

Anforderungen an Werkstoffe und Werkstoffoberflächen bezüglich Reinigbarkeit und Beständigkeit

Ulrich Bobe* und Gerhard Wildbrett

Für die Produktion von Lebensmitteln und Pharmazeutika spielt die Auswahl des richtigen Werkstoffes für den Anlagenbau eine wichtige Rolle. Die Frage, wie die produktberührende Oberfläche den Produktionsablauf beeinflusst, ist von zentraler Bedeutung. Dabei wird von den Oberflächen häufig gefordert, dass sie durch ihre Reinigbarkeit und Korrosionsbeständigkeit eine nachhaltig sichere, störungsfreie und kostengünstigere Produktion gewährleisten. Dieser Beitrag zeigt, wie der aktuelle Stand der Forschung hinsichtlich der Auswirkungen der Werkstoffoberflächen auf die Reinigbarkeit ist. Des Weiteren werden Ursachen für mögliche Korrosionsschäden an nichtrostenden Edeltählen einschließlich der Möglichkeiten zur Schadensverhütung sowie der Einsatzbereich von EPDM als elastomeres Dichtungsmaterial behandelt.

1 Reinigbarkeit

1.1 Problemstellung

In der Lebensmittel- und Pharmaindustrie ist mangelhafte Reinigung ein wesentlicher Grund für hohe Kosten und große Verluste. Die Sorge vor Kreuzkontaminationen bei Produktumstellung und eventuelle Rückrufaktionen mit dem damit verbundenen Imageverlust veranlassen viele Produzenten, große Produktmengen zu verwerfen oder sehr intensiv zu reinigen. Letzteres bedeutet nicht nur einen größeren Mittelaufwand, sondern v. a. längere Reinigungszeiten und somit längere Produktionspausen. Nicht zuletzt durch das natürliche Vorbild des Blattes der Lotusblume hat die Suche nach den Oberflächeneigenschaften begonnen, welche die Reinigung begünstigen.

Bei der Auswahl des Werkstoffes für Produktionsanlagen in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie führt der Weg meistens zu Edelstahl, da er sich gut verarbeiten lässt und relativ gut beständig ist. Im Folgenden wird nun zusätzlich die Fragestellung aufgegriffen, welche Anforderungen hinsichtlich der Reinigbarkeit an den Werkstoff zu stellen sind.

In der Literatur sind viele Arbeiten zu finden, welche die Verschmutzungsneigung von

verschiedenen Oberflächen untersuchten [1 – 6]. Diese Ergebnisse dürfen jedoch nicht dazu verwendet werden, die Reinigbarkeit der Oberflächen zu beurteilen. Es muss klar voneinander getrennt werden, wann ein Parameter Einfluss auf die Anlagerung/das Anwachsen von „Schmutz“ (z. B. Mikroorganismen oder Produktreste) hat und wann er die Reinigung/Haftkraft beeinträchtigt. Experimente zur Untersuchung der Reinigbarkeit bzw. der Haftkräfte [7 – 11] gehen von einer reproduzierbaren vorhandenen Kontamination aus und messen die Ablösung des Schmutzes.

Die Frage, ob Verallgemeinerungen aus Versuchen mit einer Schmutzmatrix abgeleitet werden dürfen, um das Reinigungsverhalten bei anderen Kontaminationsarten zu beschreiben, ist noch nicht abschließend beantwortet. Am Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde, TU München, wird diesem Problem seit mehreren Jahren systematisch nachgegangen, wobei in BMWA-geförderten Forschungsprojekten (AiF 13586, AiF-ZN 210) die Auswirkungen der Oberflächenparameter auf die Reinigbarkeit mit unterschiedlichsten Oberflächen und verschiedenen Kontaminationsmatrizen in Strömungskanälen und mit Zentrifugenversuchen (in wässrigem Milieu) untersucht werden [13].

In der Lebensmittel- und Pharmaindustrie ist mangelhafte Reinigung ein wesentlicher Grund für hohe Kosten und große Verluste.

Zwei Kenngrößen werden immer wieder bezüglich ihres Einflusses auf die Reinigbarkeit diskutiert: die Rauheit und die Benetzbarkeit des Werkstoffes.

1.2 Oberflächenparameter

Im Folgenden wird der Einfluss der Oberflächenparameter auf den Reinigungserfolg behandelt, wobei zwei Kenngrößen immer wieder bezüglich ihres Einflusses auf die Reinigbarkeit diskutiert werden: die Rauheit (R_a , R_q , ...) und die Benetzbarkeit (Oberflächenenergie γ) des Werkstoffes.

Das Thema Benetzbarkeit wird im Nahrungsmittelbereich bislang noch nicht konkret behandelt. Ein Grund dafür ist, dass die Benetzbarkeit nur durch das Aufbringen von Beschichtungen verändert werden kann, deren Langzeitstabilität durch chemische und mechanische Beanspruchung im Kontakt mit Lebensmitteln oft nicht gesichert ist. Neben den hohen Beschichtungskosten verhindert dies meistens einen Einsatz im Pharma- und Lebensmittelsektor.

Das Thema Rauheit steht immer wieder zur Diskussion unter Anlagenherstellern und deren Kunden. Besonders bei den Fragestellungen „So glatt wie möglich?“, „Elektropolieren?“ sorgt das bereits beschriebene Problem für Verwirrung, indem Untersuchungen zur Anlagerung von Kontaminationen mit Reinigungsversuchen vermischt werden. Diese Gleichsetzung ist nicht möglich. Natürlich muss der „Schmutz“, der sich auf einer Oberfläche nicht anlagert, auch nicht abgereinigt werden, und die anschließende Reinigung kann dadurch verkürzt werden. Aus eigenen Untersuchungen wurde aber klar, dass es auch Oberflächen gibt, auf welchen zwar im Vergleich weniger Anlagerung stattfindet, diese aber mindestens genauso schwer abzureinigen ist wie auf stärker belegten Varianten.

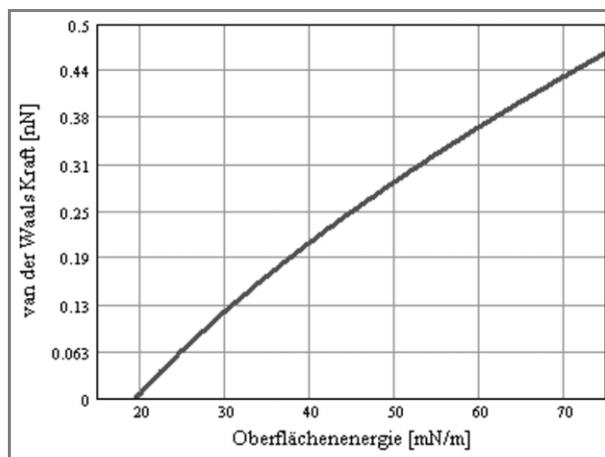


Abbildung 1. Abhängigkeit der van-der-Waals-Kraft von der Oberflächenenergie der Werkstoffoberfläche (hier in Wasser in Kontakt mit Polystyrolpartikeln, $\varnothing = 1,18 \mu\text{m}$).

1.2.1 Oberflächenenergie

Die Oberflächenenergie eines Werkstoffes wird nach Bestimmung des Randwinkels einer benetzenden Flüssigkeit errechnet. Eine niederenergetische Oberfläche bildet einen sehr hohen Randwinkel aus, d. h. sie ist schlecht benetzbar (hydrophob), wogegen die hochenergetischen Oberflächen ein hydrophiles Verhalten zeigen und somit ein kleiner Randwinkel entsteht. Am häufigsten wird der Randwinkel an einem liegenden Tropfen optisch gemessen (Tropfenmethode) oder aus dem Kräftegleichgewicht an einer in eine Flüssigkeit getauchten Oberfläche errechnet (Wilhelmy-Platten-Methode) [12].

Die Haftkraft zwischen zwei Körpern setzt sich, je nach Umgebungsbedingungen, summarisch aus mehreren einzelnen, anziehend oder abstoßend wirkenden Kräften zusammen. Betrachtet man Haftsysteme in wässrigem Milieu, so sind die Hauptanteile der resultierenden Haftkraft die van-der-Waals-Kraft (anziehend) und die elektrostatische Kraft (anziehend oder abstoßend möglich). Die Oberflächenenergie bestimmt die zur Errechnung der van-der-Waals-Kraft nötige Hamaker-Konstante H_1 eines Stoffes bzw. Kontaktpartners [13]. Zusammen mit der Hamaker-Konstanten H_2 des anderen Kontaktpartners und der Hamaker-Konstanten H_3 des umgebenden Mediums wird eine Resultierende H_{132} errechnet. Die Abhängigkeit der anziehenden van-der-Waals-Kraft von der Oberflächenenergie der Werkstoffoberfläche ist exemplarisch in Abb. 1 dargestellt.

Arbeiten von Fryer et al. [7] und Wilson et al. [8] haben gezeigt, dass niederenergetische Oberflächen einen besseren Reinigungserfolg erzielten als höherenergetische. Auch eigene Untersuchungen haben dies gezeigt, jedoch war keine stetige Zunahme der Haftkraft mit wachsender Oberflächenenergie festzustellen, wie theoretisch zu erwarten wäre (s. Abb. 1). Die getesteten Materialien mit der höchsten Oberflächenenergie (Emaille, hochenergetisches SiO_2 , $\gamma \approx 65 \text{ mN/m}$) lieferten ebenfalls niedrige Trennkraften (s. Abb. 2). In den durchgeführten Versuchen wurden einzelne runde Testpartikel und Mikroorganismen auf die zu untersuchenden Materialoberflächen aufgebracht und deren prozentuale Ablösung je nach angreifender Kraft (Trennkraft) ermittelt. Die Trennkraft, bei der ein Rückstand von 50 % der Partikel auf der Oberfläche verblieb (Auszählung), wurde als charakteristische Größe F_{50} verwendet, um die Oberflächen untereinander hinsichtlich ihrer Reinigbarkeit zu vergleichen.

Die hohen Unterschiede zwischen den Beiträgen der berechneten van-der-Waals-Kraft

und der gemessenen Trennkraften resultieren aus der zusätzlich wirkenden elektrostatischen Kraft, die bei der Messung der Trennkraften der anziehenden van-der-Waals-Kraft entgegen gerichtet ist.

1.2.2 Rauheit

Die Rauheit einer Oberfläche wird standardisiert mit dem R_a -Wert (arithmetischer Mittenrauhheitswert) oder dem R_q -Wert bzw. rms-Wert (quadratischer Mittenrauhheitswert bzw. root mean square-Wert) angegeben. Für die Erfassung des Rauheitswertes ist nur die Messung mit einem mechanischen Tastschnittverfahren (Profilometer oder Perthometer) genormt, so dass diese Werte untereinander vergleichbar sind. Es gibt weitere Messverfahren (z. B. mit AFM oder per Weißlichtinterferometrie), die Rauheiten mit noch höherer Auflösung messen können. Da diese Verfahren jedoch noch nicht genormt sind, muss zu den erhaltenen Rauheitswerten immer die Testmethode mit der verwendeten Auflösung genannt werden.

Zusätzlich zu diesem Problem bringen die genannten Rauheitswerte (R_a , R_q) den Nachteil mit sich, dass sie unterschiedliche Rauheitsstrukturen nicht wiedergeben können. Das AiF-Projekt ZN 210 befasst sich daher mit dieser Problematik, um Wege zu finden, diese Unterschiede ausdrücken zu können (s. Abb. 3).

In der DIN-Norm 1672-2 ist festgelegt, dass nach dem Stand der Technik produktberührende Oberflächen in der Nahrungsmittelindustrie eine Rauheit $R_a \leq 0,8 \mu\text{m}$ haben müssen. Das Ausmaß der Bearbeitung des Edelstahl-Rohmaterials durch Schleifen und/oder Elektropolitur schlägt sich im Preis nieder und sorgt deswegen immer wieder für Diskussionen, wie weit eine Oberfläche veredelt werden muss. Kann eine Oberfläche diese Anforderung nicht erfüllen, so muss der Hersteller belegen, warum es nicht möglich ist, diese Grenze einzuhalten, und dass die Oberfläche dennoch reinigbar ist. Von den Oberflächen wird ebenfalls gefordert, frei von Fehlstellen zu sein, z. B. Risse oder Kratzer. Da der Übergang von einer Rauheit zu der Dimension eines Kratzers fließend und auch in Relation zu der erwarteten Kontamination zu sehen ist, kann die Obergrenze für die Rauheit nützlich sein, um klare Anforderungen zu nennen. Die Untersuchungen in den genannten Forschungsprojekten sollen Klarheit über den Einfluss der Rauheit und über die Berechtigung dieser Rauheits-Obergrenze geben.

Wie bereits in der Problemstellung erwähnt wurde, gibt es viele Aussagen, ob bzw. wie die Rauheit die Reinigungseigenschaften einer

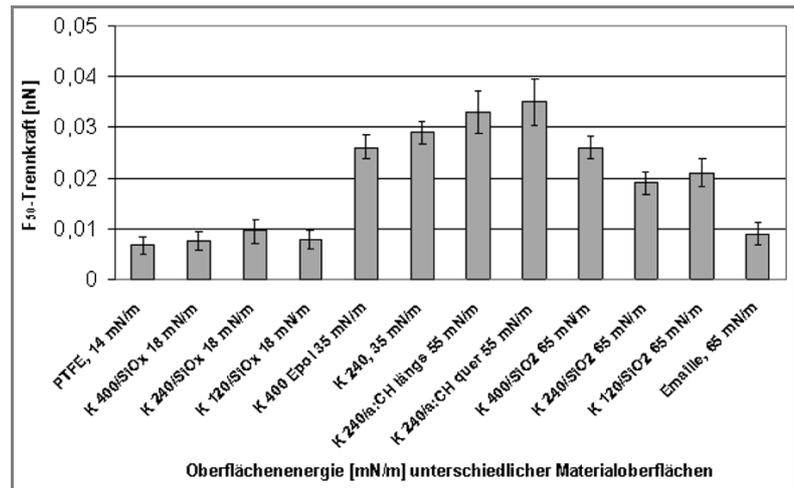


Abbildung 2. F_{50} -Trennkraften von Polystyrolpartikeln auf unterschiedlichen Oberflächen (PTFE, Emaille, Edelstahl unterschiedlichen Schliffs K 120 – K 400, geschliffener Edelstahl beschichtet mit nieder- und hochenergetischem SiO_2 und mit amorphem Kohlenstoff a:CH) gemessen im Strömungskanal.

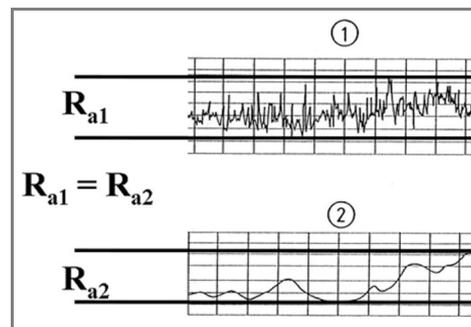


Abbildung 3. Darstellung der R_a -Problematik, wonach unterschiedliche Topographien zu gleichen R_a -Werten führen können.

Oberfläche beeinflusst. Wilson et al. [8] fanden keine signifikante Abhängigkeit des Reinigungsergebnisses von der Rauheit, wobei die Ablösung von Tomatenpaste in einem Rauheitsbereich von $0,072 \mu\text{m} \leq R_a \leq 0,8 \mu\text{m}$ (gemessen mit AFM im $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ Messfeld) mittels Fluid Dynamic Gauging (FDG) untersucht wurde. Eigene Untersuchungen an Edelstählen mit unterschiedlichen Schliffen und verschiedenen Coatings ergaben ebenfalls, dass die Rauheit in dem untersuchten Bereich von $0,1 \mu\text{m} \leq R_a \leq 2 \mu\text{m}$ keinen Einfluss auf die Abreinigung hatte. Dabei wurden ebenfalls kugelige Einzelpartikel verwendet, d. h. es wurden keine Agglomerate oder Cluster von Partikeln untersucht [13]. In den Abbn. 4 – 6 sind die Ergebnisse der Reinigungsversuche mit unterschiedlichen partikulären „Verunreinigungen“ auf Edelstahloberflächen dargestellt. Es handelt sich um unterschiedlich bearbeitete Edelstahloberflächen (1.4404, kaltgewalzt, geschliffen, elektropoliert).

Im weiteren Verlauf des AiF-Forschungsprojektes Zn 210 soll geklärt werden, ob die erhaltenen Ergebnisse nur für die getesteten

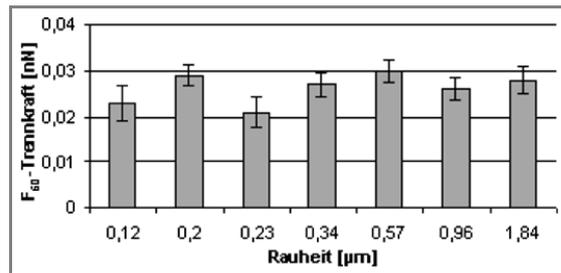


Abbildung 4. Mittlere Trennkräfte von Polystyrolpartikeln, $\varnothing \approx 1 \mu\text{m}$, auf Edelstahl unterschiedlicher Rauheit.

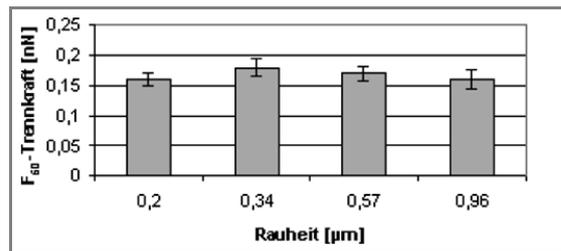


Abbildung 5. Mittlere Trennkräfte von Hefezellen, $\varnothing \approx 5 \mu\text{m}$, auf Edelstahl unterschiedlicher Rauheit.

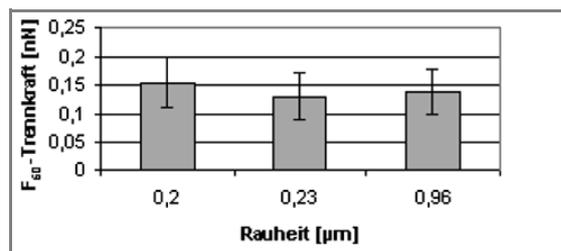


Abbildung 6. Mittlere Trennkräfte von *E. coli*, $\varnothing \approx 3 \mu\text{m}$ (ellipsoid), auf Edelstahl unterschiedlicher Rauheit.

Eintretende Korrosion verändert die Oberflächen so, dass Produktreste verstärkt haften, Hygienemaßnahmen nicht den angestrebten Erfolg bringen und Reste gebrauchter chemischer Lösungen nur unvollständig ausgespült werden können.

Einzelpartikel gelten oder ob für andere Kontaminationsarten, z. B. vernetzte Partikel oder Schmutzfilme, ein Rauheitseinfluss zu messen ist. Weiterer Klärungsbedarf existiert für die Frage, wie lebende Mikroorganismen im Zellverbund mit den Oberflächeneigenschaften interagieren können. Für die Oberflächen spezialisierter Anlagen ist eine spezielle Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Oberfläche, Kontamination und Reinigungsmittel sicherlich sehr vorteilhaft. Für „All-round-Produktionsanlagen“, in denen verschiedenste Produkte erzeugt werden und somit auch unterschiedliche Kontaminationsarten existieren können, sind dagegen Einflussgrößen interessant, die unabhängig von der Verschmutzung eine gesteigerte Reinigbarkeit bewirken.

2 Korrosionsbeständigkeit

2.1 Einführung

Geht man bei einer neuen Anlage von einer perfekten Oberfläche aus, so kann dieser Zustand im täglichen Betrieb verloren gehen. Eintretende Korrosion verändert die Oberflächen so, dass Produktreste verstärkt haften, Hygienemaßnahmen nicht den angestrebten Erfolg bringen und Reste gebrauchter chemischer Lösungen nur unvollständig ausgespült werden können. Wegen solcher Risiken sind Korrosionsschäden unbedingt zu vermeiden. Dafür muss die Beständigkeit der Werkstoffe gegenüber voraussehbaren Beanspruchungen möglichst genau bekannt sein. Grundsätzlich kann gelten, dass Lebensmittel weniger korrosiv sind als chemische Lösungen zum Reinigen und Desinfizieren. Daher behandelt dieser Abschnitt die Korrosionsbeständigkeit von Edelstählen sowie EPDM als die im Aseptikbereich am häufigsten eingesetzten Werkstoffe.

2.2 Korrosionsbeständigkeit rostfreier Edelstähle

Wegen der hohen betrieblichen Beanspruchung kommen für Aseptikanlagen als metallische Werkstoffe nur hoch legierte, nichtrostende Edelstähle in Betracht. Neben dem Grundmetall Eisen enthält der im Aseptikbereich am häufigsten eingesetzte Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4404 16,5 bis 18,5 % Chrom, 10,0 bis 13,0 % Nickel, 2,5 % Molybdän sowie 0,03 % Kohlenstoff.

2.3 Korrosionsformen

Nichtrostende Edelstähle mit mindestens 12 % Chrom sind gegenüber im Lebensmittelbereich überlicherweise vorkommende Kontaktmedien beständig. Gleichmäßiger Flächenabtrag ist daher nicht zu erwarten. Die Beständigkeit beruht wesentlich darauf, dass sich die Oberfläche bereits an der Luft mit einem nur wenige Molekülschichten starken Chromoxidfilm überzieht. Nach mechanischer Verletzung heilt ein beschädigter Schutzfilm in Gegenwart von Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln rasch aus. Nickel und Molybdän als weitere Legierungsbestandteile erhöhen das elektrochemische Potenzial des Stahls und damit seine Korrosionsbeständigkeit. Die Schutzwirkung von Molybdän gegen Lochfraßkorrosion ist 3-mal höher als die von Chrom [15].

Lokal begrenzte Korrosion an Chrom-Nickel-Stählen kann in unterschiedlichen Formen auftreten.

Lochfraßkorrosion (pitting) (s. Abb. 7): Dafür müssen zwei Grundvoraussetzungen erfüllt sein:

- Anwesenheit von Halogenidionen – praktisch bedeutsam sind nur Chloridionen – in saurem Milieu,
- Gegenwart eines aggressiven oxidierenden Milieus.

Dem lokalen Angriff geht eine adsorptive Anreicherung von Chloridionen auf der Stahloberfläche voraus. Haftende Produktreste können die Anreicherung begünstigen. Durch kleinste Fehlstellen im Chromoxidfilm gelangen die beweglichen Chloridionen auf das darunterliegende ungeschützte Metall. Es entstehen kleine punktförmige aktive Zentren (anodisch) in einer großen passiven Oberfläche (kathodisch). An den aktiven Bezirken beginnt infolge hoher Stromdichte in die Tiefe fortschreitende intensive Metallauflösung. Die Vertiefungen besitzen einen geringen Durchmesser und unregelmäßig gezackte Ränder.

Während Chrom-Nickel-Stähle in der Regel in Chlorid enthaltenden sauren Lösungen fortschreitender Lochfraßkorrosion unterliegen, tritt diese in Ausnahmefällen nur begrenzt ein. In verdünnter Peressigsäure kommt anfänglicher Lochfraß infolge Repassivierung der entstandenen Vertiefung wieder zum Stillstand, vorausgesetzt, dass die Weite der Öffnung einen ungehinderten Austausch zwischen eingeschlossener und frei strömender Flüssigkeit ermöglicht [17]. In 2%iger, auf 60 °C erwärmter Salpetersäurelösung zeigt Chrom-Nickel-Stahl (Werkstoffnummer 1.4301) erhöhte Resistenz gegen Chloridionen, entweder durch Verstärkung des schützenden Oxidfilmes [18] oder indem Nitrationen stärker am Metall adsorbiert werden als Chloridionen.

Spannungsrißkorrosion: Unter kombinierter Einwirkung eines aggressiven Mediums – meistens Chloridionen enthaltend – und mechanischer Spannung, unabhängig davon, ob permanent oder in Form von Vibrationen einwirkend, erleiden Chrom-Nickel-Stähle Spannungsrißkorrosion. Spannungszustände lösen in der Metalloberfläche Gleitvorgänge aus. Entstehende Fehlstellen im Oxidfilm ermöglichen lokale Korrosion durch Chloridionen. Die entstehenden Vertiefungen bilden erste Ansatzpunkte für Mikrorisse. Sie werden mit der Zeit größer, weil der Kerbeffekt an den Rissspitzen die Spannungen erhöht. Das Schadbild zeigt intrakristalline Korrosion [19]. Solche Mikrorisse bieten einer großen Zahl von Mikroorganismen Haftmöglichkeiten und sind daher hygienisch bedenklich [20].

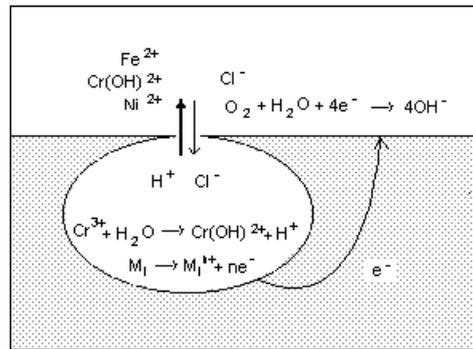


Abbildung 7. Schema der bei Lochfraßkorrosion ablaufenden chemischen und elektrochemischen Vorgänge [16].

Spaltkorrosion: Im Vergleich zu freiliegenden Oberflächen werden Spalten gering durchströmt. Daher ist der Sauerstoffgehalt der Spülflüssigkeit gegenüber dem frei fließenden Hauptstrom erniedrigt und folglich auch die oxidische Passivität des Werkstoffes im Spalt. Aufgrund der damit verbundenen Absenkung des elektrochemischen Potentials entsteht eine Potentialdifferenz zwischen frei überfluteter Oberfläche und dem Spalt. Im sauerstoffärmsten Bereich, am Spaltboden, beginnt Korrosion, gegebenenfalls begünstigt durch Chloridionen. Da der Stoffaustausch mit dem frei fließenden Fluid behindert ist, können entstehende Korrosionsprodukte nur schwer abfließen. Sie unterliegen im Spaltbereich der Hydrolyse. Dabei freigesetzte Wasserstoffionen aktivieren die Spaltkorrosion [21].

2.4 Korrosionsschutz

Da Korrosion an Chrom-Nickel-Stählen sehr häufig auf Chloridionen zurückgeht, müssen diese möglichst fern gehalten werden. Abgesehen von den verarbeiteten Produkten können Chloridionen sowohl aus dem Betriebswasser als auch aus Reinigungs- und Desinfektionsmitteln und sogar aus ungeeigneten Klebstoffen für die Dichtungen an Erhitzerplatten stammen. Angaben über den maximal vertretbaren Chloridgehalt des Ansatzwassers für chemische Lösungen differieren sehr (s. Tab. 1). Da im Lebensmittelbereich bereits Chloridgehalte von mehr als 40 bis 60 mg/L als ungünstig gelten [24], sind Grenzwerte oberhalb dieses Bereiches praktisch irrelevant. Dagegen kann Natronlauge in technischer Reinheit von der Herstellung her deutlich höhere Chloridmengen enthalten. Trotzdem sind Chloridgehalte bis zu dem in Tab. 1 genannten Höchstwert unproblematisch, da der pH-Wert in der Lösung zwischen 13 und 14 liegt. Kritischer ist ein erhöhter Chloridgehalt saurer Lösungen. Deshalb sollte zur Absicherung jede Charge saurer Reinigungs- und Desin-

Mikrorisse bieten einer großen Zahl von Mikroorganismen Haftmöglichkeiten und sind daher hygienisch bedenklich.

Da Korrosion an Chrom-Nickel-Stählen sehr häufig auf Chloridionen zurückgeht, müssen diese möglichst fern gehalten werden.

Inhaltsstoffe	Maximale Einsatzbedingungen				Quelle
	Konzentration g/L	Temperatur °C	Zeit min	Chloridgehalt ¹⁾ mg/L	
NaOH	50	140	180	500	[22]
HNO ₃ H ₃ PO ₄	50	90	60	300	[22]
H ₂ N·SO ₃ H	2,5	80	–	–	[23]
NaOCl, KOCl	0,3 ²⁾	20 60	120 30	300	[22]
H ₂ O ₂	1,0	20	–	–	[23]
CH ₃ -CO-OOH	1,5 0,075	20 90	120 30	300	[17]

¹⁾ im Ansatzwasser, ²⁾ pH ≥ 9

Tabelle 1. Empfohlene maximale Einsatzbedingungen für einige Inhaltsstoffe von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln für nichtrostende Chrom-Nickel-Stähle und Chrom-Nickel-Molybdän-Stähle.

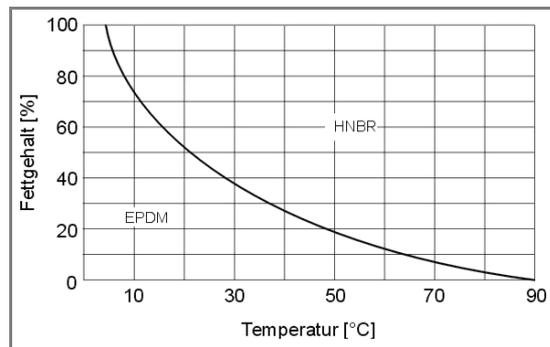


Abbildung 8. Grenzwertige Fettgehalte in Abhängigkeit von der Temperatur des Kontaktmediums [28].

Produkt ¹⁾	Basis	Maximale Einsatzbedingungen			Quelle
		Konzentration %	Temperatur °C	Zeit ²⁾ min	
RM	NaOH	5,0	140	–	[32]
RDM	NaOH + Chlor	5,0 0,3 – 3,0	70 20 – 60	60 KA	[32] [28]
RM	H ₃ PO ₄	2	140	60	[32]
SRM	H ₃ PO ₄ + Tensid	0,5 – 5,0	40 – 80	KA	[28]
RM	HNO ₃	1,0	90	30	[32]
RM	HNO ₃ + Tensid	0,5 – 2,0	20 – 80	KA	[28]
DM	NaOCl, KOCl	0,25 – 1,0	Raumtemp.	KA	[28]
DM	NaOCl (pH ≥ 9)	0,5	60	30	[32]
DM	CH ₃ -CO-OOH	1,0	20	30	[32]

¹⁾ RM = Reinigungsmittel, DM = Desinfektionsmittel, RDM = kombiniertes Reinigungs- und Desinfektionsmittel, SRM = Schaumreinigungsmittel; ²⁾ – = unbegrenzt; KA = keine Angabe

Tabelle 2. Empfohlene maximale Einsatzbedingungen für Reinigungs- und Desinfektionsmittel gegenüber EPDM.

fektionsmittel vor erstmaligem Gebrauch auf ihren Chloridgehalt geprüft werden.

Soweit Betriebe trotz ökologischer Bedenken mit Aktivchlor desinfizieren, muss die Gebrauchslösung mindestens einen pH-Wert von 9 aufweisen, um Chloridbildung und die damit verbundene Korrosion zu verhindern [25].

Notwendige Schweißarbeiten an Chrom-Nickel-Stählen sind sorgfältig auszuführen, da der Schweißbereich verstärkt korrosionsgefährdet ist. Es kann z. B. örtliche Verarmung an Chrom durch Carbidbildung dazu führen, dass die Schutzwirkung in dieser Zone verloren geht und Korngrenzenkorrosion eintritt [26].

2.5 Korrosionsbeständigkeit von Elastomerdichtungen

Dichtungen in Aseptikanlagen müssen mehrfachen Belastungen standhalten:

- mechanischen durch funktionsbedingte Kompression, kontinuierlich oder im Wechsel mit Druckentlastungen,
- chemischen durch Inhaltsstoffe des verarbeiteten Produktes sowie Hilfsstoffe zum Reinigen und Desinfizieren,
- thermischen durch Dampf und hochoberflächige Fluide.

Dafür wird als Werkstoff vorwiegend EPDM eingesetzt. Seine polymere Hauptkette besteht aus einem Ethylen-Propylen-Copolymerisat, an die seitlich Diengruppen angesetzt sind. Ihre Doppelbindungen ermöglichen es, die Hauptketten miteinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk zu verknüpfen. Im Gegensatz zu anderen Kautschuktypen finden sich in der Hauptkette keine Doppelbindungen. Der Buchstabe M in der Kurzbezeichnung zeigt an, dass die Hauptkette ausschließlich aus Methylengruppen besteht. Auf dieser Konstitution beruht die hohe Oxidations- und Temperaturbeständigkeit von EPDM. Folglich ist eine die Elastizität mindernde Nachvulkanisation wie bei manchen Kautschuktypen ausgeschlossen [27].

Den erwähnten Vorteilen steht die Empfindlichkeit gegen Fette als Nachteil gegenüber. Eindiffundierendes Fett bzw. Öl lässt EPDM zu stark quellen [28]. Der Grenzwert für den zulässigen Fettgehalt eines Lebensmittels ist temperaturabhängig (s. Abb. 8). Wird der zulässige Grenzwert überschritten, muss auf andere Kautschuktypen zurückgegriffen werden, z. B. HNBR. Dieses zeigt jedoch eine geringere Chemikalienbeständigkeit als EPDM. Allerdings hält die IDF [29] die Beständigkeit von EPDM gegenüber Vollmilch und Joghurt für

gut, gegen Rahm wegen des höheren Fettgehaltes von mehr als 15 % aber nur für mäßig.

Elastomeren Grundstoffen werden Hilfsstoffe wie z. B. Weichmacher oder Füllstoffe in größeren Mengen zugesetzt, um optimale Gebrauchseigenschaften zu erzielen. Sie beeinflussen aber auch die chemische Beständigkeit des Kautschuks [30, 31]. Somit können Beständigkeitsangaben exakt nur für ein bestimmtes Dichtungsmaterial zutreffen und dürfen nicht auf alle Produkte aus gleichem Grundmaterial übertragen werden. Wegen dieser Unsicherheit empfiehlt es sich, vor der Wahl des Dichtungsmaterials mit dem Hersteller die genauen Einsatzbedingungen zu klären. Trotz optimaler Materialwahl sowie sachgerechten Reinigens und Desinfizierens (s. Tab. 2) bleiben Dichtungen grundsätzlich Verschleißteile. Sie müssen regelmäßig nach einjährigem Gebrauch ersetzt werden.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Von Seiten der Lebensmittel- und Pharmaproduzenten sind die Anforderungen an die Werkstoffoberflächen hinsichtlich der Reinigbarkeit sehr präzise. Die Werkstoffe sollen möglichst einfach zu reinigen sein, um Kosten und Stillstandzeiten zu reduzieren und die Produktionssicherheit zu erhöhen. Um zu wissen, wie die Oberflächenparameter die Reinigbarkeit beeinflussen, sind bereits Untersuchungen durchgeführt worden. Niederenergetische Oberflächen stellten sich als leichter zu reinigen heraus.

Die Rauheit der Oberflächen hatte in den bisherigen Untersuchungen ($0,1 \mu\text{m} \leq \text{Ra} \leq 2 \mu\text{m}$, kugelige Einzelpartikel als Kontamination) keinen signifikanten Einfluss auf das Reinigungsergebnis, jedoch müssen hier noch weitere Untersuchungen mit anderen Verschmutzungsarten durchgeführt werden, um ein genaueres Bild der Zusammenhänge zu bekommen (z. B. Untersuchung eines möglichen Struktureinflusses). Aus diesem Grund können auch bei Einhaltung der geforderten DIN-Norm noch keine allgemeingültigen Empfehlungen gegeben werden, wie durch Veränderung der Oberflächentopografie die Reinigbarkeit von Oberflächen gesteigert werden kann.

Korrosionsschäden in lebensmittelberührenden Oberflächen stellen ein Hygiene- und Haltbarkeitsrisiko dar. Korrosion an Chrom-Nickel-Stählen geht meistens auf Chloridionen in saurerer aggressiver Lösung zurück. Formen derartiger Korrosion wurden beschrieben und Schutzmaßnahmen aufgezeigt. Für Dichtungen in Aseptikanlagen wird EPDM wegen sei-

ner hohen Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit empfohlen. Aber das Material tendiert bei Fettmigration zum Quellen. Falls daher der Fettgehalt im Lebensmittel einen temperaturabhängigen Grenzwert überschreitet, wird ein anderes Elastomermaterial wie z. B. HNBR vorgeschlagen.

Die genannten Vorhaben werden aus Mitteln der industriellen Gemeinschaftsforschung (Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) via AiF über den Forschungsbereich der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)) gefördert (AiF-Projekt Nr. 13586 N, AiF-Projekt Nr. ZN 210).

Eingegangen am 8. August 2006

Von Seiten der Lebensmittel- und Pharmaproduzenten sind die Anforderungen an die Werkstoffoberflächen hinsichtlich der Reinigbarkeit sehr präzise.

Gerhard Wildbrett studierte von 1947 – 1951 Landwirtschaft an der Technischen Hochschule München, von 1951 – 1954 war er Assistent am Institut für Chemie und Physik der Milch an der Süddeutschen Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft Weihenstephan. Nach der Promotion 1954 zum Dr. agr. war er bis 1990 wissenschaftlicher Mitarbeiter am gleichen Institut, seine Arbeitsschwerpunkte waren Hygieneverfahren, Korrosion und Fremdstoffkontamination von Lebensmitteln. 1964 folgt die Habilitation für landwirtschaftliche Technologie und Milchwirtschaft an der TH München. Von 1976 – 1990 hatte er die wissenschaftliche Leitung des Fachgebietes „Reinigungstechnologie“ an der TH München-Weihenstephan als Extraordinarius inne. Tätig war er in Forschung und Lehre auf den Gebieten Reinigungstechnologie in Lebensmittelbetrieben und Haushalten, Werkstoffe, Abwasser, Abfallentsorgung. Mehrjährige Lehraufträge über Hygieneverfahren und Werkstoffkunde übernahm er an den Universitäten Stuttgart-Hohenheim und Saarbrücken.



Ulrich Bobe, geb. 1977 in Ansbach, absolvierte von 1996 – 2002 den Studiengang „Technologie und Biotechnologie der Lebensmittel“ an der TU München in Weihenstephan. Nach dem Abschluss im Dezember 2002 hat er mit der Promotion bei Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer am Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde an der TU München-Weihenstephan begonnen.



Teil 1**Dipl.-Ing. U. Bobe***(u.bobe@lrz.tum.de),**Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde,
TU München, Am Forum 2,**D-85350 Freising-Weißenstephan, Germany;***Teil 2****Prof. Dr. G. Wildbrett,***Asternweg 6, D-94072 Bad Füssing, Germany.***Literatur**

- [1] Q. Zhao et al., *Chem. Eng. Sci.* **2005**, 60, 4858.
- [2] J. Petermeier, Numero-Fuzzy-Modell zur Beschreibung des Fouling bei der Erhitzung von Milch, *Dissertation*, TU München **2003**.
- [3] M. Förster, M. Bohnet, *J. Therm. Sci.* **2000**, 39, 697.
- [4] R. E. Baier, *Adsorption of Microorganisms to Surface*, Wiley-Interscience Publishers, New York **1980**, 59.
- [5] M. Förster, W. Augustin, M. Bohnet, *Chem. Eng. Process.* **1999**, 38, 449.
- [6] R. E. Baier et al., *J. Heat Transfer* **1983**, 105, 618.
- [7] W. Liu, G. K. Christian, Z. Zhang, P. J. Fryer, *Int. Dairy J.* **2006**, 16, 164.
- [8] P. Saikhwan et al., *Surf. Coat. Technol.* **2006**, in print.
- [9] S. Bayouhd et al., *Colloids Surf., A* **2005**, 266, 160.
- [10] B. Weigl, Trennkraft zwischen Mikroorganismen, Partikeln und Oberflächen, *Dissertation*, TU München **2003**.
- [11] M. Göttinger, W. Peukert, *Powder Technol.* **2003**, 130, 102.
- [12] W. Kohler, R. Schmidt, *Werkstoffoberflächen in der Reinraum- und Steriltechnik*, 1. Aufl., VDMA-Verlag, Frankfurt/M., **2005**.
- [13] U. Bobe, U. Beck, G. Reiners, K. Sommer, *AiF-Projekt Nr. 13586, Abschlussbericht* **2005**.
- [14] J. N. Israelachvili, *Surf. Sci. Rep.* **1992**, 14, 109.
- [15] H. J. Grabbe, Steels Chemical Properties, in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Eds: B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey), 5. Aufl., Vol. A 25, VCH, Weinheim **1994**.
- [16] T. J. Hakkarainen, *Mater. Corros.* **2003**, 54, 503.
- [17] *Corrosion by Peracetic Acid Solution*, Doc. IDF 236, International Dairy Federation (IDF), Brussels **1988**.
- [18] F. Kieferle, G. Wildbrett, *DMZ, Dtsch. Molk.-Ztg.* **1954**, 73 (25), 891.
- [19] G. Wildbrett, *Korrosion in Reinigung und Desinfektion in der Lebensmittelindustrie* (Ed: G. Wildbrett), 2. Aufl., Behr's, Hamburg **2006**.
- [20] K. Pichardt, *Hygieneschulung – Lebensmittel*, Springer-Verlag, Berlin **1998**.
- [21] H. Gräfen, S. Hawkins, W. Russey, Types of Corrosion, in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Ed: H. Hofmann), 5. Aufl., Vol. B1, VCH, Weinheim **1991**.
- [22] *Milchwirtschaftliche Anlagen, Reinigung und Desinfektion, Berücksichtigung von nichtrostendem Stahl*, Deutscher Normenausschuss (DNA), DIN 11483, Teil 1, Beuth-Verlag, Berlin **1983**.
- [23] *Table of Corrosiveness of Chemical Substances in Detergent and Disinfectant Formulas against Metals Commonly Used in the Dairy Industry*, Doc 161, International Dairy Federation (IDF), Brussels **1983**.
- [24] F. Kiermeier, Chemische Hilfsmittel zur Reinigung und Desinfektion – Wasser, in *Reinigung und Desinfektion in der Lebensmittelindustrie* (Ed: G. Wildbrett), 1. Aufl., Behr's, Hamburg **1996**.
- [25] *Korrosion in der Getränkeindustrie* (Ed: R. Schäuble), Technischer Ausschuss des Deutschen Brauerbundes, Carl, Nürnberg **1987**.
- [26] *Corrosion Associated with Welds in Austenitic Stainless Steels*, Doc. IDF 139, Broch. 3, International Dairy Federation (IDF), Brussels **1981**.
- [27] R. G. Treloar, The Structure and Mechanical Properties of Rubberlike Materials, in *Die Physik der Hochpolymeren* (Ed: H. A. Stuart), Bd. 4, Springer-Verlag, Berlin **1956**.
- [28] *Process Seals, Klappendichtungen für verfahrenstechnische Anwendungen*, Firmenschrift, Fa. Freudenberg, Viernheim **2006**.
- [29] *Rubber Corrosion in the Dairy Industry*, Doc. IDF 139, Broch. 4, International Dairy Federation (IDF), Brussels **1981**.
- [30] G. Wildbrett, *DMZ, Dtsch. Molk.-Ztg.* **1983**, 104 (8), 212.
- [31] H.-J. Kretschmar, J. Keim, K. Tobisch, J. Winkowski, *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.* **1999**, 95, 225.
- [32] *Milchwirtschaftliche Anlagen, Reinigung und Desinfektion, Berücksichtigung von Dichtungswerkstoffen*, DIN 11483, Teil 2, Deutscher Normenausschuss (DNA), Beuth-Verlag, Berlin **1984**.