

# Entschichtung von Weißblechschrotten als Beitrag einer innovativen Zinnrückgewinnung (ENWEI)

---

DBU-Az.: 30762 -21/0

Abschlussbericht

**CUTE C**

Informationen  
Ressourcen  
Energie

**Verfasser:**

**Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH**

Dipl.-Ing. Sven Schulze

Dipl.-Ing. Anne Dittmar

Leibnizstraße 21+23

38678 Clausthal-Zellerfeld

Tel. 05323 933 271

Fax. 05323 933 100

*Clausthal-Zellerfeld, Juni 2014*



# Inhalt

I.	Abbildungsverzeichnis.....	V
II.	Tabellenverzeichnis.....	VIII
III.	Kurzfassung.....	IX
1	Einleitung.....	1
2	Aufgabenstellung.....	2
3	Stand der Technik.....	2
3.1	Aufbau lackierter Weißbleche.....	2
3.2	Industrierelevante Lacksysteme.....	3
3.2.1	Epoxidharz.....	5
3.2.2	Polyesterharze.....	6
4	Vorbereitung der Versuche.....	8
4.1	Probenahmen.....	8
4.2	Vorüberlegungen.....	8
4.3	Schichtdicken- und Rauigkeitsmessungen an lackierten Weißblechen mittels Laserscanningmikroskop.....	9
4.3.1	Gerätebeschreibung.....	9
4.3.2	Probenmaterial.....	10
4.3.3	Auswertung.....	10
4.3.4	Ergebnisse – Kronkorken.....	14
4.3.5	Ergebnisse – Ausgangsmaterialien.....	19
5	Entschichtungsversuche.....	25
5.1	Tastversuche.....	25
5.2	Mechanische Entschichtung.....	25
5.2.1	Einleitung.....	25
5.2.2	Ergebnisse.....	26
5.3	Thermische Entschichtung.....	27
5.3.1	Einleitung.....	28

5.3.2	Ergebnisse Wärmebehandlung .....	28
5.3.3	Ergebnisse Kältebehandlung .....	31
5.4	Chemische Entschichtung.....	32
5.4.1	Einleitung.....	32
5.4.2	Auswahl der Lösungsmittel .....	32
5.4.3	Aufbau der Versuchsapparatur .....	36
5.4.4	Einteilung der Bleche.....	37
5.4.5	Bewertungssystem .....	37
5.4.6	Entschichtungsversuche bei Raumtemperatur .....	39
5.4.7	Entschichtungsversuche bei 60°C.....	41
5.4.8	Entschichtungsversuche bei 90°C.....	42
5.4.9	Entschichtungsversuche bei 120°C.....	43
5.4.10	Entschichtungsversuche bei 180°C.....	44
5.4.11	Zusammenfassung.....	45
5.4.12	Ergebnisse Laserscanningmikroskop – behandelte Weißbleche .....	46
5.4.13	Fazit mikroskopische Untersuchungen .....	51
5.5	Thermochemische Entschichtung .....	51
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	53
7	Literaturverzeichnis.....	55

## I. **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1: Marktrelevante Lack- und Lacksysteme [5] .....	4
Abbildung 2: Beispielhafte Edukte für die Produktion von Epoxidharzen. Oben dargestellt das Epoxid Epichlorhydrin, unten Bisphenol A.....	5
Abbildung 3: Beispiel eines Diepoxids, hier Bisphenol A-Bisepoxyether .....	5
Abbildung 4: Beispiel für ein höhermolekulares Diepoxid.....	6
Abbildung 5: Beispielhafte Edukte der Herstellung von Polyesterharzen. Dargestellt sind Glycerin (oben) und Phtalsäureanhydrid (unten).....	7
Abbildung 6: Beispiel eines Polyesterharzes, hier dargestellt Glyptalharz .....	7
Abbildung 7: Laserscanningmikroskop mit Arbeitsplatz im CUTEC (a)), sowie dem inneren Aufbau zur Bilderzeugung (roter Laserstrahl (oben) und weißer Lichtstrahl (unten)) im rechten Bild (b)). .....	9
Abbildung 8: Bestimmung der Dicke einer Lackschicht (hier brauner Lack auf grundiertem Blech). Oben links ist eine Aufsicht mit der Position des unten gezeigten Profils und dessen Messpunkten. Oben links ist eine 3D-Ansicht des Messfeldes gezeigt, mit eingezeichnetem Profil. Unten ist das Profil im Einzelnen dargestellt.....	11
Abbildung 9: Schichtdickenmessung durch mehrere Klarlackschichten auf Blech. Oben links ist das beschichtete Blech (Kronkorken mit klarer Lackschicht) im normalen optischen Mikroskop; oben rechts das 3D-Bild mit den verschiedenen gemessenen Ebenen und der Messlinie; unten die Auflösung der Messlinie mit dem Untergrund (magenta), der ersten Schicht (magenta-gelb) und der zweiten Schicht (gelb-türkis). .....	12
Abbildung 10: Bestimmung einer arithmetischen mittleren Höhe ( $R_a$ ). Der obere Bildteil a) stellt die Daten der realen Messung dar, während b) die angegliche Ebene zeigt. Die Angleichung ist wichtig und bei allen Messungen ähnlich zu halten. Die Pfeile verdeutlichen die Messungen einzelner Höhen zu einer mittleren Referenzebene. Die Längenänderung (ganz rechts sogar mit Vorzeichenänderung) nach Anpassung der Ebene verdeutlicht die Wichtigkeit des Filterschrittes.....	14
Abbildung 11: Verschiedene Kronkorken mit unterschiedlichen Lacken/Farben bedruckt. ....	15
Abbildung 12: Vermessung der Schichtdicke durch die verschiedenen Ebenen der Lackschichten (grüner Anteil eines Jever-Kronkorkens). Oben links: Darstellung des Messfeldes als Farbbild; oben rechts: 3-D-Darstellung der verschiedenen Ebenen mit senkrechter Messebene (diagonal im Bild); unten: Auflösung der Messebene als Linienprofile für die verschiedenen gemessenen Ebenen. ....	15

Abbildung 13: Die messbaren Ebenen des Jever-Kronkorkens: a) klare Lackoberschicht (Ebene 1), b) grüne Lackschicht (Ebene 2).....	16
Abbildung 14: Vermessung der Schichtdicke durch die verschiedenen Ebenen der Lackschichten (klarer Anteil eines Fritz-Cola-Kronkorkens). Oben links: Darstellung des Messfeldes als Farbbild; oben rechts: 3-D-Darstellung der verschiedenen Ebenen mit senkrechter Messebene; unten: Auflösung der Messebene als Linienprofile für die verschiedenen gemessenen Ebenen. ....	17
Abbildung 15: Stufenmessung an schwarzem Lack auf Kronkorken (Fritz-Cola). Oben links: optisches Bild; oben rechts: 3-D-Darstellung aus Daten der Lasermessung mit Farbdaten aus optischem Bild hinterlegt; unten: Höhenprofil wie oben rechts eingezeichnet.....	18
Abbildung 16: Referenzuntersuchungen an beschichteten Weißblechen. Untersucht wurde zum einen der Einfluss des verwendeten Objektivs/Vergrößerung und zum anderen der Unterschied in der Rauigkeit zwischen dem Ausgangsblech (NULL) und Proben die bei 170 °C getempert wurden.....	20
Abbildung 17: Bestimmung der Oberflächenrauigkeit Ra an entschichteten Blechen bei unterschiedlicher Vergrößerung. ....	21
Abbildung 18: Teilentschichtetes Weißblech mit Blechoberfläche (links) und Lackresten (rechts); pigmentierter Lack. ....	22
Abbildung 19: Messwerte für die Schichtdicken verschiedener Lacke der Ausgangsmaterialien bei Verwendung unterschiedlicher Objektive.....	23
Abbildung 20: Beispiel für teilentschichtetes Blech mit unpigmentiertem Lack, hier Lack 1. Der helle Bereich in der Mitte zeigt die Blechoberfläche, die goldfarbenen Teile des Bildes die Beschichtung.	24
Abbildung 21: Rotorschere auf dem Gelände der RHM-Gruppe, rechts im Bild die Nahaufnahme des Schneidwerks der Rotorschere.....	26
Abbildung 22: Beispiel für einen typischen Produktionsschrott, hier abgebildet Stanzreste.....	27
Abbildung 23: Blechproben der thermischen Entschichtungsversuche, Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 300°C.....	29
Abbildung 24: Blechproben der thermischen Entschichtungsversuche, Temperaturbereich von 350°C bis 550°C.....	30
Abbildung 25: Laboraufbau für die chemischen Entschichtungsversuche. Der Aufbau umfasste einen Schliffkolben mit Dimrothkühler. Beheizt wurde über ein Bad mittels der Heizplatte des Magnetrührers. Rechts im Bild ist ein Beispiel für eine erfolgreiche Entschichtung einer	

Weißblechprobe. Gut zu erkennen sind die aufgeweichten, abgelösten, aber nicht aufgelösten, Lackreste.....	36
Abbildung 26: Farbcodierung der Ergebnisse .....	39
Abbildung 27: Ergebnisse der chemischen Entschichtungsversuche bei Raumtemperatur .....	39
Abbildung 28: Säureangriff auf die Metallunterlage der beschichteten Weißbleche. Links im Bild Schwefelsäure, rechts im Bild Salpetersäure. ....	40
Abbildung 29: Ergebnisse der chemischen Entschichtungsversuche bei 60°C .....	41
Abbildung 30: Ergebnisse der chemischen Entschichtungsversuche bei 90°C .....	42
Abbildung 31: Ergebnisse der chemischen Entschichtungsversuche bei 120°C .....	44
Abbildung 32: Ergebnisse der chemischen Entschichtungsversuche bei 180°C .....	45
Abbildung 33: Bestimmung der Rauigkeit von Lack #1 in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur.....	47
Abbildung 34: Bestimmung der Rauigkeit von Lack #2 in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur.....	48
Abbildung 35: Schichtdicken von Lack #1 behandelt mit verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und 60°C. ....	49
Abbildung 36: Schichtdicken von Lack 2 behandelt mit verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und 60°C. ....	50
Abbildung 37: Ergebnisse der thermochemischen Entschichtungsversuche mit N-Methyl-2-pyrrolidon nach Vorbehandlung der Bleche im Ofen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die erste Spalte zeigt die Ergebnisse der rein chemischen Entschichtung. ....	52

## II. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bezeichnung der einzelnen Lacke, Art der Lacke und deren optisches Erscheinen.....	19
Tabelle 2: Benennung und Charakterisierung der für die thermischen Entschichtungsversuche verwendeten Blechproben bzw. Lacksysteme .....	28
Tabelle 3: Übersicht der verwendeten Lösungsmittel [6] [10] .....	35
Tabelle 4: Benennung und Charakterisierung der für die chemischen Entschichtungsversuche verwendeten Blechproben bzw. Lacksysteme .....	37
Tabelle 5: Bewertungskategorien.....	38



### III. Kurzfassung

Gegenstand dieses Forschungsvorhabens waren Untersuchungen zur Entschichtbarkeit von Weißblechen. Hintergrund ist dabei, dass für eine elektrolytische Entzinnung von Weißblechen die störenden und eine Entzinnung unmöglich machenden Beschichtungen, zumeist auf Basis von Kunstharzen, vollständig entfernt werden müssen. Dabei müssen sowohl eine Beschädigung der Zinnschicht als auch die Bildung von Zinneinschlüssen durch beispielweise Verkugelung zwingend vermieden werden.

Zu diesem Zweck wurden, nach Auswertung von zur Verfügung gestellten Lacksystemdaten, Proben unterschiedlich beschichteter Bleche im Labor Entschichtungsversuchen unterzogen. Zu den getesteten Verfahren gehörten dabei sowohl thermische, als auch mechanische und chemische Verfahren.

Auf Basis von rein mechanischen Verfahren konnte dabei kein sinnvolles Ergebnis erzielt werden. Es ist zwar möglich die Lacke durch mechanische Bearbeitung teilweise zu entfernen, der ungünstige Entschichtungsgrad, aber auch mögliche Verkugelungen der Bleche, sind jedoch für eine nachgeschaltete Entzinnung nicht zielführend.

Ein ähnliches Bild zeigt sich im Bereich der thermischen Entschichtungsversuche. Zwar konnten einige Lacke durch Pyrolyse weitestgehend entfernt werden, chemische Veränderungen in den Blechen, hier vor allem die Ausbildung von Oxidschichten, verhindern aber ebenfalls eine sinnvolle Verwendung in einem nachgeschalteten elektrolytischen Entzinnungsprozess.

Erfolgreicher zeigten sich die Versuche die Weißbleche mit Lösungsmitteln zu entschichten. Hier gelang es die aufgetragenen Kunstharze teilweise vollständig von der Stahlunterlage zu entfernen, ohne dabei die Zinnschicht anzugreifen. Für Beschichtungen der Kategorie „Epoxidharz“ zeigte sich Acetophenon bei Reaktionstemperaturen von über 120°C vielversprechend. Die polyesterharzbasierten Lacksysteme des Versuchsfeldes wurden hingegen in Kalilauge zuverlässig entschichtet. Für die Kategorie der Epoxiphenole konnte allerdings keines der getesteten Lösungsmittel zuverlässig für alle Proben eingesetzt werden.

Insgesamt betrachtet konnte somit im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen kein Lösungsmittel gefunden werden, welches sich für alle Beschichtungen eignet. Die hohe Diversität der Lacksysteme, und die teilweise verwendeten mehrschichtigen und chemisch unterschiedlichen Lacksysteme, legen nahe, dass für eine sichere Entschichtung auf Basis von Lösungsmitteln in jedem Fall Einzeltests durchgeführt werden müssen. Die generelle Eignung eines einzelnen und einfachen Lösungsmittels für alle Beschichtungsarten kann als unwahrscheinlich eingestuft werden.

## 1 Einleitung

Die Weltjahresproduktion von Raffinadezinn lag 2012 bei 337.500 t, der Weltjahresbedarf bei 337.200 t. Deutschland, obwohl vollständig von Importen abhängig, hat mit seinem Zinnbedarf von 20.700 t pro Jahr somit einen signifikanten Anteil am globalen Zinnmarkt [1]. Das Zinn wird dabei zu etwa gleichen Anteilen in der Elektronikindustrie, in der Chemie- und Farbindustrie, sowie zur Herstellung von Weißblechen eingesetzt. Mit Hinblick auf die als kritisch einzustufende Versorgungssicherheit mit diesem strategisch wichtigen Rohstoff ist die Entwicklung und Verbesserung von Recyclingtechnologien von hoher Bedeutung [2] [3]. Dies gilt im Besonderen für Recyclingtechnologien im Bereich der Weißbleche, da die dort verwendeten Zinnmengen bisher nicht zurückgewonnen werden sondern beim Stahlrecycling aus ökonomischer und ökologischer Sicht unwiederbringlich verloren gehen.

Von der weltweiten Nachfrage von derzeit rund 16 Mio. t. Weißblech entfallen ca. 4,3 Mio. t auf die Europäische Union, die mit einer installierten Produktionskapazität von 5,89 Mio. t auch gleichzeitig einen der bedeutendsten Weißblechproduzenten darstellt. Innerhalb der EU-27 ist Deutschland, mit einer installierten und ausgelasteten Kapazität von 1,5 Mio., der bedeutendste Produzent. [4]

Verglichen mit dem Weltmarkt für Stahlbleche handelt es sich bei Weißblech um einen Nischenmarkt, der sich durch geringe Wachstumsraten auszeichnet. Die jährlich weltweit nachgefragte Menge von derzeit rund 16 Mio. t, im Besonderen die aufgetragenen Zinnschichten, sind für die Schließung von Stoffkreisläufen allerdings auch global von signifikanter Bedeutung.

Erste vielversprechende Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Entzinnung von Weißblechschrotten großtechnisch möglich ist. Da die anfallenden Weißblechschrotte in der Regel Beschichtungen aufweisen, Produktionsschrotte beispielsweise Lacke und Schrotte aus dem Post-Consumer-Bereich zusätzlich auch weitere organische Stoffreste, ist vor der Etablierung eines Entzinnungsverfahrens die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zur Deckschichtentfernung notwendig. [4]

## 2 Aufgabenstellung

Ziel des Forschungsvorhabens ist das Auffinden und Testen möglicher Methoden zur Entfernung der Deckschichten auf den Weißblechen. Dazu soll im Labormaßstab eine breite Vielfalt an Entschichtungsmöglichkeiten auf ihre Eignung hin untersucht werden. Die Versuche sollen die Bereiche der mechanischen, chemischen und thermischen Entschichtung abdecken. Dabei liegt der Fokus auf den während der Produktion aufgetragenen synthetischen Deckschichten, da diese aufgrund ihres Einsatzzweckes als Schutzschicht sich wahrscheinlich als besonders resistent gegenüber mechanischen Belastungen oder Chemikalien zeigen werden.

## 3 Stand der Technik

Weißbleche sind Feinbleche, die durch eine aufgetragene Zinnschicht vor Korrosion geschützt werden. Die Entwicklung geht bereits auf das 18. Jahrhundert zurück. Auch wenn jahrzehntelange Verbesserungen der Produktion die erreichbaren Blechstärken in Bereiche bis 0,1 mm verkleinert haben, und die Umstellung auf effizientere elektrolytische Verzinnungsverfahren bereits deutlich reduzierte Zinnaufgaben ermöglichte, wird die Weißblechherstellung auch heute noch konsequent weiterentwickelt. Die Innovationen betreffen dabei in der Hauptsache die Weiterentwicklung der verwendeten Lacksysteme und anderer Deckschichten.

### 3.1 Aufbau lackierter Weißbleche

In der Basis handelt es sich bei Weißblechen um Feinbleche mit einer Blechstärke im Bereich von 0,1 bis 0,5 mm. Diese Bleche werden elektrolytisch mit einer Korrosionsschutzschicht aus Zinn versehen, wobei die Zinnaufgabe teilweise nur  $2 \text{ g/m}^2$  bis  $2,5 \text{ g/m}^2$  beträgt, was einer Schichtstärke von rund  $0,3 \mu\text{m}$  entspricht. Zusätzlich werden diese Bleche häufig noch mit einer weiteren, nicht-metallischen Beschichtung versehen. Das Aufbringen dieser Lackschichten kann dabei verschiedenste Gründe haben. Bei Getränkedosen beispielsweise soll auf der Innenseite das Lebensmittel zusätzlich vom Weißblech getrennt werden, auf der Außenseite befinden sich marketingspezifische Aufdrucke wie Produktbeschreibungen oder Logos. Diese Beschichtungen können, je nach den Anforderungen, unterschiedliche Schichtstärken aufweisen, mehrschichtig ausgeführt sein und gegebenenfalls sogar aus unterschiedlichen Materialien bestehen. [5]

## 3.2 Industrierelevante Lacksysteme

Im Rahmen der Projektbearbeitung wurden seitens der Deutschen Gesellschaft für Weißblechrecycling mbH (DWR) Daten über die derzeit auf dem Markt verwendeten Lacke und Lacksysteme bereitgestellt [5]. Da es sich dabei um sensible Produktionsdaten handelt, können diese nicht mit bestimmten Produkten verknüpft werden, allerdings sind Rückschlüsse auf die Bedeutung der jeweiligen Lacke und Lacksysteme dennoch möglich. Eine Zusammenfassung der gewonnenen Daten ist in Abbildung 1 zu sehen.



Deutlich zeigt sich die Vielfalt der verwendeten und marktrelevanten Lack- und Lackssysteme. Die in der Summe weit mehr als 200 verschiedenen Beschichtungen bildeten schon allein bei einer groben Einteilung nach der Lackbasis und der Anzahl der Schichten 28 verschiedene Kategorien. Zusätzlich besteht rund ein Fünftel der Beschichtungen aus mehreren Schichten, die sogar auf chemisch unterschiedlichen Lacksystemen basieren können.

### 3.2.1 Epoxidharz

Aufgrund der teilweise sehr guten thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität sind Beschichtungen auf Basis von Epoxidharzen derzeit im Bereich der Weißblechproduktion weit verbreitet. Aus chemischer Sicht sind Epoxidharze Polymere aus der Gruppe der Polyether. Die Herstellung ist durch Kondensation geeigneter Epoxidverbindungen möglich. Geeignet sind dabei viele Epoxide, die über mindestens einen reaktionsfähigen Substituenten in Nachbarstellung zur Epoxidgruppe, siehe Abbildung 2, verfügen. Als Reaktionspartner für die (Poly-)Kondensation können mehrwertige Alkohole oder Phenole verwendet werden.

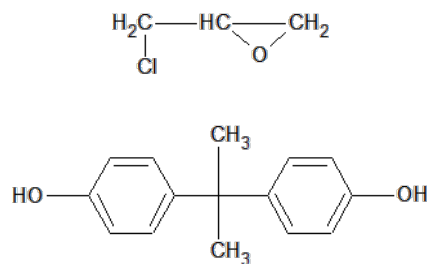


Abbildung 2: Beispielhafte Edukte für die Produktion von Epoxidharzen. Oben dargestellt das Epoxid Epichlorhydrin, unten Bisphenol A

Welches Epoxidharz gebildet und welcher Polymerisierungsgrad erreicht wird, ist dabei, neben den allgemeinen Reaktionsbedingungen, abhängig von den verwendeten Epoxiden und Alkoholen bzw. Phenolen. Aber auch durch das Mischungsverhältnis der Edukte hat einen sehr großen Einfluss auf die Produkte. Bekanntestes Beispiel einer Epoxidharzbildung ist die Reaktion von Epichlorhydrin mit Bisphenol A, die zur Bildung von Bisphenol A-Bisepoxyether, wie in Abbildung 3 gezeigt, führt. Bei Bisphenol A-Bisepoxyether handelt es sich um ein noch relativ einfaches Di-epoxid mit einer, relativ zu anderen Kunstharzen, geringen Molekülmasse.

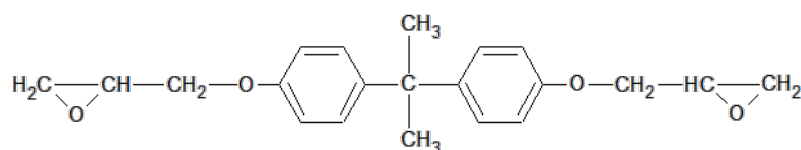


Abbildung 3: Beispiel eines Diepoxids, hier Bisphenol A-Bisepoxyether

Die Auswirkung der Mischungsverhältnisse wird deutlich, wenn die Menge an Epichlorhydrin im Reaktionsgemisch verringert wird. Niedrigere Konzentrationen an diesem Edukt führen zur Bildung von höhermolekularen Diepoxiden, wie in Abbildung 4 dargestellt.

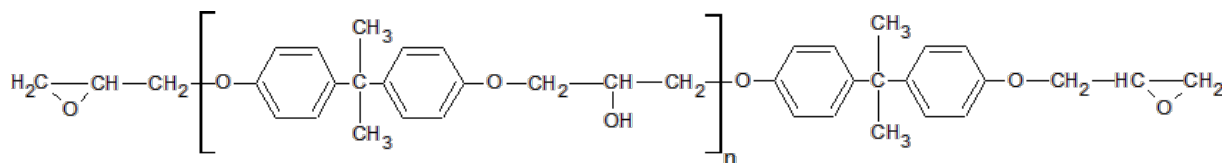


Abbildung 4: Beispiel für ein höhermolekulares Diepoxid

Werden diese Epoxide nun mit passenden Zusätzen wie Diaminen oder Phtalsäureanhydrid versetzt, setzt eine Vernetzung der Ketten ein, die zu einer Aushärtung der Harze führt. Die Epoxidharze können für eine Vielzahl an unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt werden. Im Bereich der Beschichtungstechnik ist dabei u.a. die Verwendung als Lackrohstoff oder für die Herstellung von Einbrennlacken relevant. [6]

Durch die Verwendung von verschiedenen Epoxiden und Härtern, sowie der Variation von weiteren Parametern, kann eine Vielzahl an verschiedenen Epoxidharzen hergestellt werden. Ebenso vielfältig sind die Eigenschaften dieser Harze. Sie können nicht nur in ihren Erweichungs- und Zersetzungstemperaturen variieren, auch ihre mechanischen Stabilitäten und die Resistenz gegenüber chemischen Angriffen können zum Teil erheblich differieren. [7]

Eine grobe Einteilung kann nach der Stoffgruppe des Reaktionspartners des Epoxids vorgenommen werden. Die auf Phenolen basierenden Epoxidharze werden im Weiteren als Epoxyphenole bezeichnet, alle weiteren und nicht näher spezifizierten epoxidischen Beschichtungen als Epoxidharz. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die genauen chemischen Spezifikationen der einzelnen verwendeten Lacke zum Teil Firmen- und Produktionsgeheimnisse sind und von daher entweder nicht exakt bekannt sind oder aber aufgrund von Verschwiegenheitsvereinbarungen nicht exakt beschrieben werden können. Dies gilt ebenfalls für die nachfolgende Kategorie der Polyesterharze.

### 3.2.2 Polyesterharze

Nach Beschichtungen auf Basis von Epoxidharzen sind Polyesterharze am weitesten verbreitet. Durch die Tendenz im Bereich der Lebensmittelverpackungen Beschichtungen auf Basis des gesundheitsschädlichen Bisphenol A durch andere Lacke zu ersetzen, ist in Zukunft mit einer weiteren Steigerung der Bedeutung von polyesterharzbasierten Lacksystemen zu rechnen.

Durch Polykondensation mehrwertiger Alkohole mit geeigneten Dicarbonsäuren, oder deren Anhydriden, können die in die chemische Stoffgruppe der Polyester einzuordnenden Alkyharze hergestellt werden. Als Beispiel sei die Herstellung von Glyptalharz durch Reaktion von Phtalsäure mit Glycerin erwähnt.

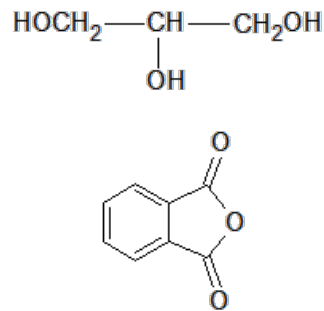


Abbildung 5: Beispielhafte Edukte der Herstellung von Polyesterharzen. Dargestellt sind Glycerin (oben) und Phtalsäureanhydrid (unten)

Die in Abbildung 5 dargestellten Edukte reagieren zu einem kettenförmigen Polyesterharz. Durch einen Überschuss an Phtalsäure kann dann ein stark vernetztes und unschmelzbares Glyptalharz, wie in Abbildung 6 gezeigt, dargestellt werden.

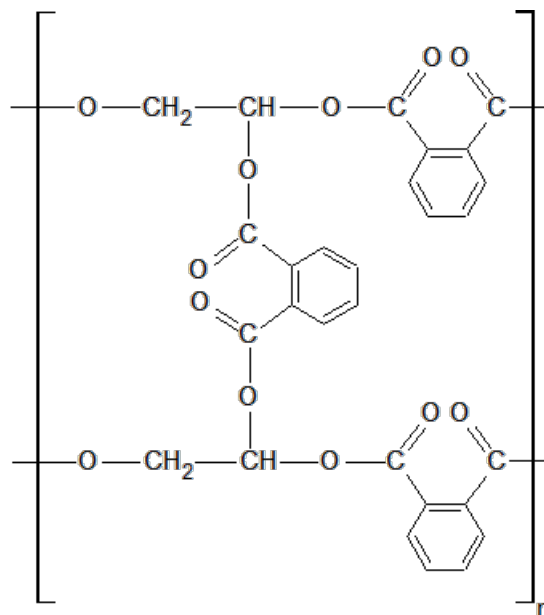


Abbildung 6: Beispiel eines Polyesterharzes, hier dargestellt Glyptalharz

Polyesterharze werden bevorzugt in der Lackindustrie eingesetzt. Werden bei der Herstellung dieser Kunstharze nichttrocknende Öle hinzugefügt, wird unter weitergehender Vernetzung Alkydharz erhalten. Dieses findet zum Beispiel Anwendung zur Herstellung von Einbrennlacken oder lufttrocknenden Lacken. Zu den besonderen Eigenschaften dieser Lacke gehören die sehr hohe Hitzebeständigkeit sowie eine gute Haftkraft und Wetterbeständigkeit. [6]



## 4 Vorbereitung der Versuche

### 4.1 Probenahmen

Insgesamt wurden während der Projektlaufzeit zwei Probennahmen durch den Projektpartner DWR durchgeführt. Die erste Probennahme beinhaltete verschiedene und noch nicht verarbeitete Blechtafeln direkt aus der Produktion, Produktionsmuster sowie vollständige Produkte, aber auch Stanzreste. Mit diesen Proben wurden die ersten Laboruntersuchungen durchgeführt. Auf Basis der Ergebnisse, die im Rahmen dieser Untersuchungen gewonnen werden konnten, aber auch aufgrund der Erkenntnisse durch Auswertung der zur Verfügung gestellten Beschichtungsdaten, wurde seitens der DWR eine weitere Probenahme organisiert. Im Rahmen dieser erneuten Probenahme wurden gezielt Blechtafeln mit Beschichtungen aus den drei bedeutsamsten Kategorien für eine zweite Reihe von Untersuchungen bereitgestellt. Die Materialien aus diesen beiden Probenahmen wurden für die thermischen und chemischen Untersuchungen verwendet. Versuche mit Post-Consumer-Schrotten wurden aufgrund ihrer geringen Aussagekraft beim derzeitigen Kenntnisstand im Vorfeld verworfen. Abweichend wurden die Versuche zur mechanischen Entschichtung seitens RHM Rohstoff-Handelsgesellschaft mbH (RHM) mit Eigenmaterial der RHM durchgeführt.

### 4.2 Vorüberlegungen

Die Hersteller von Weißblechen sind seit jeher bestrebt ihre Lacke weiter zu entwickeln. Ziel der Forschung ist dabei nicht nur die Steigerung der Umweltverträglichkeit oder die Senkung der Humantoxizität, sondern auch die Lacke hinsichtlich ihrer thermischen, mechanischen und chemischen Stabilität stets weiter zu optimieren. Die Anwendungspalette reicht dabei von Dosen für Lacke und Farben, auch auf Basis organischer Lösungsmittel, bis hin zu Verpackungen von Lebensmitteln. Ebenso vielfältig wie die Anwendungsgebiete sind dementsprechend auch die chemischen Eigenschaften der verwendeten Lacke.

Unter Berücksichtigung dieser Begebenheiten ist davon auszugehen, dass mindestens die auf den Außenseiten aufgetragenen Lacke und Drucke hinsichtlich ihrer mechanischen Festigkeit optimiert wurden und dass die Innenlacke im besonderen Maße chemisch stabil sind. Da die verwendeten Lacke und Lacksysteme häufig auf duroplastischen Kunstharzen basieren ist ebenfalls von einer hohen thermischen Stabilität auszugehen. [5] [8]

Mit Hinblick auf eine geplante nachgeschaltete Entzinnung der entschichteten Weißbleche sind bei der Entschichtung auch Einschränkungen zu berücksichtigen; Beispielsweise muss der Lack vollständig vom Blech entfernt sein. Aufgrund der mechanischen Stabilität der Lacke, und da Faltungen und Verkugelungen der Bleche auf jeden Fall vermieden werden müssen, ist allerdings davon auszugehen, dass dies mit rein mechanischen Verfahren vermutlich schwierig zu erfüllen ist. Weiterhin sind die thermischen Entschichtungsversuche dadurch limitiert, dass die Zinnaufgabe der Bleche nicht oxidieren darf, da dies eine nachgeschaltete Entzinnung auf Basis einer elektrolytischen Entschichtung verhindert. Bei den chemischen Versuchen ist hingegen eine Auflösung der Metalle zu vermeiden.

### 4.3 Schichtdicken- und Rauigkeitsmessungen an lackierten Weißblechen mittels Laserscanningmikroskop

#### 4.3.1 Gerätebeschreibung

Mit dem Laserscanningmikroskop VK-X110 der Firma Keyence (Abbildung 7), ist es unter anderem möglich Profile und Rauigkeiten zu bestimmen [9]



Abbildung 7: Laserscanningmikroskop mit Arbeitsplatz im CUTEC (a)), sowie dem inneren Aufbau zur Bilderzeugung (roter Laserstrahl (oben) und weißer Lichtstrahl (unten)) im rechten Bild (b)).

Es können tiefenscharfe Bilder aufgenommen werden. Das Lichtmikroskop zeichnet dabei optische Bilder in verschiedenen Höhen (Abstand zur Probe) auf und setzt diese zusammen, so dass nicht nur die eine aktuelle Bildebene im Fokus steht und scharf abgebildet wird, sondern nach Möglichkeit die

ganze Probe. Die Bauweise und Betriebsart dieses Mikroskops erlaubt ausschließlich Auflichtmikroskopie.

Zusätzlich dazu wird die Oberfläche mittels Laser (roter Laser,  $\lambda = 658 \text{ nm}$ ,  $0,95 \text{ mW}$ ) vermessen und über die Laufzeiten des Laserlichtes Höhendaten gewonnen. Somit ist es möglich ein Oberflächenprofil mit hoher Auflösung aufzunehmen. Das Laserlicht wird dabei ebenfalls durch das Objektiv des Mikroskops geführt (Abbildung 7 b): Laserstrahlengang oben).

Es werden auf derselben Fläche sowohl ein optisches Bild, mit allen Farbinformationen, als auch Höhendaten mittels Laser gemessen. Zusammengesetzt ergeben sie ein geschärftes 3-D-Bild der Probenfläche. Die gemessenen Höhendaten können vielfältig ausgewertet werden. In diesem Fall besonders Profil- und Rauigkeitsmessung.

## **4.3.2 Probenmaterial**

### **4.3.2.1 Kronkorken**

Es wurden einige Voruntersuchungen zur Eignung des Mikroskops für diese Probenart (beschichtete Bleche) durchgeführt.

Gegenstand der Untersuchungen waren zunächst Kronkorken unterschiedlichster Marken, da diese mit unterschiedlichen Lacken (hauptsächlich farbliche Unterschiede) bedruckt sind. An diesen wurde sowohl an Farbkanten eine Schichtdicke durch eine „Stufe“ bestimmt, als auch durch die Schichten hindurch der Untergrund der Proben gemessen. In Kapitel 4.3.4 werden die verwendeten Proben genauer dargestellt, gemeinsam mit den erzielten Ergebnissen.

### **4.3.2.2 Beschichtetes Weißblech**

Es wurden beschichtete Bleche untersucht, die mit verschiedenen Schichtdicken und -arten versehen waren. Zum Teil sind auch mehrere Schichtsysteme kombiniert worden, so dass eine Schutzschicht aus bis zu 3 unterschiedlichen Lacken bestehen kann. Eine genauere Beschreibung der Bleche ist in Kapitel 3 zu finden.

Die Bleche wurden zum einen im Ausgangszustand (unbehandelt, Referenz) sowie nach Behandlung (thermisch, chemisch, kombiniert) untersucht.

## **4.3.3 Auswertung**

Die Auswertung der gezeigten Daten erfolgte mittels nachstehender Vorgehensweise.

#### 4.3.3.1 Profil

Für die Messung der Schichtdicke aus einem Profil wird eine Stufe benötigt. Das bedeutet: in einem Bild müssen sowohl Lackfläche als auch entschichtetes Blech zu erkennen sein. Mittels der in der Auswertesoftware angebotenen Werkzeuge kann somit eine Schichtdicke aus der Stufenhöhe bestimmt werden. Abbildung 8 zeigt exemplarisch, wie die Messumgebung aussieht. Jede Schichtdicke wurde an mehr als 10 Stellen gemessen und gemittelt, um einen repräsentativen Wert zu bestimmen.

In Abbildung 8 wurde die Stufenhöhe bestimmt aus der Differenz der mittleren Höhe zwischen den roten senkrechten Markierungen und der Grundhöhe zwischen den gelben senkrechten Markierungen im unteren Bild. Der Höhenunterschied und somit die Dicke der braunen Lackschicht beträgt hier etwa  $4,8 \mu\text{m}$ .

In der Abbildung ist gut zu erkennen, dass die Metalloberfläche mit Riefen versehen ist. Dies resultiert aus dem Zieh- und Verarbeitungsprozess des Bleches. Um belastbare Daten zu gewinnen müssen die Messbereiche so groß gewählt werden, dass ein repräsentativer Mittelwert für die „Blechhöhe“ entsteht.

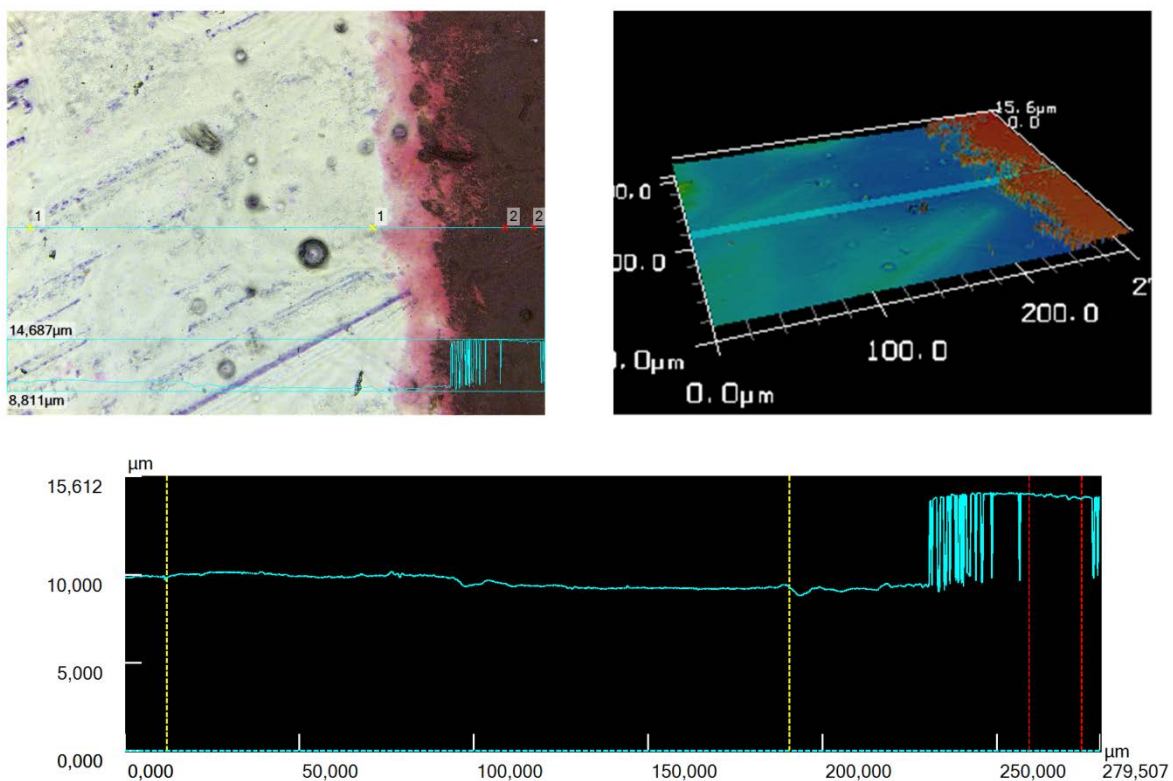


Abbildung 8: Bestimmung der Dicke einer Lackschicht (hier brauner Lack auf grundiertem Blech). Oben links ist eine Aufsicht mit der Position des unten gezeigten Profils und dessen Messpunkten. Oben rechts ist eine 3D-Ansicht des Messfeldes gezeigt, mit eingezeichnetem Profil. Unten ist das Profil im Einzelnen dargestellt.

#### 4.3.3.2 Schichtdickenmessung

Mit dem vorhandenen Mikroskop besteht die Möglichkeit auch durch mehrere Schichten hindurch die entsprechenden Oberflächen zu messen. Dies funktioniert – abhängig von der Laserlichtdurchlässigkeit der einzelnen Schichten – hinreichend gut. Zur genauen Bestimmung der Schichtdicke zwischen den gemessenen Oberflächen ist die Kenntnis der Brechzahl der Schicht wichtig, da aus den ermittelten Laufzeitunterschieden des Laserlichtes die Schichtdicke errechnet wird. Abbildung 9 zeigt exemplarisch wie diese Schichten aufgelöst werden können. Es sind klar zwei Schichten unterscheidbar, jeweils zwischen der türkisen und gelben bzw. gelben und magentafarbenen Kurve in Abbildung 9 unten. Die Unterbrechungen in den Kurven resultieren zum Teil aus unbeschichteten Blechteilen (evtl. Kratzer, Fabrikationsfehler) oder aus laserlichtundurchlässigen Lackteilen (evtl. Fremdkörper, Lichtstreuung durch zerstörte/angekratzte Oberflächen). Die „Unvollständigkeit“ der untersten Kurve ergibt sich aus der mit zunehmender „Tiefe“ schlechteren Signalausbeute (Streulicht, Absorption).

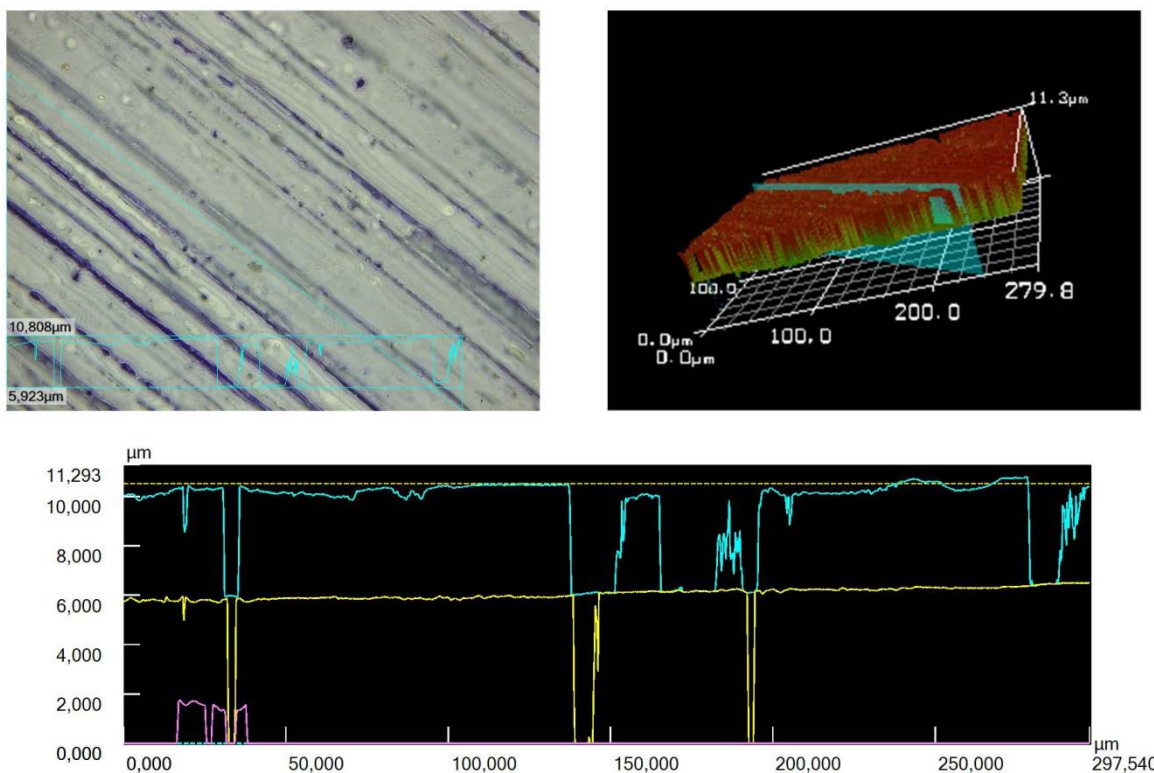


Abbildung 9: Schichtdickenmessung durch mehrere Klarlackschichten auf Blech. Oben links ist das beschichtete Blech (Kronkorken mit klarer Lackschicht) im normalen optischen Mikroskop; oben rechts das 3D-Bild mit den verschiedenen gemessenen Ebenen und der Messlinie; unten die Auflösung der Messlinie mit dem Untergrund (magenta), der ersten Schicht (magenta-gelb) und der zweiten Schicht (gelb-türkis).

### 4.3.3.3 Rauigkeit

Die Rauigkeit der Proben hängt zuallererst natürlich von der Oberflächenbeschaffenheit, z.B. glatt oder rau, ab. Für den Vergleich der verschiedenen Proben wurde hier die „arithmetische mittlere Höhe“ (Ra-Rauigkeitswert) genutzt. Die arithmetische mittlere Höhe gibt den Durchschnitt des absoluten Wertes der Höhe jedes Punktes in einer ausgewählten markierten Fläche an. Das Auswerteprogramm [9] bestimmt diesen Wert nach der Formel

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |Z_n|$$

mit  $R_a$  = mittlere Rauigkeit;  $N$ ,  $n$  = Pixelanzahl in Messfläche;  $Z_n$  = Höhe des Einzelpunktes  $n$ .

aus den Messdaten.

Dieser Wert der Rauigkeit bezieht zum einen stark die Höheninformationen ein, zum anderen mittelt er über eine vorgegebene Fläche. Dabei gilt es mehrere Dinge zu beachten:

- Die gemessene Fläche muss möglichst senkrecht zum Laserstrahl/Objektiv stehen. Ist dies bei der Messung nicht von vornherein einzustellen, so kann in der Auswertesoftware die Ebene entsprechend gekippt werden. Abbildung 10 erläutert dies bildlich.
- Die softwareseitige Bearbeitung von Messwerten, z.B. kippen oder filtern, sorgt stets für einen Informationsverlust. Es sollte möglichst sparsam damit umgegangen werden, um nicht für die Messung interessante Bestandteile aus Versehen wegzufiltern.
- Die Fläche, über die die Software die Rauigkeit bestimmt, muss für vergleichende Messungen stets gleich groß sein. Je kleiner die gewählte Fläche, desto „glatter“ erscheint die Oberfläche. Gibt es grobe Fehler, z.B. Kratzer, auf der Oberfläche, so wird bei mehreren gemittelten Messungen bei großer Messfläche zwar einen höheren Ra-Rauigkeitswert allerdings mit geringerer Standardabweichung als bei kleineren Messflächen erhalten. Bei den kleineren Flächen schlagen diese „Oberflächenfehler“ deutlich mehr zu Buche.

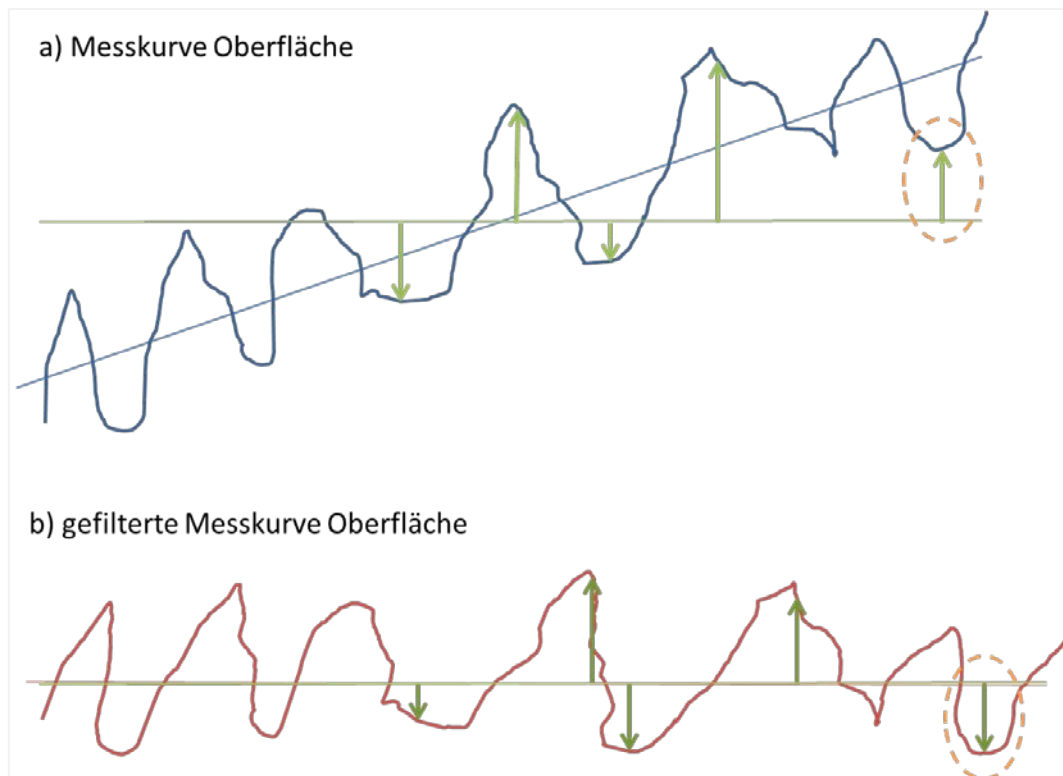


Abbildung 10: Bestimmung einer arithmetischen mittleren Höhe ( $R_a$ ). Der obere Bildteil a) stellt die Daten der realen Messung dar, während b) die angegliche Ebene zeigt. Die Angleichung ist wichtig und bei allen Messungen ähnlich zu halten. Die Pfeile verdeutlichen die Messungen einzelner Höhen zu einer mittleren Referenzebene. Die Längenänderung (ganz rechts sogar mit Vorzeichenänderung) nach Anpassung der Ebene verdeutlicht die Wichtigkeit des Filterschrittes.

#### 4.3.4 Ergebnisse – Kronkorken

An den untersuchten Kronkorken konnten die Schichtdicken einzelner Lacke anhand von Stufenmessungen einfach und gut bestimmt werden.

Ebenfalls war es möglich durch die Schichten hindurch mehrere Lackebenen zu detektieren. Theoretisch ließen sich daraus auch Schichtdicken bestimmen, sofern die Brechungsindizes der einzelnen Lacke bekannt sind. Hierüber ließen sich keine genauen Angaben finden, so dass ein Brechungsindex von  $n = 1,4-1,7$  für Epoxid angenommen wurde [10].

Zusätzlich wäre es denkbar, da zunächst aus Stufen die Schichtdicke der Lacke auf andere Art bestimmt wurde, den Brechungsindex der einzelnen Lacke aus den Messdaten zurück zu rechnen.

Abbildung 11 zeigt eine Auswahl verschiedener Kronkorken wie sie auch vermessen wurden. Besonders eingegangen wird zunächst auf den Jever-Kronkorken (Abbildung 11 obere Reihe, 2. von rechts).



Abbildung 11: Verschiedene Kronkorken mit unterschiedlichen Lacken/Farben bedruckt.

Bei der Vermessung der Oberflächenschichtdicken des Kronkorkens an einer grün lackierten Stelle konnten verschiedene Ebenen ausgemacht werden. Abbildung 12 zeigt dieses Messfeld exemplarisch.

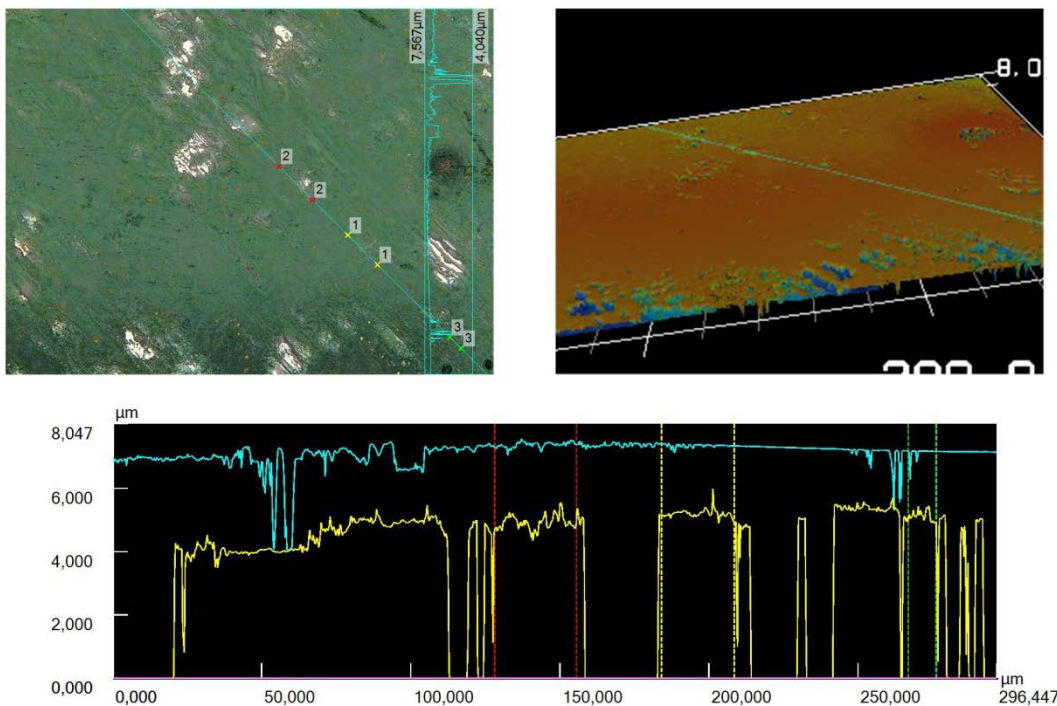


Abbildung 12: Vermessung der Schichtdicke durch die verschiedenen Ebenen der Lackschichten (grüner Anteil eines Jever-Kronkorkens). Oben links: Darstellung des Messfeldes als Farbbild; oben rechts: 3-D-Darstellung der verschiedenen Ebenen mit senkrechter Messebene (diagonal im Bild); unten: Auflösung der Messebene als Linienprofile für die verschiedenen gemessenen Ebenen.



Es gibt die Ebene 1, die aus einer klaren (Deck-)Lackschicht besteht, in Abbildung 12 unten als türkise Linie (obere Schichtbegrenzung) bzw. gelbe Linie (untere Schichtbegrenzung) gezeigt. Für einen Brechungsindex der Schicht  $n_{\text{klar}} = 1,4-1,7$  ergibt sich eine mittlere Schichtdicke von  $d_{\text{klar}} = 3,2-3,7 \mu\text{m}$ . Die Schichtdicke der grünen Schicht/Lackfarbe kann hier nicht bestimmt werden, da diese Schicht nicht mehr messbar von den Laserstrahlen durchdrungen werden kann. Es war aber möglich die Rauigkeiten der verschiedenen Ebenen aus den Messdaten zu bestimmen. Getrennt betrachtet ergibt sich Abbildung 13 mit Ebene 1 (Abbildung 13 a), links, Oberseite klare Lackschicht) und Ebene 2 (Abbildung 13 b), rechts, Oberseite grüne Lackschicht) jeweils mit den Messfeldern für die Rauigkeit.

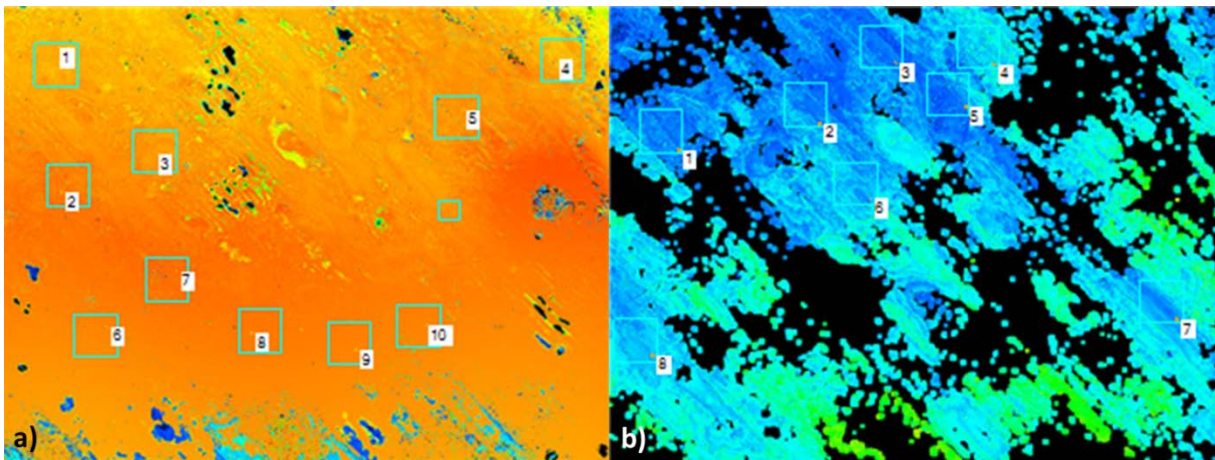


Abbildung 13: Die messbaren Ebenen des Jever-Kronkorkens: a) klare Lackoberschicht (Ebene 1), b) grüne Lackschicht (Ebene 2).

Die Messungen ergeben eine mittlere Rauigkeit von  $Ra_{\text{klar}} = 0,058 (+/- 0,032) \mu\text{m}$  für den klaren Lack (Ebene 1), sowie eine Rauigkeit von  $Ra_{\text{grün}} = 0,190 (+/- 0,03) \mu\text{m}$  für den grünen Lack (Ebene 2). Die ca. 3,5 fach rauere Oberfläche der grünen Schicht ist dadurch zu erklären, dass sie direkt auf dem rauen Grundblech aufgetragen wurde, während die klare Lackschicht zum einen auf bereits geglätteten Untergrund aufgebracht wurde bzw. die Lackschicht dick genug ist um Unebenheiten des Untergrunds ausreichend auszugleichen.

Im Falle des „schwarzen Fritz-Cola“ Kronkorkens (Abbildung 11 obere Reihe, ganz rechts) konnten bei der Untersuchung der klaren Lackschicht sogar 3 Schichten deutlich unterschieden werden. Abbildung 14 zeigt dieses deutlicher.

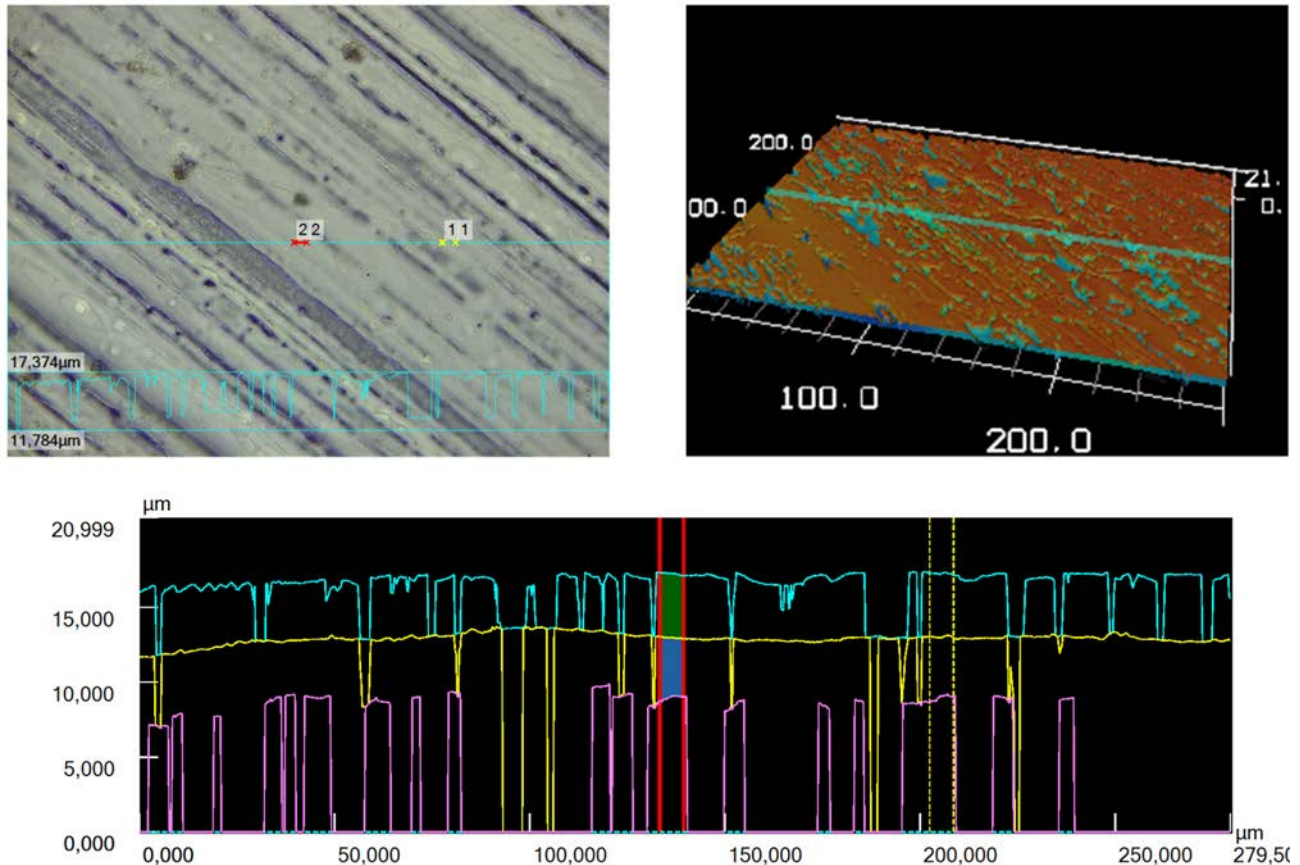


Abbildung 14: Vermessung der Schichtdicke durch die verschiedenen Ebenen der Lackschichten (klarer Anteil eines Fritz-Cola-Kronkorkens). Oben links: Darstellung des Messfeldes als Farbbild; oben rechts: 3-D-Darstellung der verschiedenen Ebenen mit senkrechter Messebene; unten: Auflösung der Messebene als Linienprofile für die verschiedenen gemessenen Ebenen.

Zum einen gibt es die Ebene 1, die aus einer klaren (Deck-)Lackschicht besteht, in Abbildung 14 unten als türkise Linie (obere Schichtbegrenzung) bzw. gelbe Linie (untere Schichtbegrenzung) gezeigt. Für einen Brechungsindex der Schicht  $n_{\text{klar}} = 1,4-1,7$  ergibt sich eine mittlere Schichtdicke von  $d_{\text{klar}1} = 5,9 - 7,2 \mu\text{m}$ . Zum anderen gibt es eine zweite klare Lackschicht deren Schichtdicke – in Abbildung 14 eingeschlossen durch die gelbe und magentafarbene Linie - kann bestimmt werden zu  $d_{\text{klar}2} = 5,7 - 6,9 \mu\text{m}$ . Die untere Grenze der zweiten Lackschicht (magenta Linie) weist in ihrer Messung schon deutliche Lücken auf. Dies ist zurückzuführen auf die sinkende Signalausbeute mit zunehmender Schichtdicke/Messtiefe. Die Werte der Standardabweichungen weichen für die einzelnen Ebenen deutlich voneinander ab. Mit zunehmender Messtiefe wird der Messwert ungenauer, die Abweichung steigt.

Der Wert der berechneten Lackdicken erscheint plausibel, besonders wenn man sie mit der Bestimmung der Schichtdicke aus einer Stufenmessung vergleicht. Abbildung 15 zeigt das Beispiel einer solchen Messung, ebenfalls anhand eines schwarzen Fritz-Cola Kronkorkens.

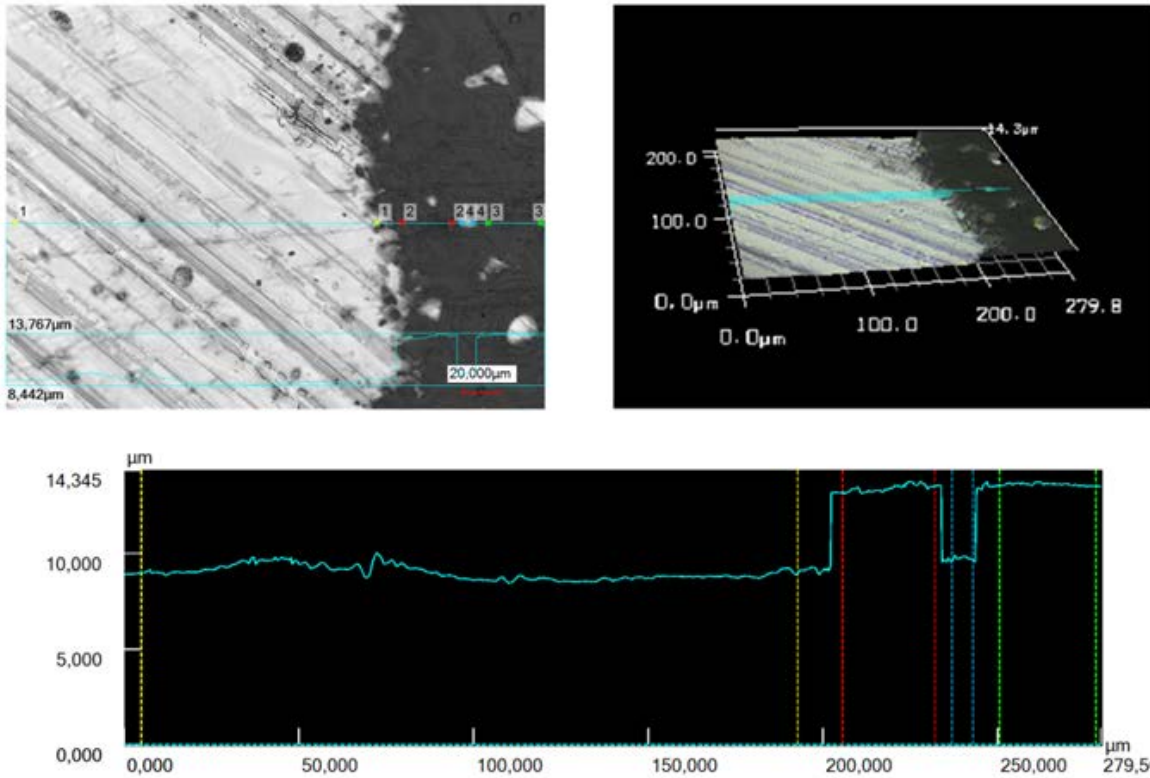


Abbildung 15: Stufenmessung an schwarzem Lack auf Kronkorken (Fritz-Cola). Oben links: optisches Bild; oben rechts: 3-D-Darstellung aus Daten der Lasermessung mit Farbdaten aus optischem Bild hinterlegt; unten: Höhenprofil wie oben rechts eingezeichnet.

In Abbildung 15 wurde die Stufenhöhe bestimmt aus der Differenz der mittleren Höhe zwischen den roten bzw. grünen Markierungen und der Grundhöhe zwischen den gelben Markierungen. Der Höhenunterschied und somit die Dicke der schwarzen Lackschicht beträgt hier etwa 4,5  $\mu\text{m}$ .

Als Fazit lässt sich sagen, dass das Laserscanningmikroskop durchaus zur Bestimmung von Schichtdicken verschiedener Lacke geeignet ist. Im Falle einer teilweisen Ablösung der Lacke durch z.B. chemischen Angriff ließe sich der Behandlungserfolg in der Verdünnung der Schichtdicke feststellen. Notwendige Voraussetzung zur Messung der Schichtdicken sind aber entweder bekannte Brechungsindizes der Schichten oder deutliche Stufen wie in Abbildung 8 oder Abbildung 15 gezeigt. Zudem sollte idealerweise bekannt sein wie viele und welche Art von Schichten sich auf dem Blech befinden.

### 4.3.5 Ergebnisse – Ausgangsmaterialien

Als Referenz wurden von allen vorhandenen Weißblechsorten unbehandelte Flächen mit dem Laserscanningmikroskop untersucht. Zugleich wurden Proben dieser Bleche bei 170°C getempert. Die Bezeichnung der Bleche ist aus Tabelle 1 ersichtlich.

*Tabelle 1: Bezeichnung der einzelnen Lacke, Art der Lacke und deren optisches Erscheinen.*

Nummer	Lackart	Lackfarbe	Anmerkungen
1	Epoxidharz	gold	
2	Epoxidharz	weiß	
4	Epoxyphenol	gold	
6	Epoxyphenol	grau	
9	Epoxidharz / Polyester / Epoxyester	weiß	dreischichtig
10	Epoxyphenol / Epoxyphenol	farblos	zweischichtig
Blech 1	ohne Lack		
Blech 2	ohne Lack		

#### 4.3.5.1 Rauigkeitsmessung

Abbildung 16 zeigt die Abhängigkeit der gemessenen Rauigkeit der Oberfläche von den zur Messung verwendeten Objektiven. Da der Bildausschnitt je nach Objektiv unterschiedlich groß ist, ist es schwierig gleiche Messfelder für die Rauigkeitsmessung einzustellen. Die Grafik zeigt die Ergebnisse für die jeweils angepassten Messfelder. Deutlich zeigt sich, dass mit abnehmender Messfeldgröße auch die Rauigkeit abnimmt. Im weiteren Verlauf werden nur noch Rauigkeitsmessungen die aus Bildern mit 20-fach-Objektiv resultieren verwendet, da es sich hierbei um einen guten Kompromiss aus möglichst großem Messfenster bei annehmbarem Messfehler (hier Standardabweichung) handelt. Ebenfalls zeigte sich (auch in Abbildung 16), dass die Unterschiede der verschiedenen Schichten bei der 20-fachen Vergrößerung am deutlichsten zu Tage treten.

Eine weitere Erkenntnis aus Abbildung 16 ist, dass eine Temperung bei 170°C keinen Einfluss auf die Oberflächenrauigkeit hat, jedenfalls keinen durch Messung und Statistik erfassbaren. Die Standardabweichung wurde je aus mindestens 10 Einzelmessungen bestimmt. Der Fehler überragt deutlich die Mittelwerte der zusammengehörigen Messungen.

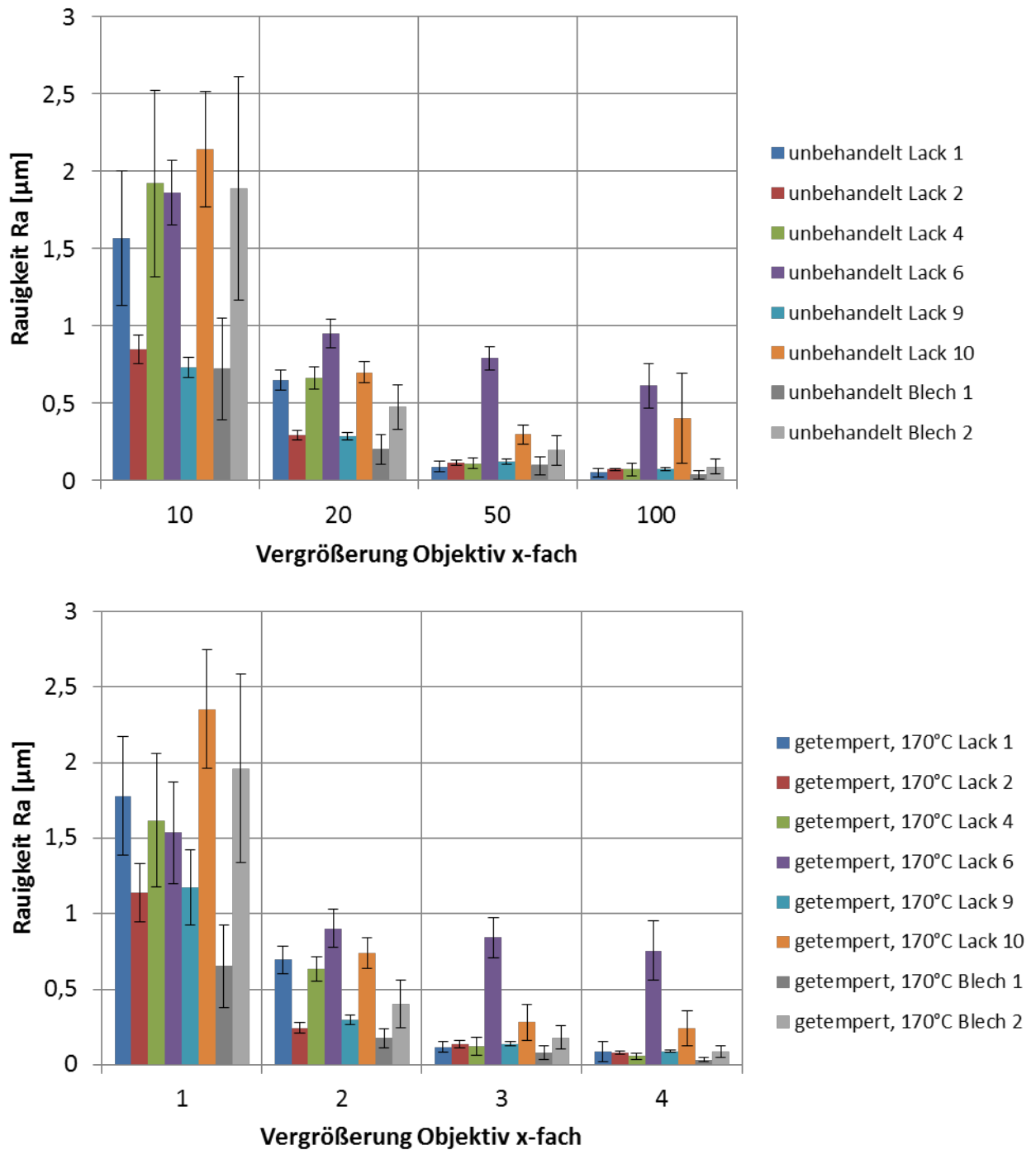


Abbildung 16: Referenzuntersuchungen an beschichteten Weißblechen. Untersucht wurde zum einen der Einfluss des verwendeten Objektivs/Vergrößerung und zum anderen der Unterschied in der Rauigkeit zwischen dem Ausgangsblech (NULL) und Proben die bei 170 °C getempert wurden.

Die Temperung bei 170°C hatte den Hintergrund, dass - laut Literatur [10] - die meisten Lacksysteme auf Epoxidbasis bei höheren Temperaturen zunächst etwas erweichen (bevor sie verbrennen). Im weichen Zustand ließen sich die Lackschichten von der Metallfläche „schieben“, so dass die Bestimmung der Schichtdicke aus Profilen möglich wurde.

Zunächst konnten aber die auf diese Weise entschichteten Bleche ebenfalls einer Rauigkeitsmessung unterzogen werden. Diesmal sollte theoretisch nur das reine Blech gemessen werden. Abbildung 17 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen wiederum mit allen Objektiven bzw. Vergrößerungsstufen. Wiederum zeigt sich, dass die Messfeldgröße der Rauigkeit (Ausschnitte wie bei Abbildung 16) einen großen Einfluss auf das Ergebnis hat und dass die 20-fache Vergrößerung einen geeigneten Kompromiss zwischen zu grob (10-fach, viele Oberflächenfehler, z.B. grobe Kratzer, werden mitgemessen) und zu fein (100-fach, Messfeld spiegelt nur einen winzigen Bruchteil wieder, einzelne Messfelder bilden so kleine Bereiche ab, dass sie glatt erscheinen) darstellt.

Betrachtet man die 20-fache Vergrößerung in Abbildung 17 zeigt sich, dass nach der Entschichtung im Rahmen der Messungenauigkeiten alle Bleche eine ähnliche Rauigkeit aufweisen.

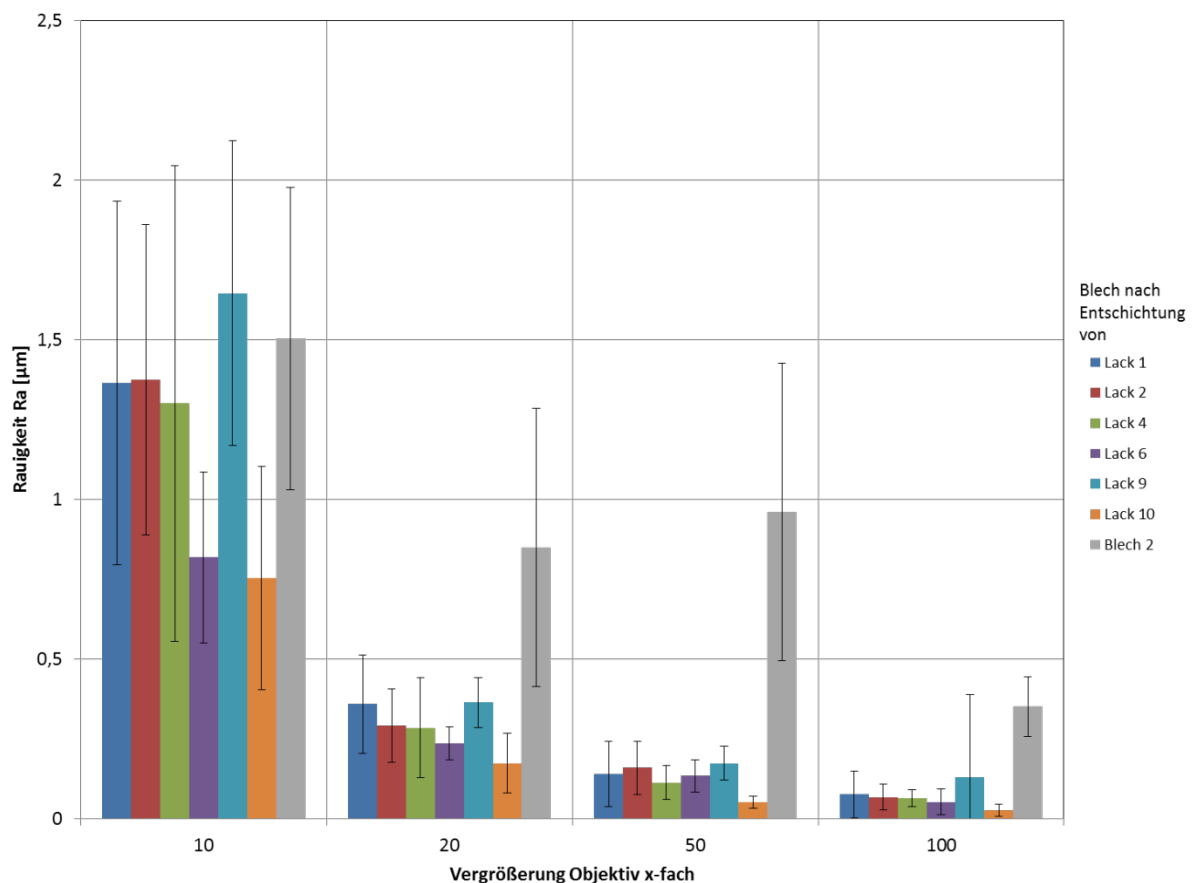


Abbildung 17: Bestimmung der Oberflächenrauigkeit Ra an entschichteten Blechen bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Die subjektiv doch recht deutlich wirkenden Schwankungen in der Oberflächenrauigkeit sind der Struktur der Messfläche, hier Bleche, geschuldet. Auf diesen Blechen gibt es z.B. wellige Überstrukturen oder aber die Ziehrichtung der Bleche durch die industrielle Verarbeitung ist erkennbar in tiefen Riefen. In Abbildung 18 ist beispielhaft eine entschichtete Blechfläche zu erkennen, während rechts im Bild in dunkel noch Reste der Beschichtung auf dem Blech sind. Durch

die starke Reflektion des blanken Bleches erscheint dieses gelblich weiß im Mikroskop (für das bloße Auge ist es silberfarben) während die Beschichtung (für das bloße Auge „weiß“) aufgrund ihrer Rauigkeit und dem starken Kontrast zur Blechfläche dunkel erscheint. Die Blechstrukturen sind links gut zu erkennen, während die dicke Schicht rechts diese Oberflächen(fehler) auszugleichen vermag und eine geschlossene Oberfläche erzeugt.

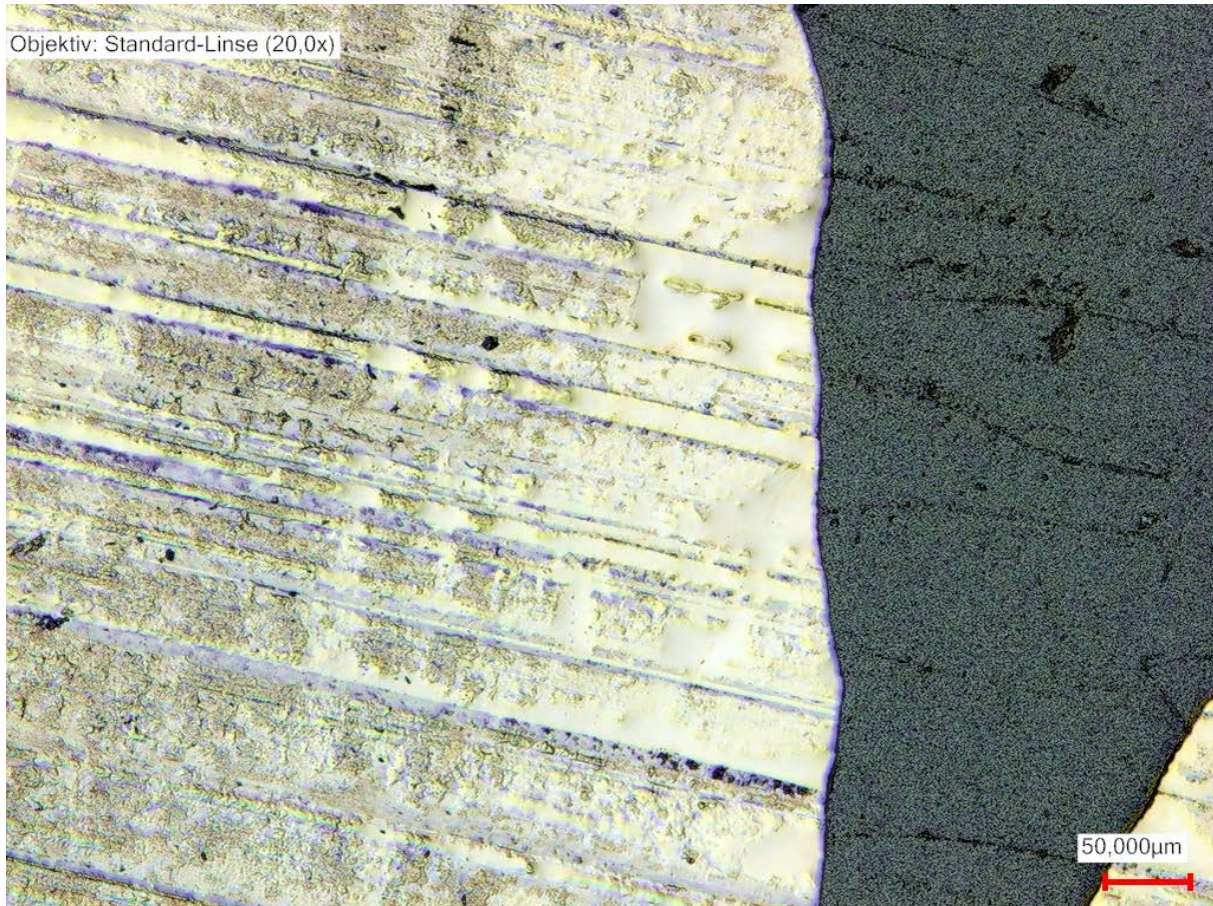


Abbildung 18: Teilentschichtetes Weißblech mit Blechoberfläche (links) und Lackresten (rechts); pigmentierter Lack.

#### 4.3.5.2 Bestimmung der Schichtdicke

Abbildung 18 ist auch ein gutes Beispiel für die Schichtdickenmessung. Da hier sowohl Lack, als auch Blech zu erkennen sind kann man an der Grenzfläche der beiden über eine Stufenmessung die Schichtdicke bestimmen. Abbildung 19 zeigt dies für alle untersuchten Bleche bei verschiedenen Vergrößerungen (Objektive 10-, 20-, 50-, 100 fach). Jeder dargestellte Wert wurde aus mindestens 10 Messwerten gemittelt und die zugehörige Standardabweichung (Fehlerbalken) bestimmt.

Die verwendeten Proben für alle Messungen in Abbildung 19 stammen aus den Versuchen bei denen das beschichtete Blech bis auf 170°C erwärmt wurde. Hier konnte der Lack in fast allen Fällen mit

wenig mechanischer Kraft von dem warmen Blech geschoben werden, so dass das Blech nicht zerkratzt wurde.

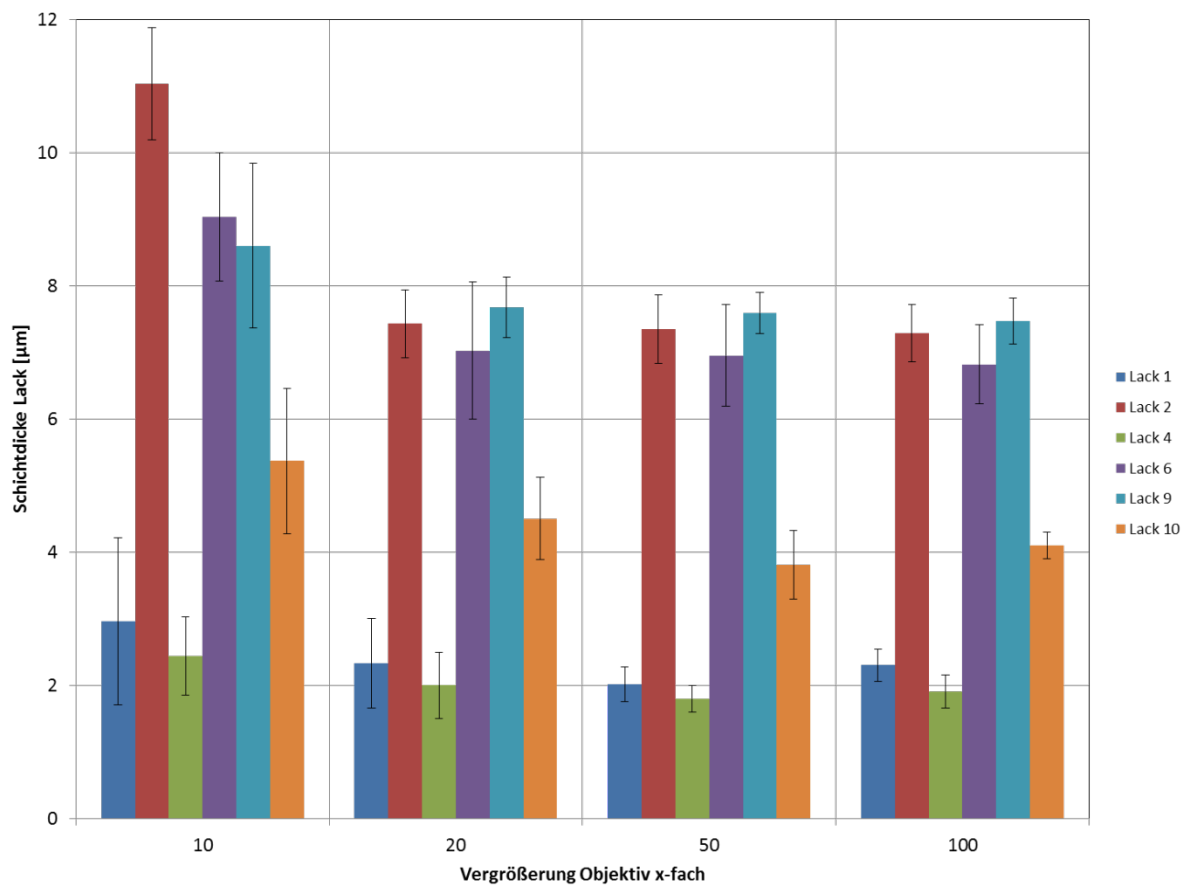


Abbildung 19: Messwerte für die Schichtdicken verschiedener Lacke der Ausgangsmaterialien bei Verwendung unterschiedlicher Objektive.

In Abbildung 19 zeigt sich, dass mit den größeren Vergrößerungen eine Schichtdicke mit höherer Genauigkeit, d.h. geringerer Streuung bestimmen lässt. Für das 10-fach Objektiv erscheinen die Werte deshalb größer und schwanken stärker, da der Abstand der Messpunkte deutlich größer ausfällt als bei den anderen Vergrößerungen. Für die späteren Reihenuntersuchungen wurde, auch um die Messzeiten effektiv zu halten, zur Schichtdickenbestimmung das 50-fach Objektiv verwendet. Dies erlaubt einen guten Kompromiss aus Genauigkeit und Messgeschwindigkeit, wie auch an obigen Daten zu erkennen ist.

Aus Abbildung 19 lässt sich ebenfalls gut der Unterschied zwischen Lacken mit Pigmentierung und Lacken ohne Pigmentierung (vergl. Tabelle 2) erkennen. Während die unpigmentierten Lacke #1 und #4 bereits mit Schichtdicken um 2 µm deckend aufgetragen werden können, so bilden sich in pigmentierten Lacken (#2, #6, #9, #10) etwa 2 - 3,5 mal so dicke Schichten aus bis sie vollständig deckend sind.



Abbildung 18 zeigt beispielhaft eine pigmentierte Schicht, während Abbildung 20 eine ohne Pigmentierung zeigt. In der zweiten Abbildung sind noch deutlich die Unterstrukturen des Blechs durch die relativ dünne Lackschicht zu erkennen.

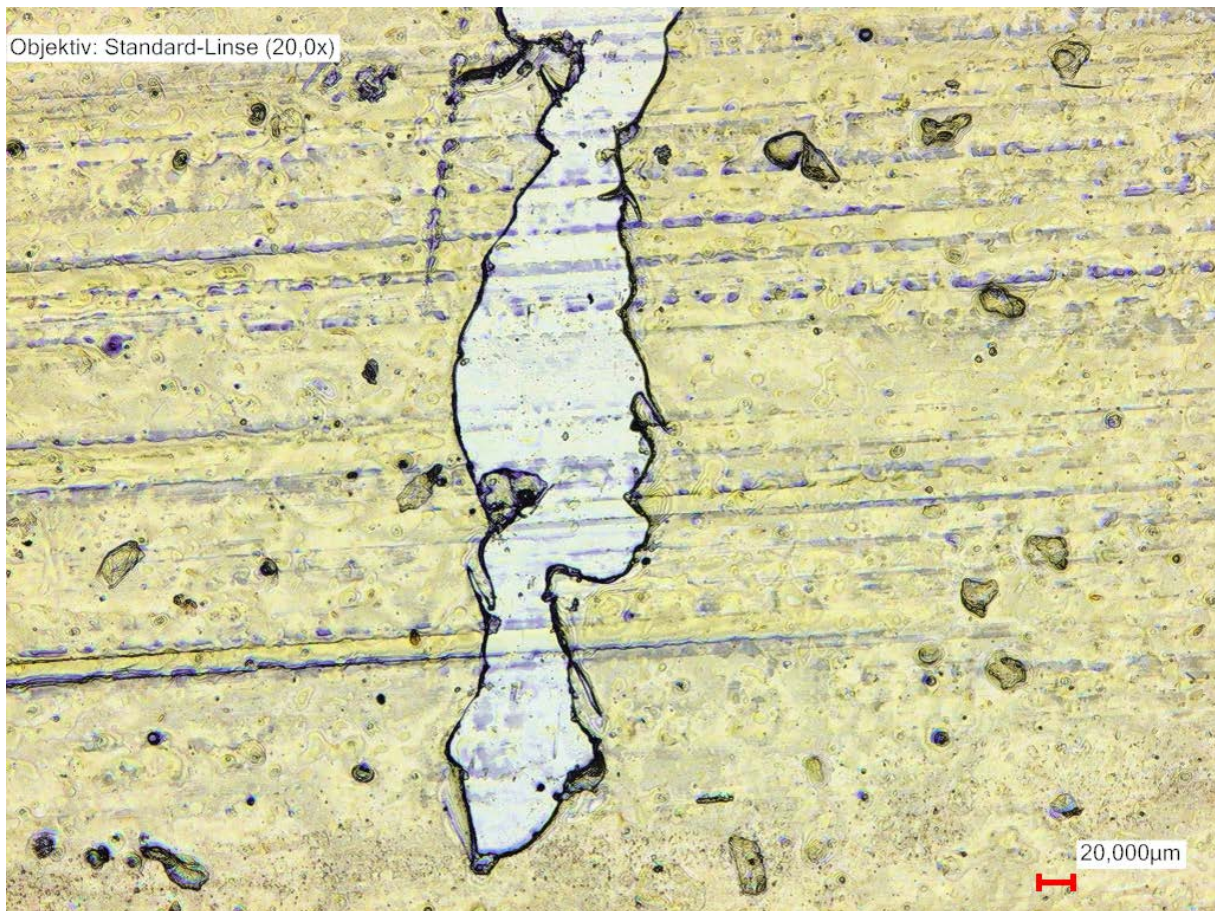


Abbildung 20: Beispiel für teilentschichtetes Blech mit unpigmentiertem Lack, hier Lack 1. Der helle Bereich in der Mitte zeigt die Blechoberfläche, die goldfarbenen Teile des Bildes die Beschichtung.

## 5 Entschichtungsversuche

Die Entschichtungsversuche gliedern sich in die drei Hauptkategorien „mechanische Entschichtung“, „thermische Entschichtung“ und „chemische Entschichtung“. Die Versuche wurden dabei in Kleinserien, bevorzugt im Labormaßstab, durchgeführt. Sowohl die thermischen als auch die chemischen Entschichtungsversuche wurden dabei in den Laboratorien des CUTEC durchgeführt, die mechanischen Entschichtungsversuche beim Projektpartner RHM.

Auf Basis der Voruntersuchungen und -überlegungen liegt der Fokus der Untersuchungen eindeutig auf den Versuchen zur chemischen Entschichtung, da diese, wenn erfolgreich, erwartungsgemäß die gesamte Lackschicht angreifen, gleichzeitig aber durch die Wahl geeigneter Chemikalien keine Auflösung oder Umwandlung der Zinnschicht bewirken. Bei den Überlegungen zur chemischen Entschichtung sind aber sowohl die Preise für Lösungsmittel, als auch deren Umweltverträglichkeit zu beachten.

### 5.1 Tastversuche

Um die Annahmen die im Rahmen der Vorüberlegungen gemacht wurden zu überprüfen wurden zunächst einzelne Tastversuche mit Weißblechproben durchgeführt. Diese dienten ebenfalls dazu, die passenden Laboraufbauten und Versuchsparameter zu bestimmen und damit die Durchführung der Hauptversuche zu optimieren.

### 5.2 Mechanische Entschichtung

Die Versuche zur mechanischen Entschichtung wurden abweichend von den anderen Versuchsreihen durch den Projektpartner RHM durchgeführt. Auch das im Rahmen dieser Untersuchungen verwendete Probenmaterial wurde durch RHM besorgt bzw. stand lokal zur Verfügung.

#### 5.2.1 Einleitung

Bereits im Vorfeld des Forschungsvorhabens wurden Möglichkeiten zur mechanischen Behandlung von Weißblechschrotten untersucht. Dabei wurden verschiedene Schrotte, von gemischten Schrotten aus der Sammlung des Dualen System Deutschland, bis hin zu sauberen Produktionsschrotten wie Stanzgittern aus der Kronkorkenherstellung, verwendet. Diese Untersuchungen kamen zu dem Ergebnis, dass sich durch die Verwendung eines

Querstromzerspanners oder einer Prallmühle organische Anhaftungen, wie beispielsweise Etiketten, abtrennen lassen. Mit steigender Behandlungsdauer stieg auch der Entferungsgrad der aufgetragten Lackierungen und Bedruckungen. Allerdings neigten die Schrotte mit steigender Behandlungsdauer auch zu Verkugelungen, die eine elektrolytische Entzinnung massiv erschweren. Die Studie kam aber ebenfalls zu dem Ergebnis, dass beide Verfahren Potential zur Verfahrensoptimierung bieten. [8]

## 5.2.2 Ergebnisse

Für die Durchführung von mechanischen Entschichtungsversuchen standen bei der RHM verschiedene Zerkleinerungsmaschinen, wie in Abbildung 21, zur Verfügung. Mit dem Schrotthandel als wichtigstem Unternehmensschwerpunkt lagen verschiedenste Weißbleche, von Stanzresten wie in Abbildung 22 bis Tafeln, ebenfalls lokal vor.



*Abbildung 21: Rotorschere auf dem Gelände der RHM-Gruppe, rechts im Bild die Nahaufnahme des Schneidwerks der Rotorschere*

In den Voruntersuchungen zu dem Projekt wurden, wie bereits erwähnt, mechanische Aufbereitungsversuche durchgeführt. Diese kamen zu dem Ergebnis, dass die Lackierungen sich zwar ablösen lassen, dies aber relativ lange Behandlungsdauern erfordert. Mit steigender Behandlungsdauer verbesserte sich zwar der Entschichtungsgrad, es traten allerdings auch mechanische Verformungen der Bleche wie Faltungen und Verkugelungen ein, die eine nachgeschaltete elektrolytische Entzinnung massiv erschweren. Der Bericht kam allerdings ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die verwendeten Verfahren noch verfahrenstechnisches Optimierungspotential haben.



*Abbildung 22: Beispiel für einen typischen Produktionsschrott, hier abgebildet Stanzreste*

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes konnten seitens der RHM keine geeigneten mechanischen Aufbereitungsverfahren gefunden und dahingehend optimiert werden, dass für eine Weiterbehandlung verwendbare entschichtete Weißbleche erhalten wurden. Die seitens der RHM zur Verfügung stehenden Maschinen im Industriemaßstab sind allerdings für grundlegende Untersuchungen, die ein hohes Maß an Parametervariationen und Probenvielfalt erfordern, nur bedingt geeignet. Gerade die notwendige Probenvielfalt, und aufgrund der Maschinengrößen auch die benötigte Probenmenge, stellen eine große Herausforderung für die logistische Bearbeitung eines Forschungsprojektes dar.

### **5.3 Thermische Entschichtung**

Die Versuche zur thermischen Entschichtung hatten das Ziel Informationen über das Verhalten der beschichteten Weißbleche unter Temperatureinfluss zu sammeln. Dabei sollten sowohl Erkenntnisse über das Erweichungsverhalten der Lacke, als auch über deren Ablöseigenschaften und Zersetzungseigenschaften gewonnen werden.

### 5.3.1 Einleitung

Die verwendeten Lacke können grob in zwei Kategorien eingeteilt werden. Zum einen gibt es Lacke, die sich thermoplastisch verhalten, zum anderen welche, die nach ihren Eigenschaften zu den Duroplasten gezählt werden können. Zwischen diesen beiden Kategorien gibt es grundsätzliche Unterschiede. Während Thermoplasten, wie der Name bereits sagt, durch Erwärmung bis zu ihrer Zersetzungstemperatur weicher oder sogar flüssig werden, zeichnen sich Duroplasten vorwiegend durch ihre mechanische Stabilität auch unter Temperatureinfluss aus. Einige Kunststoffgruppen lassen sich allerdings nicht ohne weiteres in eine dieser beiden Kategorien einteilen, so können Polyurethane sich beispielsweise, je nach ihrem Aufbau, duroplastisch oder thermoplastisch verhalten. Ebenfalls für eine thermische Entschichtung von Interesse könnte die sehr niedrige Schmelztemperatur der Zinnaufgabe sein, welche stets die unterste Beschichtung darstellt. Zinn schmilzt bereits bei 231,9°C und damit gegebenenfalls bevor sich die Kunststoffauflage zersetzt.

### 5.3.2 Ergebnisse Wärmebehandlung

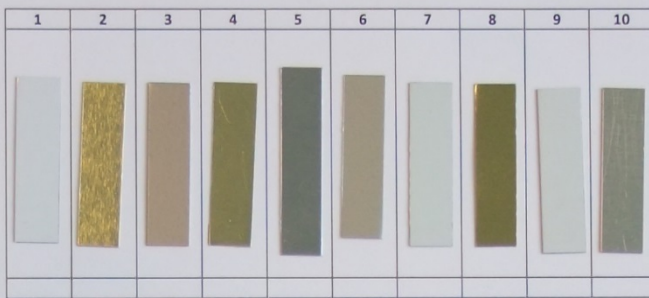
Insgesamt 10 verschiedene Blechproben, genaue Einteilung siehe Tabelle 2, wurden bei Temperaturen von 50°C bis 550°C einer thermischen Behandlung mit einer Dauer von jeweils 60 Minuten unterzogen. Das Temperaturspektrum wurde so gewählt, dass es die gesamte Breite, vom thermischen stabilen Bereich der Lacke bis über ihre Zersetzungstemperatur hinaus, abdeckt. Nach der Temperaturbehandlung wurden die Proben zwecks optischem Vergleich in ein Probenraster einsortiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 und Abbildung 24 dargestellt.

*Tabelle 2: Benennung und Charakterisierung der für die thermischen Entschichtungsversuche verwendeten Blechproben bzw. Lacksysteme*

Lacknummer	Lacksystem	Farbe	Pigmentierung
1	Epoxidharz	weiß	ja
2	Epoxidharz	gold	nein
3	Epoxidharz	farblos	nein
4	Epoxyphenol	gold	nein
5	Epoxyphenol	grau	ja
6	Epoxyphenol	gold	nein
7	Polyester	weiß	ja
8	Polyester	farblos	nein
9	Epoxid, Polyester, Epoxyester	weiß	ja
10	Epoxyphenol, Epoxyphenol	farblos	nein

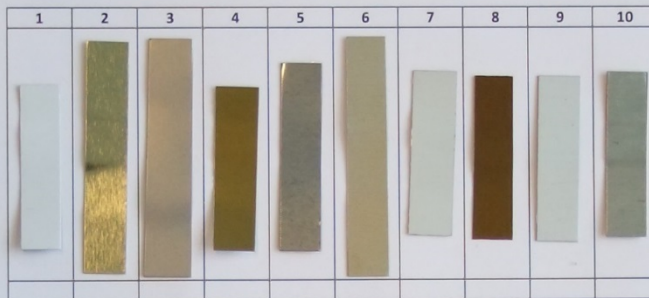
Projekt: ENWEI

CUTEC



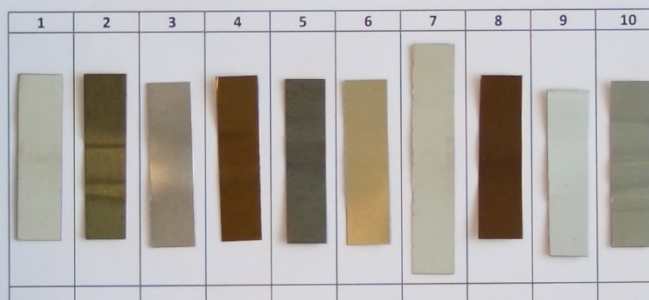
Bleche 1-10

0°C



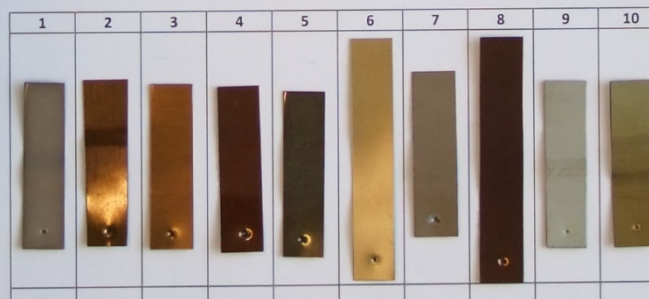
Bleche 1-10

150°C



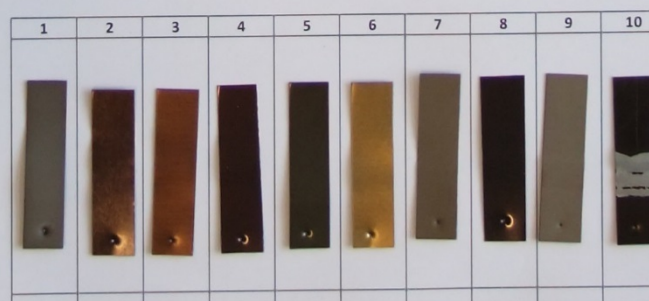
Bleche 1-10

200°C



Bleche 1-10

250°C



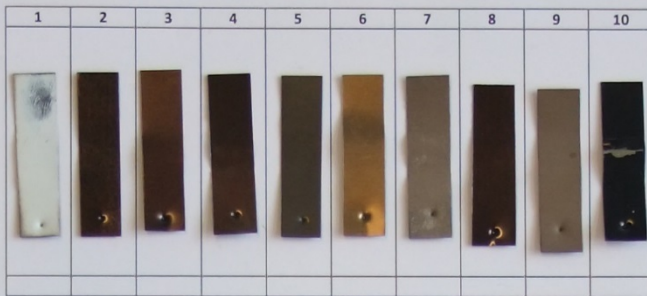
Bleche 1-10

300°C

Abbildung 23: Blechproben der thermischen Entschichtungsversuche, Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 300°C

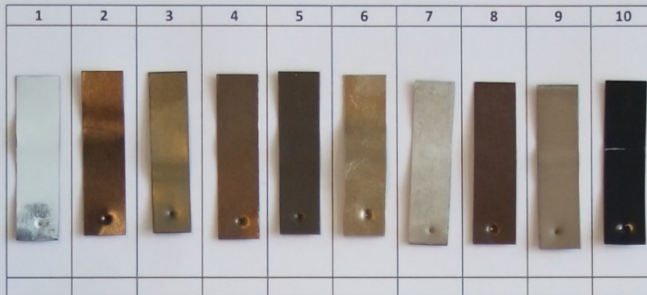
Projekt: ENWEI

CUTEC



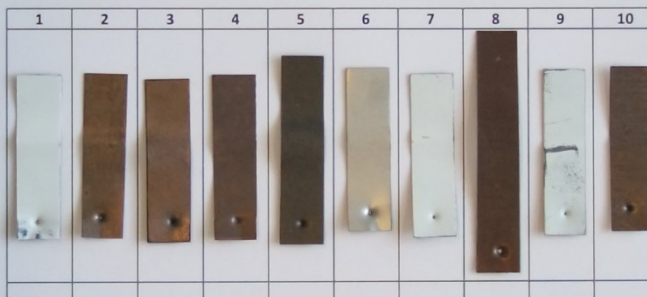
Bleche 1-10

350°C



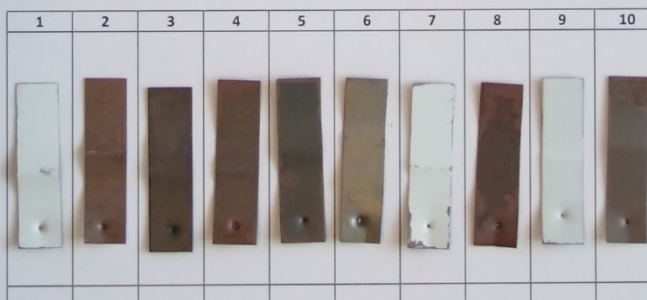
Bleche 1-10

400°C



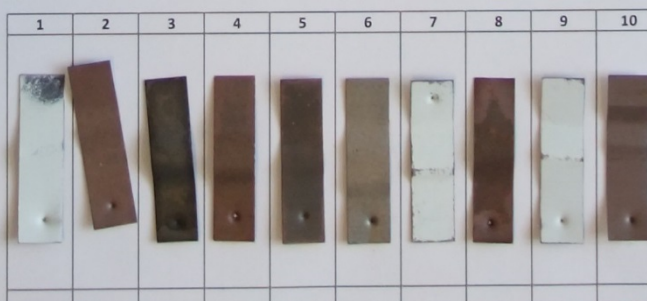
Bleche 1-10

450°C



Bleche 1-10

500°C



Bleche 1-10

550°C

Abbildung 24: Blechproben der thermischen Entschichtungsversuche, Temperaturbereich von 350°C bis 550°C

Bereits durch die Wärmebehandlung mit vergleichsweise geringen 150°C konnten optische Veränderungen der Lacksysteme, besonders bei den Proben #4 und #8, ausgemacht werden. Auch wenn die Farbänderungen sich teilweise als deutlich bezeichnen lassen, übertrugen sich diese nicht auf die mechanischen Eigenschaften der Lacke. Auch nach der Temperaturbehandlung konnten bezüglich der Festigkeit und Haftung der Lacksysteme keine Veränderungen beobachtet werden.

Ab einer Versuchstemperatur von 200°C, noch deutlicher ab 250°C, zeigten alle Blechproben eine sichtbare Veränderung in den aufgetragenen Lacksystemen. Abgesehen von Probe #10, wo bei einer Versuchstemperatur von 300°C durch mechanische Beanspruchung die Lackschicht entfernt werden konnte, zeigten die anderen Bleche zwar teilweise deutliche Schädigungen der Lackschichten, diese ermöglichten jedoch keine leichte Entfernung der Beschichtungsreste durch beispielsweise mechanische Bearbeitung wie Biegen.

Ab Versuchstemperaturen von 350°C sind die Zersetzungstemperaturen aller Lacke überschritten. Die Lackschichten wiesen deutliche Schädigungen auf, teilweise konnte die gesamte organische Lackauflage als zerstört bewertet werden. Letzteres ist im Besonderen bei Probe #1 deutlich. Bei dieser Probe blieb ab Versuchstemperaturen von 350°C nur noch das Weißpigment auf den Blechen zurück. Ähnlich deutlich ist dies ab 450°C bei den Blechproben #7 und #9. Auch wenn die Lackmatrix durch die Pyrolyse zersetzt wurde, blieben die Pigmente auf den Blechen und konnten nur durch leichte mechanische Nachbehandlung entfernt werden.

Bei den anderen Blechproben zeigten sich zwar ebenfalls deutliche Auswirkungen der thermischen Zersetzung der Lacksysteme, Reste verblieben allerdings auf den Blechen und ließen sich auch mechanisch nicht ohne weiteres entfernen.

Ab Temperaturen von 350°C, deutlicher zu erkennen ab 450°C, zeigen sich zudem auch optisch erkennbare Veränderungen in den Blechen unter den Lackschichten. Vor allem bei den Blechen die mit pigmentlosen Lacken beschichtet waren, zeigte sich teilweise recht deutlich die Ausbildung einer Oxidschicht. Dies wäre für eine elektrolytische Entzinnung der Bleche, was der geplante und auf die Entschichtung folgende Zielprozess ist, absolut nicht zuträglich. Alle Temperaturen ab denen eine chemische Veränderung in den Trägerblechen stattfindet sind damit nicht geeignet um Bleche für eine nachgeschaltete Entzinnung bereitzustellen.

### **5.3.3 Ergebnisse Kältebehandlung**

Als Ergänzung zu den Wärmebehandlungen im Ofen wurden Proben mit flüssigem Stickstoff behandelt. Ziel der Versuche war zu überprüfen, ob die Duktilität der Lacke durch das Abkühlen



auf  $-196^{\circ}\text{C}$  so weit abnimmt, dass diese sich durch mechanische Behandlung der Bleche, ggf. sogar allein durch die thermische Kontraktion des Stahlblechs, ablösen.

Alle Blechproben wurden einer solchen Behandlung unterzogen, es konnte allerdings kein spürbarer Effekt bezüglich einer Entschichtung erzielt werden. Auch die Erweiterung der Temperaturdifferenz durch Verwendung von heißem Wasser bei  $65^{\circ}\text{C}$  brachte keine Verbesserung der Ergebnisse.

## **5.4 Chemische Entschichtung**

Die Versuche zur chemischen Entschichtung basieren auf der Annahme, dass sich die Kunststoffauflagen auf den Weißblechen durch die Verwendung geeigneter Lösungsmittel ab- oder auflösen lassen, während die Metallschichten nicht oder nur geringfügig beeinflusst werden.

### **5.4.1 Einleitung**

Ziel der chemischen Entschichtungsversuche ist das Entfernen der Lackierung von den Weißblechen. Dabei soll eine vollständige Entfernung der Lacke erreicht und gleichzeitig die Metallunterlage nicht angegriffen werden. Die Lacke sollen dabei vorzugsweise abgelöst, aber nicht aufgelöst, werden, da dies in der Regel eine einfachere Regeneration der Lösungsmittel und damit eine ökonomischere Lösung ermöglicht. Eine gleichzeitige Ab-/Auflösung der Lack- und Zinnschichten wäre, zumindest theoretisch, auch denkbar. Da diese Untersuchungen allerdings die Entwicklung eines geeigneten Entschichtungsverfahrens, als ein einer Entzinnung vorgeschalteter Prozess, zum Ziel haben, wäre dies nicht zielführend.

### **5.4.2 Auswahl der Lösungsmittel**

Die Auswahl der verwendeten Lösungsmittel wurde unter zwei Gesichtspunkten durchgeführt. Zum einen sollten die Lösungsmittel ein möglichst breites Spektrum der industriellen Lösungsmittelkategorien abdecken, zum anderen wurden sie aber, auf Basis der erhaltenen Lackdaten, auch speziell nach ihren Eigenschaften ausgesucht. Eine Überprüfung aller chemischen Lösungsmittel ist aufgrund der schieren Anzahl dieser nicht durchführbar; eine gezielte Auswahl ist zwingend erforderlich.

#### **5.4.2.1 Kategorie Alkane**

Die Kategorie der Alkane umfasst alle gesättigten, acyclischen Kohlenwasserstoffe aus der Kategorie der aliphatischen Verbindungen. Zu dieser Gruppe gehören unter anderem bekannte Gase wie Methan, Ethan, Propan, aber auch viele der gängigen und industrierelevanten unpolaren Lösungsmittel. Die Auswahl fiel in dieser Kategorie auf n-Heptan, da es bei Raumtemperatur nicht gasförmig ist und sowohl Siedepunkt als auch Dampfdruckkurve Entschichtungsversuche bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur ermöglichten. [6]

#### **5.4.2.2 Kategorie Alkohole**

Alkohole, auch Alkanole genannt, stellen die wohl bekannteste Kategorie der Lösungsmittel dar. Vor allem Ethanol findet aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften als Lösungsmittel, seiner Verfügbarkeit und seines günstigen Preises, in fast jedem Haushalt Verwendung. Die Verwendung von Methanol als Lösungsmittel ist bei weitem nicht so bedeutsam. Methanol findet eher als Treibstoff oder zu Synthesezwecken Verwendung, stellt aber dennoch ein gutes Lösungsmittel aus der Kategorie der Alkohole dar.

#### **5.4.2.3 Kategorie aromatische Kohlenwasserstoffe**

Benzol ist der wohl mit Abstand bekannteste aromatische Kohlenwasserstoff. Historisch wurde Benzol als gutes Lösungsmittel, beispielsweise wegen seiner guten Lösungseigenschaften gegenüber diversen Wachsen, Fetten und Harzen, geschätzt. Da Benzol allerdings giftig und carcinogen ist, wird heutzutage häufiger auf das zwar gesundheitsschädliche aber nicht krebserregende Toluol zurückgegriffen, das bezüglich seiner Eigenschaften in vielerlei Hinsicht dem Benzol ähnelt.

#### **5.4.2.4 Kategorie Ether**

Ether stellen wichtige Lösungsmittel in der organischen Chemie dar. Tetrahydrofuran, kurz THF, findet in der chemischen Industrie vor Allem als Lösungsmittel für diverse Kunststoffe, wie PVC, aber auch für Klebstoffe und Lacke sowie als Ausgangsstoff für die Nylonherstellung Verwendung. THF ist auch ein bedeutsames Zwischenprodukt bei der Herstellung diverser Polymere. Neben den guten Eigenschaften als Lösungsmittel verhält sich THF häufig auch inert. Diethylether stellt nach Dimethylether den einfachsten Ether dar und ist mit einem Siedepunkt von 35°C der einfachste Ether, der bei Raumtemperatur noch flüssig ist. [6]

#### **5.4.2.5 Kategorie Ketone**

Ketone sind organische Verbindungen deren charakteristisches Merkmal eine nicht endständig liegende Carbonylgruppe darstellt. Das einfachste Keton ist dabei Dimethylketon, gebräuchlicher auch als Propanon oder Aceton bezeichnet. Aceton stellt ein organisches, polares, aprotisches Lösungsmittel dar, das nicht nur für die Synthese einer Vielzahl chemischer Verbindungen Verwendung findet, sondern sich auch als Lösungsmittel für eine Vielzahl an Harzen, Fetten und Ölen eignet.

Acetophenon stellt ein aromatisches Keton dar, welches ebenfalls zur Synthese eingesetzt wird, sich aber auch als hochsiedendes Lösungsmittel, vor allem für Lacke und Harze, eignet.

#### **5.4.2.6 Kategorie Laugen**

Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid sind die am weitesten verbreiteten chemischen Verbindungen, die zur Herstellung stark alkalischer Lösungen genutzt werden. Gerade Natronlauge wird häufig zur Ablösung von Lacken und Druckfarben verwendet. Die Ablösewirkung basiert dabei zum einen auf der direkten Verseifung der aufgetragenen Lacke, zum anderen auf der Schädigung des Grundträgers [8].

#### **5.4.2.7 Kategorie Säuren**

Schwefelsäure ist einer der bedeutendsten chemischen Grundstoffe und findet in einer Vielzahl an Synthesen oder anderer Herstellungsprozesse Verwendung. Verdünnte Schwefelsäure mit einem Dihydrogensulfatgehalt im Bereich von 10 bis 20 Gew.-% fällt auch bei einer Vielzahl an Prozessen als Abfallstoff an und ist dementsprechend günstiger Einsatzstoff. Von der industriellen Bedeutung her ähnlich verhält es sich mit Chlorwasserstoffsäure, einer wässrigen Lösung aus Chlorwasserstoff, welche besser als Salzsäure bekannt ist. Als starke anorganische Säure wird sie in vielen Aufbereitungsprozessen verwendet. Ebenfalls von industrieller Bedeutung ist Phosphorsäure. Das Einsatzspektrum reicht dabei von stark verdünnt als Säuerungsmittel für Limonaden bis hin zur Herstellung von Düngemitteln. Ebenfalls zur Herstellung von Düngemitteln, aber auch für weitere gebräuchliche Anwendungen, findet Salpetersäure Verwendung.

#### **5.4.2.8 spezielle Lösungsmittel**

Die Auswertung der erhaltenen Lackdaten zeigte, entgegen der ursprünglichen Annahme der gestiegenen Bedeutung von polyesterbasierten Lacken, eine nach wie vor äußerst hohe Bedeutung

epoxidharzbasierter Lacksysteme auf. Da diese Epoxide sich in der Regel als chemisch, mechanisch und thermisch besonders stabil herausstellen ist eine Entschichtung dieser Bleche besonders anspruchsvoll. Die chemischen Entschichtungsversuche wurden daher um Versuchsreihen mit weiteren, speziell für die Auflösung von Epoxiden gewählten Lösungsmitteln erweitert. Die Wahl fiel dabei auf N,N-Dimethylformamid, Pentylacetat und N-Methyl-2-pyrrolidon.

#### 5.4.2.9 Übersicht der verwendeten Lösungsmittel

In Tabelle 3 ist eine Übersicht über alle im Verlauf der Untersuchungen verwendeten Lösungsmittel gegeben.

Tabelle 3: Übersicht der verwendeten Lösungsmittel [6] [11]

Bezeichnung	Formel	Kategorie	Siedepunkt
<i>n</i> -Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Alkan	98°C
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	Alkohol	65°C
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Alkohol	78°C
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Benzole	111°C
Diethylether	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ether	35°C
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Ether, cyclisch	66°C
Dimethylketon	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Keton	56°C
Acetophenon	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Keton	202°C
Kalilauge	KOH	Lauge	100°C
Natronlauge	NaOH	Lauge	100°C
Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Säure	100°C
Salzsäure	HCl	Säure	100°C
Salpetersäure	HNO <sub>3</sub>	Säure	100°C
Phosphorsäure	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Säure	100°C
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	Amid	153°C
Pentylacetat	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Ester	149°C
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	Lactame	245°C

### 5.4.3 Aufbau der Versuchsanordnung

Für die Durchführung der Versuche wurden die Proben in Schliffkolben mit den jeweiligen Lösungsmitteln (250 mL) gegeben. Beheizt wurden die Kolben über ein Ölbad auf einem Magnetrührer mit integrierter Heizung. Lösungsmittelverluste durch Verdunstung bei Versuchstemperaturen in der Nähe der Siedepunkte konnten durch die Verwendung eines Rückflusskühlers verhindert werden. Der Aufbau ist in Abbildung 25 zu sehen.

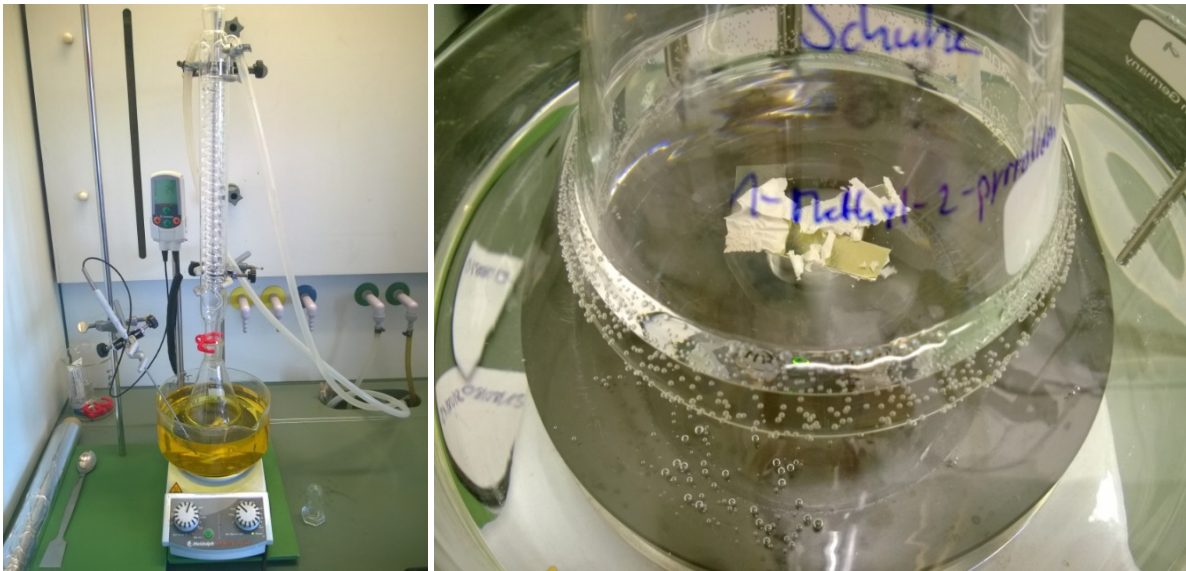


Abbildung 25: Laboraufbau für die chemischen Entschichtungsversuche. Der Aufbau umfasste einen Schliffkolben mit Dimrothkühler. Beheizt wurde über ein Bad mittels der Heizplatte des Magnetrührers. Rechts im Bild ist ein Beispiel für eine erfolgreiche Entschichtung einer Weißblechprobe. Gut zu erkennen sind die aufgewickelten, abgelösten, aber nicht aufgelösten, Lackreste.

#### 5.4.4 Einteilung der Bleche

Die Einteilung und Charakterisierung der für die Versuche verwendeten Bleche und Lacksysteme ist Tabelle 4 zu entnehmen.

*Tabelle 4: Benennung und Charakterisierung der für die chemischen Entschichtungsversuche verwendeten Blechproben bzw. Lacksysteme*

Lacknummer	Lacksystem	Farbe	Pigmentierung
1	Epoxidharz	gold	nein
2	Epoxidharz	weiß	ja
3	Epoxidharz	farblos	nein
4	Epoxyphenol	gold	nein
5	Epoxyphenol	gold	nein
6	Epoxyphenol	grau	ja
7	Polyester	weiß	ja
8	Polyester	farblos	nein
9	Epoxid, Polyester, Epoxyester	weiß	ja
10	Epoxyphenol, Epoxyphenol	farblos	nein

#### 5.4.5 Bewertungssystem

Die Bewertung der Entschichtungsversuche gelang mit einem eigens dafür aufgestellten Bewertungssystem. Dazu wurden zunächst Ergebniskategorien aufgestellt und diese dann mit Noten von 1 bis 5 verknüpft. Die einzelnen Kategorien sind in Tabelle 5 gelistet.

Tabelle 5: Bewertungskategorien

Note	Beschreibung
1	Lack löst sich vollständig auf. Es verbleiben keine festen Reste im Lösungsmittel oder auf den Blechen.
2	Lack löst sich ab. Lack löst sich vollständig vom Blech, verbleibt als Feststoff im Lösemittel
2,5	Lack löst sich teilweise ab Lack löst sich teilweise vom Blech, verbleibt als Feststoff im Lösemittel, teile der Blechoberfläche sind weiterhin beschichtet
3	Lack wird sehr weich Lack wird zwar sehr weich, löst sich aber nicht selbstständig vom Blech, Entfernung durch geringfügige manuelle Bearbeitung möglich
3,5	Lack wird weich Lack weicht fühlbar auf, löst sich aber nicht selbstständig vom Blech, Entfernung erfordert manuelle Bearbeitung
4	Lack wird etwas weich Lack wird in beschränktem Umfang aufgeweicht. Die Entfernung erfordert signifikanten manuellen Aufwand
4,5	Lack wird bedingt angegriffen Eine Veränderung der Lackschicht ist erkennbar, der Lack nicht stabil gegenüber dem Lösungsmittel. Lack kann auch durch manuelle Bearbeitung nicht entfernt werden.
5	Keine Auswirkung

Zwecks Steigerung der Übersichtlichkeit wurde dieses Bewertungssystem mit Farbcodes, siehe Abbildung 26, verknüpft. Dies eröffnete die Möglichkeit eines schnellen optischen Vergleichs. Die Bewertungen sind dabei auf Basis der Wirksamkeit des Lösungsmittels sortiert. Für eine Entschichtung von Weißblechen, im Besonderen bei Betrachtung von Möglichkeiten einer Lösungsmittelaufbereitung, ist unter Umständen die Kategorie 2 der Kategorie 1 vorzuziehen, da abgelöste aber nicht aufgelöste Lacke sich theoretisch aus dem Lösungsmittel leicht abfiltrieren lassen sollten. Die Abtrennung von komplett gelösten Lacken, sofern überhaupt technisch sinnvoll möglich, wird sich in jedem Fall aufwendiger gestalten.

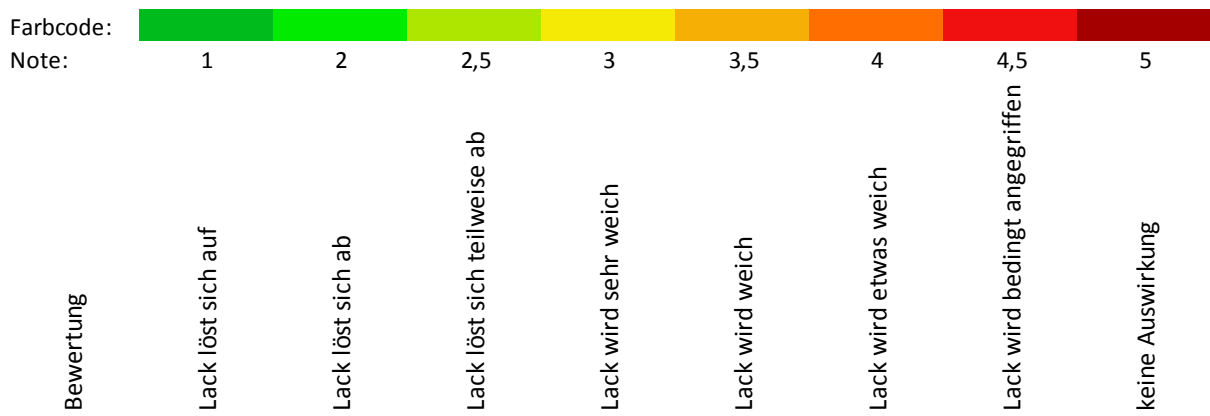


Abbildung 26: Farbcodierung der Ergebnisse

### 5.4.6 Entschichtungsversuche bei Raumtemperatur

Für die Versuche bei Raumtemperatur wurden die Blechproben in Schliffkolben mit den jeweiligen Lösungsmitteln gegeben und nach 60 Minuten Versuchsdauer wieder entfernt. Die Resultate sind in Abbildung 27 dargestellt.

Entschichtungsdauer: 60 Minuten

Entschichtungstemperatur: 20°C

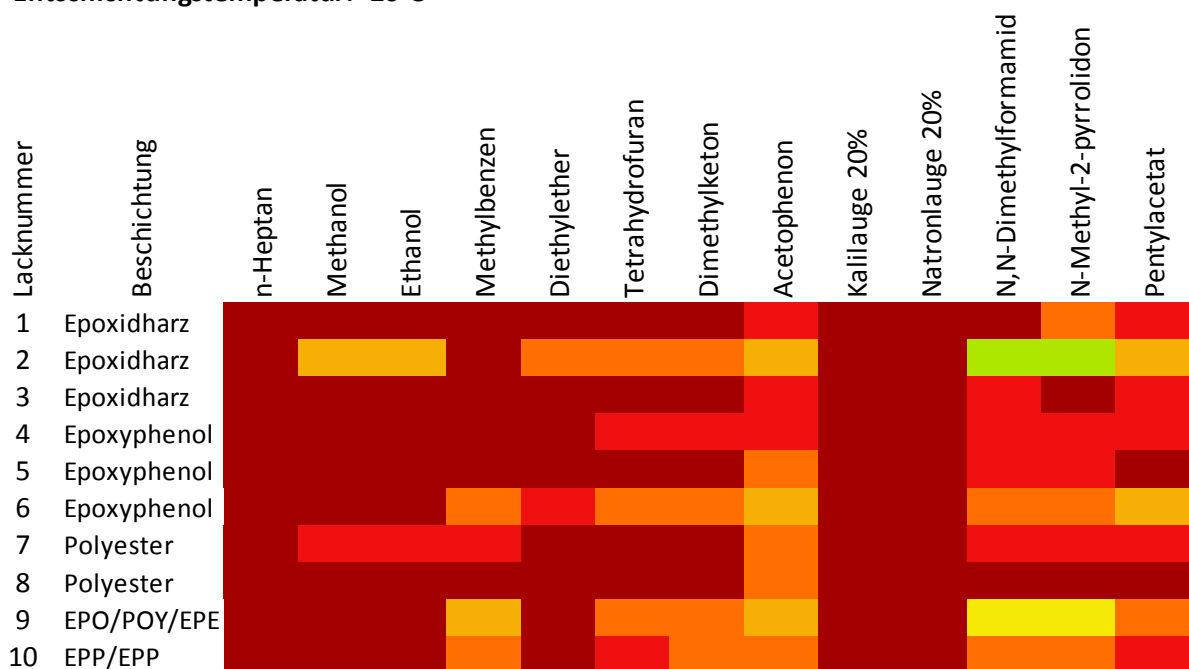


Abbildung 27: Ergebnisse der chemischen Entschichtungsversuche bei Raumtemperatur

Die komplexeren organischen Lösungsmittel Acetophenon, N,N-Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon und Pentylacetat zeigten bereits bei Raumtemperatur erkennbare chemische Auswirkungen auf die Blechproben. Mit Ausnahme der Probe #2 konnte allerdings auch durch diese



relativ speziellen Lösungsmittel keine Entfernung der Lackschicht erreicht werden. Vielmehr zeigte sich nur eine Erweichung der Lacke. Da diese nach Trocknung der Bleche meist heilte, ist davon auszugehen, dass es sich nur um temporäres Quellen der Lackschichten handelt, nicht aber um eine chemische Auflösung der Verbindungen.

Einfachere und gängigere Lösungsmittel, wie THF oder Toluol, zeigten zumindest bei einigen Proben fühlbare Auswirkungen. Gar keine Auswirkungen auf die Bleche hatten hingegen n-Heptan, Natronlauge und Kalilauge. Überraschenderweise zeigten die getesteten Alkohole bei Raumtemperatur bei jeweils einem Blech aus den Kategorien Epoxidharz und Polyester merkbare Auswirkungen. Zusammenfassend kann aber gesagt werden, dass keines der getesteten Lösungsmittel bei Raumtemperatur zuverlässig zwecks Ablösung von Lackschichten eingesetzt werden kann.

Die Ergebnisse der Entschichtungsversuche mit den Säuren sind in Abbildung 22 nicht aufgeführt. Bei den Versuchen mit Salzsäure und Schwefelsäure setzte bereits bei Raumtemperatur eine heftige Reaktion unter starker Wasserstoffentwicklung ein, da die Säuren sofort die Metalloberflächen an Schnittkanten, Kratzern oder auf den unbeschichteten Seiten angriffen. Der Reaktion der Säure mit den Blechen ist in Abbildung 28 deutlich sichtbar.

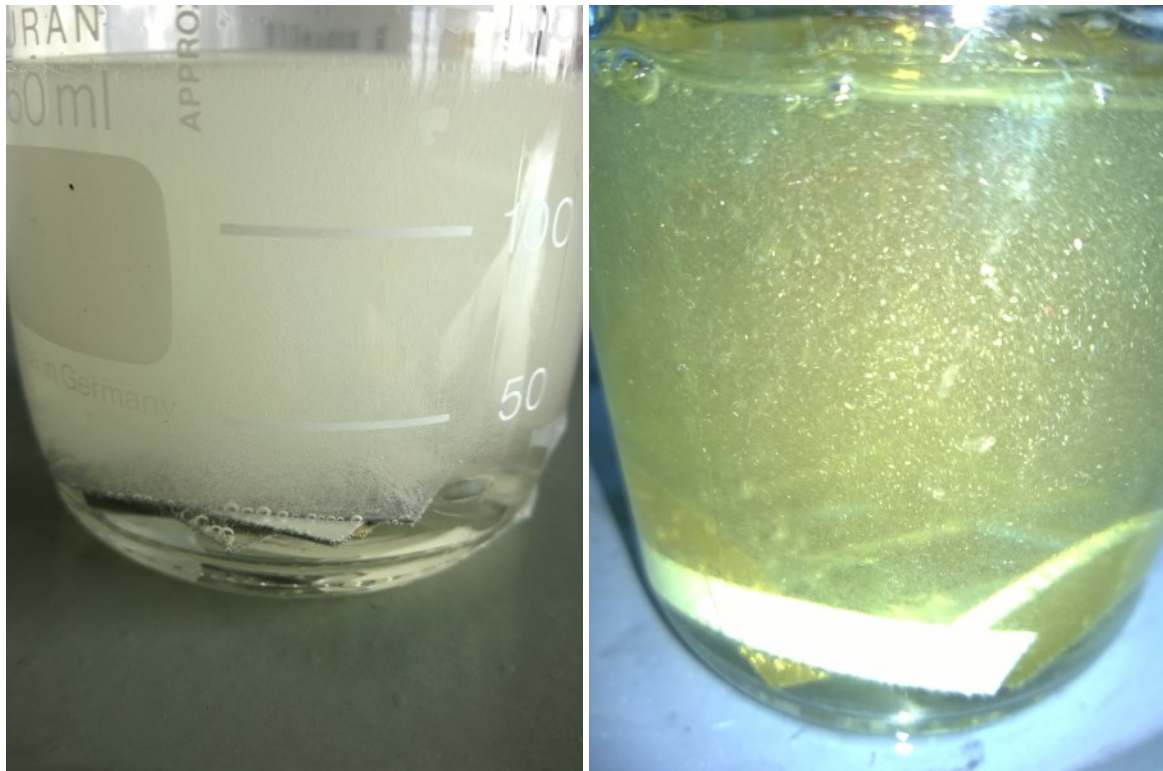


Abbildung 28: Säureangriff auf die Metallunterlage der beschichteten Weißbleche. Links im Bild Schwefelsäure, rechts im Bild Salpetersäure.

Bei Salpetersäure konnten zusätzlich noch, vor allem beim Entfernen der Proben aus dem Reaktor, starke Emissionen hochtoxischer Nitrosegase festgestellt werden. Da es innerhalb sehr kurzer Zeit zu massiven Schädigungen der Metallmatrix kommt, die eine nachgeschaltete Entzinnung nicht mehr zulassen, wurden die Versuche mit Säuren eingestellt. Aufgrund der extremen Wirkung und der nicht vergleichbaren Ergebnisse eine Gegenüberstellung mit den anderen Chemikalien des Testfeldes nicht sinnvoll ist, wurde in der Übersicht auf eine Auflistung ebenfalls verzichtet. Zu erwähnen ist lediglich, dass Phosphorsäure im Vergleich zu den anderen Säuren keine so deutlich erkennbaren Auswirkungen auf die Bleche und Lacke zeigte.

### 5.4.7 Entschichtungsversuche bei 60°C

Für die Entschichtung bei 60°C wurde der Versuchsstand um ein Ölbad zwecks Temperierung erweitert und die Proben, je nach Siedepunkt der Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Rückflusskühlung chemisch behandelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 zusammengefasst.

**Entschichtungsdauer: 60 Minuten**  
**Entschichtungstemperatur: 60°C**

Lacknummer	Beschichtung	Lösungsmittel													
		n-Heptan	Methanol	Ethanol	Methylbenzen	Diethylether	Tetrahydrofuran	Dimethylketon	Acetophenon	Kalilauge 20%	Natronlauge 20%	N,N-Dimethylformamid	N-Methyl-2-pyrrolidon	Pentylacetat	
1	Epoxidharz	Red	Red	Red	Red	X	Red	Red	Red	Green	Green	Red	Red	Red	
2	Epoxidharz	Red	Yellow	Yellow	Yellow	X	Green	Yellow	Yellow	Orange	Orange	Green	Green	Yellow	
3	Epoxidharz	Red	Red	Red	Red	X	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Yellow	Red	
4	Epoxyphenol	Red	Red	Red	Red	X	Red	Red	Red	Green	Red	Red	Red	Red	
5	Epoxyphenol	Red	Red	Red	Red	X	Red	Red	Orange	Orange	Red	Red	Red	Red	
6	Epoxyphenol	Red	Red	Orange	Yellow	X	Orange	Orange	Orange	Green	Green	Yellow	Orange	Yellow	
7	Polyester	Red	Red	Red	Red	X	Red	Red	Orange	Red	Red	Red	Red	Red	
8	Polyester	Red	Red	Red	Red	X	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	
9	EPO/POY/EPE	Red	Red	Yellow	Yellow	X	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Yellow	Yellow	Yellow	
10	EPP/EPP	Red	Red	Red	Red	X	Red	Orange	Orange	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Red	

Abbildung 29: Ergebnisse der chemischen Entschichtungsversuche bei 60°C

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60°C zeigt bereits deutlich Verbesserungen der durchschnittlichen Entschichtungsergebnisse. Abgesehen von n-Heptan, welches nach wie vor bei keinem der Lacke eine Wirkung erzielte, und Diethylether, dessen Siedetemperatur von 35°C ein Erhitzen auf die Versuchstemperatur nicht zuließ, konnte die Entschichtungsleistung der anderen

Lösungsmittel merklich gesteigert werden. Besonders hervorstechend sind hier die Laugen. Zeigten diese bei Umgebungstemperatur noch keine erkennbaren Auswirkungen, so zählen sie bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C bereits zu den besseren Lösungsmitteln. Auffällig ist allerdings, dass die Laugen ein sehr heterogenes Ergebnis zeigen. Zwar zählen die besten Entschichtungsergebnisse zu den Laugen, aber bei einigen Blechen, zum Teil sogar aus der gleichen Lackkategorie, zeigten sich gar keine Auswirkungen auf die Beschichtungen.

Zusammenfassend kann aber auch über die Entschichtungsversuche bei 60°C gesagt werden, dass die getesteten Lösungsmittel sich allesamt als zu unzuverlässig für eine Entschichtung von nicht sortenreinen Weißblechschrotten erwiesen haben.

#### 5.4.8 Entschichtungsversuche bei 90°C

Die Entschichtungsversuche bei 90°C zeigen, abgesehen von weiteren niedrigsiedenden Lösungsmitteln die bei der Versuchstemperatur nicht mehr verwendet werden konnten, durchweg eine weitere Steigerung der Entschichtungsleistung. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 dargestellt.

**Entschichtungsdauer: 60 Minuten**  
**Entschichtungstemperatur: 90°C**

Lacknummer	Beschichtung	n-Heptan	Methanol	Ethanol	Methylbenzen	Diethylether	Tetrahydrofuran	Dimethylketon	Acetophenon	Kalilauge 20%	Natronlauge 20%	N,N-Dimethylformamid	N-Methyl-2-pyrrolidon	Pentylacetat
1	Epoxidharz		X	X		X	X	X						
2	Epoxidharz		X	X		X	X	X						
3	Epoxidharz		X	X		X	X	X						
4	Epoxyphenol		X	X		X	X	X						
5	Epoxyphenol		X	X		X	X	X						
6	Epoxyphenol		X	X		X	X	X						
7	Polyester		X	X		X	X	X						
8	Polyester		X	X		X	X	X						
9	EPO/POY/EPE		X	X		X	X	X						
10	EPP/EPP		X	X		X	X	X						

Abbildung 30: Ergebnisse der chemischen Entschichtungsversuche bei 90°C

Auffällig ist erneut das n-Heptan nach wie vor keine Auswirkungen auf die organischen Lackschichten bewirkt. Im Gegensatz dazu zeigen beide getestete Laugen eine weitere und zum Teil deutliche Steigerung ihrer Effektivität.

Aber auch trotz der Effizienzsteigerungen sind einige Schwächen zu erkennen. So zeigt sich an Probe #3 beispielsweise ein deutlicher Unterschied zwischen der Kalilauge und der Natronlauge. Während erstere eine Teilentschichtung erreichte, zeigte letztere keine Auswirkungen auf den Lack. Auch kann nicht generell davon ausgegangen werden, dass die Laugen zur Entschichtung einer bestimmten Lackkategorie eingesetzt werden können, da sich beispielsweise in den Kategorien Epoxidharz und Epoxyphenol auch Ergebnisse fanden, die auf deutlich resistenteren Lacke hinweisen.

Überraschend ist hingegen, dass die Laugen auch bei 90°C Reaktionstemperatur bei einigen Lacken nur begrenzte, Natronlauge in einem Fall sogar keine, Auswirkungen zeigten. Besonders mit Hinblick auf die Voruntersuchungen [8], in denen davon ausgegangen wurde, dass Natronlauge sich eignet um alle Beschichtungen zu entfernen und nur der einsetzende chemische Angriff auf die Zinnschicht eine Verwendung unmöglich macht, ist dies unerwartet. Möglicherweise ist die begrenzte Reaktionszeit von einer Stunde einer der Gründe für dieses Ergebnis. Längere Behandlungsdauern sind aufgrund der chemischen Schädigung der Zinnschichten allerdings im Hinblick auf die vorgeschlagene elektrolytische (saure) Entzinnung nicht sinnvoll. Auch aus Gründen der Wirtschaftlichkeit sind lange Verweilzeiten, im Besonderen in Kombination mit hohen Temperaturen, zu vermeiden

Proben von polyesterharzbeschichteten Blechen konnten zwar zuverlässig einschichtet werden, die Anzahl der Proben ist mit zwei sortenreinen und einem mehrschichtigen Lacksystem allerdings nicht ausreichend repräsentativ und damit nicht geeignet für eine gesicherte Aussage.

Insgesamt zeigen sich auch bei 90°C die Ergebnisse zu heterogen um eine generelle Entschichtung gemischter Schrotte zu erreichen.

#### **5.4.9 Entschichtungsversuche bei 120°C**

Bei einer weiteren Erhöhung der Versuchstemperatur verbleiben nur noch die vier am höchsten siedenden Lösungsmittel aus dem Testfeld. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 zusammengefasst.

Entschichtungsdauer: 60 Minuten  
 Entschichtungstemperatur: 120°C

Lacknummer	Beschichtung	Lösungsmittel										Schädigung				
		n-Heptan	Methanol	Ethanol	Methylbenzen	Diethylether	Tetrahydrofuran	Dimethylketon	Acetophenon	Kalilauge 20%	Natronlauge 20%	N,N-Dimethylformamid	N-Methyl-2-pyrrolidon	Pentylacetat		
1	Epoxidharz	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
2	Epoxidharz	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
3	Epoxidharz	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4	Epoxyphenol	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
5	Epoxyphenol	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
6	Epoxyphenol	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
7	Polyester	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
8	Polyester	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
9	EPO/POY/EPE	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
10	EPP/EPP	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Abbildung 31: Ergebnisse der chemischen Entschichtungsversuche bei 120°C

Auch bei dieser Versuchsreihe konnte eine erneute Effektivitätssteigerung festgestellt werden. Besonders auffällig ist allerdings, dass bei Probe #1 sich der Lack nicht nur ablöste, sondern im Lösungsmittel auflöste. Dies konnte bei den vorangegangenen Versuchen bisher nicht beobachtet werden. Allerdings trifft dieses Ergebnis nicht auf die vollständige Kategorie der Epoxidharze zu, wie der Vergleich mit den anderen zwei Proben zeigt. Während im Vergleich dazu bei Probe #2 immerhin noch eine vollständige Ablösung der Lackschicht zu erkennen ist, konnte bei Probe #3 nur noch eine, je nach Lösungsmittel unterschiedlich ausgeprägte, Schädigung der Lackschicht festgestellt werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei einer Versuchstemperatur von 120°C ebenfalls keine zuverlässige Entschichtung erreicht werden konnte. Der Vergleich mit den Ergebnissen der vorangegangenen Reihe zeigt vielmehr, dass die durchschnittlichen Ergebnisse der Entschichtung sogar hinter denen von Kalilauge bei 90°C bleiben.

#### 5.4.10 Entschichtungsversuche bei 180°C

Die erneute Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 180°C führte dazu, dass nur noch zwei der Lösungsmittel aus dem Testfeld verwendet werden konnten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 zusammengefasst.

Entschichtungsdauer: 60 Minuten

Entschichtungstemperatur: 180°C

Lacknummer	Beschichtung	n-Heptan	Methanol	Ethanol	Methylbenzen	Diethylether	Tetrahydrofuran	Dimethylketon	Acetophenon	Kalilauge 20%	Natronlauge 20%	N,N-Dimethylformamid	N-Methyl-2-pyrrolidon	Pentylacetat
1	Epoxidharz	X	X	X	X	X	X	X	■	X	X	X	■	X
2	Epoxidharz	X	X	X	X	X	X	X	■	X	X	X	■	X
3	Epoxidharz	X	X	X	X	X	X	X	■	X	X	X	■	X
4	Epoxyphenol	X	X	X	X	X	X	X	■	X	X	X	■	X
5	Epoxyphenol	X	X	X	X	X	X	X	■	X	X	X	■	X
6	Epoxyphenol	X	X	X	X	X	X	X	■	X	X	X	■	X
7	Polyester	X	X	X	X	X	X	X	■	X	X	X	■	X
8	Polyester	X	X	X	X	X	X	X	■	X	X	X	■	X
9	EPO/POY/EPE	X	X	X	X	X	X	X	■	X	X	X	■	X
10	EPP/EPP	X	X	X	X	X	X	X	■	X	X	X	■	X

Abbildung 32: Ergebnisse der chemischen Entschichtungsversuche bei 180°C

Die Steigerung der Reaktionstemperatur hat dazu geführt, dass Acetophenon alle beprobten epoxidharzbasierten Lacke zufriedenstellend löst. Dies gilt allerdings nicht für die anderen Kategorien, wo sich trotz erneuter Effizienzsteigerung nach wie vor ein sehr heterogenes Ergebnisfeld abzeichnet. Dies gilt ebenfalls für das N-Methyl-2-pyrrolidon, dass, trotz teilweise sehr positiver Entschichtungsresultate, in jeder Blechkategorie zumindest ein Blech nicht erfolgreich entschichten konnte.

Eine generelle Eignung eines Lösungsmittels für eine Schrottmischung ist damit auch bei Versuchstemperaturen von 180°C nicht erkennbar.

#### 5.4.11 Zusammenfassung

Die Betrachtung der Ergebnisse aller vorliegenden chemischen Entschichtungsversuche deutet darauf hin, dass Kalilauge und Natronlauge geeignet sein könnten, um Polyesterbasierte Lacksysteme zu entfernen. Die mehrschichtigen Lacksysteme der betrachteten Bleche konnte zwar auch zufriedenstellend entschichtet werden, aber auf Basis der limitierten Probenanzahl, gerade mit Hinblick auf die eher schlechten Ergebnisse beim Entfernen anderer Lacksysteme, ist dies nicht als gesichert zu betrachten.

Auf der anderen Seite zeigte sich Acetophenon als vielversprechend für die Entfernung der Epoxidharzbeschichtungen, konnten doch im Testfeld alle Lacksysteme dieser Art, zumindest bei 180°C, entfernt werden.

Für die Kategorie der Epoxyphenole zeigten sich hingegen zu unterschiedliche Ergebnisse um eine zuverlässige Entschichtung andeuten zu können. Zusammenfassend ist auf Basis der vorliegenden Ergebnisse also davon auszugehen, dass die Entschichtung gemischter Weißblechschrotte mit unterschiedlichen verwendeten Lacksystemen unter Nutzung „gängiger“ Lösungsmittel nicht zu bewerkstelligen ist.

#### **5.4.12 Ergebnisse Laserscanningmikroskop – behandelte Weißbleche**

Die chemisch behandelten Bleche (Einwirken von ausgewählten Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen) wurden mit dem Laserscanningmikroskop untersucht. Dabei sollte zum einen der Einfluss des Lösungsmittels auf die Oberflächenrauigkeit des entsprechenden Lacks und zum anderen auf die Schichtdicke des Lacks untersucht werden.

Für den ersten Punkt, die Rauigkeit, wurde vermutet, dass verschieden Lösungsmittel den Lack angreifen, aufquellen, auflösen oder ähnliches. Dies sollte sich auch in der Rauigkeit der Oberfläche widerspiegeln. Für die Auswertung wurden die Messdaten verwendet, die mit dem 20-fach Objektiv des Mikroskops aufgezeichnet wurden (entsprechend den Voruntersuchungen in Kapitel 4.3.5).

Für den Punkt der Schichtdicke wurde angenommen, dass ein geeignetes Lösungsmittel den entsprechenden Lack nach und nach eventuell auflöst und somit die Schichtdicke sich verändern sollte. Für die Auswertung wurden die Messdaten herangezogen, die mittels 50-fach Objektiv aufgezeichnet werden konnten.

##### **5.4.12.1 Ergebnisse Rauigkeit**

Begonnen wurde mit den Messungen und Auswertungen der Rauigkeiten bei den Lacken #1 (Abbildung 33) und #2 (Abbildung 34).

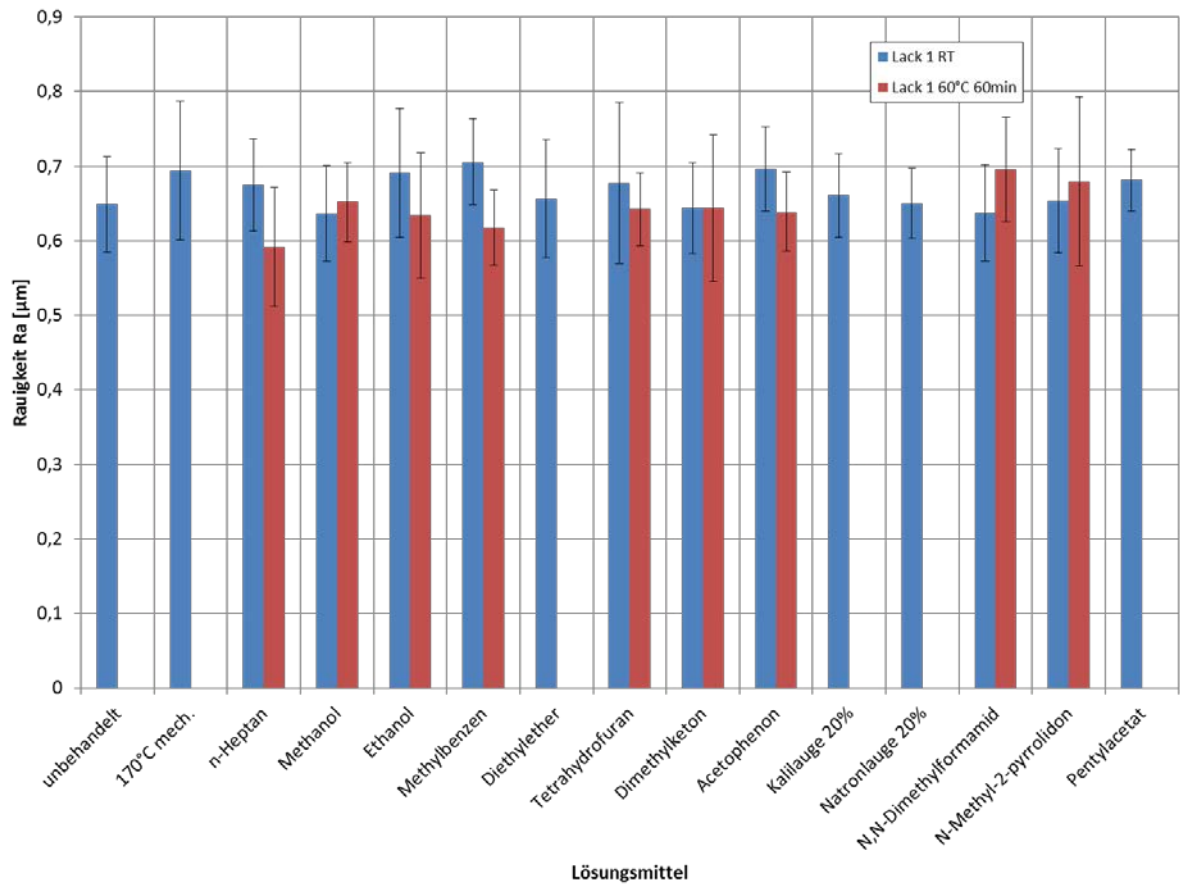


Abbildung 33: Bestimmung der Rauigkeit von Lack #1 in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur.



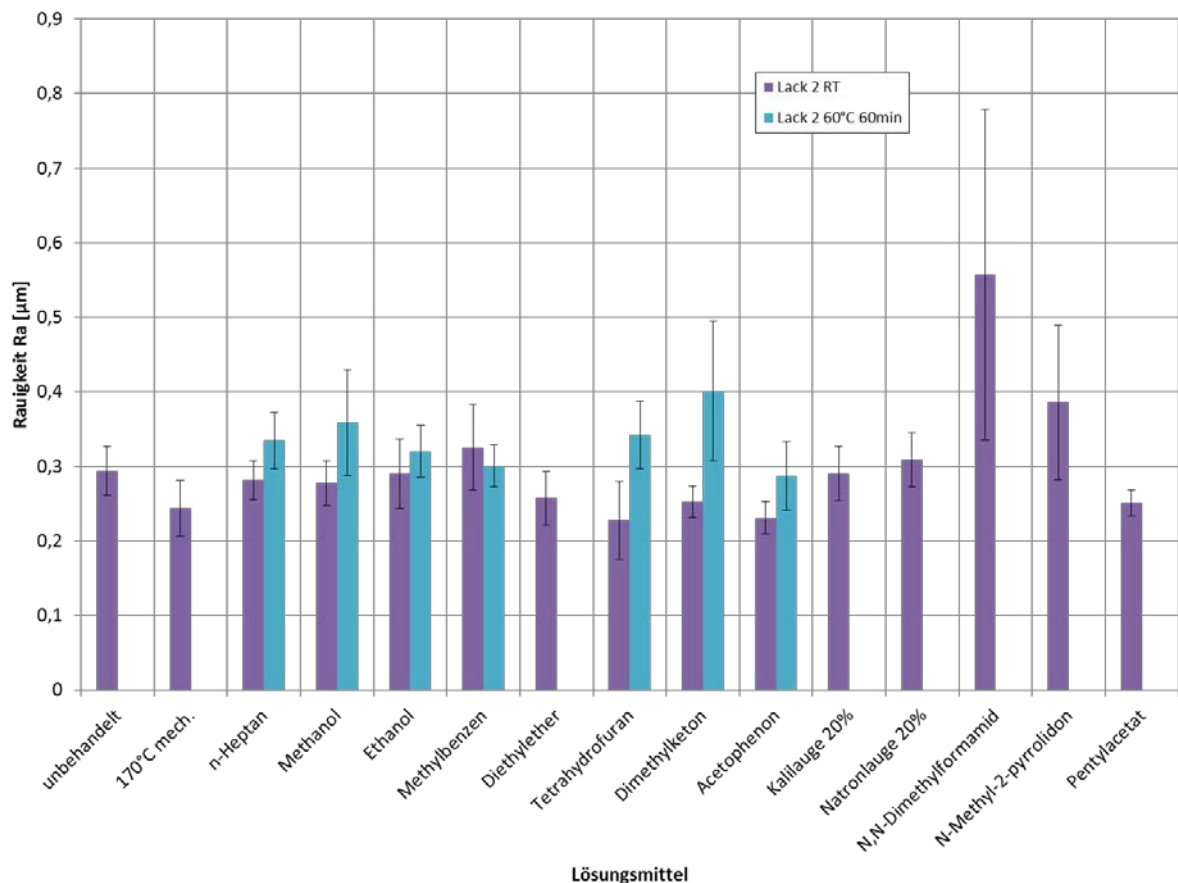


Abbildung 34: Bestimmung der Rauigkeit von Lack #2 in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur

Besonders für den relativ dünnen (nicht pigmentierten) und dadurch rauen Lack #1 lassen sich – wie auch Abbildung 33 zeigt – kaum deutliche Unterschiede in der Rauigkeit feststellen, besonders wenn der Messfehler berücksichtigt wird. Vage Tendenzen könnten darauf hinweisen, dass die Schicht für die meisten angewendeten Lösungsmittel mit steigender Temperatur glatter wird: die Rauigkeit sinkt ein wenig. Ausnahmen stellen hier N,N-Dimethylformamid und N-Methyl-2-pyrrolidon dar, bei denen die Lackschicht rauer zu werden scheint. Aufgrund der Siedetemperatur konnten für Diethylether keine Messungen außerhalb der Raumtemperatur (20°C) durchgeführt werden. Da die Kali- und Natronlaugebehandlung bei 60°C zu einer Ablösung der Lackschicht #1 führten, gibt es hier ebenfalls keine Messwerte.

Die Rauigkeit der relativ dicken pigmentierten Schicht von Lack #2 (Abbildung 34) lag von vornherein niedriger als die von Lack #1; Lack #2 erscheint also „glatter“. Auch hier lassen sich eigentlich keine Unterschiede, besonders unter Berücksichtigung der Messfehler, ausmachen. Je größer ein gemessener Wert, abweichend vom Ausgangswert, erscheint, desto größer ist auch der zugehörige Fehler. Vage Tendenzen könnten darauf hinweisen, dass Lack #2 durch einige Lösungsmittel angegriffen wird und sich auflöst oder aufquillt und somit die Rauigkeit erhöht erscheint.

Die gefundenen Ergebnisse und Tendenzen spiegeln sich auch im Vergleich mit Abbildung 27 und Abbildung 29 wieder. Insgesamt ist aber festzuhalten, dass die Rauigkeitsmessung in diesem Fall nicht als Tool zur Bewertung der Wirkung der einzelnen Chemikalien geeignet ist.

#### 5.4.12.2 Ergebnisse Schichtdicke

Die Schichtdickenmessung an Blechen die zunächst mit Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen behandelt wurden gestaltete sich deutlich schwieriger. Abbildung 35 zeigt die Schichtdicken, die aus den Messdaten gewonnen werden konnten, für Lack #1. In Abbildung 36 ist das Gleiche für Lack 2 aufgetragen. Dargestellt sind die Behandlung im jeweiligen Lösungsmittel bei Raumtemperatur (RT) und nach 60 min bei 60°C. Als Referenzwert ist jeweils der Wert der Schichtdicke aus der Messung ohne Lösungsmittelbehandlung angegeben.

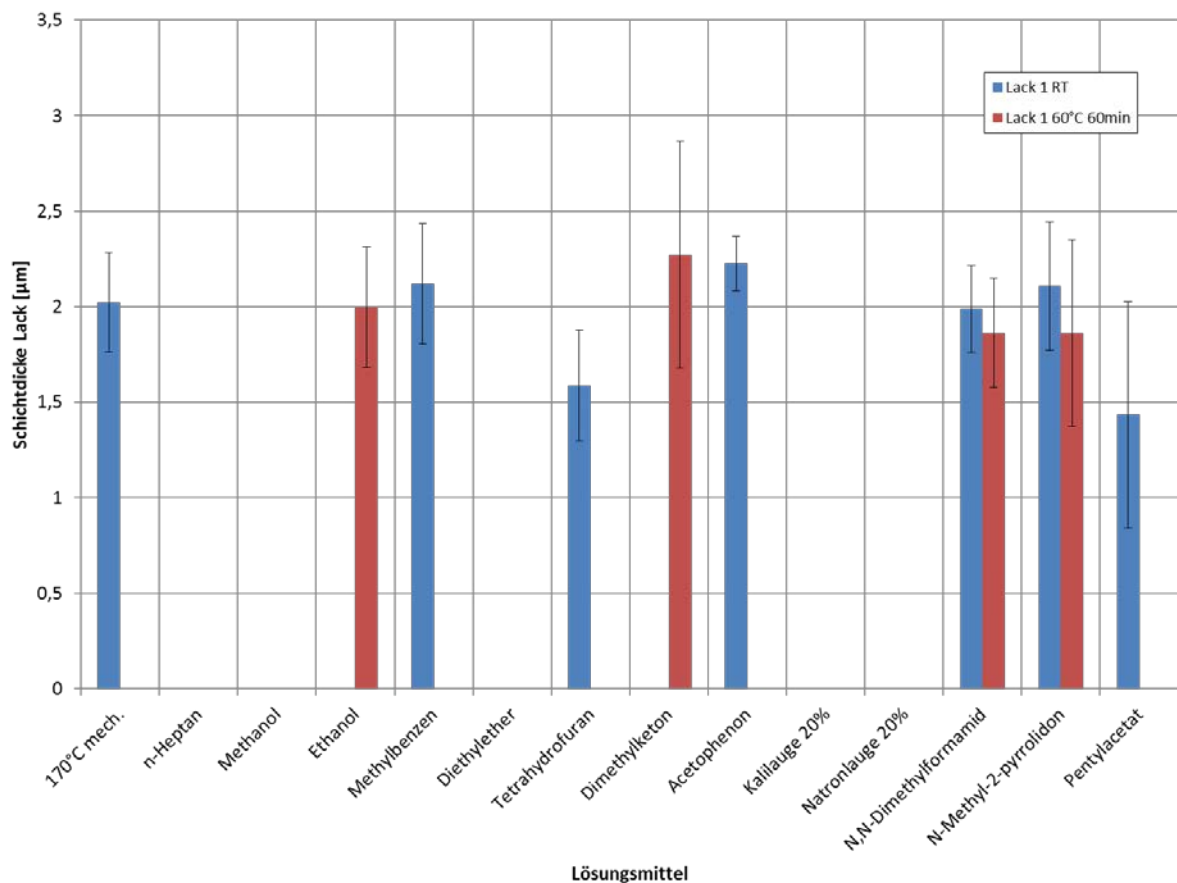


Abbildung 35: Schichtdicken von Lack #1 behandelt mit verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und 60°C.

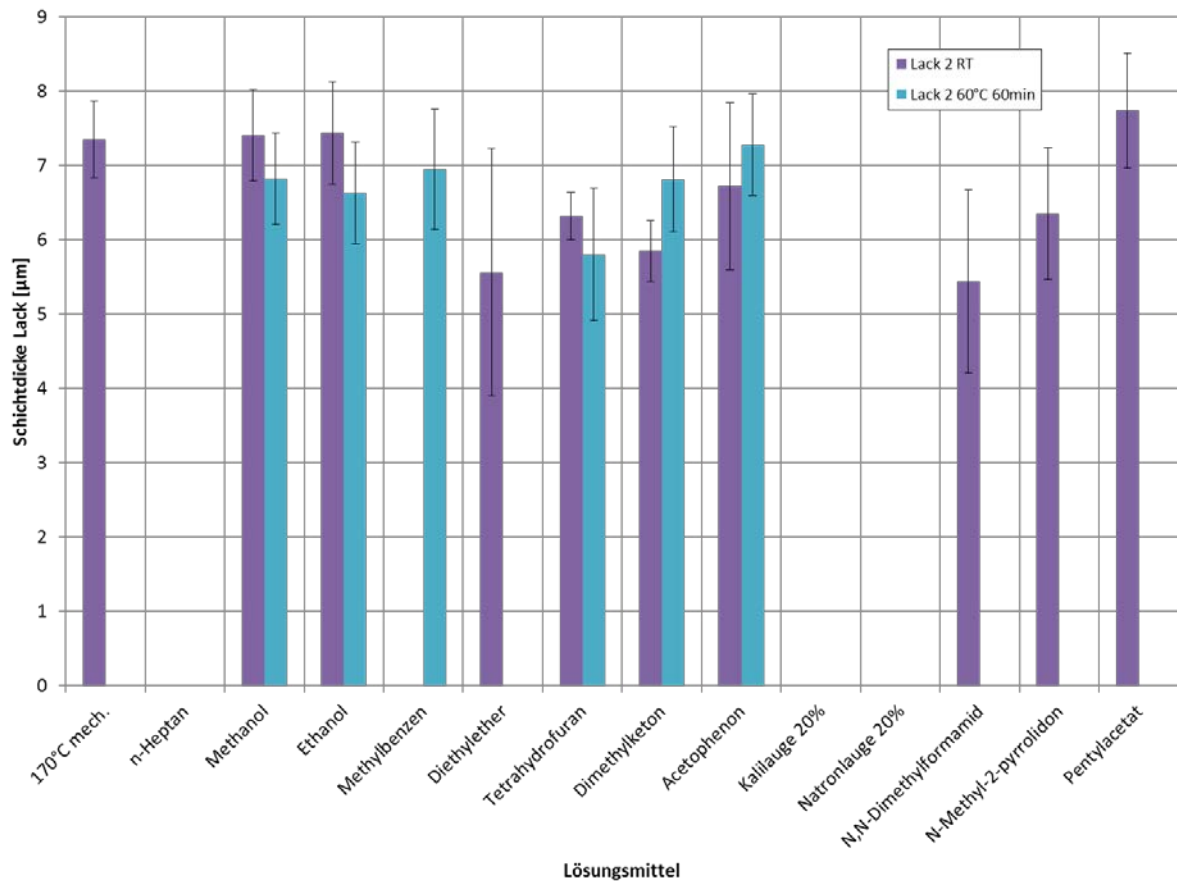


Abbildung 36: Schichtdicken von Lack 2 behandelt mit verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und 60°C.

Es fällt auf, dass nicht für alle Chemikalien oder Temperaturen Messwerte vorliegen. Dies hat verschiedene Gründe. Die Lösungsversuche für Diethylether gibt es nur für Raumtemperatur, da dieses Lösungsmittel bei 60°C bereits im gasförmigen Zustand vorliegt und nicht weiter verwendet werden konnte. Wenn der gesamte Lack bereits abgelöst wurde kann auch keine Schichtdicke mehr bestimmt werden. Dies trifft im Besonderen für Kali- und Natronlauge bei 60°C (beide Blechsorten) und N,N-Dimethylformamid und N-Methyl-2-pyrrolidon bei 60°C und Lack #2 zu. Bei den meisten anderen „fehlenden“ Messwerten hatten die Lösungsmittel häufig keinen erkennbaren Einfluss und die Entfernung der Lackschicht wäre mit massivem mechanischem Aufwand verbunden, so dass hier auch der Untergrund (Blech) mit beschädigt wird, falls es sich ablösen lässt.

Die gemessenen Werte – wo geht es (gut), wo nicht – stimmen auch sehr gut mit den Aussagen aus der subjektiven Bewertung der Lösungsmittel aus Abbildung 27 und Abbildung 29 überein.

Insgesamt lässt sich aber auch feststellen, dass die Messwerte keine deutlichen Abweichungen voneinander zeigen, bzw. wenn die Abweichung groß erscheint auch der Messfehler aufgrund verschiedener ungünstiger Bedingungen stark steigt. Grundsätzlich bleibt die mittlere Schichtdicke für Lack #1 jedoch wie gehabt bei  $d_{\text{Lack\#1}} = 2 \mu\text{m}$  und für Lack #2 bei  $d_{\text{Lack\#2}} = 7 \mu\text{m}$ .

Die Schichtdicke als Bewertungskriterium ist somit in dieser Versuchsumgebung nicht geeignet und weitere Messungen wurden nicht weiter verfolgt.

#### **5.4.13 Fazit mikroskopische Untersuchungen**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Laserscanningmikroskop zwar gut geeignet ist Schichtdicken und Rauigkeiten als Ausgangswerte zu bestimmen. Jedoch scheint die Rauigkeit oder Schichtdicke kein geeignetes Unterscheidungsmerkmal für die Bestimmung der Wirkung der einzelnen Chemikalien zu sein. Dies konnte nachgewiesen werden sowohl für unpigmentierte dünne als auch pigmentierte Dicke Lacksysteme.

Von weiteren Messungen wurde deshalb abgesehen.

### **5.5 Thermochemische Entschichtung**

Für die thermochemischen Entschichtungen wurden die passend vorbereiteten Weißblechproben einer chemischen Entschichtung bei 60°C, unter Verwendung von N-Methyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel, zugeführt. Dazu wurden die Proben zunächst einer Temperaturbehandlung in einem Ofen unterzogen und im Anschluss chemisch behandelt. Ziel dabei war die Überprüfung, ob durch eine thermische Vorschädigung der Lacke die Angreifbarkeit für Chemikalien steigt und dadurch gegebenenfalls eine Verbesserung des Entschichtungsergebnisses erreicht werden kann.

Bei den gewählten Versuchsbedingungen (60°C, 60 Minuten, N-Methyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel) konnten in den vorangegangenen, ausschließlich chemischen, Entschichtungsversuchen zumindest teilweise Auswirkungen des Lösungsmittels auf den Lack beobachtet werden. Die Ergebnisse der kombinierten thermochemischen Behandlung der Bleche sind in Abbildung 37 dargestellt.

Entschichtungsdauer: 60 Minuten  
 Entschichtungstemperatur: 60°C

Lacknummer	Beschichtung	Temperatur													
		150°C	200°C	250°C	300°C	350 °C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C		
1	Epoxidharz	Orange	Orange	Orange	Orange	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
2	Epoxidharz	Grün	Orange	Orange	Orange	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
3	Epoxidharz	Gelb	Grün	Orange	Orange	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
4	Epoxyphenol	Orange	Orange	Orange	Orange	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
5	Epoxyphenol	Orange	Gelb	Orange	Orange	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
6	Epoxyphenol	Orange	Orange	Orange	Orange	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
7	Polyester	Orange	Orange	Orange	Orange	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
8	Polyester	Orange	Grün	Orange	Orange	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
9	EPO/POY/EPE	Orange	Orange	Orange	Orange	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
10	EPP/EPP	Orange	Orange	Orange	Orange	X	X	X	X	X	X	X	X	X	

Abbildung 37: Ergebnisse der thermochemischen Entschichtungsversuche mit N-Methyl-2-pyrrolidon nach Vorbehandlung der Bleche im Ofen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die erste Spalte zeigt die Ergebnisse der rein chemischen Entschichtung.

Nach der Ofenbehandlung wiesen die Bleche die bereits aus den thermischen Entschichtungsversuchen bekannten Verfärbungen auf, die zumindest eine teilweise Zersetzung der Lacke andeuteten. Während sich nach einer thermischen Behandlung von 150°C bis 200°C noch einzelne Verbesserungen der chemischen Entschichtbarkeit ausmachen ließen, geht diese mit höheren Temperaturen drastisch zurück. Die thermische Behandlung führt somit nicht nur zu einer Veränderung in der chemischen Struktur der Lacke, sie ließen sich auch deutlich schlechter im Anschluss daran chemisch entschichten. Weitere Erhöhungen der Temperaturen wurden nicht mehr getestet, da diese zu den bereits bekannten Problemen mit Oxidbildungen führen. Weiterhin ist nicht davon auszugehen, dass nach Überschreiten der Zersetzungstemperaturen noch nennenswerte Ergebnisse durch eine chemische Entschichtung auf Basis organischer Lösungsmittel zu erzielen sind.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Untersuchungen war das Auffinden einer verfahrenstechnisch einfachen und ökonomisch günstigen Entschichtungsmethode die als vorgeschalteter Prozess für eine elektrolytische Entzinnung geeignet ist. Für eine erfolgreiche Entzinnung ist es unbedingt erforderlich, dass zwar eventuelle Beschichtungen auf den Weißblechschrotten vollständig entfernt werden, aber dass das darunter liegende Blech chemisch nicht verändert wird und auch Faltungen und Verkugelungen vermieden werden. Im Rahmen der Untersuchungen wurden dafür gängige mechanische, thermische und chemische Methoden zur Entschichtung betrachtet.

Die Versuche zeigten, dass durch eine rein mechanische Behandlung von lackierten Weißblechen keine vollständige Entschichtung erreicht werden kann. Vielmehr kam es sogar zu Beschädigungen der Zinnaufgabe, aber auch zu den beschriebenen Verkugelungen, was eine nachgeschaltete Entzinnung noch weiter erschwert.

Auch die thermischen Entschichtungsversuche zeigten keine zielführende Methode auf. Bei niedrigen Temperaturen zeigten die Lacksysteme zwar optisch erkennbare Veränderungen, die Lacke lösten sich allerdings nicht ab. Zwar konnte bei einigen Lacksystemen und bestimmten Temperaturen die Wirkung einer nachgeschalteten chemischen Entschichtung verbessert werden, allerdings lässt sich dieses Ergebnis nicht auf alle Lacke übertragen. Vielmehr ist das Bild uneinheitlich, da es bei einigen Lacken und ab bestimmten Temperaturen sogar zu einer Verschlechterung kam. Erschwerend kommt hinzu, dass die diesbezüglich gewonnen Ergebnisse nicht an bestimmte Lackkategorien gebunden waren.

Positiver zeigten sich die Ergebnisse der chemischen Entschichtungsversuche. Mit Acetophenon konnten die epoxidharzbeschichteten Proben im Testfeld zuverlässig entschichtet werden. Allerdings erforderte dies relativ hohe Temperaturen von über 120°C. Die polyesterbasierten Lacksysteme im Testumfeld, und auch die mehrschichtigen Proben, konnten hingegen zuverlässig in alkalischer Lösung, bei vergleichsweise „milden“ 90°C Reaktionstemperatur, entfernt werden. Es ist dabei zu beachten, dass diese Aussagen nicht generell für eine Lackkategorie gelten, sondern nur für die getesteten Proben. Die hohe Anzahl verschiedener Lacksysteme und die zum Teil drastisch variierenden Entschichtungserfolge anderer Lösungsmittel, auch innerhalb einer Beschichtungs-kategorie, lassen eine generelle Übertragbarkeit der gewonnen Ergebnisse auf eine gesamte Lacksystemkategorie nicht gesichert zu.

Für die Beschichtungen auf Basis von Epoxyphenolen konnte hingegen keine Möglichkeit der chemischen Entschichtung im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen gefunden werden. Zwar konnten einige Proben mit bestimmten Lösungsmitteln vollständig entschichtet werden, die gleichen

Lösungsmittel zeigten dann allerdings, auch innerhalb der gleichen Lacksystemkategorie, Schwächen bei anderen Proben.

Gerade dadurch dass bereits bei Beschichtungen, die auf der gleichen Lacksystemkategorie basieren, die Ergebnisse so deutlich variieren zeigt die Komplexität und Vielfalt der verwendeten Beschichtungen. Eine zuverlässige Entschichtung von gemischten Weißblechschrotten, vor allem aus dem Post-Consumer-Bereich, ist auf Basis der gewonnen Ergebnisse nicht mit verfahrenstechnisch einfachen Mitteln zu bewerkstelligen.

Sind die Schrotte sortenrein und liegen die Daten zum verwendeten Lacksystem vor, können die Bleche mit hoher Wahrscheinlichkeit gezielt entschichtet werden, allerdings ist aufgrund der hohen Anzahl an Lacksystemen und der daraus resultierenden Vielzahl an notwendigen Entschichtungsverfahren, die Wirtschaftlichkeit einer solchen Vorgehensweise fraglich.

Wenn auch Mischschrotte gezielt entschichtet werden sollen müssen daher aufwändigere Verfahren auf ihre Eignung, sowohl aus verfahrenstechnisch als auch aus ökonomischer Sicht, untersucht werden. Als logischer nächster Schritte würden sich dafür beispielweise Versuche zur Entschichtung mit überkritische Lösungsmitteln, beispielsweise mit CO<sub>2</sub> bei Reaktionsbedingungen ab 31°C und 74 bar (auch CO<sub>2</sub>-Extraktion genannt), anbieten.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Elsner, M. Schmidt, P. Schütte und U. Näher, „Zinn - Angebot und Nachfrage bis 2020,“ Deutsche Rohstoffagentur, Berlin, 2014.
- [2] M. Frondel, P. Grösche, D. Huchtemann, A. Oberheitmann, J. Peters, C. Vance, G. Angerer, C. Sartorius, P. Buchholz, S. Röhling und M. Wagner, „Trends der Angebots- und Nachfragesituation bei mineralischen Rohstoffen,“ RWI Essen, Essen, 2007.
- [3] S. Schulze, A. Sauter und T. Zeller, „Marktbetrachtungen Zinn,“ Clausthal-Zellerfeld, 2010.
- [4] CUTEC, „Innovatives Verfahren zur Entzinnung von Weißblechschrotten,“ Clausthal-Zellerfeld, 2011.
- [5] DWR Deutsche Gesellschaft für Weißblechrecycling, „Industrierelevante Lacke und Lacksysteme,“ 2013.
- [6] H. Beyer, „Lehrbuch der organischen Chemie,“ S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1998.
- [7] L. B. Manfredi, M. J. L. Ginés, G. J. Benítez, W. A. Egli, H. Rissone und A. Vázquez, „Use of Epoxy-Phenolic Lacquers in Food Can Coatings: Characterization of lacquers and Cured Films,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 95, pp. 1448-1458, 2005.
- [8] DWR Deutsche Gesellschaft für Weißblechrecycling, „Machbarkeitsstudie "Entzinnung von Weißblechschrotten",“ Düsseldorf, 2010.
- [9] K. Handbuch, 3D Laserscanningmikroskop VK-x100K/X200K Referenzhandbuch, Keyence, 2011.
- [10] K. Oberbach, E. Baur, S. Brinkmann, E. Schmachtenberg und H. Saechtling, Saechtling-Kunststoff-Taschenbuch, München, 2004.
- [11] Sigma Aldrich Co. LLC., „Sicherheitsdatenblätter“.