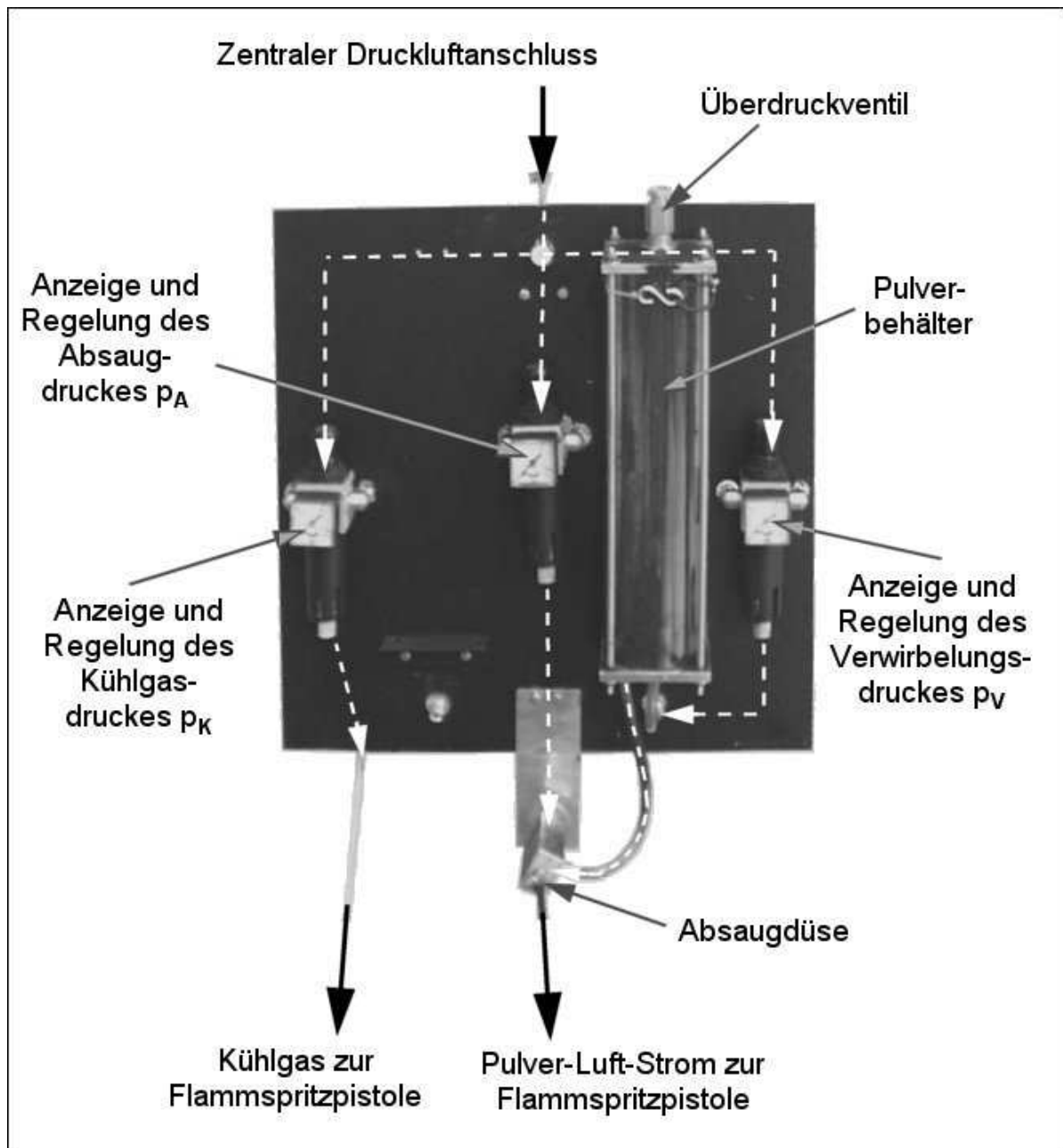


Abb. 3.9: Ansicht des Pulverförderers

Die beiden Drücke lassen sich separat regulieren. Diese Parameter beeinflussen die Menge als auch die Geschwindigkeit der Pulverteilchen, mit der sie in die Flammsspritzdüse eingebracht werden. Dadurch wird auch eine Änderung der Verweilzeit der Teilchen in der Flamme und des resultierenden Aufschmelzverhaltens bewirkt. Zur Ermittlung der Pulverförderraten wurde die Zeit gemessen, die zur Leerung des gefüllten Pulverbehälters erforderlich ist. Das Diagramm in Abb. 3.10 zeigt die Förderraten in Abhängigkeit von  $p_A$  und  $p_V$ . Bei fehlendem Absaugdruck ( $p_A=0$  bar) und maximaler Verwirbelung ( $p_V=3$  bar) wird der größte Pulverdurchsatz erreicht. Die Endgeschwindigkeit der Teilchen ist aber geringer als bei anliegendem Absaugdruck ( $p_A>0$  bar). Ohne Absaugung und bei geringen Verwirbelungsdrücken wird das Pulver zwar aus dem Pulverförderer heraus transportiert, kann aber aufgrund der Strömungsverluste nicht bis zur Flamm-

spritzdüse gelangen. Ferner entsteht ohne anliegenden Absaugdruck eine sehr ungleichmäßige, pulsartige Ausströmung des Pulvers.

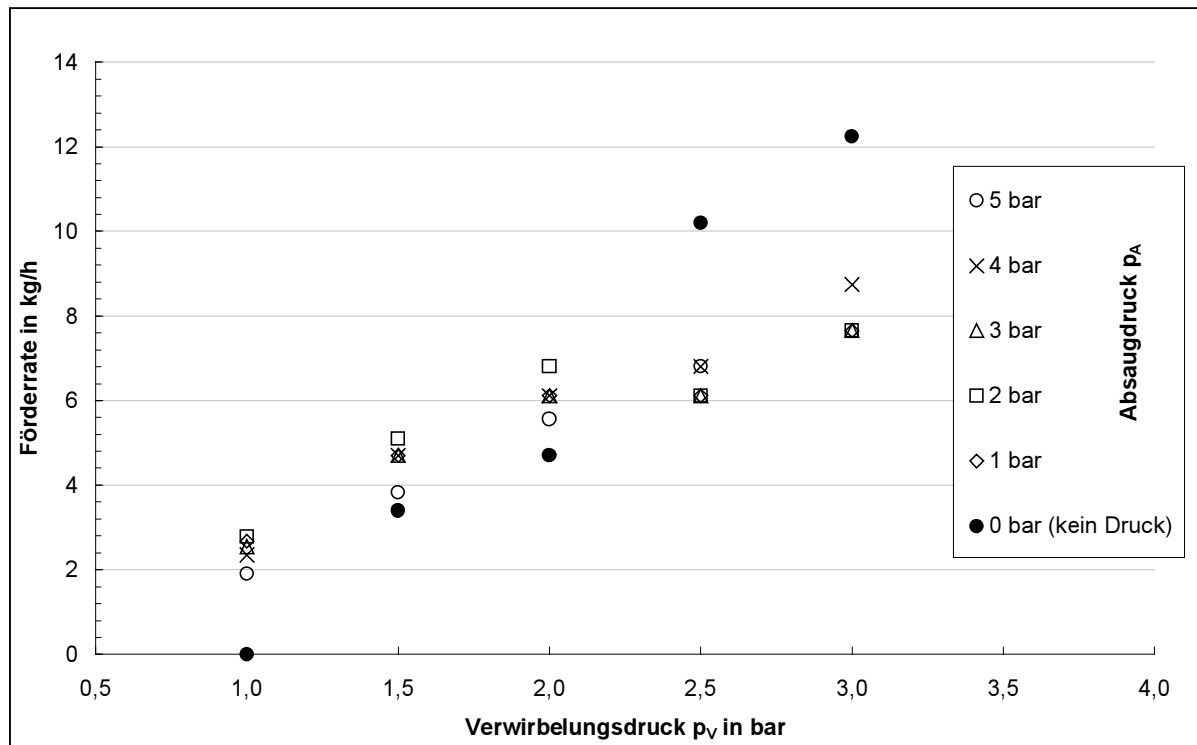


Abb. 3.10: Pulverförderrate von CL23CBK in Abhängigkeit verschiedener Systemdrücke

Wird nur der Absaugdruck angelegt ( $p_A > 0$  bar,  $p_v = 0$  bar), so reicht der im Pulverbehälter erzeugte Unterdruck nicht aus, um das Pulver aus dem Behälter zur Pistole zu befördern. Es ergibt sich eine Abhängigkeit der Pulverförderung von beiden am System anliegenden Drücken. Hierbei wird die Menge des geförderten Pulvers vornehmlich über die Einstellung des Verwirbelungsdruckes  $p_v$  geregelt.

Die Geschwindigkeit der Pulverpartikel stellt einen wesentlichen Parameter bei der Untersuchung des Flammgespritzverfahrens dar. Aus der Geschwindigkeit ergibt sich die Verweilzeit der Partikel in der Flamme und somit die Dauer des Wärmeeintrages von der Flamme in das Pulver. Zur Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  der Pulverteilchen sind zuerst theoretische Betrachtungen angestellt worden. Es wurde von der maximalen Geschwindigkeit ausgegangen, die das Fördergas am Düsenaustritt erreichen kann. Hierzu ist die Bernoulli-Gleichung angesetzt worden, mit der die theoretische Geschwindigkeit eines ausströmenden Gases aus einem Behälter bei Entspannung aus dem Ruhezustand berechnet wird. Im Diagramm in Abb. 3.11 sind die Geschwindigkeiten nach der Entspannung des Gases über den anliegenden Drücken aufgetragen.

$$\frac{\omega_1^2}{2} + \frac{p_1}{\rho} + gz_1 = \frac{\omega_2^2}{2} + \frac{p_2}{\rho} + gz_2$$

(1) /Bernoulli-Gleichung/

mit  $\omega_1=0$  und  $z_1=z_2=0$  ergibt sich

$$\omega_2 = \sqrt{2 \cdot \frac{(p_1 - p_2)}{\rho}} \quad (2)$$

$\omega_{1/2}$ ...Anfangs-/Endgeschwindigkeit des Gases

$p_{1/2}$ ...Ausgangs-/Enddruck

$z_{1/2}$ ...Höhendifferenz Ein-/Auslass

$\rho$ ....Dichte des Gases

$g$ ....Erdbeschleunigung

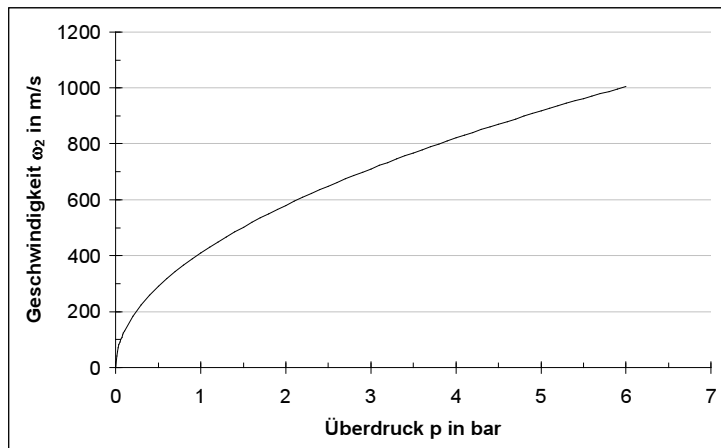


Abb. 3.11: Geschwindigkeit eines Gases nach der Entspannung aus einem Behälter

Beim Übertrag auf die realen Verhältnisse müssen jedoch einige Versuchsbedingungen berücksichtigt werden. Zum einen werden die Drücke  $p_A$  und  $p_V$  gemessen, bevor das Pulver in das Fördergas eingebracht wird. Da bis zur Düse der Flamspritzeinrichtung das Pulver-Gas-Gemisch Schläuche, Kupplungen, Bögen und Reduzierungen passieren muss, können sich Druckverluste ergeben. Das Pulver erzeugt selbst einen Widerstand im Leitungssystem, wodurch ein weiterer Druckabfall entsteht.

Die Partikel werden bei einer angenommenen Entspannung des Gases nicht aus dem Ruhezustand heraus beschleunigt und ihre Geschwindigkeit entspricht aufgrund ihrer Trägheit nicht der

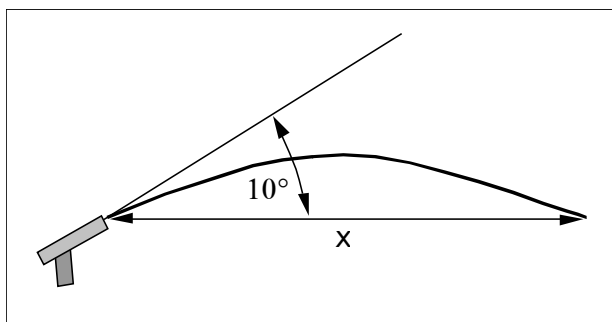


Abb. 3.12: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Teilchengeschwindigkeit

Geschwindigkeit des Gases. Weiterhin kann die Geschwindigkeit der Pulverteilchen durch den beim Spritzen am Prozess beteiligten Kühlgasdruck  $p_K$  beeinflusst werden.

Zur exakten, aber meist aufwändigeren Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit lassen sich Messungen mit der Laser-Doppler-Anemometrie oder über optische

Hochgeschwindigkeitssysteme durchführen /25/. Es ergeben sich aber Einschränkungen, bei denen nur bestimmte Partikelgrößen detektiert werden können oder unter definierten Bedingungen (z.B. ohne Flamme) gearbeitet werden muss.

Um bei geringem Aufwand eine Größenordnung der Teilchengeschwindigkeit ermitteln zu können, ist ein Versuch durchgeführt worden, der eine grobe Vereinfachung der Bedingungen beim Flamspritzen darstellt. Hierzu erfolgte eine Berechnung der Teilchengeschwindigkeit über die

Messung der "Wurfweite" der Partikel. Die Pistole wurde so angeordnet, dass das Pulver in einem Winkel  $\alpha=10^\circ$  zur Ebene aus der Düse austreten konnte (Abb. 3.12).

Da die Drücke der Brenngase konstant gehalten werden und ein Kontakt der Pulverteilchen mit der Flamme selbst ausgeschlossen wird, ist keine Beeinflussung der Geschwindigkeit durch die Flamme zu erwarten. Die Versuche wurden demzufolge ohne Flamme durchgeführt, so dass sich nur eine Abhängigkeit der Teilchengeschwindigkeit von den Drücken  $p_A$ ,  $p_V$  und  $p_K$  ergibt.

In Abständen von jeweils 20 cm von der Flamm-spritzpistole entfernt wurde die Menge der niedergegangenen Teilchen erfasst, vermessen und ins Verhältnis zur geförderten Gesamtmenge gesetzt. Aus den gemessenen Abständen  $x$  lassen sich die Austrittsgeschwindigkeiten  $v_0$  der Partikel berechnen mit:

$$v_0 = \sqrt{\frac{x \cdot g}{\sin 2\alpha}} \quad (3)$$

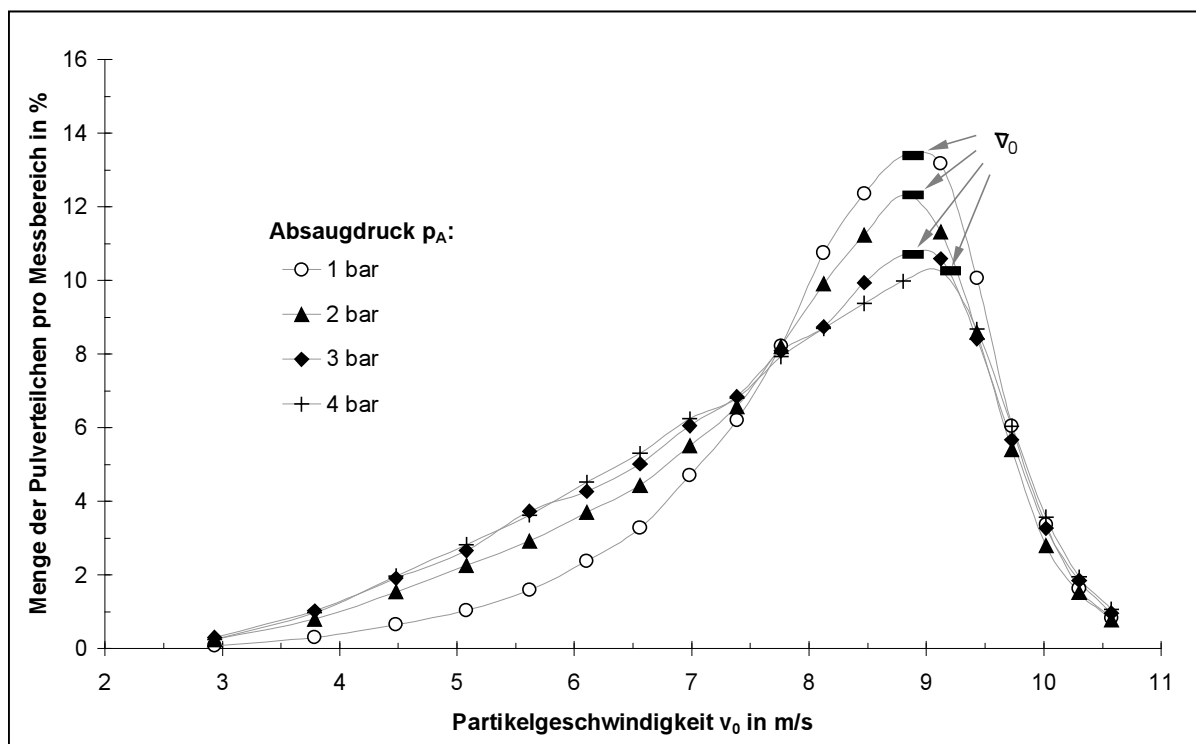


Abb. 3.13: Geschwindigkeit bei verschiedenen Absaugdrücken  $p_A$  und konstanten Drücken zur Kühlung ( $p_K=6$  bar) und Verwirbelung ( $p_V=1,5$  bar); mit Gl. (3) berechnet

In diesem Fall handelt es sich um eine idealisierte Berechnung, da der Einfluss des Luftwiderstandes vernachlässigt wurde. Die Messungen belegen, dass eine bestimmte Streuung der Partikel und somit der Geschwindigkeiten vorliegt (Abb. 3.13). Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit der Verteilung der Teilchengeschwindigkeit  $v_0$  vom Absaugdruck  $p_A$ . Mit zunehmendem Absaugdruck erhöht sich die Halbwertsbreite der Teilchengeschwindigkeiten.



Wird nur die Geschwindigkeit  $\bar{v}_0$  berücksichtigt, welche die meisten Teilchen besitzen (=Maximum der Pulverteilchen pro Messbereich), dann ergibt sich unter Einbeziehung weiterer Kühlgasdrücke  $p_K$  das Diagramm in Abb. 3.14. Hierbei zeigt sich, dass  $p_K$  geringfügig die Geschwindigkeit der

Teilchen bestimmt, während für verschiedene Werte von  $p_A$  keine Unterschiede festzustellen sind.

In Abb. 3.15 werden die Mengen der Pulverteilchen für  $\bar{v}_0$  in Abhängigkeit verschiedener Kühlgas- und Absaugdrücke dargestellt.

Dabei ist eine Änderung der Geschwindigkeit von  $p_A$  zu erkennen. Mit zunehmendem Absaugdruck verringert sich die Menge der Teilchen mit der Geschwindigkeit  $\bar{v}_0$ .

Dabei erhöht sich die Anzahl der Teilchen mit einer geringeren Anfangsgeschwindigkeit. Der Einfluss des Kühlgases auf die Verteilung dagegen konnte nicht systematisiert werden.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $\bar{v}_0$  vom Verwirbelungsdruck  $p_V$  zeigt Abb. 3.16, wobei sich jedoch nur geringe Unterschiede erkennen lassen. Der Einfluss von  $p_V$  bezieht sich daher nur auf die Menge des zu fördernden Pulvers (Abb. 3.10) und nicht auf die Geschwindigkeit  $v_0$  bzw. Geschwindigkeitsverteilung der Pulverteilchen.

Bei den Versuchen ist auch festgestellt worden, dass die ermittelte Geschwindigkeit  $v_0$  der Teilchen in Zusammenhang mit der Korngröße steht. Dabei war für geringe Geschwindigkeiten ein

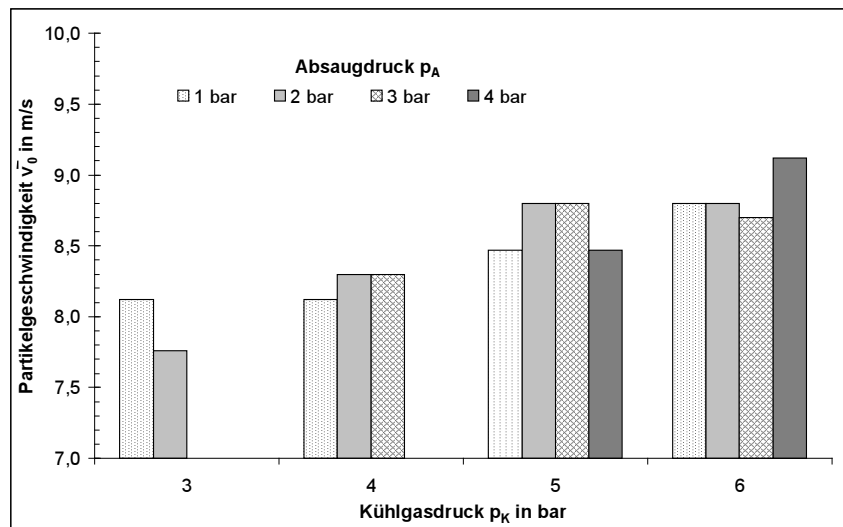


Abb. 3.14: Mittlere Partikelgeschwindigkeit  $\bar{v}_0$  bei konstantem Verwirbelungsdruck ( $p_V=1,5$  bar)

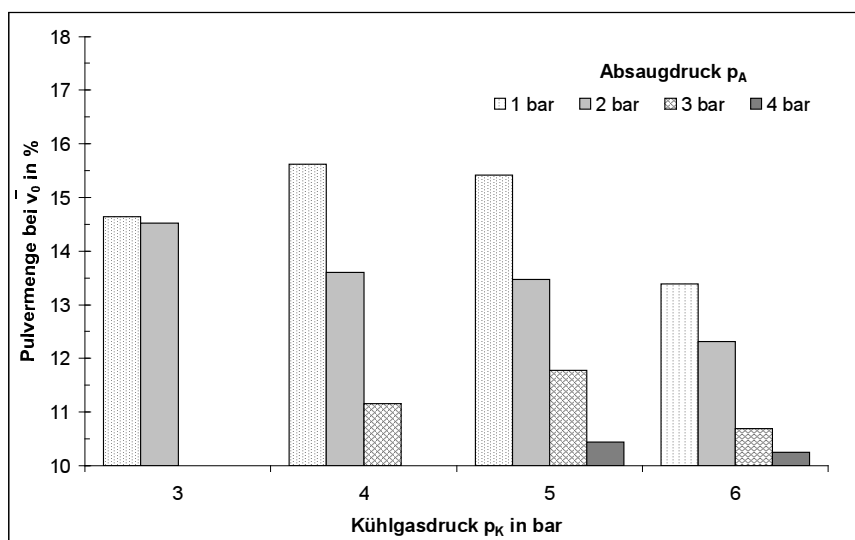


Abb. 3.15: Prozentuale Menge des Pulvers bei  $\bar{v}_0$  bei konstantem Verwirbelungsdruck ( $p_V=1,5$  bar)

sehr hoher Anteil feinerer Partikel zu beobachten, während die voluminöseren Bestandteile in größerer Entfernung von der Flamm-spritzdüse zu finden waren.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen wäre, dass die größeren Pulverkörner aufgrund ihrer höheren Trägheit weniger durch Verwirbelungen ausgelenkt werden als kleinere Teilchen.

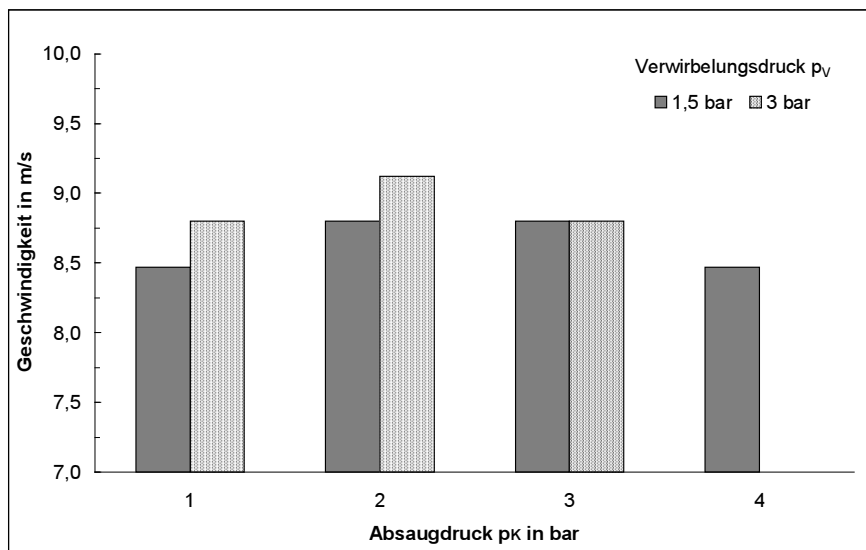


Abb. 3.16: Mittlere Partikelgeschwindigkeit  $\bar{v}_0$  bei verschiedenen Verwirbelungsdrücken  $p_v$  und konstantem Kühlgasdruck ( $p_k=5$  bar)

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass der Absaugdruck  $p_A$  den größten Einfluss auf die Änderung der Teilchengeschwindigkeit  $v_0$  ausübt. Der Großteil der Teilchen wies bei geringem Druck  $p_A$  ( $=1$  bar) eine mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}_0=9$  m/s

auf. Mit zunehmendem  $p_A$  erhöhte sich die Halbwertsbreite der Geschwindigkeit  $v_0$ , wobei eine Verlagerung zu geringeren Geschwindigkeiten erfolgte. Eine Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit vom Verwirbelungsdruck  $p_v$  bzw. dem Kühlgasdruck  $p_k$  wurde nicht ermittelt.

### 3.7 Aufbau einer Beschichtungsapparatur

Um eine Reproduzierbarkeit der Beschichtungsprozesse mit den komplexen Prozessparametern gewährleisten zu können, wurde eine Vorrichtung aufgebaut, mit der eine Automatisierung von Spritzvorgängen durchgeführt werden kann. Es ist eine Modulbauweise konzipiert worden, die eine Beschichtung von zylindrischen (Rohre) als auch ebenen Bauteilen (Bleche) ermöglicht.

Auf einem Grundgestell aus Aluminiumprofilen (Abb. 3.17) sind Lineareinheiten zur Positionierung und Vorschubbewegung der Flamspritzpistole montiert. Die zu beschichtenden Rohre werden auf ein 3-Backenfutter eingespannt, welches von einem Motor mit variabler Drehzahl betrieben wird. Die Drehzahlen der Rohreinspannung und die Vorschubgeschwindigkeiten der Lineareinheiten sind in Abb. 3.18 zusammengefasst. Zur Beschichtung eines Rohres genügt eine Bewegung der Pistole parallel zur Achse des Rohres. Hierzu ist nur eine Lineareinheit für einen horizontalen Vorschub erforderlich (Abb. 3.19a).

Bei der Beschichtung ebener Flächen wird das Bauteil hochkant und fest an einer Halterung befestigt, so dass der Flamspritzprozess in waagerechter Position erfolgt. Um eine Ebene gleich-

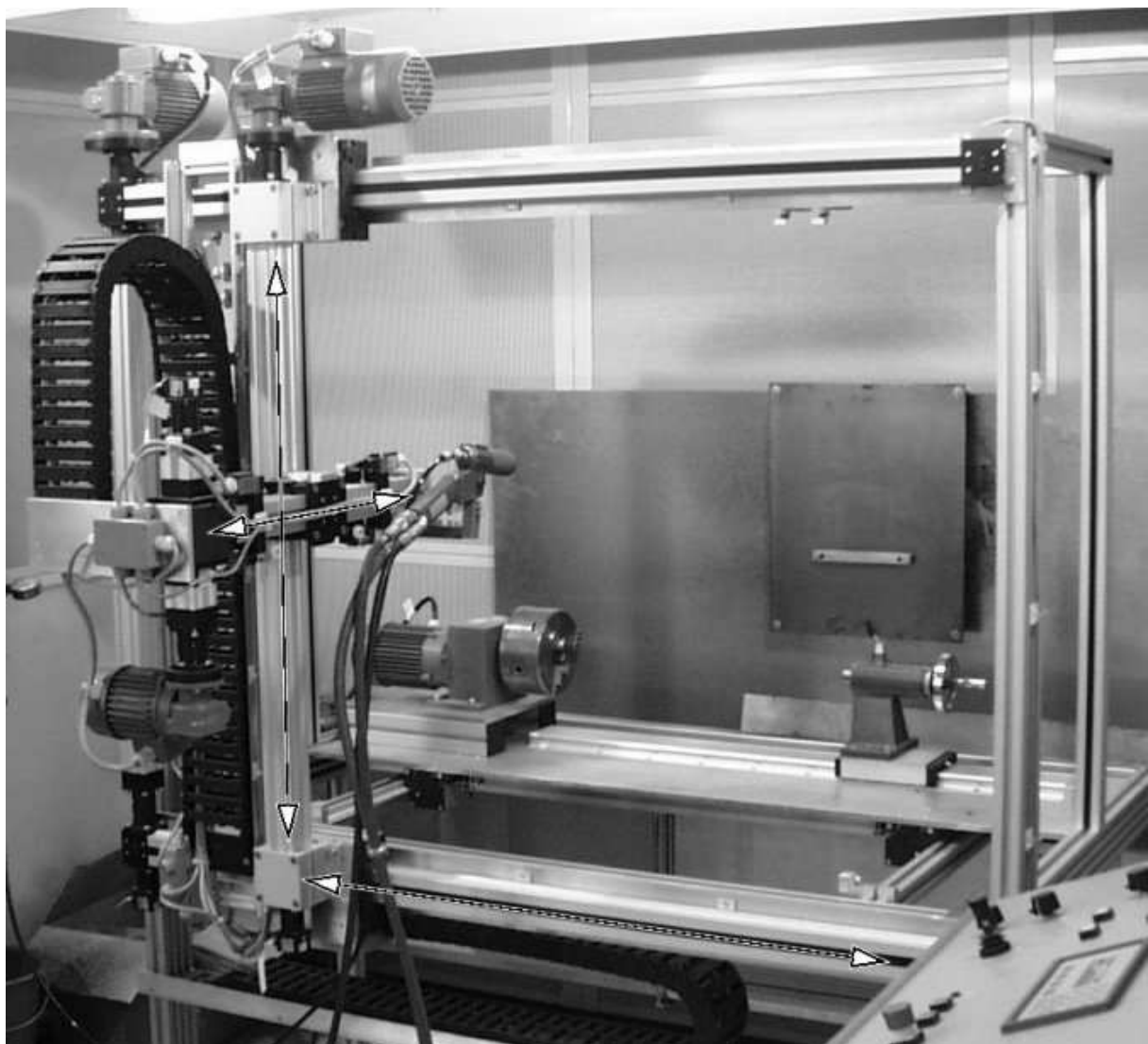


Abb. 3.17: Beschichtungsapparatur mit Angabe der Freiheitsgrade

mäßig zu beschichten, ist eine Führung der Pistole in zwei Dimensionen notwendig (Abb. 3.19b), bei der für die horizontale Positionierung die vorhandene Lineareinheit zum Einsatz kommt. Für die vertikale Ausrichtung steht eine weitere Lineareinheit zur Verfügung.

Vorschubgeschwindigkeit der x-Achse	5 ... 170 mm/s
Vorschubgeschwindigkeit der y-Achse	5 ... 170 mm/s
Drehzahl der Rohreinspannung	0,1 ... 6 U/min

Abb. 3.18: Parameter der Beschichtungsanlage

Bei allen Beschichtungsvorgängen wird eine dritte Linearführung genutzt, welche eine Verschiebung des Spritzgerätes in z-Richtung ermöglicht. Dadurch kann die Einstellung des Abstandes der Pistole von dem zu beschichtenden Substrat mechanisiert werden.

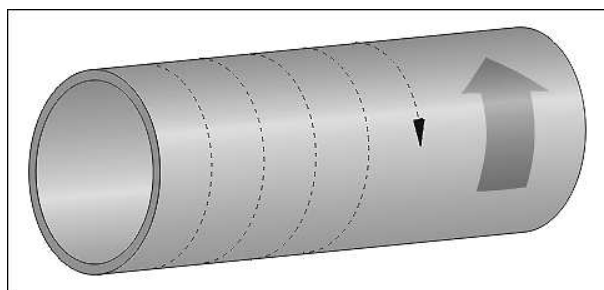


Abb. 3.19a: Beschichtungsverlauf bei zylindrischen Bauteilen

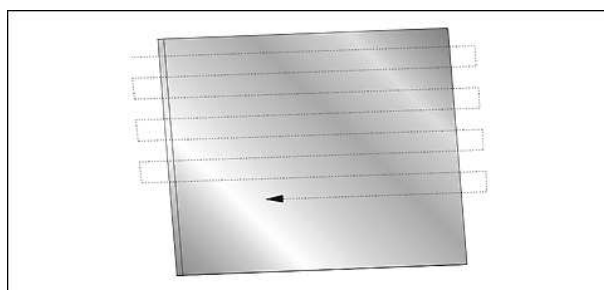


Abb. 3.19b: Beschichtungsverlauf bei ebenen Bauteilen

Die Steuerung der gesamten Anlage wird von einer Speicher-programmierbaren Steuerung (SPS) übernommen. Mittels einer einfachen Bedieneinheit oder mit einem PC lassen sich so auch komplexere Beschichtungsabläufe programmieren. Zur Beschreibung der Bewegungsabläufe der Pistole für einen Beschichtungsprozess können folgende Parameter verändert werden: Vorschubgeschwindigkeit, Schrittweite, Wiederholungen für den Auftrag mehrlagiger Schichten, Drehzahl (für die Rohreinspannung), Spritzabstand, Zu- und Abschaltung der Pulverzufuhr, Aufheiz- und Nachheizläufe. Zusätzlich wurden Prozesskontrollen integriert, mit denen z.B. über bis zu sechs Messfühler gleichzeitig die Substrattemperatur während des Beschichtungs Vorganges gemessen und angezeigt werden kann. Für Vorversuche können alle Funktionen zur Ermittlung und Festlegung von Beschichtungsparametern auch manuell ausgeführt werden.

### 3.8 Materialien zum Kunststoff-Flammspritzen

Für das Flammspritzen sind alle thermoplastischen Polymere geeignet, die während des Spritzprozesses an- oder aufgeschmolzen werden können und dabei weder umgewandelt noch zersetzt werden. Es finden viele Standardkunststoffe als auch deren Copolymerisate Verwendung, wie:

Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyester (PET), Polyamid (PA), Polymethylmetacrylat (PMMA), Ethylenmethylmetacrylat (EMMA), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Ethylenmethacrylsäure-Copolymer /28, 30/.

In den letzten Jahren werden auch mit der Verfügbarkeit von Hochleistungskunststoffen thermoplastische Materialien eingesetzt, die relativ hohe Schmelztemperaturen aufweisen (bis über 340 °C) und wodurch sich neue Anwendungen erschließen. Zu diesen Kunststoffen gehören Polyetheretherketon (PEEK), Polyestersulfon (PES) und Polyphenylensulfid (PPS) /31/.

Das Kunststoff-Flammspritzen schafft auch die Möglichkeit, rezyklierte oder aufbereitete Kunststoffe als auch Kunststoffabfälle in bestimmten prozentualen Anteilen einem polymeren Grundwerkstoff beizumischen /4/. Allerdings muss bei höheren Anteilen und Unverträglichkeit der verschiedenen Materialien von einer Verringerung vor allem des mechanischen Kennwertniveaus der flammgespritzten Schichten ausgegangen werden. Für isolierende, mechanisch nicht beanspruchte Schichten stellen solche Verbunde jedoch eine sehr kostengünstige und ressourcenschonende Alternative dar.

In der vorliegenden Arbeit ergibt sich der Einsatz von Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) für das Flammspritzen aus der Anforderung, für die Beschichtung der Schweißnähte von Rohren ein Material mit ähnlichen Eigenschaften wie für den werksseitig aufgetragenen Korrosionsschutz zu verwenden. Da eine stoffschlüssige Verbindung zwischen der Werks- und der flammgespritzten Nachumhüllung erreicht werden soll, müssen die Materialien beider Beschichtungen gleiche Schmelztemperaturen und -viskositäten aufweisen. Die hohen mechanischen Festigkeiten sollen auch für den Schweißnahtbereich erreicht werden. Der Einsatz von PE wird zudem durch die geringen Materialkosten, die hohe chemische Beständigkeit als auch die gute Verarbeitbarkeit begünstigt.

### 3.8.1 Polyethylen

Polyethylen (PE) ist ein thermoplastischer Massenkunststoff, der gemessen an der Produktionsmenge weltweit an erster Stelle steht. Gemeinsam mit Polypropylen (PP) gehört er zur Gruppe der Polyolefine (=Polymerisationsprodukte der Alkene) /12/.

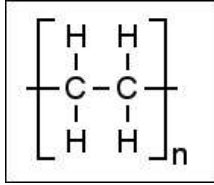


Abb. 3.20: Strukturformel von Polyethylen

In seiner Grundform ist Polyethylen farblos durchscheinend bis milchig weiß, jedoch beliebig anfärbbar. Positive Gebrauchswerte ergeben sich aus der sehr guten chemischen Beständigkeit, dem hohen elektrischen Isolationsvermögen und der sehr geringen Wasseraufnahme.

Dieser bedeutendste synthetisch hergestellte Thermoplast besteht aus langen Polymerketten, die aus einzelnen Ethylenmolekülen (Monomere) zusammengesetzt sind. In Abb. 3.21 werden die beiden wichtigsten Herstellungsverfahren für Polyethylen verglichen, bei denen als Produkte LDPE mit niedriger Dichte und HDPE mit höherer Dichte entstehen.

	<b>Hochdruckverfahren</b>	<b>Niederdruckverfahren</b>
	ergibt LDPE (Polyethylen niedriger Dichte)	(mit Katalysatoren) ergibt HDPE (Polyethylen hoher Dichte)
Druck	1000 ... 3500 bar	< 60 bar
Temperatur	80 ... 300 °C	60 ... 250 °C
Dichte	ca. 0,910 ... 0,935 g/cm <sup>3</sup>	0,935 ... 0,970 g/cm <sup>3</sup>
Kristallinitätsgrad	40 ... 55%	60 ... 80%
Anordnung der Monomerguppen in der Kette	verzweigt	linear, nur gering verzweigt
Molekulargewicht	30.000 ... 300.000	(1 ... 5) x 10 <sup>6</sup>

Abb. 3.21: Vergleich der Hochdruck- und Niederdruckpolymerisation von Polyethylen /7, 31/

Die Zumischung von Additiven zum Grundwerkstoff ermöglicht zahlreiche Modifikationen, um Polyethylen beständig gegen UV-Strahlung, schäumbar, antistatisch, flammwidrig, elektrisch leitfähig bzw. anfärbbar zu machen oder veränderte Gleiteigenschaften hervorzurufen, woraus sich eine Vervielfältigung der Anwendungen ableiten lässt /46/. Die Zusatzstoffe lassen sich einteilen in:

- FUNKTIONSZUSATZSTOFFE: Antioxidantien, UV-Stabilisatoren (v.a. Ruß), Antislipmittel, Antistatika, Brandschutzmittel, Farbstoffe, Treibmittel
- FÜLLSTOFFE: z.B. Kreide, Talkum, Glimmer, Holzmehl, Kieselsäure
- VERSTÄRKUNGSSTOFFE: z.B. Glasfasern, Glaskugeln, Kohlenstoff-Fasern

Die Änderung der Eigenschaften lässt sich physikalisch (Füllen, Verstärken, Vernetzen, Verstrecken, Verschäumen) als auch chemisch (Nukleieren, Vernetzen, Verschäumen, Substituieren, Copolymerisieren) einstellen. Die Grundeigenschaften von LDPE sind in Abb. 3.22 zusammengefasst.

<b>Eigenschaft</b>	<b>Wert (experimentell)</b>
Glasübergangsbereich	-10 °C
Vicat-Erweichungs-Temperatur	91 ... 101 °C
Kristallitschmelzbereich	105 ... 110 °C
Entzündungstemperatur	340 °C
Selbstentzündungstemperatur	350 °C
maximale Gebrauchstemperatur	90 °C
spezifische Wärmekapazität	2,3 J / (kg K)
Wärmeleitfähigkeit	0,24 ... 0,49 W / (m K)
thermischer Längenausdehnungskoeffizient	150 ... 250 * 10 <sup>-6</sup> / K
Zugfestigkeit	10 ... 35 MPa
Biegefestigkeit	45 MPa
E-Modul	0,2 ... 0,3 GPa
Shore-Härte	45 ... 51
Kerbschlagzähigkeit	kein Bruch
spezifischer Durchgangswiderstand	10 <sup>17</sup> Ω cm
spezifischer Oberflächenwiderstand	10 <sup>14</sup> Ω
Durchschlagfestigkeit	> 150 kV / mm
Dielektrizitätszahl (bei versch. Frequenzen weitgehend konstant)	2,3
Permeationskoeffizient für Wasserdampf	0,015 ... 0,023 g/(cm h GPa)
Wasseraufnahme nach Lagerung in Wasser (4 Tage, 22 °C)	keine

Abb. 3.22: Eigenschaften von PE niederer Dichte (LDPE) /12, 27, 42/

Polyethylen lässt sich sehr gut ver- und bearbeiten, wobei die Verarbeitung meist durch Spritzguss-, Extrusions- und Blasformverfahren oder Wirbelsintern erfolgt. LDPE wird vielfach als Folienmaterial für verschiedene Einsatzmöglichkeiten verwendet. Spezialanwendungen ergeben sich als Beschichtungsmaterial für Rohre oder Kabel, wobei HDPE meist für Produkte mit höheren mechanischen Beanspruchungen eingesetzt wird. Die Verarbeitungstemperaturen von LDPE liegen zwischen 140 °C und 260 °C. Bei der Verbrennung von PE werden hauptsächlich Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Kohlenmonoxid (CO), Kohlenstoff (Ruß) und Wasser (H<sub>2</sub>O) freigesetzt. Neben diesen Hauptverbrennungsprodukten können zudem Alkane, Alkene, Alkohole, Aldehyde sowie aromatische Kohlenwasserstoffe in sehr geringen Mengen entstehen /35/.

Polyethylen ist ein teilkristallines Material, das aus kristallinen und amorphen Bereichen aufgebaut ist. Die **MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN VON PE** werden sehr stark von dem Aufbau des Polymers (z.B. Kristallinitätsgrad, mittleres Molekulargewicht, Füllstoffgehalt) und äußeren Bedingungen (z.B. Temperatur, Verformungsgeschwindigkeit) beeinflusst /43/.

Unterhalb der Glastemperatur  $T_g$  (-10 °C) befindet sich der Werkstoff im Glaszustand, in dem Verformungen behindert werden. Oberhalb von  $T_g$  erweicht die amorphe Phase, so dass die Bewegung von Kettensegmenten ermöglicht wird. Mit Annäherung an den Schmelzbereich (105 °C bis 110 °C) wird die mechanische Festigkeit unter Beibehaltung der äußeren Form reduziert. Im Schmelzbereich erweichen auch die kristallinen Bereiche, und der Werkstoff geht in die viskose Schmelze über /34/.

Durch den Zugversuch an geschulterten Probekörpern (Abb. 4.9) werden Untersuchungen des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von PE bis zum Bruch des Probekörpers durchgeführt. Während des Versuches wird bei konstanter Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit die Kraft  $F$  in Abhängigkeit von der Längenänderung des Probekörpers gemessen. Die Spannung  $\sigma$  ergibt sich bezogen auf den Anfangsquerschnitt  $A_0$  der Probe aus:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{in Nmm}^{-2} \quad (4).$$

Die aus der wirkenden Kraft resultierende Dehnung  $\varepsilon$  wird berechnet mit:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100\% \quad (5),$$

wobei  $L$  die Längenänderung und  $L_0$  die Anfangsmesslänge des Probekörpers angeben.

Abbildung 3.23 stellt eine schematische Spannungs-Dehnungs-Kurve für einen teilkristallinen Kunststoff dar, der bei Raumtemperatur und bei Belastungsgeschwindigkeiten beansprucht wird, bei denen sich durch Kaltziehen ein Einschnürbereich ausbildet.

Bei geringen Zugspannungen verformt sich der Probekörper linear elastisch (Bereich I). Die Verformungen ergeben sich aus der Vergrößerung atomarer Abstände und der Valenzwinkel im Makromolekül bei gleichzeitiger Speicherung von elastischer Energie. Die Dehnung  $\varepsilon$  ist reversibel und  $< 0,1 \%$ . In diesem Bereich behält das Hookesche Gesetz seine Gültigkeit, welches eine lineare Abhängigkeit zwischen der Spannung  $\sigma$  und der Dehnung  $\varepsilon$  beschreibt. Das Verhältnis aus Spannung und Dehnung ist als Elastizitätsmodul  $E$  definiert:

$$E = \frac{\text{Spannung}}{\text{Dehnung}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{in Nmm}^{-2} \quad (6).$$

Bei Erhöhung der Zugkraft, die eine weitere Erhöhung der Dehnung bewirkt, ergibt sich eine linear viskoelastische Verformung des Probekörpers (Bereich II). Im Bereich zwischen  $\varepsilon = 0,1$  und



0,5 % bestimmen molekulare Umformungen der kristallinen Bereiche in der amorphen Phase das mechanische Verhalten. Verknüpfungen innerhalb des Molekülverbandes werden nicht aufgehoben, wodurch die Dehnung reversibel, aber zeit- und temperaturabhängig verläuft.

In den Phasen der linear elastischen und linear viskoelastischen Verformungen wird der Elastizitätsmodul  $E$  nach (6) ermittelt, wobei die Spannungen für Dehnungen zwischen 0,05 und 0,25 % zur Berechnung herangezogen werden.

Die Auflösung molekularer Haltepunkte und der Platzwechsel von Molekülketten führt durch eine zunehmende Zugkraft zu nichtlinearer viskoelastischer Verformung (Bereich III). Bei stetiger Erhöhung der Dehnung verbleibt die Spannung auf einem Wert, der als Streckspannung  $\sigma_s$  bezeichnet wird. Die Dehnung an dieser Stelle ist  $\epsilon_s$ . Nach Überschreiten von  $\sigma_s$  ist ein Abfall der Beanspruchungskraft zu verzeichnen (Bereich IV). Es finden irreversible Fließvorgänge im Material mit bleibender Verformung statt, und es erfolgen erste Werkstoffschädigungen.

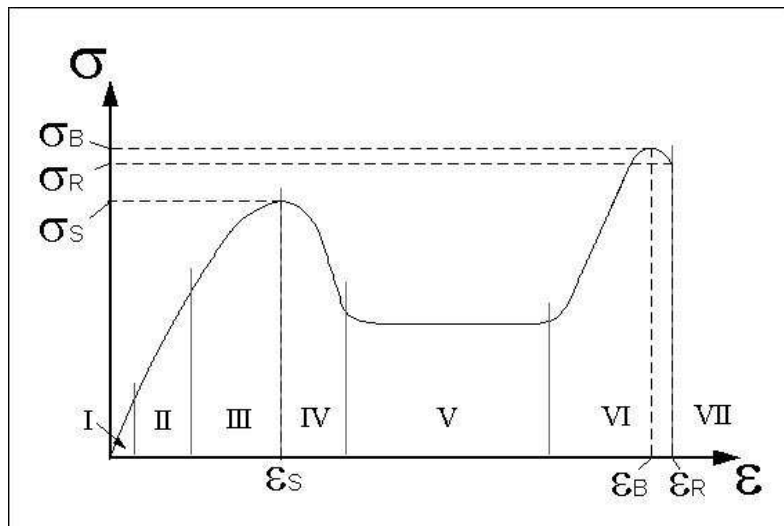


Abb. 3.23: Schematische Zugspannungs-Dehnungs-Kurve eines teilkristallinen Polymers /43/

Wird der Probekörper weiter gedehnt, so ergibt sich ein Plateau mit gleichbleibender Spannung (Bereich V). Es bildet sich in der Probe eine Einschnürzone, an denen die Molekülketten parallel zur Beanspruchungsrichtung ausgerichtet werden. Der Querschnitt der Einschnürzone ist geringer als der der unverstreckten Bereiche. Die Verstreckung mit plastischem

Fließen setzt sich fort und überwandert den gesamten Teil des Prüfkörpers. Der Verstreckungsvorgang läuft so lange, bis die Moleküle weitgehend parallel orientiert sind. Die Kraftaufnahme erfolgt nicht mehr durch zwischenmolekulare Kräfte, sondern durch die Kettenmoleküle selbst.

Nach Abschluss der Verstreckung ergibt sich ein erneuter Anstieg der Spannung, bis ein zweites Maximum der Spannungs-Dehnungs-Kurve erreicht wird (Bereich VI). Die Spannung an diesem Punkt wird als Zugfestigkeit oder Bruchfestigkeit  $\sigma_B$  bezeichnet, die zugehörige Dehnung als Streckdehnung  $\epsilon_B$ . Die Spannung, bei der der Bruch der Probe erfolgt, ist die Reißfestigkeit  $\sigma_R$  mit der Reißdehnung  $\epsilon_R$  (Bereich VII). Der Bruch der Probe kann sich bei der maximalen Spannung  $\sigma_B$  ereignen, oder auch nach einem geringen Abfall der ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurve.

Bei Polyethylen kann die Änderung der Reißdehnung  $\epsilon_R$  nach Bewitterungs- und Warmlagerungsversuchen als Kriterium für eine fortschreitende Alterung verwendet werden. Unter den genannten Bedingungen nimmt die Reißdehnung ab.

Der Kristallinitätsgrad (=prozentualer Anteil der kristallinen Bereiche im Polymer) bestimmt maßgeblich die mechanischen Eigenschaften. Mit steigendem Volumenanteil der Kristallite nehmen der Elastizitätsmodul  $E$  und die Bruchspannung  $\sigma_B$  zu, während die Streckdehnung  $\epsilon_B$  abnimmt.

Der Einsatz von **PE ALS KORROSIONSSCHUTZMATERIAL** ergibt sich vor allem aus seiner Resistenz gegenüber vielen chemischen Substanzen. Aufgrund der unpolaren Eigenschaften ist dieses Material sehr reaktionsträge und weist dadurch eine sehr hohe Beständigkeit gegen verdünnte Säuren, Laugen, Lösemittel, Alkohol, Benzin und Wasser auf. Fette und Öle lassen PE nur wenig quellen, chlorierte und aromatische Kohlenwasserstoffe dagegen vermehrt. Gegen stark oxidierende Agenzien (rauchende Schwefelsäure, konzentrierte Salpetersäure, Halogene) besteht dagegen keine Beständigkeit, wobei der Abbau besonders in den amorphen Bereichen stattfindet /12/.

Für Wasserdampf besteht nur eine geringe Durchlässigkeit, jedoch für  $O_2$ ,  $CO_2$ , Aroma- und Geruchsstoffe ist diese sehr hoch. Ein Angriff durch Mikroorganismen findet nicht statt. Trotz der sehr guten chemischen Resistenz von Polyethylen wird eine Beständigkeit gegen Witterungseinflüsse (v.a. gegenüber UV-Strahlung) erst durch den Zusatz von Stabilisatoren erreicht.

### 3.8.2 Eingesetzte Materialien

Für die Beschichtung der Schweißnähte von Rohren durch Flamm-spritzen ist ein Material auszuwählen, welches zur bestmöglichen Anbindung an die Werksbeschichtung ähnliche Eigenschaften aufweist. Diesen Anforderungen entspricht das CL23CBK (Dow BSL) als leicht modifiziertes PE-Pulver für die Sinterbeschichtung. Zur Stabilisierung gegen Witterungseinflüsse ist dieser Werkstoff mit Ruß versehen worden.

Alternativ dazu erfolgten Versuche mit anderen Pulvern, deren Eigenschaften in Abb. 3.24 aufgelistet sind. Das Material von Herberts Polymer Powders wird ebenfalls als Sinterpulver verwendet, welches vorwiegend beim Korrosionsschutz zum Einsatz kommt.

Durch das Flamm-spritzen können sich Eigenschaften der Schichten, wie z.B. Festigkeiten und Beständigkeiten, im Vergleich zum Ausgangsmaterial ändern. Um den Einfluss von Stabilisatoren gegen thermische Überbeanspruchung untersuchen zu können, wurde eine Rezeptur durch Compoundierung mittels Extrusion hergestellt, welche einen höheren Stabilisatoranteil enthielt als das vergleichbare CL23CBK. Als Grundmaterial diente dabei ein Polyethylen von BP (Novex V17H).

Produkt	CL 23 CBK	GOTALEN 310 WEISS	Novex V 17 H	Novex V 17 H (thermisch höher stabilisiert)
Hersteller	Dow BSL	Herberts Polymer Powders	BP (Basismaterial)	
Rußgehalt	2,5 %	-	-	3 %
Stabilisatorgehalt	0,3 %	-	0,3 %	1,0 %
Kornspektrum	Maximum: 355 ... 500 µm	< 250 µm	< 355 µm	< 355 µm
Kristallitschmelz- punkt	105 ... 110 °C	105 °C	105 ... 110 °C	105 ... 110 °C
Schmelzindex (MFR)	2 g/10 min	42 g/10 min	2 g/10 min	2 g/10 min

Abb. 3.24: Zusammensetzung und Eigenschaften der zum Flammgespritzen verwendeten und getesteten Kunststoffe

Da die Materialien für die durchgeführten Untersuchungen in verschiedenen Zuständen verwendet wurden (z.B. als Pulver, flammgespritzt oder gesintert), sind zur vereinfachenden Beschreibung und zur Übersichtlichkeit neue Kurzbezeichnungen eingeführt worden. Diese Abkürzungen sind in Abb. 3.25 zusammengefasst.

Die Proben mit der Bezeichnung '-FP' entstehen durch das Flammgespritzen des Pulvers, welches nach dem Passieren der Flamme nicht auf einem Substrat zu einer Schicht verschmolzen wird. Das Pulver wird in Richtung eines senkrecht positionierten Bleches gespritzt. Wenn der Abstand zwischen der Flammgespritzpistole und diesem Blech mehr als 1,5 m beträgt, sind die Pulverteilchen wieder soweit abgekühlt, dass keine Verschmelzung auf dem Blech erfolgen kann, und die gespritzten Teilchen prallen am Blech ab.

Die Bildung einer Schicht, z.B. zur mechanischen Ausprüfung des Materials, erfolgt durch Sintern des flammgespritzten Pulvers ('-FP' → '-FPS'). Dadurch wird der Aufschmelzprozess der Pulverpartikel in der Flamme von der Aufschmelzung des flammgespritzten Pulvers auf dem Substrat getrennt, und es kann eine separate Betrachtung der Einflüsse der Flamme auf das Spritzpulver erfolgen. Im Vergleich mit dem gesinterten Ausgangsmaterial ('-AS') können die Unterschiede herausgestellt werden, die sich durch den Flammgespritzprozess ergeben. Das Sintern von Pulverproben ('-\*S') erfolgte in einem Wärmeschrank, wobei die Werte für die Temperatur und die Sinterzeit für die jeweiligen Versuche angegeben werden.

<b>Bez.</b>	<b>Eigenschaft</b>
C-AP	CL 23 CBK: Pulver im Ausgangszustand
C-AS	CL 23 CBK: aus dem Ausgangspulver gesinterte Schicht
C-FP	CL 23 CBK: Pulver flammgespritzt; nach dem Spritzen noch als Pulver vorliegend
C-FPS	CL 23 CBK: Pulver flammgespritzt; das als Pulver vorliegende Material gesintert
C-FS	CL 23 CBK: flammgespritzte Schicht
C-FSS	CL 23 CBK: flammgespritzte Schicht, mit nachträglicher Wärmeeinkopplung
C-FSH	CL 23 CBK: flammgespritzte Schicht, mit nachträglicher erhöhter Wärmeeinkopplung
C-APr	CL 23 CBK: aus dem Ausgangspulver gepresste Schicht
C-FPPr	CL 23 CBK: Pulver flammgespritzt; das als Pulver vorliegende Material zu einer Platte verpresst
N[+S]-AP	NOVEX V17H (höher stabilisiert): Pulver im Ausgangszustand
N[+S]-AS	NOVEX V17H (höher stabilisiert): aus dem Ausgangspulver gesinterte Schicht
N[+S]-FP	NOVEX V17H (höher stabilisiert): Pulver flammgespritzt; nach dem Spritzen noch als Pulver vorliegend
N[+S]-FPS	NOVEX V17H (höher stabilisiert): Pulver flammgespritzt; das als Pulver vorliegende Material gesintert
N[+S]-FS	NOVEX V17H (höher stabilisiert): flammgespritzte Schicht
N[-R]-AP	NOVEX V17H (ohne Ruß): Pulver im Ausgangszustand
N[-R]-AS	NOVEX V17H (ohne Ruß): aus dem Ausgangspulver gesinterte Schicht
N[-R]-FPS	NOVEX V17H (ohne Ruß): Pulver flammgespritzt; das als Pulver vorliegende Material gesintert
G-AS	Gotalen 310: aus dem Ausgangspulver gesinterte Schicht
G-FS	Gotalen 310 weiß: flammgespritzte Schicht

Abb. 3.25: Kurzzeichen für die verwendeten Spritzmaterialien

## 4 Charakterisierung flammgespritzter Deckschichten für die Rohrbeschichtung

Zur Eignung des Flammgespritzens für den Auftrag von Korrosionsschutzschichten sind Schichten aus PE hergestellt worden. Als Substrate wurden Rohrsegmente mit einer Nennweite von 150 mm und einer Länge von 600 mm verwendet. Der Auftrag des CL23CBK erfolgte zunächst ohne haftvermittelnde Zwischenschichten. Vor der Beschichtung wurden die Rohre mit der Flamme auf ca. 100 °C aufgeheizt, um das angeschmolzene Pulver nicht auf die erkaltete Oberfläche aufzutragen und somit den Schichtbildungsprozess negativ zu beeinflussen.

Die gesamte PE-Schicht wurde in mehreren Lagen aufgebaut, welche nacheinander aufgetragen wurden. Die Rohrdrehung betrug pro Beschichtungsvorgang 2 U/min und die Vorschubbewegung der Flammgespritzpistole parallel zur Rohrachse 5 mm/s bei einem konstanten Spritzabstand von 35 cm. Es ergab sich ein Spritzbahnabstand von 30 mm.

Es wurden 6 Lagen aufgetragen, so dass sich eine Gesamtdicke von mindestens 4 mm ergab. Die Oberfläche der Beschichtung wies nach dem Spritzen die für thermisch gespritzte Schichten typische Oberflächenrauigkeit auf. Der arithmetische Mittenrauhwert  $R_a$  betrug bis zu 1 mm und lag damit über der Größe der Pulverpartikel.

### 4.1 Haftung

#### 4.1.1 Grundlagen der Haftung

Die Haftung eines Beschichtungssystems ist ein entscheidendes Kriterium zur Beurteilung der Schutzeigenschaften gegen mechanische und korrosive Einflüsse. Ein ausreichender passiver Korrosionsschutz kann nur durch die optimale Haftung des Systems auf dem zu schützenden Bauteil gewährleistet werden, da mit zunehmender Haftfestigkeit ein Fortschreiten der Korrosion durch Ablösung der Schicht verringert oder verhindert wird /16/. Zudem erhöht sich der mechanische Schutz im Vergleich zu einer gering haftenden Umhüllung.

Bei dem Verbund Metall-Kunststoff wirken verschiedene Haftungsmechanismen, die je nach Materialien, Oberflächenzuständen und Verarbeitung zu unterschiedlichen Haftfestigkeiten zwischen dem Polymer und dem Metall führen /22, 50/.

Die Haftungsmechanismen lassen sich wie folgt untergliedern:

- mechanische Haftung und Verankerung durch Unebenheiten auf der Oberfläche
- kohäsive Bindungen bei Gleichartigkeit von Spritzwerkstoff und Substrat
- chemische Bindungen (Adhäsion - Bildung zwischenmolekularer Verbunde zwischen Schicht und Substrat)

Die Haftung hängt wesentlich von einer sorgfältigen Oberflächenpräparation ab (Entfernen von Fett, Öl, Schmutz und mechanisches Aufrauen durch Strahlen) /47/. Die Messung der Haftfestigkeit erfolgt allgemein durch Abtrennen der Beschichtung vom Substrat, wobei die dafür erforderliche Kraft gemessen wird.

Polyolefine weisen für die Verwendung als Deckschichtmaterial für die Rohrbeschichtung eine hohe chemische Beständigkeit und eine gute Verarbeitbarkeit bei einem günstigen Preis auf. Demgegenüber besteht der Nachteil, dass zu den meisten Substraten, vor allem zu metallischen Untergründen, nur eine geringe Haftfestigkeit erreicht werden kann. Aus diesem Grund müssen Zwischenschichten zur Haftungsverbesserung in das Gesamtsystem eingebracht werden.

Die Haftfestigkeit, die zwischen Polymeroberflächen und Stahl unter Wassereinfluss mit zunehmender Temperatur abnimmt, kann durch weitere Methoden verbessert werden /1, 11, 49/. Dabei können chemische und physikalische Prozesse zur Oberflächenmodifizierung unterschieden werden.

Zu den chemischen Behandlungen, die chemische als auch physikalische Änderungen der Oberflächen verursachen, zählt die Anwendung von Chromsäure. Es ergibt sich eine Anhebung der Benetz- und Bondbarkeit durch Oberflächenoxidationen und durch die Bildung polarer Gruppen. Oberflächenbehandlungen zeigen ihre größte Wirksamkeit, wenn diese unmittelbar nach der Verarbeitung des Polymers ausgeführt werden. Die folgenden Oberflächenmodifizierungen werden zu den physikalischen Prozessen gezählt:

- **FLAMMBEHANDLUNG:** Eine heiße oxidierende Flamme wird bei kurzer Kontaktzeit (0,01 bis 0,1 s) über die zu behandelnde Polymeroberfläche geleitet. Die hervorgerufene Oxidation erreicht eine Tiefe von 40 bis 90 Å. Dabei werden Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl- und Amid-Gruppen gebildet, und freie Radikale (O, NO, OH, NH) entziehen der Oberfläche den Wasserstoff.
- **WÄRMEBEHANDLUNG:** Wird ein heißer Luftstrom (> 500 °C) über eine Polymeroberfläche geführt, so können Carbonylgruppen sowie Polymer-Radikale durch thermische Oxidation gebildet werden. Eine gezielte Kühlung des Polymerfestkörpers ist jedoch erforderlich, um eine thermische Degradation zu vermeiden.
- **PLASMA-/CORONABEHANDLUNG:** Über der Polymeroberfläche wird an Elektroden eine hohe Spannung (6 kV) entladen. An der Oberfläche wird ein Kettenzerfall verursacht, welcher eine Vernetzung und Oxidation in einem oberflächennahen Bereich (50 ... 500 Å) hervorruft. Dabei erfolgt die Bildung von Radikalen, die mit Sauerstoff und Stickstoff reagieren und auch in inerter Atmosphäre polare Gruppen bilden können.

Zur Einstellung einer optimalen Haftung zwischen einer Polymerschicht und angrenzenden Materialien empfiehlt sich eine Kombination verschiedener Verfahren, wobei der Einsatz von Haftvermittlern, die meist als Schmelzklebstoffe vorliegen, zu favorisieren ist.

#### **4.1.2 Haftfestigkeit verschiedener Beschichtungssysteme**

Die flammgespritzte Schicht, welche ohne haftvermittelnde Zwischenschichten auf ein Rohrsegment aufgetragen wurde (s. Seite 44), wies solch eine geringe Haftfestigkeit auf, dass mit geringem Aufwand ein manueller Abzug von der Stahloberfläche erfolgen konnte. Ein Wert für die Haftfestigkeit wurde aufgrund der geringen Abzugskräfte nicht bestimmt. Zur Erzielung höherer Haftfestigkeiten sind Beschichtungen hergestellt worden, bei denen die PE-Schicht auf haftvermittelnde Schichten aufgetragen wurde. Es erfolgte der Aufbau eines 2- sowie eines 3-Schicht-Systems.

Bei dem 2-Schicht-System wurde auf die Rohroberfläche eine chromhaltige Grundierung aufgetragen und der Haftvermittler, ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, durch Extrusion über die Grundierung gewickelt. Da der Auftrag der haftvermittelnden und der Deckschicht nicht in einem Arbeitsgang erfolgen konnte, musste das Aufspritzen der Deckschicht zeitlich getrennt vom Aufwickeln des Haftvermittlers durchgeführt werden. Obwohl der Haftvermittler zu diesem Zeitpunkt bereits abgekühlt war, konnte eine Anbindung des Deckschichtmaterials an den Haftvermittler erfolgen. Die Flamme der Flammgespritzpistole koppelte soviel Wärme in die obersten Lagen des Haftvermittlers ein, dass eine Anschmelzung sowie eine Verschmelzung mit der Deckschicht erreicht werden konnte.

Die Erstellung eines 3-Schicht-Systems mit flammgespritzter Deckschicht erfolgte in ähnlicher Weise wie bei dem 2-Schicht-System. Als Grundierung wurde ein Epoxidharz-Pulverlack auf das vorgeheizte Rohr aufgespritzt und direkt im Anschluss der Haftvermittler als extrudiertes Band aufgewickelt.

Für die Haftfestigkeit waren bei den Systemen mit Haftvermittlern deutlich höhere Werte zu erwarten als bei der flammgespritzten Schicht ohne Haftvermittler. Zur Ermittlung der Haftfestigkeit wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt und unterschiedliche Beschichtungssysteme auf ihre Eignung für die Rohrbeschichtung miteinander verglichen.

Zur Ermittlung der kathodischen Unterwanderung bei extrudierten Polyethylenbeschichtungen wird der **CATHODIC DISBONDING TEST** durchgeführt. In Anlehnung an DIN EN 10285 wird die Unterwanderungsfläche gemessen, die sich an einer definierten Fehlstelle bei kathodischer Polarisation unter Medieneinfluss ausbildet.

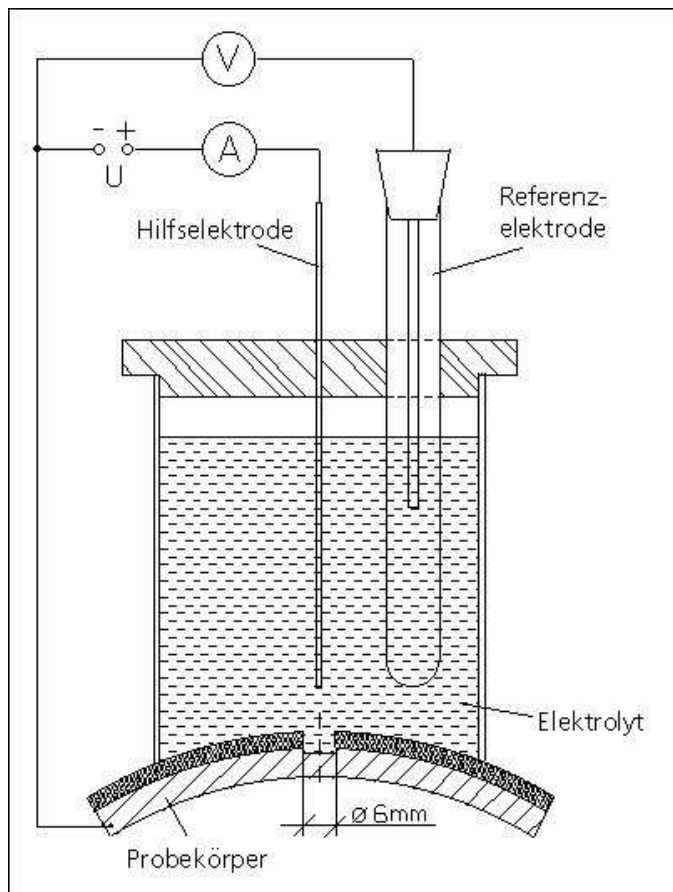


Abb. 4.1: Aufbau einer Elektrolysezelle für den Disbonding Test

In der Beschichtung wird eine Fehlstelle in Form einer Bohrung bis auf das Substrat erzeugt. Um diese Fehlstelle herum erfolgt der Aufbau einer Elektrolysezelle, die in Abb. 4.1 dargestellt ist. Diese Zelle wird mit einer 3%-igen NaCl-Lösung gefüllt, in der sich die einzelnen Elektroden befinden. Zwischen der Hilfselektrode aus Platin (Anode) und der Fehlstelle (Kathode) wird über eine Referenzelektrode (Ag/AgCl) ein Gleichspannungspotential von  $-1500\text{ mV}$  angelegt, so dass das Auftreten von Korrosionsreaktionen auf der Stahloberfläche durch den Elektrolyten vernachlässigbar reduziert wird /37/.

Dabei werden drei verschiedene Prüfbereiche mit unterschiedlichen Versuchszeiten und Elektrolytttemperaturen festgelegt:

- 2 Tage bei  $(60\pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$
- 7 Tage bei  $(40\pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$
- 28 Tage bei  $(23\pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$

Höhere Prüftemperaturen sind für Beschichtungssysteme geeignet, die für Bedingungen unter höheren Einsatztemperaturen vorgesehen sind. Allerdings erhöht eine längere Expositionszeit die Aussagefähigkeit des Versuches.

Nach Versuchsende wird die Beschichtung um die Fehlstelle herum in  $60^\circ$ -Segmente unterteilt (Abb. 4.2). Die Beschichtung wird an den 30 mm breiten und zur Fehlstelle hin schmaler werdenden Segmenten bis auf das Substrat eingeschnitten und vom Substrat von der Fehlstelle weg abgelöst. Die Auswertung des Disbonding Tests wird nach DIN EN 10285 wie folgt vorgenommen:

»Die Unterwanderungsfläche ist als die Beschichtungsfläche definiert, die sich leicht von der Stahloberfläche abziehen lässt.« Der Abzug erfolgt manuell, wodurch keine Werte für die Haftfestigkeit angegeben werden können. Der mittlere Unterwanderungsradius  $r_{Um}$  ist vom Rand



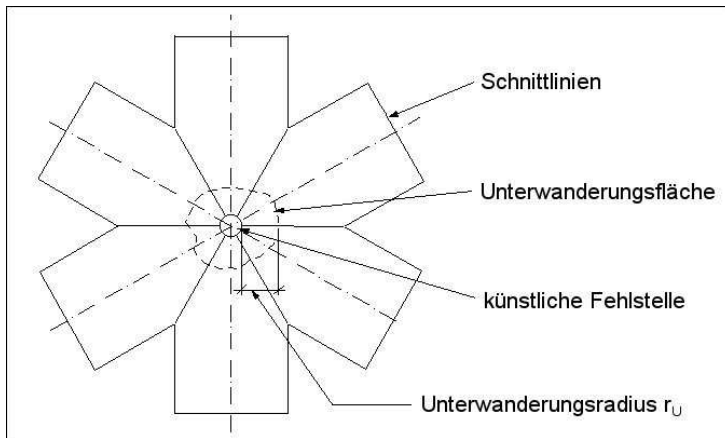


Abb. 4.2: Schnittsegmente der Beschichtung um die Fehlstelle

Schichten (ohne Haftvermittler und mit Haftvermittler als 2-Schicht-System) miteinander verglichen worden. Alle Systeme wurden auf Rohrsegmente (DN 150) aufgetragen und 28 Tage bei Raumtemperatur geprüft. Die Auswertung des Cathodic Disbonding Tests bestätigte dabei, dass das extrudierte 3-Schicht-System der etablierten Werksumhüllung die höchste Beständigkeit gegen Unterwanderung aufzeigte (Abb. 4.3). Hier war keine oder nur eine sehr geringe Ablösung des Primers vom Substrat ausgehend von der Fehlstelle zu beobachten ( $r_{Um} = 0,2$  mm).

Beim Abzug der Beschichtung löste sich nur die Deckschicht vom gesamten Schichtsystem des Rohrsegmentes ab. Der Abriss erfolgte zwischen Deckschicht und Haftvermittler, so dass der

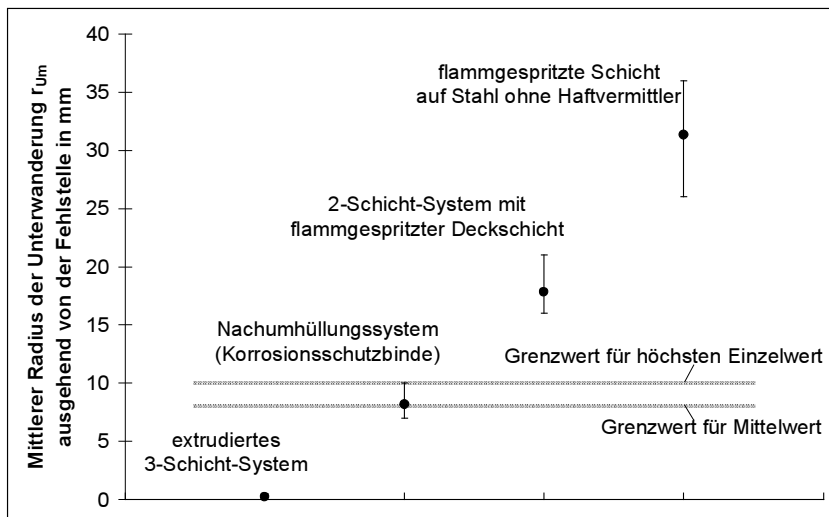


Abb. 4.3: Mittlerer Unterwanderungsradius  $r_{Um}$  für verschiedene Beschichtungssysteme nach dem Cathodic Disbonding Test

erkennen. Die vertikal verlaufenden Streifen ergeben sich aus der Überlappung beim Auftrag des Haftvermittlers durch die Wickelextrusion.

Bei dem 2-Schicht-System mit flammgespritzter Deckschicht lagen die ermittelten Werte deutlich über den zulässigen Werten ( $r_{Um} = 18$  mm). Die Abb. 4.4b stellt die Unterwanderungsfläche für diesen Versuch dar. Die Ablösung der Beschichtung erfolgte im Bereich der Unterwanderung

der künstlichen Fehlstelle an jeder der 60°-Radialen zu ermitteln. Der mittlere Radius darf 8 mm nicht überschreiten, während der höchste Einzelwert nicht größer als 10 mm sein darf.

Als Beschichtungssysteme sind eine extrudierte 3-lagige Werksbeschichtung, eine manuell aufgetragene Nachumhüllung als auch die flammgespritzten

Primer und die Haftvermittlerschicht auf der Rohroberfläche verblieben. Zur Erleichterung der manuellen Ablösung der Beschichtung wurde das Rohrsegment auf 70 °C aufgewärmt. In Abb. 4.4a ist die Haftvermittlerschicht nach Ablösung der Deckschichtsegmente zu

zwischen chromatierter Stahloberfläche und dem Haftvermittler. Beim weiteren Abzug der Beschichtung verblieben Reste des Haftvermittlers auf der Rohroberfläche. Unmittelbar um die Fehlstelle herum war in einem Abstand von ca. 2 mm ein verstärkter korrosiver Angriff der Stahloberfläche zu beobachten. Es wird angenommen, dass durch die Einbringung der Fehlstelle eine geringfügige Ablösung der Beschichtung vom Substrat erfolgte und die freiliegende Stelle während der gesamten Versuchsdauer der NaCl-Lösung ausgesetzt war.

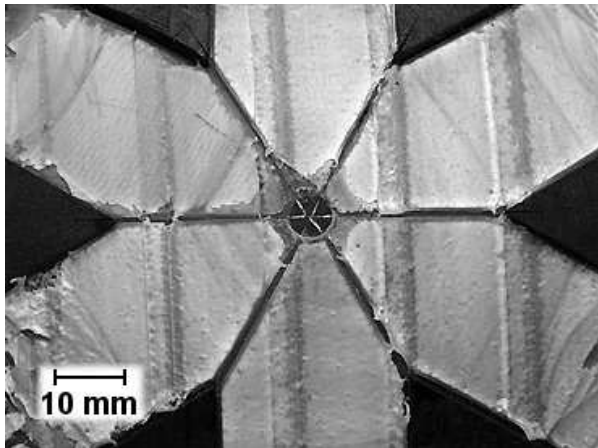


Abb. 4.4a: Fehlstelle nach CDT, 3-Schicht-System

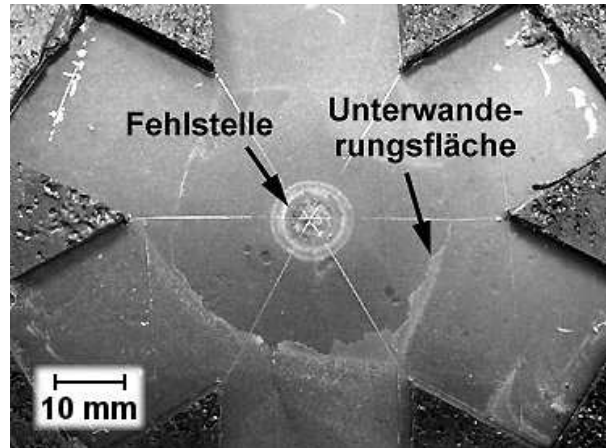


Abb. 4.4b: Fehlstelle nach CDT, 2-Schicht-System mit flammgespritzter Deckschicht aus PE (C-FS)

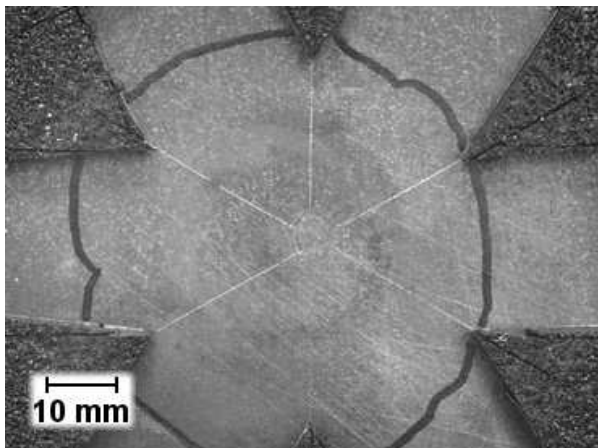


Abb. 4.4c: Fehlstelle nach CDT, flammgespritzte Deckschicht aus PE (C-FS), direkt auf das Rohr aufgetragen (Begrenzung der Unterwanderung nachgezeichnet)

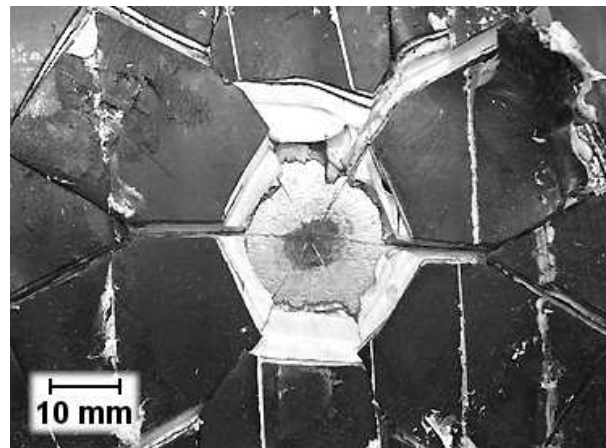


Abb. 4.4d: Fehlstelle nach CDT, Korrosionsschutzbinde (Nachumhüllung)

Da für die restliche Unterwanderungsfläche nur geringe Schattierungen durch Korrosion beobachtet wurden, kann nicht von einer vollständigen Ablösung der Beschichtung während des Versuches ausgegangen werden. Es ist eher anzunehmen, dass eine beginnende Unterwanderung der ermittelten Fläche zum Ende des Versuches stattgefunden hat, wodurch die Haftfestigkeit im Vergleich zum Bereich außerhalb der Unterwanderung reduziert wurde.

Die kathodische Unterwanderung an einer Polyethylen-Schicht, welche direkt auf eine unbeschichtete Stahloberfläche mittels Flammgespritzen aufgebracht wurde, führte zu einer Ablösung des Schichtmaterials durch die NaCl-Lösung in einem mittleren Unterwanderungsradius  $r_{Um}$  von ca. 31 mm (Abb. 4.4c). Da nur geringe Haftfestigkeitsunterschiede zwischen unterwanderten und unbeeinflussten Bereichen festgestellt werden konnten, wurde die Unterwanderungsfläche bei dieser Beschichtung durch die verbleibenden Schattierungen der ankorrodierten Unterwanderungsfläche bestimmt.

Zu den beschriebenen extrudierten und flammgespritzten Systemen wurde vergleichend ein Nachumhüllungssystem bestehend aus einem kalthärtenden Primer (Einkomponenten-System) und einer manuell aufgewickelten mehrlagigen Korrosionsschutzbinde herangezogen. Die Ermittlung der kathodischen Unterwanderung für solche Beschichtungen ist nach DIN EN 10285 nicht vorgesehen, so dass die Grenzwerte für die extrudierten Polyethylenbeschichtungen zugrunde gelegt wurden.

Der mittlere Unterwanderungsradius  $r_{Um}$  nahm einen Wert an, der die Grenzen des Toleranzbereiches geringfügig überschritt ( $r_{Um} = 10,2$  mm, Abb. 4.4d). Die Toleranz für die Einzelwerte der Unterwanderung wurde eingehalten. Die Ablösung dieser Tapes im Bereich der Unterwanderung erfolgte vollständig adhäsiv zwischen Stahloberfläche und Primer.

Bei einem **STIRNZUGVERSUCH** wird die Haftfestigkeit eines Schichtsystems direkt bestimmt. Dabei wird durch den senkrechten Abzug der Beschichtung vom Substrat mittels Prüfstempeln die Haftzugfestigkeit durch Ermittlung der erforderlichen maximalen Kraft berechnet (nach DIN 50160). Es werden zwei zylindrische Prüfstempel jeweils auf das Substrat und auf die Beschichtung zueinander zentriert verklebt (Abb. 4.5). Der Durchmesser der Stempelflächen beträgt je nach Durchführung 25 oder 40 mm. Die Probe wird mit den Prüfstempeln momentfrei in eine Zugprüfmaschine eingespannt und bis zum Bruch beansprucht. Die genannte Norm bezieht sich auf die Prüfung thermisch gespritzter Schichten, wobei keine Aussagen über den zu verwendenden Spritzwerkstoff getroffen werden. Dieser Versuch kann damit auch für thermisch gespritzte Kunststoffschichten geltend gemacht werden und gibt Aufschluss über die Haftung einer Schicht auf dem Grundwerkstoff.

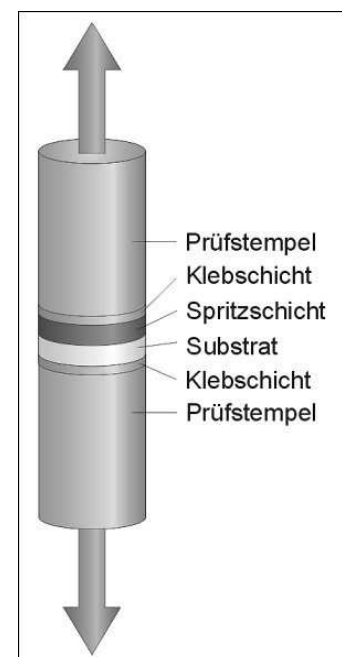


Abb. 4.5: Zugstempel zur Durchführung des Stirnzugversuches

Die Vergleichbarkeit der ermittelten Haftfestigkeitswerte wird jedoch durch die Rissbildung bei jeder einzelnen Probe bestimmt. Das Rissbild der Proben aus dem Stirnzugversuch entspricht dem Rissbild des Haftvermittlers während des Peel-Tests (Abb. 4.7). Da beim Stirnzugversuch die

Beschichtung senkrecht vom Substrat abgezogen wird, erfolgt der Abriss meist an mehreren Stellen verteilt über die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Wird ein Haftvermittler zwischen Deckschicht und Substrat eingesetzt, dann erfolgt eine Dehnung dieser haftvermittelnden Schicht aufgrund der geringsten Zugfestigkeiten im gesamten Schichtsystem. Es bilden sich viele lokale Einschnürungen im Haftvermittler, deren Abriss den Verlauf des Stirnzugversuches bestimmen. Weiterhin werden die Haftfestigkeitswerte durch die Probenpräparation beeinflusst. Bei gleichen Proben und gleicher Präparation können sich unterschiedliche Resultate ergeben, welche eher qualitativ bewertet werden müssen.

Für die Durchführung dieses Tests bei Beschichtungen, bei denen PE als Schichtmaterial eingesetzt wurde, ergaben sich aufgrund des unpolaren Charakters von PE Probleme bei der zuverlässigen Verankerung des Prüfstempels. Einfache Verklebungen erreichten dabei nicht die Festigkeiten, um das gesamte Schichtsystem vom Substrat abzulösen, da die Haftfestigkeit der zu prüfenden Schicht zum Substrat höher war als zwischen Prüfstempel und Deckschicht.

Nach DIN 30670 ist zur Prüfung der Schälfestigkeit von Rohrbeschichtungen der sogenannte **PEEL-TEST** durchzuführen. Zur Bestimmung des Schälfestigkeitswertes ist die Kraft zu messen, die zum Abschälen eines Streifens der Rohrumhüllung erforderlich ist. Eine direkte Bestimmung der Haftfestigkeit des abgezogenen Beschichtungssystems ist mit diesem Verfahren nicht möglich.

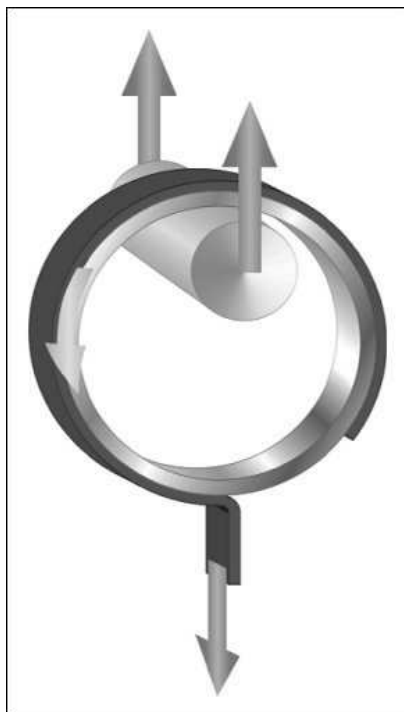


Abb. 4.6: Schematischer Aufbau einer Vorrichtung für den Peel-Test

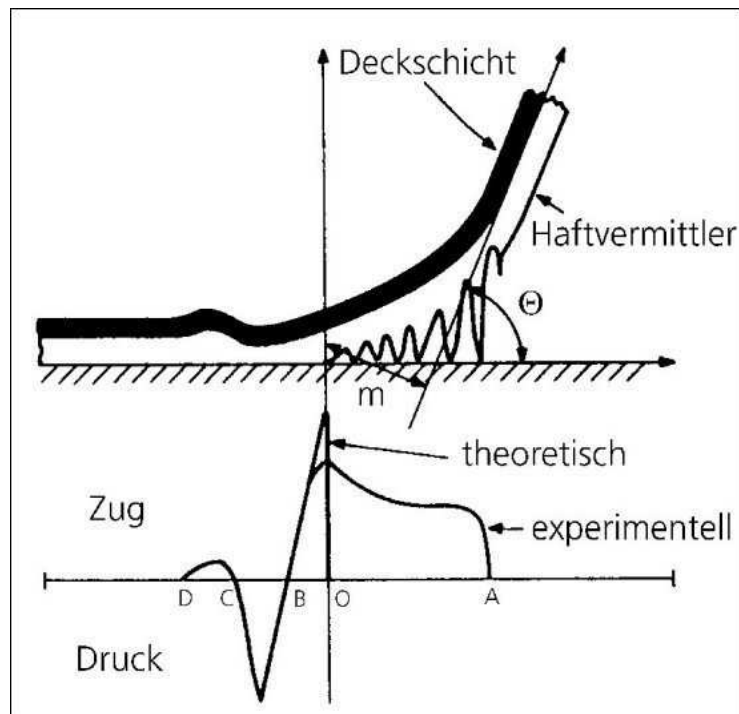


Abb. 4.7: Schematische Darstellung der Spannungsverläufe im Haftvermittler (nach /47/)

Die Prüfung der Schälfestigkeit erfolgt bei  $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ . In Anlehnung an den normgerechten Test ist ein Abzugswinkel von  $90^\circ$  einzuhalten, der sich unter Verwendung der in Abb. 4.6 dargestellten Apparatur automatisch einstellt. Für das Abschälen der Beschichtung an unbeweglichen Substraten (z.B. Bleche) können auch andere Abzugswinkel festgelegt werden. Die Breite des abzuziehenden Streifens soll mindestens 20 mm und maximal 50 mm betragen, wobei dieser Wert für jeweils eine Messung konstant sein muss. Die Abzugsgeschwindigkeit ist mit 10 mm/min festgelegt.

Die Ausbildung des für den Haftvermittler typischen Rissverlaufes kann theoretisch nur vereinfacht dargestellt werden. Unstetigkeiten bei der Messung der Abzugskraft  $F_p$  ergeben sich aus dem in Abb. 4.7 dargestellten Rissprofil. Die zum Abzug erforderliche Kraft  $F_p$  ist dabei eine Funktion des Abzugswinkels, der Streifenbreite, des Hebelarms der Abzugskraft, des E-Moduls  $E$  und der Dicke der Haftvermittlerschicht.

Beim Abriss der Beschichtung vom Substrat wurden Schälwiderstände ermittelt, welche in Abb. 4.8 für verschiedene Beschichtungssysteme dargestellt sind. Neben den 2-Schicht- und 3-Schicht-Systemen der Wickelextrusion und dem 3-Schicht-System mit flammgespritzter Deckschicht wurde auch das Umhüllungssystem für die baustellenseitige Nachisolation des Schweißnahtbereiches untersucht. Diese Nachumhüllung wies im Vergleich zu den anderen Beschichtungssystemen den geringsten Schälwiderstand auf. Da für Nachumhüllungen eine eigene Norm existiert (DIN 30672), erfüllte dieses Schutzsystem die entsprechenden Anforderungen für die Schälfestigkeit (erforderliche Mindestfestigkeit: 8 N/cm). Die Schälfestigkeit fiel mit 19 N/cm dennoch geringer aus als für die extrudierten Wickelbeschichtungen, für die nach DIN 30670 mindestens 35 N/cm bzw. 80 N/cm nach DIN EN 10285 zu erreichen sind.

Durch den Einsatz eines elektrostatisch aufgespritzten Epoxidharz-Pulverlackes als Primer auf der Stahloberfläche ergab sich bei dem 3-Schicht-System mit extrudierter Deckschicht eine optimale Haftung. Diese wurde zum einen durch die vollständige Benetzung der rauhen Stahloberfläche als auch durch die Anbindung der polaren Gruppen des Haftvermittlers an die funktionellen Gruppen des Primers bewirkt. Es wurde eine mittlere Schälfestigkeit von 135 N/cm ermittelt.

Die geringeren Schälwiderstände des extrudierten 2-Schicht-Systems (74 N/cm) im Vergleich zum extrudierten 3-Schicht-System werden dadurch begründet, dass bei dieser Beschichtung durch den Auftrag einer chromhaltigen Grundierung auf das Rohr anstelle eines Epoxidharz-Primers keine ausreichende Verbindung zwischen Rohroberfläche und Haftvermittler hergestellt werden konnte, weder mechanisch noch chemisch. Der Abriss erfolgte ausschließlich adhäsiv zwischen chromatiertem Stahlsubstrat und Haftvermittler.

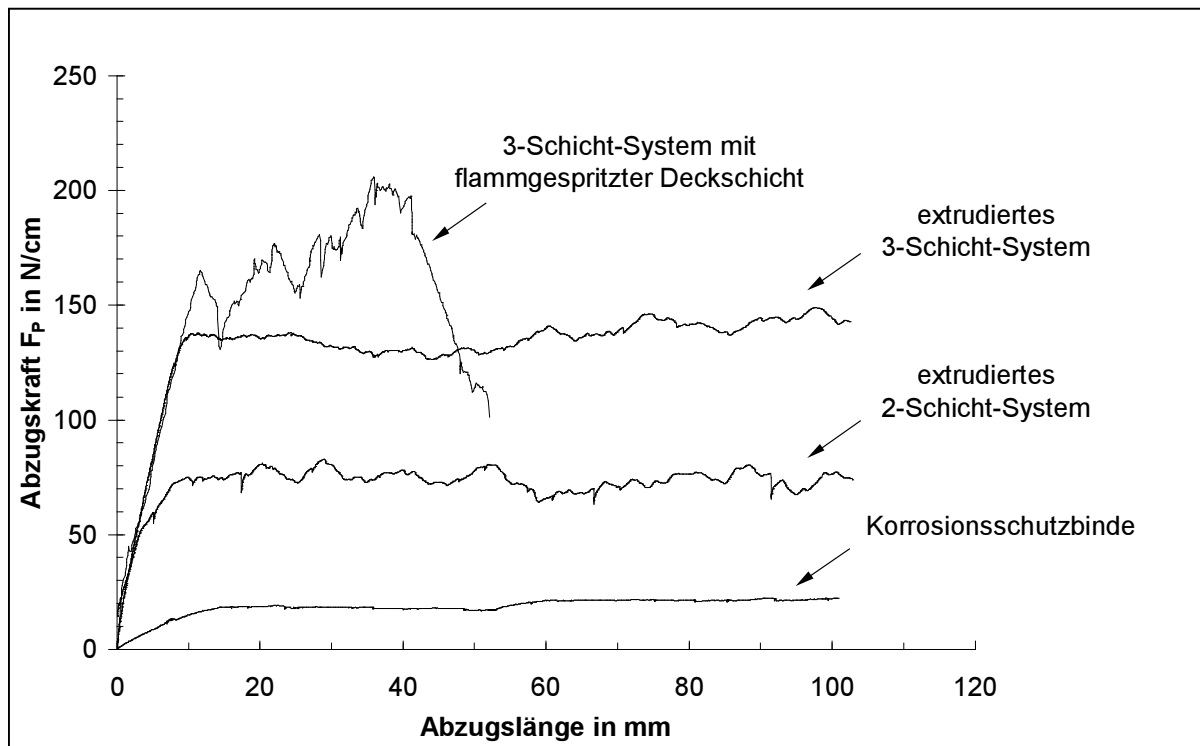


Abb. 4.8: Abzugskraft  $F_p$  (Schälwiderstand) für verschiedene Beschichtungssysteme

Flammgespritzte Schichten aus PE ohne haftungsverbessernde Zwischenschichten auf einem Stahlsubstrat weisen nur eine sehr geringe Haftung auf, so dass keine Erfassung der Abzugskraft durch den Peel-Test erfolgen konnte. Der Einsatz von Haftvermittlern erwies sich in Übereinstimmung mit /40/ als notwendig. Der gemessene Schälwiderstand an dem 3-Schicht-System mit flammgespritzter Deckschicht, dessen Gesamtschichtdicke ca. 3 mm betrug, lag dabei deutlich über dem des komplett extrudierten Verbundes. Der Abriss erfolgte hauptsächlich kohäsiv im Kleber, zum Teil auch zwischen Kleber und Deckschicht (maximale Schälfestigkeit: 206 N/cm). Als Ursache für die höheren Werte wurde die verbesserte Verschmelzung zwischen Haftvermittler und Deckschicht durch die zugeführte Wärme von der Flamme angenommen. Die Zugfestigkeit der Deckschicht, deren Material die mechanischen Eigenschaften des abgeschälten Systems maßgeblich bestimmt, war allerdings nicht hoch genug, um die Schicht vom Substrat abzuziehen zu können. Die Beschichtung versagte während des Versuches durch Riss.

Die Untersuchungen zur Haftung belegen, dass die Beschichtungen, die aus einem 3-Schicht-System bestanden, die höchsten Haftfestigkeiten aufwiesen. Dieses hohe Niveau wurde jedoch nur durch den Einsatz haftvermittelnder Schichten erzielt. Werden bei flammgespritzten Schichten die gleichen Haftvermittler eingesetzt, dann können ebenso hohe Haftfestigkeiten erreicht werden. Die Auswahl der Zwischenschichten ist damit für die Haftung wesentlicher als das Material oder die Verarbeitung der Deckschicht.

Die geringeren Zugfestigkeiten der flammgespritzten Deckschicht im Vergleich zu extrudierten Schichtsystemen erforderte weitere Untersuchungen, um den Abfall des mechanischen Kennwertniveaus im Vergleich zu den extrudierten Beschichtungen aufzuklären.

## 4.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen hängen von den Umgebungsbedingungen als auch von Faktoren ab, welche sich aus dem Aufbau und der Zusammensetzung des Werkstoffes ergeben. Die Verringerung des mechanischen Kennwertniveaus, welche bei Haftfestigkeitsuntersuchungen an flammgespritzten Proben gemessen wurde, kann aus Änderungen der Morphologie und des molekularen Aufbaus durch den Flammgespritzprozess resultieren. Es sind Zugversuche an Proben aus ungespritzten und flammgespritzten Materialien durchgeführt worden, um die Abhängigkeit der mechanischen Kennwerte von verschiedenen Verarbeitungsbedingungen zu bestimmen.

Zugversuche an taillierten Prüfstäben Nr. 3 nach DIN EN ISO 527 (Abb. 4.9) in einer Universal-Prüfmaschine »Zwick 1445« führten zur Ermittlung der Reißdehnung  $\epsilon_R$ , des Elastizitätsmoduls  $E$  und der Zugfestigkeit  $\sigma_B$ . Die Reißdehnung  $\epsilon_R$  wird im Zugversuch durch die Messung der auf die ursprüngliche Messlänge des Probekörpers bezogene Längenänderung beim Zerreißen des Materials erfasst. Für Rohrbeschichtungsmaterialien aus Polyethylen ist nach DIN 30670 eine Mindestreißdehnung von 200 % der Ausgangslänge und nach DIN EN 10285 350 % zu erreichen. Für die im Zugversuch ermittelten Werte für den E-Modul und die Zugfestigkeit existieren keine Standards und werden zum Vergleich mit anderen Proben herangezogen.

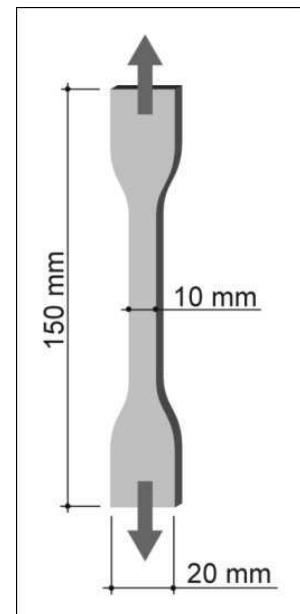


Abb. 4.9: Taillierter Zugprüfstab Nr.3 nach DIN EN ISO 527

Aus einer flammgespritzten Schicht, welche auf einem Rohrsegment ohne Einsatz von Haftvermittlern erstellt wurde (C-FS), sind Prüfkörper herausgestanzt worden. Diese Proben wurden lagegeregelt mit einer konstanten Geschwindigkeit von 50 mm/min in Anlehnung an die DIN 30670 bei Raumtemperatur auf Zug bis zum Zerreißen beansprucht. Die Spannungs-Dehnungskurve ist für eine Probe in Abb. 4.10 dargestellt. Vergleichend dazu wurden Proben aus dem Ausgangspulver in einem Wärmeschrank bei 220 °C für 25 min gesintert (C-AS).

Während die gesinterte Probe ein charakteristisches Verstreckungsverhalten mit hoher Reißdehnung aufzeigte ( $\epsilon_R = 522 \%$ ), wurde bei dem flammgespritzten Material eine um Größenordnungen geringere Dehnung beim Riss der Probe ermittelt ( $\epsilon_R = 70 \%$ ). Der E-Modul des gesinter-

ten Materials betrug 2,55 MPa, und nach dem Flammgespritzen wurde für die Probe C-FS ein Anstieg auf 3,7 MPa ermittelt. Die Zugfestigkeit wurde bei gleicher Probe mit 9,7 MPa ermittelt, wogegen bei der gesinterten Probe C-AS 10,2 MPa gemessen wurden.

Die bei der Verstreckung auftretende Einschnürung im taillierten Bereich führt durch die Verringerung des Probenquerschnittes zu einer Spannungsüberhöhung, der das Material normalerweise standhält. Erst wenn die Einschnürung die gesamte Probe erfasst hat und ein weiterer Anstieg der Spannung zu verzeichnen ist, kommt es zum Versagen des Werkstoffes und damit zum Riss der Probe. Bei den flammgespritzten Proben führte bereits die Spannungsüberhöhung bei beginnender Verstreckung zum Versagen.

Die sichtbar höhere Oberflächenrauigkeit der flammgespritzten Probe lässt die Vermutung zu, dass die Pulverteilchen durch den Flammgespritzprozess nicht ausreichend miteinander verschmolzen wurden. Ursache hierfür könnte ein zu geringer Wärmeeintrag während des Flammgespritzens gewesen sein, wodurch Poren und innere Grenzflächen zwischen Pulverpartikeln verblieben sind.

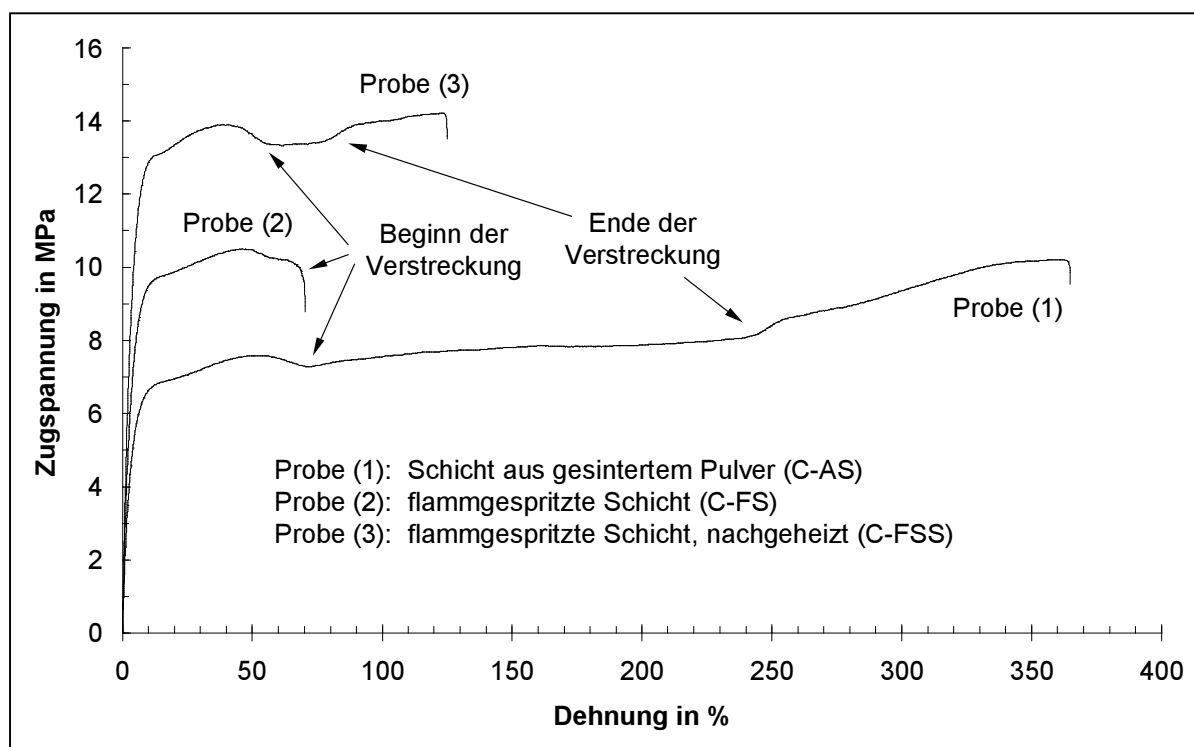


Abb. 4.10: Spannungs-Dehnungs-Diagramme gesinterteter (C-AS) und flammgespritzter Proben (C-FS, C-FSS)

Um den Einfluss zusätzlicher Wärmezuführung zu untersuchen, ist ein Teil der flammgespritzten Schicht nach Ablösung vom Rohr in einem Wärmeschrank für 15 min nachträglich auf 200 °C aufgeheizt worden (C-FSS). Anschließend erfolgte das Ausstanzen neuer Prüfkörper, welche einem Zugversuch unterzogen wurden. Bei der Oberflächenrauigkeit konnten keine Unterschiede zur flammgespritzten Probe ohne zusätzliches Nachheizen festgestellt werden.



Die mechanischen Kennwerte zeigten dagegen eine Änderung durch das Nachheizen. Die Reißdehnung stieg auf 125 % und die Zugfestigkeit auf 14,2 MPa. Der E-Modul blieb unverändert. Durch das zusätzliche Nachheizen bildete sich im Spannungs-Dehnungs-Verlauf ein deutlicher Verstreckungsbereich aus. Es wurde davon ausgegangen, dass eine zunehmende Verschmelzung innerhalb der Schicht stattgefunden hat. Die Erhöhung der Reißdehnung ist damit zu erklären, der Anstieg der Zugfestigkeit vor allem im Vergleich zur gesinterten Probe (C-AS) jedoch nicht.

Da auch die Oberflächenrauigkeit durch das Nachheizen nicht verringert wurde, können sich durch den Flamspritzprozess Änderungen des Beschichtungsmaterials ergeben haben, die das mechanische Verhalten wesentlich beeinflussen. Hierzu war es notwendig, die Bildung und die Struktur der flammgespritzten Schichten näher zu untersuchen.

### **4.3 Morphologie flammgespritzter Schichten**

Durch Flamspritzen erzeugte Polymerschichten weisen in Abhängigkeit vom Spritzprozess eine spezifische Mikrostruktur auf, wodurch die Eigenschaften der Schicht beeinflusst werden können. Charakteristisch für thermisch gespritzte Schichten sind allgemein Poren und Grenzflächen zwischen den eingelagerten Pulverteilchen aufgrund ungenügender Aufschmelzung. Die Anzahl der Poren, deren Verteilung als auch Größe und Form kann je nach Material- und Prozessparametern variieren.

Werden die Partikel vollständig aufgeschmolzen und diese Schmelzetröpfchen mit erhöhter Geschwindigkeit auf ein Substrat beschleunigt, so können sehr geringe Schichtdicken erzielt werden. Ein Tröpfchen aus aufgeschmolzenem Material wird als Splat (*engl.*) bezeichnet, das auf eine Oberfläche aufprallt, dort abflacht und anschließend erstarrt /15/. Viele dieser Splats bilden zusammen eine Schicht. Die erreichbare Mindestschichtdicke hängt von der Größe und der erreichten Aufschmelzung der Pulverpartikel ab. Als maximale Schichtdicken sind mehrere mm erreichbar, wenn eine optimale Kombination aus Spritzgeschwindigkeit und der Anzahl der einzelnen Beschichtungszyklen zur Erstellung porenfreier Schichten mit gleichmäßiger Dicke führt /38/.

Durch den schichtweisen Aufbau einer Schicht aus einzelnen Pulverpartikeln können Poren entstehen. Verbleibende Hohlräume zwischen den Teilchen werden nicht verschlossen und können in Abhängigkeit der Schmelzeviskosität des Spritzmaterials nicht mehr entweichen. Diese Art der Porenbildung wird als »Aufbauporosität« bezeichnet. Mehrere Poren agglomerieren miteinander, so dass die Größe einer einzelnen Pore die Größe des ursprünglichen Zwischenraums übersteigen kann. Durch die Oberflächenspannung der Polymerschmelze nehmen die Poren eine ellipsoide bis kugelförmige Gestalt an (Abb. 4.11).

Die Bildung von Poren kann auch durch freigesetzte gasförmige Produkte hervorgerufen werden, welche durch Reaktionen während des Spritzprozesses entstehen und in der Schicht verbleiben. Diese Form der Porenbildung kann allerdings nur dann auftreten, wenn durch eine extrem überhöhte Wärmeeinkopplung eine Verbrennung des Kunststoffes eingeleitet wird. Bei allen durchgeführten Versuchen wurden jedoch keine Bedingungen erreicht, unter denen die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte beobachtet wurde. Eine Porenbildung ergab sich auch bei Sinterversuchen, wo in einem sicheren Verarbeitungsbereich weit unterhalb von Schädigungs- oder Zersetzungstemperaturen gearbeitet wurde.

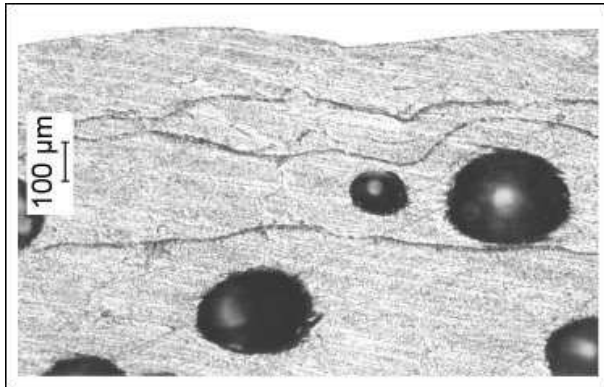


Abb. 4.11a: Querschnitt einer flammgespritzten Probe (C-FS) mit Poren und ungenügend verschmolzenen Spritzlagen

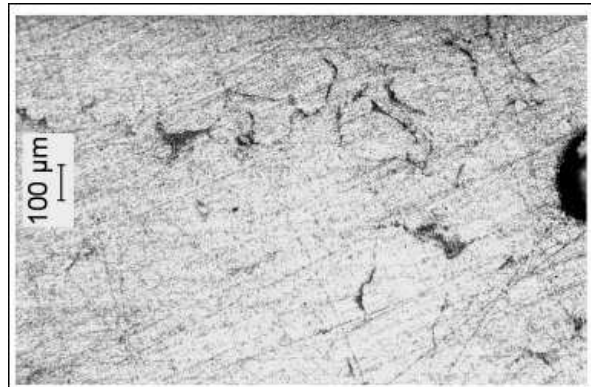


Abb. 4.11b: Querschnitt einer flammgespritzten Probe (C-FS) mit Grenzflächen zwischen den eingebetteten Partikeln

Neben der Porenbildung kann die Anbindung von Teilchen während des Spritzens an bereits aufgetragene Pulverteilchen dadurch behindert werden, dass sich Grenzflächen zwischen den einzelnen Partikeln ausbilden (Abb. 4.11b). Verantwortlich kann hierfür die Abkühlung an den Grenzflächen der Teilchen unter den Schmelzbereich des Spritzwerkstoffes sein, wenn nicht genügend Wärme in die Pulverpartikel bzw. in die Spritzschicht eingebracht wird.

Die Einlagerung thermisch geschädigter Bereiche oder die Bildung einer Oxidschicht auf der Oberfläche der Teilchen durch eine thermische Überlastung während des Spritzens und durch die Reaktion des Spritzmaterials mit dem Sauerstoff der Luft kann die Bildung einer homogenen Schicht behindern und sich nachteilig auf die Eigenschaften, Festigkeiten und Beständigkeiten auswirken /30/.

Bei mehrlagigen Schichten kann durch Abkühlung der unteren Lagen unter die Schmelztemperatur des Spritzwerkstoffes, durch Verunreinigungen sowie durch thermische Degradation keine stoffschlüssige Verbindung zwischen den Einzelschichten hergestellt werden (Abb. 4.11a).

#### 4.4 Erstellung eines Modells zum Nachweis thermischer Schädigungen

In den bisherigen Untersuchungen wurde festgestellt, dass eine Absenkung des mechanischen Kennwertniveaus von PE-Proben nach dem Flammgespritzen erfolgt. Es wurde angenommen, dass durch die hohen Temperaturen, denen der Spritzwerkstoff in der Flamme ausgesetzt ist, thermische Schädigungen der Pulverteilchen hervorgerufen werden. Das Auftreten von Schädigungsprozessen wurde im wesentlichen an der Oberfläche der Teilchen erwartet.

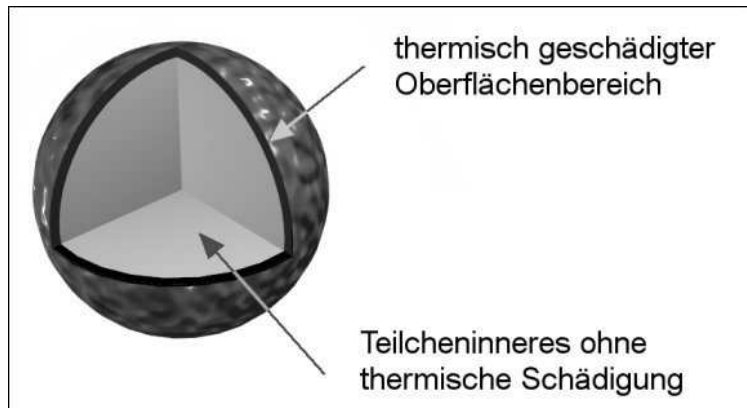


Abb. 4.12: Schädigungsmodell für ein Pulverteilchen

Aus diesen Überlegungen heraus ist ein Modell erstellt worden, mit dem die Resultate aller weiteren Untersuchungen auf eine einheitliche Aussage zusammengeführt wurden. Dieses Modell beschreibt ein Pulverteilchen, dessen oberflächennaher Bereich durch

erhöhte Umgebungstemperaturen während des Flammgespritzens thermisch geschädigt wird (Abb. 4.12). Die inneren Bereiche des Teilchens unterliegen dagegen keinen Schädigungsprozessen. Durch thermische Schädigungen kann ein Bruch der Molekülketten erfolgen, der unter Sauerstoffzufuhr Oxidationsreaktionen bewirkt und zu einer weiteren Verringerung des Molekulargewichtes führt.

Werden flammgespritzte Schichten aus solchen Teilchen aufgebaut, dann verbinden sich die geschädigten Oberflächen miteinander. Dadurch kann es zu einer unvollständigen Verschmelzung dieser Teilchen untereinander kommen. Diese Grenzbereiche zwischen den Teilchen bestimmen wesentlich die Eigenschaften der gesamten Probe, wobei eine Absenkung mechanischer Kennwerte als auch der chemischen Beständigkeiten zu erwarten ist.

## 5 Einflussgrößen auf den Flammgespritzprozess

### 5.1 Wärmeeinkopplung während des Flammgespritzens

Bei der Bildung einer Spritzschicht spielt der Wärmeeintrag in die Pulverpartikel und in die Schicht selbst eine wesentliche Rolle. Der Aufbau einer homogenen und porenfreien Schicht kann nur gewährleistet sein, wenn die zum Aufschmelzen der Teilchen erforderliche Wärme in das Spritzmaterial eingebracht wird. Eine überhöhte Wärmeeinkopplung kann dagegen zu thermischen Schädigungen des Spritzwerkstoffes führen. Prinzipiell ergibt sich die Fragestellung, wie viel Wärme durch das Flammgespritzen überhaupt zugeführt werden kann und ob diese Wärmemenge eine Aufschmelzung der Teilchen hervorruft.

Während des Flammgespritzens treten verschiedene Arten der Wärmeeinkopplung auf, wodurch eine Aufschmelzung der Pulverteilchen sowie der gespritzten Schicht erreicht werden kann. Dabei können folgende Prozesse unterschieden werden:

- Aufheizung des Pulvers in der Flamme
  - Wärmeeintrag der Flamme während des Spritzens
  - Aufheizen des Substrates vor dem Beschichtungsprozess
  - nachträgliche Wärmeeinkopplung durch die Flamme nach dem Spritzvorgang
- 
- Das Pulver wird während des Flammgespritzens in der Flamme durch indirekten Wärmeübergang aufgeheizt und dabei an- oder aufgeschmolzen. Hierbei wird die meiste Wärme in das Pulver eingekoppelt. Diese Wärmeeinleitung führt in Kombination mit Punkt (c) je nach Werkstoff zur Herstellung porenfreier Schichten.
  - Während des Spritzens einer einzelnen Lage und bei mehreren überlagerten Beschichtungsvorgängen wird auch in bereits gespritztes Material Wärme durch die Flamme unmittelbar nach dem Auftrag des Pulvers eingeleitet. Dieser Prozess hängt maßgeblich vom Beschichtungsprozess ab, ob mehrere Lagen aufgebracht werden sollen. Einen wesentlichen Parameter bildet hierbei der Abstand der Flamme zu dem zu beschichtenden Substrat. Obwohl beim Auftrag einer Lage insgesamt weniger Wärme zugeführt wird als bei mehreren Lagen, lässt sich diese Form der Wärmeeinkopplung nicht vernachlässigen. Bei niedrigen Beschichtungsgeschwindigkeiten (d.h. bei geringem Vorschub der Flammgespritzpistole) wird das auf das Substrat aufgetragene Material stärker erwärmt als bei hohen Verfahrensraten. Bei geringeren Geschwindigkeiten sollte der Pulverdurchsatz gedrosselt werden, da geringe Vorschubgeschwindigkeiten eine erhöhte Schichtbildung hervorrufen, und die untersten Lagen vom Wärmeeintrag kaum erfasst werden.

Zusätzlich ist zu beobachten, dass mit zunehmender Beschichtungsdauer eine Erwärmung des Substrates erfolgt, wodurch die zugeführte Wärme teilweise gespeichert und die Aufschmelzung der untersten Lagen beeinflusst wird.

- In einem Vorwärmeschritt, bei dem die Flamme vor dem Beschichtungsprozess in wirksamem Abstand über die Probe geführt wird, heizt sich das Substrat auf und koppelt somit Wärme in die untersten Lagen der Spritzschicht ein. Eine Vorheizung kann alternativ zur Flamme auch durch separate Heizeinrichtungen erfolgen.
- Zur Verbesserung der Schichtbildung empfiehlt sich ein zusätzliches Nachführen der Flamme über die aufgetragene Schicht im Anschluss an den Beschichtungsprozess, wodurch vor allem die Oberfläche und je nach thermischem Isolationsvermögen des Spritzwerkstoffes darunter befindliche Lagen wieder aufgeschmolzen oder im schmelzflüssigen Zustand gehalten werden. Dies entspricht im wesentlichen Punkt (b), wobei das Nachheizen aber vom eigentlichen Beschichtungsprozess abgekoppelt ist. Dieser Schritt kann besonders bei mehrlagigen Schichten vernachlässigt werden, wenn die Punkte (a), (b) und (c) optimal aufeinander abgestimmt sind.

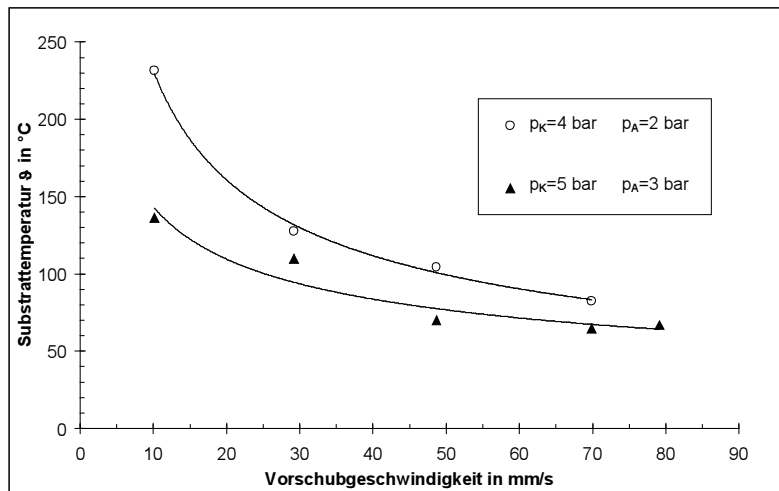
## **5.2 Einfluss verschiedener Spritzparameter auf die Schichtbildung**

### **5.2.1 Abhängigkeit der Substrattemperatur von Spritzabstand und Spritzgeschwindigkeit**

Über den Spritzabstand (= Abstand zwischen Flammsspritzdüse und Substrat) und die Spritzgeschwindigkeit, welche die Verweildauer der Flamme über einem Punkt des Substrates bestimmt, ist der Wärmeeintrag von der Flamme direkt in das Substrat steuerbar. Um den Einfluss der Flamme während des Spritzens auf die Substrattemperatur zu ermitteln, sind die Temperaturen von unbeschichteten Stahlblechen (65 x 50 x 2 mm) bei einmaligem Führen der Flamme mittig über deren Oberfläche ohne Verwendung eines Spritzpulvers gemessen worden. Hierbei ist die Flammsspritzpistole mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten bei verschiedenen Abständen der Düse zum Substrat über die Probe bewegt worden. An der Rückseite der Bleche wurde zur Bestimmung der maximal auftretenden Temperatur ein Messfühler (Pt 100) angeheftet. Die Einstellung verschiedener Flammengrößen erfolgte dabei unter Variation des Kühlgasdruckes  $p_K$  als auch des Absaugdruckes  $p_A$  ohne Förderung des Pulvers.

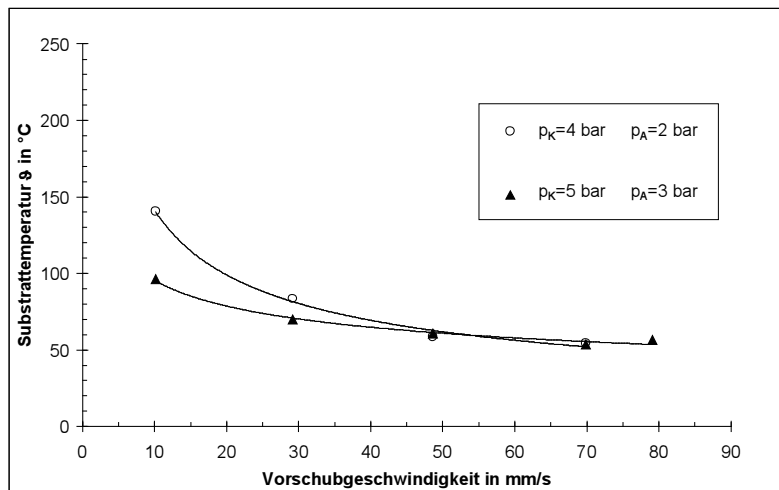
Die Messergebnisse aus Abb. 5.1 zeigen, dass durch die Wärmeeinkopplung von der Flamme in das Substrat solche Substrattemperaturen erreicht wurden, die zur Aufschmelzung des Kunststoffes erforderlich sind ( $T > 105 \text{ °C}$ ). Dieser Zustand war jedoch erst bei Spritzabständen  $x \leq 300 \text{ mm}$  und geringen Vorschubgeschwindigkeiten ( $< 20 \text{ mm/s}$ ) gegeben. Zudem erhöhten sich

die Substrattemperaturen bei Verringerung der Drücke für das Kühlgas  $p_K$  und für die Absaugung  $p_A$ .



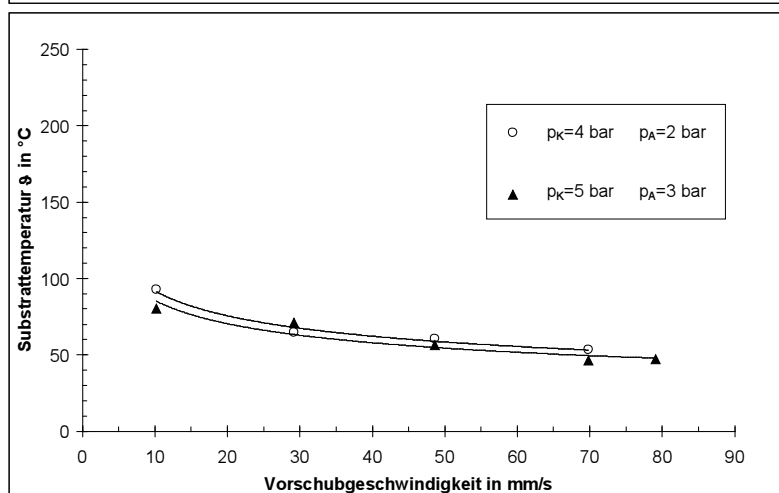
Abstand Flammsspritzdüse – Substrat:

200 mm



Abstand Flammsspritzdüse – Substrat:

300 mm



Abstand Flammsspritzdüse – Substrat:

400 mm

Abb. 5.1: Aufheizung eines Stahlsubstrates bei einmaligem Spritzvorgang für verschiedene Systemdrücke und Abstände der Flammsspritzdüse vom Substrat

Die Umsetzung einer Substratvorheizung in die industrielle Anwendung kann nicht in jedem Fall oder nur mit erheblichem Aufwand realisiert werden. Bei bestimmten Anwendungen besteht allerdings die Möglichkeit, für die Beschichtung im Substrat vorhandene Wärme zuvor durchge-

fürher Prozesse für das Flamm-spritzen nutzbar zu machen. So könnte bei dem Auftrag von Korrosionsschutzschichten an Schweißnähten unmittelbar nach dem Schweißprozess die noch im Werkstück enthaltene Wärme zur Aufschmelzung thermisch gespritzter Kunststoffschichten verwendet werden.

Um dieser Fragestellung weiter nachzugehen, wurden Temperaturmessungen im Schweißnahtbereich von Rohrsegmenten während des Schweißens und unmittel-

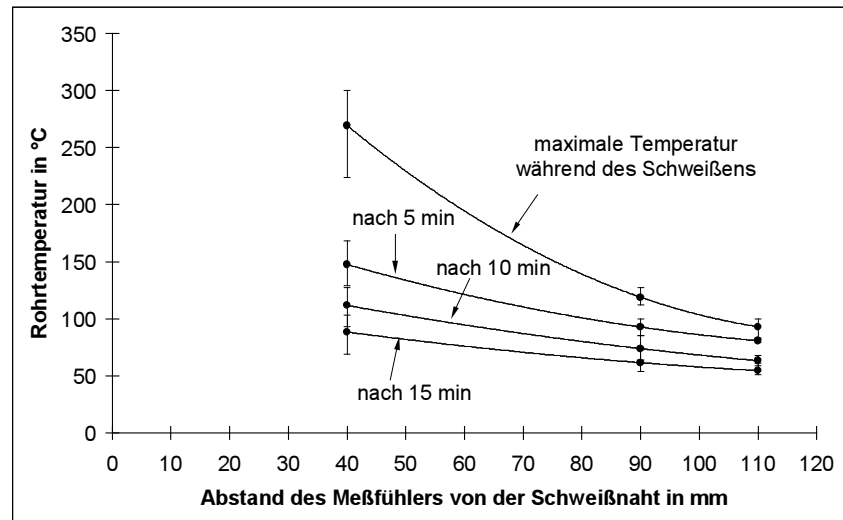


Abb. 5.2: Temperaturmessungen im Schweißnahtbereich

bar danach durchgeführt, damit Aussagen über die Höhe, die Verteilung und den zeitlichen Verlauf der Temperaturen getroffen werden können. Es sollte festgestellt werden, ob die durch den Schweißprozess eingekoppelte Wärme zur Aufschmelzung weiterer Schichten genutzt werden kann, und ob die Randbereiche der vorhandenen Werksbeschichtung in einem Abstand von 100 mm von der Schweißnaht Temperaturen in deren Erweichungs- oder Schmelzbereich erreichen.

Die Messungen der Rohrtemperaturen erfolgten mittels Kontaktelementen und thermographischer Verfahren in Abständen von 40 mm, 90 mm und 110 mm von der Schweißnaht entfernt, wobei die Mittelwerte aus allen Messungen die in Abb. 5.2 dargestellten Werte ergaben.

Die Temperaturmessungen wurden an vorbeschichteten und unbeschichteten Rohren durchgeführt, um den Einfluss der Werksumhüllung auf die Temperaturverteilung zu bestimmen. Die Enden der beschichteten Rohre blieben bis zu 100 mm unbeschichtet. Es wurden jeweils die Enden von zwei Rohren (St 37, DN 150 (168,3 x 4,5 mm), 600 mm lang, nahtlos) mittels Wolfram-Inertgas-Schweißen (WIG) miteinander verschweißt.

Die Auswertung dieser Untersuchung ergab, dass trotz der hohen Temperaturen an der Schweißnaht selbst und der relativ guten Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials die umgebenden Bereiche nur geringfügig erwärmt wurden. Eine Schädigung des beschichteten Bereiches (Abstand: 100 mm von der Schweißnaht) erfolgte dabei nicht. Nach 15 Minuten war die Temperatur so weit abgesunken, dass keine Aufschmelzung aufgetragener Schichten mehr erreicht werden kann. Ein Unterschied zwischen dem vorbeschichteten und dem unbeschichteten Rohrpaar wurde nicht festgestellt.

Zudem muss der technologische Ablauf bei der Schweißnahtbeschichtung auf der Baustelle berücksichtigt werden. Da bei erdverlegten Rohrleitungen jede angefertigte Schweißnaht einer

Prüfung unterzogen werden muss, erhöht sich die Zeitspanne zwischen Schweiß- und Beschichtungsprozess. Damit könnte selbst im Fall einer idealen Verteilung der Restwärme diese als Voraussetzung für eine thermische Beschichtung nicht genutzt werden.

### 5.2.2 Abhängigkeit der Schichtbildung von Substrattemperatur und Spritzabstand

Der Einfluss der Substrattemperatur und damit des Wärmeeintrages vom Substrat in die Schicht ist im folgenden Experiment untersucht worden. Dazu wurde ein Pulver (C-AP) auf Substrate mit verschiedenen Vorheiztemperaturen flammgespritzt. Es wurde das unterschiedliche Aufschmelzverhalten durch Untersuchung der Oberfläche bestimmt. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in den Abb. 5.3a bis 5.3c zeigen die Oberflächen der Schichten, deren Substrattemperatur bei Raumtemperatur, 240 °C und 300 °C lag. Das Spritzen erfolgte in einem Ab-

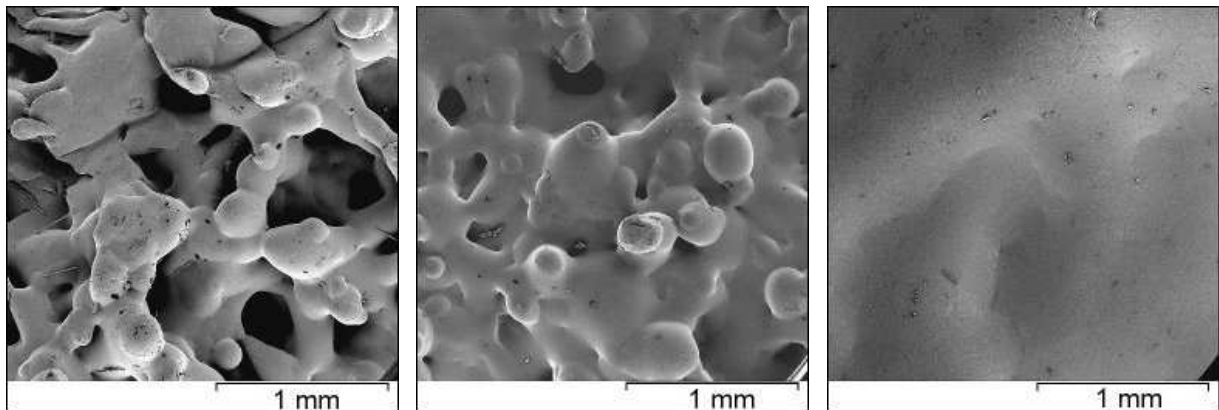


Abb. 5.3a: Oberfläche einer Spritzschicht auf einem nicht vorgeheizten Substrat (C-FS)

Abb. 5.3b: Oberfläche einer Spritzschicht auf einem vorgeheizten Substrat Vorheiztemperatur: 240 °C (C-FS)

Abb. 5.3c: Oberfläche einer Spritzschicht auf einem vorgeheizten Substrat Vorheiztemperatur: 300 °C (C-FS)

stand zwischen Flammgespritzdüse und Substrat von ca. 50 cm, wobei eine zusätzliche Wärmeeinkopplung durch die Flamme in die bereits aufgetragene Schicht vernachlässigt werden konnte. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass mit zunehmender Temperatur die Verschmelzung der Pulverpartikel verstärkt wurde. So erfolgte nicht nur eine Wärmeeinkopplung von der Flamme in das Pulver, sondern auch von dem aufgeheizten Substrat in die aufgetragene Schicht. Daraus ergibt sich beim Flammgespritzen eine Analogie zu Sinterprozessen.

Beim Wirbelsintern werden die Pulverpartikel jedoch erst an das aufgeheizte Bauteil angelagert, wenn die Temperatur der Teilchen den Schmelzbereich erreicht hat. Die Teilchen verschmelzen zu einer homogenen Schicht und bilden die Grundlage zur Anbindung weiterer Teilchen. Beim Flammgespritzen werden die Pulverteilchen unabhängig von der Temperatur des Substrates bzw. der bereits aufgetragenen Schichten auf das zu beschichtende Bauteil aufgespritzt. Werden die Teilchen soweit angeschmolzen, dass diese untereinander gering verschmelzen können, und es wird insgesamt zu wenig Wärme eingebracht, um die Teilchen vollständig miteinander zu verschmelzen, dann ist eine Porenbildung nicht mehr auszuschließen.



Es wurde festgestellt, dass der Wärmeeintrag von der Flamme in das Substrat ausreicht, damit sich im Substrat Schmelztemperaturen von Polyethylen einstellen. Beim Flamm-spritzprozess, bei dem die Pulverteilchen am Substrat angelagert werden und zu einer Schicht verschmelzen, ist der Einfluss der Flamme und der Substratvorheizung auf die Schichtbildung gesondert zu betrachten.

Dazu wurden die Aufheizung des Substrates vor dem Spritzprozess und der Abstand der Flamm-spritzpistole zum Substrat näher untersucht. Es wurden mehrere Stahlbleche mit einer Größe von 65 x 50 mm und einer Dicke von 2 mm mittels Flamm-spritzen beschichtet. Als Spritzmaterial wurde das CL23CBK (C-AP) verwendet. Der Auftrag der Beschichtung erfolgte bei konstanter Spritzgeschwindigkeit (50 mm/s) durch Aufspritzen mehrerer Lagen, um eine endgültige Schichtdicke zwischen 3 und 3,5 mm zu erzielen. Die Versuche sind mit dem System CASTODYN DS 8000 durchgeführt worden. An Drücken für das Kühlgas  $p_K$  wurde 4 bar und jeweils für die Absaugung ( $p_A$ ) und Verwirbelung ( $p_V$ ) 1 bar am Pulverförderer eingestellt.

Zur Untersuchung der Einflüsse der Substratvorheizung sind verschiedene Temperaturen des Substrates gewählt worden. Während die Bleche unmittelbar vor dem Spritzen auf 160 °C, 200 °C, 240 °C und 280 °C erwärmt wurden, verblieb jeweils eine Probe bei Raumtemperatur. Zum Erreichen der höheren Substrattemperaturen wurde die Flamme der Spritzvorrichtung ohne Zuschaltung des Pulvers genutzt, wobei längere Aufheizzeiten höhere Temperaturen hervorriefen. Die Kontrolle der erreichten Temperatur erfolgte mit einem Temperatursensor (Pt100), der an der Rückseite der Bleche angeheftet wurde.

Bei den angegebenen Substrattemperaturen handelte es sich um Werte, die unmittelbar vor dem Beschichtungsprozess auf dem Substrat erreicht wurden. Während des Beschichtungsprozesses konnte keine Erhöhung dieser Temperaturen gemessen werden, obwohl kontinuierlich Wärme durch die Flamme in Richtung des Substrates zugeführt wurde. Selbst bei geringstem Abstand der Flamm-spritzdüse zum Substrat (150 mm) verringerte sich die Temperatur des Substrates während des Spritzens. Damit zeigt sich, dass bereits gespritzte Lagen eine höhere thermische Isolation darstellen und die zugeführte Wärme hauptsächlich die obersten Lagen beeinflussen. Nur bei dem nicht vorgeheizten Substrat war während der gesamten Spritzzeit ein Anstieg auf maximal 100 °C zu verzeichnen. Es wurde somit gezeigt, dass während des Spritzens Wärme in das Substrat eingebracht wird, wodurch aber nur Temperaturen um den Schmelzpunkt von PE (105 °C) erreicht werden. Eine Aufrechterhaltung höherer Temperaturen (> 150 °C) wurde nicht erreicht.

Bei geringeren Abständen zwischen Flamme und Substrat wurde die Wärme der Flamme zusätzlich in das Substrat oder in bereits vorhandene Schichten eingekoppelt. Dieser Effekt verlor sich mit zunehmender Distanz von der Probenoberfläche. Die Abstände der Flamm-spritzdüse vom Substrat betragen 150 mm, 200 mm, 300 mm und 400 mm.

Bei geringerem Abstand wurde die noch schmelzflüssige Oberfläche vor allem durch die Gasdrücke in höherem Maß beeinflusst. Die Drücke trieben die geschmolzene Schicht auseinander, wodurch an den Stellen, über denen sich die Flamme befand, die Schichtdicke durch die Verdrängung der Schmelze deutlich verringert wurde.

Die Auswertungen konzentrierten sich auf die Anzahl der Poren, welche über die Ermittlung des Porenflächenfüllfaktors  $F_{fi}$  bestimmt wird. Der Porenflächenfüllfaktor ergibt sich durch das Auszählen der Poren in den Querschnittsflächen gespritzter bzw. gesinterter Schichten. Dies kann manuell oder über spezielle Auslesesoftware erfolgen. In Gegenüberstellung zur gesamten untersuchten Fläche ergibt sich der Flächenfüllfaktor  $F_{fi}$ .

Um herauszufinden, ob aus dem Flächenfüllfaktor  $F_{fi}$  der Volumenfüllfaktor  $F_v$  bestimmt werden kann, sind folgende Annahmen zu treffen:

Von einer Schicht müssen hinreichend viele Schnitte angefertigt werden, welche für die Dichte, die Verteilung und die Größenverteilung der eingeschlossenen Poren gleiche Werte aufweisen. Wenn in der Schicht eine ungleichmäßige Verteilung vorliegt, ist der Querschnitt in Bereiche mit gleicher Verteilung zu untergliedern. Es kann davon ausgegangen werden, dass die äußere Randschicht meist porenfrei ist, da an der Oberfläche im Gegensatz zur Grenzschicht zum Substrat hin keine offenen Poren existieren.

Weiterhin kann eine Vereinfachung dadurch erfolgen, wenn die Form der Poren als kugelförmig angenommen wird. Die meist ellipsoide Form der realen Einschlüsse weicht jedoch nicht sehr stark von dieser Idealisierung ab. Eine gegenseitige Durchdringung der Poren ist auszuschließen. Im Gegensatz zu bestehenden Berechnungen des Porenvolumenfüllfaktors  $F_v$  (23/) muss hier berücksichtigt werden, dass die Größe der Poren nur dann vollständig erfasst werden kann, wenn der Schnitt durch eine Pore durch deren Mitte gelegt wird. Es ist allerdings wahrscheinlicher, dass der Schnitt nicht durch die Mitte der Pore verläuft und damit nur ein Teil der Pore zu

sehen ist. Wenn man sehr viele Schnitte von einer Stelle um eine Pore herum anfertigt, dann wird diese in der Summe vollständig abgebildet. Bei einer größeren Anzahl von Poren und einer geringeren Größenverteilung in einer Schicht kann man davon ausgehen, dass die Größe für den Durchschnitt aller Einschlüsse und damit das Verhältnis zwi-

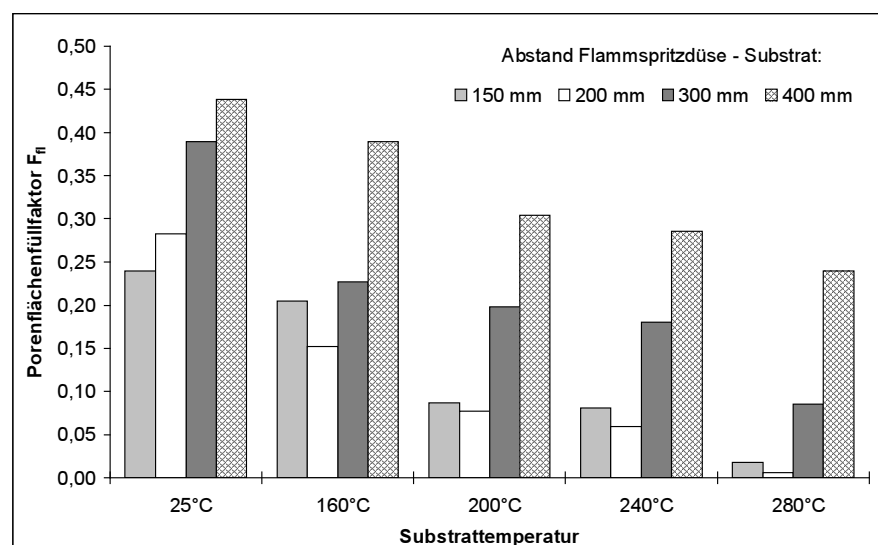


Abb. 5.4 : Porenflächenfüllfaktor  $F_{fi}$  in Abhängigkeit vom Abstand FS-Pistole – Substrat und von der Substratvorheiztemperatur

schen flächiger und räumlicher Dichte aufgelöst wird. In diesem Fall sind wenige Schnitte von einer Probe ausreichend, um  $F_v$  und  $F_{fi}$  zu ermitteln. Die Beziehung  $F_{fi} = F_v$  gilt damit für die angegebenen Bedingungen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird jedoch nur der Porenflächenfüllfaktor  $F_{fi}$  als Maß für die Porendichte verwendet.

Abbildung 5.4 zeigt die Abhängigkeit von  $F_{fi}$  von der Substrattemperatur und des Abstandes der Flamspritzpistole vom Substrat. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Substrattemperatur der Porenflächenfüllfaktor  $F_{fi}$  reduziert wird und bei der höchsten eingestellten Temperatur (280 °C) und einem Abstand Flamspritzdüse-Substrat von 200 mm fast keine Poren mehr vorhanden sind.

Bei der Verteilung der Poren über den Querschnitt wurde festgestellt, dass der Porenflächenfüllfaktor bei hoher Substrattemperatur in Substratnähe tendenziell geringer war als in den zuletzt aufgetragenen Lagen. Bei geringem Abstand der Flamme zum beschichteten Material wurden dafür in diesen oberen Lagen weniger Poren gezählt als bei höherem Abstand. Nur bei nicht aufgeheiztem Substrat ergab der kürzeste Flammenabstand den geringsten Füllfaktor  $F_{fi}$ . Fehlende oder geringe Vorheizung des Substrates und große Flammenabstände erzeugten nur einen losen Verbund von Pulverteilchen mit teilweiser Verschmelzung untereinander, der keinerlei mechanische Festigkeiten aufzeigen konnte.

### 5.2.3 Einfluss der Viskosität auf die Schichtbildung

Während durch die unterschiedliche Wärmeeinkopplung aufgrund von Flamspritzparametervariationen die Anzahl der Poren beeinflusst werden konnte, war durch Verwendung von Werk-

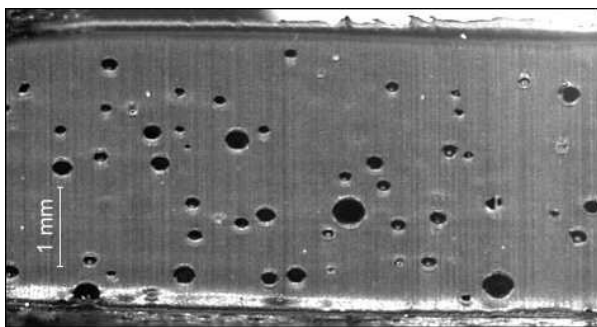


Abb. 5.5a: Querschnitt einer Schicht aus Go-CL 23 CBK (C-AS, 220 °C, 15 min)  
MFR: 2 g/10 min

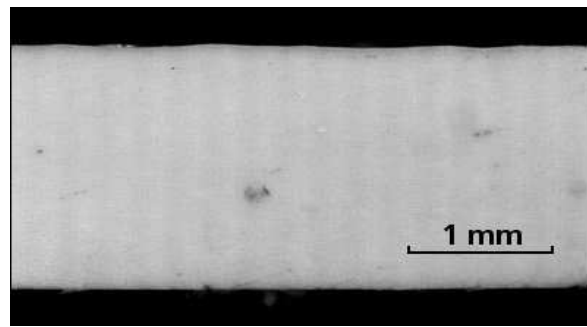


Abb. 5.5b: Querschnitt einer Schicht aus Go-talen 310 (G-AS, 220 °C, 15 min)  
MFR: 42 g/10 min

stoffen mit verschiedenen Materialeigenschaften ebenfalls eine Änderung der Porenanzahl zu erwarten. Hierbei spielte die Viskosität der Polymerschmelze eine entscheidende Rolle. Die Schmelzviskositäten von Polymeren werden über den Schmelzindex (Melt Flow Rate [MFR]) miteinander verglichen. Der Schmelzindex gibt die Menge eines Stoffes in Gramm an, die durch eine Düse mit genormten Abmaßen in zehn Minuten bei einer bestimmten Temperatur unter

einem definierten Gewicht (meistens 2,16 kg bei 190 °C) hindurchläuft (Prüfung nach DIN 53735).

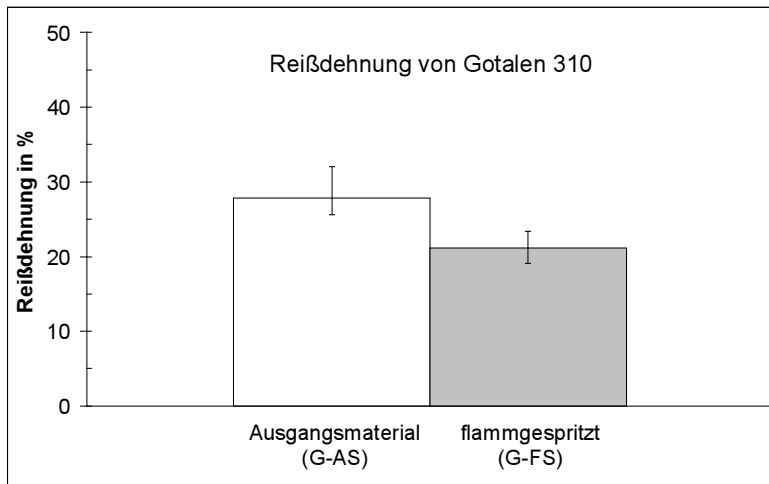


Abb. 5.6: Reißdehnung von Gotalen; gesintertes Pulver (G-AS, 220 °C, 15 min) und flammgespritzte Schicht (Spritzen mit Azetylen / Sauerstoff;  $p_K=4$  bar;  $p_A, p_V=1$  bar)

Zur Prüfung des unterschiedlichen Schmelzverhaltens sind die Pulver des CL23CBK und des Gotalens 310 in einem Wärmeschrank unter gleichen Bedingungen (15 min bei 220 °C) gesintert worden (C-AS, G-AS). Die Abb. 5.5a und 5.5b zeigen die Querschnitte der Schichten, bei denen die stark abweichende Porenrate

sichtbar wird. Die im Vergleich zum CL23CBK geringere Schmelzviskosität von Gotalen, welche durch einen höheren Schmelzindex repräsentiert wird, führte deutlich zu einer Verringerung der Porenanzahl. Durch das Flammgespritzen wurden Schichten hergestellt, welche nahezu porenfrei waren.

Die Eignung des Gotalens für den Einsatz Rohrbeschichtungsmaterial musste dennoch aufgrund des geringen mechanischen Kennwertniveaus ausgeschlossen werden. Die Ausprüfung gesintert (G-AS) und flammgespritzter Proben (G-FS) verdeutlichte, dass die Eigenschaften nach dem Flammgespritzen nur geringfügig voneinander abwichen. Generell bewegten sich die Kennwerte auf niedrigem Niveau, so dass die Anforderungen für Rohrbeschichtungsmaterialien nicht erreicht wurden. In Abb. 5.6 sind die Werte für die Reißdehnung der beiden untersuchten Proben angegeben, die weit unterhalb der erforderlichen 200 % (nach DIN 30670) liegen.

Wenn während des Flammgespritzens eine thermische Schädigung des Spritzmaterials auftritt, dann könnten sich Änderungen des molekularen Aufbaus auf die Schmelzviskosität des Spritzwerkstoffes auswirken. Ein Abbau der Molekülketten würde zu einer Verringerung der Viskosität aufgrund erhöhter Beweglichkeit der kürzeren Kettensegmente führen. Sollten nach der Modellvorstellung jedoch nur geringe oberflächennahe Bereiche der Pulverpartikel thermisch geschädigt sein, so werden keine wesentlichen Änderungen der rheologischen Eigenschaften von Polymeren im schmelzflüssigen Zustand erwartet.

Mit Hilfe der **SCHMELZVISKOSIMETRIE** werden die Viskositäten von Polymerschmelzen ermittelt. Die Schmelze eines thermoplastischen Kunststoffes wird zwischen zwei planparallelen beheizten Platten auf Scherung beansprucht. Unter Aufbringung eines oszillierenden Drehmomentes wird der Verdrehwinkel zwischen den Platten gemessen oder es wird eine Verdrehung der Platten

vorgegeben und das erforderliche Drehmoment bestimmt. Aus den Messwerten werden die Viskositäten der Prüfsubstanzen berechnet.

Während bei einer kontinuierlichen Drehung der Platten gegeneinander eine Scherung des Materials erfolgen würde, verbleibt die Schmelze bei dynamischen Messungen in einem Zustand, bei dem die innere Struktur weitestgehend erhalten bleibt. Der Verdrehwinkel  $\gamma$  zwischen den rotierenden Platten ist dabei sehr klein ( $< 1,8'$  für 0,01 Hz und  $< 0,02'$  für 100 Hz). Bei der oszillierenden Bewegung der Prüfplatten erhält man unter Vorgabe verschiedener Frequenzen Viskositäts- als auch Elastizitätsdaten, die sich aus der zeit- und temperaturabhängigen Reaktion der Substanz auf die Scherbeanspruchung ergeben. Bei geringen Frequenzen weist die Schmelze von PE eher viskose Eigenschaften auf. Mit steigender Oszillationfrequenz verringert sich der viskose Anteil, und die Schmelze verhält sich zunehmend elastisch [44]. Als Maß für das elastische und viskose Verhalten können der Speicher- (Elastizitäts-) modul  $G'$  und der Verlust- (Viskositäts-) modul  $G''$  berechnet werden. Diese Größen repräsentieren die frequenzabhängigen Widerstände der Prüfsubstanz gegen die ihr aufgezwungene Verformung.

Die Bestimmung der Fließfähigkeit von Polymerschmelzen wurde mit einem Rotationsviskosimeter (Rheometer) durchgeführt, mit dem die viskoelastischen Eigenschaften von Fluiden gemessen werden können. Für die Messungen wurde ein Rheometer »Rheostress RS 100« der Firma Haake verwendet.

Die Untersuchungen erfolgten an Proben (Durchmesser: 20 mm, Dicke: 1 mm), welche aus gesinterten Platten von ungespritztem und von flammgespritztem Pulver gestanzt wurden (Proben: C-APr, C-FPPr,  $T=220$  °C,  $t=25$  min). Es wurde bei oszillierender, sinusförmiger Drehung der Prüfplatten, zwischen denen sich das geschmolzene Material befand, die Schmelzviskosität  $|\eta^*|$  bestimmt. Die Deformation erfolgte dabei ebenfalls sinusförmig. Die vorgegebene Schubspannung betrug 10 Pa. Als Prüftemperaturen wurden 150 °C, 200 °C und 250 °C ausgewählt.

Wenn die Viskositätsmessungen unter Sauerstoffatmosphäre verlaufen, dann können durch die Versuchzeiten von 30 min unter den gewählten Temperaturen Schädigungen der Polymere auftreten. Vergleichende Messungen unter Stickstoffspülung sollten klären, ob durch den Sauerstoff bei Messungen unter Luft Beeinflussungen der Messergebnisse durch Schädigungsprozesse auftreten.

Bei allen Versuchen verringerte sich die Viskosität in einem Bereich zwischen 0,02 und 20 Hz mit zunehmender Frequenz. Nur bei 150 °C fällt bei den flammgespritzten Proben (C-FPPr) die Viskosität um bis zu zwei Größenordnungen ab und erhöht sich mit zunehmender Frequenz (Abb. 5.7a und 5.7d). Der Abfall der Viskosität kann auf thermische Schädigungen im Material zurückgeführt werden. Eine Reduzierung des Molekulargewichtes erleichtert die Bewegung der Polymerketten in der Schmelze. Unter Stickstoffspülung lag bei den flammgespritzten Proben eine geringere Streuung der Messwerte vor.

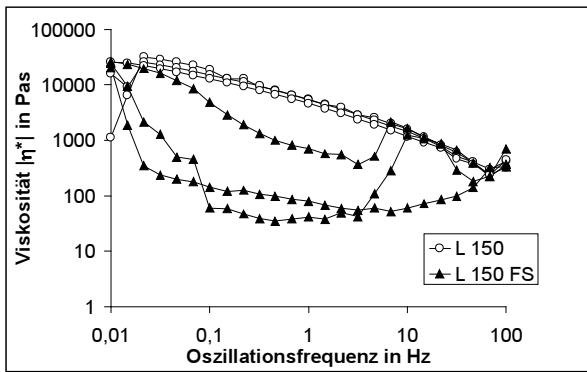


Abb. 5.7a: Viskosität von PE-Schmelzen unter Luft bei 150 °C

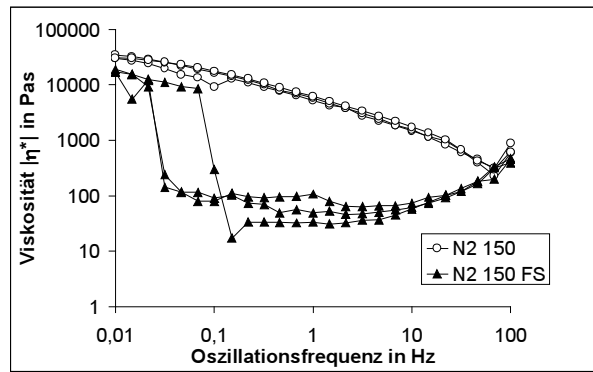


Abb. 5.7d: Viskosität von PE-Schmelzen unter Stickstoff bei 150 °C

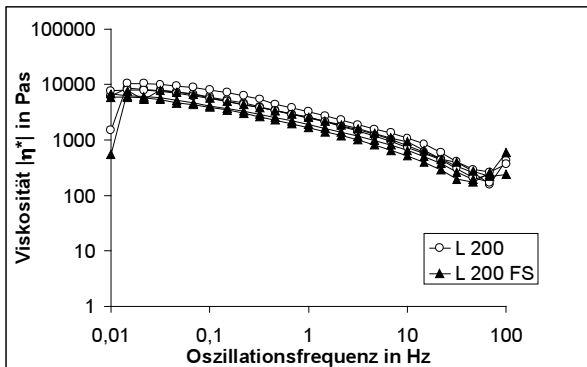


Abb. 5.7b: Viskosität von PE-Schmelzen unter Luft bei 200 °C

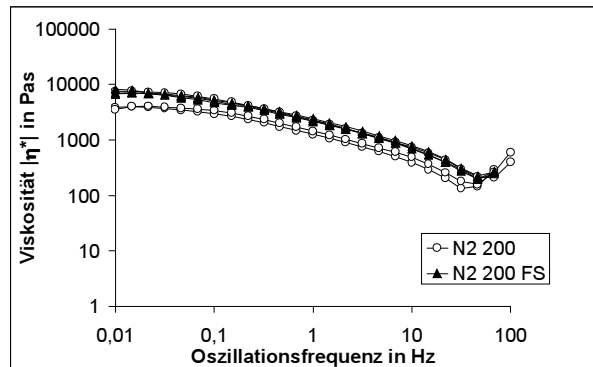


Abb. 5.7e: Viskosität von PE-Schmelzen unter Stickstoff bei 200 °C

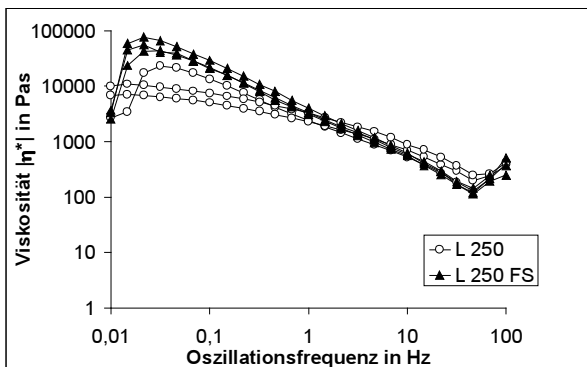


Abb. 5.7c: Viskosität von PE-Schmelzen unter Luft bei 250 °C

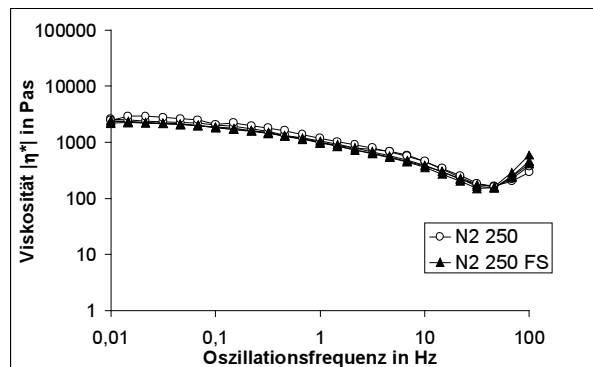


Abb. 5.7f: Viskosität von PE-Schmelzen unter Stickstoff bei 250 °C

Bei 200 °C wurden für die ungespritzten Proben (C-APr) allgemein geringere Viskositäten gemessen. Dies resultiert aus der stärkeren Beweglichkeit der Molekülketten mit zunehmenden Temperaturen. Bei Prüftemperaturen von 250 °C müssten sich dann die geringsten Viskositäten ergeben. Die Messergebnisse belegten jedoch, dass ein erhöhtes Fließen der Schmelze nur unter Stickstoffspülung erreicht wurde. Unter Luft wurden dagegen für die flammgespritzten Proben die höchsten Viskositätswerte im Verlauf der Versuche gemessen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei den hohen Temperaturen unter Sauerstoffeinwirkung weitere thermische Schädigungs-

prozesse erfolgten, welche durch eine zunehmende Langkettenverzweigung Erhöhungen der Schmelzviskosität bewirkten.

Weiterhin zeigte sich, dass bei den flammgespritzten Proben der Verlustmodul  $G''$  über den gesamten Frequenzbereich größere Werte annahm als der Speichermodul  $G'$ . Bei 150 °C wurde dieses Ergebnis am deutlichsten festgestellt. Bei den ungespritzten Proben ergab sich für Frequenzen  $< 1$  Hz eine Vergrößerung von  $G'$  über  $G''$ . Daraus resultierten für die flammgespritzten Werkstoffe aus den niedrigen Speichermodulen deutlich geringere Viskositäten, welche für Materialien mit niedrigeren mittleren Molekulargewichten als die untersuchten Polymere repräsentativ sind.

#### **5.2.4 Einfluss der Korngröße auf die Schichtbildung**

Wenn kleinere Teilchen unter gleichen Bedingungen beim Flammgespritzen eher einer Schädigung unterliegen als Teilchen mit größerem Durchmesser, dann müssten sich auch die Eigenschaften gespritzter Schichten in Abhängigkeit von der Korngröße verändern. Dazu ist das CL23CBK (C-AP) nach drei verschiedenen Kornfraktionen ausgesiebt worden ( $< 250 \mu\text{m}$ , 250 bis 355  $\mu\text{m}$ , 355 bis 500  $\mu\text{m}$ ). Als Flammgespritzsystem ist das DUROPLAST 115 mit folgenden Parametern zum Einsatz gekommen: Brenngasgemisch: Azetylen / Sauerstoff,  $p_K=2,5$  bar,  $p_A=1$  bar,  $p_V=0,5$  bar.

Die Diagramme in den Abb. 5.8a bis 5.8c beinhalten die Ergebnisse der Zugprüfung, die an den Prüfkörpern durchgeführt wurden, welche aus den gesinterten Schichten nach dem Spritzen des ausgesiebten Pulvers (C-FPS) ausgestanzt worden sind. Das Sintern erfolgte bei 220 °C für 25 min.

Die Resultate zeigen, dass mit zunehmender Korngröße auch die Festigkeiten und die Dehnungen zunahm. Gleichzeitig sank der E-Modul. Wenn entsprechend der Modellvorstellung von einer thermisch geschädigten Oberfläche ausgegangen wird, dann ergibt sich durch die größere Oberfläche kleinerer Partikel ein erhöhter Schädigungsanteil in der Schicht, der eine geringere Verschmelzung der Pulverteilchen verursacht und damit einen stärkeren Einfluss auf das mechanische Verhalten ausübt. Zudem unterliegen kleinere Pulverpartikel eher einer Schädigung bzw. enthalten mehr Anteile oxidiertes oder thermisch geschädigter Bereiche als größere Partikel. Die Resultate dieser Zugversuche bestätigen damit das Schädigungsmodell der flammgespritzten Pulverpartikel.

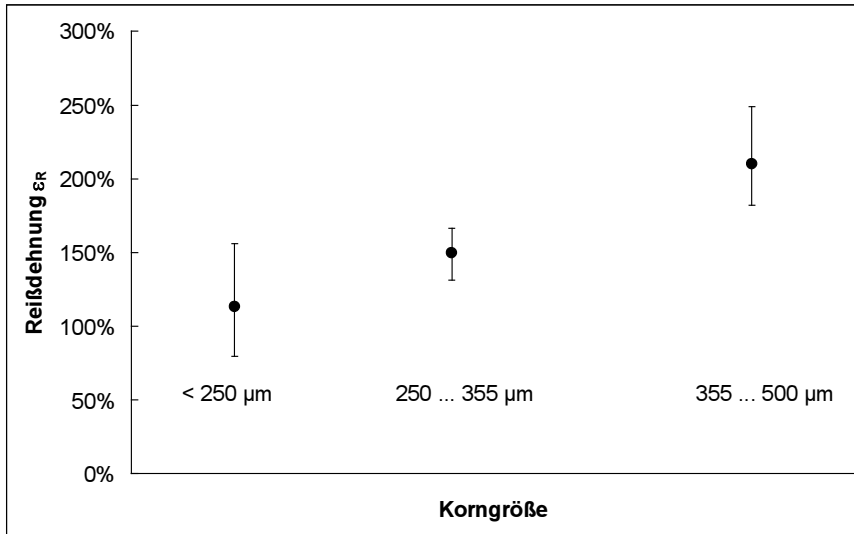


Abb. 5.8a:  
Reißdehnung  $\epsilon_R$  von PE (C-FPS) nach dem Flamm-spritzen verschiedener Kornfraktionen von C-AP

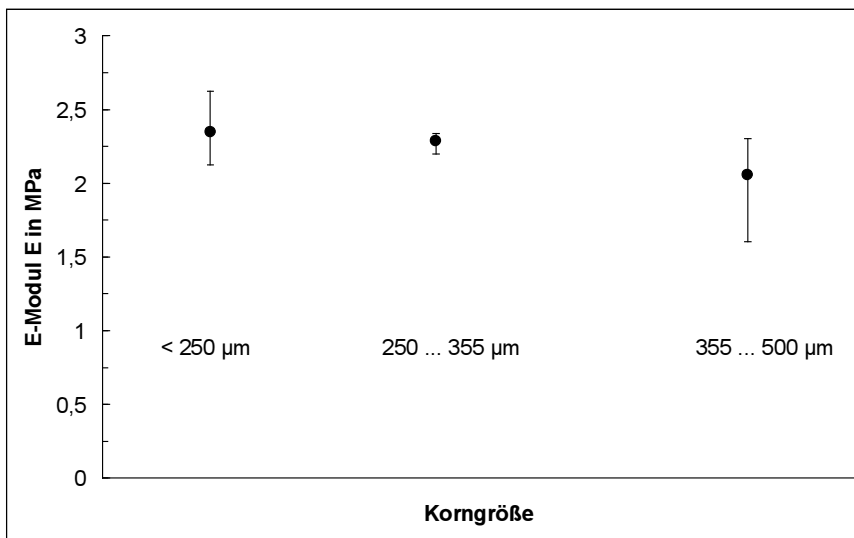


Abb. 5.8b:  
E-Modul E von PE (C-FPS) nach dem Flamm-spritzen verschiedener Kornfraktionen von C-AP

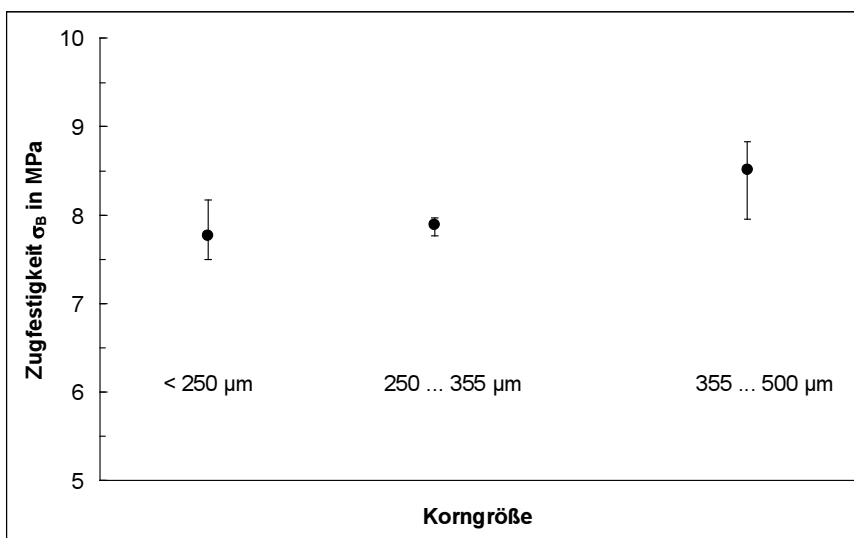


Abb. 5.8c:  
Zugfestigkeit  $\sigma_B$  von PE (C-FPS) nach dem Flamm-spritzen verschiedener Kornfraktionen von C-AP



## 5.2.5 Einfluss erhöhter Stabilisatorkonzentration auf die Schichteigenschaften

Das Spritzpulver CL23CBK, das für die Untersuchungen verwendet wurde, enthält neben Ruß zur Stabilisierung gegen UV-Strahlung einen Stabilisator gegen thermische Schädigungen. Eine Schädigung des Materials während des Flammgespritzens wurde bisher nicht direkt nachgewiesen, ist aber als Ursache für die Verringerung des mechanischen Kennwertniveaus flammgespritzter Schichten angesehen worden. Es wurde angenommen, dass eine Erhöhung der Stabilisatorkonzentration im Spritzmaterial thermischen Schädigungen entgegenwirkt und Änderungen der resultierenden mechanischen Eigenschaften hervorruft.

Stabilisatoren in Polymerwerkstoffen binden Radikale, die an den freien Enden der Molekülketten bei Kettenbruch entstehen. Unter Sauerstoffeinfluss ist keine vollständige Rekombination der Ketten möglich, und die  $O_2$ -Moleküle werden durch die Radikale aufgespalten. Es entstehen wiederum Radikale, die den Bruch weiterer Ketten verursachen. Die Radikale können sich zudem an den Seitengruppen der Molekülketten anlagern, so dass Vernetzungen hervorgerufen werden, die zu Langkettenverzweigungen der Molekülketten führen /51/.

Für die folgenden Untersuchungen ist das Novex V17H als Spritzpulver verwendet worden, welches von der Zusammensetzung dem CL23CBK entspricht, jedoch eine erhöhte Konzentration eines Stabilisators enthält. Die Ermittlung der mechanischen Kennwerte erfolgte an Schichten, die nach dem Flammgespritzen des Pulvers durch Sintern erstellt wurden (N[+S]-FPS; 220 °C, 25 min). Das Flammgespritzen der Pulver wurde mit folgenden Parametern durchgeführt:

FS-System: CASTODYN DS 8000,  $p_k=4$  bar,  $p_A=1$  bar,  $p_V=1$  bar. Vergleichend dazu wurden Probekörper aus Schichten entnommen, die aus dem Ausgangspulver unter gleichen Bedingungen gesintert wurden (N[+S]-AS).

Die Messwerte in den Abbildungen 5.9a-c zeigen die Ergebnisse der Zugprüfung für die Reißdehnung, den E-Modul und die Zugfestigkeit im Vergleich mit den Werten des CL23CBK (C-AS, C-FPS). Bei den gesinterten Ausgangspulvern ergaben sich für die mittlere Reißdehnung bereits deutliche Unterschiede. Während beim C-AS ca. 522 % ermittelt wurden, konnten bei N[+S]-AS für  $\epsilon_R$  nur 391 % gemessen werden. Nach dem Flammgespritzen verringerte sich die Reißdehnung des höher stabilisierten Novex V17H (N[+S]-FPS:  $\epsilon_R=63$  %) und lag sogar unter dem Wert von C-FPS ( $\epsilon_R=109$  %) (Abb. 5.9a).

Für den E-Modul wurde durch den Flammgespritzprozess ein Anstieg ermittelt (Abb. 5.9b). Bei CL23CBK betrug die Differenz zum Ausgangsmaterial ca. 1 MPa, beim Novex V17H 2 MPa. Der Wert des N[+S]-FPS lag mit ca. 0,3 MPa geringfügig über dem Wert des C-FPS.

Bei der Zugfestigkeit können Analogien zum Verlauf der Reißdehnung festgestellt werden (Abb. 5.9c). Die Werte des nicht flammgespritzten Materials N[+S]-AS lagen unterhalb der Zugfestigkeiten von C-AS. Die flammgespritzten Proben (C-FPS und N[+S]-FPS) wiesen annähernd gleiche

Zugfestigkeiten  $\sigma_B$  von ca. 7,5 MPa auf, welche jedoch geringer waren als  $\sigma_B$  der ungespritzten Proben.

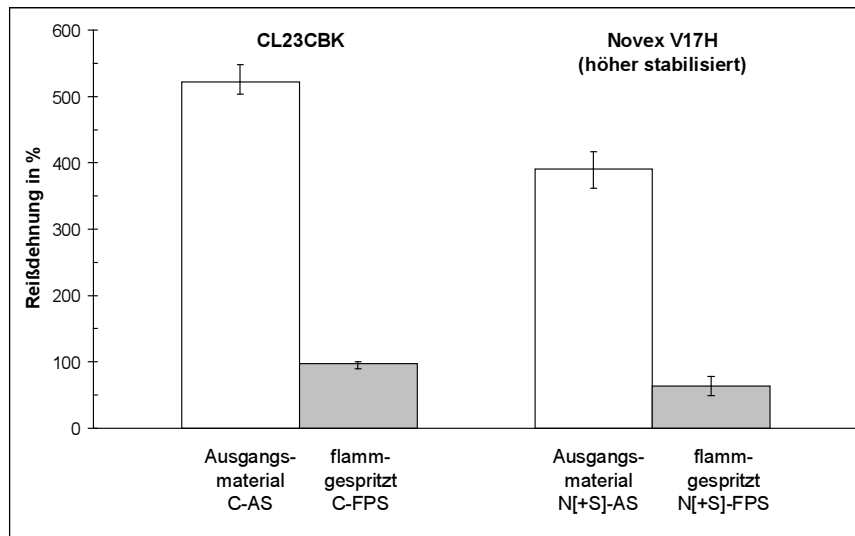


Abb. 5.9a: **Reißdehnung** gesinterter Kunststoffpulver mit verschiedenen Stabilisatorkonzentrationen vor und nach dem Flammgespritzen

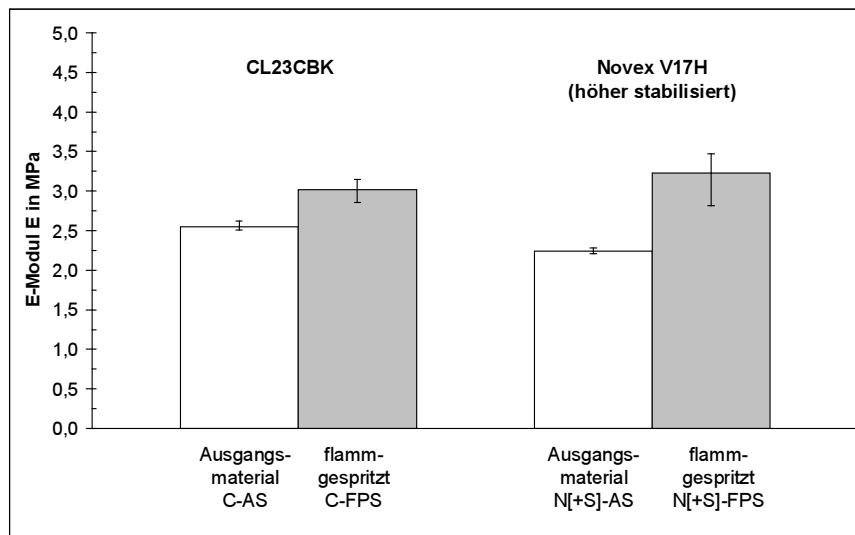


Abb. 5.9b: **E-Modul** gesinterter Kunststoffpulver mit verschiedenen Stabilisatorkonzentrationen vor und nach dem Flammgespritzen

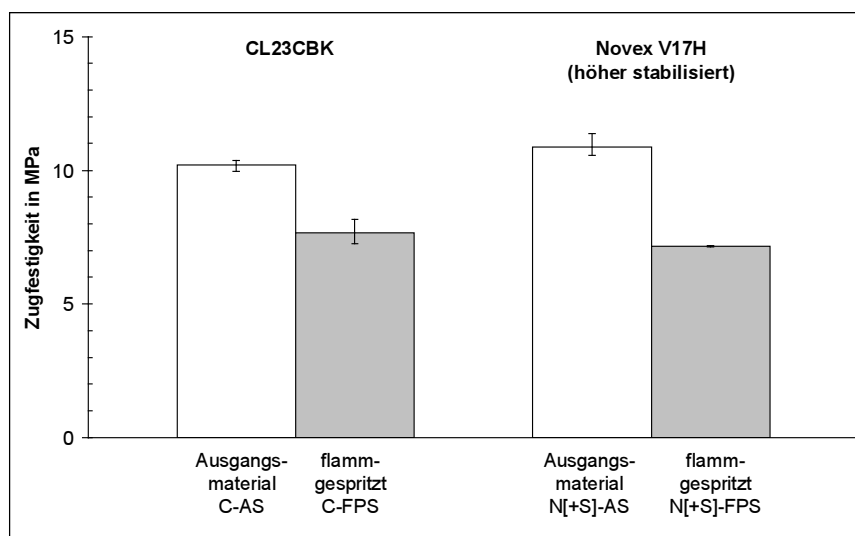


Abb. 5.9c: **Zugfestigkeit** gesinterter Kunststoffpulver mit verschiedenen Stabilisatorkonzentrationen vor und nach dem Flammgespritzen

Der Vergleich zwischen dem CL23CBK und dem Novex V17H verdeutlichte, dass sich durch den erhöhten Stabilisatorzusatz im Novex V17H dennoch eine Absenkung der mechanischen Kennwerte einstellte. Es erfolgte nach dem Flammgespritzen eine Verringerung von Reißdehnung und Zugfestigkeit sowie eine Erhöhung des E-Moduls des Spritzmaterials. Eine Erhöhung der Stabilisatorkonzentration führte in diesem Fall nicht zu den gewünschten Ergebnissen.

Eine mögliche Ursache ergibt sich aus der Verteilung des Stabilisators, der in einem geringen Oberflächenbereich der Pulverteilchen nicht vorhanden ist oder nicht wirksam wird. Bei einer weiteren Erhöhung der Stabilisatorkonzentration könnte sich eine messbare Wirkung des Stabilisators ergeben. Zudem kann durch die sehr kurzen Aufheiz- und Abkühlraten der Pulverteilchen beim Flammgespritzen die Aktivierung des Stabilisators nicht rechtzeitig vor der Radikalbildung erfolgen.

Zur näheren Untersuchung der Stabilisatorwirkung sind kalorimetrische Messungen durchgeführt worden. Als Resultat einer **DYNAMISCHEN WÄRMESTROM-DIFFERENZ-KALORIMETRIE** (Differential Scanning

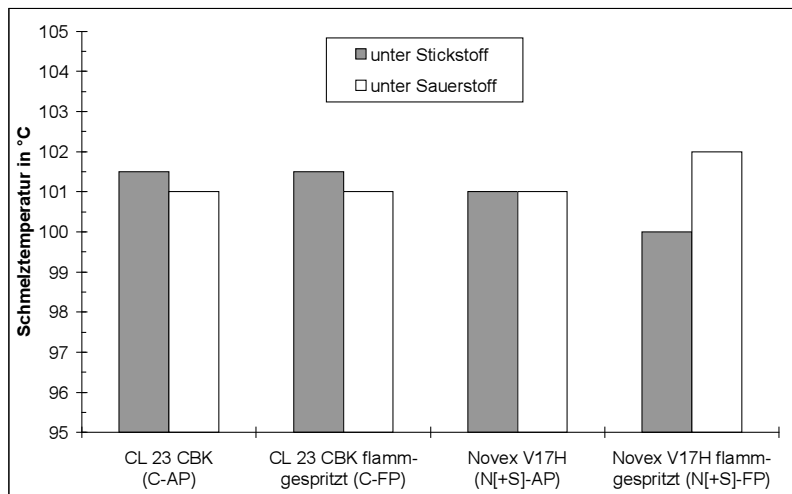


Abb. 5.10a: Schmelztemperaturen von CL23CBK und Novex V17H (mit erhöhter Stabilisatorkonzentration)

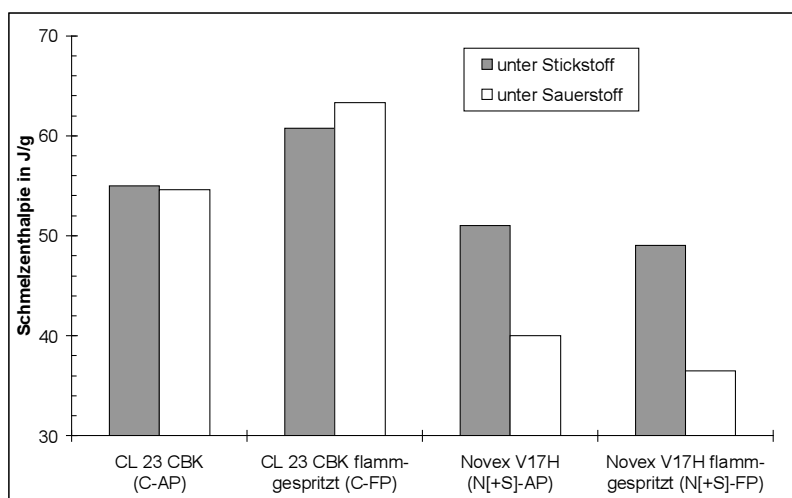


Abb. 5.10b: Schmelzenthalpien von CL23CBK und Novex V17H (mit erhöhter Stabilisatorkonzentration)

Calorimetry, DSC) entsteht ein Thermogramm, das die Differenz der zugeführten Wärmemengen zur Messprobe und einer Vergleichsprobe anzeigt, um bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit beide Proben auf gleicher Temperatur zu halten [41]. Dabei erfolgt eine Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kunststoffen als Funktion der Temperatur. Bei einer DSC-Messung werden endotherme (Glasübergänge, Schmelztemperaturen) oder exotherme Zustandsänderungen (Kristallisation) ermittelt [6, 43]. Für die

durchgeführten Versuche stand ein »DSC7« von Perkin Elmer zur Verfügung.

Die Messungen erfolgten an PE-Proben, die im Ausgangs- (C-AP, N[+S]-AP) als auch im flammgespritzten Zustand (C-FP, N[+S]-FP) vorlagen. Dabei war die zusätzliche thermische Stabilisierung des Novex V17H im Vergleich zum CL23CBK von besonderem Interesse, da Auswirkungen auf die Stabilität unter erhöhten Temperaturen nachweisbar sein müssten.

Während der Messungen wurde die Probenkammer mit Stickstoff gespült, um Reaktionen mit Sauerstoff zu vermeiden. Alternativ dazu sind Messungen unter Sauerstoffspülung durchgeführt worden, um den Abbau der Polymerproben durch Oxidationsprozesse zu starten bzw. zu beschleunigen. Daher erfolgte jeweils eine Messung der Proben unter Stickstoff und unter Sauerstoff.

Aussagekräftige Ergebnisse zur Charakterisierung eines Werkstoffes erhält man, wenn bei jeder Probe zwei Heizläufe durchgeführt werden. Beim ersten Heizlauf werden die Proben einer einheitlichen thermischen Vorbehandlung unterzogen, bei der Prozesse wie z.B. die Kristallitbildung unter gleichen Bedingungen erfolgen. Da aber bei den verwendeten Proben besonders die Einflüsse des Flammgespritzens auf die Struktur untersucht werden sollten, sind zum Vergleich nur die ersten Heizläufe berücksichtigt worden.

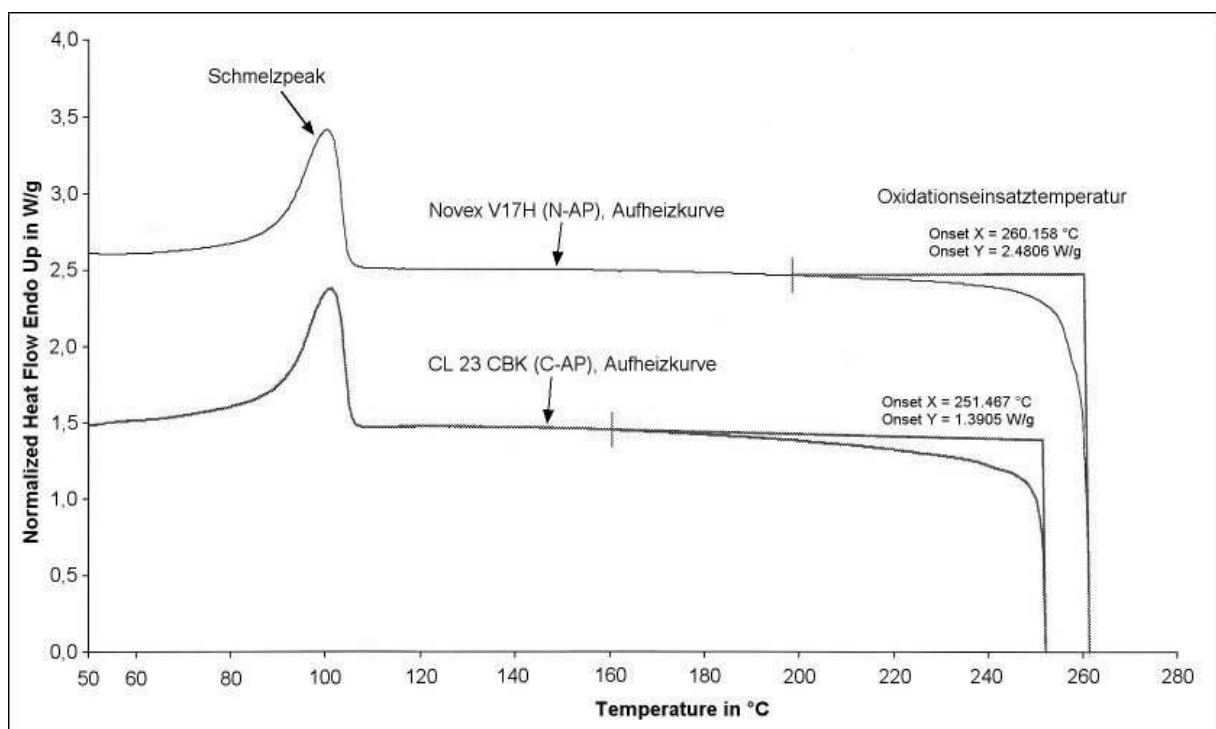


Abb. 5.11: Aufheizkurven von CL23CBK (C-AP) und Novex V17H (N[+S]-AP) unter Sauerstoffspülung

Die Ergebnisse in Abb. 5.10a zeigen die ermittelten Schmelztemperaturen der verschiedenen Proben unter Stickstoff- und Sauerstoffeinfluss. Dabei wird verdeutlicht, dass sich die Werte für CL23CBK durch das Flammgespritzens nicht änderten, wobei unter Stickstoff nur geringfügig höhe-

re Temperaturen ( $T_s=101,5\text{ °C}$ ) ermittelt wurden als unter Sauerstoff ( $T_s=101\text{ °C}$ ). Diese Abweichungen waren jedoch zu gering, um daraus Änderungen der kristallinen Struktur abzuleiten.

Beim Vergleich der für die Phasenübergänge erforderlichen Schmelzenthalpien zeigte sich, dass beim CL23CBK nach dem Flammspritzen mehr Energie benötigt wurde, um den Werkstoff in Schmelze zu bringen (Abb. 5.10b). Möglicherweise wies das Material eine erhöhte Kristallinität auf, die sich bei kürzeren Kettensegmenten ausbilden kann. Unter Sauerstoff ergab sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial eine höhere Enthalpiedifferenz ( $\Delta H=8,7\text{ J/g}$ ) als unter Stickstoff ( $\Delta H=5,8\text{ J/g}$ ). Die Unterschiede zwischen den einzelnen Werten fielen jedoch gering aus.

Beim Novex V17H war eine niedrigere Schmelzenthalpie im Vergleich zum CL23CBK erforderlich. Nach dem Flammspritzen dieses Materials war eine deutliche Absenkung von  $\Delta H$  im Vergleich zum ungespritzten Ausgangsmaterial zu beobachten.

Während unter Stickstoff ein Aufheizen von Polyethylen bis über den theoretisch festgelegten Zersetzungsbereich möglich war, fanden bei der Spülung mit Sauerstoff bereits um  $250\text{ °C}$  Zer-

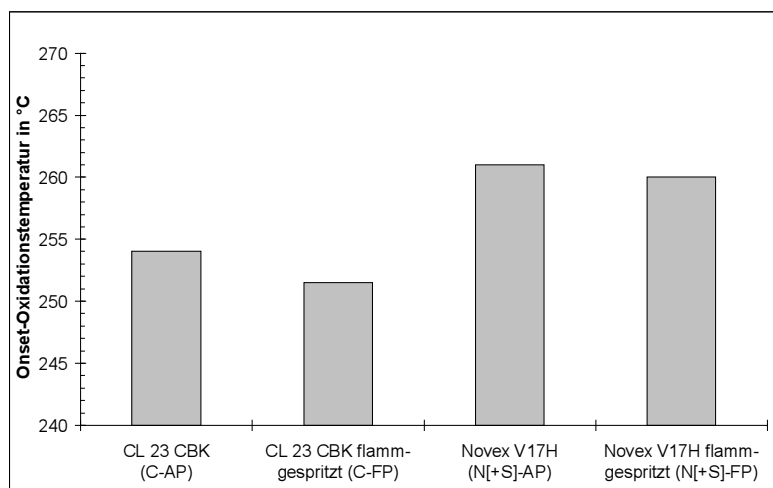


Abb. 5.12a: Onset-Oxidationstemperatur von CL23CBK und Novex V17H unter Sauerstoff

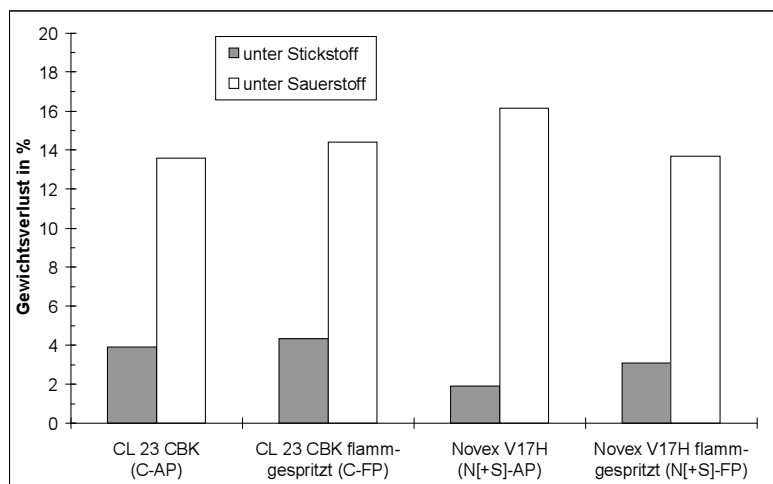


Abb. 5.12b: Gewichtsverlust durch thermische Beanspruchung von CL23CBK und Novex V17H

setzungsprozesse statt (Abb. 5.11). Dieser als Onset-Oxidationstemperatur bezeichnete Punkt ist für die untersuchten Proben in Abb. 5.12a dargestellt. Dabei erfolgte die Zersetzung des Novex V17H (N[+S]-AP, N[+S]-FP) im Vergleich zum CL23CBK (C-AP, C-FP) bei höheren Temperaturen ( $\Delta T=7\text{ K}$  und für die flammgespritzten Proben  $\Delta T=9\text{ K}$ ). Der Einfluss des Stabilisators kam dabei deutlich zur Geltung. Bei den flammgespritzten Materialien fand eine thermische Degradation bei geringeren Temperaturen statt als bei den entsprechenden Ausgangsmaterialien. Eine Vorschädigung durch den Spritzprozess

konnte damit nicht ausgeschlossen werden.

Zur Vertiefung der Untersuchungen wurden gravimetrische Bestimmungen durch Auswiegen der Proben vor und nach der Messung durchgeführt. Eine Abnahme des Gewichtes ergibt sich aus der Verflüchtigung von gasförmigen Bestandteilen nach Oxidationsreaktionen.

Die Ergebnisse dieser Methode sind in Abb. 5.12b dargestellt. Während der Masseverlust beim CL23CBK zwischen C-AP und C-FP unter Stickstoff ca. 4 % betrug, lag der Masseverlust beim Novex V17H zwischen N[+S]-AP und N[+S]-FP unter gleichen Bedingungen bei 2 bzw. 3 %. Der Stabilisator reduzierte damit geringfügig den Verlust der Masse bei oxidativen Prozessen. Bei der gravimetrischen Messung war der Unterschied zwischen Stickstoff- und Sauerstoffspülung des Probenraumes am deutlichsten. Dabei konnte unter Sauerstoffeinfluss bei allen Proben etwa der gleiche Massenverlust ermittelt werden (ca. 14 %). Ein signifikanter Unterschied zwischen den untersuchten Materialien war jedoch nicht zu erkennen.

Durch die thermische Analyse mit dem DSC konnte der Einfluss der höheren Stabilisatorkonzentration im Novex V17H auf die Beständigkeit gegenüber Oxidation in geringem Umfang nachgewiesen werden. Unterschiede im Vergleich zum CL23CBK ergaben sich nur bei der Gegenüberstellung der Schmelzenthalpien und der Oxidationstemperaturen.

### **5.3 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Porengehalt**

Durch eine erhöhte Wärmeeinkopplung in die Pulverteilchen bzw. in die gespritzte Schicht wird die Anzahl der Poren deutlich verringert. Wenn keine thermische Schädigung des Spritzmaterials erfolgt ist, dann ergibt sich die Frage, bei welchem Porengehalt die Eigenschaften der Spritzschichten an das hohe mechanische Kennwertniveau porenfreier Schichten heranreichen.

Für die Korrosionsschutzeigenschaften sind Beeinträchtigungen durch eingeschlossene Poren zu vernachlässigen, da es sich meist um eine geschlossene Porosität handelt, bei der keine inneren Kanäle und dadurch keine offenen Verbindungen zwischen den Oberflächen und Grenzflächen einer Spritz- bzw. Sinterschicht gebildet werden /48/. Eine Verringerung oder sogar Vermeidung der Porenbildung ist dennoch anzustreben, um die Festigkeit der Schicht zu erhöhen.

Zur Prüfung der Abhängigkeit mechanischer Eigenschaften vom Porengehalt wurden Sinterversuche durchgeführt, bei denen Schichten mit verschiedenen Porositäten erstellt worden sind (C-AS). Die Porengehalte ließen sich durch unterschiedliche Sinterzeiten einstellen. Das Pulver wurde in einem Wärmeschrank bei 220 °C verschmolzen. Zur Variation der Porendichte wurden folgende Sinterzeiten festgelegt: 10, 15, 20 und 25 Minuten. Im Vergleich dazu wurde ein flammgespritztes Pulver unter gleichen Bedingungen zu Schichten aufgeschmolzen (C-FPS). Der Spritzvorgang erfolgte mit dem System CASTODYN DS 8000 unter Verwendung von Azetylen als Brenngas. Für die Systemdrücke wurden folgende Werte gewählt:  $p_K=4$  bar,  $p_A=1$  bar,  $p_V=1$  bar.

Der arithmetische Mittenrauhwert  $R_a$  von flammgespritzten und aus flammgespritzten Pulvern gesinterten Proben kann bis zu 1 mm betragen. Bei einer mittleren Schichtdicke von 3 mm ergibt sich dadurch ein Fehler, der zu einer großen Streuung der Messwerte führte. Zur Verringerung dieses Fehlers wurde bei allen Sinterversuchen vor dem Einbringen des zu sinternden Pulvers in den Wärmeschrank ein Blech auf die Pulverschicht aufgelegt, wodurch beim Sintern die Oberflächen der Schichten durch den geringen Druck geglättet werden konnten. Da eine Scherung der Schmelze durch zu hohen Druck auf die übrige Schicht ausgeschlossen werden konnte, war eine Beeinflussung der in der Schicht eingeschlossenen Poren zu vernachlässigen.

Mit zunehmender Sinterzeit ergab sich eine Abnahme der eingeschlossenen Fehlstellen (Abb. 5.13a), deren Anzahl durch den Porenflächenfüllfaktor  $F_{ff}$  angegeben wird. Sinterzeiten unter 10 min erzeugten meist einen Verbund aus angeschmolzenen Teilchen, was als geschlossene Schicht nicht berücksichtigt werden konnte. Bei einer Auslagerung von Vergleichsproben über mehrere Stunden konnte eine weitere Verringerung des Porenanteils, aber keine vollständige Porenfreiheit erreicht werden. Eine Einstellung verschiedener Porengehalte kann auch bei konstanten Sinterzeiten über unterschiedliche Temperaturen erfolgen (Beispiel in Abb. 5.3). Bei Auslagerung mit zunehmender Zeit bei erhöhter Temperatur werden jedoch Schädigungsprozesse eingeleitet, die eine thermische Zersetzung und molekularen Abbau zur Folge haben können.

Bei Betrachtung des Porengehaltes ergaben sich für kurze Sinterzeiten bei dem gesinterten Ausgangspulver (C-AS) höhere Werte für den Porenflächenfüllfaktor  $F_{ff}$  als beim C-FPS. Mit zunehmender Sinterzeit glichen sich die Porengehalte beider Materialien an, wobei ein relativ geringer Wert bestehen blieb ( $F_{ff}=0,05$ ). Für längere Sinterzeiten könnte angenommen werden, dass hohe mechanische Kennwerte erreicht werden und dass aufgrund der gleichen ermittelten Füllfaktoren keine Unterschiede zwischen den flammgespritzten und den gesinterten Pulvern bestehen.

Für die mechanischen Eigenschaften waren Abhängigkeiten von der Sinterzeit und damit von  $F_{ff}$  festzustellen. Bei der Reißdehnung  $\epsilon_R$  zeigten sich die deutlichsten Änderungen zwischen den verschiedenen Porengehalten als auch zwischen C-FPS und C-AS (Abb. 5.13b). Während bei Sinterzeiten von 10 min nur eine sehr geringe Dehnung bis zum Riss der Probe ermittelt wurde, nahm die Reißdehnung mit zunehmender Sinterzeit zu. Bei den gesinterten Proben war zwar ein anfänglicher deutlicher Anstieg der Reißdehnung zu verzeichnen, aus der sich aber keine höhere Reißdehnung bei längerer Sinterzeit ergab. Bei den flammgespritzten Proben zeigte sich, dass erst nach längerer Sinterzeit eine deutliche Zunahme der Reißdehnung erfolgte.

Für den E-Modul  $E$  war ebenso eine Abhängigkeit von der Sinterzeit festzustellen (Abb. 5.13c), wobei sich der E-Modul mit zunehmender Aufschmelzung erhöhte. Dabei wurden für die flammgespritzten Proben (C-FPS) bis zu 10 % höhere Werte ermittelt als für das ungespritzte Material (C-AS). Mit zunehmender Sinterzeit verringerte sich die Differenz zwischen den verschiedenen Proben.

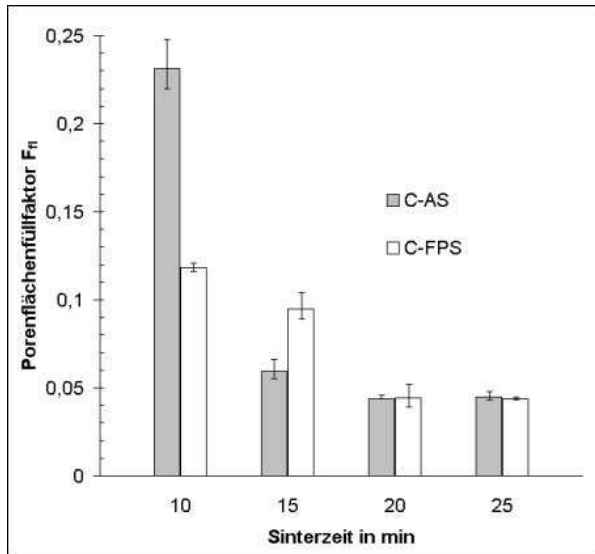


Abb. 5.13a: Abhängigkeit des Porenflächenfüllfaktors  $F_{fi}$  von der Sinterzeit für gesinterte (C-AS) und flammgespritzte (C-FPS) Pulver

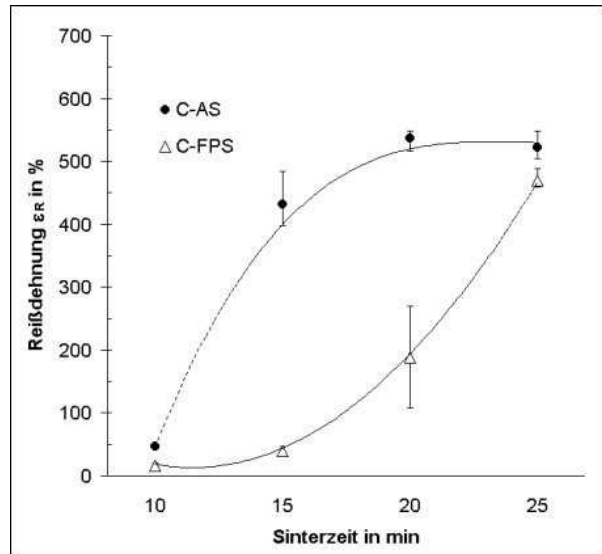


Abb. 5.13b: Abhängigkeit der Reißdehnung  $\epsilon_R$  von der Sinterzeit für gesinterte (C-AS) und flammgespritzte (C-FPS) Pulver

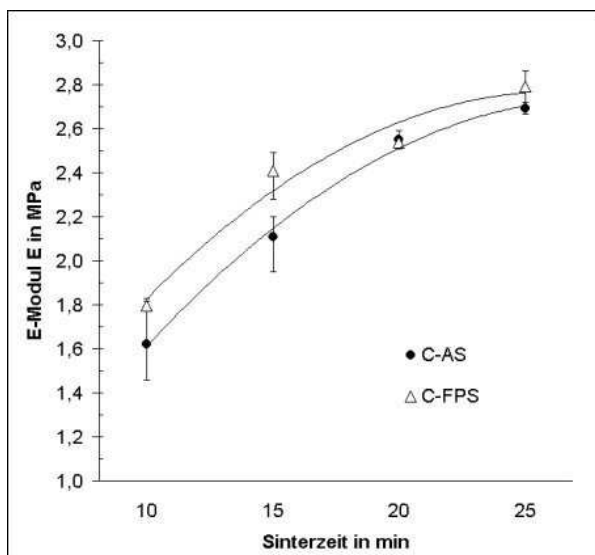


Abb. 5.13c: Abhängigkeit des E-Moduls E von der Sinterzeit für gesinterte (C-AS) und flammgespritzte (C-FPS) Pulver

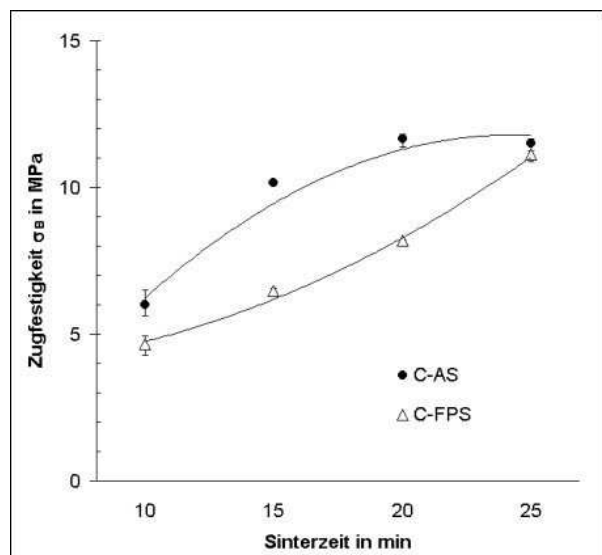


Abb. 5.13d: Abhängigkeit der Zugfestigkeit  $\sigma_B$  von der Sinterzeit für gesinterte (C-AS) und flammgespritzte (C-FPS) Pulver

Bei Betrachtung der Zugfestigkeiten  $\sigma_B$  ergaben sich bei den nicht flammgespritzten Proben (C-AS) bis über 50% höhere Werte gegenüber dem flammgespritzten C-FPS. Mit zunehmender Sinterzeit erhöhten sich die Werte für  $\sigma_B$ , so dass nach 25 min Sintern eine Verdopplung der Ausgangswerte bei allen Proben festzustellen war. Nach 25 min war zudem nur noch eine geringe Differenz zwischen den Zugfestigkeiten von C-AS und C-FPS vorhanden.

Aus den Untersuchungen ergab sich, dass eine längere Sinterzeit die mechanischen Kennwerte wie Reißdehnung, E-Modul und Zugfestigkeit deutlich erhöhte. Da die Schichtbildung während des Sinterprozesses durch die Aufschmelzung von Pulverteilchen bestimmt wurde, war die Erhö-



hung des Kennwertniveaus auf die zunehmende Verschmelzung der Teilchen zurückzuführen. Der geringere Porengehalt der flammgespritzten Proben (C-FS) bei geringen Sinterzeiten ergab sich möglicherweise aus der Anschmelzung der Pulverteilchen während des Flammgespritzens in der Flamme, wodurch die Rauigkeit der Partikeloberflächen verringert wurde. Höhere mechanische Kennwerte ergaben sich aus dem geringeren Porengehalt jedoch nicht. Mit zunehmender Sinterzeit hob sich dieser Effekt im Vergleich zu dem gesinterten Material (C-AS) auf.

Das allgemein geringere Niveau der mechanischen Kennwerte von flammgespritzten Proben ist erklärbar, wenn das aufgestellte Modell von der Schädigung der Partikeloberflächen verwendet wird. Erfolgt eine Schädigung der oberflächennahen Bereiche von Pulverteilchen in der Flamme, so wird eine stoffschlüssige Verbindung der Teilchen untereinander behindert. Trotz gleicher Porengehalte verhalten sich die Schichten unterschiedlich in bezug auf äußere Zugbeanspruchung. Erst bei Sinterzeiten ab 20 min werden diese oberflächennahen Bereiche wahrscheinlich durch ein zunehmendes Fließen der Schmelze aufgebrochen, so dass die ungeschädigten Anteile der Pulverpartikel miteinander verschmolzen werden und die Eigenschaften der Schicht beeinflussen.

Wenn die oberflächennahen Schichten von flammgespritzten Pulverteilchen thermisch geschädigt wurden und die Kernbereiche in ungeschädigtem Zustand vorliegen, dann müsste durch eine Scherung der Schmelze ein Aufbrechen der geschädigten Anteile erfolgen. Ungeschädigte Bereiche würden miteinander verschmelzen, wodurch das mechanische Kennwertniveau der gespritzten Schichten angehoben wird. Eine Scherung der Schmelze kann durch hohe Drücke erreicht werden. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes wurden Platten aus CL23CBK-Pulvern im Ausgangszustand (C-AP) und nach dem Flammgespritzen (C-FP) gepresst. Bei einem Pressdruck von 150 bar und einer Temperatur von 200 °C wurden nach 5 min Presszeit porenfreie Platten hergestellt (C-APr, C-FPPr). Nach dem Ausstanzen von Prüfkörpern aus den Platten wurden Zugversuche durchgeführt.

Die Ergebnisse in den Abb. 5.14 zeigen, dass sich zwischen gesinterten und gepressten Platten aus dem Ausgangsmaterial (C-AS, C-APr) keine Änderungen der mechanischen Kennwerte ergeben haben. Es kann davon ausgegangen werden, dass unabhängig von der Verarbeitung des ungespritzten Ausgangsmaterials gleiche Eigenschaften erreicht werden.

Beim Vergleich der flammgespritzten Pulver wurden dagegen deutliche Unterschiede festgestellt. Während die gesinterten Proben (C-FPS) geringere Werte für die Reißdehnung ( $\epsilon_R = 110$  %) und die Zugfestigkeit ( $\sigma_B = 7,5$  MPa) aufwiesen, erreichten die gepressten Schichten aus dem flammgespritzten Pulver (C-FPPr) ein Niveau ( $\epsilon_R = 447$  %,  $\sigma_B = 14$  MPa), das dem der ungespritzten Materialien entsprach. Für den Elastizitätsmodul wurden bei gepressten Materialien nahezu gleiche Werte für flammgespritzte und ungespritzte Proben ermittelt ( $E = 2,6$  MPa). Damit erga-

ben sich ca. 20 % geringere Werte als bei flammgespritzten und anschließend gesinterten Prüfkörpern.

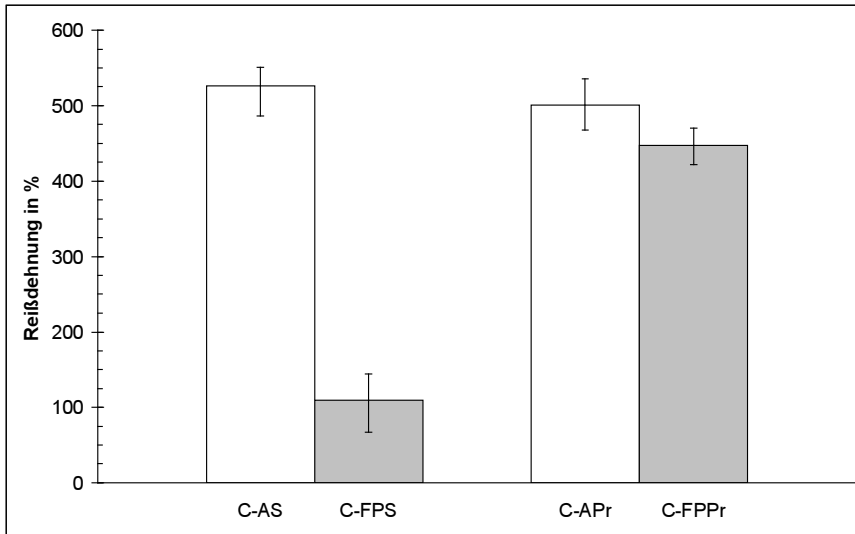


Abb. 5.14a:  
**Reißdehnung** gesintert  
ter und gepresster Platt-  
ten aus flammgespritz-  
ten und ungespritzten  
Kunststoffpulvern

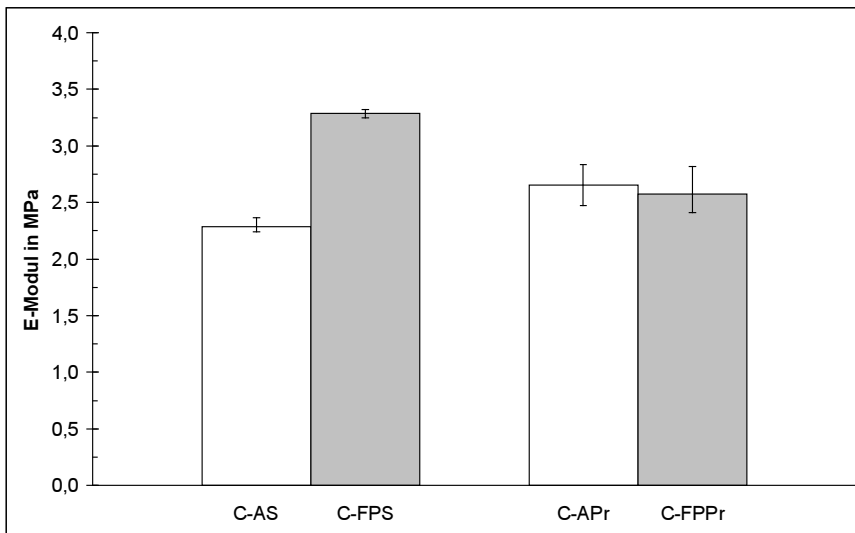


Abb. 5.14b:  
**E-Modul** gesintert  
ter und gepresster Platten  
aus flammgespritzten  
und ungespritzten  
Kunststoffpulvern

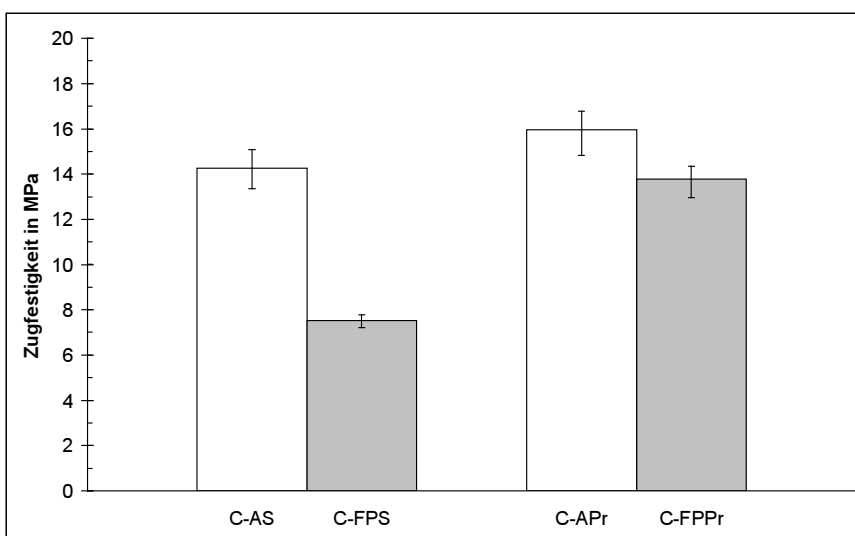


Abb. 5.14c:  
**Zugfestigkeit** gesintert  
ter und gepresster Platt-  
ten aus flammgespritz-  
ten und ungespritzten  
Kunststoffpulvern

Zusammenfassend ergab sich zur Bestätigung der Modellvorstellung die Aussage, dass thermisch geschädigte Anteile an der Oberfläche der Pulverteilchen durch den Pressdruck durchbrochen wurden, was zu einer Angleichung der mechanischen Kennwerte an das Niveau der Ausgangsmaterialien führte. Die geschädigten Anteile wurden in dem ungeschädigten Material eingelagert und beeinflussten die Eigenschaften der Schicht nur in geringem Umfang.

#### **5.4 Chemische Beständigkeit flammgespritzter Proben**

Durch die Einwirkung von Wärme und Sauerstoff auf einen Kunststoff können dessen Eigenschaften wesentlich beeinflusst werden. Die nachteiligen Änderungen der Eigenschaften eines polymeren Werkstoffes oder Bauteiles in einer langdauernden Anwendung werden als Alterung bezeichnet. Die Eigenschaftsänderungen können bereits bei Raumtemperaturen auftreten. Weitere alterungsbestimmende Faktoren sind Luftfeuchtigkeit, Wasser, Chemikalien, Rauchgas, Staubablagerungen, Öle, Fette, mechanische und elektrische Spannungen, kurzwellige Anteile der Sonnenstrahlen oder künstlicher Lichtquellen, ionisierende Strahlung und biologische Einwirkungen /43/.

Für das Versagen von Polymeren durch Alterung können zudem Ursachen wie unvollständige Polymerisationsreaktionen, Eigenspannungen oder auch Unverträglichkeit von Additiven und Zusatzstoffen mit dem Grundmaterial verantwortlich sein /2, 21/.

Die als chemische Alterung bezeichnete Änderung eines Werkstoffes wird durch den Kontakt mit Chemikalien, v.a. mit Löse- und Reinigungsmitteln, ausgelöst. Dabei ist eine "korrodierende" Wirkung durch den chemischen Angriff auf Molekülverbindungen oder Einlagerung der Lösungsmittel in das Material zu beobachten (Quellung).

Auch bei der Bewitterung treten chemische Reaktionen auf. Hierzu zählen besonders der Einfluss elektromagnetischer Strahlung (Licht-, UV-,  $\gamma$ -Strahlung) und die Oxidationswirkung von Sauerstoff ( $O_2$ ) und Ozon ( $O_3$ ), wobei Polymere schon bei Raumtemperatur mit diesen Gasen reagieren können /43/. Mit zunehmender Verzweigung steigt die Oxidationsempfindlichkeit. So verlaufen Oxidationsreaktionen bei einfachen Ketten ohne Verzweigungen langsamer als bei Ketten mit funktionellen Gruppen. Die Reaktionen unter Ozoneinfluss verlaufen mit höheren Geschwindigkeiten, wobei die Lichteinwirkung beschleunigend wirkt. Eine Beschleunigung der Alterungsprozesse bei Bewitterung erfolgt auch durch erhöhte Temperaturen.

Allgemein kommt es zum Abbau der Molekülmasse durch Aufspaltung von Bindungen und somit zu einer Absenkung der mechanischen Eigenschaften. Dabei werden durch oxidativen Abbau freie Radikale gebildet, die bei der Reaktion mit dem Luftsauerstoff weitere Radikale freisetzen. Es entsteht eine Kettenreaktion, die zum Abbau der Polymere führt /36, 51/. Weiterhin werden Vernetzungen von Kettensegmenten verursacht, die eine deutliche Versprödung des

Kunststoffes bewirken. So nimmt z.B. die Reißdehnung nach Belichtungs-, Bewitterungs- und Warmlagerungsversuchen bei teilkristallinen Polymeren ab /43/.

Selbst die chemisch beständigen Polyolefine können durch Sauerstoff, Wasserdampf oder Metall-Ionen angegriffen werden. Einflüsse durch Witterungsbedingungen verursachen zuerst Glanz- und Farbänderungen, führen im weiteren Verlauf aber zu Verschlechterungen vor allem der mechanischen, aber auch der elektrischen Eigenschaften.

Eine Stabilisierung der Materialien zur Beständigkeit gegenüber chemischer Alterung ist durch Modifizierung des Grundwerkstoffes über Zugabe von Antioxidantien zu erreichen. Solche Zusätze reagieren mit den freien Radikalen und binden diese /36/.

Während Alterungsprozesse über längere Zeiträume eine Schädigung in einem polymeren Werkstoff hervorrufen, können beim Flammgespritzen durch erhöhte Prozesstemperaturen beschleunigte Schädigungsprozesse erfolgen. Da die Schädigungen in flammgespritzten Schichten nur an den Grenzflächen zwischen den verschmolzenen Pulverteilchen auftreten dürften, ist besonders in diesen Bereichen mit einer geringeren Beständigkeit gegenüber chemischen und witterungsbedingten Einflüssen zu rechnen. Die **BESTIMMUNG DER SPANNUNGRISSEBESTÄNDIGKEIT** nach DIN EN 60811 ermöglicht die Ermittlung der Beständigkeit gegen diese äußeren Einflüsse. Die Spannungsrissebeständigkeit eines Polymerwerkstoffes hängt im wesentlichen von der thermischen Vorgeschichte der Probe und den Umgebungsbedingungen ab /2/.

Zur Ermittlung der Beständigkeit werden Kunststoffproben mit definierten Abmaßen nach mehrfacher Temperierung mit einer Kerbe versehen und unter Aufbringen einer Biegespannung in eine oberflächenaktive Flüssigkeit getaucht. Für den gesamten Versuch ist eine Expositionszeit von 48 h vorzusehen. Die Prüfung gilt als bestanden, wenn während und nach Abschluss des Experimentes eine visuelle Kontrolle keine Ausbreitung von Rissen von der indizierten Kerbe aus aufzeigt.

Die Temperierung erfolgt schrittweise, wobei zuerst eine 3 mm dicke Prüfplatte des zu untersuchenden Materials von 145 °C auf 30 °C (mit 5 °C/h) abgekühlt wird. Anschließend werden die Probekörper (38 x 13 mm) herausgeschnitten und für 16 h bei 70 °C gelagert. Erst dann erfolgt das Einbringen einer 19 mm langen Kerbe mittig in Längsrichtung der Probe. Nach dem Biegen der Proben und der Arretierung in einer speziellen Halterung werden die Prüfkörper der auf 50 °C vorgeheizten Prüfflüssigkeit zugeführt und auf dieser Temperatur bis zum Ende der Prüfzeit oder Abbruch durch vorzeitiges Versagen gehalten.

Zur Prüfung sind aus dem CL23CBK (C-AS, C-FPS) als auch aus dem Novex V17H mit erhöhter Stabilisatorkonzentration (N[+S]-AS, N[+S]-FPS) Prüfkörper hergestellt worden. Während der festgelegten Expositionszeit von 48 h wurde beobachtet, ob und wann ein Versagen durch Rissbildung und fortschreitende Rissausbreitung erfolgt. Bereits während der Prüfung an diesen Materialien wurde festgestellt, dass nach 48 h ein vollständiger Ausfall aller Proben durch Bruch

erfolgte. Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Proben konnte nur durch die Beobachtung der Rissbildung über den gesamten Prüfzeitraum angestellt werden.

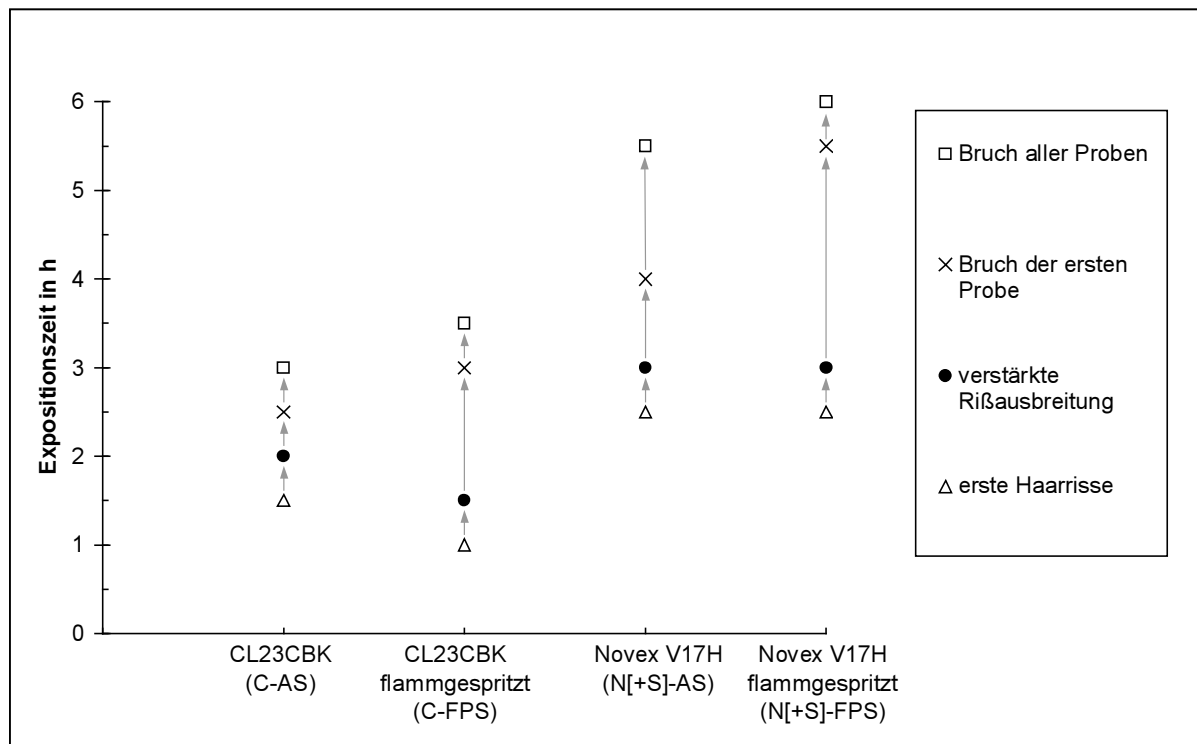


Abb. 5.15: Auswertung der Spannungsrisssprüfung an verschiedenen Kunststoffproben

Die Sichtprüfung in Abständen von jeweils 30 min zeigte, dass der erhöhte Stabilisatoranteil im Novex V17H einen geringen Einfluss auf die Spannungsrisssbeständigkeit ausübte (Abb. 5.15). Die Bildung von Haarrissen an der Oberfläche erfolgte später im Vergleich zum CL23CBK. Zudem fand eine verzögerte Rissausbreitung statt, die erst später bezogen auf das erste Auftreten von Rissen zum Versagen einzelner als auch der Gesamtheit der Proben führte.

Beim Vergleich zwischen flammgespritzten Proben und Ausgangsmaterial zeigten sich keine deutlichen Unterschiede. Die Rissbildung erfolgte zu annähernd gleichen Zeiten. Nur das endgültige Versagen wurde für die flammgespritzten Proben später beobachtet als für die nicht flammgespritzten Materialien. Dennoch gilt für alle Prüfkörper, dass keine normgerechte Beständigkeit gegen Spannungsrisssbildung für die vorgegebene Versuchsdauer erreicht wurde.

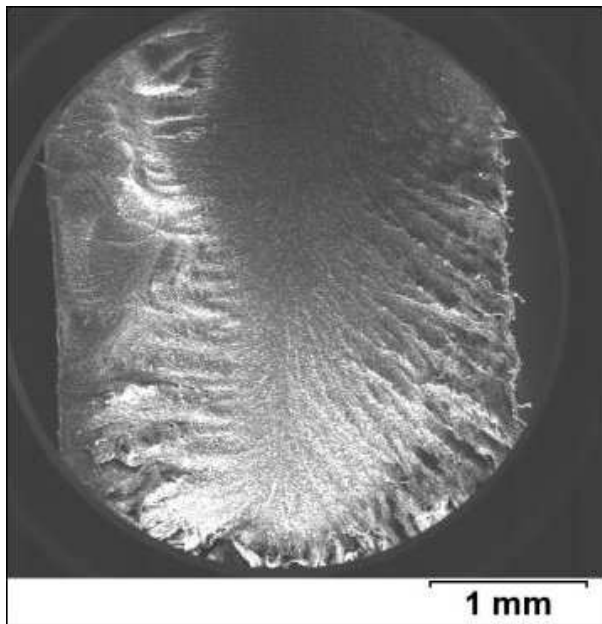


Abb. 5.16a: Bruchfläche von gesintertem CL23CBK-Pulver nach Spannungsrissprüfung (REM-Aufnahme)

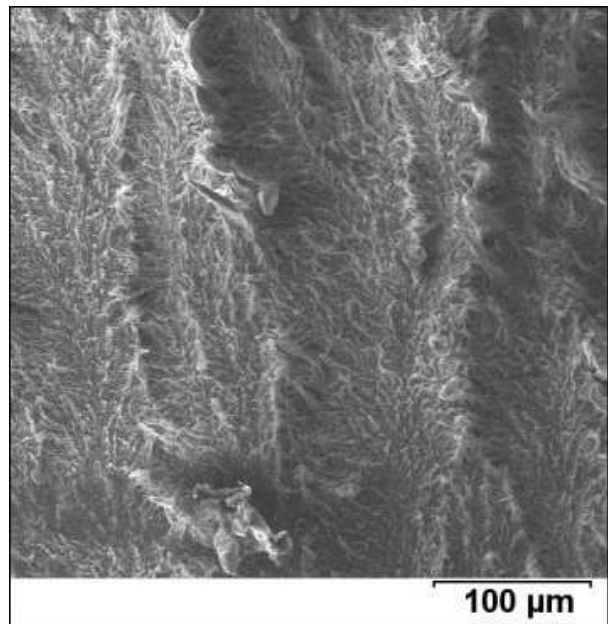


Abb. 5.16b: Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 5.16a

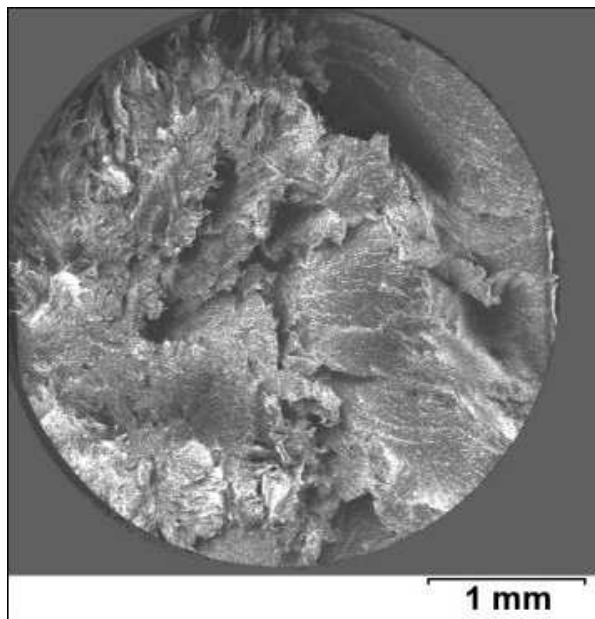


Abb. 5.17a: Bruchfläche von flammgespritztem und anschließend gesintertem CL23CBK-Pulver nach Spannungsrissprüfung (REM-Aufnahme)

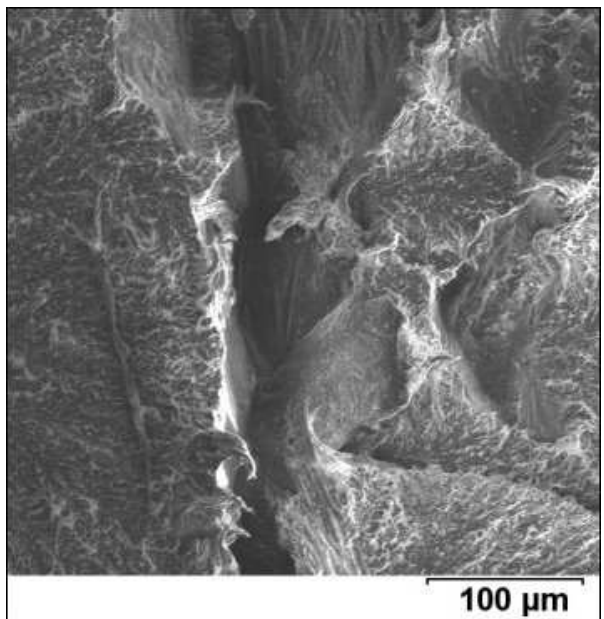


Abb. 5.17b: Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 5.17a

Aus der Untersuchung der Bruchflächen nach der Prüfung ergaben sich deutliche Unterschiede zwischen flammgespritzten und nicht flammgespritzten Proben. Abweichungen zwischen Proben aus CL23CBK und Novex V17H konnten jedoch nicht festgestellt werden. Bei den Prüfkörpern aus C-AS ergaben sich relativ glatte Bruchflächen. Es waren keine Überstrukturen erkennbar, welche auf eine Aufschmelzung von Pulverteilchen deuteten (Abb. 5.16). Die Risse verliefen nicht entlang der Grenzflächen der verschmolzenen Teilchen.

Die Bruchflächen der gesinterten Proben aus den flammgespritzten Pulvern (C-FPS) lassen dagegen ein ungleichmäßiges Rissbild im Vergleich mit Abb. 5.16 erkennen (Abb. 5.17). Der Verlauf der Risse ist dennoch nicht den Grenzflächen der gesinterten Pulverteilchen zuzuordnen. Eine oberflächennahe thermische Schädigung, die geringere Beständigkeiten an der Grenzfläche zwischen verschmolzenen Teilchen hervorrufen könnte und zum Versagen der Proben führt, wurde während der Spannungsrissprüfung nicht nachgewiesen.

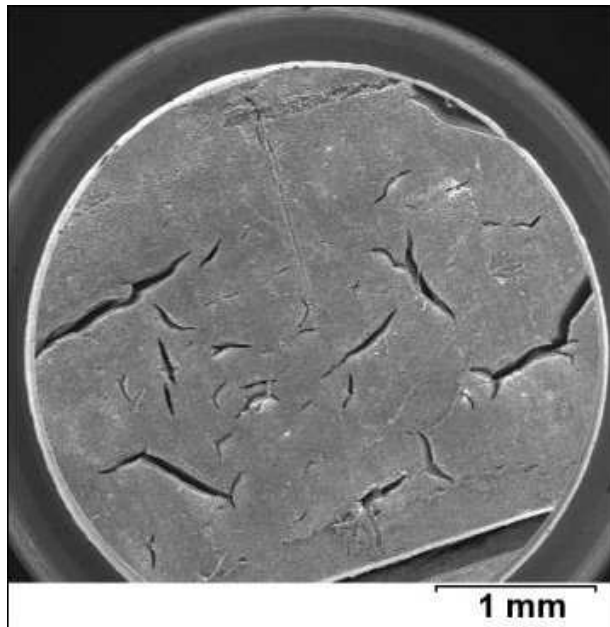


Abb. 5.18: REM-Aufnahme der Querschnittsfläche einer PE-Probe (C-AS) nach Anätzung mit Chlorsulfonsäure

Um die Beständigkeit von PE-Proben unter stärkeren Einflüssen zu ermitteln als bei der Spannungsrissprüfung, wurden PE-Schichten deutlich erhöhten chemischen Beanspruchungen ausgesetzt. Hierzu erfolgte die Anätzung der Querschnittsflächen von PE-Schichten (C-AS, C-FPS) mit Chlorsulfonsäure ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ).

Die Untersuchung dieser Querschnittsflächen erfolgte mit einem Rasterelektronenmikroskop. Die Anätzung wurde 40 h bei Raumtemperatur und 8 h bei 50 °C durchgeführt. Die erhaltenen Bilder zeigen deutlich, dass der Angriff durch ein stark ätzendes Medium eine

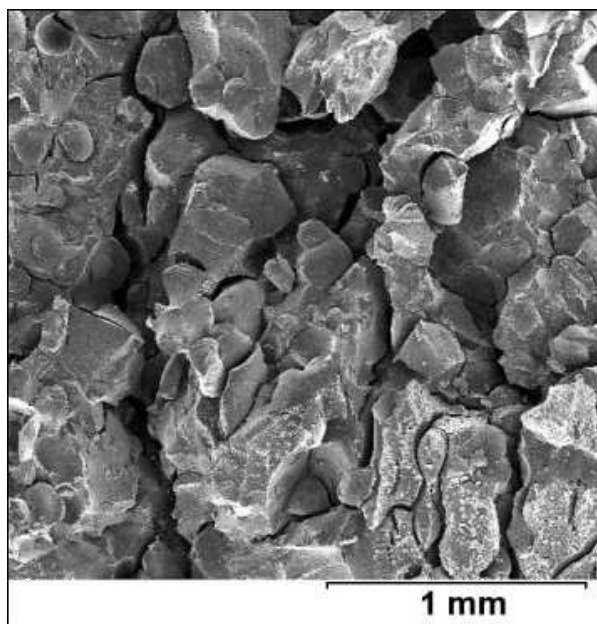


Abb. 5.19a: REM-Aufnahme der Querschnittsfläche einer flammgespritzten PE-Probe (C-FPS) nach Anätzung mit Chlorsulfonsäure

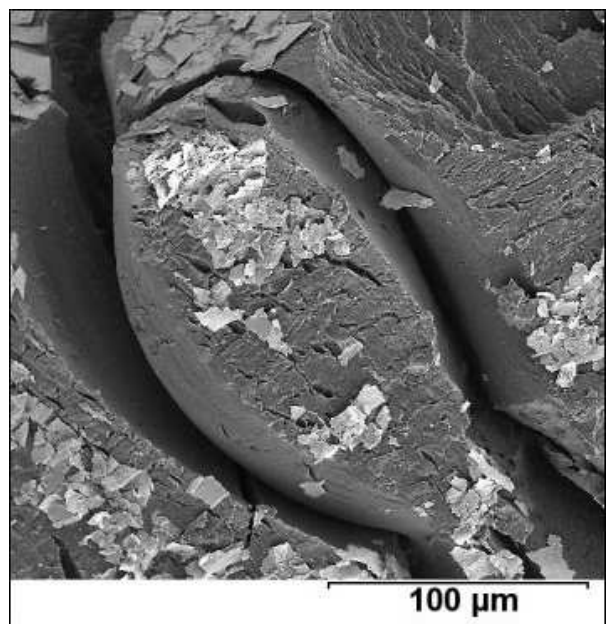


Abb.: 5.19b: Vergrößerter Ausschnitt aus 5.19a

verstärkte Rissbildung im Material verursacht hat, was zur massiven Zerstörung des Polymers (C-AS) ohne äußere mechanische Belastung führte (Abb. 5.18). Bei den flammgespritzten Proben (C-FPS) konnte dagegen ein Zerfall der Strukturen verzeichnet werden (Abb. 5.19a). Auffällig dabei war, dass vor allem die inneren Grenzflächen von der Chlorsulfonsäure so sehr angegriffen wurden, dass das Material in die ursprünglichen Komponenten, die Pulverteilchen, zerlegt wurde. Die Vergrößerung in Abb. 5.19b stellt die klare Abtrennung eines Teilchens dar, während das Partikel selbst nur geringfügig beeinträchtigt wurde.

Unter realen Bewitterungsbedingungen ist ein Angriff durch solche starken Medien nicht zu erwarten. Die Untersuchungen zeigten, dass die flammgespritzten Proben eine geringere Beständigkeit im Vergleich zum ungespritzten Ausgangsmaterial aufweisen, wodurch bei langandauernder Beanspruchung ein früheres Versagen durch Alterungsprozesse auftritt. Der Rissverlauf an den Grenzflächen der verschmolzenen Pulverteilchen beweist zudem, dass sich diese geringere Beständigkeit nur durch die Einwirkung des Flammgespritzprozesses auf die Schichtbildung ergeben hat. Durch diese Erkenntnisse erfolgte eine weitere Bestätigung des Schädigungsmodells.



## 5.5 Pulvercharakterisierung

Der Flammgespritzprozess besteht im wesentlichen aus der Aufschmelzung der Pulverteilchen in der Flamme und aus der Verschmelzung der Teilchen zu einer homogenen Schicht auf einem Bauteil. Die Beschaffenheit des pulverförmigen Ausgangsmaterials bestimmt dabei maßgeblich die Durchführung des Spritzprozesses und damit die resultierenden Schichteigenschaften. Hierzu zählen neben Materialeigenschaften wie der Viskosität der Schmelze auch die Größe und Form der einzelnen Pulverteilchen. Eine starke Verteilung der Partikelgrößen und des Molekulargewichtes der Polymerteilchen beeinflusst den Schmelzbereich der Kunststoffpulver und somit die Eigenschaften der gespritzten Schicht. Nach /39/ können kleine Teilchen thermisch geschädigt oder sogar verbrannt werden, während große Partikel weitestgehend unaufgeschmolzen bleiben. Eine Überhitzung führt bereits vor sichtbaren Änderungen des Materials zur Verschlechterung des Schichtaufbaus und somit zu einer Verminderung der Schichteigenschaften. Es ergibt sich ein optimales, werkstoffabhängiges thermisches Fenster, das nach oben hin durch die thermische Degradationsempfindlichkeit und nach unten durch die Schmelzcharakteristik eingegrenzt wird /12/.

### 5.5.1 Pulverherstellung

Viele Kunststoffe fallen bereits bei der Polymerisation als pulverisierte Produkte an. Es handelt sich dabei aber um Grundmaterialien, die noch über keine Zusatzstoffe wie z.B. Stabilisatoren verfügen. Daher werden in darauffolgenden Compoundierungen diese Ausgangsmaterialien durch Extrusion wieder aufgeschmolzen und durch Zugabe verschiedener Zuschlagstoffe mit den gewünschten Eigenschaften versehen. Die entstehenden Granulatkörner sind für das Flammspritzen jedoch ungeeignet, da vor allem die Flammgespritzpistolen für diese Größen nicht ausgelegt sind /28/.

Werden Polyolefine bei Umgebungstemperaturen zu verwendungsfähigen Pulvern vermahlen, so findet die Zerkleinerung der Granulatkörner in sehr engen Prozessfenstern statt. Gut rieselnde Pulver können jedoch durch Pulveraufbereitungen mit flüssigem Stickstoff erzeugt werden, bei denen eine Versprödung der Kunststoffe unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur  $T_g$  (PE:  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  /42/) hervorgerufen wird ("Kryo-Vermahlung"). Die Teilchen entstehen überwiegend durch Sprödbbruch (Abb. 5.20a) in Mühlen mit Prallwirkung und müssen anschließend getrocknet werden, um Agglomeration durch Kondensatbildung zu vermeiden. Es wird jedoch nur ein geringer Durchsatz unter hohem Aufwand erreicht, was sich in den Kosten für das Endprodukt widerspiegelt. Da einige Materialien (meist nach Modifizierung) eine sehr hohe Kälteschlagzähigkeit aufweisen, lässt sich auch die Flüssigstickstoff-Vermahlung in solchen Fällen nicht mehr anwenden.

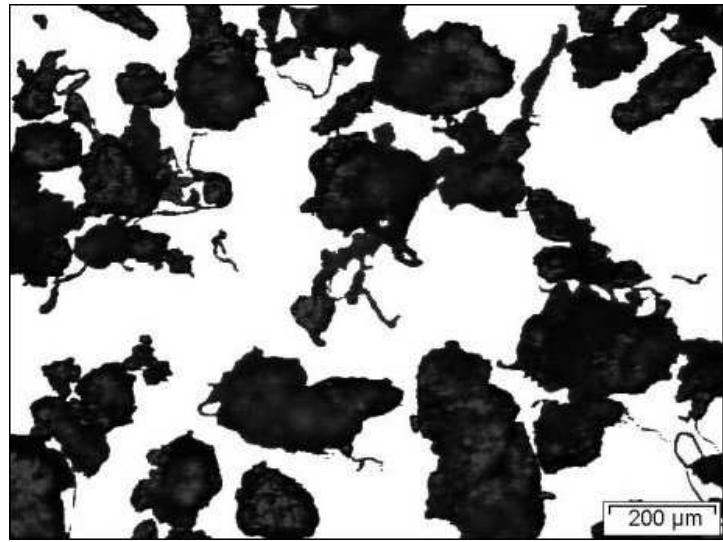
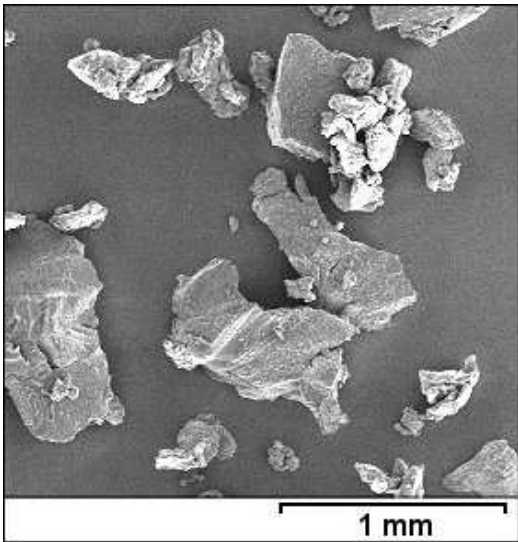


Abb. 5.20a: PE-Pulverteilchen mit Sprödbrech (Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme)

Abb. 5.20b: ohne Kühlung vermahlene PE-Pulverpartikel (Lichtmikroskopische Aufnahme, Durchlicht)

Eine Kühlung des Mahlgutes ist nach DIN 53733 vorzusehen, wenn eine Erwärmung abbauende oder vernetzende Prozesse einleitet oder den Kunststoff durch das Entweichen flüchtiger Bestandteile unzulässig verändert.

Viele der kommerziell verfügbaren Pulver werden "warm", also ohne Stickstoffkühlung, vermahlen. Für die Zerkleinerung werden geriffelte Mahlscheiben eingesetzt (Abb. 5.21), die bei paralleler Anordnung in geringem Abstand zueinander bei gegenläufiger Rotation die Granulatkörner zerkleinern. Das einstellbare Spaltmaß bestimmt die Korngröße des Mahlgutes.

Da die Zerteilung zäher bis weicher Materialien durch Scherung erfolgt, weist der Großteil der Pulverteilchen nicht die gewünschte kugelförmige, ellipsoide oder auch kantige Form auf. Oftmals verbleiben mikroskopisch kleine Fäden und Fasern, die sich untereinander verhaken können (Abb. 5.20b). Dies äußert sich in einer drastisch verminderten Rieselfähigkeit.

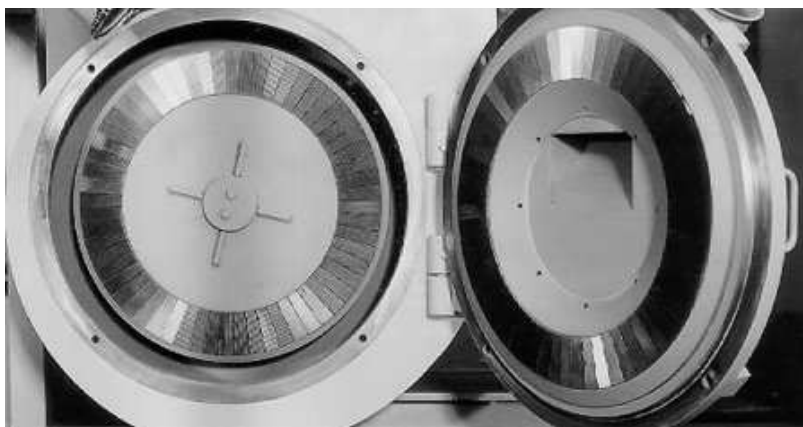


Abb. 5.21: Mahlscheiben einer Kunststoffmühle; Quelle: Netzsch

Die Rieseleigenschaft von körnigen Kunststoffen kann in Anlehnung an die DIN 53492 bestimmt werden. Dabei wird die Zeit gemessen, in der eine bestimmte Menge des Kunststoffpulvers aus einem Trichter mit definierten Abmaßen ausläuft.

Die Vermahlung von Polyolefinen ohne Absenkung der Temperatur unter  $T_g$  beschränkt sich oft auf ein sehr enges Prozessfenster. Im idealen Fall liegen die entstehenden Temperaturen knapp unterhalb des Erweichungsbereiches des jeweiligen Materials, so dass zwar ein geringes Fließen und somit ein Einschmelzen einzelner Fasern zu verzeichnen ist, aber noch keine Verschmelzung

der Teilchen untereinander. Erhöht sich die Temperatur, so ist eine Agglomeration des vermahlenden Pulvers nicht auszuschließen. Sinkt die Temperatur zu sehr, verlieren sich die viskosen Eigenschaften und ein hoher faserförmiger Anteil bleibt aufgrund der hohen Scherung bestehen, der zu ungenügenden Rieseigenschaften führt. Die Temperatur beim Mahlen kann über zusätzlich eingeleitete Druckluft oder geringe Mengen an Wasser eingestellt werden. Außerdem beeinflusst auch der Durchsatz an zugeführtem Granulat die Aufheizung beim Zerkleinern in der Mühle.

### 5.5.2 Abhängigkeit der Kornform vom Spritzprozess

Das verwendete Spritzpulver CL23CBK wird nach der Vermahlung bereits ausgesiebt, so dass sich eine stark abgegrenzte Verteilung der Korngröße auf einen einzelnen Bereich (355 ... 500 µm) ergibt. In Abb. 5.12 sind die Ergebnisse der Aussiebung dargestellt. Das Aussieben von Pulvern zur Trennung nach verschiedenen Korngrößen wird als Klassierung bezeichnet und wurde für das Ausgangspulver (C-AP) mit einer Vertikalsiebmaschine mit Siebeinsätzen unterschiedlicher Maschengröße durchgeführt. Die Pulverteilchen sind durch unregelmäßige Formen gekennzeichnet (Beispiel in Abb. 5.20b), wodurch das Ergebnis einer Klassierung deutlich beeinflusst werden kann. So können faserförmige Strukturen an der Partikeloberfläche größere Teilchendurchmesser ‚vortäuschen‘. Es ist anzunehmen, dass durch den Flammgespritzprozess eine Einschmelzung solcher faserförmigen Strukturen und eine Abrundung von Kanten an der Oberfläche erfolgt und zu einer Abnahme der messbaren Korngröße führt.

Zur Untersuchung dieser Annahme wurde im Vergleich zum ungespritzten Ausgangspulver ein Pulver klassiert, das flammgespritzt und somit dem Einfluss durch die Flamme ausgesetzt wurde

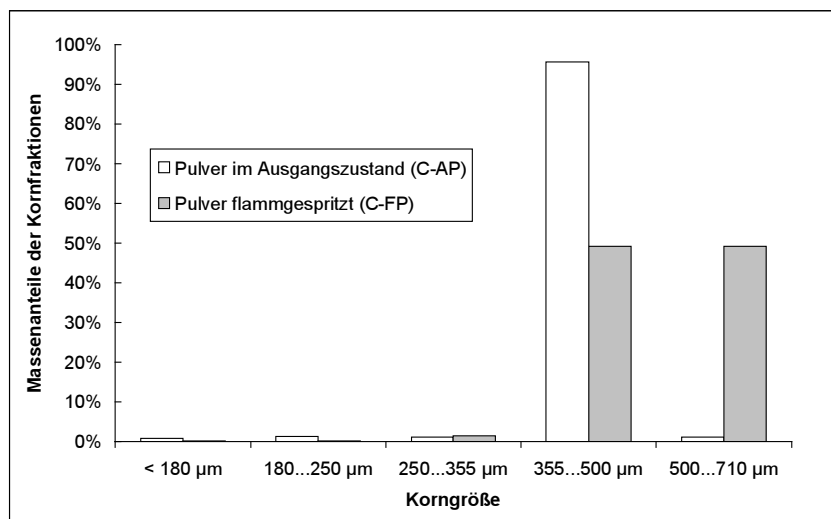


Abb. 5.22: Klassierung durch Siebanalyse bei PE-Pulver vor (C-AP) und nach dem Flammgespritzen (C-FP)

(C-FP). Es zeigte sich, dass die Korngröße nach dem Flammgespritzen nicht verringert werden konnte. Trotz der zu erwartenden Änderungen der Oberflächen-gestalt durch das Flammgespritzen wurde eine Zunahme der Korngröße ermittelt (Abb. 5.22).

Zur Klärung dieses Widerspruchs sind flammgespritzte Pulverteilchen auf die Änderung ihrer äußeren Form hin untersucht worden. Hierzu erfolgte der Vergleich von Teilchen des Ausgangsmaterials mit Partikeln, die unter verschiedenen Parametern flammgespritzt wurden. Damit ließen sich unterschiedliche thermische Beeinflussungen auf das Pulver während des Spritzens einstellen. Der Wärmeeintrag in das Pulver wurde über den Druck des Kühlgases  $p_K$  eingestellt.



Abb. 5.23a: ungespritztes Pulver



Abb. 5.23b: Kühlgasdruck  $p_K$ : 1,5 bar



Abb. 5.23c: Kühlgasdruck  $p_K$  = 1 bar

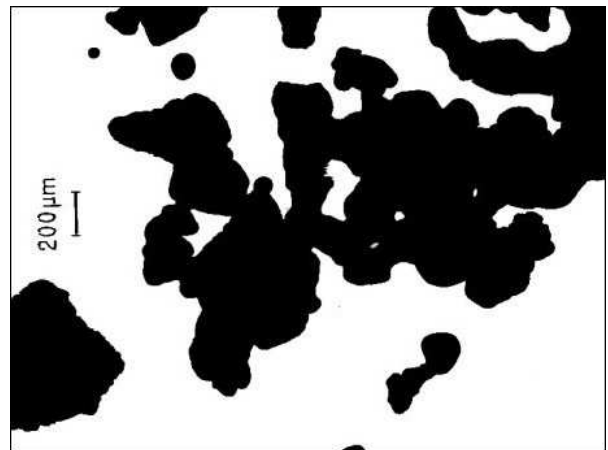


Abb. 5.23d: Kühlgasdruck  $p_K$ : 0,5 bar

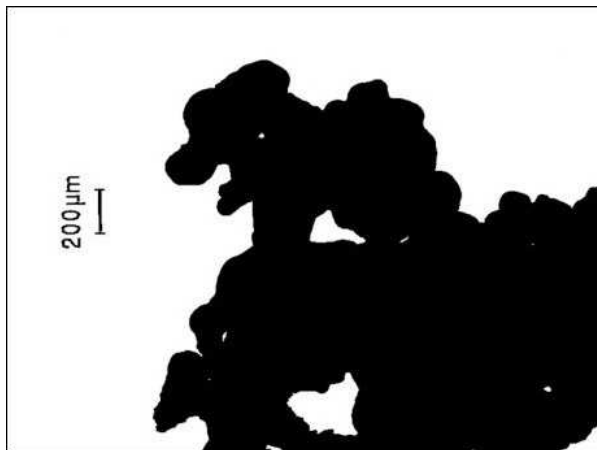


Abb. 5.23e: Kühlgasdruck  $p_K$ : 0,3 bar

**Pulverteilchen vor und nach dem Flammgespritzen** (lichtmikr. Aufnahme - Durchlicht)

Abb. 5.23a: Teilchen von ungespritztem Ausgangsmaterial (C-AP)

Abb. 5.23b – 5.23e: Flammgespritzte Teilchen, bei verschiedenen Kühlgasdrücken gespritzt (C-FP)

Flammspritzsystem DUROPLAST 115

Brenngas: Propan

Absaugdruck  $p_A$ : 1 bar

Verwirbelungsdruck  $p_V$ : 1 bar

Die Versuche wurden mit dem System DUROPLAST 115 unter Verwendung von Propan als Brenngas durchgeführt. Die Propan-Sauerstoff-Flamme reagiert besonders sensibel auf Änderungen von  $p_K$ . Die eingestellten Drücke betragen dabei 0,3 bar, 0,5 bar, 1 bar und 1,5 bar.

Die Abbildungen 5.23a bis 5.23e zeigen die Konturen der Teilchen in der Durchlichtmikroskopie. Bei den Partikeln des ungespritzten Ausgangsmaterials (Abb. 5.13a) sind Kanten als auch faserförmige Strukturen erkennbar, die durch den Mahlprozess bedingt entstanden sind. Bei hohem Kühlgasdruck und damit geringster thermischer Einwirkung waren nur geringe Abweichungen vom Ausgangszustand festzustellen. Vereinzelt war das Einschmelzen der faserförmigen und kantigen Strukturen zu erkennen. Mit weiterer Verringerung der Abschirmung war eine zunehmende Glättung der rauhen Oberflächen und eine Abrundung der Kanten zu verzeichnen, wodurch nahezu kugelförmige Teilchen entstanden. Die erhöhte Aufschmelzung der Teilchenoberflächen durch den Flammgespritzprozess müsste daher zu einer verbesserten Schichtbildung mit abnehmender Porenanzahl führen. Mit der zunehmenden Aufschmelzung der Partikeloberflächen erfolgt aber auch eine Verschmelzung der Teilchen untereinander, so dass verstärkt Agglomeration beobachtet wurde (Abb. 5.23e). Dabei sind auch Hohlräume gebildet worden, welche in die Schicht eingelagert wurden und als Poren in der Spritzschicht verblieben.

## **5.6 Einfluss der Systemgasdrücke auf den Spritzprozess**

Der Wärmeeintrag von der Flamme in das pulverförmige Spritzmaterial ist nicht konstant, sondern variiert mit den Drücken für das Brenngasgemisch, für die Abschirmung zwischen Flamme und Pulver sowie für das Fördergas, mit dem die Pulverteilchen zur Flammgespritzpistole transportiert werden.

Das Verhältnis der Gasdrücke, aus denen das Brenngasgemisch besteht (Azetylen / Sauerstoff bzw. Propan / Sauerstoff), ist an jeder Flammgespritzpistole einstellbar. Der Spielraum für die Einstellung der jeweiligen Drücke fällt sehr gering aus. An den Druckminderern der Gasflaschen werden für jedes System definierte Werte eingestellt. Die Ventile an den Flammgespritzpistolen dienen dabei nur zur Feinjustierung, die den Aufbau einer stabilen Flamme ermöglichen. Abweichende Einstellungen von diesem optimalen Punkt können zwar vorgenommen werden, führen aber zum Abriss der Flamme oder im extremen Fall zu Flammenrückschlägen. In den noch zu tolerierenden Druckbereichen, bei denen eine annähernd stabile Flamme entsteht, konnten nur sehr geringe Abweichungen der Flammentemperatur gemessen werden. Der Einfluss der Flamme auf den Flammgespritzprozess ist damit als konstant zu betrachten.

Während die beiden untersuchten Spritzsysteme mit Azetylen und Sauerstoff betrieben werden, kann bei der DUROPLAST 115 alternativ auch mit Propan und Sauerstoff gespritzt werden. Die maximale Flammentemperatur von Propan liegt bei ca. 2660 °C, womit diese geringer ist als die

Temperatur der Azetylen-Sauerstoff-Flamme (ca. 3100 °C). Es wurde angenommen, dass durch die geringere Temperatur der Propan-Sauerstoff-Flamme der Wärmeeintrag in die Pulverpartikel und damit eine Schädigung verringert werden kann. Zudem verbrennt Propan mit einer geringeren Geschwindigkeit, so dass mit einer längeren Flamme und einem geringeren Temperaturgradienten in den Pulverteilchen zu rechnen ist.

Für die Einstellung des Kühlgasdruckes, dessen Höhe vom jeweiligen Flammsspritzsystem abhängt, ergeben sich verschiedene Variationsbreiten. Ist der Kühlgasdruck  $p_K$  zu gering, können die Pulverpartikel von der Flamme nicht genügend abgeschirmt werden. Die Teilchen werden zu hohen Temperaturen ausgesetzt, was zu thermischen Schädigungen führen kann. Wird der Kühlgasdruck zu hoch eingestellt, dann kann ein zu geringer Wärmeeintrag in das Pulver erfolgen, wenn der Kühlgasstrom mit zunehmendem Abstand von der Flammsspritzdüse nicht an Stabilität verliert.

Das Fördergas, mit dem der Pulvertransport vom Pulverförderer zur Flammsspritzpistole erfolgt, kann die Aufschmelzung der Pulverpartikel ebenfalls beeinflussen. Dieses Fördergas besteht im wesentlichen aus dem Absauggas, welches das Pulver vom Pulverförderer wegtransportiert. Der Druck dieses Gases  $p_A$  bestimmt dabei die Geschwindigkeit, mit der die Pulverpartikel zur Pistole und durch die Flamme transportiert werden. Je höher die Geschwindigkeit, umso geringer ist der Wärmeeintrag von der Flamme in die Pulverteilchen.

Um die Einflüsse des Kühlgasdruckes  $p_K$  und des Absaugdruckes  $p_A$  auf den Flammsspritzprozess und damit auf die Eigenschaften gespritzter Schichten zu bestimmen, fanden weitere Untersuchungen statt. Dazu wurden Spritzversuche mit den Systemen CASTODYN DS 8000 und DUROPLAST 115 unter Variation der genannten Drücke durchgeführt. Zudem erfolgten die Spritzversuche bei der DUROPLAST 115 mit Sauerstoff / Azetylen als auch mit Sauerstoff / Propan als Brenngasgemisch. Das Probenmaterial bestand aus dem PE-basierten CL23CBK (C-AP), das flammgespritzt und anschließend bei 220 °C für 25 min gesintert wurde (C-FPS).

Für die Kühlgasdrücke  $p_K$  erfolgte keine einheitliche Einstellung, da jedes Flammsspritzsystem für andere Druckbereiche ausgelegt ist. Als Drücke für die Absaugung  $p_A$  sind folgende Werte verwendet worden: 0,5 bar, 1 bar, 1,5 bar und 2 bar. Der Verwirbelungsdruck  $p_V$  wurde für alle Versuche auf 1 bar eingestellt. Bei allen Versuchen sind die Resultate der flammgespritzten und gesinterten Proben (C-FPS) mit den Werten des gesinterten Ausgangsmaterials (C-AS) verglichen worden.

Die Versuche mit der CASTODYN DS 8000 zeigten, dass für die mechanischen Eigenschaften generell keine systematischen Abhängigkeiten von den Spritzparametern zu erkennen waren (Abb. 5.24). Die Reißdehnung  $\epsilon_R$  war bei den flammgespritzten Proben (C-FPS) geringer als für das gesinterte Ausgangspulver (C-AS, Abb. 5.24a). Es ergaben sich Reduzierungen für  $\epsilon_R$  (bis über 50 %).

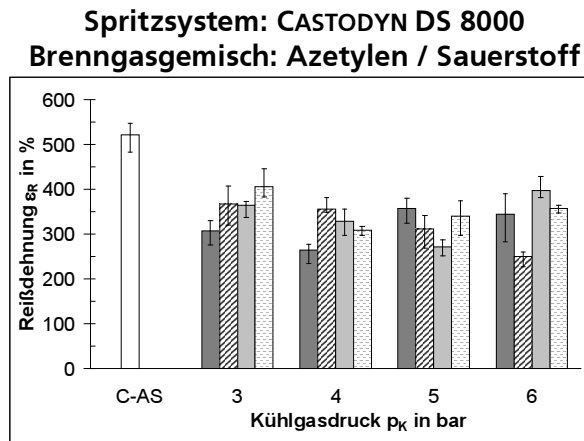


Abb. 5.24a: Abhängigkeit der Reißdehnung von  $p_K$  und  $p_A$

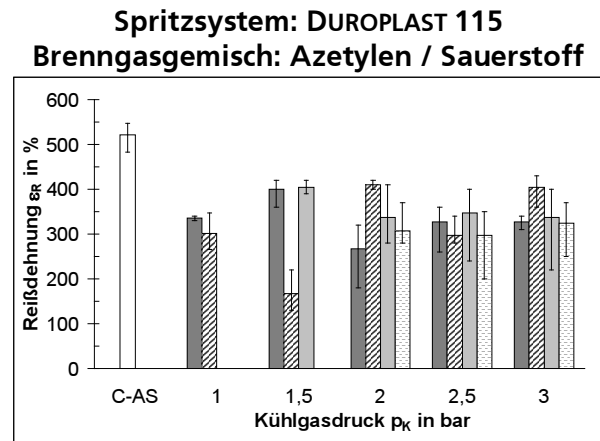


Abb. 5.25a: Abhängigkeit der Reißdehnung von  $p_K$  und  $p_A$

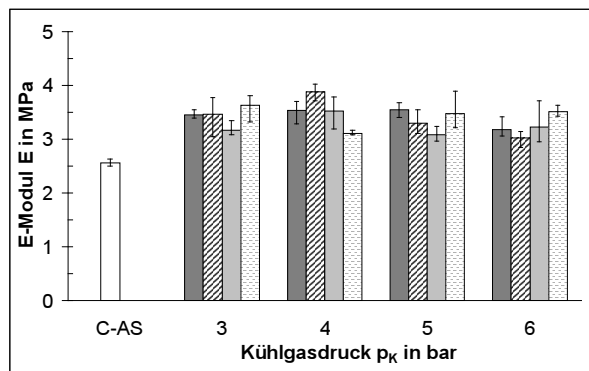


Abb. 5.24b: Abhängigkeit des E-Moduls von  $p_K$  und  $p_A$

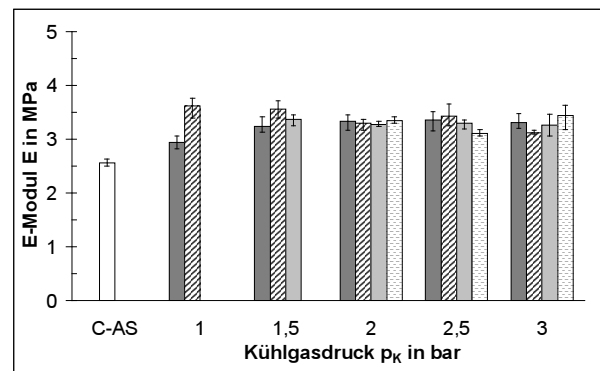


Abb. 5.25b: Abhängigkeit des E-Moduls von  $p_K$  und  $p_A$

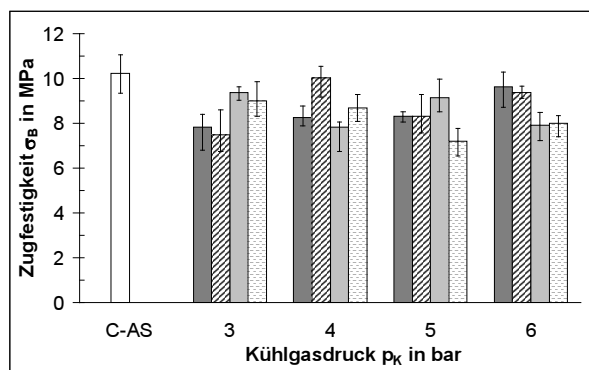


Abb. 5.24c: Abhängigkeit der Zugfestigkeit von  $p_K$  und  $p_A$

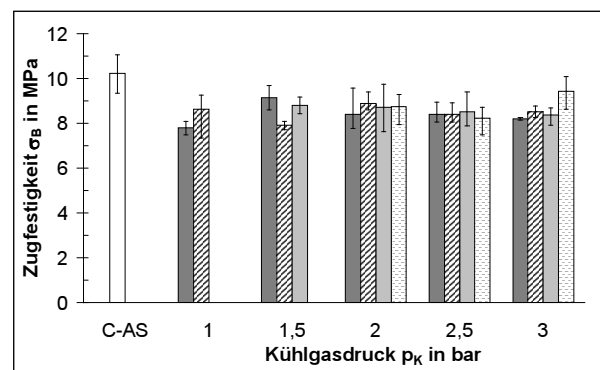
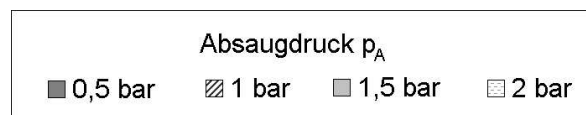


Abb. 5.25c: Abhängigkeit der Zugfestigkeit von  $p_K$  und  $p_A$



Die E-Moduln der flammgespritzten Proben blieben unabhängig von den anliegenden Drücken  $p_A$  und  $p_K$  nahezu konstant und bildeten einen Mittelwert um ca. 3,4 MPa (Abb. 5.24b). Damit lagen diese Werte über dem E-Modul der Ausgangsprobe (C-AS, Mittelwert von  $E = 2,3$  MPa).

Die Zugfestigkeit  $\sigma_B$  der untersuchten Proben (C-FPS) verringerte sich nach dem Flammgespritzen gegenüber der Ausgangsprobe (C-AS) um durchschnittlich 20 % (Abb. 5.24c). Es war keine Ab-

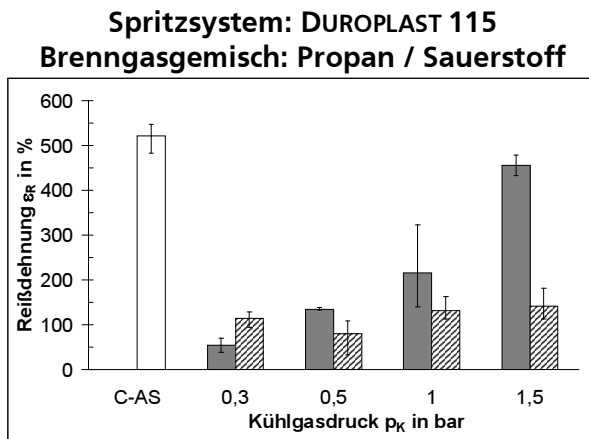


Abb. 5.26a: Abhängigkeit der Reißdehnung von  $p_K$  und  $p_A$

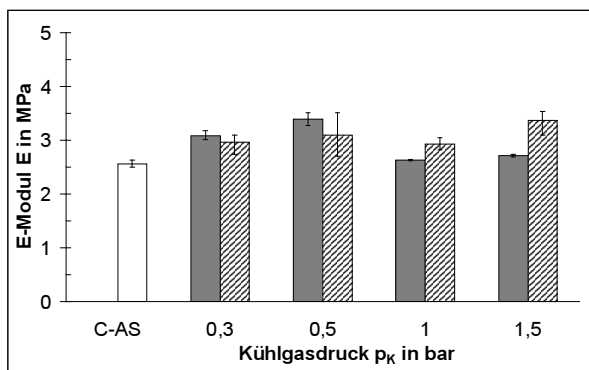


Abb. 5.26b: Abhängigkeit des E-Moduls von  $p_K$  und  $p_A$

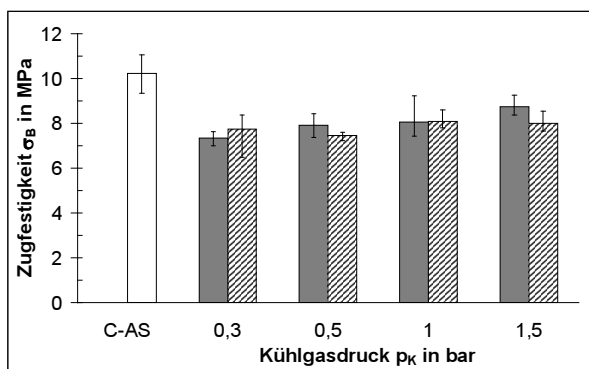
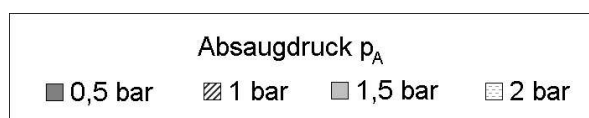


Abb. 5.26c: Abhängigkeit der Zugfestigkeit von  $p_K$  und  $p_A$



hängigkeit vom Kühlgasdruck  $p_K$  und vom Absaugdruck  $p_A$  festzustellen.

Das Flammgespritzen mit dem System DUROPLAST 115 unter Verwendung des Brenngasgemisches Azetylen / Sauerstoff führte zu Ergebnissen, die nahezu gleiche Werte für die untersuchten mechanischen Kennwerte der Proben lieferten (Abb. 5.25) wie bei der CASTODYN DS 8000. Für die Reißdehnung  $\epsilon_R$  und die Zugfestigkeit  $\sigma_B$  waren dabei die Werte stets geringer als für das gesinterte Ausgangspulver (C-AS). Für den E-Modul wurde eine Zunahme durch das Flammgespritzen erreicht.

Eine Änderung der mechanischen Kennwerte in Abhängigkeit von verschiedenen Kühlgas- und Absaugdrücken wurde nicht festgestellt. Für den E-Modul und für die Reißdehnung stellten sich nahezu konstante Werte ein ( $E \approx 3,2$  MPa,  $\sigma_B \approx 8,9$  MPa).

Der Einsatz von Propan und Sauerstoff als Brenngasgemisch bei der DUROPLAST 115 erforderte geringere Kühlgasdrücke als bei einer Flammgespritzdüse, bei der Azetylen und Sauerstoff verwendet werden. Während eine Änderung der Systemdrücke keine Auswirkung auf den E-Modul und die Zugfestigkeit hatte,



wurden für die Reißdehnung  $\epsilon_R$  deutliche Abweichungen nachgewiesen (Abb. 5.26). Bei einem Absaugdruck  $p_A=0,5$  bar bestand eine sehr starke Abhängigkeit vom Kühlgasdruck  $p_K$ . Bei  $p_K=0,3$  bar wurden nur ca. 55 % Dehnung erreicht. Mit Zunahme von  $p_K$  erhöhte sich auch die Reißdehnung, und bei  $p_K=1,5$  bar wurde eine mittlere Dehnung von 455 % beim Bruch der Proben gemessen. Die Reißdehnung der gesinterten Probe (C-AS) von 522 % konnte jedoch nicht erreicht werden. Bei einem Absaugdruck  $p_A=1$  bar wurden dagegen keine Änderungen vom Kühlgasdruck festgestellt. Der mittlere Wert von  $\epsilon_R$  lag bei ca. 115 %.

Der E-Modul unterlag keiner Änderung durch verschiedene Werte für  $p_A$  und  $p_K$ . Der Mittelwert für E lag bei ca. 3 MPa und war damit größer als der E-Modul der ungespritzten Proben ( $E=2,6$  MPa). Die Zugfestigkeit  $\sigma_B$  zeigte bei  $p_A=0,5$  bar eine geringe Abhängigkeit vom Kühlgasdruck und bewegte sich zwischen 7,3 MPa ( $p_K=0,3$  bar) und 8,7 MPa ( $p_K=1,5$ ).

Bei Verwendung von Propan anstelle von Azetylen als Brenngas wurde bei dem Flammsspritzsystem von Messer Griesheim aufgrund der im Vergleich zum Azetylen langsameren Verbrennung eine längere Flamme erzeugt. Der sichtbare Anteil erstreckte sich dabei bis über 30 cm der sonst bis zu ca. 10 cm langen Flamme. Dies war besonders bei geringen Kühlgasdrücken ( $p_K < 0,3$  bar) zu beobachten, bei denen die Anordnung Flamme-Kühlgas-Pulverstrom nicht mehr aufrecht erhalten werden konnte.

Allgemein ist für die durchgeführten Versuche festzustellen, dass sich nach dem Flammsspritzen die Reißdehnung und die Zugfestigkeit der Proben verringerten sowie der E-Modul anstieg. Diese Eigenschaften traten eher bei Materialien mit Zähbruchverhalten auf und könnten als Anzeichen für eine thermische Schädigung durch erhöhte Wärmeeinkopplung angesehen werden. Obwohl durch die Änderung des Kühlgasdruckes  $p_K$  auch eine Änderung der Wärmeeinkopplung zu erwarten war, ließen sich keine systematischen Abhängigkeiten der mechanischen Eigenschaften von  $p_K$  feststellen. Veränderungen der Eigenschaften durch verschiedene Absaugdrücke  $p_A$  wurden durch das Flammsspritzen mit Azetylen und Sauerstoff nicht ermittelt.

Bei dem Gebrauch eines Propan-Sauerstoff-Gemisches wurde angenommen, dass im Vergleich zu einer Azetylen-Sauerstoff-Flamme eine geringere Schädigung erfolgt, weil bei der Verbrennung von Propan niedrigere Temperaturen erreicht werden. Eine Verminderung des Festigkeits- und Dehnungsverlustes konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Abhängigkeiten von den Prozessparametern konnten nur bei der Reißdehnung festgestellt werden, die sehr stark auf Änderungen des Kühlgasdruckes  $p_K$  reagierte. Es wurde bei geringen Drücken für  $p_K$  eine sehr deutliche Reduzierung der Reißdehnung ermittelt.

Es muss daher angenommen werden, dass aufgrund der längeren Flamme keine Abschirmung durch das Kühlgas mehr vorhanden war und die Teilchen mit der Flamme in Berührung kamen. Mit Zunahme von  $p_K$  erhöhte sich auch die Reißdehnung. Das Niveau des ungespritzten Ausgangsmaterials wurde aber nicht erreicht. Diese starke Abhängigkeit der Reißdehnung vom

Kühlgasdruck wurde aber nur bei einem geringen Absaugdruck  $p_A$  beobachtet. Nach der Erhöhung von  $p_A$  wurde für die Reißdehnung ein Niveau erreicht, das keine Abhängigkeiten vom Kühlgasdruck aufzeigte.

### 5.7 Messung der Temperatur im Inneren der Flamme

Sollte eine Schädigung der Pulverpartikel erfolgen, dann müssten in dem Bereich, den die Partikel durch die Flamme passieren, Temperaturen auftreten, die thermische Schädigungen im Spritzmaterial hervorrufen können. Dazu wurden die Temperaturen in der Mitte der Kühlgasabschirmung gemessen, denen der Spritzwerkstoff bei verschiedenen Kühlgasdrücken  $p_K$  maximal ausgesetzt wird.

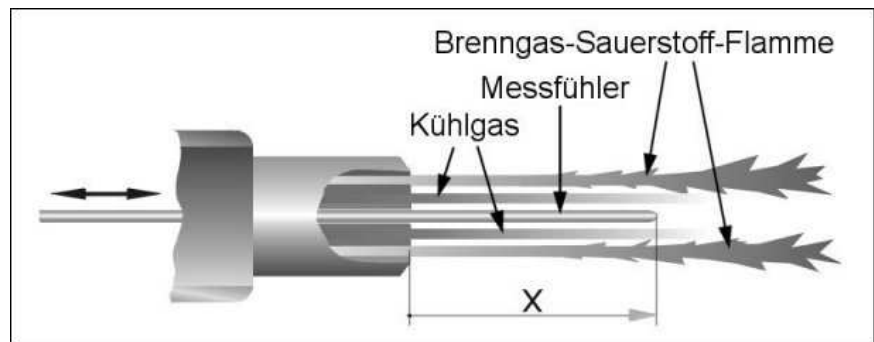


Abb. 5.27: Position des Messfühlers in der Flamme

Über den Kanal in der Düsenmitte der Flammspritzpistole wurde ein Temperaturfühler (Ni/Cr-Ni) so eingeführt, dass sich damit die Temperaturen im Pulvergang in verschiedenen Abständen von der Düse ermitteln ließen (Abb. 5.27). Für die Versuche wurde das Flammspritzsystem CASTODYN

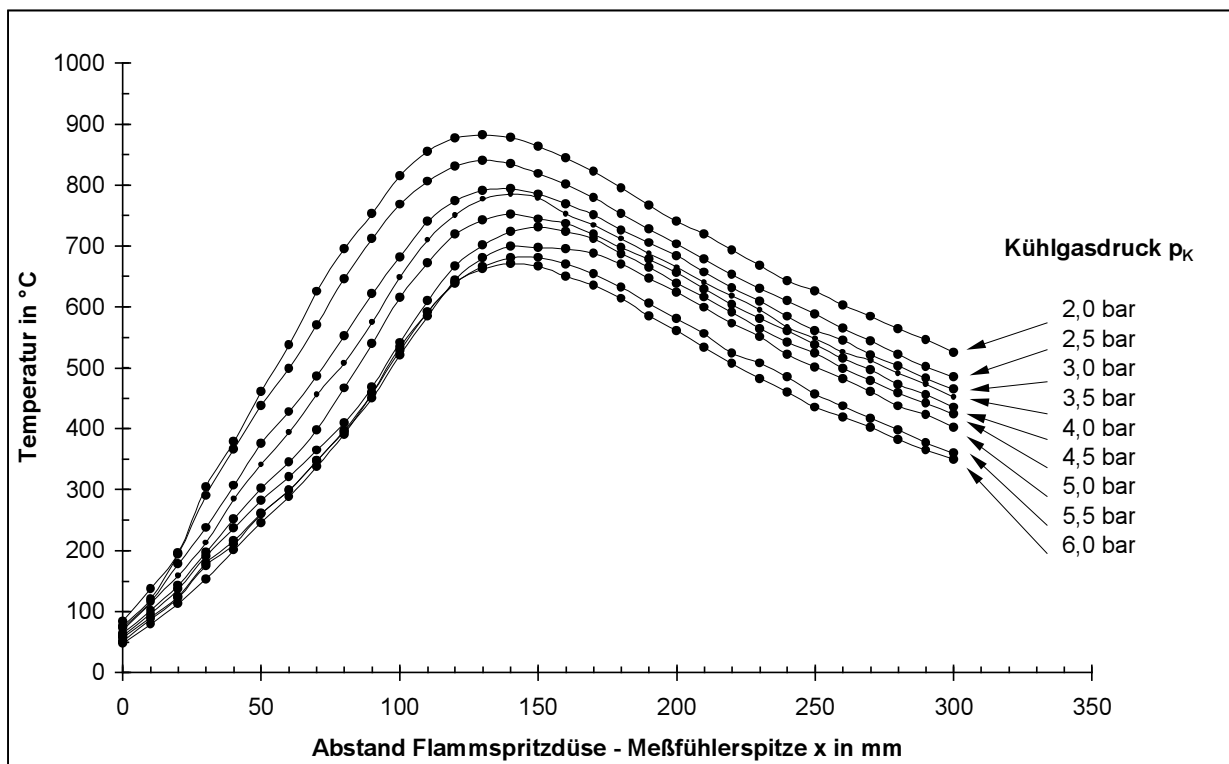


Abb. 5.28: Messung der Temperatur im Inneren der Kühlgasabschirmung bei eingeschalteter Flamme

DS 8000 verwendet, da nur hier das Einführen eines Messfühlers über den Pulverkanal der Flammsspritzdüse axial in die Mitte der Flamme erfolgen konnte. Weil diese Spritzvorrichtung aber nur für den Gebrauch von Azetylen als Brenngas ausgelegt ist, konnten keine vergleichenden Messungen mit Propan durchgeführt werden. Die Brenngasdrücke wurden konstant gehalten, um eine stabile Flamme zu erzeugen ( $p_{\text{Aze}} = 0,7 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 4 \text{ bar}$ ). Die Versuche erfolgten ohne Anschluss eines Pulverförderers und somit ohne Pulver und ohne anliegende Drücke für Absaugung und Verwirbelung.

Die Resultate in Abb. 5.28 zeigen, dass trotz des eingeleiteten Kühlgases Temperaturen erreicht wurden, die im Bereich der thermischen Schädigung von Polyethylen ( $> 340 \text{ °C}$  für LDPE) liegen. Bei geringerem  $p_k$  traten bereits am Düsenende ( $x=0$ ) Temperaturen auf, die in den Erweichungsbereich von Polyethylen hineinreichen. Das Maximum der Temperaturkurven befand sich jedoch erst in einem Abstand  $x > 100 \text{ mm}$  von der Düse entfernt, obwohl sich der heißeste Punkt der Flamme am Düsenende befindet. Das Kühlgas wird durch die zugeführte Wärme erhitzt und überträgt diese an den Messfühler, der die Aufheizung des Kühlgases erst in größerem Abstand erfassen kann. Zunehmende Verwirbelungen erhöhen den Einfluss der Flamme auf die thermischen Verhältnisse beim Flammsspritzen.

## 5.8 Bestimmung des Aufschmelzgrades der Pulverteilchen

Der Aufschmelzgrad flammgespritzter Pulverteilchen kann durch den sogenannten Splat-Test ermittelt werden. Zur Durchführung des Splat-Tests wird ein Glassubstrat (Objektträger) an einem Pendel (Länge: 50 cm) befestigt, so dass nach dem Loslassen des Pendels aus der waagerechten Position eine reproduzierbare Bewegung des Objektträgers durch die Flamme erfolgt

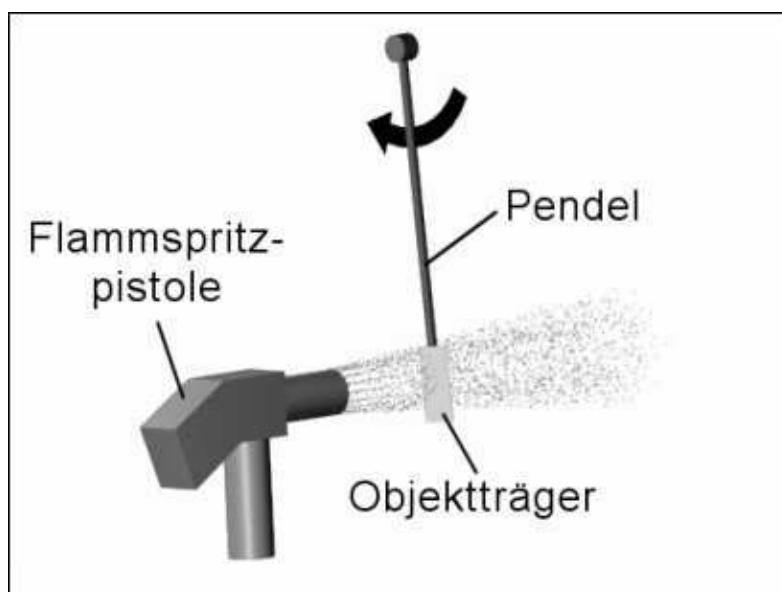


Abb. 5.29: Schematische Darstellung des Splat-Tests

Abb. 5.29). Der Abstand des Substrates von der Flammsspritzdüse ist variabel einstellbar. Beim einmaligen Führen des Objektträgers durch die Flamme lagern sich an dessen Oberfläche Pulverteilchen an, so dass die Teilchen dem Spritzprozess entnommen werden. Mit einem Lichtmikroskop wird die Form der Teilchen nach dem Auftreffen untersucht

und daraus der Aufschmelzgrad bestimmt. Zur Festlegung der Aufschmelzgrades wurden vier verschiedene Zustände definiert (Abb. 5.30):

- »0« es erfolgte keine An- oder Aufschmelzung der Teilchen; der Ausgangszustand ist noch erhalten
- »1«: die faserförmigen und kantigen Strukturen an der Oberfläche sind nahezu vollständig eingeschmolzen; die Oberflächenrauigkeit bleibt bestehen

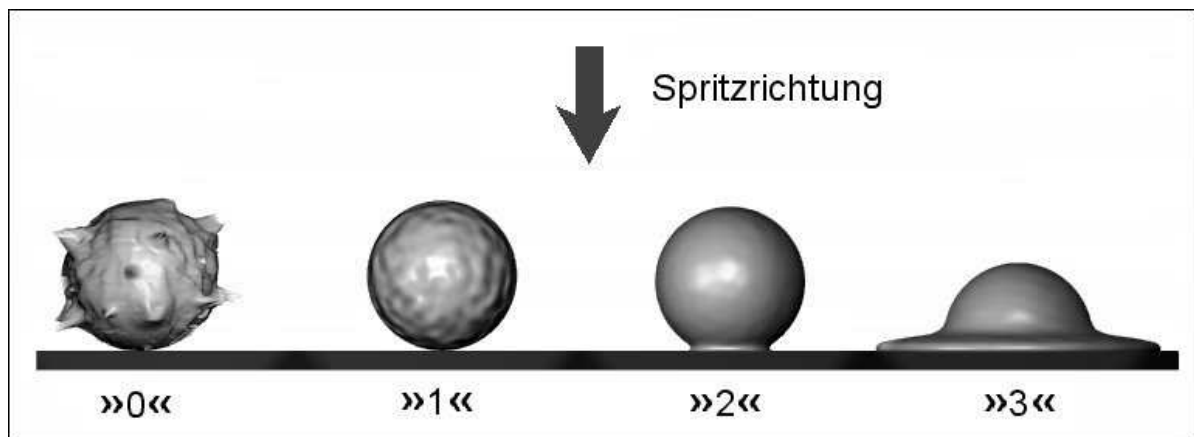


Abb. 5.30: Schematische Darstellung der Splatbildung auf dem Substrat mit verschiedenen Aufschmelzgraden

- »2«: der oberflächennahe Bereich ist vollständig aufgeschmolzen; es verbleibt eine glatte Oberfläche; das Teilchen beginnt sich im Grenzbereich zum Substrat geringfügig zu verformen
- »3«: das Teilchen ist weitestgehend aufgeschmolzen; eine vollständige Durchschmelzung des Teilchenkernes erfolgte nicht; die Gestalt der gebildeten Splats erreichte maximal nur die in Abb. 5.30 (»3«) dargestellte Form

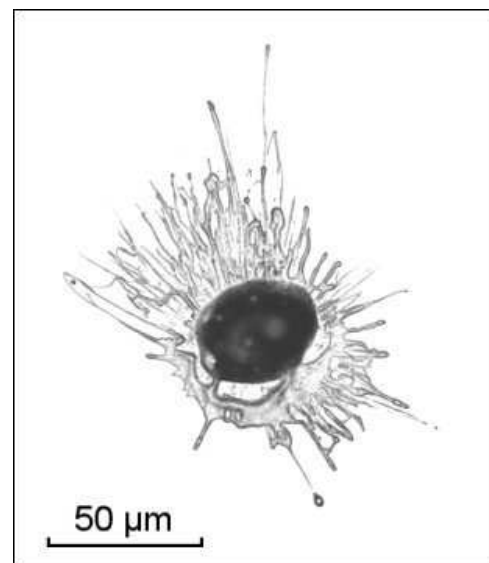


Abb. 5.31: Abbildung eines Splats (Lichtmikroskopische Aufnahme)

Abbildung 5.31 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines Teilchens, welches den Aufschmelzgrad »3« erreicht hat. Da keine Splatbildung mit vollständiger Deformation des Pulverteilchens erfolgte, ist davon auszugehen, dass der Kern des Pulverteilchens nicht vollständig aufgeschmolzen wurde.

Die Auswertung des Splat-Tests ist für verschiedene Partikelgrößen und Abstände des Objektträgers von der Flammsspritzdüse in den Abbildungen 5.32a-d dargestellt. Die Messwerte erge-

ben sich aus der Bewertung des Aufschmelzgrades durch lichtmikroskopische Untersuchungen. Es sind viele Vereinfachungen durchgeführt worden, da eine exakte Bestimmung der Aufschmelzung nicht objektiv durchgeführt werden konnte.

Es zeigte sich, dass die Aufschmelzung mit zunehmendem Abstand von der Düse anstieg. Dies war zu erwarten, da sich die Temperatur erst in größerem Abstand erhöhte. Zudem verzögerte sich die Aufschmelzung bei Teilchen mit größerem Durchmesser. Eine Zunahme der Aufschmelzung war aber nur bis zu einem Abstand  $x$  von 10 cm zu beobachten. Bei  $x=15$  cm wurde eine Reduzierung der Aufschmelzrate festgestellt, so dass eine maximale Aufschmelzung aller Teilchen bei 10 cm Abstand angegeben werden konnte. Teilchen mit kleineren Durchmessern wiesen einen höheren Aufschmelzgrad auf als größere Teilchen.

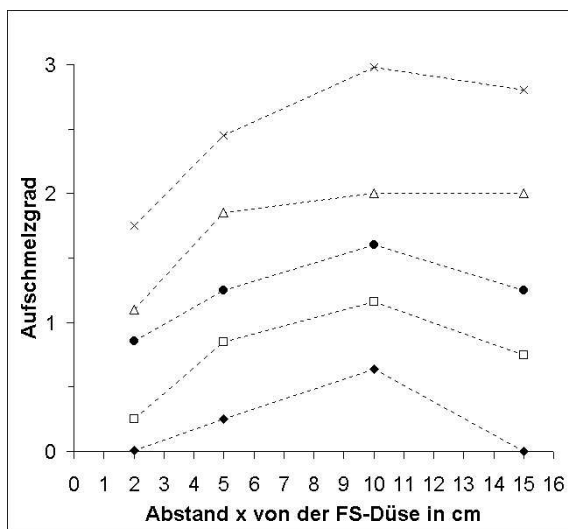


Abb. 5.32a: Auswertung des Splat-Tests für  $p_k=2$  bar

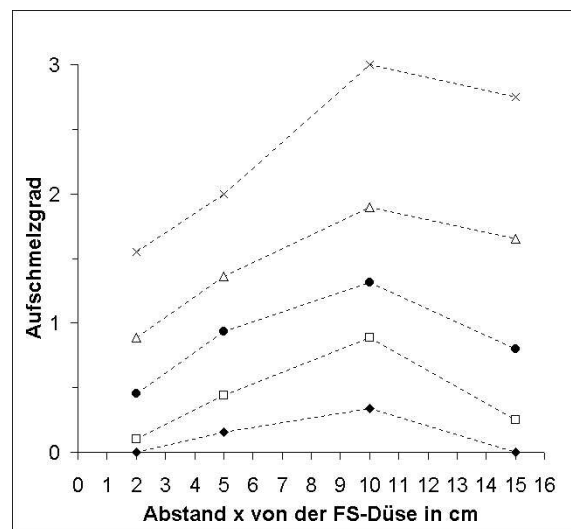


Abb. 5.32b: Auswertung des Splat-Tests für  $p_k=3$  bar

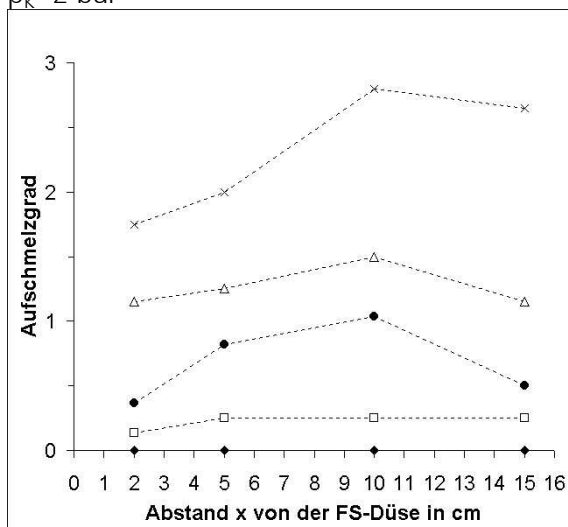


Abb. 5.32c: Auswertung des Splat-Tests für  $p_k=4$  bar

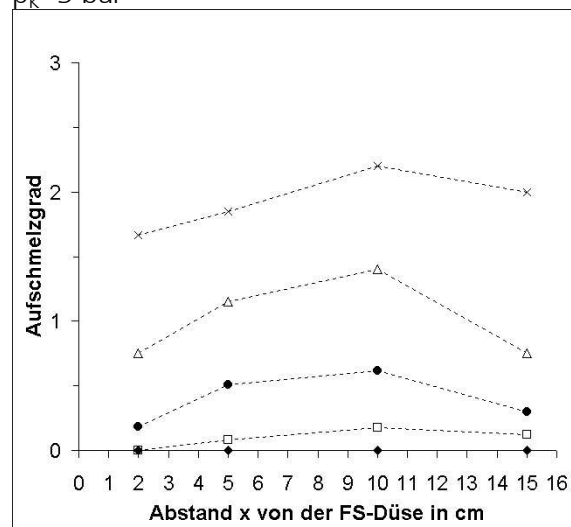
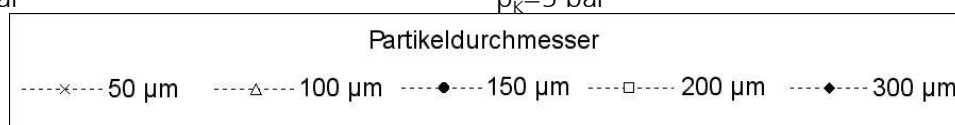


Abb. 5.32d: Auswertung des Splat-Tests für  $p_k=5$  bar



Die Aufschmelzung verringerte sich auch mit zunehmendem Kühlgasdruck  $p_k$ , da der Wärmeeintrag von der Flamme in die Pulverteilchen verringert wurde. Ab einem Kühlgasdruck  $p_k = 4$  bar konnte keine Aufschmelzung für Teilchen  $> 300 \mu\text{m}$  beobachtet werden.

Generell konnte durch den Splat-Test der Aufschmelzgrad der Teilchen in Abhängigkeit von Flammgespritzparametern wie Kühlgasdruck und Substratabstand bestimmt werden. Aussagen über die Temperaturen, denen die Teilchen ausgesetzt waren, und über thermische Schädigungen durch erhöhte Wärmeeinkopplung konnten nicht getroffen werden.

## **5.9 Bestimmung der Wärmeeinkopplung in die Pulverpartikel mit der Finite-Elemente-Methode (FEM)**

### **5.9.1 Zielstellung und Randbedingungen**

Zum detaillierten Verständnis des Aufschmelzverhaltens der Pulverteilchen in der Flamme lassen sich analytische Methoden zur Temperaturmessung in den Teilchen schwer realisieren. Daher wurde ein numerisches Modell eingesetzt, das unter Vorgabe vorhandener Parameter eine Abschätzung über die Temperaturen lieferte, die sich in einem Partikel aufgrund erhöhter Prozesstemperaturen einstellen. Von besonderem Interesse war dabei der Temperaturgradient, der sich im Partikel ergibt und zu unterschiedlicher Durchschmelzung führt. Zudem wurde bestimmt, unter welchen Bedingungen und nach welchen Zeiten an jeder Stelle im Partikel Temperaturen erreicht werden, die zu einer Schädigung des Werkstoffes führen. Die Ergebnisse der Berechnung wurden mit den Resultaten des Splat-Tests verglichen und die möglichen Wärmeübergangskoeffizienten abgeschätzt. Diese nichtlinearen FEM-Berechnungen erfolgten an einer Workstation mit dem FEM-Programm ANSYS 5.6.

Zur Festlegung der Randbedingungen wurde das Temperaturprofil in der Flamme herangezogen, dessen Ermittlung im Kapitel 5.7 beschrieben worden ist. Die Temperaturen wurden für den Bereich bestimmt, in dem das Pulver die Flamme durchläuft und durch das Kühlgas von der Flamme selbst abgeschirmt wird. Die maximal auftretende Temperatur ist dabei kleiner als  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (Abb. 5.28). Die Anfangstemperatur  $\vartheta_0$  im gesamten Teilchen wird mit  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  angegeben.

Einer der messbaren Parameter zur Ermittlung der Verweilzeit  $t$  der Pulverteilchen in der Flamme ist die Partikelgeschwindigkeit  $v_0$ . Deren Bestimmung ist in einfacher Form im Kapitel 3.6 beschrieben worden. Die aus den Versuchen ermittelte mittlere Anfangsgeschwindigkeit betrug für den Großteil des Pulvers ca.  $9 \text{ m/s}$ . Dieser Wert wird in den weiteren Berechnungen als Referenz dienen.

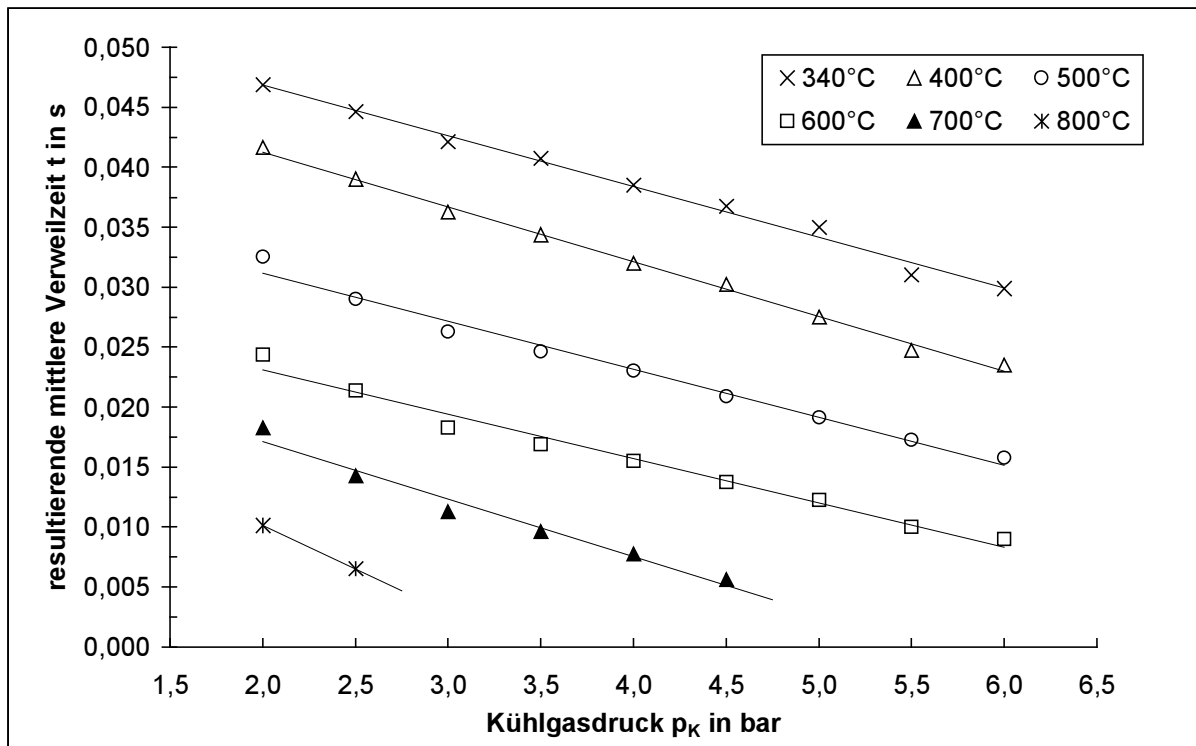


Abb. 5.33: Verweilzeiten der Pulverteilchen im Inneren der Flamme bei verschiedenen Umgebungstemperaturen und einer mittleren Partikelgeschwindigkeit  $v_0 = 9 \text{ m/s}$

Aus Abb. 5.28 zeigt sich, dass sich die Pulverteilchen noch nach einem Abstand  $x$  (vgl. Abb. 5.27) von über 30 cm von der Flamspritzdüse entfernt in einem Temperaturbereich befanden, der zur Schädigung des Materials führen kann ( $\vartheta > 340 \text{ °C}$ ). Da aber erst in einem bestimmtem Abstand von der Düse entfernt solche schädigenden Temperaturen auftraten, verringerte sich der Weg, in dem die Teilchen diesen schädigenden Bedingungen ausgesetzt waren. Wurde der Kühlgasdruck  $p_k$  herabgesetzt, so verlängerte sich die Verweilzeit der Teilchen bei höheren Temperaturen. Abbildung 5.33 zeigt die aus Abb. 5.28 abgeleiteten Verweilzeiten  $t$  bei verschiedenen Temperaturen. Es zeigte sich, dass kein Teilchen länger als 0,05 s den Temperaturen im Schädigungsbereich ausgesetzt war. Als maximaler Rahmen für die FEM-Berechnung wurde eine Verweilzeit  $t$  von 0,04 s festgelegt.

In die Randbedingungen ging zudem der Partikelradius  $r$  ein. Die Grundform der Pulverteilchen wird näherungsweise als Kugel oder als Ellipsoid betrachtet. Zur Vereinfachung ist eine Kugel als Modell zugrunde gelegt worden, wobei die Berechnungen an einem  $90^\circ$ -Segment (Viertelkugel) genühten. Für die Größe der Teilchen sind fünf verschiedene Radien gewählt worden, die den Großteil der Korngrößen der verwendeten Spritzpulver abdecken ( $r = 25 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $50 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $75 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $100 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $150 \text{ }\mu\text{m}$ ). Die Masse der Teilchen ist klein genug, um nicht die Strömungs- oder Temperaturverhältnisse in der Flamme zu beeinflussen [25].

Die Temperatursimulationen bezogen sich nur auf LDPE, dessen Stoffwerte in die Berechnungen mit einfließen. Dazu gehörte neben der Dichte ( $\rho = 0,91 \text{ g/cm}^3$ ) auch der temperaturabhängige Koeffizient für die Wärmeleitung  $\lambda$ . Der Wärmeleitkoeffizient  $\lambda \text{ [W/(mK)]}$  gibt die Wärmemenge an, die in einer bestimmten Zeiteinheit durch einen Körper bestimmten Querschnittes bei einem

Temperaturgefälle von 1 K übertragen wird /43/. Die Grundgleichung für alle Wärmeleitungs-vorgänge lautet: /10/

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot A_0 \frac{dT}{dz} \quad (7)$$

Dabei ist  $dQ$  die Wärmemenge, die in der Zeit  $dt$  effektiv durch den Querschnitt  $A_0$  geht. Mit  $dT/dz$  wird das Temperaturgefälle in Längsrichtung des Prüfobjektes angegeben.

Bei dem teilkristallinen Polyethylen hängt die Wärmeleitfähigkeit im wesentlichen vom Kristallisationsgrad ab. Eine zunehmende Kristallisation erhöht dabei die Wärmeleitung, da diese im kri-

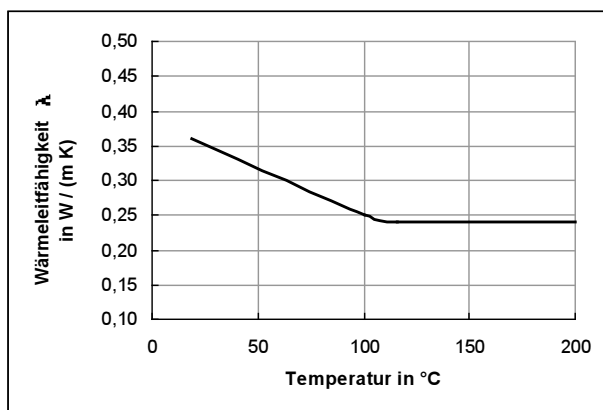


Abb. 5.34: Abhängigkeit des Wärmeleitkoeffizienten  $\lambda$  von der Temperatur für LDPE /7/

stallinen Anteil größer ist als im amorphen.

Die Wärme wird somit bevorzugt über die kristallinen Bereiche transportiert. Mit Annäherung an den Kristallitschmelzpunkt sinkt der Wärmeleitkoeffizient  $\lambda$  und kann im Schmelzbereich als konstant angenommen werden (Abb. 5.34). Dieses Verhalten wurde in der Berechnung mit berücksichtigt.

Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  [W/(m<sup>2</sup>K)] stellte bei der Berechnung den

größten Unsicherheitsfaktor dar. Dieser kennzeichnet die Wärmemenge, die je Zeiteinheit bei einer gegebenen Temperaturdifferenz zwischen einer Körperoberfläche und dem sie berührenden Medium übertragen wird. Der Wärmübergangskoeffizient  $\alpha$  ist keine Materialkonstante und könnte über eine Messung des Wärmestromes unter definierten Bedingungen ermittelt werden. Unter den gegebenen Verhältnissen beim thermischen Spritzen ließ sich  $\alpha$  jedoch nicht bestimmen.

Allgemein lässt sich eine Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  von Parametern wie den Stoffeigenschaften des Materials, dessen geometrischer Form als auch den Strömungsverhältnissen des Mediums um den Körper definieren. Daher konnte kein Wert für  $\alpha$  direkt angegeben werden, und es erfolgte die Festlegung auf einen Bereich, der von einem sehr hohen und einem sehr niedrigen Wert begrenzt wird. Es wurden folgende Werte angenommen:  $\alpha = (10^{-1}, 10^0, 10^1, 10^2, 10^3 \text{ und } 10^4) \text{ (W/m}^2\text{K)}$ .



## 5.9.2 Ergebnisse

Insgesamt wurden 120 einzelne Berechnungen durchgeführt, bei denen jeweils der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  als auch der Partikelradius  $r$  variiert wurde. Als Resultat der Berechnungen ergab sich die Temperaturverteilung an fünf definierten Stellen über dem Radius einschließlich der Temperaturen im Mittelpunkt und an der Oberfläche des Teilchens zu verschiedenen Verweilzeiten (Abb. 5.35). Bei jeder einzelnen Berechnung wurden 200 Werte ermittelt, die nach den Messstellen über dem Partikelradius und nach den Verweilzeiten in einem einzelnen Diagramm angeordnet werden konnten (Beispiel in Abb. 5.36).

Die Auswertung der Ergebnisse ergab, dass sich bei angenommenen Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha = 10^{-1}$ ,  $10^0$  und  $10^1$  W/(m<sup>2</sup>K) nur Temperaturen unter 30 °C einstellen, die zu keiner Aufschmelzung der Teilchen führen. Da eine Aufschmelzung der Pulverteilchen nachweislich durch den Splat-Test

erfolgte, wurde der genannte Werte für  $\alpha$  ausgeschlossen. Für  $\alpha = 10^2$  W/(m<sup>2</sup>K) ergaben sich nur bei kleinen Partikelgrößen ( $d = 50 \mu\text{m}$ ) und längster Verweilzeit ( $t = 0,04$  s) Temperaturen an

der Oberfläche, welche eine Erweichung des Materials bewirken würden. Ebenso wurden für  $\alpha=10^4$  W/(m<sup>2</sup>K) vor allem für Partikel mit kleineren Durchmessern Temperaturen berechnet, welche zu einer thermischen Schädigung des gesamten Partikels führen würden. Da eine

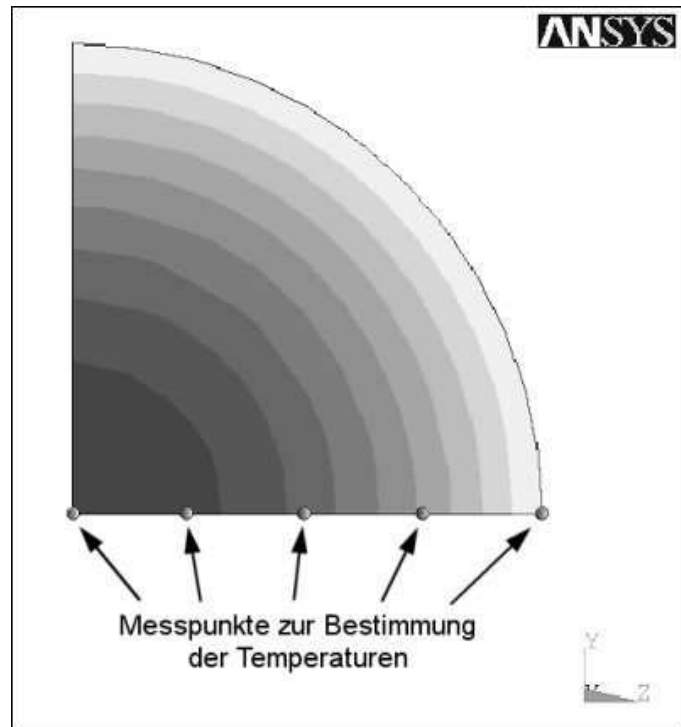


Abb. 5.35: Beispiel für eine graphische Ausgabe bei der FEM-Rechnung mit eingezeichneten Messstellen

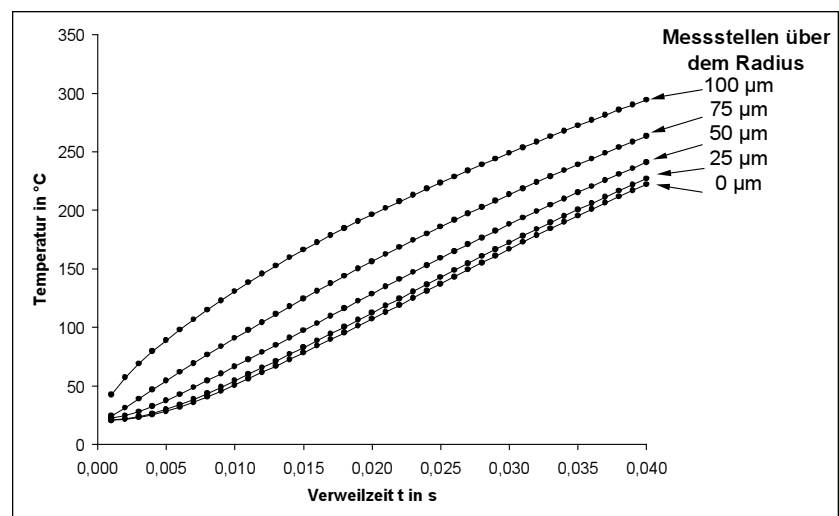


Abb. 5.36: Beispiel für eine Berechnung der Partikeltemperaturen für  $\alpha=10^2$  W/m<sup>2</sup>K,  $r=0,1$  mm und  $p_K=4$  bar

vollständige Schädigung von Partikeln ausgeschlossen werden kann, war eine Eingrenzung des Wärmeübergangskoeffizienten auf einen Bereich  $10^2 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}) < \alpha < 10^4 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  möglich. Innerhalb dieses Bereiches wurden die Temperaturprofile mit den festgelegten Aufschmelzgraden verglichen. Für die Zuordnung der berechneten Temperaturverläufe zu den Ergebnissen des Splat-Tests wurden folgende Annahmen getroffen:

- »0«: die Temperaturen an allen Stellen im Teilchen sind  $< 90 \text{ °C}$  (Beginn des Erweichungsbereiches)
- »1«: die Temperaturen an den Oberflächen der Teilchen liegen zwischen  $90 \text{ °C}$  und  $105 \text{ °C}$ ; alle inneren Bereiche weisen Temperaturen  $< 90 \text{ °C}$  auf
- »2«: der oberflächennahe Bereich ist vollständig aufgeschmolzen ( $T > 110 \text{ °C}$ ); die inneren Bereiche werden nicht aufgeschmolzen ( $T < 90 \text{ °C}$ )
- »3«: die Temperaturen im Kern sind  $< 90 \text{ °C}$ ; für alle anderen Bereiche:  $110 \text{ °C} < T < 350 \text{ °C}$

Aus den entsprechenden Zuordnungen sind die Wärmeübergangskoeffizienten bestimmt worden, für die eine Gültigkeit der Ergebnisse des Splat-Tests festgelegt wurde. Die ermittelten Werte für  $\alpha$  sind in Abb. 5.37 dargestellt.

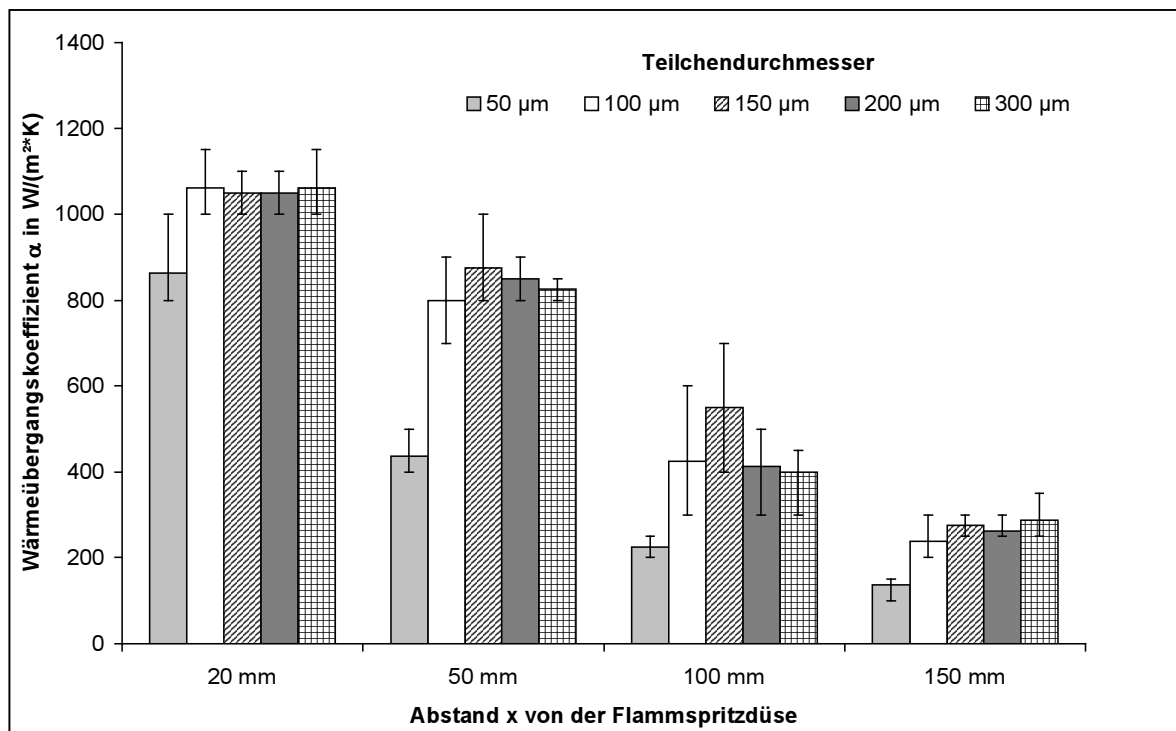


Abb. 5.37: Ermittelter Wärmübergangskoeffizient  $\alpha$

Die Werte für den Wärmeübergangskoeffizienten verdeutlichen, dass  $\alpha$  mit zunehmendem Abstand von der Flammsspritzpistole verringert wurde. Da mit zunehmendem Abstand die Differenz zwischen Umgebungstemperatur und Teilchentemperatur deutlich ansteigt, müsste eine Erhö-

hung von  $\alpha$  erfolgen. Die Verringerung des Wärmeübergangskoeffizienten zeigt aber, dass die Wärmeeinkopplung in die Pulverteilchen möglicherweise durch andere Arten (z.B. Wärmestrahlung der Flamme) wesentlich beeinflusst wurde.

Tendenziell erhöhte sich  $\alpha$  mit zunehmendem Teilchendurchmesser. Da bei größeren Volumina der Pulverpartikel eine größere Ableitung der Wärme von der Oberfläche in das Teilcheninnere erfolgt als bei kleineren Partikeln, treten an der Oberfläche geringere Temperaturen auf, welche einen höheren Wärmeübergang hervorrufen.

Aus den berechneten Temperaturen konnte auch abgeleitet werden, unter welchen Bedingungen thermische Schädigungen erfolgen. So traten bei den ermittelten maximalen Wärmeübergangskoeffizienten ( $\alpha = 1050 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ ) und unabhängig vom Kühlgasdruck  $p_k$  nur bei Teilchendurchmessern von  $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$  Temperaturen auf, welche zu einer Schädigung führen würden ( $T < 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Es erreichte auch der Kern des Partikels schädigende Temperaturen. Damit würden nicht nur Teilchen mit sehr kleinen Durchmessern thermisch geschädigt, sondern auch die faserförmigen Strukturen an der Oberfläche von Pulverteilchen. Diese geschädigten Anteile würden in eine flammgespritzte Schicht mit eingelagert und die Eigenschaften der Schicht beeinflussen.

Die Berechnung der Wärmeeinkopplung in ein Pulverteilchen mit der Finite-Elemente-Methode hat gezeigt, dass die Verhältnisse beim Flammgespritzen prinzipiell numerisch nachgestellt werden können. Zum Nachweis der Gültigkeit des aufgestellten Schädigungsmodells sind Bedingungen ermittelt worden, unter denen eine thermische Schädigung der Teilchenoberfläche erfolgt, während der Kern unaufgeschmolzen bleibt.

Für die Berechnungen waren Vereinfachungen notwendig, um mit geringem Aufwand zu aussagekräftigen Ergebnissen zu gelangen. Für detailliertere Berechnungen müssten genauere Untersuchungen des Flammgespritzprozesses durchgeführt werden, welche die tatsächlichen Kornformen sowie der Strömungs- und Strahlungsverhältnisse in der Flamme berücksichtigen.

## 6 Nachweis der thermischen Schädigung in flammgespritzten Proben

Die bisherigen Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften flammgespritzter Proben führten zu einer Bestätigung des aufgestellten Schädigungsmodells. Es wurde ein indirekter Nachweis der thermischen Schädigung durch den Vergleich mit dem ungespritzten Ausgangsmaterial erbracht. Für eine direkte Untersuchung geschädigter Anteile von Pulverteilchen sind Verfahren eingesetzt worden, mit denen Änderungen des molekularen Aufbaus als Folge einer thermischen Degradation bei Polymerwerkstoffen nachgewiesen werden können.

### 6.1 Chemische Analyse

Über die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung können Verbindungen oder Elemente in einem Polymer nachgewiesen werden, die durch chemische Reaktionen (z.B. bei Oxidationen) gebildet bzw. angelagert werden. So werden durch thermische Überlastungen von PE Sauerstoffmoleküle aus der Luft aufgespalten und die Spaltprodukte im Polymerwerkstoff gebunden. Die erhöhte Konzentration von Sauerstoff im Material lässt sich mit der IR-Spektroskopie als auch der XPS-Analyse detektieren.

Die **INFRAROT-(IR)-SPEKTROSKOPIE** als eines der wichtigsten Verfahren der modernen chemischen Analytik beruht auf der selektiven, materialspezifischen Absorption elektromagnetischer Strahlung im Infrarotbereich (Standardwellenlängenbereich zwischen 2,5  $\mu\text{m}$  und 25  $\mu\text{m}$ ). Durch die Absorption der IR-Strahlung ändern die Polymermakromoleküle ihre Rotations- und Schwingungsenergie. Die spektrale Lage und die Intensität der Schwingungen sind für die Molekülstruktur und die chemischen Bindungszustände charakteristisch /3/.

Um chemische Oberflächenmodifizierungen an Pulvern nachzuweisen, waren Messungen in der Anordnung der abgeschwächten Totalreflexion (IR-ATR-Spektroskopie) zweckmäßig. Bei dieser Reflexionsmethode wird die Polymerprobe an einen speziellen trapezförmigen ATR-Kristall (Diamant-Kristall) angepresst. An der Kontaktfläche zur Folie findet eine abgeschwächte Totalreflexion statt. Die entstehenden ATR-Spektren können wie normale IR-Spektren interpretiert werden. Für die dargestellten Messungen wurde eine FTIR-Spektrometer »Equinox 55« der Firma Bruker mit einer ATR-Einfachreflexionseinheit »Golden Gate« verwendet. Das Pulver wurde dabei mittels eines konkav geformten Anpressstempels mit einem definierten Anpressdruck an den Kristall angedrückt.

Die Abschätzung der Eindringtiefe der IR-Strahlung während der ATR-Messungen ergibt Werte von 700 nm bei einer Wellenzahl von 3000  $\text{cm}^{-1}$  und über 2  $\mu\text{m}$  bei einer Wellenzahl von 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Insbesondere bei rußgefüllten Proben erhöht sich die Brechzahl des PE und damit die Ein-

dringtiefte deutlich. Damit kann bereits vor den Messungen abgeschätzt werden, dass geringfügige Veränderungen an der Partikeloberfläche wahrscheinlich nicht sichtbar werden. In /17/ sind IR-Analysen an flammgespritzten PMMA-Pulvern durchgeführt worden, wobei keine Zunahme von Sauerstoffverbindungen im Spritzwerkstoff nachgewiesen werden konnte.

Abbildung 6.1 zeigt die IR-Spektren von verschiedenen Flammgespritzpulvern (C-AP, C-FP, N[+S]-AP, N[+S]-FP), die jeweils im Ausgangszustand vorlagen bzw. durch die Flamme der Spritzvorrichtung geführt wurden. Die Spektren sind Überlagerungen der Einzelspektren der beiden Hauptkomponenten Polyethylen und Vinylacetat. Zunächst erfolgt eine Diskussion des Infrarotspektrums von Polyethylen. Die Schwingungen bei  $2914\text{ cm}^{-1}$ ,  $2847\text{ cm}^{-1}$ ,  $1462\text{ cm}^{-1}$ ,  $1445\text{ cm}^{-1}$  und  $719\text{ cm}^{-1}$  sind alle dem Polyethylen zuzuordnen, die Schwingungen bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  und  $1267\text{ cm}^{-1}$  dem Vinylacetat.

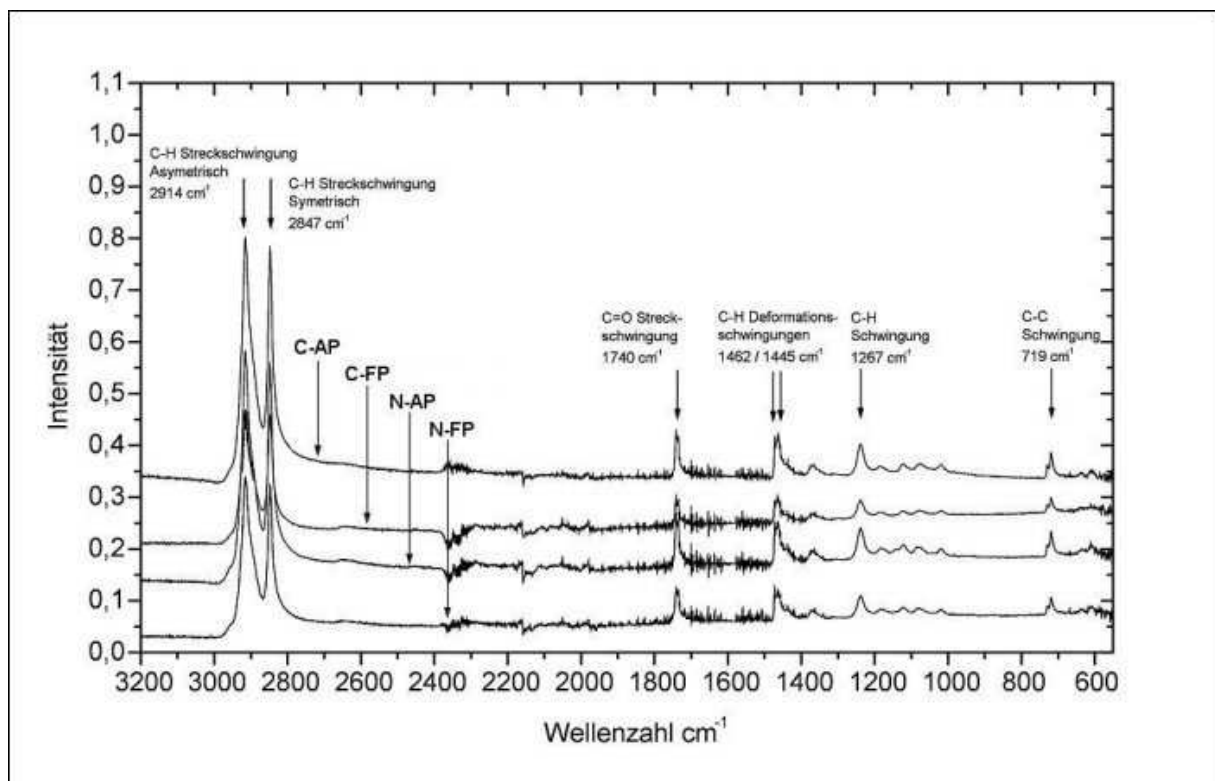


Abb. 6.1: IR-Spektrum verschiedener PE-Pulver vor und nach dem Flammgespritzen

Eine mögliche Anoxidation der Polyethylenoberfläche müsste durch eine C-O-Schwingung im Bereich zwischen  $1720\text{ cm}^{-1}$  und  $1760\text{ cm}^{-1}$  deutlich werden. Im diesem Bereich ist jedoch bereits die C=O-Schwingung der Vinylacetat-Beimischung zu finden. Da der Anteil der Beimischung auch quantitativ deutlich größer ist als der Anteil einer möglichen Oxidation, kann eine Oxidation der Oberfläche des Polyethylen an den beiden Pulvern nicht nachgewiesen werden. Die weiterhin im IR-Spektrum sichtbaren Schwingungen bei  $1239\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $1124\text{ cm}^{-1}$ ,  $1070\text{ cm}^{-1}$  und  $1017\text{ cm}^{-1}$  sind ebenfalls dem Vinylacetat zuzuordnen. Deutliche und damit auswertbare Unterschiede zwischen den Spektren des Ausgangsmaterials sowie des flammgespritzten Pulvers wurden nicht festgestellt.

Aus den Untersuchungen mit der IR-Spektroskopie ergibt sich, dass es zu keinen deutlichen Veränderungen im Spritzpulver während des Flammgespritzprozesses kommt. Eine Zunahme der C-O-Bindungen, die durch die Aufspaltung von Sauerstoffmolekülen durch freie Radikale entstehen, konnte nicht nachgewiesen werden. Wenn dennoch eine geringe Anzahl oxidativer Bestandteile an der Partikeloberfläche gebildet wurde, dann liegt das Ausmaß der thermischen Schädigungen unterhalb der Nachweisgrenze der verwendeten IR-ATR-Spektroskopie.

Für oxidierte Bestandteile, die an den Oberflächen der Pulverpartikel auftreten, ist ein Nachweis mit Hilfe der **RÖNTGENPHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPISCHEN (XPS-) ANALYSE** möglich. Bei diesem oberflächensensitiven Verfahren erfolgt die Anregung einer Probenoberfläche mit hochenergetischer Röntgenstrahlung, in deren Folge Photoelektronen emittiert werden [24]. Die aus Oberflächenatomen freigesetzten Elektronen werden mittels Sekundärelektronenvervielfachern detektiert. Die elementspezifische kinetische Energie dieser Elektronen steht über die Anregungsenergie der Strahlungsquelle in Zusammenhang mit der jeweiligen Bindungsenergie des Atoms. Die Bindungsenergie kann daraus berechnet werden. Als primäres Messergebnis erhält man eine qualitative und orientierend quantitative Aussage über die in den oberflächenschichten vorkommenden Atome. Die XPS-Analyse ist ein zerstörungsfreies und stark oberflächensensitives Verfahren. Die Eindringtiefe liegt nur bei wenigen Nanometern. Die Nachweisgrenze für eine Atomspecies ist dabei sehr gering.

Untersucht wurden das CL23CBK (C-AS, C-FPS) sowie das stabilisierte Novex V17H mit höherem Stabilisatoranteil (N[+S]-AS, N[+S]-FPS) jeweils im Ausgangs- und flammgespritzten Zustand. Die Pulver wurden für die Untersuchungen in einem Sinterprozess zu Schichten aufgeschmolzen

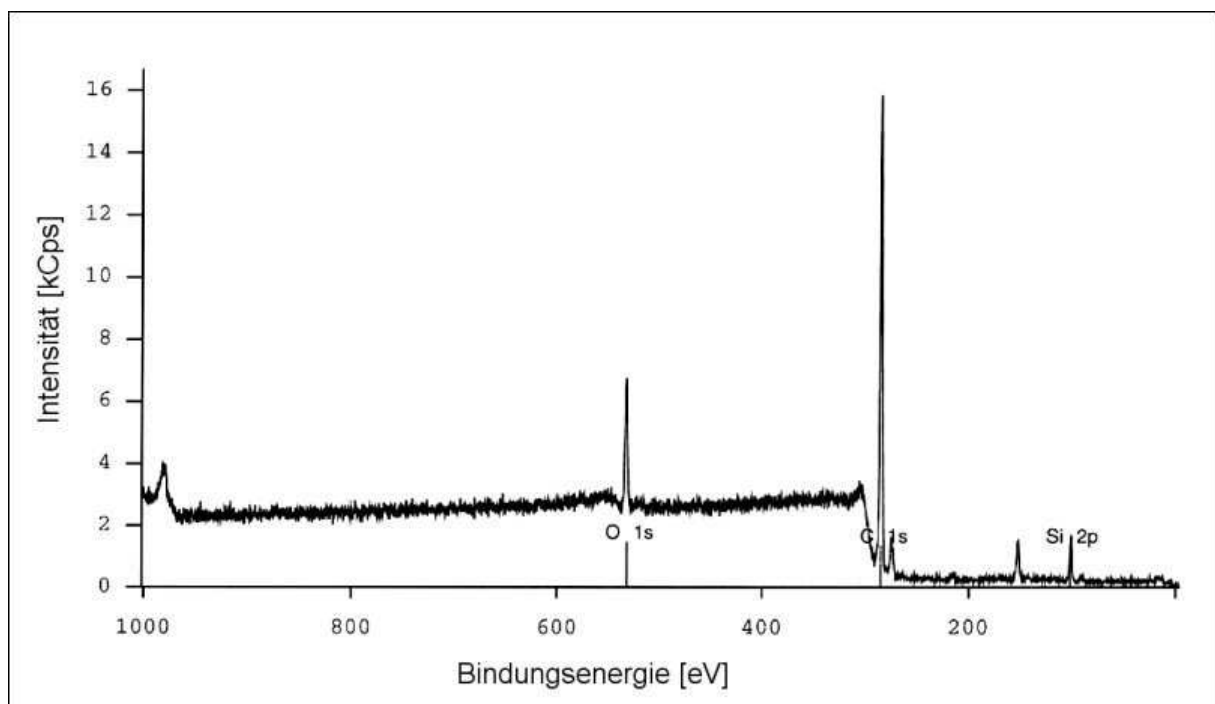


Abb. 6.2: Beispiel für eine XPS-Messung für CL23CBK (C-AS)

(220 °C, 15 min). Die Oberflächen dieser Schichten wurden der XPS-Prüfung unterzogen. Abbildung 6.2 zeigt das XPS-Spektrum einer solchen Analyse für CL23CBK (C-AS). Die Resultate der Untersuchungen sind in Abb. 6.3 enthalten. Darin sind die Anteile der ermittelten Elemente für alle Proben zusammengefasst. Die Siliziumanteile ergaben sich wahrscheinlich aus Verunreinigungen, da die Prozesse bis zur Schichtherstellung durch Kontaminationen beeinflusst werden können, welche aber keinen Einfluss auf die Eigenschaften flammgespritzter Schichten ausüben.

Da nur eine sehr geringe Eindringtiefe erreicht wird, sind Aufschlüsse über die Zustände zu erwarten, die nur an der Oberfläche anzutreffen sind. Da eine thermische Schädigung besonders an der Oberfläche der Pulverteilchen erwartet wurde, war dort mit einem erhöhten Sauerstoffanteil gegenüber dem gesinterten Ausgangspulver zu rechnen. Signifikante Unterschiede für Sauerstoff zwischen den ungespritzten und flammgespritzten Materialien ergaben sich jedoch nicht. Für den erhöhten Gehalt an O<sub>2</sub> bei allen untersuchten Proben lässt sich keine Erklärung finden. Die Anhebung der Sauerstoffkonzentration ergibt sich möglicherweise durch das Vermahlen und das Sintern der Polymerpulver, obwohl keine Bedingungen vorherrschen, die eine verstärkte Sauerstoffanlagerung bewirken.

Durch den erhöhten Stabilisatoranteil im Novex V17H sind für die Proben N[+S]-AS und N[+S]-FPS Verringerungen des Sauerstoffgehaltes nach dem Flammgespritzen aufgrund geringerer oxidativer Bestandteile angenommen worden. Im Vergleich zum CL23CBK wurden jedoch keine Änderungen festgestellt.

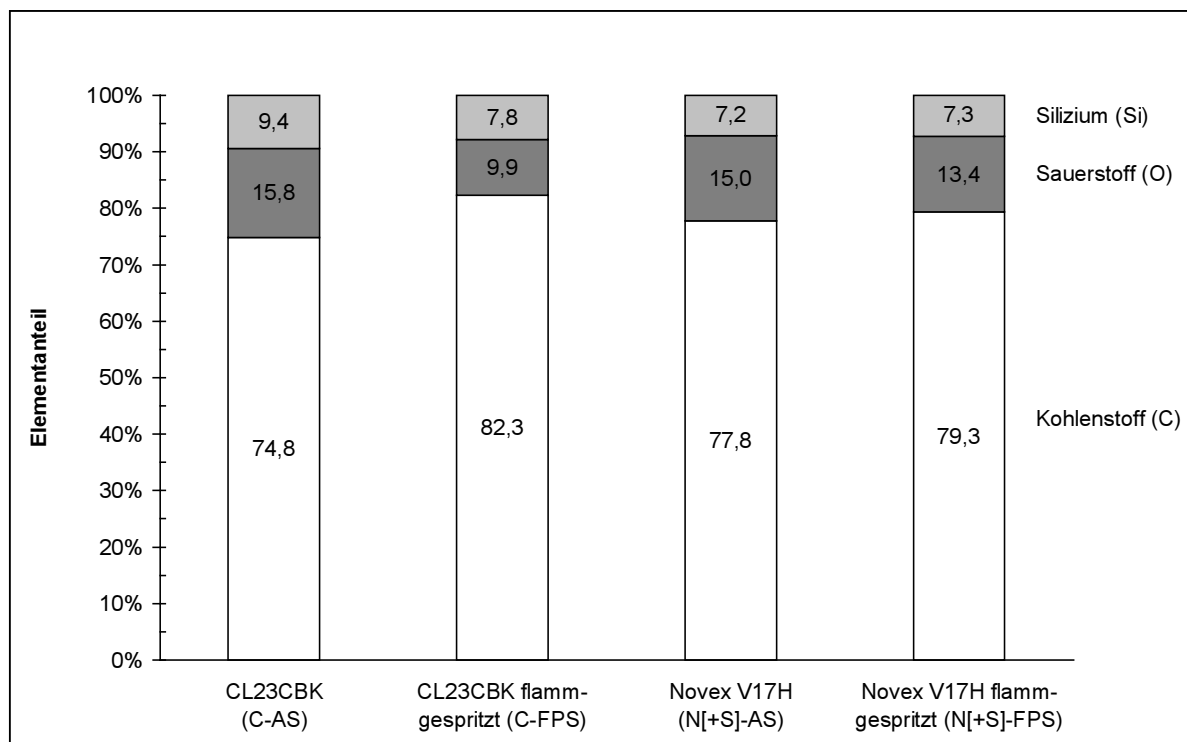


Abb. 6.3: Bestimmung der Elementanteile in verschiedenen Kunststoffen durch XPS

Mit der XPS-Analyse konnte kein Hinweis auf eine thermische Schädigung von PE durch das Flammgespritzen erhalten werden. Die für eine Oxidation typische Erhöhung des Sauerstoffgehaltes war nicht sichtbar oder so gering, dass diese durch andere Effekte überlagert wurde. Aus den durchgeführten Untersuchungen ergibt sich, dass mit großer Wahrscheinlichkeit keine chemischen Änderungen durch die Bildung von Sauerstoffverbindungen an der Oberfläche der Pulverteilchen während des Flammgespritzprozesses stattfanden. Diese Aussage ist gültig, solange sich die Menge der oxidierten Bestandteile unterhalb der Nachweisgrenze der XPS-Analyse befindet. Eine Erhöhung der Stabilisatorkonzentration hatte keine Auswirkungen auf die Ergebnisse bei den flammgespritzten Materialien.

## 6.2 Strukturaufklärung

Durch thermische Überlastung von Polymeren werden Brüche in den Molekülketten hervorgerufen. Verläuft dieser Prozess unter Sauerstoffabschluss, dann rekombinieren die an den Kettenenden entstandenen Radikale miteinander ohne Änderung des Molekulargewichtes. Kommen die Radikale jedoch mit Sauerstoff in Verbindung, dann werden die Sauerstoffmoleküle aufgespalten, wodurch weitere Radikale entstehen. Es findet keine Rekombination der Radikale untereinander statt, so dass durch das weitere Aufbrechen von Ketten ein Molmassenabbau erfolgt. Die Reaktion der Radikale mit Seitengruppen führt zu Vernetzungen /51/. Zur Untersuchung der molekularen Struktur wurden thermoanalytische und elektronenmikroskopische Verfahren eingesetzt.

Während rheologische Messungen an Polymerschmelzen relative (qualitative) Informationen über das Molekulargewicht eines Kunststoffes liefern können, existieren Verfahren, die absolute Aussagen über die Länge (Molekulargewicht) und die Längenverteilung (Molekulargewichtsverteilung) der Makromoleküle ermöglichen /42/. Zu den Absolutmethoden zählt die **LICHTSTREUDETEKTION**, bei der die Intensität eines in einer verdünnten Lösung des zu untersuchenden Polymers gestreuten Lasers detektiert wird, und daraus Informationen über die Eigenschaften der Makromoleküle ermittelt werden. Dabei erfolgt nur eine Bewertung der löslichen Bestandteile.

Mit dieser Methode sind flammgespritzte Proben (C-FS, C-FSH) vergleichend mit dem ungespritzten Ausgangsmaterial (C-AP) untersucht worden. Für ein Polymer können das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung sehr genau ermittelt werden, wenn das Probenmaterial in unmodifizierter Form vorliegt. Da die untersuchten Proben Zumischungen (v.a. Ruß) enthielten, sind für das Molekulargewicht und dessen Verteilung keine spezifischen Werte, sondern nur Tendenzen im Vergleich zu kalibrierten Werkstoffen ermittelt worden.



Dabei lagen die Änderungen beim Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung der flammgespritzten Proben in einem Toleranzbereich, in dem keine Abweichungen zum Ausgangsmaterial festzustellen waren. Nur bei der Probe, die nach dem eigentlichen Spritzprozess zusätzlich der Flamme und damit erhöhter Schädigung ausgesetzt war (C-FSH), wurde eine geringe Zunahme der Halbwertsbreite der Molekulargewichtsverteilung nachgewiesen (Abb. 6.4). Mit einem integrierten Viskositätsdetektor wurden zusätzlich die Fließeigenschaften der in Lösung gebrachten Proben bestimmt. Die Untersuchungen ergaben, dass für die thermisch stark beanspruchte Probe eine Zunahme der mittleren Viskosität gegenüber der unbehandelten Probe zu verzeichnen war. Dies ergab einen Hinweis auf eine Zunahme der Langkettenverzweigung bzw. eine beginnende Vernetzung.

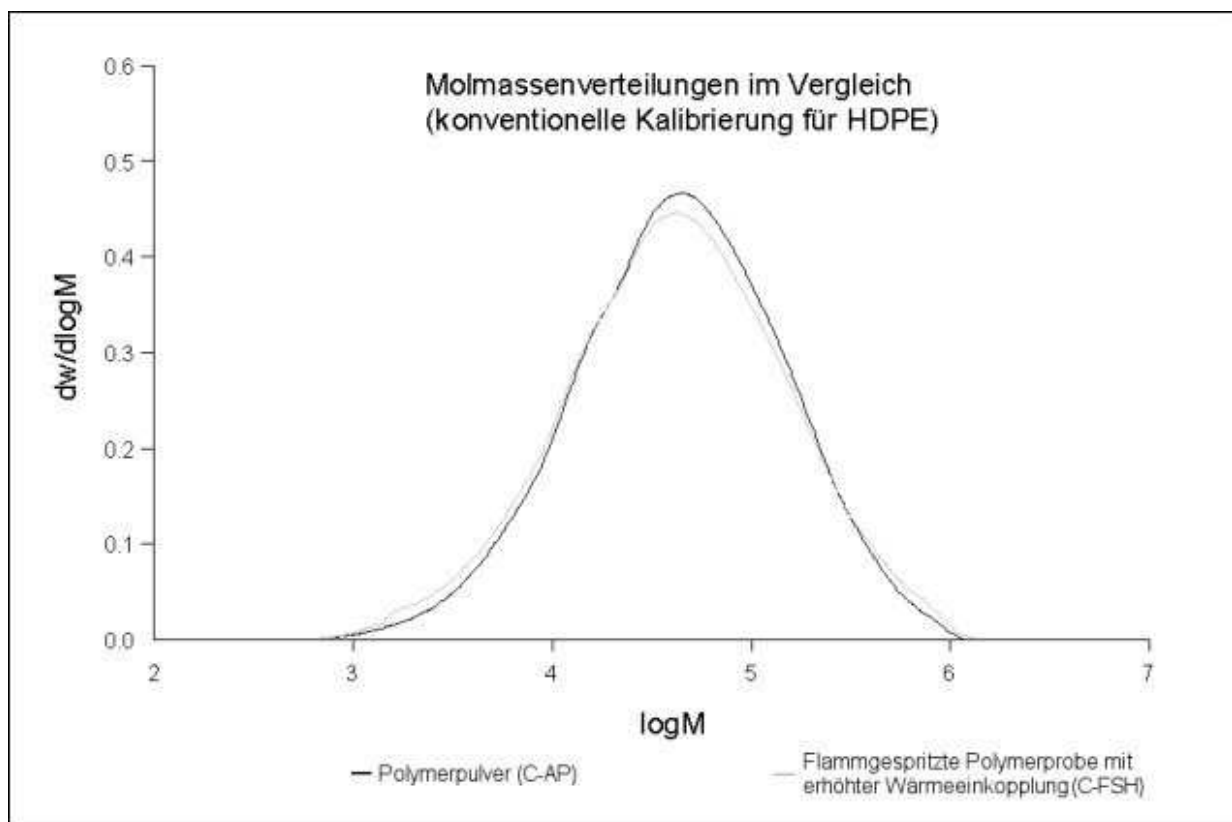


Abb. 6.4: Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung unbehandelter (C-AP) und thermisch hoch beanspruchter Proben (C-FSH) durch Lichtstreuungsdetektion

Eine Schädigung der flammgespritzten Probe (C-FS) wird aufgrund der nur sehr geringen Verlagerung des Molekulargewichtes nicht ausgeschlossen. Mit der Lichtstreuungsdetektion kann keine gesonderte Untersuchung einzelner Bereiche und somit von oberflächennahen Schichten durchgeführt werden. Wenn in diesen äußeren Lagen eine thermische Schädigung und damit ein molekularer Abbau erfolgt ist, könnte dieser Anteil nicht erfasst werden, da der Volumen- und Masseanteil einer degradierten Oberfläche bezogen auf den restlichen Teil eines einzelnen Partikels sehr gering ausfällt.

Untersuchungen von sehr kleinen Bereichen an der Oberfläche der Pulverteilchen können mit der **TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM)** durchgeführt werden. Eine Kontrastierung der Dünnschnitte des teilkristallinen Polyethylens erfolgt mit  $\text{RuO}_4$ , wobei dieses Kontrastmittel nur in die amorphen Bereiche eindringt und die Abbildung kristalliner Bereiche ermöglicht.

Untersucht wurden die Querschnitte einzelner Teilchen von ungespritzten (C-AP) und flammgespritzten Pulvern (C-FP), wobei der Vergleich der Randbereiche von besonderem Interesse war. Die Abb. 6.5a und 6.5b zeigen die Ausschnitte für die Oberflächenbereiche flammgespritzter und ungespritzter Pulverteilchen. Dabei ist zu erkennen, dass die Lamellen als kristalline Überstrukturen der Molekülketten bei beiden Materialien bis an den Rand der Teilchen heranreichen. Unterschiede im Kristallinitätsgrad, die sich in der Länge und Dicke der molekularen Überstrukturen (Lamellen) äußern, wurden zwischen Randbereichen und Teilcheninnerem nicht festgestellt.

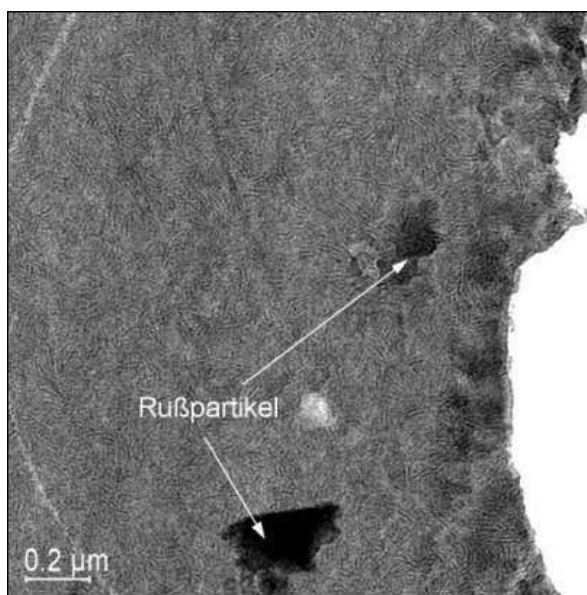


Abb. 6.5a: Randbereich eines ungespritzten Pulverteilchens (C-AP)

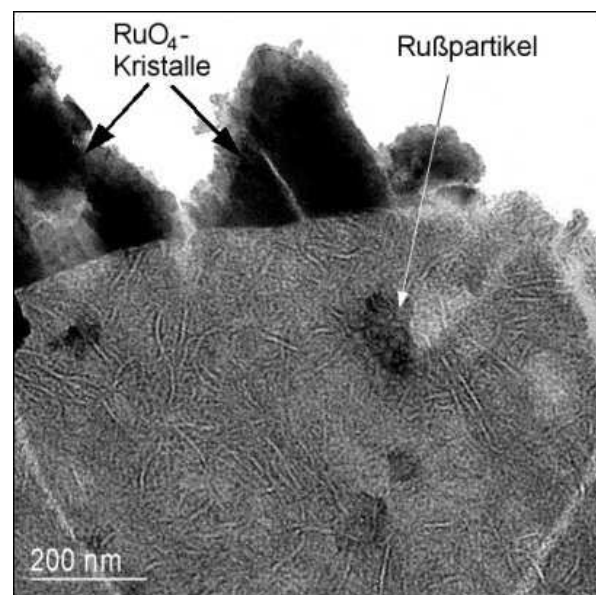


Abb. 6.5b: Randbereich eines flammgespritzten Pulverteilchens (C-FP)

Ein direkter Nachweis der thermischen Schädigung durch das Flammgespritzen wurde mit den durchgeführten Untersuchungen zur molekularen Struktur nicht erbracht. Keines der verwendeten Verfahren konnte Änderungen an den Oberflächen gespritzter Teilchen detektieren. Dennoch wird für die Absenkung des Kennwertniveaus von Spritzschichten eine Änderung der molekularen Struktur in den oberflächennahen Bereichen der Pulverteilchen angenommen.

Die mechanischen Festigkeiten werden bei Polyethylen durch die Molekülketten und deren Anordnung bestimmt. Lange Molekülketten (= hohes Molekulargewicht) bilden mehr lasttragende Verschlaufungen untereinander als kürzere Ketten [32]. Wird ein Abbau der Molekülketten, z.B. durch thermische Schädigungen, hervorgerufen, dann entstehen nur wenige dieser topologischen Verhakungen. Diese Änderungen der molekularen Struktur könnten durchaus im Oberflä-

chenbereich flammgespritzter Teilchen erfolgt sein. Da aber auch kurze Molekülketten kristalline Strukturen ausbilden können, ist eine Unterscheidung mit der TEM kaum möglich.

Weiterhin kann durch erhöhte Temperaturen eine Relaxation der Moleküle erfolgen. Dabei werden die aus dem Randbereich des Polymermaterials ‚herausragenden‘ Kettenenden eingeschmolzen. Bei einer Verschmelzung von Pulverteilchen können sich solche Kettenenden benachbarter Teilchen nicht vollständig miteinander verknüpfen, wodurch vor allem die Reißfestigkeiten der Schicht verringert werden.

## 7 Zusammenfassung

Das Flammgespritzen mit Kunststoffen, bei dem der Werkstoff als Pulver in einer Azetylen-Sauerstoff-Flamme angeschmolzen und auf ein Substrat gespritzt wird, stellt aufgrund der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten ein geeignetes Verfahren für den Auftrag von Kunststoffschichten dar. Anwendungen ergeben sich dort, wo konventionelle Schichtsysteme den Widerstand gegenüber mechanischer und chemischer Beanspruchung nicht zuverlässig und anforderungsgerecht gewährleisten. Bei erdverlegten Rohrleitungen können beispielsweise bestehende manuelle Beschichtungssysteme für den Schutz der Schweißnahtbereiche gegen Korrosion durch flammgespritzte Schichten aus Polyethylen (PE) ersetzt werden. Durch den Auftrag thermisch gespritzter PE-Schichten resultiert ein verbesserter Korrosionsschutz durch die Anhebung des Kennwertniveaus.

Im Rahmen dieser Dissertation bestand die Aufgabe, die technischen Voraussetzungen für die Durchführung eines reproduzierbaren Flammgespritzprozesses unter Technikumsbedingungen zu schaffen und flammgespritzte Polyethylenschichten auf ihre Eignung als Korrosionsschutz für den Schweißnahtbereich erdverlegter Rohrleitungen zu untersuchen.

Zur Durchführung reproduzierbarer Beschichtungsversuche ist eine Flammgespritzanlage konstruiert worden, mit der programmierbare Abläufe zur Beschichtung ebener Bauteile für Versuchszwecke sowie zum Auftrag flammgespritzter Beschichtungssysteme auf Rohrsegmente durchgeführt werden können. Für den Transport des pulverförmigen Spritzwerkstoffes zur Flammgespritzpistole wurde weiterhin ein externer Pulverförderer aufgebaut, der eine gleichmäßige Förderung des Pulvers gewährleistet. Die Fördermenge kann so eingestellt werden, dass in Abstimmung mit der Spitzgeschwindigkeit und der Anzahl der Beschichtungsvorgänge definierte Schichtdicken erreicht werden.

Bei der mechanischen Ausprüfung flammgespritzter Schichten wurden im Vergleich zum nicht flammgespritzten Ausgangsmaterial geringere Zugfestigkeiten erreicht. Generell zeigten die Zugprüfungen an Probekörpern aus den gespritzten Schichten Absenkungen des Kennwertniveaus durch den Flammgespritzprozess. Es ergab sich ein spröderes Werkstoffverhalten, das sich im Abfall der Reißdehnung und der Erhöhung des E-Moduls äußerte.

Die Untersuchung des Schichtaufbaus verdeutlichte, dass durch den Flammgespritzprozess Poren, Grenzflächen zwischen den verschmolzenen Teilchen und zwischen den einzelnen Spritzlagen sowie höhere Oberflächenrauigkeiten auftraten, welche zunächst als Ursache für das geringere Kennwertniveau angesehen wurden. Beim Vergleich flammgespritzter und nicht flammgespritzter Proben ist jedoch festgestellt worden, dass eine gleiche Porenrate bei den flammgespritzten Materialien dennoch ein unterschiedliches mechanisches Verhalten hervorruft.

Die Eigenschaftsänderungen durch das Flammgespritzen führten zur Aufstellung eines Modells, bei dem eine thermische Schädigung der Partikeloberfläche eines gespritzten Teilchens bzw. die

Einlagerung thermisch geschädigter Anteile in den oberflächennahen Bereich angenommen wird. Die Degradationsprozesse verursachen eine Verringerung der Verschmelzung von Pulverteilchen bei der Schichtbildung, und es wird ein geringeres mechanisches Kennwertniveau erreicht.

Die Wärmeeinkopplung erfolgt beim Flammgespritzen von der Flamme über das Kühlgas in das Pulver und vom Substrat in die Spritzschicht. Zudem wird Wärme von der Flamme in die gespritzte Schicht eingetragen und wesentlich durch die Spritzgeschwindigkeit und den Spritzabstand bestimmt. Ausgehend von dem Schädigungsmodell wurden Versuche durchgeführt, bei denen unterschiedliche thermische Beeinflussungen des Spritzwerkstoffes hervorgerufen worden sind. Die thermische Beanspruchung des Spritzpulvers wird durch die Änderung folgender Parameter herabgesetzt:

- Erhöhung des Kühlgasdruckes und damit Verringerung der Wärmeeinkopplung in das Pulver
- Absenkung der Substrattemperatur
- Vergrößerung des Spritzabstandes und der Spritzgeschwindigkeit

Es zeigte sich jedoch, dass nur beim Durchgang des Pulvers durch die Flamme trotz Abschirmung durch das Kühlgas die Pulverteilchen so beeinflusst wurden, dass sich Eigenschaftsänderungen der Spritzschicht durch mögliche thermische Degradationen ergaben. Alle weiteren Formen der Wärmeeinkopplung beeinflussten den Aufbau der flammgespritzten Schicht, führten aber nicht zu Änderungen der Werkstoffeigenschaften.

Damit die Einwirkung der Flamme auf das Kunststoffpulver zusätzlich verringert werden kann, ist Propan als Brenngas verwendet worden. Propan ruft aufgrund der geringeren Flammentemperatur ( $\Delta T \approx 500 \text{ °C}$ ) als Acetylen einen geringeren Wärmeeintrag in die Pulverteilchen hervor. Die Untersuchungen an den flammgespritzten Proben zeigten, dass keine Unterschiede zu den Eigenschaften der Proben bestanden, bei denen Acetylen eingesetzt wurde. Es traten nahezu die gleichen Absenkungen des Kennwertniveaus auf. Die geringere Temperatur der Propanflamme erweist sich einerseits trotz geringerer Temperaturen als zu hoch, wenn der Wärmeeintrag in das Pulver verringert werden soll. Weiterhin kann durch die längere Propanflamme die Abschirmung durch das Kühlgas nicht aufrecht erhalten werden, wodurch die Pulverteilchen in die Flamme gelangen und einer thermischen Schädigung unterliegen.

Temperaturmessungen im Pulverkanal, in dem das Pulver durch die Flamme transportiert wird, ergaben, dass die Pulverteilchen solchen Temperaturen ausgesetzt werden, die zu einer thermischen Schädigung führen können. Aufgrund der kurzen Verweilzeit erfolgte aber nur ein geringer Eintrag von Wärme in die Pulverteilchen. Die mikroskopische Untersuchung flammgespritzter Teilchen belegte, dass Teilchen mit geringeren Durchmessern und Strukturen mit kleinen Dimensionen (z.B. faserförmige Strukturen an der Teilchenoberfläche) unter gleichen Bedingungen

beim Flamspritzen eher angeschmolzen werden als größere Teilchen. Eine vollständige Durchschmelzung der Pulverteilchen wurde nicht erreicht.

Unter Einbeziehung dieser Erkenntnisse wurden am Beispiel eines einzelnen Pulverteilchens FEM-Berechnungen durchgeführt. Es ergab sich eine Abschätzung über die Einkopplung der Wärme in ein Pulverteilchen, über die möglichen Wärmeübergangskoeffizienten, für die eine Schädigung der Teilchenoberflächen erfolgt, sowie über die resultierende Temperaturverteilung in den Teilchen. Die Ergebnisse verdeutlichten, dass kleinere Teilchen bereits thermischen Schädigungen unterliegen, während Teilchen mit größeren Durchmessern weitestgehend unaufgeschmolzen bleiben. Unter den angenommenen Bedingungen entstehen thermisch geschädigte Anteile, die in die flammgespritzte Schicht eingelagert werden.

Werden Pulver mit verschiedenen Korngrößen als Spritzmaterial verwendet, dann entstehen Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften. Mit Zunahme der Teilchengröße ergibt sich eine Anhebung der mechanischen Kennwerte durch ein verändertes Verhältnis zwischen geschädigtem Oberflächenanteil und Anteil des ungeschädigten Teilcheninneren. Das Flamspritzen mit verschiedenen Partikeldurchmessern bestätigte diese Erkenntnis.

Trotz der messbaren Änderung mechanischer Eigenschaften wurden durch analytische Verfahren keine Unterschiede zwischen flammgespritzten Proben und ungespritztem Ausgangsmaterial ermittelt. Die chemische Analyse durch Verfahren, wie die Infrarot-(IR-)Spektroskopie und die Röntgenphotoelektronen-spektroskopische (XPS-) Analyse, ergab keine Veränderungen des Spritzmaterials sowie der Oberflächen von Pulverteilchen. Weitere Untersuchungen, wie die Lichtstreuung zur Bestimmung des Molekulargewichtes und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Darstellung kristalliner Strukturen, führten nicht zur Aufklärung molekularer Änderungen durch das Flamspritzen.

Als Ursache für die Eigenschaftsänderungen wird dennoch eine Verringerung des Molekulargewichtes durch den Abbau von Polymerketten in sehr geringen oberflächennahen Bereichen der Pulverteilchen angesehen. Beim Verschmelzen solcher Teilchen ist das mechanische Kennwertniveau durch ungenügende Kopplung der Molekülketten aneinander nicht aufrecht zu erhalten. Strukturelle Unterschiede, die sich durch thermische Degradationen in Dimensionen von weniger als 10 nm einstellen können, sind mit den verwendeten Verfahren nicht aufzufinden.

Die geringeren Beständigkeiten flammgespritzter PE-Proben gegenüber chemischem Angriff im Vergleich zu Proben aus dem ungespritzten Polyethylen werden ebenfalls auf eine Reduzierung des Molekulargewichtes zurückgeführt. An den Grenzflächen der zu einer Schicht verschmolzenen Pulverteilchen erfolgte bei Anätzung eine Aufspaltung des flammgespritzten Materials bis zum vollständigen Herauslösen der Pulverteilchen, während die Teilchen selbst nahezu unbeeinflusst blieben.

Für die Beschichtung der Schweißnahtbereiche erdverlegter Rohrleitungen, wo sehr hohe Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften und die chemischen Beständigkeiten gestellt

werden, sind für das Flamspritzen Spritzwerkstoffe mit hohen Kennwerten zu verwenden. Das Polyethylenpulver, das in der vorliegenden Arbeit für die durchgeführten Versuche eingesetzt wurde, kann aufgrund der thermischen Degradation und der damit verbundenen Absenkung des Eigenschaftsniveaus nicht als Flamspritzpulver zum Auftrag von baustellenseitigen Nachumhüllungen genutzt werden.

Bei dem Flamspritzen von Kunststoffpulvern mit niedrigerem Molekulargewicht und daraus resultierender geringerer Schmelzviskosität werden dagegen porenfreie Schichten erzeugt. Es ergeben sich nur sehr geringe Änderungen der Eigenschaften im Vergleich zum ungespritzten Ausgangsmaterial. Trotz Aufrechterhaltung der Ausgangsfestigkeiten nach dem Flamspritzen konnte dieser Werkstoff wegen der allgemein geringen Festigkeiten und der zu erwartenden niedrigeren chemischen Beständigkeit als Polyethylen mit höherem Molekulargewicht nicht als Korrosionsschutzmaterial für die Rohrbeschichtung eingesetzt werden.

## Summary

The combustion powder flame spraying process can be used for the coating of polymer layers in many applications. A polymer powder is molten in an acetylene-oxygen flame and then accelerated onto a prepared substrate. As an alternative coating system, polymer flame spraying is applied for the deposition of polyethylene layers with a higher mechanical and environmental resistance. Existing manual coatings that do not meet special demands for the protection of welding joints of pipes can be substituted by flame-sprayed layers who reveal a more reliable corrosion protection.

The aim of this dissertation consisted in the investigation of the flame-sprayed layers and their suitability to protect pipe joints under building site conditions against corrosion. Furthermore, a technical equipment had to set up to ensure a reproducible coating process. Therefore, a device has been assembled that allows programmed coating sequences of sheets and pipe parts. An external powder feeder was constructed to transport the polymer powder to the spray gun for a stable and adjustable feeding process as well. In coordination with the feeding rate, the coating velocity and the number of single coating steps, the layer thickness can be varied.

The mechanical investigation of sprayed layers revealed that lower tension strengths will be obtained compared to the non-sprayed material. Besides, a general impairment of the properties was measured, such as the decrease of the elongation after break and the raise of the young's modulus. Voids and interfaces between embedded particles within the layer as well as a higher surface roughness have been seen as the cause of these effects. Yet, comparisons between sprayed and non-sprayed sintered layers have shown that for equal void contents still different mechanical properties were measured.

To explain the changes of properties induced during spraying, a model has been created that describes a single powder particle, where a thermal degradation of a thin surface layer is assumed whilst the core stays not degraded or even unmolten. By melting those particles to a single layer, a reduction of properties will be caused.

The heat will be transferred from the flame into the particles through a shroud gas as well as from a hot substrate into the coated layer. The spray distance and the spray velocity also affect the melting process. The thermal stress of the particles can be reduced by the change of the following parameters:

- increase of the shroud gas pressure and thus a reduction of the heat transfer into the powder
- decrease of the substrate temperature
- raise of the spray distance and the lateral velocity of the spray gun



In spite of the presence of the shroud gas between the flame and the particle stream, the most important influence on the particles and thus on the properties of the layer occurs during the passage of the particles through the flame. The use of propane as fuel gas because of its lower flame temperatures compared to acetylene revealed no differences concerning the behaviour of flame-sprayed coatings. The same reductions of mechanical properties were found after the flame spraying process. This was obviously caused by the bigger size of the propane flame where the protection of the powder by the shroud gas could not be maintained. The contact between the particles and the flame led to thermal degradation.

Measurements of the temperature along the way of the particles through the flame prove, there are still values that cause thermal stresses of PE. The heat input will be reduced because of the higher velocity of the particles and the resulting shorter presence in the flame. The microscopic examination of sprayed powder particles showed that smaller ones were affected much earlier by a melt formation than particles with bigger dimensions. A complete melting of the powder particle could not be reached.

Using these results, calculations with the Finite Element Method (FEM) were made to determine an amount of heat that is put into the spray material. Besides, the possible heat transmission coefficient as well as the temperature distribution in the particles were derived. The results revealed that smaller particles are already thermal degraded while bigger ones were unmolten. Under the assumed conditions in the flame, thermal degraded small particles and thin structures on the particle surface remain in the formed layer. Spray experiments with different particle sizes showed that different layer properties were reached. The bigger the particle size, the higher was the level of the mechanical properties caused by the ratio of the degraded surface area to the non-degraded bulk material.

In spite of measurable property deviations of the sprayed layers, no chemical and molecular alterations are measured between sprayed and non-sprayed materials. Methods such as Infrared Spectroscopy (IR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) were used to find out oxidations in the bulk material and on the surfaces caused by higher temperatures. The increase of the stabilizer concentration in the spray material had no effect though those additives are used to reduce the oxidation reactions in the polymer.

Investigations of the molecular structure were made by Light Scattering Detection (LSD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). As changes of the molecular weight and weight distribution are expected in a small range on the surface, both methods used were not suitable to detect those alterations. Generally, the determination of the degree of crystallinity in small areas can hardly be made. So far, the chain scission in a very small surface layer of sprayed particles is the most plausible reason for any property change of a flame-sprayed polymer layer.

Etching the cross sections of flame-sprayed layers with chlorosulphonic acid provided many cracks inside of the material. The flame-sprayed material was much more affected than the non-

sprayed and sintered polyethylene. The cracks ran along the interfaces between the single embedded powder particles while the particles were less influenced. Thus, a reduction of the chemical resistance was observed just concerning the particle surfaces.

The in-site coating of pipe joints by flame spraying requires polymers with high mechanical strengths and chemical resistances. The impairment of mechanical properties and the environmental resistability of the used polyethylene caused by thermal degradation avoids any use as a material for top coatings of pipes. Spray experiments with polyethylenes having lower melt viscosities lead to layers with no voids and smooth surfaces by maintaining original properties. Because of lower mechanical strengths and chemical resistances of the base material as well, those polymers can not be use for corrosion protection systems of pipes.

## 8 Referenzen

- /1/ Baumann K.-H.: Korrosionsschutz für Metalle, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1993
- /2/ Bergmann W.: Werkstofftechnik - Grundlagen und Anwendung, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1991
- /3/ Borsdorf R., Scholz M.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1968
- /4/ Brogan J., Berndt C.C., Sampath S., Herman H., Drozd S.: Development of Recycled Polymer Blends for Thermal Spray Applications, USA CERL Technical Report 98/14, 12/1997
- /5/ Brogan J., Margolies J., Sampath S., Herman H., Berndt C.C., Drozd S.: Adhesion of Combustion-Sprayed Polymer Coatings, Proceedings of the 8<sup>th</sup> National Thermal Spray Conference, Houston, Texas, S. 521-526, 09/1995
- /6/ Brogan J., Berndt C.C., Herman H.: Infrastructure Research Program - Thermal Spray Processing of Polymers, Thermal Spray Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, State University of New York, Stony Brook, NY
- /7/ Burgman H.A.: Adhesive Bonding of Metals and Plastics, Electronic Packaging and Production, Fastener Supplement, S. F8-F15, 09/1965
- /8/ Carlowitz B. (Hrsg.): Die Kunststoffe - Chemie, Physik, Technologie, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1990
- /9/ Corrosion protection by plastic coating, Fastening, Heft 10, S. 19, 1982
- /10/ Czichos H. (Hrsg.): Hütte: Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991
- /11/ Devine A.T., Bodnar M.J.: Effects of Various Surface Treatments on Adhesive Bonding of Polyethylene, Adhesives Age, S. 35-37, 05/1969
- /12/ Domininghaus H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992
- /13/ DVS-Bericht, Hochschulgruppe Fügetechnik, DVS-Fachgruppe 8.1, S. 203, 02/94
- /14/ El-Sayed J.A.A.: Levasint-Beschichtungen – Langzeit-Korrosionsschutz auch für den Wasser-Bereich, WLB "Wasser, Luft und Betrieb", Heft 25, S. 34-35, 1981
- /15/ Fukanuma H.: A Porosity Formation and Flattening Model of an Impinging Molten Particle in Thermal Spray Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 3, No. 1, S. 33-44, 1994

- /16/ Funke W., Dicke R.A.: Polymeric Materials for Corrosion Protection, American Chemical Society Symposium Series 322, Kap. 20, S. 222-228, 1986
- /17/ Gawne D.T., Bao Y, Zhang T.: Variation in molar mass of polymers during thermal spray deposition, Proc. Intern. Thermal Spray Conf. 1999, Düsseldorf
- /18/ Gemmer E.: Pulversintern und Flammsspritzen, Kunststoff-Handbuch, Band IV, S. 510-527, Carl Hanser Verlag, München, 1969
- /19/ Geschützt und Veredelt – Thermische Spritzverfahren für die Oberflächenbeschichtung, Plastverarbeiter, Nr. 6, 2000
- /20/ Gourlaouen V., Dominguez R., Monerie-Moulin F., Mendelsohn M.: Plastic coating properties obtained by flame spraying process and their applications, Proc. Intern. Thermal Spray Conf. 1999, Düsseldorf
- /21/ Gräfen H. (Hrsg.): Lexikon Werkstofftechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991
- /22/ Haferkamp H., Buhmann K.-P.: Beitrag zur Theorie, Technologie und Prüfung des Verbundes Kunststoff / Metall, Konstruktion 26, Springer-Verlag, S. 129-137, 1974
- /23/ Heilmann A.: Plasmapolymer-Metall-Compositschichten: Mikrostruktur, Mikrostrukturmodifizierung, elektrische und optische Eigenschaften, Habilitationsschrift, TU Chemnitz, 1996
- /24/ Heilmann A., Werner J., Kelly M., Holloway B., Kay E.: XPS depth profiles and optical properties of plasma polymer multilayers with embedded metal particles, Applied Surface Science 115, S. 365-376, 1997
- /25/ Heimann R.B.: Plasma-Spray Coating - Principles and Applications, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996
- /26/ Heinrich P.: Thermisches Spritzen - Fakten und Stand der Technik, Sonderdruck 10/92 aus Jahrbuch der Oberflächentechnik, Band 48, Metall-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992
- /27/ Hellerich W.: Kunststoffe, Franck'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1968
- /28/ Herman H., Sampath S.: Thermal Spray Coatings, Thermal Spray Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, State University of New York, Stony Brook, NY
- /29/ Kirner K.: Praktische Anwendung des thermischen Spritzens, Der Praktiker, Schweißen und Schneiden, Heft 9, S. 193-195, 1975
- /30/ Krepski R.P.: Thermal Spray Coating Applications in Chemical Process Industries, MTI Publication No. 42 by NACE International, Houston, 1993

- /31/ Lugscheider E., Fischer A., Herbst C.: Thermisch gespritzte Schichten aus Hochleistungspolymeren, Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften, RWTH- Aachen, Forschungsbericht (AiF-Nr. 10.628 N / DVS-Nr. 2.013)
- /32/ Michler G.H.: Kunststoff-Mikromechanik - Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen, München, Wien, Carl Hanser Verlag, 1992
- /33/ Nadig W.: Thermisches Spritzen pulverförmiger Werkstoffe, Technische Mitteilungen (Haus der Technik), Band 74, Heft 8/9, S. 461-464, 1981
- /34/ Nielsen L.E., Landel R.F.: Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker Inc., New York, 1994
- /35/ Ortner C., Hensler G.: Beurteilung von Kunststoffbränden – Bei einer Störung des bestimmungsgemäßen Betriebs entstehende Stoffe nach den Anhängen II-IV der 12. BimSchV, Bayrisches Landesamt für Umweltschutz, 11/1995
- /36/ Pauquet J.-R.: Antioxidantien, Kunststoffe, Carl Hanser Verlag, München, Nr. 7, S. 80, 1999
- /37/ Pietsch S.: Elektrochemische Korrosionsprüfung an Beschichtungen, Korrosionsschutzseminar, Institut für Korrosionsschutz Dresden, 11/96
- /38/ Race T.D.: Evaluation of Flame-Sprayed Polymer Coatings for Civil Works Navigation Structures, USA CERL Technical Report FM-94/07, 04/1994
- /39/ Reichherzer R.: Mehrschichtstrukturen aus Metall und Kunststoff, Teil1: Kunststoffbeschichtungen auf Metallen, Kunststoff-Rundschau, Heft 1, S. 9-17, 1971
- /40/ Reiningher H.: Das Flammspritzen nichtmetallischer Schutzschichten (VIII), Metalloberfläche, S. 261-264, Nr. 6, 1966
- /41/ Schadhafte Kunststoffbauteile mittels DSC analysieren, Kunststoffe, Carl Hanser Verlag, München, Nr. 2, S. 231-232, 1998
- /42/ Schaumburg H. (Hrsg.): Polymere, Teubner, Stuttgart, 1997
- /43/ Schmiedel H. (Hrsg.): Handbuch der Kunststoffprüfung, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1992
- /44/ Schramm G.: Einführung in Rheologie und Rheometrie, Haake GmbH, Karlsruhe, 1995
- /45/ Smigerski H.-J.: Sieben von Kunststoffpulvern – Eliminieren elektrostatischer Aufladungen, Der Maschinenmarkt, Band 86, Heft 71, S. 1347-1349, 1980
- /46/ Snogren R.C.: Handbook of Surface Preparation, Palmerton, New York, 1968

- /47/ Varcalle D.J., Beitelman, A.D.: An Evaluation of Application and Surface Preparation Parameters for Thermal Spray Coatings, USA CERL Special Report 99/68, 08/1999
- /48/ Villat M.: Beschichtungen durch thermisches Spritzen, Oberflächen, Nr. 26, S. 446-451, 1985
- /49/ Wu D.Y., Gutowski W.S.: Long-Term Performance of Adhesively Bonded Low Density Polyethylene after Various Surface Treatments for Enhanced Adhesion, Materials Science Forum, Vols. 189-190, S. 221-228, 1995
- /50/ Wu S.: Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1982
- /51/ Wutzler A.: Charakterisierung und Bewertung des komplexen Alterungsverhaltens von Isolationsmaterialien aus vernetztem Polyethylen, Dissertation, MLU Halle-Wittenberg, 2001

## **DIN-Normen**

DIN 8200: Strahlverfahrenstechnik; Begriffe, Einordnung der Strahlverfahren

DIN 8567: Vorbereitung von Oberflächen metallischer Werkstücke und Bauteile für das thermische Spritzen

DIN 19630: Richtlinien für den Bau von Wasserleitungen; Technische Regel des DVGW

DIN 30670: Umhüllung von Stahlrohren und -formstücken mit Polyethylen

DIN 30672, Teil 1: Umhüllungen aus Korrosionsschutzbinden und wärmeschrumpfendem Material für Rohrleitungen für Dauerbetriebstemperaturen bis 50°C

DIN 30675, Teil 1: Äußerer Korrosionsschutz von erdverlegten Rohrleitungen - Schutzmaßnahmen und Einsatzbereiche bei Rohrleitungen

DIN 50035: Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe

DIN 50160: Ermittlung der Haft-Zugfestigkeit im Stirnzugversuch - Prüfung thermisch gespritzter Schichten

DIN 50929: Korrosionswahrscheinlichkeit metallischer Werkstoffe bei äußerer Korrosionsbelastung – Rohrleitungen und Bauteile in Böden und Wässern

DIN 53492: Prüfung von Kunststoffen - Bestimmung der Rieselfähigkeit von körnigen Kunststoffen

DIN 53733: Prüfung von Kunststoffen - Zerkleinerung von Kunststoffergezeugnissen für Prüfzwecke

DIN 53735: Prüfung von Kunststoffen - Bestimmung des Schmelzindex von Thermoplasten

DIN 55928 Teil 4: Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungen und Überzüge; Vorbereitung und Prüfung der Oberflächen

DIN EN 657: Thermisches Spritzen - Begriffe, Einteilungen

DIN EN 10285: Stahlrohre und -formstücke für erd- und wasserverlegte Rohrleitungen - Im Dreischicht-Verfahren extrudierte Polyethylenbeschichtungen

DIN EN 60811-4-1: Isolier- und Mantelwerkstoffe für Kabel und isolierte Leitungen - Allgemeine Prüfverfahren

DIN EN ISO 527: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften

## Wissenschaftlicher Lebenslauf

Name:	Thomas Wagenknecht
Geburtsdatum:	19. Januar 1970
Geburtsort:	Halle / Saale
1976 – 1986	Polytechnische Oberschule in Merseburg
1986 – 1988	Erweiterte Oberschule in Merseburg
1988 – 1990	Wehrdienst
Okt 1990 – Sep 1992	Grundstudium Maschinenbau Technische Universität Chemnitz
Okt 1992 – Nov 1996	Hauptstudium Maschinenwesen Universität Stuttgart Hauptfächer: Fein- und Mikrotechnik, Biomedizinische Technik
Okt 1995 – Mai 1996	Diplomarbeit an der University of Wales Swansea Thema: »Deposition of organic thin films on steel and characterization of their corrosion inhibiting capabilities«
Jan 1997 – Mär 2000	Doktorand am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle
Apr 2000 – Sep 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle
seit Okt 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kunststoff-Zentrum in Leipzig



## Danksagungen

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik in Halle in der Zeit vom Januar 1997 bis zum September 2001. Zu ihrem Gelingen trug eine Vielzahl von Personen bei, bei denen ich mich herzlich bedanken möchte.

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. Sommer, gilt besonders mein Dank für die Möglichkeit, diese Arbeit anzufertigen und für das Interesse, das er der Dissertation entgegengebracht hat. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Leps für sein Interesse und seine Unterstützung.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Dr. Busch verpflichtet, der die Betreuung der Arbeit übernommen und stets die Bereitschaft zur konstruktiven Diskussion gezeigt hat.

Frau Dr. Morawietz möchte ich ebenfalls meinen Dank für die Durchführung und Diskussion der elektronenmikroskopischen Untersuchungen aussprechen. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Heilmann für die spektroskopischen Untersuchungen sowie für seinen Entschluss zum Gegenlesen der Dissertation. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Wutzler vom Institut für Werkstoffwissenschaft der MLU Halle für die Diskussion der spektroskopischen Analysen.

Zudem möchte ich mich recht herzlich bei allen Kollegen des Fraunhofer-Institutes für die gute Zusammenarbeit bedanken. Vielen Dank auch an die Mitarbeiter der Dow BSL in Leuna und Buna, der TÜV-MPA Leuna GmbH sowie Herrn Satke von Castolin Eutectic für die Bereitstellung von Material und die Unterstützung bei der Durchführung von Versuchen.

Halle, November 2001

Thomas Wagenknecht