

Warnecke & Böhm GmbH, Schliersee,
Feycolor GmbH, Regensburg
Labor für Korrosionsschutztechnik der
Fachhochschule Südwestfalen Iserlohn (FH-SWF)

RISE
Rohrinnensanierung von Sanitärinstallationen
- Neue Lösungen für alte Probleme -

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt
AZ 35560/01

Sebastian Grahammer, Marcus Preußner (W&B, Feycolor)
M.Sc. Heike Jost, Prof. Dr. Ralf Feser (FH-SWF)

August 2023

1 Projektkennblatt

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az 35560/01

Referat

Fördersumme

346.600

Antragstitel Rohr-Innensanierung von Sanitärinstallationen**Stichworte**

Laufzeit

Projektbeginn

Projektende

Projektphase(n)

34

01.08.2020

21.05.2023

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger Warnecke & Böhm GmbH
Westerbergstr. 12
83727 Schliersee

Tel

Fax

Projektleitung

Dirk Mollenhauer

Bearbeiter

Kooperationspartner Fachhochschule Südwestfalen, Labor für Korrosionsschutztechnik***Zielsetzung und Anlass des Vorhabens***

Gegenstand des Projektes war die Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens, welches zu einer sicheren und langlebigen Rohrinnsanierung führt. Um die Nachteile, der bestehenden Methoden zu überwinden zielte dieses Vorhaben darauf einen ganzheitlichen Ansatz zu entwickeln: von der Vorbereitung und Reinigung der Oberflächen über die gezielte Vorbehandlung und Applikation von Beschichtungsklassen auf Basis von bisher nicht für diesen Einsatzzweck untersuchten Polysilazanverbindungen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Das Vorhaben gliederte sich in die übergeordneten Teilprojekte: Reinigung der Innenoberfläche, Vorbereitung der Rohrinnsenoberfläche, Beschichtungssystem, Applikation in Rohrleitungen:

- Reinigung der Innenoberfläche
 - o Auslagerungsversuche von Kupfer in Trinkwasser bei Raumtemperatur
 - o Beizversuche
 - Verzinkter Stahl und Stahl
 - Kupfer
 - Nichtrostender Stahl
- Vorbereitung der Rohrinnsenoberfläche
 - o Konditionierung der Oberflächen Zink, Stahl und Kupfer
 - o Kontaktwinkelmessungen
 - o Elektrochemische Untersuchungen
 - o Beurteilung der Oberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie
- Beschichtungssystem

- Recherche, Rezeptierung, vergleichende Prüfung und Optimierung von Beschichtungssystemen
- Applikation auf Probenblechen
- Korrosionsversuche, elektrochemische Untersuchungen
- Salzsprühnebelprüfung SSNT DIN EN ISO 9227
- Kondenswasser-Konstantklimatetest KK-Test DIN EN ISO 6270-2
- Impedanzmessungen
- Haftfestigkeit
- Haftfestigkeit vor der Auslagerung
- Haftfestigkeit nach der Auslagerung
- Prüfung der Beständigkeit gegen TW-zugelassene Desinfektionsmittel
- Rezepturoptimierung
- Korrosionsversuche (Kalt-, Warmwasser)
- Kaltwasser
- Warmwasser
- Haftfestigkeitsversuche vor und nach der Auslagerung
- Untersuchung auf Poren in der Beschichtung
- Applikation in Rohrleitungen
 - Applikationsversuche in Rohrleitungen unterschiedlicher Länge
 - Aushärtung mit warmer Luft
 - Auffangen der Reaktionsprodukte
 - Schichtdickenmessungen

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Ergebnisse und Diskussion

Die visuelle Untersuchung der geschädigten und gestrahlten Rohrhalbschalen der Rohrrinnensanierer zeigte deutlich noch Reste von Korrosionsprodukten auf der Oberfläche. Dies machte noch einmal deutlich, dass ein weiterer Beizschritt vor der Konditionierung erforderlich ist. Die Untersuchung der Vorbehandlungsschritte für eine Rohrrinnensanierung beinhaltet das Strahlen und das Beizen. Das Strahlen dient als Vorbehandlung zum einen dem Entfernen harter Verunreinigungen auf der Oberfläche sowie dem Aufrauen der Oberfläche für etwaige nachfolgende Beschichtungsprozesse. Korund und Glas funktionieren als Strahlmittel, führten bei Kupfer aber zu unterschiedlichen Oberflächen.

Das Beizen von Trinkwasserrohren erfolgt mit Phosphor- und Zitronensäure. Diese Säuren wurden ausgewählt, da es sich um Säuren handelt, die durch den Nachspülprozess nicht gegen die Trinkwasserverordnung verstoßen würden, da sie eine Lebensmittelzulassung haben. Zitronensäure hat die Eigenschaft leicht handhabbar zu sein, da es in Pulverform leicht transportabel ist und beim Vorhandensein eines Augenschutzes ebenfalls ungefährlich ist. Für das Projekt ist es entscheidend, dass diese Säuren vorhandene Korrosionsprodukte entfernen und dabei im Werkstoff keine weiteren Schäden anrichten, die durch die verringerte Wanddicke zu neuen Löchern führt.

Die Abtragungsgeschwindigkeit nach DIN 50905 Teil 2 macht eine Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit einfacher, da auf diese Weise ein Wert entsteht, mit dem, bei vorausgesetztem gleichmäßigem Abtrag, die Abnahme der Werkstoffdicke und nicht der Massenverlust darstellen lässt. Auf diese Weise kann abgeschätzt werden, wie lange der Werkstoff in dem Medium einsetzbar ist.

Um die Wirkung von Zitronensäure zu untersuchen, wurden Bleche in definierter Größe aus Zink, unlegiertem Stahl und feuerverzinktem Stahl gestrahlt und mit verschiedenen Konzentrationen gebeizt. Bei den Beizversuchen der Bleche mit Zitronensäure ist anhand der Auftragungen (Abb. 8) zu sehen, dass der Wertebereich für sämtliche Beizversuche für Zink und Stahl zusammenbetrachtet in einem Bereich von ca. 3 mm/a bis 10 mm/a liegt. Die Beizversuche für verzinkter Stahl dagegen haben einen Wertebereich von ca. 33 mm/a bis ca. 326 mm/a. Somit ist die Abtragungsgeschwindigkeit der Verzinkung von verzinktem Stahl verglichen mit der Obergrenze von 10 mm/a für Stahl und Zink um das ca. 3 bis 30x erhöht. Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Abtragungsgeschwindigkeit bei Stahl und Zink gegenüber der Abtragungsgeschwindigkeit der Verzinkung von verzinktem Stahl vernachlässigbar ist.

Beim verzinkten Stahl findet unter einer Schwarzfärbung ein teilweiser vollständiger Abtrag der Eisen-Zink-Legierungsphase bzw. der Verzinkung statt.

Somit können bei einer Oberflächenreinigung im Rahmen einer Sanierungsmaßnahme mit Zitronensäure bevorzugt Verzinkungsreste an Rohre entfernt werden, ohne den Stahluntergrund des Rohres dabei einen übermäßigen Angriff durch die Zitronensäure auszusetzen.

Bei der Anwendung der Zitronensäure auf benutzte und gestrahlte Rohrproben mit Korrosionsschichten zeigte sich jedoch, dass die Zitronensäure bei dicken und gleichmäßigen Korrosionsschichten nicht in der Lage ist die Korrosionsschicht vollständig abzutragen. Dünne und feine Korrosionsschichten werden dagegen vollständig entfernt. Die vollständig gereinigte Oberfläche, wie auch die nicht entfernten Korrosionsschichten sind jedoch nach dem Beizen frei von Verzinkungen.

Zitronensäure und Phosphorsäure konnten als geeignete Beize auch für nichtrostenden Stahl verifiziert werden und es ist keine Verwendung eines Inhibitors aufgrund der geringen Abtragungsrate von $>100 \mu\text{m/a}$ notwendig.

In Abb. 9 ist die Abtragungsgeschwindigkeit von Kupfer in Zitronensäure und Phosphorsäure bei verschiedenen Konzentrationen gezeigt. Es zeigt sich, dass alle Konzentrationen mit einer anfangs hohen Geschwindigkeit starten und mit zunehmender Dauer in der Säure an Geschwindigkeit verlieren. So fangen sie erst in einem Bereich von $11 \mu\text{m/a}$ und hören dann im Bereich von $1-2 \mu\text{m/a}$ auf. Dieser Verlauf zeigt, dass es einen Anfangseffekt beim Start des Beizens gibt, der aber mit zunehmender Dauer abflacht und sich auf die Geschwindigkeit einstellt, die auf den reinen Kupferabtrag zurückzuführen ist.

Die Abtragungsgeschwindigkeit der Säuren wird noch zwischen den blanken Blechen und den Rohren verglichen. Diese wurden dafür in einer halblogarithmischen Darstellung aufgetragen, um die Differenz vom Abtrag von nur Kupfer zu Korrosionsprodukten darzustellen. In Abb. 9 ist bei Beiden gut zu erkennen, dass zwischen dem oxidierten Rohr und dem blanken Kupferblech drei Zehnerpotenzen liegen. Die Anwendung der Beize in der Praxis bei einer Dauer von $1-2 \text{ h}$ und einem ungefähren Abtrag von $0,001 \text{ mm/a}$ sollte demnach nur um eine Verringerung von $0,1-0,2 \mu\text{m}$ resultieren.

Die grundsätzliche Idee der Vorbereitung der Rohrinneoberfläche vor dem Beschichten beruht darauf, dass durch diese Modifizierung der Oberfläche ein zusätzlicher Korrosionsschutz der Metalloberfläche realisiert wird. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass dies auch grundsätzlich möglich ist, die Effekte aber relativ schwach sind. Dies beruht vermutlich auf einer wenig stabilen Bindung der Moleküle an die Stahl-, Zink- oder Kupferoberfläche. In der Kombination der modifizierten Oberfläche mit der Beschichtung können ebenfalls keine deutlich positiven Effekte beobachtet werden. Bei längeren Auslagerungsversuchen kommt es zu einer beschleunigten Blasenbildung, was ebenfalls darauf hinweist, dass die Anbindung der Inhibitoren an die Metalloberfläche nicht stabil genug für diesen Anwendungszweck ist.

Die Ergebnisse der Beschichtungssysteme sind vielversprechend für das Substrat Kupfer. Der vernickelte Stahl zeichnet sich durch ein relativ schnelles Versagen der Beschichtung in den Prüfungen aus. Hier kann es eine Rolle gespielt haben, dass die Stahloberfläche nach der Reinigung relativ rau ist und die Beschichtungssysteme relativ dünn, so dass möglicherweise Fehlstellen in der Beschichtung vorhanden waren. Auf Kupferoberflächen zeigten die Beschichtungen aber einen langanhaltenden Korrosionsschutz, der sicher auch für Anwendungen in der Praxis geeignet ist. Auch eine Unterwanderung an Fehlstellen konnte nicht beobachtet werden. Die aus den Impedanzmessungen bestimmten Widerstände bleiben über lange Zeit in einem hohen Bereich, der auf eine ausreichende Stabilität des Beschichtungssystems hinweist.

Die Applikation der Beschichtung durch Tauchen oder Spritzen stellt einen einfachen Prozess dar, der zu guten Ergebnissen führt. Für die Applikation der Rohrinneinnenseite wurde die Beschichtung in ein Rolerensystem im Labor eingefüllt und die überschüssige Beschichtung wieder abgelassen. Hierdurch ergeben sich Überdicken, die ungenügend abreagieren konnten. Auch zeigten sich kleine Fehlstellen in der Oberfläche. Hier müsste noch ein Optimierungsprozess der Rolerinnenbeschichtung stattfinden. Die relativ dünnen Schichtstärken erfordern sicher eine Optimierung des Beschichtungsprozesses. Bei der Aushärtung der Beschichtung entwickelt sich Ammoniak, welches langsam an das Trinkwasser

abgegeben wird. Hier ist in Praxis darauf zu achten, dass dann ein genügend langer Zeitraum eingeplant wird, bis das Wasser wieder für das Trinken verwendet wird.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Projektergebnisse sind noch nicht veröffentlicht.

Fazit

Grundsätzlich konnten gute Ergebnisse für das Substrat Kupfer im Labormaßstab erzielt werden. Beschichtungen auf Basis von Polysilazanen bilden beim Aushärten im Wesentlichen ein SiO₂-Netzwerk aus, welches einen glasartigen Charakter aufweist und damit umweltfreundlich ist. Verfahren zur Reinigung und Vorbehandlung von Rohrrinnenoberflächen wurden entwickelt und erprobt. Die Haftfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit der Beschichtung auf Kupferoberflächen ist in den Laborversuchen sehr gut. Verzinkte Stahlrohre zeigen keinen vergleichbar guten Effekt. Hier ist offensichtlich die Stabilität der Grenzfläche Beschichtung/verzinkter Stahl nicht ausreichend stabil, so dass es sehr schnell zu Enthaltungen kommt. Weitere Entwicklungen zur Stabilisierung der Grenzfläche sind notwendig. Die Applikation der Beschichtung durch Tauchen oder Sprühen ist gegeben. Auf Basis der vielversprechenden Ergebnisse kann ein klares betriebswirtschaftliches Potenzial für das Konzept gesehen werden. Vor einer Markteinführung sind zunächst Erprobungen und weitere Optimierungen an größeren Installationen sowie die Erlangung einer Trinkwasserzulassung erforderlich.

Die Antragstellerin und Bewilligungsempfängerin Warnecke & Böhm GmbH hat ihren operativen Geschäftsbetrieb zum 31.12.2022 aufgegeben. Zur Beendigung des Projektes und für eine mögliche spätere Verwertung wurde das Projekt zum 31.12.2022 von der Feycolor GmbH aus Regensburg übernommen.

Inhalt

1	Zusammenfassung	10
2	Einleitung	11
3	Hauptteil	13
3.1	Experimentelles	13
3.1.1	Elektrochemische Messungen	13
3.1.2	ΔT -Test	14
3.1.3	Auslagerungsversuche	15
3.1.4	Auffangen der Reaktionsprodukte, Ammoniaknachweis	15
3.2	Ergebnisse	16
3.2.1	Reinigung der Innenoberfläche	16
3.2.1.1	Auslagerungsversuche von Kupfer in Trinkwasser bei Raumtemperatur	17
3.2.1.2	Beizversuche	18
3.2.1.2.1	Verzinkter Stahl und Stahl	18
3.2.1.2.2	Kupfer	18
3.2.1.2.3	Nichtrostender Stahl	19
3.2.2	Vorbereitung der Rohrinneoberfläche	19
3.2.2.1	Konditionierung der Oberflächen Zink, Stahl und Kupfer	19
3.2.2.2	Kontaktwinkelmessungen	20
3.2.2.3	Elektrochemische Untersuchungen	21
3.2.2.4	Beurteilung der Oberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie	24
3.2.3	Beschichtungssysteme	24
3.2.3.1	Applikation auf Probenblechen	26
3.2.3.2	Korrosionsversuche, elektrochemische Untersuchungen	27
3.2.3.2.1	Salzsprühnebelprüfung SSNT DIN EN ISO 9227	27
3.2.3.2.2	Kondenswasser-Konstantklimatetest KK-Test DIN EN ISO 6270-2	28
3.2.3.2.3	Impedanzmessungen	29
3.2.3.3	Hafffestigkeit	33
3.2.3.3.1	Hafffestigkeit vor der Auslagerung	33
3.2.3.3.2	Hafffestigkeit nach der Auslagerung	34
3.2.3.4	Prüfung der Beständigkeit gegen TW-zugelassene Desinfektionsmittel	35
3.2.3.5	Korrosionsversuche (Kalt-, Warmwasser)	36
3.2.3.5.1	Kaltwasser	36
3.2.3.5.2	Warmwasser	37
3.2.3.6	Hafffestigkeitsversuche vor und nach der Auslagerung	37
3.2.3.7	Untersuchung auf Poren in der Beschichtung	37
3.3	Applikation der Beschichtung	38
3.3.1.1	Applikationsversuche in Rohrleitungen unterschiedlicher Länge	38
3.3.1.2	Aushärtung mit warmer Luft	40
3.3.1.3	Auffangen der Reaktionsprodukte	40
3.3.1.4	Schichtdickenmessungen	41
3.4	Diskussion der Ergebnisse	44
3.4.1	Reinigung der Innenoberfläche	44
3.4.2	Vorbereitung der Rohrinneoberfläche	45
3.4.3	Untersuchung der Beschichtungssysteme	45
3.4.4	Applikation der Beschichtung	46
4	Fazit	47
5	Literaturverzeichnis	48

Verzeichnis von Bildern

Abb. 1:	Versuchsaufbau zur Messung der iU-Kurven und Potentiostatischen Halteversuche, rechts: Detailaufnahme Messzelle	13
Abb. 2:	Bode-Diagramm zur Interpretation einer porigen Beschichtung (links), Ersatzschaltbild (rechts) dargestellt an einer porigen Beschichtung	13
Abb. 3:	Versuchsaufbau (rechts) und Messzelle im Detail (links).....	14
Abb. 4:	Versuchsaufbau für Auslagerungen in Warm-, Kaltwasser und im trinkwasserzugelassenen Desinfektionsmittel (links), Halterung und Kennzeichnung der verschiedenen Beschichtungen mit Parafilmfaden (rechts)	15
Abb. 5:	Versuchsaufbau zum Ammoniaknachweis durch eine pH-Messung in der Waschflasche.....	16
Abb. 6:	Geschädigte (oben) und gestrahlte (unten) Rohrhalschalen aus Stahl (links) und Kupfer (rechts) der Rohrrinnensanierer.....	17
Abb. 7:	Vergleich der Abtragungsgeschwindigkeit verschiedener Oberflächenmodifikationen von Kupfer in der Trinkwasserauslagerung nach 4 Wochen Auslagerung.....	17
Abb. 8:	Abtragungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in verschiedenen Zitronensäurekonzentrationen an gestrahlten Blechen.....	18
Abb. 9:	Vergleich der Abtragungsgeschwindigkeiten ermittelt aus Beizversuchen zwischen Phosphor- und Zitronensäure an Kupferplatten (links), Vergleich von vorbehandelten Kupferplatten zu unbehandelten oxidierten Trinkwasserrohren in 15%iger Zitronensäure (rechts).....	19
Abb. 10:	Kontaktwinkelmessungen auf verz. Stahl, Stahl und Kupfer mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen	20
Abb. 11:	iU-Messungen von verzinktem Stahl nach 1 h Auslagerung, OB gestrahlt, entfettet, Phosphat-Gemisch (10^{-2} M) 1 min beschichtet (links), Silikat (rechts), 3er-Elektrolyt, $v = 0,016$ mV/s.....	21
Abb. 12:	iU-Messungen von Stahl nach 1 h Auslagerung, OB 600er-geschliffen, PO_4 -Gemisch (10^{-2} M) 1 min beschichtet ohne Trocknung, 3er-Elektrolyt, $v = 0,016$ mV/s, links, Potentiostatischer Halteversuch beim gekennzeichneten Potential aus iU-Messung (rechts).....	21
Abb. 13:	iU-Messungen von Stahl mit Silikatinhibitor im 3er-Elektrolyten	22
Abb. 14:	iU-Kurven von Kupfer, links in 5 min Phosphat-Lösung, rechts in Silikat-Lösung getaucht, in belüfteten synthetischem Trinkwasser bei Raumtemperatur und einer Vorschubgeschwindigkeit $v = 0,01667$ mV/s.....	23
Abb. 15:	iU-Kurven von Cu in Inhibitor-Lösungen eingetaucht in belüftetem synthetischen Trinkwasser bei RT und einer $v = 0,01667$ mV/s	23
Abb. 16:	REM/EDX-Untersuchungen für den Nachweis vom Inhibitor Phosphat auf der gestrahlten verzinkten Stahloberfläche	24
Abb. 17:	Kupferbleche (links) und Stahlbleche (rechts) beschichtet per Rakeln im Labor für Korrosionsschutztechnik.....	26
Abb. 18:	Salzsprühnebelprüfung Kupfer mit CL 1068 und Durazane nach 1680 h, DXWB 100 (~15-20 μ m) nach 1580 h (ca. 10 Wochen) noch intakt.....	28
Abb. 19:	Kondenswasser-Konstantklimatetest Kupfer mit CL 1068 und Durazane (links) nach 1,5 Jahren; DXWB 100 (rechts) nach einem Jahr intakt.....	28
Abb. 20:	Polarisationswiderstand der ausgelagerten Kupferbleche und nicht ausgelagerten Blechen als Referenz (links), Doppelschichtkapazitäten der verschiedenen Bleche von in der Auslagerung in belüfteten 3er Elektrolyten bei Raumtemperatur, sowie in grün, ein Referenzwert für nicht ausgelagerte	

	gewalzte Kupferbleche (rechts).....	29
Abb. 21:	Übersichtsbilder der Impedanz-Messungen nach 14 Tagen Auslagerung, Blasen und abgelöste Beschichtungen auf Kupferoberfläche, Korrosionsprodukte des Stahls (rechts).....	30
Abb. 22:	Vergleich der Impedanzwerte der einzelnen Bleche über den Messzeitraum von 14 Tagen. St_Prbe53v1 wurde vorzeitig beendet aufgrund eines sichtbaren Korrosionsangriffes (links), Korrosionsangriff auf Stahl (Mitte) und Kupfer (rechts) unter dem Mikroskop	30
Abb. 23:	Doppelschichtkapazität, Beschichtungskapazität, Porenwiderstand und Polarisationswiderstand der mit Polysilazan beschichteten Proben als Funktion der Auslagerungszeit	31
Abb. 24:	Polarisationswiderstand Kupfer mit CL 1068 (schwarz)/Durazane (rot) (Schichtdicken ca. 10 µm) und DXWB 100 Schichtdicke ca. 20 µm (grün) nach 4-wöchiger Auslagerung in synthetischen Trinkwasser	32
Abb. 25:	Zwei Becher mit CL 1068 und DXWB 100 mehrere Tage ausgehärtet.....	33
Abb. 26:	Kupfer- und Stahlblech beschichtet per Rakeln, Schichtdicke 8 µm, z. T. Adhäsionsbrüche, etwa 20% bei Cu, 10 % bei Stahl	33
Abb. 27:	Gitterschnitttest vor der Auslagerung an Kupfer und Stahl mit den Beschichtungen CL 1068 (Schichtdicken ca. 15 µm) und Durazane (Schichtdicken ca. 30 µm).....	34
Abb. 28:	Anritz in CL 1068 mit 0,1 mm (links, Schichtdicke 13 µm) und DXWB 100 mit 0,3 mm (Mitte, Schichtdicke 26 µm), Gitterschnitttest GT5 von DXWB 100 (rechts) Abplatzungen vor der Auslagerung in 25x Vergrößerung unter der Stereolupe	34
Abb. 29:	ΔT-Test an gewalzten Stahl- und Kupferoberflächen mit CL 1068, Blasen und Gitterschnitt in 8x Vergrößerung unter der Stereolupe.....	35
Abb. 30:	Auslagerung 1008 h Cu-Proben beschichtet mit CL 1068 (mit Faden) und DXWB 100 mit Anritz im Trinkwasser mit verschiedenen freien Chlorgehalten	35
Abb. 31:	Stahlprobe mit Korrosionsprodukten (links), verzinkter Stahl (Mitte) beide mit der Beschichtung CL 1068 nach 3096 h, Kupfer mit CL 1068 und DXWB 100 nach 1008 h im Leitungswasser	36
Abb. 32:	Kupfer mit CL 1068 und DXWB 100 nach 1008 h im Leitungswasser bei 50 °C (links), Detailfotos (rechts)	37
Abb. 33:	Aufbau, Schema und Kennzeichnung des Rohrsystems mit Winkeln, T-Stücken und Endstück, Kennzeichnung der Probennahme ohne bzw. mit Beschichtungsresten.....	38
Abb. 34:	Vergleich Winkel ohne (links) und mit Beschichtungsresten (Mitte und rechts)	39
Abb. 35:	Horizontal verlaufendes Rohrstück, Rohrstück A 2.4 oben und unten Innenseite (links) gleichmäßige Beschichtung, Rohrstück A 2.6 unten Innenseite (rechts) mit ungleichmäßiger Beschichtung und Blasenbildung	39
Abb. 36:	Fehlstellen in der Beschichtung zeigen sich im Dunkelfeld deutlich, da dort das rötliche Kupfer durchscheint (rechtes Bild) in 100x Vergrößerung unter dem Mikroskop, Riss in der Beschichtung nach dem Aufsägen der Proben aufgrund zu hoher Schichtdicke	39
Abb. 37:	Gitterschnitttest nach 48 h mit Abplatzungen (links) und nach 168 h ohne Abplatzungen (rechts) bei 70 °C	40
Abb. 38:	pH-Wertanstieg nach Zugabe eines für 24 h außerhalb der Box getrockneten beschichteten CL 1068 Blechs (links) und Referenz pH-Wert entfettetes Blech ohne Beschichtung für 3 Tage (rechts)	41
Abb. 39:	Quantitative Auswertung Ammonium über verschiedene Auslagerungszeiten	41

Abb. 40:	Querschliff mit Schichtdickenbestimmung der vertikalen Probe 1.2 unter dem REM mit EDX Spektrum 18 an Position 18.....	42
Abb. 41:	EDX mit Spektrum 18 von Position 18 der Beschichtung unter dem REM	42
Abb. 42:	Querschliff mit Schichtdickenbestimmung der horizontalen Probe 5.1 aus der 12-Uhr-Lage unter dem REM mit EDX Spektrum 17 an Position 17.....	43
Abb. 43:	EDX mit Spektrum 17 von Position 17 der Beschichtung unter dem REM	43
Abb. 44:	Querschliff mit Verteilung der Beschichtung in der Endkappe am Rohrstück 5, CL 1068 zieht sich hinter das Rohrendstück.....	43

Verzeichnis von Tabellen

Tabelle 1:	Zusammensetzung des 3er-Elektrolyten	14
Tabelle 2:	Korrosionsstromdichten und Freie Korrosionspotentiale von verzinktem Stahl und Stahl mit und ohne Silikatinhibition.....	22
Tabelle 3:	Korrosionsstromdichten und Freie Korrosionspotentiale von Kupfer.....	23
Tabelle 4:	Messwerte Härteprüfung nach Vickers, Proben bis 4000er Körnung geschliffen und per Spritzen mit CL 1068 beschichtet.....	27
Tabelle 5:	Schichtdicken der Kupferbleche	27
Tabelle 6:	Ausfallzeiten im Salzsprühnebeltest verschiedener Werkstoffe mit unterschiedlicher Beschichtung.....	27
Tabelle 7:	Ausfallzeiten im KK-test verschiedener Werkstoffe mit unterschiedlicher Beschichtung.....	28
Tabelle 8:	Zusammenfassung der Kurvenverläufe der einzelnen Bauteile	32

2 Kurzzusammenfassung

Gegenstand des Projektes war die Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens, welches zu einer sicheren und langlebigen Rohrrinnensanierung führt. Um die Nachteile, der bestehenden Methoden zu überwinden zielte dieses Vorhaben darauf einen ganzheitlichen Ansatz zu erproben: von der Vorbereitung und Reinigung der Oberflächen über die gezielte Vorbehandlung und Applikation von Beschichtungsklassen auf Basis von bisher nicht für diesen Einsatzzweck untersuchten Polysilazanverbindungen.

Grundsätzlich konnten gute Ergebnisse für das Substrat Kupfer im Labormaßstab erzielt werden. Beschichtungen auf Basis von Polysilazanen bilden beim Aushärten im Wesentlichen ein SiO₂-Netzwerk aus, welches einen glasartigen Charakter aufweist und damit umweltfreundlich ist. Verfahren zur Reinigung und Vorbehandlung von Rohrrinnenoberflächen wurden entwickelt und erprobt. Die Haftfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit der Beschichtungen auf Kupferoberflächen ist in den Laborversuchen sehr gut. Verzinkte Stahlrohre zeigen keinen vergleichbar guten Effekt. Hier ist offensichtlich die Stabilität der Grenzfläche Beschichtung/verzinkter Stahl nicht ausreichend stabil, so dass es sehr schnell zu Enthaltungen kommt. Die Applikation der Beschichtung durch Tauchen oder Sprühen ist gegeben.

Auf Basis der vielversprechenden Ergebnisse kann ein klares betriebswirtschaftliches Potenzial für das Konzept gesehen werden. Vor einer Markteinführung sind zunächst Erprobungen und weitere Optimierungen an größeren Installationen sowie die Erlangung einer Trinkwasserzulassung erforderlich.

3 Einleitung

Umweltrelevanz

Leitungswasserschäden sind mit Abstand das größte Risiko im Rahmen der Wohngebäudeversicherungen [1]. Im Jahr 2008 traten ca. 1.040.000 auf, dies entspricht 45% aller gemeldeten Schäden in der Wohngebäudeversicherung. Seit Jahren steigen die Kosten pro Schadensfall an, so dass eine Gesamtschadenssumme von 1,710 Mrd. € im Jahr 2008 aufgewendet werden muss. Der Anteil der durch Korrosion verursachten Schäden liegt bei weit über 50%. Die Ursachen der Korrosion sind vielfältig, sicher ist aber, dass bei durch Korrosion verursachten Schäden, in der Regel zunächst an einer Stelle ein Durchbruch erfolgt, aber an der restlichen Rohrleitung der Schaden ebenfalls weit fortgeschritten ist und kurz vor dem Durchbruch steht. In einer solchen Situation muss der Schaden lokal handwerklich repariert werden, der Schutz der restlichen Leitung ist aber z.Zt. nicht möglich. Ist erst einmal ein Schaden aufgetreten, und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Schadens in einer Rohrleitung liegt bei 24%, dann steigt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten weiterer Schäden mit jedem Schadensfall.

Dies bedeutet also, dass vorgeschädigte Rohrleitungen auch versagen werden, es ist nur eine Frage der Zeit. Geeignete Sanierungsverfahren fehlen aber und daher müssen Rohrleitungssysteme häufig komplett ausgetauscht werden. Eine nachhaltige und ressourcenschonende Sanierung der Rohrleitungssysteme hat ein hohes Potenzial den Verbrauch von Rohstoffen zu reduzieren und auch den Eintrag von Metallen in das Trinkwasser zu minimieren. Es gibt ganze Wasserversorgungsgebiete, die sich dadurch auszeichnen, dass eine Vielzahl von Schäden auftreten, die alle mit einem Rohrinnsanierungsverfahren instandgesetzt werden könnten [2].

Es wird geschätzt, dass ca. 1/3 der Schadenssumme eingespart werden könnte, also ca. 300 Mio. €/a. Die Schonung der Ressource Kupfer ist ein wichtiger Bestandteil der Reduzierung des Kupferverbrauchs. Die weltweiten Vorräte an Kupfer werden mit 480 Mio. Tonnen abgeschätzt, der Verbrauch ist relativ hoch, so wurden 2006 15 Mio. Tonnen gefördert [3]. Die für die primäre Kupferherstellung notwendigen CO₂-Äquivalente betragen 12,30, die für die sekundäre Kupferherstellung (5% Cu-Input) 53,75. Der Verbrauch von Energie für die Gewinnung von 1 kg Kupfer aus sekundären Rohstoffen lässt sich wie folgt spezifizieren:

Kohle, Koks 1,23E-02 kg
Erdgas 2,07E-01 kg
Diesel 3,32E-02 kg
Heizöl 2,13E+00 kg
Strom in kWh 5,84E+00

Dies bedeutet, dass eine Sanierung geschädigter Rohrleitungen im Vergleich zu einer neuen Rohrinstallation einen erheblichen Effekt für die Ressourcenschonung darstellt. Bezogen auf die oben angegebenen Schadensfälle ergibt sich damit eine erhebliche Reduktion der Umweltbelastung durch die Vermeidung der Herstellung neuer Rohre. Damit werden nicht nur die Umweltbelastungen durch das Aufstemmen der Wände und dem Verlegen neuer Rohrleitungen vermieden, sondern auch Energie und Ressourcen geschont. Die Auskleidung der Rohre mit einem inerten Werkstoff reduziert überdies den Eintrag von Kupfer in die Klärwerke.

In den bayrischen Klärwerken [4] beträgt der Kupfereintrag ca. 300 mg/kg mT (1997), welcher über die Verwendung des Klärschlammes als Dünger wieder in den

Nahrungskreislauf eingeschleust wird. Auch hier ergibt sich eine deutliche Reduktion der Umweltbelastung durch die Rohrinneisanierung.

In einer Studie des DVGWs wurden von 225 angefragten Mitgliedsunternehmen des DVGWs 55 Wasserversorgungsgebiete identifiziert, in denen Kupferlochkorrosion auftritt. Dieser relativ hohe Anteil an Wasserversorgungsgebieten in Deutschland zeigt das hohe Potential der Rohrinneisanierung, da, regional zwar unterschiedlich, bis zu 80 % der Rohrinstallationen noch aus Kupfer bestehen [5]. Weitere Werkstoffe, die in Trinkwasser Schäden zeigen, sind verzinkter Stahl und nichtrostender Stahl. Während es am verzinkten Stahl zur Auflösung der Zinkschicht kommt und nachfolgend zu einer Korrosion des Stahls mit dem Auftreten der Braunfärbung des Trinkwassers, kommt es am nichtrostenden Stahl zu Lochkorrosion.

In beiden Fällen muss die Rohrleitung ersetzt werden, da eine Sanierung bisher nicht möglich ist. Das neuartige Sanierungsverfahren sollte aber alle Werkstoffe abdecken. Wenn man bedenkt, dass alle Rohrsanierungen mit baulichen Maßnahmen einhergehen, gibt es ein großes Potential an CO₂-Einsparungen, da keine Baustoffe, wie z. B. Zement, eingesetzt werden müssen. Pro Tonne Zement werden 0,56 Tonnen CO₂ freigesetzt [6]. Eine genaue Abschätzung der eingesparten Tonnen Zement ist schwer möglich, das Potential der Umweltentlastung ist aber erheblich. Ein weiterer Aspekt bei der baulichen Sanierung der Rohrleitung ist der Verzicht auf das Öffnen von Wänden und Rohrschächten und damit die Vermeidung der Freisetzung von Asbest. Asbest ist zwischen 1930 und 1993 im Hausbau verwendet worden und nahezu zu 100 % in Häusern aus diesem Baujahr zu finden [7]. Solange Asbest in den Baustoffen gebunden ist, ist dieser unkritisch. Erst durch die Freisetzung bei Baumaßnahmen entsteht eine Umweltgefahr.

4 Hauptteil
4.1 Experimentelles
4.1.1 Elektrochemische Messungen

Stromdichte-Potential-Messungen iU -Kurven, Potentiostatische Halteversuche PTH und Elektrochemische Impedanzmessungen EIS wurden durchgeführt. Abb. 1 zeigt den Versuchsaufbau zur Messung der elektrochemischen Messungen. In der Impedanzspektroskopie führt das Aufbringen einer Wechselspannung zu einer phasenverschobenen Stromantwort. Die Darstellung des Wechselstromwiderstandes und der Phasenverschiebung in Abhängigkeit der Frequenz zeigt das Bode-Diagramm. Abb. 2 zeigt weiterhin das Ersatzschaltbild für die Auswertung der Impedanzmessungen, welches als Modell für eine Beschichtung mit Poren verwendet wird. Zur Bestimmung der Beschichtungswerte dienen die elektrischen Bauteile. Tabelle 1 beinhaltet die Zusammensetzung des 3er-Elektrolyten, ein künstliches oder synthetisches Trinkwasser, zur Simulation von Trinkwasser. Weitere Versuchsbedingungen sind stichpunktartig aufgeführt.



Abb. 1: Versuchsaufbau zur Messung der iU -Kurven und Potentiostatischen Halteversuche, rechts: Detailaufnahme Messzelle

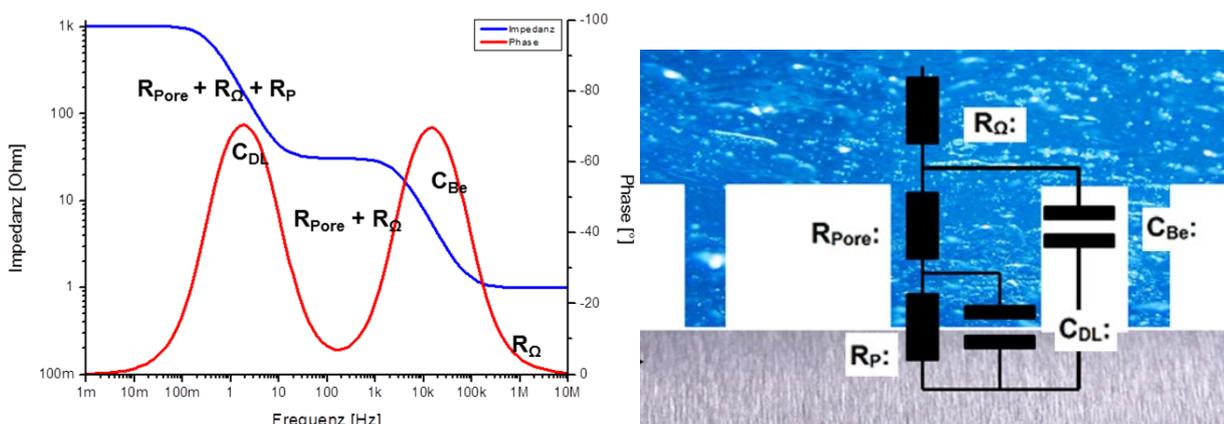


Abb. 2: Bode-Diagramm zur Interpretation einer porigen Beschichtung (links), Ersatzschaltbild (rechts) dargestellt an einer porigen Beschichtung

Tabelle 1: Zusammensetzung des 3er-Elektrolyten

Chemikalie	Menge in mg/L
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	358,3
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	95,5
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34,6
NaHCO_3	42

Inhibitor: Mischung aus Ortho- und Polyphosphat, in verschiedenen Konzentrationen und Beschichtungszeiten, Silikat aus Kaliumwasserglas als Inhibitor in eine Lösung für 5 min getaucht und im Anschluss mit Druckluft getrocknet. Das Kaliumwasserglas liegt als Betolin K28 vor, welches lediglich vor der Anwendung nur 1:5 mit VE-Wasser verdünnt werden muss.

Messbereich Polarisation: Startpunkt vom in kathodischer Richtung -300 mV und in anodischer bis +300 mV nach 1 h Auslagerung im Elektrolyten bei U_{FKorr}

Arbeitselektrode AE: Kupfer, verzinkter Stahl und Stahl S355 (St 52)

Gegenelektrode GE: Platindraht

Bezugselektrode BE: Ag/AgCl/Cl⁻ (gesättigt, 208 mV_H)

Vorschubgeschwindigkeit v: 60 mV/h bzw. 0,016 mV/s

Versuchsbedingungen: Raumtemperatur RT mit Luft belüftet

Messbereich Impedanz: 100 kHz bis 10 mHz

4.1.2 ΔT-Test

Der ΔT-Test wurde von der Arbeitsgemeinschaft Korrosion e.V. (AGK) entwickelt und 1987 im AGK-Arbeitsblatt B1 veröffentlicht. Er dient der Überprüfung der Adhäsionsfestigkeit von beschichteten Systemen. Durch die im Temperaturgefälle von 42° auf 37° herbeigeführte Kondensation von Wasser zwischen Metall und Beschichtung wird die Festigkeit der Haftung extrem beansprucht (Abb. 3). Die Auswertung erfolgt nach 14 Tagen durch einen Gitterschnitt im getrockneten Zustand (DIN-ISO 2409) und durch Ermittlung der Anzahl der Blasen (DIN 53 209).

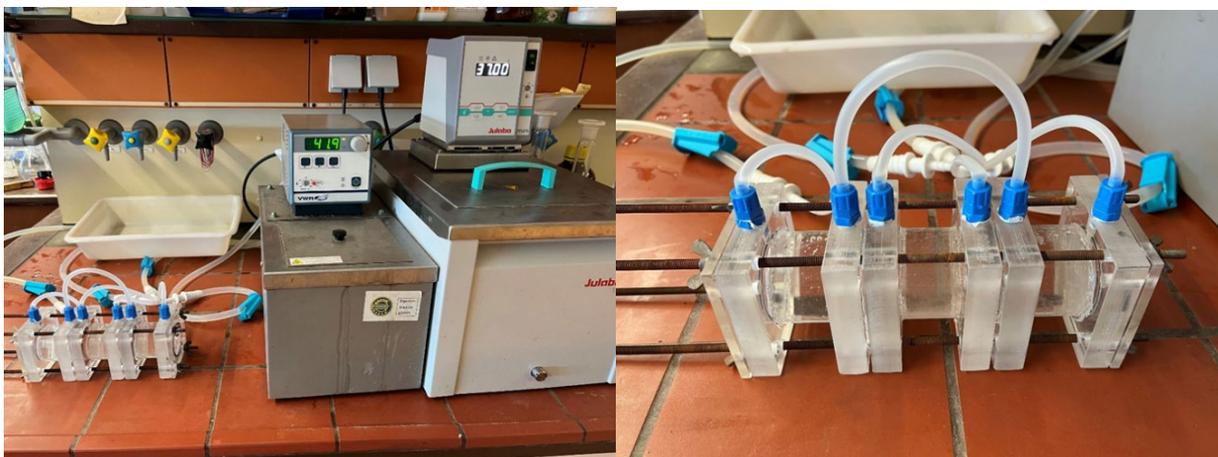


Abb. 3: Versuchsaufbau (rechts) und Messzelle im Detail (links)

4.1.3 Auslagerungsversuche

Abb. 4 zeigt den Versuchsaufbau für Auslagerungen nach DIN EN ISO 8044, 9223 bis 9226 in Warm- und Kaltwasser und im trinkwasserzugelassenen Desinfektionsmittel. Die Desinfektion in der Trinkwasser-Installation ist im DVGW-Arbeitsblatt W291 (A) und W 551-3 beschrieben (vormals DVGW W 557 (A)). Die Auslagerung von Cu-Proben beschichtet mit DXWB 100 und CL 1068 (mit Faden) mit Anritz (große Proben) und ohne Anritz (kleine Proben) in Iserlohner TW ohne Chlor als Referenz und in 50 mg/L und 0,5 mg/L freiem Chlor in Iserlohner TW. Weiterhin eine Auslagerung in Iserlohner TW nach 12 h Stoßchlorierung (50 mg/L freiem Chlor) für eine Auslagerungszeit von 6 Wochen bei Raumtemperatur. Tägliche erfolgte die Überprüfung des freien Chlorgehaltes über einen Schnelltest und ggf. Ergänzung mit Natriumhypochlorid falls erforderlich. Die Probennahme erfolgte jede Woche bzw. nach optischer Veränderung der Proben. Die Kontrolle der Haftung am Ende der Auslagerung erfolgte über den Gitterschnitttest.



Abb. 4: Versuchsaufbau für Auslagerungen in Warm-, Kaltwasser und im trinkwasserzugelassenen Desinfektionsmittel (links), Halterung und Kennzeichnung der verschiedenen Beschichtungen mit Parafilmfaden (rechts)

4.1.4 Auffangen der Reaktionsprodukte, Ammoniaknachweis

Bei der Vernetzung der Polysilazane entsteht Ammoniak. Dieses soll durch Adsorption im Wasser gereinigt werden. Dieser Prozess wird ebenfalls im Labor simuliert. Dazu wird ein beschichtetes Blech nach unterschiedlicher Trocknungszeit außerhalb der Box in eine Kammer mit Druckluft gebracht (Abb. 5). Der Druckluftstrom wird so gering wie möglich eingestellt und soll den beim Aushärten entstehenden Ammoniak in eine Waschflasche überführen. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ Das würde zu einer pH-Wert Erhöhung führen. Mit Hilfe einer pH-Messung in der Waschflasche wurde dies für 24 h überprüft.

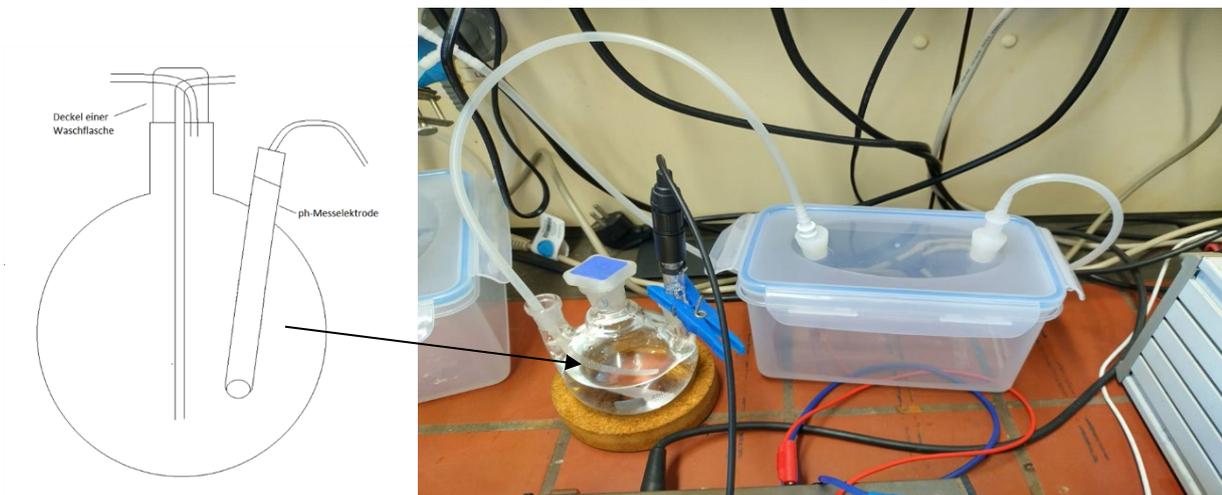


Abb. 5: Versuchsaufbau zum Ammoniaknachweis durch eine pH-Messung in der Waschflasche

4.2 Ergebnisse

4.2.1 Reinigung der Innenoberfläche

Die visuelle Untersuchung der geschädigten und gestrahlten Rohrhalbschalen der Rohrinnensanierer zeigte deutlich noch Reste von Korrosionsprodukten auf der Oberfläche. Dies machte noch einmal deutlich, dass ein weiterer Beizschritt vor der Konditionierung erforderlich ist (Abb. 6).

Eine Strahlanlage wurde im Labor für Korrosionsschutztechnik aufgebaut und die Probenoberfläche von Kupfer, Zink und Stahl damit vorbereitet. Referenzbilder von gestrahlten Oberflächen zeigen unter dem REM bei allen drei Werkstoffen eine wellige, mit Löchern durchzogene Struktur.

In der Vorbehandlung hat sich gezeigt, dass das Druckluftstrahlen mit Korund, die Oberfläche von Kupfer verändert, dazu zählt eine dunklere Oberfläche, sowie im Material steckende Splitter. Im Vergleich dazu eignet sich das Strahlen mit Glasperlen besser für einen kontrollierbaren Prozess, da bei Massenverlusten nicht damit gerechnet werden muss, dass durch das sich festsetzende Korund der Abtrag verfälscht wird und somit die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse besser gewährleistet werden kann.

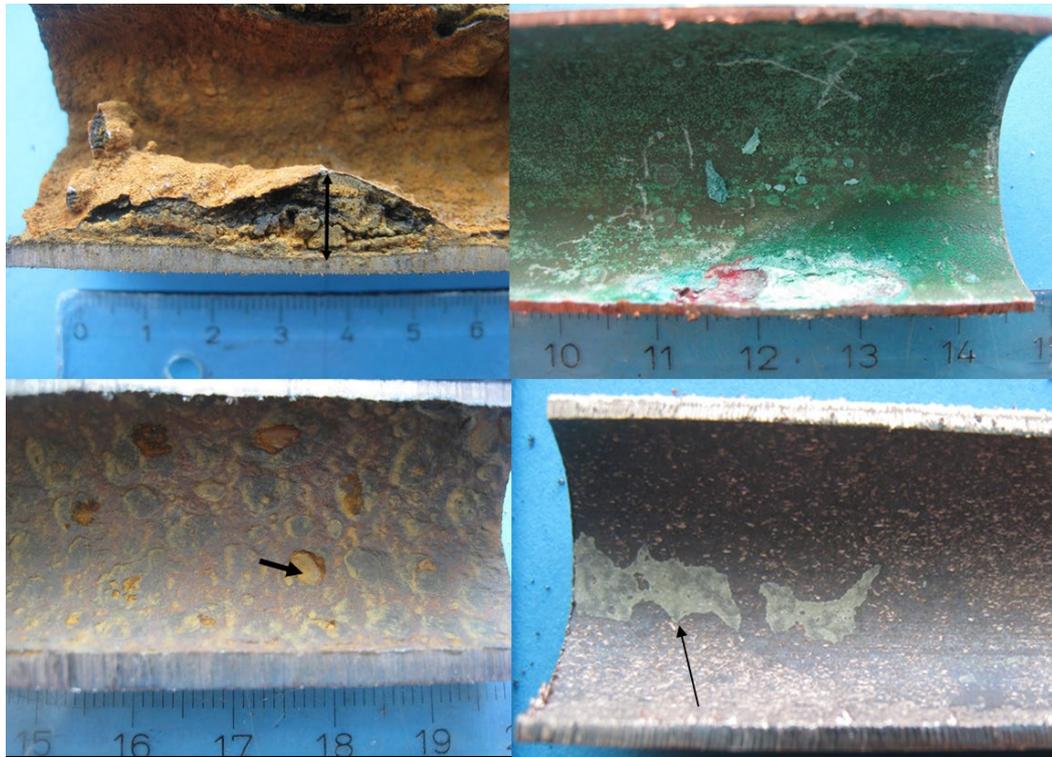


Abb. 6: Geschädigte (oben) und gestrahlte (unten) Rohrhalbschalen aus Stahl (links) und Kupfer (rechts) der Rohrrinnensanierer

4.2.1.1 Auslagerungsversuche von Kupfer in Trinkwasser bei Raumtemperatur

Nach vierwöchiger Auslagerung in synthetischem Trinkwasser bei 25°C zeigen fast alle untersuchten Oberflächenmodifikationen eine fast vollständige Deckschichtbildung. Die Kupferkonzentration wurde mit dem Flammen-AAS bestimmt und in eine Abtragungsgeschwindigkeit umgerechnet. Am Ende der Auslagerung weisen alle Oberflächenmodifikationen gleiche Abtragungsgeschwindigkeiten auf.

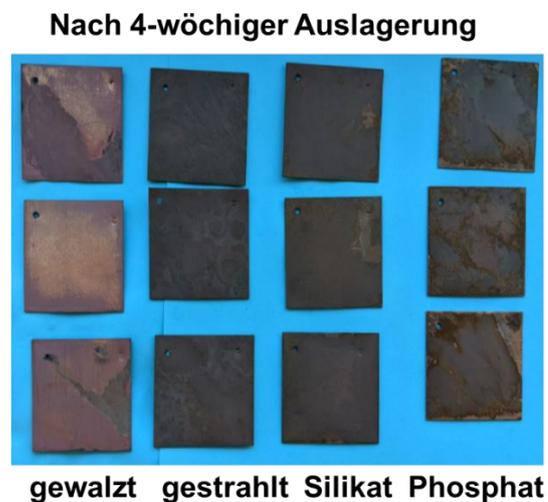
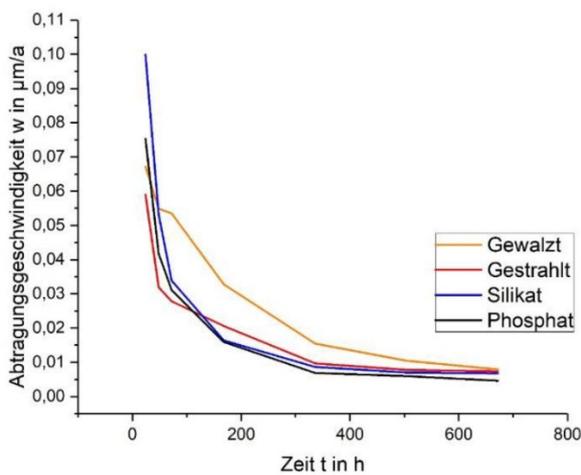


Abb. 7: Vergleich der Abtragungsgeschwindigkeit verschiedener Oberflächenmodifikationen von Kupfer in der Trinkwasserauslagerung nach 4 Wochen Auslagerung

4.2.1.2 Beizversuche

4.2.1.2.1 Verzinkter Stahl und Stahl

Abb. 8 zeigt die Abtragungsgeschwindigkeit, bestimmt aus den Massenverlusten, in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in Zitronensäure an gestrahlten Blechen.

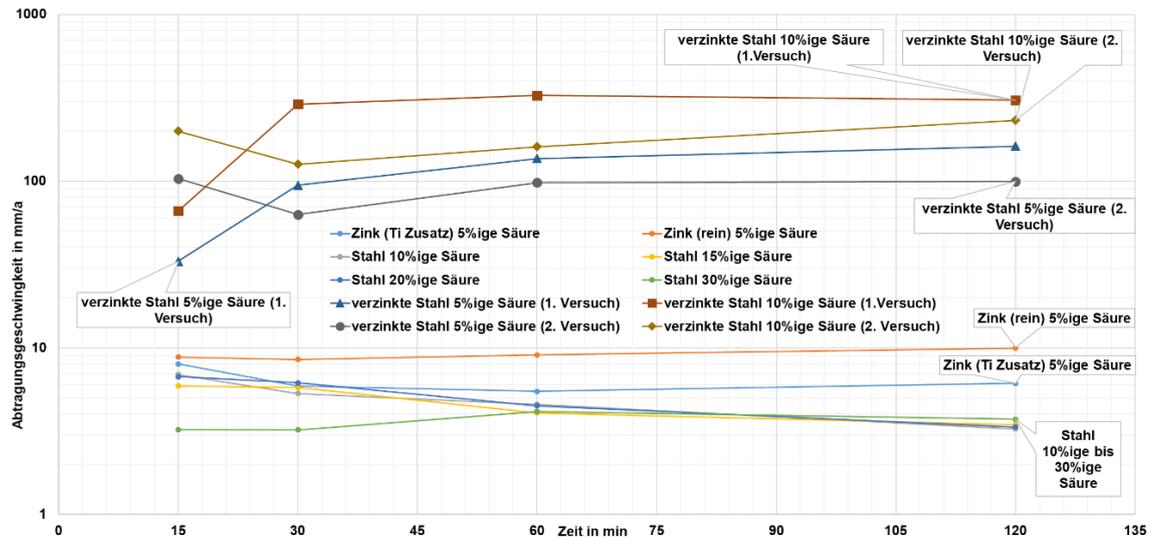


Abb. 8: Abtragungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in verschiedenen Zitronensäurekonzentrationen an gestrahlten Blechen

Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Abtragungsgeschwindigkeit bei Stahl und Zink in Zitronensäure gegenüber der Abtragungsgeschwindigkeit der Verzinkung von verzinktem Stahl vernachlässigbar ist. Beim verzinkten Stahl findet unter einer Schwarzfärbung ein teilweiser vollständiger Abtrag der Eisen-Zink-Legierungsphase bzw. der Verzinkung statt. Somit können bei einer Oberflächenreinigung im Rahmen einer Sanierungsmaßnahme mit Zitronensäure bevorzugt Verzinkungsreste an Rohre entfernt werden, ohne den Stahluntergrund des Rohres dabei einen übermäßigen Angriff durch die Zitronensäure auszusetzen.

Bei der Anwendung der Zitronensäure auf benutzten und gestrahlte Rohrproben mit Korrosionsschichten zeigte sich jedoch, dass die Zitronensäure bei dicken und gleichmäßigen Korrosionsschichten nicht in der Lage ist die Korrosionsschicht vollständig abzutragen unabhängig vom Rohrtyp. Dünne und feine Korrosionsschichten werden dagegen vollständig entfernt. Die vollständig gereinigte Oberfläche, wie auch die nicht entfernten Korrosionsschichten sind jedoch nach dem Beizen frei von Verzinkungen. Die Zitronensäure eignet sich jedoch dafür Verzinkungen bzw. Verzinkungsreste an Rohre abzutragen ohne den Stahl als Untergrundmetall einen übermäßigen Angriff auszusetzen.

4.2.1.2.2 Kupfer

Abb. 9 zeigt den Vergleich der Beizversuche zwischen Phosphor- und Zitronensäure an Kupferplatten und den Vergleich von vorbehandelten Kupferplatten zu unbehandelten oxidierten Trinkwasserrohren in 15%iger Zitronensäure (rechts). Dazu wurden die ermittelten Massenverluste in Abtragungsraten umgerechnet.

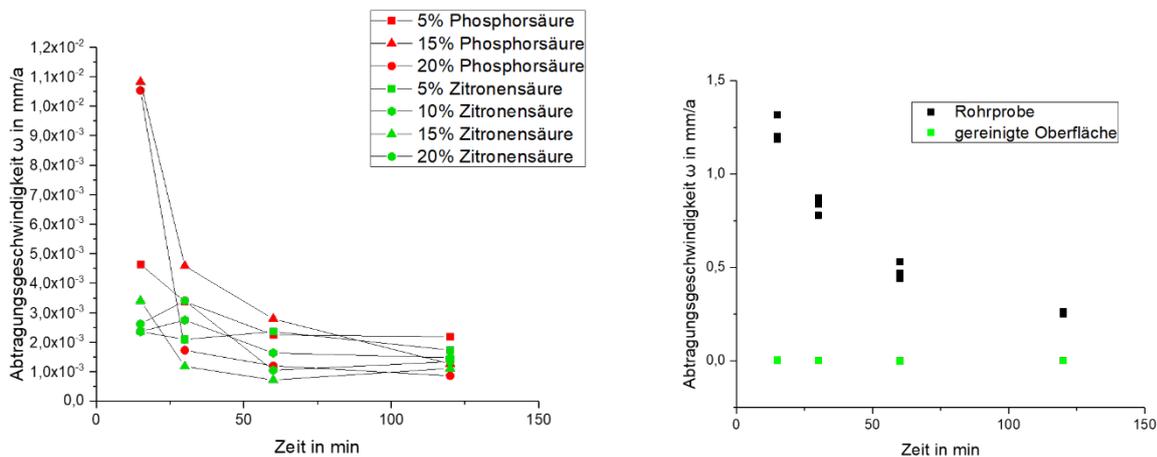


Abb. 9: Vergleich der Abtragungsgeschwindigkeiten ermittelt aus Beizversuchen zwischen Phosphor- und Zitronensäure an Kupferplatten (links), Vergleich von vorbehandelten Kupferplatten zu unbehandelten oxidierten Trinkwasserrohren in 15%iger Zitronensäure (rechts)

Nach einer Beizzeit von 2 h weisen die verschiedenen Säuren ähnliche Abtragungsraten auf. Der Kupferabtrag ist in den verwendeten Säuren innerhalb der Beizzeit vernachlässigbar gering ($\mu\text{m/a}$ im Vergleich zu mm/a). Zitronensäure entfernt die Korrosionsprodukte schon nach kurzer Zeit (2 h) sichtbar. Bei Kupfer kann bei der Verwendung einer Zitronensäure auf die Zugabe eines Inhibitors verzichtet werden.

4.2.1.2.3 Nichtrostender Stahl

Bei dem nichtrostenden Stahl sind die Abtragungsgeschwindigkeiten zu Beginn des Beizvorgangs hoch. Auch hier wird zunächst der aufgebrauchte Kalk entfernt. Die Abtragungsgeschwindigkeiten sinken zum Ende des Beizvorgangs weiter ab. Nach 180 h liegen die Abtragungsgeschwindigkeiten bei fast allen verwendeten Säuren unter $100 \mu\text{m/a}$.

- Zitronensäure und Phosphorsäure konnten als geeignete Beize für nichtrostenden Stahl verifiziert werden
- keine Verwendung eines Inhibitors notwendig

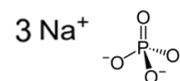
4.2.2 Vorbereitung der Rohrinneoberfläche

4.2.2.1 Konditionierung der Oberflächen Zink, Stahl und Kupfer

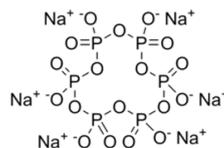
Konditionierung aller Oberflächen ist mit einem Phosphatgemisch und Silikat als Inhibitor erfolgt. Indigokarmin wurde getestet.

- Inhibitorzusammensetzung aus 30 % Ortho-Phosphat und 70 % Polyphosphat:

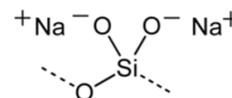
Natriumphosphat-Dodecahydrat $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
 $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$



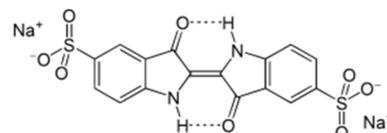
Natriumhexametaphosphat $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$
 $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (Handelsname Calgon,
 Grahamsches Salz)
 (Inhibitor für Stahl)



- Kaliumwasserglas liegt als Betolin K28 vor, welches lediglich vor der Anwendung nur 1:5 mit VE-Wasser verdünnt wurde



- Indigokarmin (Lebensmittelfarbstoff)



4.2.2.2 Kontaktwinkelmessungen

Kontaktwinkelmessungen konnten die Adsorption der Inhibitoren nachweisen und zeigen die Polarität der Oberfläche für die Lackanbindung mit verschiedenen Oberflächenbehandlungen. Die Inhibitoren Phosphat und Silikat führen zu einer Reduzierung des Kontaktwinkels und damit deutlich hydrophileren Oberflächen. Abb. 10 zeigt die Kontaktwinkelmessungen auf verzinktem Stahl, Stahl und Kupfer mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen.

Die Kontaktwinkel der Beschichtungen CL 1068 und Durazane auf Kupfer und Stahl liegen bei 82° bis 96° .

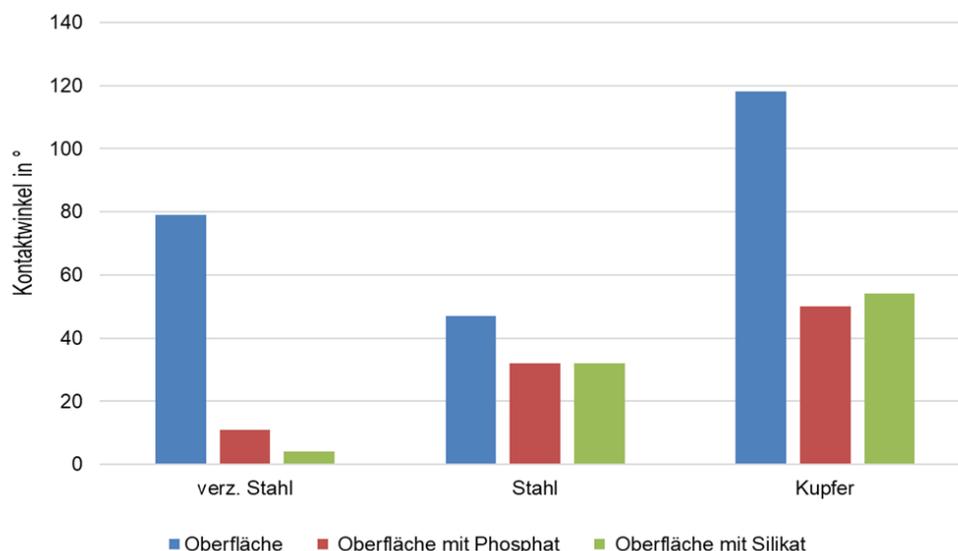


Abb. 10: Kontaktwinkelmessungen auf verz. Stahl, Stahl und Kupfer mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen

4.2.2.3 Elektrochemische Untersuchungen

Abb. 11 zeigt die Stromdichte-Potentialkurven von verzinktem Stahl mit den Inhibitoren Phosphat (linke Abb.) und Silikat (rechte Abb.). Phosphatgemisch (rote Kurven) wirkt als anodischer Inhibitor, d. h. Verschiebung des freien Korrosionspotentials in positive anodische Richtung und damit eine Hemmung der anodischen Teilstromdichte-Kurve. Silikatinhibition bewirkt ebenfalls eine Verschiebung in anodische Richtung. Abb. 12 zeigt die Stromdichte-Potentialkurven von Stahl mit Phosphat (linke Abb.) und einem Potentiostatischen Halteversuch (rechte Abb.) beim gekennzeichneten Potential aus der iU-Messung.

Abb. 13 zeigt die Stromdichte-Potentialkurven von verzinktem Stahl mit dem Inhibitor Silikat. Die Inhibition bewirkt eine Verschiebung in anodische Richtung. Inhibierende Wirkung von Silikat als Inhibitor zeigt sich durch die Verschiebung des Freien Korrosionspotentials in positive Richtung, eine deutliche Änderung in der Korrosionsstromdichte ist nicht zu sehen (Tabelle 2).

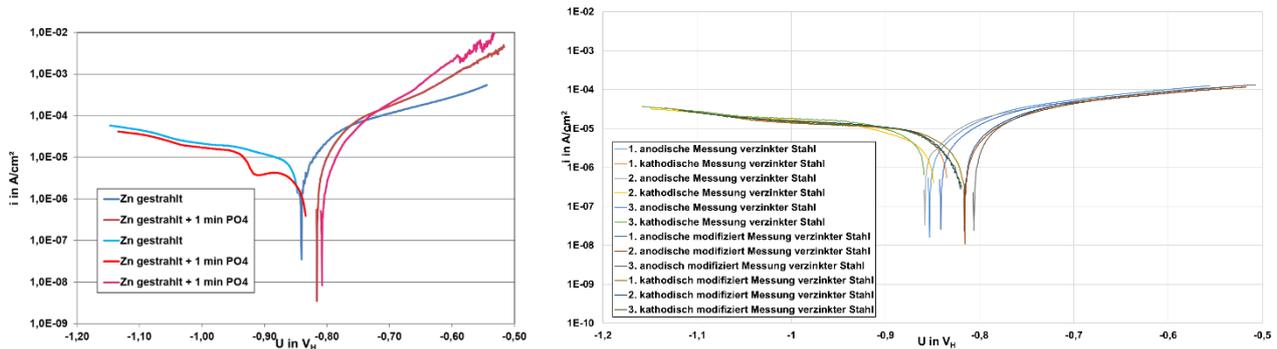


Abb. 11: iU-Messungen von verzinktem Stahl nach 1 h Auslagerung, OB gestrahlt, entfettet, Phosphat-Gemisch (10^{-2} M) 1 min beschichtet (links), Silikat (rechts), 3er-Elektrolyt, $v = 0,016$ mV/s

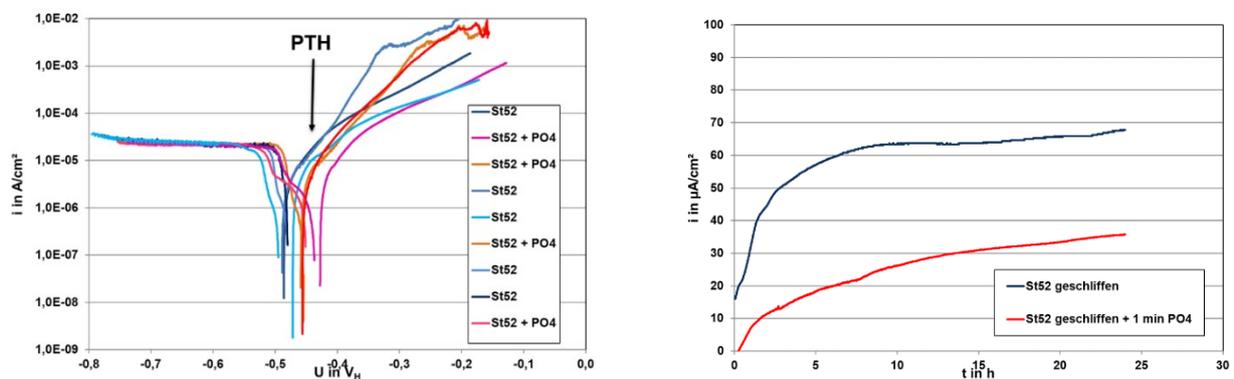


Abb. 12: iU-Messungen von Stahl nach 1 h Auslagerung, OB 600er-geschliffen, PO_4 -Gemisch (10^{-2} M) 1 min beschichtet ohne Trocknung, 3er-Elektrolyt, $v = 0,016$ mV/s, links, Potentiostatischer Halteversuch beim gekennzeichneten Potential aus iU-Messung (rechts)

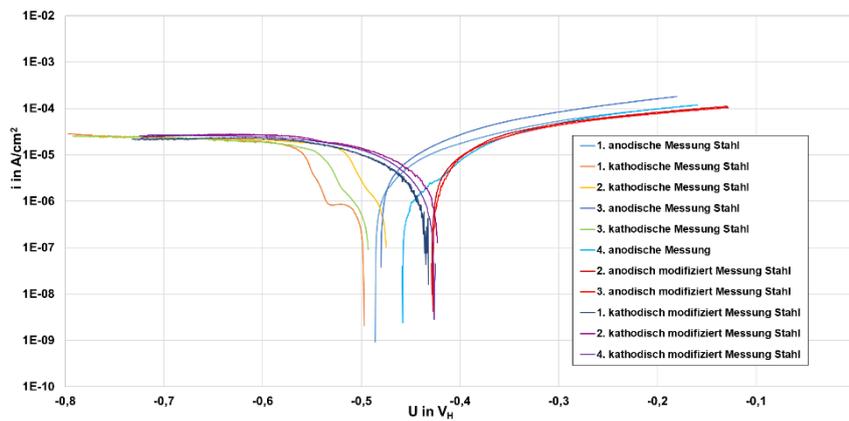


Abb. 13: iU-Messungen von Stahl mit Silikatinhibitor im 3er-Elektrolyten

Tabelle 2: Korrosionsstromdichten und Freie Korrosionspotentiale von verzinktem Stahl und Stahl mit und ohne Silikatinhibition

Werkstoff	Korrosionsstromdichte unmodifiziert/ Freies Korrosionspotential	Korrosionsstromdichte modifiziert mit Silikat/ Freies Korrosionspotential
Stahl	$2,44 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ / -0,49 V _H	$2,48 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ / -0,42 V _H
verzinkter Stahl	$1,74 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ / -0,86 V _H	$1,31 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ / -0,81 V _H

Abb. 14 und Abb. 15 zeigen die Stromdichte-Potentialkurven von Kupfer mit den verschiedenen untersuchten Inhibitoren. Die Inhibition bewirkt eine Verschiebung in anodische Richtung.

Tabelle 3 beinhaltet die ausgewerteten Korrosionsstromdichten und Freie Korrosionspotentiale von Kupfer mit Phosphat und Silikatinhibitor. Inhibierende Wirkung von Silikat als Inhibitor zeigt sich durch die Verschiebung des Freien Korrosionspotentials in positive Richtung, eine deutliche Änderung in der Korrosionsstromdichte ist durch die Inhibitoren nicht zu sehen. Ihre inhibierende Wirkung ist nicht so stark wie bei professionellen Inhibitoren, aber sie sind zugelassen für Trinkwasser und der Inhibitionseffekt sollte erst unter der Beschichtung zum Tragen kommen.

Beschichtungszeitreihen mit Phosphatgemisch ergaben positive Effekte für Zeiten von 1 bis 30 min für alle Substrate. Konzentrationsreihen ergaben für Stahl einen Bereich von 10^{-2} M bis 10^{-4} M.

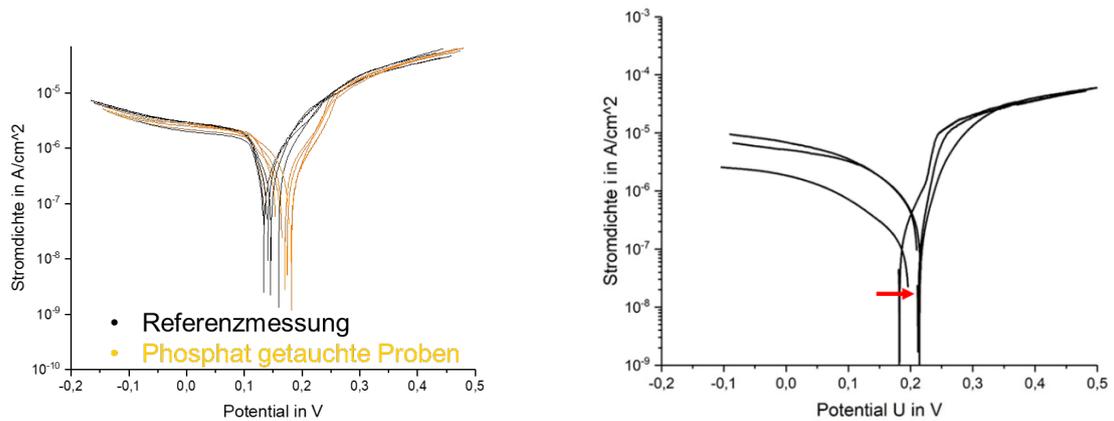


Abb. 14: iU-Kurven von Kupfer, links in 5 min Phosphat-Lösung, rechts in Silikat-Lösung getaucht, in belüfteten synthetischem Trinkwasser bei Raumtemperatur und einer Vorschubgeschwindigkeit $v= 0,01667 \text{ mV/s}$

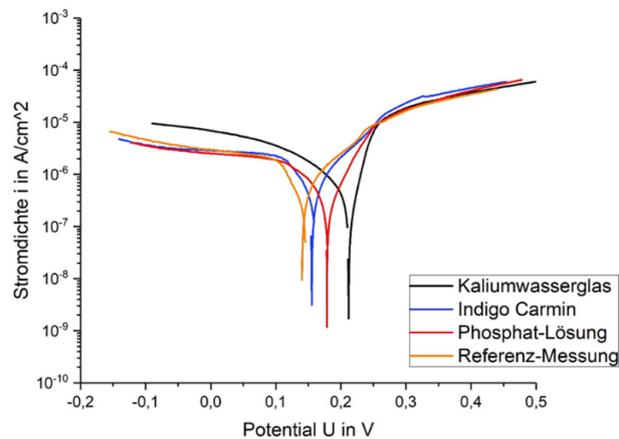


Abb. 15: iU-Kurven von Cu in Inhibitor-Lösungen eingetaucht in belüftetem synthetischem Trinkwasser bei RT und einer $v= 0,01667 \text{ mV/s}$

Tabelle 3: Korrosionsstromdichten und Freie Korrosionspotentiale von Kupfer

Werkstoff Kupfer	Korrosionsstromdichte i_{Corr} in $[\text{A}/\text{cm}^2]$	Freies Korrosionspotential U_{FKorr} in $[\text{V}_\text{H}]$
Referenz	1,46E-7	0,133
	1,98E-7	0,15974
	2,21E-7	0,1409
Phosphat	3,54E-7	0,17051
	2,78E-7	0,17443
	2,27E-7	0,18116
Silikat	1,737E-7	0,18474
	1,47E-7	0,21341
	7,516E-8	0,21428

4.2.2.4 Beurteilung der Oberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie

Abb. 16 zeigt exemplarisch für die verschiedenen Oberflächen die REM/EDX-Untersuchungen für den Nachweis vom Inhibitor Phosphat auf der gestrahlten verzinkten Stahloberfläche. Beurteilung der Oberfläche mittels REM/EDX zeigte, dass der Inhibitor Phosphat auf allen Substraten nachgewiesen wurde. Es zeigt sich eine gleichmäßige Verteilung des Phosphats auf der Oberfläche. Für verzinkten Stahl und Stahl wurde der Inhibitor auch nach der Polarisierung noch auf der Oberfläche nachgewiesen. Die Anbindung des Phosphatinhibitors war erfolgreich.

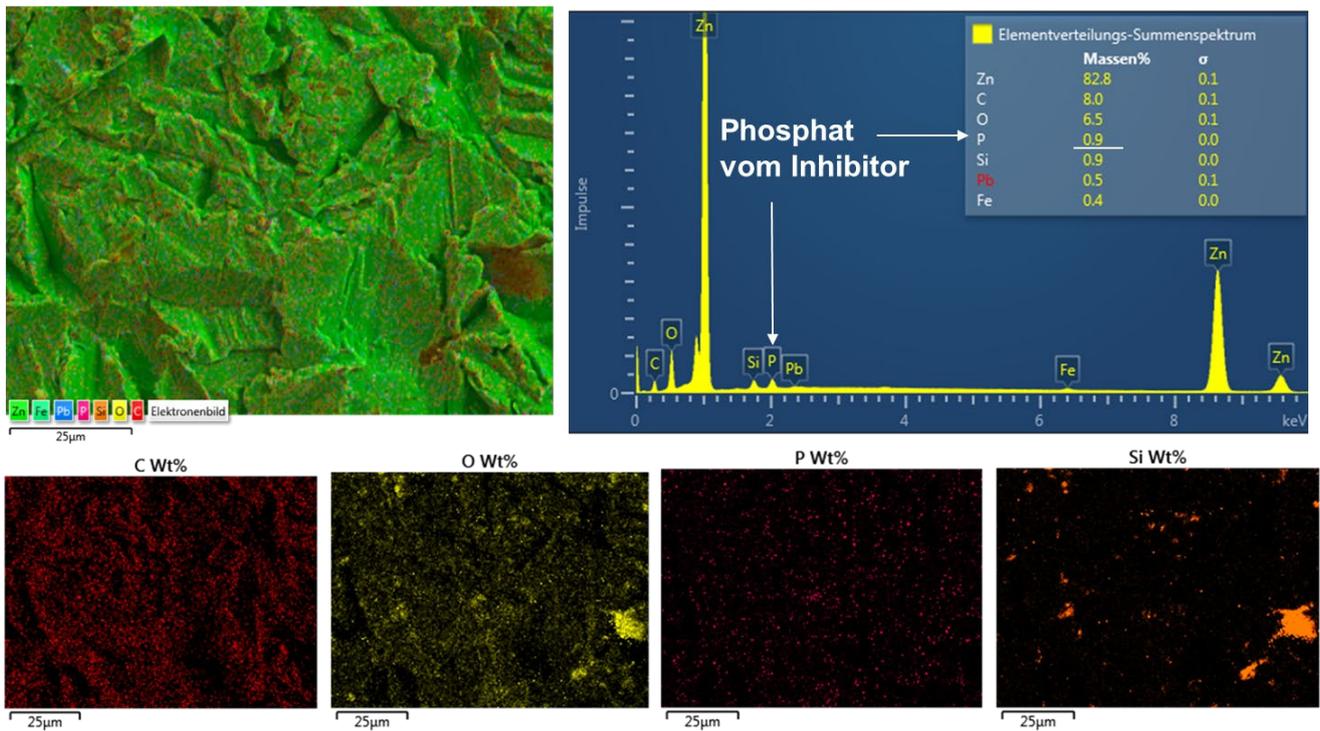


Abb. 16: REM/EDX-Untersuchungen für den Nachweis vom Inhibitor Phosphat auf der gestrahlten verzinkten Stahloberfläche

4.2.3 Beschichtungssysteme

Nach umfangreichen Recherchen verfügbarer Polysilazan-basierter Bindemittel und Si-Hybrid Bindemittel und entsprechenden Voruntersuchungen in Bezug auf deren Eignung für die angedachte Anwendung konnte das Produkt Durazane und darauf basierende Beschichtungssysteme als aussichtsreichste Kandidaten identifiziert werden. In den weiteren durchgeführten Versuchen zur Anwendung wurde dieses Produkt auch in purer Form als Referenz mituntersucht.

Zur optimalen Anpassung der Ausgangsmaterialien an die Erfordernisse des Vorhabens wurden diverse geeignete Lösemittel sowie Additive zur Veränderung der Oberflächeneigenschaften der Schicht, der Trocknungsbeschleunigung und Haftungsverbesserung recherchiert. Mit diesen wurden Rezepturen mit Ziel auf optimale Verarbeitungseigenschaften und Schichtqualität entwickelt und geprüft. Hierbei hat CL1068 die für die Anwendung besten Eigenschaften gezeigt. Einzig die Haftung auf Kunststoffoberflächen war hier nicht gegeben, welche für das Projekt allerdings nicht von Belang ist.

Es stellte sich heraus, dass nur maximale Schichtdicken von 10 – 15 µm erzielt werden können. Grundsätzlich sind höhere Schichtstärken vorteilhaft, um Oberflächenrauheiten, die in den relevanten Substraten schon vorhanden sind, oder durch die Vorbehandlung entstehen sowie Übergänge von Leitungen sicherer abzudecken.

Um eine höhere Schichtdicke zu erreichen, wurden diverse Rezepturanpassungen zur Erhöhung der Viskosität untersucht, wie etwa die Zugabe von gelösten, modifizierten Polyestern. Im Ergebnis (DXWB100) konnte die möglichen Schichtdicken auf bis zu 20 µm gesteigert werden, gleichzeitig wurde das Standvermögen verbessert und eine beschleunigte Aushärtung (15 bis 30 min) erreicht. Die Verarbeitung des Materials wurde durch die Modifikationen nicht negativ beeinflusst und die mögliche Verarbeitungszeit lag weiterhin bei 60 bis 120 min.

Zur weiteren Erhöhung der maximalen Schichtdicke wurden Versuchsreihen zur Konzentrationserhöhung des modifizierten Polyesters und entsprechende Anpassungen der Additive zur Trocknungsbeschleunigung durchgeführt. In allen Versuchen hat sich jedoch gezeigt, dass auch wenn ein höherer Schichtaufbau möglich war, bei Schichtdicken von 20 µm und höher auch nach Wochen keine vollständige Durchhärtung der Schicht erfolgt, da die Oberfläche der Schicht hier immer zu schnell aushärtet und so die Härtung der tieferliegenden Materialschichten unterbindet. Diese Bereiche blieben auch nach ohnehin inakzeptablen Trocknungszeiten weich und konnten keine langlebig stabile Schicht erzeugen.

4.2.3.1 Applikation auf Probenblechen

Eine Einfachbeschichtung zeigte nur geringe Schichtdicken von 1-3 µm. Erste Messungen zeigen auf Stahl unmodifiziert 4-5 µm Schichtdicke modifiziert 1-3 µm mit CL 1068. Eine Mehrfachbeschichtung der Beschichtung Polysilazan Clear ist im Vergleich zur CL 1068 nicht möglich. Durch eine Anpassung der Rezeptur ist das Mehrfachbeschichten möglich und es können höhere Schichtdicken erzielt werden. Bei der CL 1068 war eine Mehrfachbeschichten durch Rakeln möglich. Abb. 17 zeigt die Schichtdicken von der Beschichtung CL 1068 nach der Zeit. Durch Spritzen können Schichtdicken bis zu 20 µm erzielt werden.

Es gibt eine wesentliche Änderung der Schichtdicke während der Aushärtung bei Raumtemperatur. Tabelle 4 beinhaltet die Ergebnisse der Härteprüfung der Beschichtung CL 1068. Die Härte der Beschichtung CL 1068 liegt bei 51 bis 54 HV 0,01. Kupfer ist weicher als Stahl. Probleme ergaben sich beim Spritzen durch sich anlagernden Staub und einer zu geringe Düsenweite vom Airbrush. Unterschiedliche Spritzapplikationen brachten Qualitätsunterschiede. Weiterhin wiesen die Beschichtungen unterschiedliche Viskosität zwischen CL 1068 und Polysilazan Clear auf. Ein Mehrfachbeschichten per Spritzen mit CL 1068 hat nicht funktioniert, da sich die einzelnen Schichten sich lösen.

Eine Probenreihe mit höheren Schichtdicken 10-15 µm appliziert im Spritzverfahren wurde von W&B für weitere Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Die Bleche wurden von der Fa. Warnecke & Böhm mittels Spritzapplikation beschichtet und bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen getrocknet, die sich daraus ergebenden Schichtdicken lassen sich in der Tabelle 5 entnehmen.

Weiterhin wurden Applikationsversuche mit Aushärtung unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Der Sauerstoff soll zu einer schnelleren Aushärtung und einer höheren Härte der Beschichtung führen. Dies konnte zunächst nicht bestätigt werden.

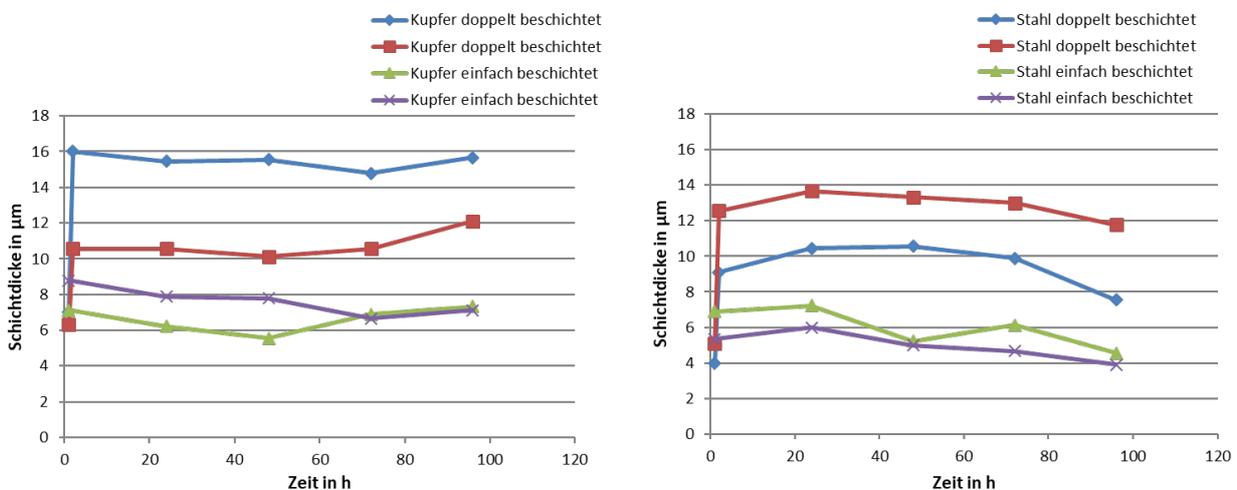


Abb. 17: Kupferbleche (links) und Stahlbleche (rechts) beschichtet per Rakeln im Labor für Korrosionsschutztechnik

Tabelle 4: Messwerte Härteprüfung nach Vickers, Proben bis 4000er Körnung geschliffen und per Spritzen mit CL 1068 beschichtet

Werkstoff	Beschichtung	HV 1	HV 0,01
Stahl		189	163
Stahl	CL 1068 (4 µm)	170	51
Kupfer			71
Kupfer	CL 1068 (6 µm)		54

Tabelle 5: Schichtdicken der Kupferbleche

Varianten der Trocknung	CL 1068	Durazane
Raumtemperatur für 7 Tage	9-11 µm	6-8 µm
70°C für 5 Stunden	3-6 µm	2-3 µm
70°C für 14,5 Stunden	6-7 µm	2-4 µm
180°C für 1 Stunde	8 µm	4-5 µm

4.2.3.2 Korrosionsversuche, elektrochemische Untersuchungen

4.2.3.2.1 Salzsprühnebelprüfung SSNT DIN EN ISO 9227

Die SSNT ist nicht praxisnah bei Trinkwasseranwendung, aber der Test weist die Grenzen der Beschichtung für verzinkten Stahl, Stahl und Kupfer (Proben zum Teil als gestrahlte bzw. gewalzte Bleche) auf. Die untersuchten Beschichtungen waren Durazane, CL 1068 und DXWB 100. Tabelle 6 beinhaltet die Ausfallzeiten im Salzsprühnebeltest. CL 1068 ist die beste untersuchte Beschichtung auf Kupfer und Stahl. Kupfer mit 10x Zeit deutlich längere Beständigkeit im SSNT als Stahl. Abb. 18 zeigt die Salzsprühnebelprüfung an Kupfer mit CL 1068 und Durazane nach 1680 h. Grüne Korrosionspunkte auf der Fläche mit Durazane-Beschichtung, 1 mm Unterwanderung am Ritz. CL 1068 zeigt 7 mm Unterwanderung am Ritz und erste Punkte auf der Fläche. DXWB 100 mit einer Schichtdicke von ca. 15-20 µm nach 1580 h (ca. 10 Wochen) noch intakt.

Tabelle 6: Ausfallzeiten im Salzsprühnebeltest verschiedener Werkstoffe mit unterschiedlicher Beschichtung

	Verzinkter Stahl	Stahl	Kupfer
Durazane		24 h	504 h
CL 1068	48 h (gestrahlte Probe)	48 h (gestrahlte Probe)/ 168 h	1680 h
DXWB 100		120 h	min. 1580 h

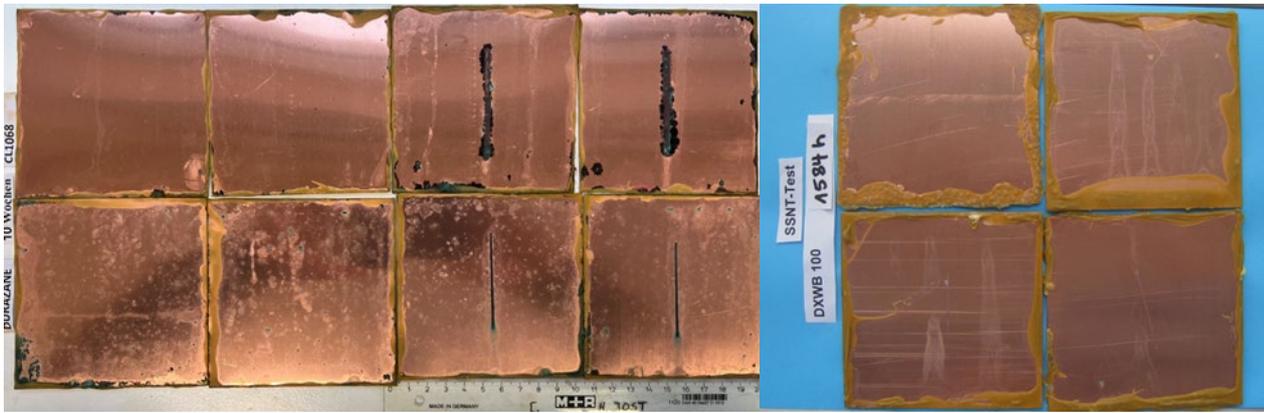


Abb. 18: Salzsprühnebelprüfung Kupfer mit CL 1068 und Durazane nach 1680 h, DXWB 100 (~15-20 µm) nach 1580 h (ca. 10 Wochen) noch intakt

4.2.3.2 Kondenswasser-Konstantklimatest KK-Test DIN EN ISO 6270-2

Kondenswasser-Konstantklimaprüfung für verzinkten Stahl, Stahl und Kupfer mit den Beschichtungen Durazane, CL 1068 und DXWB 100. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse aus dem KK-Test. Gutes Verhalten der Beschichtungen im KK-Test nach 1,5 Jahren Auslagerungszeit. CL 1068 beste untersuchte Beschichtung auf Kupfer und Stahl. Kupfer weist längere Beständigkeit im KK-Test auf als Stahl. Abb. 19 zeigt die intakten Kupferproben nach über einem Jahr Auslagerung mit den unterschiedlichen Beschichtungen.

Tabelle 7: Ausfallzeiten im KK-test verschiedener Werkstoffe mit unterschiedlicher Beschichtung

	Verzinkter Stahl	Stahl	Kupfer
Durazane		1512 h (9 Wochen)	min. 12720 h (1,5 a läuft noch)
CL 1068	min. 3408 (20 Wochen)	12720 h (1,5 a)	min. 12720 h (1,5 a läuft noch)
DXWB 100			min. 8760 h (1 a läuft noch)

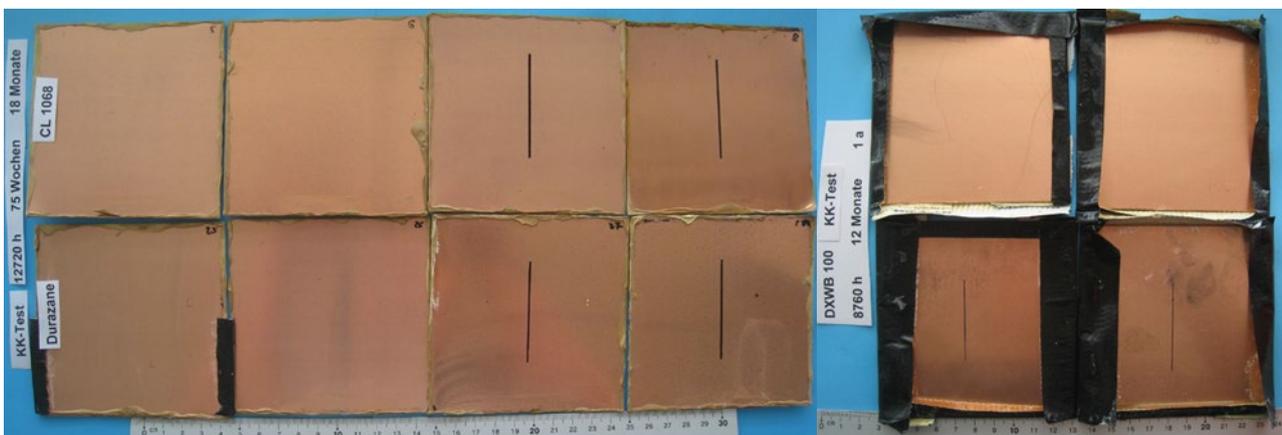


Abb. 19: Kondenswasser-Konstantklimatest Kupfer mit CL 1068 und Durazane (links) nach 1,5 Jahren; DXWB 100 (rechts) nach einem Jahr intakt

4.2.3.2.3 Impedanzmessungen

Metalloberfläche mit Konditionierung

Bei den Oberflächenmodifikationen hat sich gezeigt, dass Kupfer als Deckschichtbildendes Metall schneller eine Deckschicht mit höherem Polarisationswiderstand ausbildet, wenn es gestrahlt wird (Abb. 20).

Der Effekt der zusätzlichen Verwendung einer Tauchapplikation in Phosphaten oder Silikaten hält nur für wenige Tage und wird danach durch den Einfluss des Strahlens mit Glasperlen überdeckt.

Bei REM-Untersuchungen an Kupfer konnten zudem mittels EDX Silicium Rückstände vom Strahlmittel nachgewiesen werden, die zu einer Erhöhung des Polarisationswiderstandes führen ähnlich der Silikatbeschichtung und einen positiven Effekt aufweisen.

Ersatzschaltbild als Model für die Charakterisierung der Kupferoberfläche:

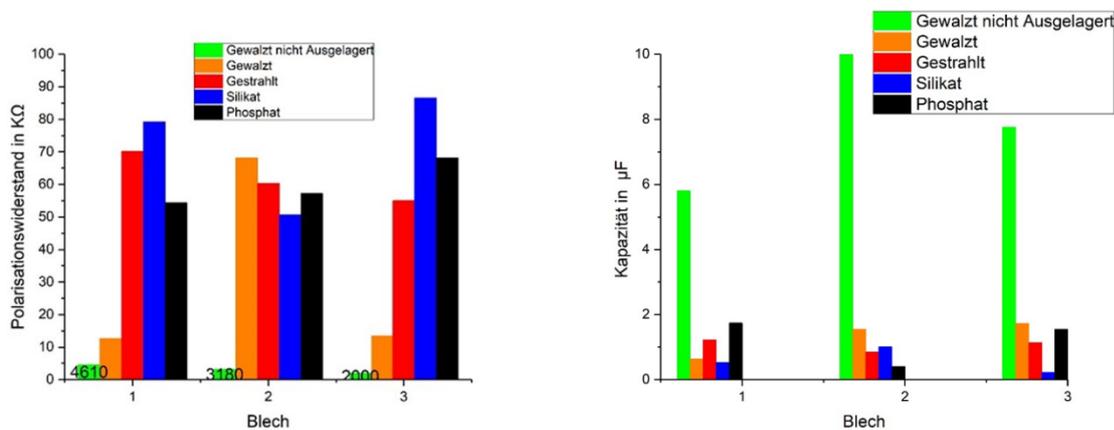
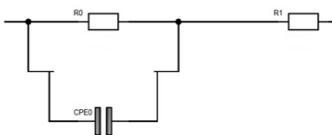


Abb. 20: Polarisationswiderstand der ausgelagerten Kupferbleche und nicht ausgelagerten Blechen als Referenz (links), Doppelschichtkapazitäten der verschiedenen Bleche von in der Auslagerung in belüfteten 3er Elektrolyten bei Raumtemperatur, sowie in grün, ein Referenzwert für nicht ausgelagerte gewalzte Kupferbleche (rechts)

Metalloberfläche mit Beschichtung

Stahl und Kupfer mit CL 1068 im Spritzverfahren KST-Labor beschichtet:

Erste Impedanzmessungen an Proben mit geringer Schichtdicke (1-3 μm) aufgetragen durch Spritzen mit der Airbrush-Pistole zeigten unterschiedliches kapazitives Verhalten und somit keine homogene Schicht. Es waren Poren in der Beschichtung und diese begann im Laufe der Zeit zu quellen. Weitere Impedanzmessungen mit höherer Schichtdicke (20 μm) erzielt durch Mehrfachbeschichtung mit der Sprühpistole lieferten höhere Widerstände und eine Phasenverschiebung um 90° und damit einen idealen Kondensator mit einer homogenen Beschichtung. Im Laufe der Zeit kam es zum Quellen der Beschichtung und

einzelne Schichten lösten sich. Eine Mehrfachbeschichtung ist nicht möglich.

Der Einfluss des Phosphatgemisches der Konditionierung unter der Beschichtung führte zu einer verstärkten Blasenbildung unter der Beschichtung und damit zu keiner guten Haftung der Beschichtung auf dem Phosphat (Abb. 21).

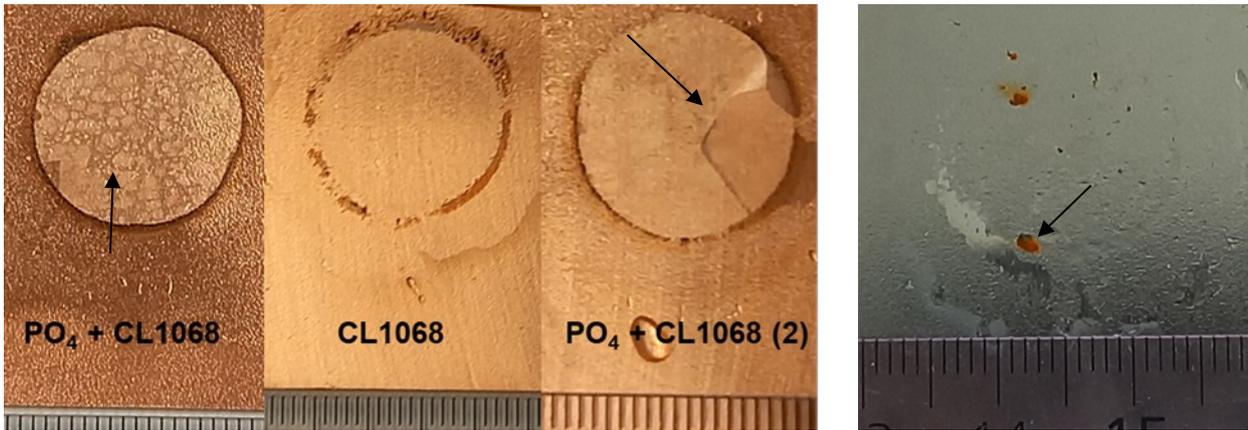


Abb. 21: Übersichtsbilder der Impedanz-Messungen nach 14 Tagen Auslagerung, Blasen und abgelöste Beschichtungen auf Kupferoberfläche, Korrosionsprodukte des Stahls (rechts)

Stahl und Kupfer mit CL 1068 im Spritzverfahren bei Fa. W&B beschichtet:

Abb. 22 zeigt ein stabiles Verhalten bei relativ hoher Impedanz. Hoher Gesamtwiderstand von 10^{10} Ohm der Beschichtung CL 1068 zu Beginn der Auslagerung bei Schichtdicken von 8-16 μm . Für Stahl zeigt sich ein Abfall um eine Zehnerpotenz im Laufe der Auslagerung. Bei Kupfer ist der Gesamtwiderstand teilweise schwankend und sinkt um zwei Zehnerpotenzen.

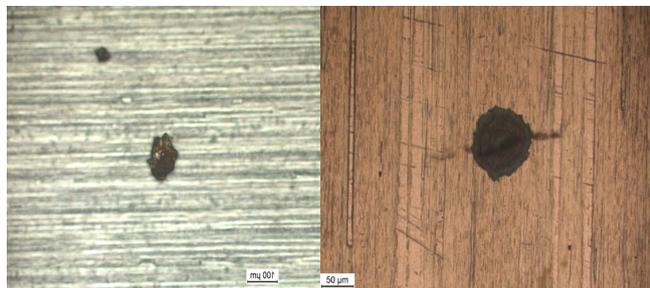
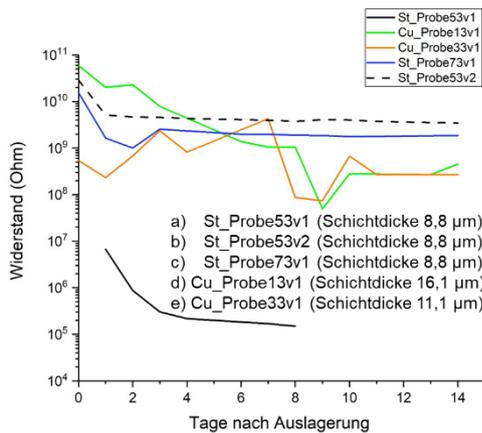


Abb. 22: Vergleich der Impedanzwerte der einzelnen Bleche über den Messzeitraum von 14 Tagen. St_Probe53v1 wurde vorzeitig beendet aufgrund eines sichtbaren Korrosionsangriffes (links), Korrosionsangriff auf Stahl (Mitte) und Kupfer (rechts) unter dem Mikroskop

Kupfer mit CL 1068 und Durazane bei Fa. W&B im Spritzverfahren beschichtet:

Die in der Impedanzspektroskopie erhaltenen Bode-Diagramme wurden nach dem Ersatzschaltbild für ein Porenmodell ausgewertet. Zur Bestimmung der Beschichtungswerte

dienen die elektrischen Bauteile. Abb. 23 zeigt Doppelschichtkapazität, Beschichtungskapazität, Porenwiderstand und Polarisationswiderstand der mit Polysilazan beschichteten Proben als Funktion der Auslagerungszeit. Tabelle 8 fasst die Kurvenverläufe der einzelnen Bauteile zusammen. Da die Widerstände im Megaohm-Bereich, zu Beginn der Auslagerung, die gleiche Größenordnung aufweisen, ist nicht von Fehlstellen auszugehen, wodurch gesagt werden kann, dass die Beschichtung gut appliziert wurde. Der Polarisationswiderstand verläuft beim Durazane fallend und sich einem Minimum annähernd, Durazane lässt in seiner Schutzwirkung nach und quillt mit der Zeit und Wasser kommt an die Metalloberfläche.

Beim CL 1068 sind die Werte wieder schwankender, da sie jedoch höher sind und die anderen Werte sich auch weniger verändert haben, zeigt das CL 1068 eine bessere Schutzwirkung. Die Widerstände sind im allgemeinen höher und die Kapazitäten haben sich weniger stark verändert oder weisen nur geringer Kapazitäten auf. Das CL 1068 zeigt weniger Neigung zum Quellen.

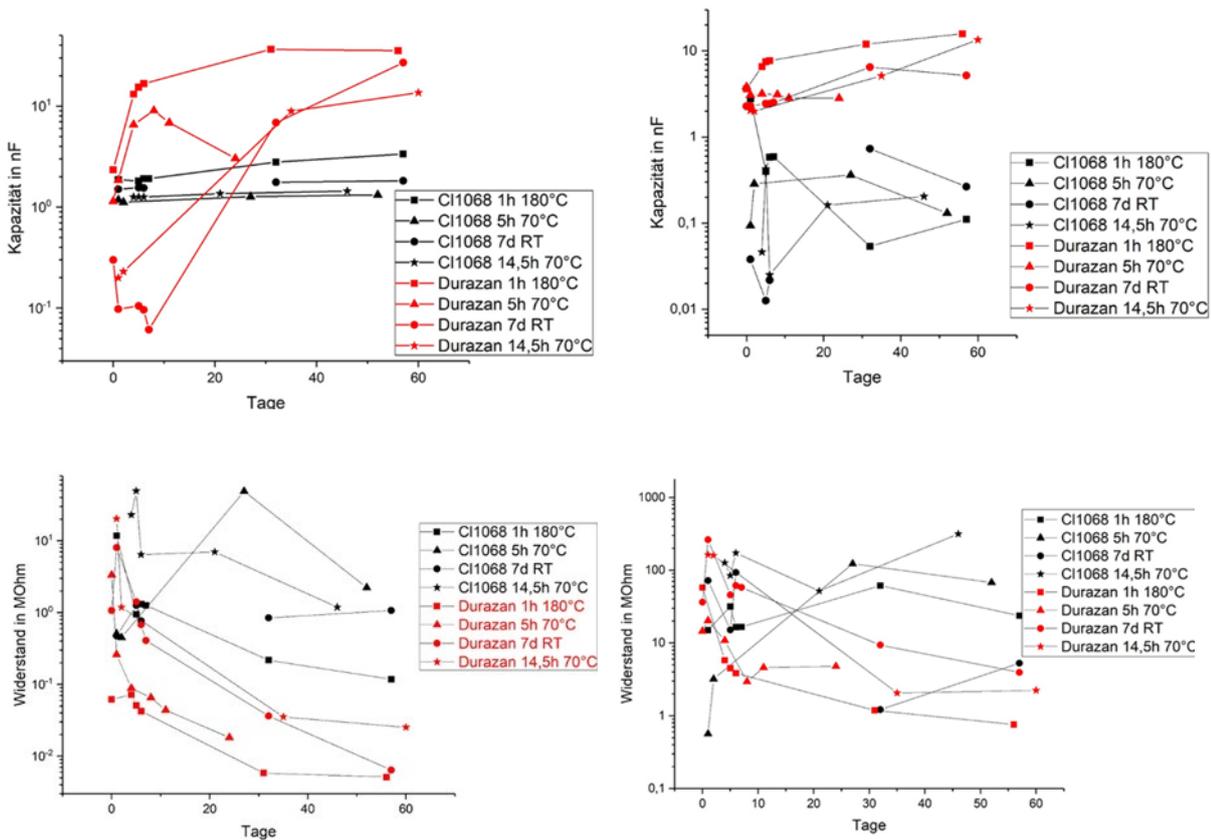


Abb. 23: Doppelschichtkapazität, Beschichtungskapazität, Porenwiderstand und Polarisationswiderstand der mit Polysilazan beschichteten Proben als Funktion der Auslagerungszeit

Tabelle 8: Zusammenfassung der Kurvenverläufe der einzelnen Bauteile

	CL 1068 (Schichtdicke 6-11 μm)	Durazane (Schichtdicke 4-8 μm)
Porenwiderstand	schwankend, leicht sinkend/gleichbleibend	sinkend
Beschichtungskapazität	schwankend, aber sinkend	steigt
Doppelschichtkapazität	leicht steigend, gleichbleibend	steigt
Polarisationswiderstand	schwankend gleich	fallend
Erkenntnis	weniger Quellen, besserer Haftung	Wasserkontakt mit der Oberfläche

Kupfer mit CL 1068, Durazane, DXWB 100 beschichtet im Tauchverfahren im KST-Labor:
 Abb. 24 zeigt den Polarisationswiderstand von Kupfer mit CL 1068 (schwarz)/Durazane (rot) (Schichtdicken ca. 10 μm) und DXWB 100 Schichtdicke ca. 20 μm (grün) nach 4-wöchiger Auslagerung in synthetischen Trinkwasser. CL 1068 weist die höheren Impedanzen auf.

Durazan hat in seinem Anfangszustand einen geringeren Schutz als die anderen Varianten. Dieser Schutz sorgt jedoch nicht für eine langfristige Haftung, denn es zeigte sich, dass die Beschichtung zu Unterwanderung neigte und sich größere Mulden gebildet haben. CL 1068 zeigte einen wirksamen Schutz, der bei einer guten Applikation auch gute Ergebnisse bringt, jedoch haben Fehlstellen oder Beschädigungen gezeigt hat, dass die Beschichtung dadurch an dieser Stelle versagt.

DXWB 100, Schichtdicke 20 μm , ist die angepasste Variante von CL 1068. DXWB 100 hat gezeigt, dass der bloße Versuch höhere Schichtdicken zu erreichen, nicht zu einer Verbesserung führt, auch wenn diese einen guten Widerstand leisten würde, da der Aushärtprozess sich durch die Gaspermeation der bildenden Schicht begrenzt. DXWB 100 bildet eine poröse Schicht, fast schaumartiges Bulk-Material (Abb. 25).

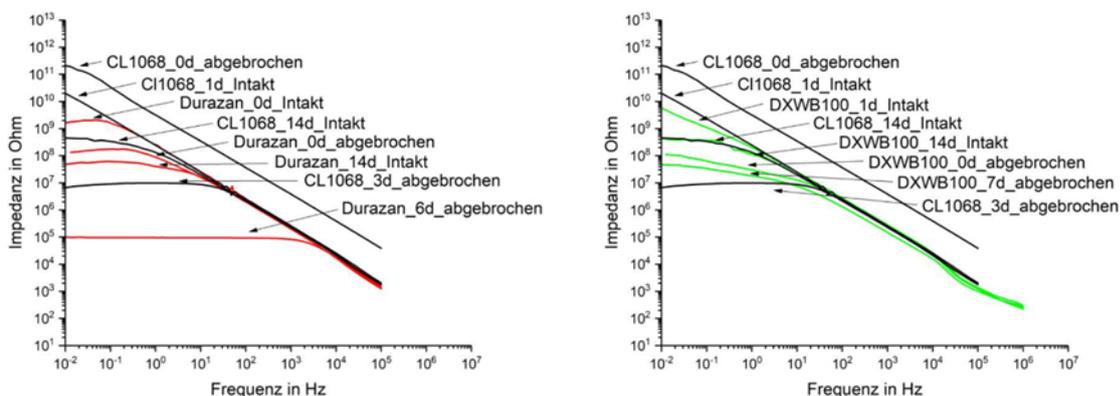


Abb. 24: Polarisationswiderstand Kupfer mit CL 1068 (schwarz)/Durazane (rot) (Schichtdicken ca. 10 μm) und DXWB 100 Schichtdicke ca. 20 μm (grün) nach 4-wöchiger Auslagerung in synthetischen Trinkwasser

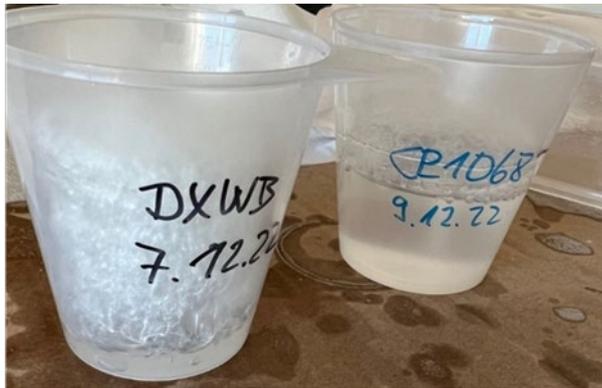


Abb. 25: Zwei Becher mit CL 1068 und DXWB 100 mehrere Tage ausgehärtet

4.2.3.3 Haftfestigkeit

4.2.3.3.1 Haftfestigkeit vor der Auslagerung

Abreißversuche zur Bestimmung der Haftfestigkeit nach DIN EN ISO 4624 wurden an Kupfer und Stahl mit der Beschichtung CL 1068 durchgeführt. Die Haftfestigkeit liegt bei 0,54 bis 1,19 MPa (Abb. 26). Die Haftfestigkeit sollte in etwa zwischen 5 und 10 MPa liegen.

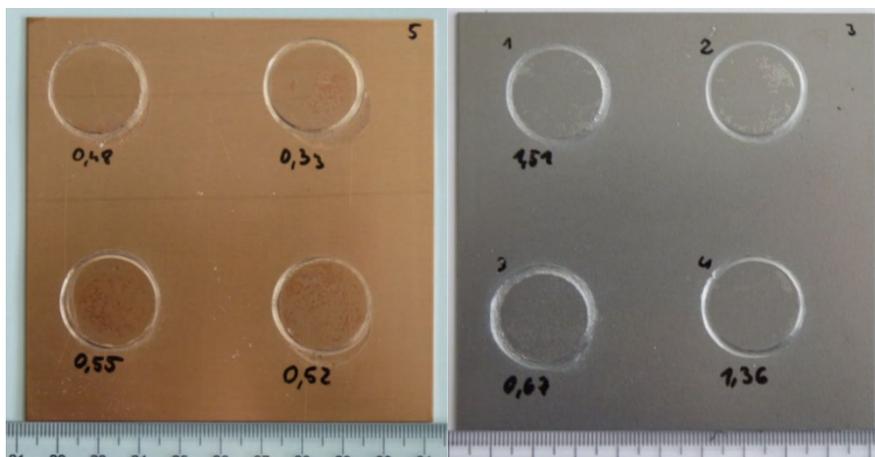


Abb. 26: Kupfer- und Stahlblech beschichtet per Rakeln, Schichtdicke 8 μm , z. T. Adhäsionsbrüche, etwa 20% bei Cu, 10 % bei Stahl

Die Härteprüfung nach DIN EN ISO 14577 gemessen an beschichteten Kupferblechen mit den Beschichtungen CL 1068 und Durazane liegt zwischen 37 und 85 HV 0,1. Die Härte der Beschichtungsvariante Durazane wurde bei 222 HV 0,1 gemessen, häufig war die Härtemessung nicht durchführbar aufgrund von Brüchen durch den Eindruck der Diamantpyramide.

Abb. 27 zeigt den Gitterschnitttest vor der Auslagerung an Kupfer und Stahl mit den Beschichtungen CL 1068 und Durazane. Durazane weist deutliche Enthaltungen mit höheren Gitterschnittkennwerten auf. Abb. 28 zeigt den Anritz in der Beschichtung CL 1068 mit 0,1 mm (links) und DXWB 100 mit 0,3 mm Abplatzungen vor der Auslagerung in 25x Vergrößerung unter der Stereolupe.

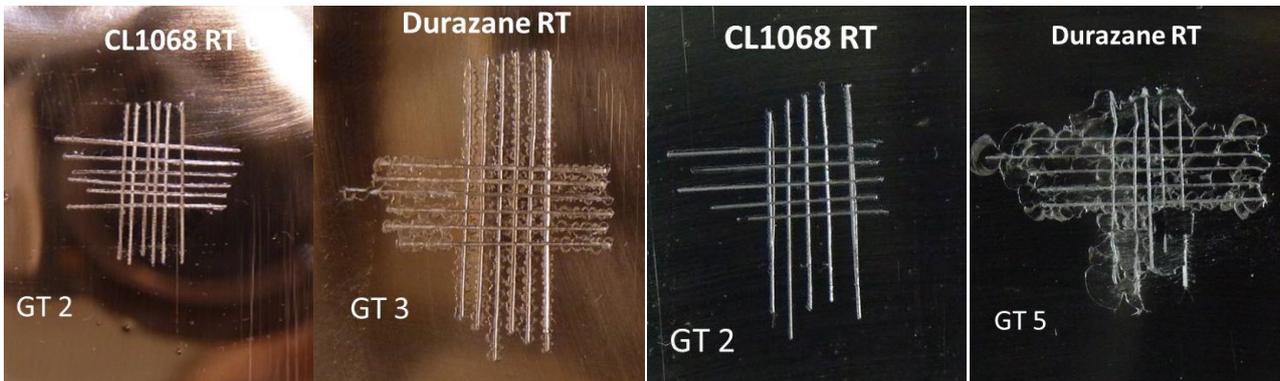


Abb. 27: Gitterschnitttest vor der Auslagerung an Kupfer und Stahl mit den Beschichtungen CL 1068 (Schichtdicken ca. 15 μm) und Durazane (Schichtdicken ca. 30 μm)

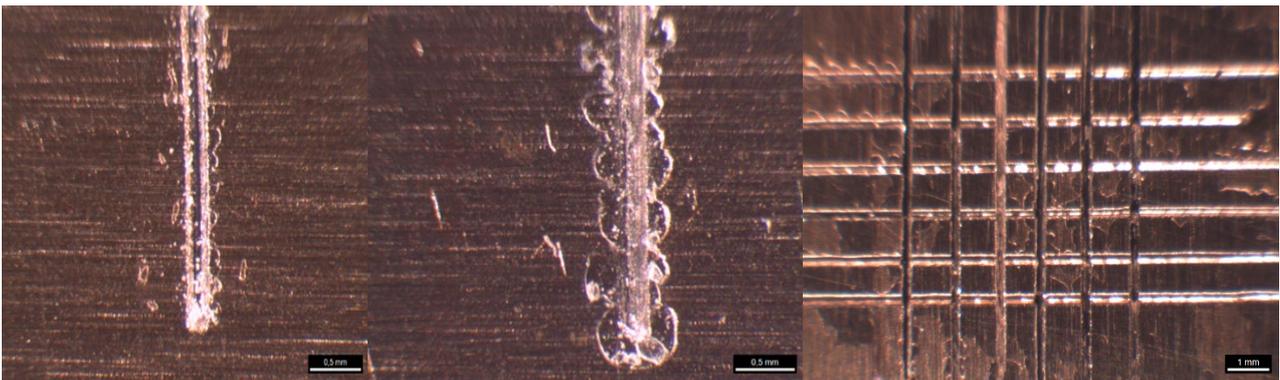


Abb. 28: Anritz in CL 1068 mit 0,1 mm (links, Schichtdicke 13 μm) und DXWB 100 mit 0,3 mm (Mitte, Schichtdicke 26 μm), Gitterschnitttest GT5 von DXWB 100 (rechts) Abplatzungen vor der Auslagerung in 25x Vergrößerung unter der Stereolupe

4.2.3.3.2 Haftfestigkeit nach der Auslagerung

Im ΔT -Test zeigen Kupfer und Stahl mit und ohne Phosphat- und Silikat-Modifikation bei CL 1068 und Durazane Beschichtung Blasen und Enthaltungen. Die Beschichtungen versagen im ΔT -Test. Exemplarisch zeigt Abb. 29 jeweils eine gewalzte Stahl- mit einer Schichtdicke von 10 μm und Kupferoberfläche mit einer Schichtdicke von 15 μm mit CL 1068 im Spritzverfahren mit Blasen und einem Gitterschnittkennwert von GT4.

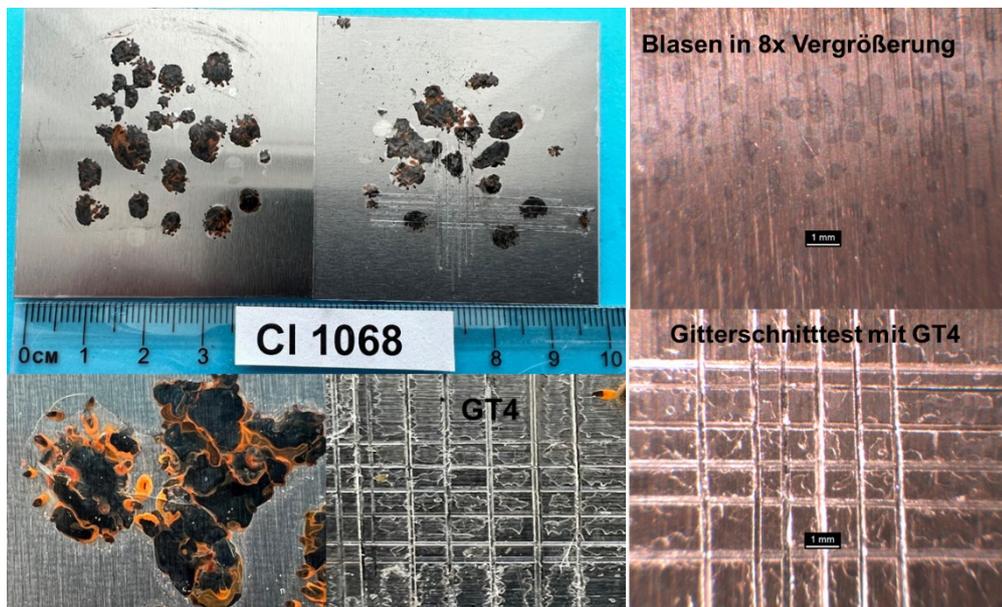


Abb. 29: ΔT -Test an gewalzten Stahl- und Kupferoberflächen mit CL 1068, Blasen und Gitterschnitt in 8x Vergrößerung unter der Stereolupe

4.2.3.4 Prüfung der Beständigkeit gegen TW-zugelassene Desinfektionsmittel

Abb. 30 zeigt die Auslagerung nach 1008 h Cu-Proben beschichtet mit CL 1068 (mit Faden) und DXWB 100 mit Anritz im Trinkwasser mit verschiedenen freien Chlorgehalten.

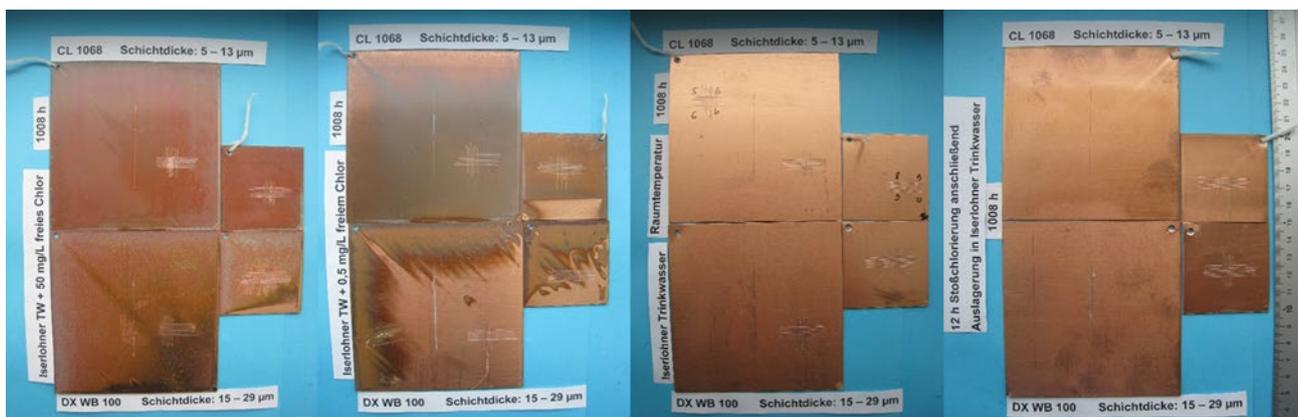


Abb. 30: Auslagerung 1008 h Cu-Proben beschichtet mit CL 1068 (mit Faden) und DXWB 100 mit Anritz im Trinkwasser mit verschiedenen freien Chlorgehalten

50 mg/L Chlor Stoßchlorierung:

CL 1068 zeigt vollständige dunkelrote Cu-Oberfläche. Weiterhin keine Unterwanderung am Ritz und geringe Abplatzung am Gitter. DXWB 100 weist eine losehaftende dunkelrote, türkise Cu-Oberfläche auf. Abplatzungen von 5 mm sind am Ritz zu sehen und vollständig am Gitter.

0,5 mg/L Chlorierung:

CL 1068 weist eine vollständige dunkle Verfärbung der Cu-Oberfläche auf. Keine Unterwanderung am Ritz und keine bis geringe Abplatzung am Gitter sichtbar. DXWB 100 ist ca. 1/3 dunkel verfärbt und abgeplatzt bis 3 mm am Ritz neben vollständiger Abplatzung am Gitter.

Referenz ohne Chlorierung:

CL 1068 zeigt blanke Oberfläche ohne Chlorierung. Geringe maximale Enthaltungen von 1 mm am Ritz neben geringen Abplatzungen am Gitter. DXWB 100 zeigt eine blanke Oberfläche mit 6 mm Enthaltungen am Ritz und vollständiger Abplatzung am Gitter.

12 h Stoßchlorierung anschließend Trinkwasser:

CL 1068 weist eine leichte bräunliche Verfärbung auf. Geringe maximale Enthaltungen von 1 mm am Ritz und geringe Abplatzungen am Gitter. DXWB 100 zeigt leichte bräunliche Verfärbung neben 3 mm Enthaltung am Ritz und vollständiger Abplatzung am Gitter.

Ergebnisse der Auslagerung nach 6 Wochen (1008 h):

CL 1068 zeigt sich bei niedriger Chlorierung und Stoßchlorierung beständig gegen Enthaltung und Unterwanderung, bei hoher dauerhafter Chlordosierung zeigt sich Oxidierung der Cu-Oberfläche. DXWB 100 weist vor der Auslagerung bereits keine gute Haftfestigkeit auf.

4.2.3.5 Korrosionsversuche (Kalt-, Warmwasser)

4.2.3.5.1 Kaltwasser

Bei sämtlichen Auslagerungsversuchen weisen alle mit Polysilazan CL 1068 beschichteten Stahlproben keine ausreichende Beständigkeit auf (Abb. 31). Alle mit Polysilazan CL 1068 beschichtete verzinkte Stahlproben weisen beim Dauertauchversuch in Leitungswasser beim nicht Vorhandensein von Fehlstellen im Lack eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit auf. Der Gitterschnitttest war GT0 auf den Stahlproben.

Auf Kupfer zeigt sich CL 1068 mit einem Gitterschnitttest von GT1 im Vergleich zu DXWB 100 mit GT5 beständig nach 6 Wochen Auslagerung im Trinkwasser. Auf Kupfer sind keine Korrosionsprodukte zu sehen.

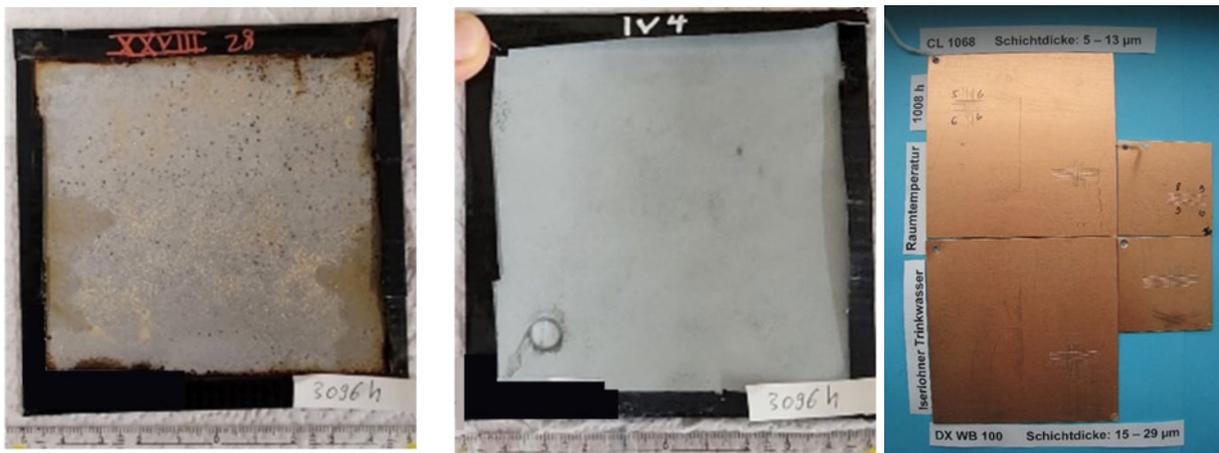


Abb. 31: Stahlprobe mit Korrosionsprodukten (links), verzinkter Stahl (Mitte) beide mit der Beschichtung CL 1068 nach 3096 h, Kupfer mit CL 1068 und DXWB 100 nach 1008 h im Leitungswasser

4.2.3.5.2 Warmwasser

Aufgrund der schlechten Haftung der Beschichtung auf Stahl wurden die Auslagerungsversuche in Warmwasser lediglich für Kupfer durchgeführt. Parallel zur CL 1068 Beschichtung wurde die optimierte Variante DXWB 100 mit höherer Schichtdicke geprüft. Nach 1008 h im Warmwasser und bei Raumtemperatur zeigt sich CL 1068 mit einem Gitterschnitttest von GT0 noch beständig, DXWB 100 zeigt geringe Enthaltungen mit GT1 im Warmwasser. Nach 1008 h zeigen sich lediglich teilweise weiße Kalkablagerungen auf den beschichteten Oberflächen (Abb. 32) aber Korrosionsprodukte sind keine zu sehen.

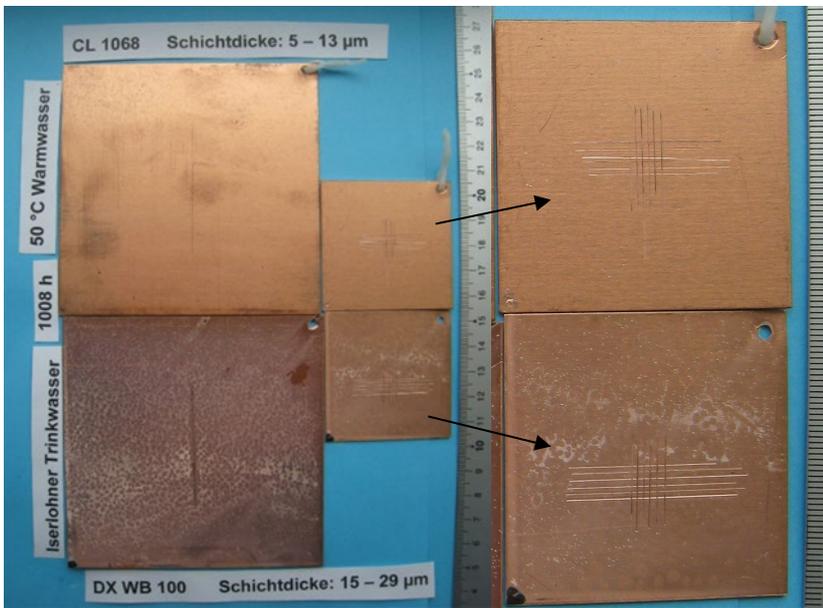


Abb. 32: Kupfer mit CL 1068 und DXWB 100 nach 1008 h im Leitungswasser bei 50 °C (links), Detailfotos (rechts)

4.2.3.6 Haftfestigkeitsversuche vor und nach der Auslagerung

Die Haftfestigkeit von der Beschichtung CL 1068 weist auf verzinktem Stahl und Kupfer im Kaltwasser und Warmwasser mit max. GT1 geringe Gitterschnittkennwerte auf. Auf der Stahloberfläche ist die Beschichtung durch Korrosionsprodukte zerstört bzw. nicht mehr vorhanden. DXWB zeigt im Kaltwasser auf Kupfer keine gute Haftung im Gitterschnitttest mit GT5 vor und nach der Auslagerung. Im Warmwasser wies die optimierte Variante DXWB 100 mit GT1 im Vergleich zum Kaltwasser mit GT5 auf Kupfer eine gute Haftung auf.

4.2.3.7 Untersuchung auf Poren in der Beschichtung

Die Porenfreiheit wurde mit dem TREMA-Messgerät getestet. Das TREMA gibt die Summe aller Widerstände des Systems wieder und kann als Maß für die Porigkeit einer Beschichtung herangezogen werden.

Bei geringer Schichtdicke (bis zu 8 µm) weist die Beschichtung CL 1068 Gesamtwiderstände von 106 bis 109 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ auf. Die Beschichtung Durazane weist Gesamtwiderstände von 105 bis 106 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ auf und hat damit eine höhere Porenanzahl. Bei höherer Schichtdicke ca. 12 µm liegen die Widerstände bei beiden Beschichtungen bei bis zu $8 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ und zeigen damit eine gute Barriere und keine Poren.

4.3 Applikation der Beschichtung

4.3.1.1 Applikationsversuche in Rohrleitungen unterschiedlicher Länge

Abb. 33 zeigt den Aufbau des Rohrsystems mit unterschiedlichen Rohrlängen, Winkeln, T- und Endstücken. Das Rohrsystem wurde mit Montagekleber zusammengefügt, um später die Rohrstücke wieder trennen zu können für weitere Beschichtungsprüfungen und Schichtdickenbestimmungen. Für die Beschichtung wurde das Rohrsystem unten mit Silikonstopfen verschlossen und zur Hälfte mit CL 1068 befüllt. Anschließend oben mit Silikonstopfen verschlossen und geschwenkt, danach wurde der Lack abgelassen und das Rohrsystem für drei Wochen zum Trocknen im Stativ befestigt. Es lag eine leichte Schiefelage des Rohrsystems vor. Bei geringer Schiefelage der Rohre sammeln sich kleine Mengen der Beschichtung an den niedrigsten Stellen an.

Nach dem Abbau des Rohrsystems zeigte sich die Beschichtung zum Teil im Winkel noch gallertartig und nicht ausgehärtet. Eine Woche später war auch dieser Rest auf den Probenstücken ausgehärtet und fest. Beim Aufsägen der Rohrstücke ist die Beschichtung teilweise an den Kanten abplatzt. Ansonsten zeigte sich visuell überwiegend eine gleichmäßige Beschichtungsverteilung. Die Innenseite eines Rohrstückes Cu-Rohr mit CL 1068 mit optisch gleichmäßiger Beschichtungsverteilung zeigen die Abb. 34 und Abb. 35. Beim Trocknungsprozess an den zu dick beschichteten Stellen kommt es zur Blasenbildung. Dadurch wird die Fläche im Rohr kleiner bzw. im schlimmsten Fall sogar komplett verschlossen. Vereinzelt zeigte die Beschichtung im Rohr Fehlstellen unter dem Mikroskop, die sich mit Hilfe eines Polfilters (rechtes Bild), leichter erkennen lassen (Abb. 36). Weiterhin zeigte sich ein Riss in der Beschichtung auf der Probe nach dem Aufsägen aufgrund zu hoher Schichtdicke.

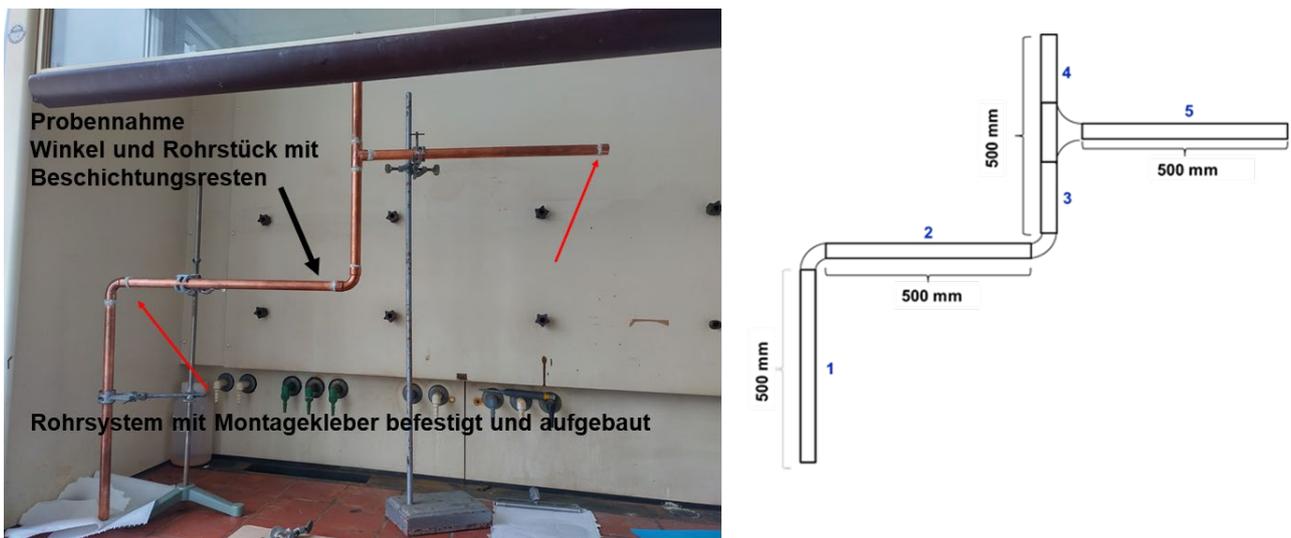


Abb. 33: Aufbau, Schema und Kennzeichnung des Rohrsystems mit Winkeln, T-Stücken und Endstück, Kennzeichnung der Probennahme ohne bzw. mit Beschichtungsresten



Abb. 34: Vergleich Winkel ohne (links) und mit Beschichtungsresten (Mitte und rechts)

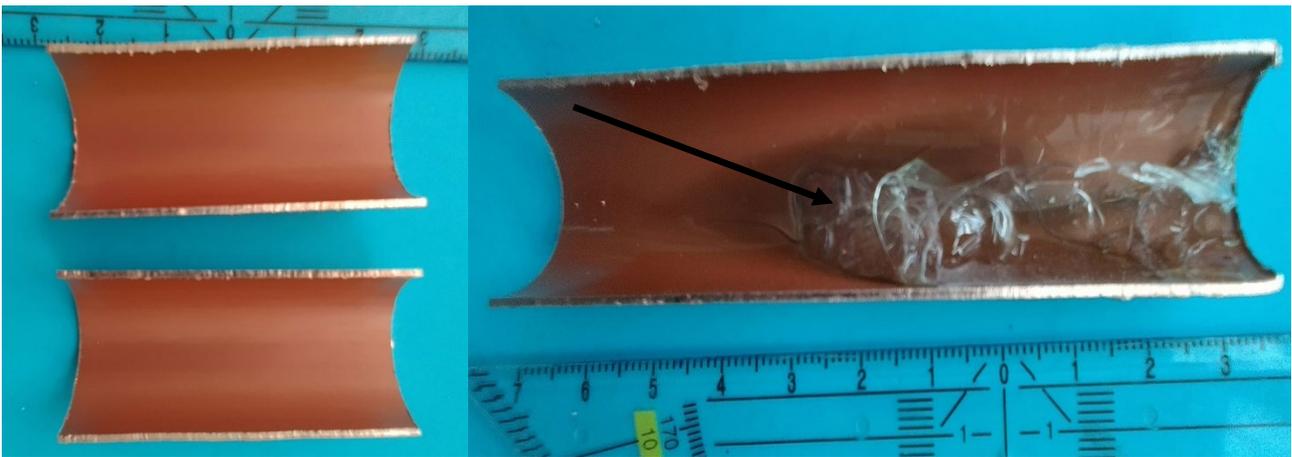


Abb. 35: Horizontal verlaufendes Rohrstück, Rohrstück A 2.4 oben und unten Innenseite (links) gleichmäßige Beschichtung, Rohrstück A 2.6 unten Innenseite (rechts) mit ungleichmäßiger Beschichtung und Blasenbildung

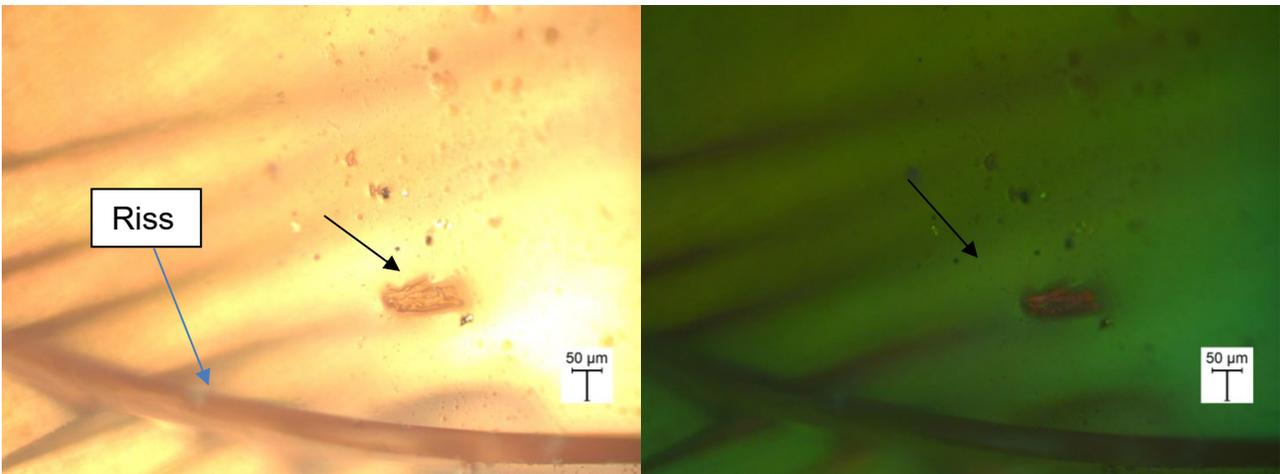


Abb. 36: Fehlstellen in der Beschichtung zeigen sich im Dunkelfeld deutlich, da dort das rötliche Kupfer durchscheint (rechtes Bild) in 100x Vergrößerung unter dem Mikroskop, Riss in der Beschichtung nach dem Aufsägen der Proben aufgrund zu hoher Schichtdicke

4.3.1.2 Aushärtung mit warmer Luft

Aufgrund der guten Haftfestigkeitsergebnisse der optimierten Variante DXWB 100 im Warmwasser wurden Bleche mit DXWB 100 bei höherer Temperatur im Trockenofen über verschiedene Auslagerungszeiten 2 h, 24 h, 48 h, 168 h getrocknet und anschließend die Haftfestigkeit mittels Gitterschnitttest geprüft. Drei von vier Proben nach 2 h, 24 h und 168 h wiesen einen Gitterschnitttest GT0 ohne Abplatzungen auf. Lediglich eine Probe nach 48 h zeigte Abplatzungen am Gitter von max. 0,2 µm und damit einen Gitterschnitt GT2 (Abb. 37).

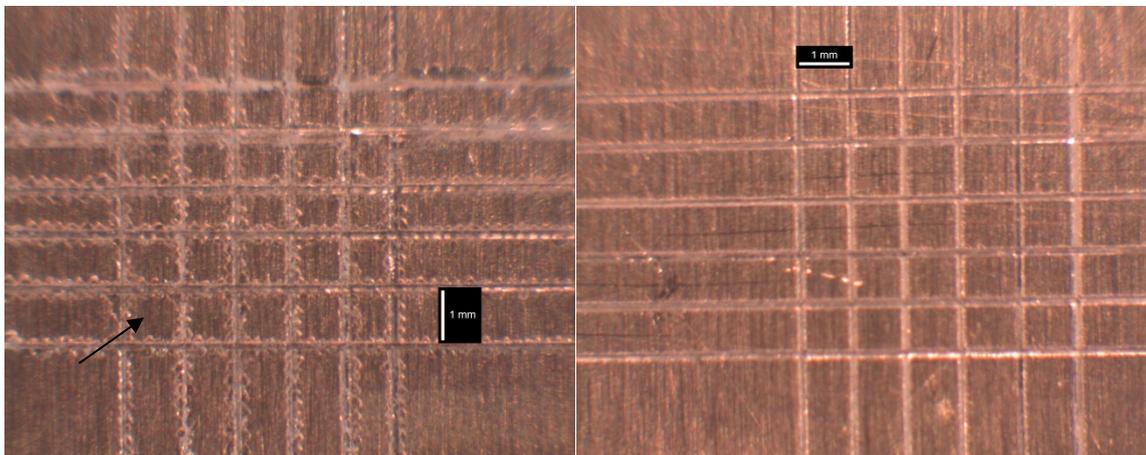


Abb. 37: Gitterschnitttest nach 48 h mit Abplatzungen (links) und nach 168 h ohne Abplatzungen (rechts) bei 70 °C

Weiterhin wurde ein weiteres Rohrsystem beschichtet mit CL 1068 und mit warmer Luft bei 70 °C getrocknet, um die Trocknungszeit der Beschichtung zu beschleunigen und damit zu verkürzen. Dazu wurde ein Adapter für den Übergang vom Heißluftfön auf das Cu-Rohr konstruiert und mit dem 3D-Drucker gefertigt. Die Beschichtung hat funktioniert, detaillierte Ergebnisse stehen noch aus.

4.3.1.3 Auffangen der Reaktionsprodukte

Die Überprüfung, ob nach einer bestimmten Trocknungszeit Produkte mit dem Gas in das VE-Wasser überführt werden können und somit zu einer pH-Werterhöhung führen, war erfolgreich. Ammoniak konnte durch die pH-Wert Steigerung nachgewiesen werden (Abb. 38). Steigt der pH-Wert bei dem frischen (ebenfalls vorkonditioniertem) Medium an, wird Ammoniak noch freigesetzt. bleibt der pH- Wert nach der Zeitspanne konstant, wird kein Ammoniak mehr freigesetzt. Nach 10 Tagen Trocknungsprozess wird noch Ammoniak frei. Deutlich erkennbar ist, dass mit zunehmender Trocknungszeit weniger Ammoniak frei wird (Abb. 39). An den ersten Tagen geht am meisten Ammonium in Lösung über. Der pH-Anstieg beim nur entfettetem Referenzblech kann nicht vom freiwerdenden Ammoniak sein, deshalb ist der pH-Anstieg bei den anderen Proben auch nur teilweise vom Ammoniak.

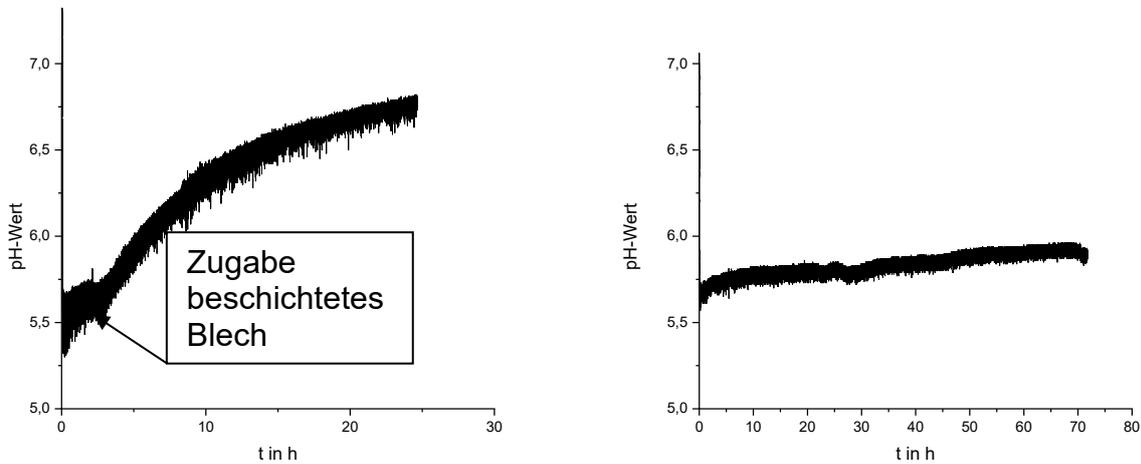


Abb. 38: pH-Wertanstieg nach Zugabe eines für 24 h außerhalb der Box getrockneten beschichteten CL 1068 Blechs (links) und Referenz pH-Wert entfettetes Blech ohne Beschichtung für 3 Tage (rechts)

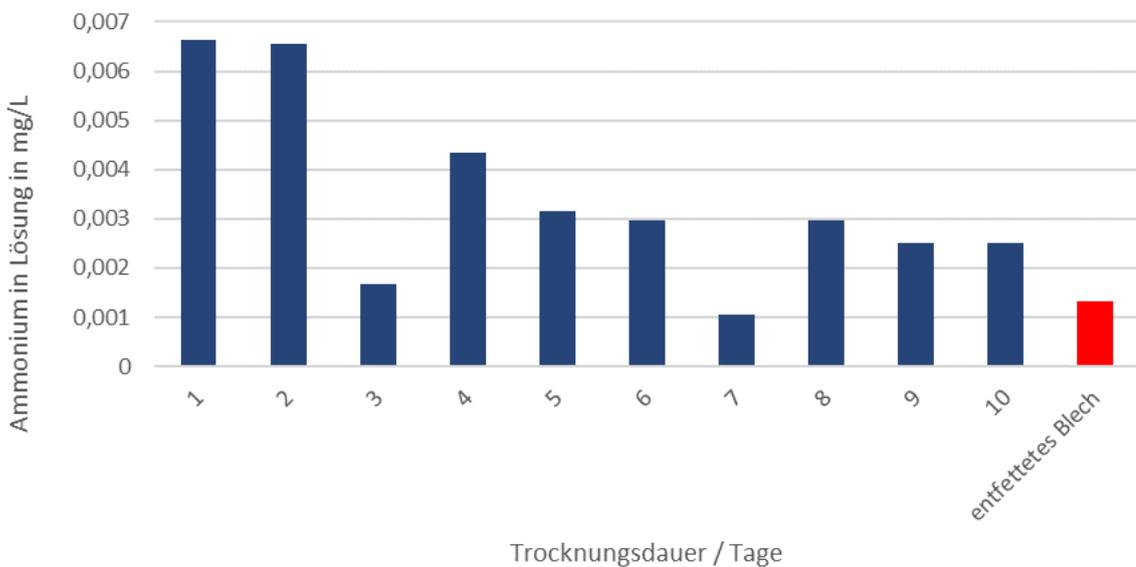


Abb. 39: Quantitative Auswertung Ammonium über verschiedene Auslagerungszeiten

4.3.1.4 Schichtdickenmessungen

Beschichtete Rohrproben aus der vertikalen und horizontalen Lage des Rohrsystems wurden im Querschliff eingebettet und mit Hilfe des REM/EDX auf die Schichtdicke hin untersucht. Das Metallmikroskop zeigte aufgrund der durchsichtigen und dünnen Beschichtung keine eindeutigen Ergebnisse. Abb. 40 zeigt die Schichtdickenbestimmung der vertikalen Probe 1.2 unter dem REM. Es zeigt sich eine Schichtdicke von ca. 3 μm .

In der EDX in Abb. 41 zeigt sich im Spektrum 18 in der Position 18 ein hoher Si-Gehalt ca. 19 % von der Beschichtung CL 1068. Abb. 42 mit den REM-Aufnahmen und Abb. 43 mit der entsprechenden EDX und einem Si-Gehalt von ca. 11 % zeigen entsprechend für die horizontale Probe 5.1 in 12-Uhr-Lage eine Schichtdicke von ca. 1 μm .

Abb. 44 zeigt den Querschliff mit Verteilung der Beschichtung in der Endkappe am Rohrstück 5. Die Beschichtung CL 1068 zieht sich hinter das Rohrendstück.

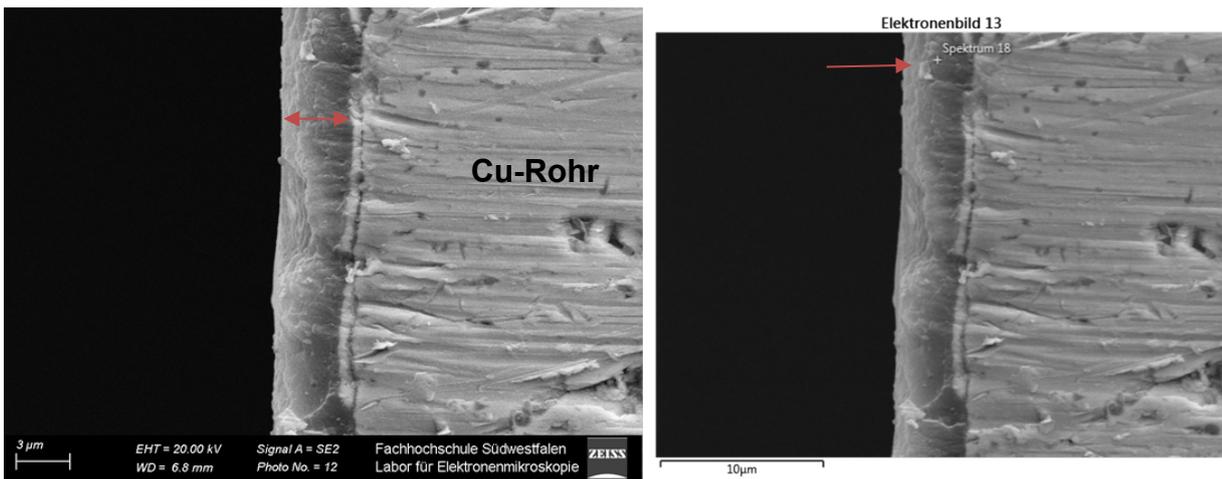


Abb. 40: Querschliff mit Schichtdickenbestimmung der vertikalen Probe 1.2 unter dem REM mit EDX Spektrum 18 an Position 18

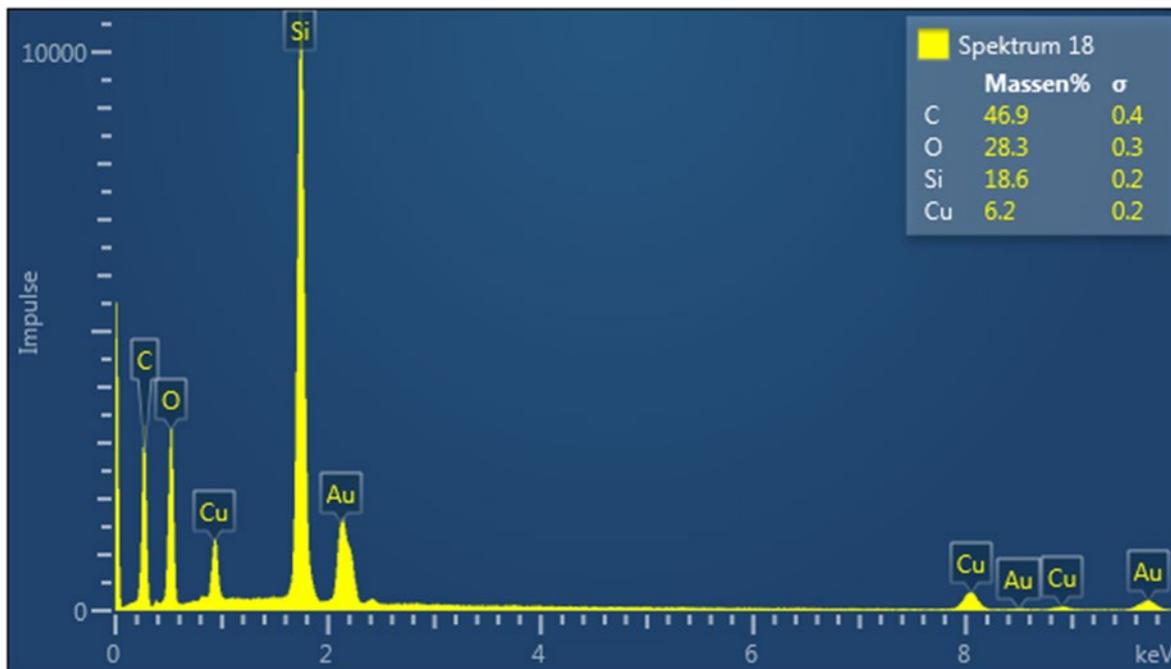


Abb. 41: EDX mit Spektrum 18 von Position 18 der Beschichtung unter dem REM

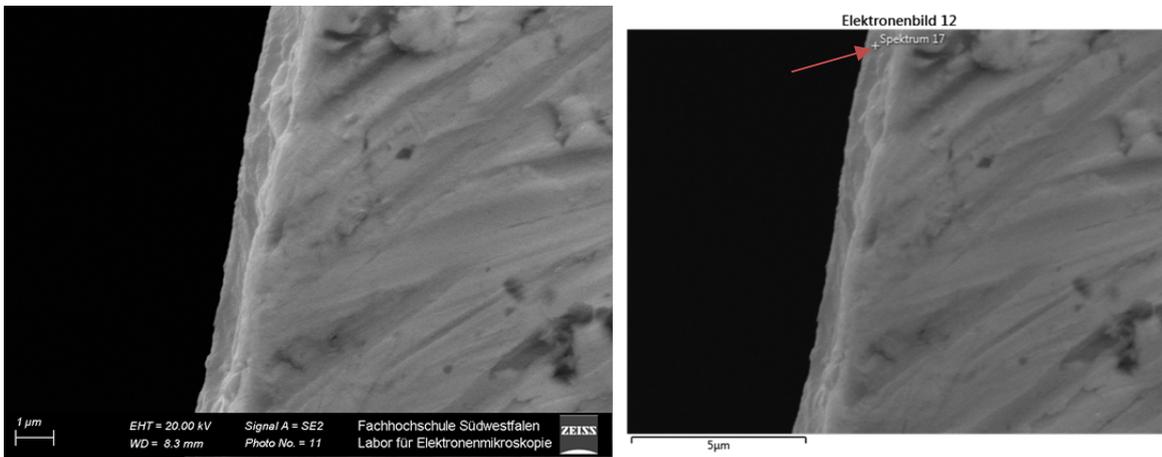


Abb. 42: Querschliff mit Schichtdickenbestimmung der horizontalen Probe 5.1 aus der 12-Uhr-Lage unter dem REM mit EDX Spektrum 17 an Position 17

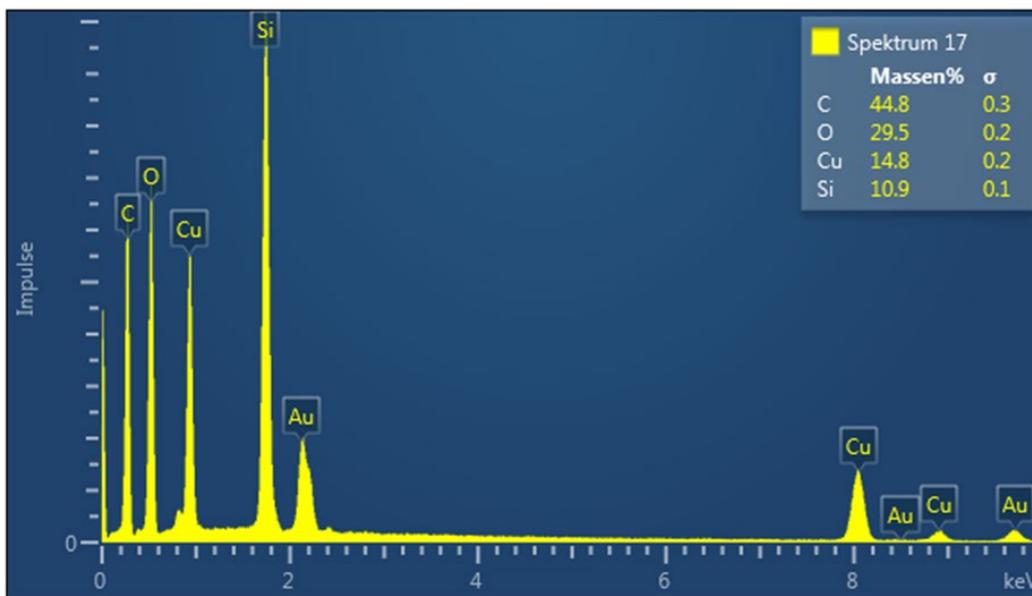


Abb. 43: EDX mit Spektrum 17 von Position 17 der Beschichtung unter dem REM

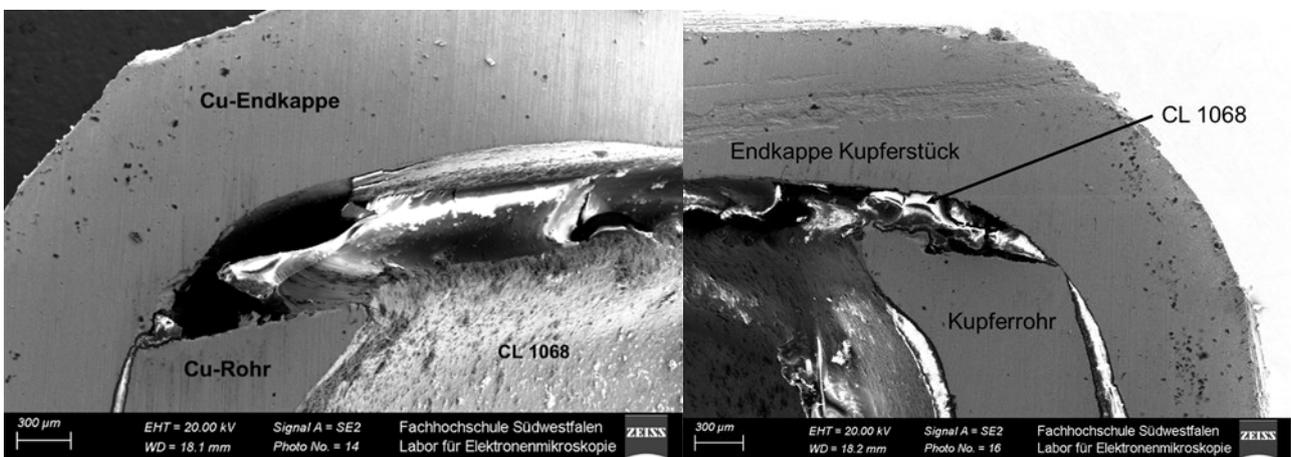


Abb. 44: Querschliff mit Verteilung der Beschichtung in der Endkappe am Rohrstück 5, CL 1068 zieht sich hinter das Rohrendstück

4.4 Diskussion der Ergebnisse

4.4.1 Reinigung der Innenoberfläche

Die visuelle Untersuchung der geschädigten und gestrahlten Rohrhalbschalen der Rohrrinnensanierer zeigte deutlich noch Reste von Korrosionsprodukten auf der Oberfläche. Dies machte noch einmal deutlich, dass ein weiterer Beizschritt vor der Konditionierung erforderlich ist. Die Untersuchung der Vorbehandlungsschritte für eine Rohrrinnensanierung beinhaltet das Strahlen und das Beizen. Das Strahlen dient als Vorbehandlung zum einen dem Entfernen harter Verunreinigungen auf der Oberfläche sowie dem Aufräumen der Oberfläche für etwaige nachfolgende Beschichtungsprozesse. Korund und Glas funktionieren als Strahlmittel, führten bei Kupfer aber zu unterschiedlichen Oberflächen.

Das Beizen von Trinkwasserrohren erfolgt mit Phosphor- und Zitronensäure. Diese Säuren wurden ausgewählt, da es sich um Säuren handelt, die durch den Nachspülprozess nicht gegen die Trinkwasserverordnung verstoßen würden, da sie eine Lebensmittelzulassung haben. Zitronensäure hat die Eigenschaft leicht handhabbar zu sein, da es in Pulverform leicht transportabel ist und beim Vorhandensein eines Augenschutzes ebenfalls ungefährlich ist. Für das Projekt ist es entscheidend, dass diese Säuren vorhandene Korrosionsprodukte entfernen und dabei im Werkstoff keine weiteren Schäden anrichten, die durch die verringerte Wanddicke zu neuen Löchern führt.

Die Abtragungsgeschwindigkeit nach DIN 50905 Teil 2 macht eine Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit einfacher, da auf diese Weise ein Wert entsteht, mit dem, bei vorausgesetztem gleichmäßigem Abtrag, die Abnahme der Werkstoffdicke und nicht der Massenverlust darstellen lässt. Auf diese Weise kann abgeschätzt werden, wie lange der Werkstoff in dem Medium einsetzbar ist.

Um die Wirkung von Zitronensäure zu untersuchen, wurden Bleche in definierter Größe aus **Zink**, unlegiertem **Stahl** und **feuerverzinktem Stahl** gestrahlt und mit verschiedenen Konzentrationen gebeizt. Bei den Beizversuchen der Bleche mit Zitronensäure ist anhand der Auftragungen (Abb. 8) zu sehen, dass der Wertebereich für sämtliche Beizversuche für Zink und Stahl zusammenbetrachtet in einem Bereich von ca. 3 mm/a bis 10 mm/a liegt. Die Beizversuche für verzinkter Stahl dagegen haben einen Wertebereich von ca. 33 mm/a bis ca. 326 mm/a. Somit ist die Abtragungsgeschwindigkeit der Verzinkung von verzinktem Stahl verglichen mit der Obergrenze von 10 mm/a für Stahl und Zink um das ca. 3 bis 30x erhöht. Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Abtragungsgeschwindigkeit bei Stahl und Zink gegenüber der Abtragungsgeschwindigkeit der Verzinkung von verzinktem Stahl vernachlässigbar ist. Beim verzinkten Stahl findet unter einer Schwarzfärbung ein teilweiser vollständiger Abtrag der Eisen-Zink-Legierungsphase bzw. der Verzinkung statt. Somit können bei einer Oberflächenreinigung im Rahmen einer Sanierungsmaßnahme mit Zitronensäure bevorzugt Verzinkungsreste an Rohre entfernt werden, ohne den Stahluntergrund des Rohres dabei einen übermäßigen Angriff durch die Zitronensäure auszusetzen.

Bei der Anwendung der Zitronensäure auf benutzte und gestrahlte Rohrproben mit Korrosionsschichten zeigte sich jedoch, dass die Zitronensäure bei dicken und gleichmäßigen Korrosionsschichten nicht in der Lage ist die Korrosionsschicht vollständig abzutragen. Dünne und feine Korrosionsschichten werden dagegen vollständig entfernt. Die vollständig gereinigte Oberfläche, wie auch die nicht entfernten Korrosionsschichten sind jedoch nach dem Beizen frei von Verzinkungen.

Zitronensäure und Phosphorsäure konnten als geeignete Beize auch für **nichtrostenden Stahl** verifiziert werden und es ist keine Verwendung eines Inhibitors aufgrund der geringen Abtragsrate von $>100 \mu\text{m/a}$ notwendig.

In Abb. 9 ist die Abtragungsgeschwindigkeit von **Kupfer** in Zitronensäure und Phosphorsäure bei verschiedenen Konzentration gezeigt. Es zeigt sich, dass alle Konzentrationen mit einer anfangs hohen Geschwindigkeit starten und mit zunehmender Dauer in der Säure an Geschwindigkeit verlieren. So fangen sie erst in einem Bereich von $11 \mu\text{m/a}$ und hören dann im Bereich von $1-2 \mu\text{m/a}$ auf. Dieser Verlauf zeigt, dass es einen Anfangseffekt beim Start des Beizens gibt, der aber mit zunehmender Dauer abflacht und sich auf die Geschwindigkeit einstellt, die auf den reinen Kupferabtrag zurückzuführen ist.

Die Abtragungsgeschwindigkeit der Säuren wird noch zwischen den blanken Blechen und den Rohren verglichen. Diese wurden dafür in einer halblogarithmischen Darstellung aufgetragen, um die Differenz vom Abtrag von nur Kupfer zu Korrosionsprodukten darzustellen. In Abb. 9 ist bei Beiden gut zu erkennen, dass zwischen dem oxidierten Rohr und dem blanken Kupferblech drei Zehnerpotenzen liegen. Die Anwendung der Beize in der Praxis bei einer Dauer von $1-2 \text{ h}$ und einem ungefähren Abtrag von $0,001 \text{ mm/a}$ sollte demnach nur um eine Verringerung von $0,1-0,2 \mu\text{m}$ resultieren.

4.4.2 Vorbereitung der Rohrinnenoberfläche

Die grundsätzliche Idee der Vorbereitung der Rohrinnenoberfläche vor dem Beschichten beruht darauf, dass durch diese Modifizierung der Oberfläche ein zusätzlicher Korrosionsschutz der Metalloberfläche realisiert wird. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass dies auch grundsätzlich möglich ist, die Effekte aber relativ schwach sind. Dies beruht vermutlich auf einer wenig stabilen Bindung der Moleküle an die Stahl-, Zink- oder Kupferoberfläche. In der Kombination der modifizierten Oberfläche mit der Beschichtung können ebenfalls keine deutlich positiven Effekte beobachtet werden. Bei längeren Auslagerungsversuchen kommt es zu einer beschleunigten Blasenbildung, was ebenfalls darauf hinweist, dass die Anbindung der Inhibitoren an die Metalloberfläche nicht stabil genug für diesen Anwendungszweck ist.

4.4.3 Untersuchung der Beschichtungssysteme

Die Untersuchung der Beschichtungssysteme verlief vielversprechend für das Substrat Kupfer. Der verzinkte Stahl zeichnet sich durch ein relativ schnelles Versagen der Beschichtung in den Prüfungen aus. Hier kann es eine Rolle gespielt haben, dass die Stahloberfläche nach der Reinigung relativ rau ist und die Beschichtungssysteme relativ dünn, so dass möglicherweise Fehlstellen in der Beschichtung vorhanden waren. Auf Kupferoberflächen zeigten die Beschichtungen aber einen langanhaltenden Korrosionsschutz, der sicher auch für Anwendungen in der Praxis geeignet ist. Insbesondere die Variante CL 1068 erscheint auf Basis der Korrosionsprüfungen z. B. im Konstant-Klima-Test nach $1,5 \text{ Jahren}$ erfolversprechend. Auch eine Unterwanderung an Fehlstellen konnte nicht beobachtet werden. Die aus den Impedanzmessungen bestimmten Widerstände bleiben über lange Zeit in einem hohen Bereich, der auf eine ausreichende Stabilität des Beschichtungssystems hinweist.

Für praktische Anwendungen wäre es günstig, wenn die Haftfestigkeit der Beschichtung noch verbessert werden könnte, hier sind die bestimmten Haftfestigkeitswerte noch etwas gering im Vergleich zu praxisüblichen Beschichtungen. Gleiches gilt auch für die Ergebnisse des Gitterschnitttests. Offensichtlich beeinflusst die glasartige Struktur der Beschichtung, die ja grundsätzlich gewünscht ist, die Duktilität und Haftung der Beschichtung auf dem metallischen Untergrund.

Der Einfluss von Desinfektionsmitteln für die Variante CL 1068 ist gering. Insbesondere bei einer geringen Chlorierung, wie sie im Trinkwasser als Dauerdosierung erlaubt ist, übersteht die Beschichtung für 6 Wochen unbeschadet. Bei höheren Chlorgehalten, wie diese für eine Stoßchlorung eingesetzt wird, zeigt sich auf bei langfristiger Einwirkung eine Verfärbung der Oberfläche. Die Auslagerung mit CL 1068 bei warmen und kaltem Wasser zeigt eine ausgezeichnete Beständigkeit des Systems an.

4.4.4 Applikation der Beschichtung

Die Applikation der Beschichtung durch Tauchen oder Spritzen stellt einen einfachen Prozess dar, der zu guten Ergebnissen führt. Für die Applikation der Rohrinneinnenseite wurde die Beschichtung in ein Rohrsystem im Labor eingefüllt und die überschüssige Beschichtung wieder abgelassen. Hierdurch ergeben sich Überdicken, die ungenügend abreagieren konnten. Auch zeigten sich kleine Fehlstellen in der Oberfläche. Hier müsste noch ein Optimierungsprozess der Rohrinnebeschichtung stattfinden. Die relativ dünnen Schichtstärken erfordern sicher eine Optimierung des Beschichtungsprozesses. Bei der Aushärtung der Beschichtung entwickelt sich Ammoniak, welches langsam an das Trinkwasser abgegeben wird. Hier ist in Praxis darauf zu achten, dass dann ein genügend langer Zeitraum eingeplant wird, bis das Wasser wieder für das Trinken verwendet wird.

5 Fazit

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass eine neue umweltfreundliche Beschichtung auf Basis von Polysilazanen für die Beschichtung von Rohren geeignet ist. Beschichtungen auf Basis von Polysilazanen bilden beim Aushärten im Wesentlichen ein SiO_2 -Netzwerk aus, welches einen glasartigen Charakter aufweist und damit umweltfreundlich ist. Verfahren zur Reinigung und Vorbehandlung von Rohinnenoberflächen wurden entwickelt und erprobt. Die Haftfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit der Beschichtung auf Kupferoberflächen ist in den Laborversuchen sehr gut. Verzinkte Stahlrohre zeigen keinen vergleichbar guten Effekt. Hier ist offensichtlich die Stabilität der Grenzfläche Beschichtung/verzinkter Stahl nicht ausreichend stabil, so dass es sehr schnell zu Enthaltungen kommt. Weitere Entwicklungen zur Stabilisierung der Grenzfläche sind notwendig. Die Applikation der Beschichtung durch Tauchen oder Sprühen ist gegeben.

Von vertrieblicher Seite kann festgehalten werden, dass als potentielle Zielkunden Wohnungsbaugesellschaften und der Verband der Rohrsanierer ermittelt werden konnten. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kommt ausschließlich der Einsatz für Kupferrohre infrage. Hier wird ein Marktvolumen von 20-25 Jahrestonnen mit einem Volumen von ca. 500 T € erwartet.

Als Eintrittsbarriere in den Markt ist zunächst die Trinkwasserzulassung der Beschichtung durch die erfolgreiche Absolvierung der notwendigen Prüfungen zu sehen. Weiterhin müssen die Applikationstechniken weiterentwickelt werden, um einen gleichmäßigen Filmaufbau in allen Winkeln der Rohrleitungen zu erzielen.

Folgende weitere Schritte sind vor einer Vermarktung noch durchzuführen:

- Voranfrage Trinkwasserzulassung inkl. Kostenschätzung
- Vorstellung der Forschungsergebnisse bei Interessenverbänden
- Musteranwendungen bei größeren Installationen

Final gilt festzuhalten, dass das Produkt und dessen Anwendung grundsätzlich vertrieblich und betriebswirtschaftlich sehr interessant ist. Eine finale Einschätzung zu den realistischen Vermarktungspotentialen, sowie der Umsetzbarkeit im Markt, kann erst nach Durchführung der nächsten Schritte erfolgen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] G. Scholzen, „Schadensprisma,“ 2010.
- [2] DVGW, „www.dvgw.de,“ [Online].
- [3] J. Giegrich, A. Liebich und H. Fehrenbach, „www.umweltbundesamt.de,“ Dezember 2007. [Online]. Available: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/ableitung-von-kriterien-zurbeurteilung-einer>.
- [4] Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, „www.lfu.bayern.de,“ 03 November 2000. [Online]. Available: https://www.lfu.bayern.de/wasser/merkblattsammlung/teil4_oberirdische_gewaesse_r/index.htm.
- [5] A. Becker, „DVGW,“ 12 9 2017. [Online]. Available: https://www.dvgw.de/medien/dvgw/verein/aktuelles/presse/Management-Summary-Kupferkorrosion-W201608_W5-01-15.pdf. [Zugriff am 4 2 2020].
- [6] Statista, „de.statista.com,“ Statista GmbH, [Online]. Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/217222/umfrage/co2-emissionen-derzementindustrie-in-deutschland/>.
- [7] „haus.de,“ [Online]. Available: <https://www.haus.de/modernisieren/asbest-erkennen>. [Zugriff am 30 Januar 2020].
- [8] Umweltbundesamt, „Umweltbundesamt,“ 22 03 2016. [Online]. Available: <https://www.umweltbundesamt.de/dokument/leitlinie-zur-hygienischen-beurteilung-von>. [Zugriff am 04 02 2020].