

NanoCraft  
Engen

**Oberflächenfunktionalisierung auf molekularer  
Skala von nichtrostenden Stählen zur  
Verhinderung von mikrobiell induzierten  
Korrosionsvorgängen an Kühlsystemen von  
Kraftwerken und anderen Anlagen**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt  
gefördert unter AZ 23078-31 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. rer.nat. Sabri Akari, Dipl.-Ing. Michael Korte  
und Dr.-Ing. Klaus Mager

April 2008

# Projektkennblatt

der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>23078</b>	Referat	<b>31</b>	Fördersumme	<b>119.960,00 €</b>
<b>Antragstitel</b>	<b>Oberflächenfunktionalisierung auf molekularer Skala von nichtrostenden Stählen zur Verhinderung von mikrobiell induzierten Korrosionsvorgängen an Kühlsystemen von Kraftwerken und anderen Anlagen</b>				
<b>Stichworte</b>	Verfahren, Wasser, Mikrobiell induzierte Korrosion, MIC Produkt, Nanotechnologie				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>30 Monate</b>	<b>08.08.2005</b>	<b>07.03.2008</b>	<b>2</b>		
Zwischenberichte	07.03.2007				
<b>Bewilligungsempfänger</b>	NanoCraft	Tel	07733/948445		
		Fax	07733/948445		
	Turmstr. 4	Projektleitung			
		Dr. Akari			
	78234 Engen	Bearbeiter			
		Dr. Akari			
<b>Kooperationspartner</b>					

## **Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Kühlsysteme erfüllen in Kraftwerken wichtige Aufgaben bei Transport oder Ableitung von Wärme sowie in Kondensationsprozessen. Die Effizienz eines Kraftwerkes, aber auch seine Betriebssicherheit, werden vom Kühlsystem beeinflusst. Seit Anfang der 90er Jahre treten neuartige Schadensfälle in Kühlwasserkreisläufen auf, die nur durch mikrobielle Aktivitäten erklärt werden können. Leckagen aufgrund von Korrosion und Lochfraß, sog. mikrobiell induzierte Korrosion (MIC), kommen in einem Temperaturbereich vor, in dem die eingesetzten Werkstoffe, z.B. Edelstähle mit Chrom-Nickel-Legierung, bis dahin als beständig galten. Die Umweltrelevanz des Vorhabens ist bei Kraftwerken direkt mit der Sicherheitsrelevanz von Störfällen gekoppelt. Aber auch die Freisetzung von schädlichen Stoffwechselprodukten von Mikroorganismen, wie auch die Emission von Korrosionsprodukten aus angegriffenen Werkstoffen in die Umwelt sollen unterbunden werden.

Das übergeordnete Vorhabensziel ist die dauerhafte Verhinderung von mikrobiell induzierten Korrosionsvorgängen an Edelstählen mit Hilfe einer Beschichtung mit molekularen Systemen.

## **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Als Lösungsweg wird eine molekular strukturierte Beschichtung von Metalloberflächen vorgeschlagen, die in mono- oder polymerer Anordnung von hydrophoben bzw. abweisenden Strukturen mit kovalenter Bindung (Ankergruppe) zur Metalloberfläche die primäre Zelladhäsion, verursacht durch Extrazelluläre-Polymere-Substanzen (EPS), vermeidet (Maskierung der Werkstoffoberfläche). Gemäß den Anforderungen von MIC-Systemen werden verschiedene molekular strukturierte Beschichtungen entwickelt. Die Wirksamkeit dieser Beschichtungen soll zunächst in sog. Metallplattenversuchen, später im Technikums- oder industriellen Maßstab im Kühlkreislauf von Kraftanlagen untersucht werden. In einem Versuchsprogramm sollen sowohl verschiedene Beschichtungen, als auch der Einfluss unterschiedlicher Parameter, wie z.B. Vorbehandlung der Oberfläche, Konzentrationen von Beschichtungskomponenten, Einwirkdauer, Temperatur usw., erforscht werden. Parallel erfolgen nanotechnologische Untersuchungen, sowohl von Bakterienkulturen aus dem Versuchsreaktor, als auch von den Metalloberflächen hinsichtlich MIC-Anfälligkeit bzw. -Schäden.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Zur Unterbindung des mikrobiell induzierten Korrosionsangriffs wählte die Firma NanoCraft als ersten Ansatz eine Beschichtung mit Sol-Gel Technik und als zweiten Ansatz eine ultra-dünne Beschichtung (UDS) als molekulare Belegung. Beide Ansätze wurden auf die MIC-Problemstellung optimiert und mittels beschichteter Metallproben in einem MIC-Bioreaktor auf ihre MIC-hemmende Wirkung untersucht. Die Versuchsreihen wurden an den beiden gängigsten Edelstahlsorten mit den Werkstoffnummern 1.4301 und 1.4404 durchgeführt.

Metallproben aus diesen Werkstoffen, die nach dem Sol-Gel- und dem UDS - Verfahren beschichtet worden waren, zeigten in Gegenwart von Bakterien, die einen mikrobiell induzierten Korrosionsangriff auslösen können, über eine Dauer von 172 Tagen keinen Potentialanstieg. Vielmehr nahm der beschichtete Stahl dauerhaft Werte für das freie Korrosionspotential von  $E_{\text{corr}} \leq 300$  mV ein und befand sich damit im sog. Passivbereich, also außerhalb jeglicher Gefährdung aufgrund von Spalt- oder Lochkorrosion. Daher ist den Beschichtungen eine isolierende Wirkung zuzuschreiben. Eine künstliche Aufrauung der Proben vor der Beschichtung führte allerdings zum Verlust der Schutzfunktion in beiden Schichtvarianten. Beim Kontrollansatz (Referenzproben) mit zwei unbeschichteten Metallproben wurde dagegen nach einer Versuchsdauer von nur 20 Tagen bzw. 10 Tagen mit MIC-Belastung ein Potential von  $E_{\text{corr}} = 500$  mV erreicht. Damit lag der unbehandelte Stahl, sowohl 1.4404 als auch 1.4301, bereits im Bereich der labilen Lochfraßkorrosion.

Die zur Beschichtung nach dem Sol-Gel- und dem UDS - Verfahren notwendigen Parameter wurden ermittelt. Beide immobilisierten Schichten zeigen keinerlei Toxizität im Daphnientest und sind daher – im Gegensatz zum bisher im Kühlwasserbereich üblichen Einsatz von Bioziden – umweltfreundlich.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse bestehen die folgenden Aktivitäten:

- Die Ergebnisse wurden bei der DECHEMA vor dem Arbeitsausschuss „Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz“, der gemeinsam mit dem GfKORR-Arbeitskreis „Mikrobiell beeinflusste Korrosion“ tagt, am 06.11.07 im DECHEMA-Haus in Frankfurt/Main von Dr. Sabri Akari präsentiert.
- Feldversuche bei der e.on AG in Kraftwerksanlagen und bei Anlagen der BASF AG sind in Kürze geplant. NanoCraft hat der BASF AG bereits beschichtete Teile für eine Bemusterung geliefert, die sehr positiv aufgenommen wurden. Bei der BASF AG besteht ein großes Interesse an Verfahren zur Vermeidung von MIC.
- Mit weiteren potentiellen Anwendern werden Gespräche geführt (z.B. Henkel, Georg Fischer AG).

## **Fazit**

Beide nanostrukturierten Beschichtungen (Sol-Gel und UDS) zeigten gute Ergebnisse. Das Auftreten von MIC wurde dauerhaft erfolgreich verhindert. Soweit ansonsten keine Vorzüge einer dieser beiden Methoden bestehen, würde die UDS-Beschichtung bevorzugt, da sie zum einen dünner ist und damit weniger Material erfordert, und zum anderen nicht eingebrannt werden muss, wie die Sol-Gel Schicht. Die UDS-Technik ist als energieschonendes und materialsparendes Verfahren hervorzuheben.

Anstehende Arbeiten betreffen die großtechnische Umsetzung der UDS-Produktion, die durch Entwicklungen einer wasserbasierten Beschichtungslösung oder einer gasphasenbasierten Variante vorangebracht werden soll.

Aus dem Projekt leiten sich umweltrelevante Synergien mit anderen Bereichen ab. Denkbar ist der Einsatz der nanostrukturierten Beschichtungen als ultradünne Konversionsschicht, als antibakterielle Beschichtung für medizinische Bestecke oder zur Schichtdickenreduzierung von galvanisch abgeschiedenen Schichten.

# Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Bilder, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen .....	2
Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen .....	4
1 Zusammenfassung .....	5
2 Einleitung.....	6
3 Hauptteil .....	11
3.1 Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte sowie angewandter Methoden ...	11
3.1.1 Sol-Gel-Ansatz zur Unterdrückung von MIC auf Edelstahl.....	13
3.1.2 SAM-Ansatz zur Unterdrückung von MIC auf Edelstahl.....	16
3.1.3 Versuchsaufbau .....	20
3.1.4 Mikrobiologische Analyse des Animpfmaterials .....	22
3.1.5 Untersuchung von Vorbehandlungsmethoden .....	24
3.2 Darstellung der erzielten Ergebnisse.....	25
3.2.1 MIC hemmenden Wirkung der Sol-Gel-Beschichtung.....	27
3.2.2 MIC hemmenden Wirkung der SAM-Beschichtung .....	28
3.2.3 Versuchsergebnisse bei aufgerauter Oberfläche .....	28
3.2.4 Kontrollmessung zur MIC-Aktivität .....	30
3.2.5 Versuch unter industriellen Bedingungen.....	30
3.3 Diskussion der Ergebnisse.....	31
3.4 Ausführliche ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse.....	37
3.4.1 Ökologische Bewertung .....	37
3.4.2 Technologische Bewertung .....	38
3.4.3 Ökonomische Bewertung .....	39
3.5 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse .....	41
4 Fazit.....	42
Literaturverzeichnis.....	44
Anhang .....	45

## Verzeichnis der Bilder, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Abbildung 1: Aufnahme vom Belag einer Metallprobe mit Korrosionsstellen .....	7
Abbildung 2: Schutzschicht mit polymerer Anordnung .....	12
Abbildung 3: Schutzschicht mit Hilfe der Self-Assembly-Monolayer Technik .....	12
Abbildung 4: Sol-Gel Vernetzungs- und Bindungsprinzip .....	13
Abbildung 5: AFM Aufnahmen der MIC relevanten SolGel-Schicht .....	14
Abbildung 6: Rauigkeitsuntersuchung .....	15
Abbildung 7: Sol-Gel beschichteter St37 nach intensivem Salzpülttest .....	15
Abbildung 8: SAM-beschichtete Proben wurden über 6 Tage in konzentrierter Schwefellösung gelagert .....	16
Abbildung 9: Theoretische SAM-Bildung mittels semi-fluorierter funktioneller Moleküle (SAM-F) .....	17
Abbildung 10: Nachweis der hydrophoben CF <sub>3</sub> SAM-Bildung auf Edelstahl. ....	18
Abbildung 11: AFM-Untersuchung (Tapping Mode) des SAMF-Einflusses auf chemische Homogenität und Maskierung der Edelstahloberfläche. ...	19
Abbildung 12: AFM-Untersuchung (Tapping Mode) des SAMF-Einflusses im Vergleich der Korngrenzbereiche .....	19
Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Versuchsreaktors für MIC-Tests. ....	21
Abbildung 14: Aufnahme einer Edelstahl-MIC-Reaktor-Probe .....	21
Abbildung 15: Aufbau der Bioreaktoranlage zur Ermittlung des freien Korrosionspotentials .....	22
Abbildung 16: Logarithmische Darstellung der Bestimmungen der Lebendkeimzahlen .....	23
Abbildung 17: AFM-Untersuchung (Tapping Mode) des für die MIC-Versuche eingesetzten bakteriellen Flußwasserschlamms .....	23
Abbildung 18: Vergleich des Verlaufs des freien Korrosionspotentials der MIC belasteten Stahlproben (1.4404 und 1.4301) .....	27
Abbildung 19: Vergleich des Verlaufs des freien Korrosionspotentials der MIC belasteten Stahlproben (1.4404 und 1.4301) .....	28

Abbildung 20: Rauigkeitsuntersuchung bzw. Vergleich der aufgerauten und mechanisch unbehandelten Proben .....	29
Abbildung 21: Vergleich des Verlaufs des freien Korrosionspotentials der MIC belasteten Stahlproben (1.4404 und 1.4301).....	29
Abbildung 22: Verlauf des freien Korrosionspotentials unbehandelter, MIC belasteter Stahlproben (1.4404 und 1.4301).....	30
Abbildung 23: Vergleich der des freien Korrosionspotential der MIC belasteten Stahlproben im Bereich des Referenzanstieges .....	32
Abbildung 24: Optischer Vergleich der MIC belasteten Proben .....	33
Abbildung 25: AFM-Untersuchung der funktionalen Sol-Gel-Schicht nach MIC-Belastung.....	34
Abbildung 26: AFM-Untersuchung der funktionalen SAM-F-Schicht nach MIC-Belastung.....	34
Abbildung 27: Zelladhäsionsversuche unter dem Rasterkraftmikroskop .....	36
Abbildung 28: Anhaftende Bakterienzellen auf unbehandeltem Stahlblech .....	36
Abbildung 29: Anhaftende Bakterienzellen auf SAM-beschichtetem Stahlblech .....	36
Abbildung 30: TOF-SIMS-Analyse einer SAM-behandelten Edelstahloberfläche .....	38
Abbildung 31: Abbildung der Steifigkeit einer immobilisierten SAM-Schicht .....	39
Abbildung 32: Theoretische Berechnung des SAM-Verbrauchs .....	40
Tabelle 1: Verschiedene Vorbehandlungsmethoden und ihre Verifizierung nach Beschichtung durch Kontaktwinkelmessungen.....	24
Tabelle 2: Auflistung der MIC Versuchsproben.....	25
Tabelle 3: Vergleich der Zusammensetzung des Rheinwassers bei Ludwigshafen mit der definierten Salzlösung .....	26
Tabelle 4: Mittelwerte des freien Korrosionspotentials in den potentialkonstanten Zeitbereichen nach Animpfung.....	31
Tabelle 5: Tabellarische Zusammenfassung der MIC-Belastungsversuche.....	32
Tabelle 6: Vergleich von SAM-beschichteten, aufgerauten und glatten Proben .....	35

## Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
ATP	Adenosintriphosphat
CFM	Chemical Force Microscopy (chemisch selektive Rasterkraftmikroskopie)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
d	Tag
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
DIN	Deutsche Industrie Norm
EN	Europäische Norm
EPS	Extrazelluläre polymeren Substanzen
FuE	Forschung und Entwicklung
g	Erdbeschleunigung in [m/s <sup>2</sup> ]
h	Stunde
MIC	Mikrobiell induzierte Korrosion
mV	Millivolt (Maß für das freie Korrosionspotenzial)
µm	Mikrometer (10 <sup>-6</sup> Meter)
nm	Nanometer (10 <sup>-9</sup> Meter)
pH	Maßzahl der Hydroxoniumionen-Konzentration. Ein pH-Wert zwischen 0 und 7 zeigt eine saure Reaktion, zwischen 7 und 14 eine alkalische Reaktion. Der pH-Wert 7 gilt für eine neutrale Lösung.
PHA	Pepton-Hefeextrakt-Agar
SAM	Self Assembling Monolayers
s	Sekunde
UDS	Ultra-dünne Schicht

# 1 Zusammenfassung

Seit Anfang der 90er Jahre treten neuartige Schadensfälle in Kühlwasserkreisläufen auf, die nur durch mikrobielle Aktivitäten erklärt werden können. Leckagen aufgrund von Korrosion und Lochfraß, sog. mikrobiell induzierte Korrosion (MIC), kommen in einem Temperaturbereich vor, in dem die eingesetzten Werkstoffe bis dahin als beständig galten. Es kommt z.B. in Kühlwasserrohrleitungssystemen aus relativ hochwertigen Edelstählen mit Chrom-Nickel-Legierung nachweislich zu Lochfraß. Dieses Phänomen tritt in Kraftwerken auf, wo Kühlsysteme wichtige Aufgaben bei Transport oder Ableitung von Wärme erfüllen, aber auch z.B. in Systemen der Trinkwasserversorgung.

Die Firma NanoCraft betreibt anwenderorientierte Forschung zur Untersuchung technischer und biologischer Oberflächen mit Nanotechnologie. NanoCraft besitzt eine wichtige Qualifikation im Bereich der Präparation von Oberflächen mit Hilfe selbstorganisierender Monoschichten (SAM), womit Oberflächeneigenschaften gezielt beeinflusst werden können. Mit dem vorliegenden Projekt sollte eine nanostrukturierte Beschichtung erforscht und entwickelt werden, die MIC bei Edelstählen und anderen Werkstoffen verhindert.

Die Umweltrelevanz des Vorhabens ist bei Kraftwerken direkt mit der Sicherheitsrelevanz von Störfällen gekoppelt. Aber auch die Freisetzung von schädlichen Stoffwechselprodukten von Mikroorganismen, wie auch die Emission von Korrosionsprodukten aus angegriffenen Werkstoffen in die Umwelt sollten unterbunden werden.

Zur Vermeidung des mikrobiell induzierten Korrosionsangriffs wählte NanoCraft die beiden Ansätze einer Beschichtung mit Sol-Gel Technik und einer Beschichtung mit SAM, was auf Edelstahl eine Neuheit darstellt. In einem über ein halbes Jahr dauernden Experiment mit Metallproben in Gegenwart von den für MIC hauptverantwortlichen manganoxidierenden Bakterien, die von der BASF AG aus einem Schadensfall zur Verfügung gestellt worden waren, wurde durch beide nanostrukturierte Beschichtungen das Auftreten von MIC erfolgreich verhindert, während unbeschichtete Referenzproben einen Anstieg des freien Korrosionspotenzials in den Bereich der labilen Lochfraßkorrosion zeigten. Untersuchungen wurden in einem Bioreaktor an der Hochschule Konstanz und im Kühlwasserkreislauf eines Kraftwerks der e.on AG durchgeführt.

Im Vorhaben wurden die zur Beschichtung nach dem Sol-Gel- und dem SAM F - Verfahren notwendigen Parameter ermittelt. Beide immobilisierten Schichten zeigen keinerlei Toxizität im Daphnientest und sind daher – im Gegensatz zum bisher im Kühlwasserbereich üblichen Einsatz von Bioziden – umweltfreundlich.

Damit wurde das Projekt erfolgreich abgeschlossen. Die Verbreitung der Projektergebnisse hat durch einen Vortrag bei der DECHEMA und durch die Direktansprache von Interessenten bereits begonnen.

**Das Entwicklungsvorhaben wird durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen 23078-31 gefördert.**



## 2 Einleitung

Kühlsysteme erfüllen in Kraftwerken wichtige Aufgaben bei Transport oder Ableitung von Wärme sowie in Kondensationsprozessen. Die Effizienz eines Kraftwerkes, aber auch seine Betriebssicherheit, werden vom Kühlsystem beeinflusst. In der Störfallberechnungsgrundlage der Strahlenschutz- und Reaktor-Sicherheitskommission werden als Störfälle hinsichtlich radiologischer Auswirkungen u.a. Lecks in der Hauptmittelkühlleitung, in Frischdampfleitungen, in primärkühlmittelführenden Messleitungen, in Rohrleitungen der Abgasanlagen und in Behältern mit radioaktiv kontaminiertem Wasser analysiert.

Die Funktion von Kühlsystemen für Kraftwerke hängt ganz entscheidend von der Dichtigkeit und Oberflächenqualität der Komponenten ab. Daher kommen als Werkstoffe für Wärmetauscher, Rohrleitungen, Pumpen und Gehäuse nur hochwertige Materialien, zumeist Kohlenstoffstahl, Kupfernickel und verschiedene Edelstahlsorten, zum Einsatz. Die zunehmende Verwendung von kostenintensivem Titan im Kühlungsbereich unterstreicht die Bedeutung. Zum Oberflächenschutz werden außerdem Überzüge und Anstriche aufgebracht. Jeder Verlust der Kraftwerksleistung oder die Tendenz, unerkannte Probleme in zukünftige Betriebszyklen zu übernehmen, kann sehr kostspielig sein.

Seit Anfang der 90er Jahre treten neuartige Schadensfälle in Kühlwasserkreisläufen auf, die nur durch mikrobielle Aktivitäten erklärt werden können. Durch die sog. mikrobiell induzierte Korrosion (MIC) entstehen Leckagen aufgrund von Korrosion und Lochfraß (siehe Abbildung 1). MIC-Schäden sind aus Kernenergie-Anlagen, dem Schiffsbau und Bauwerken im Meer, der Wärmetauscher-Technik, der Ölförderung, der Trinkwasserverteilung und vielen anderen Bereichen dokumentiert [1]. Beispielsweise ist die Bildung von „Tuberkeln“ in Trinkwasserleitungen auf die Einwirkung von Bakterien zurückzuführen, die zweiwertiges Eisen oder Mangan zu Eisen(III) oder Mangan(IV) oxidieren und dabei Energie zur Reduktion von Kohlendioxid zu organischer Zellsubstanz gewinnen. Da der Energiegewinn bei dieser Oxidation nur gering ist, sind relativ große Umsätze erforderlich, die zu beträchtlichen Ablagerungen von Oxidhydraten führen können (Verstopfungsgefahr von Rohren). Eine weitere Beobachtung aus der Praxis ist der bevorzugte Befall der Ränder von Schweißnähten.

Erst in jüngster Zeit wurde mehr und mehr erkannt, dass auch bei Metallen sehr häufig Mikroorganismen für die Auslösung oder Verstärkung von Schäden verantwortlich sind. Der Bundesverband Korrosionsschutz e.V. weist darauf hin, dass in Deutschland der Umfang von Korrosionsschäden allein im industriellen Bereich auf jährlich 10 Milliarden EUR geschätzt wird. Das als „Biokorrosion“ bekannte Phänomen wird für 20% aller Korrosionsschäden verantwortlich gemacht [2]. Ein effektiver Schutz gegen Biokorrosion ist nicht bekannt. Auch hochlegierte Stähle werden durch MIC angegriffen [3].

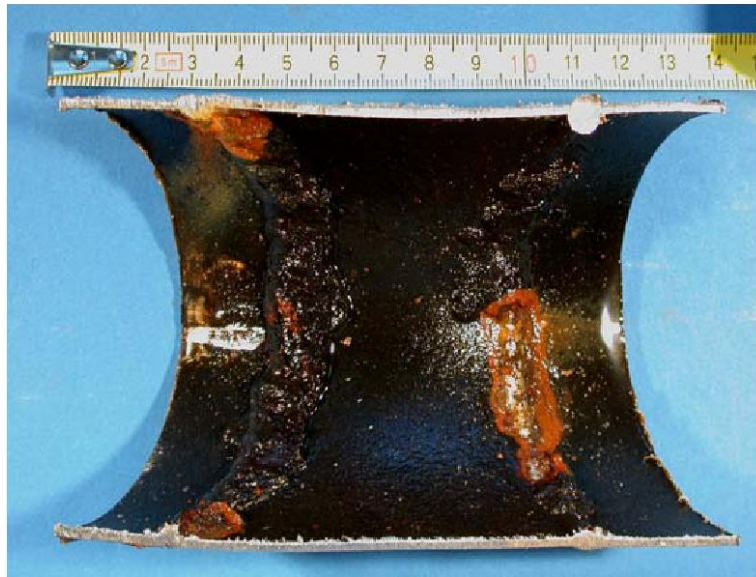


Abbildung 1: Aufnahme vom Belag einer Metallprobe mit Korrosionsstellen [4]

Bakterien existieren in allen Quellen des Kühlwassers für Kraftwerke. Viele scheiden eine gelatinöse Substanz ab, die den Bakterien hilft, sich an der Rohrwand anzuhafte. Da diese schleimartige Substanz zu über 90% aus Wasser besteht, besitzt sie einen hohen Wärmeübergangswiderstand, so dass schleimbildende Bakterien einen stark negativen Einfluss auf die Kondensatorleistung haben. Jedoch können Bakterien nicht nur eine Minderung der Anlagenleistung verursachen, sondern durch Korrosion zum Versagen ganzer Komponenten und Anlagen führen, selbst wenn diese aus Edelstahl sind.

Das seit Anfang der 90er Jahre auftretende Phänomen der Biokorrosion könnte mit Fortschritten in der Klärtechnik zusammenhängen. Die sauberer gewordenen Flüsse enthalten weniger Reste organischer Substanzen, so dass es für Organismen sogar interessant wird, Stähle anzugreifen und zum Aufbau des Energieträgers der belebten Welt, dem sog. ATP (Adenosintriphosphat), zu nutzen. Diese These wird dadurch untermauert, dass die Zugabe von organischem Material in ein MIC-System zum Zusammenbruch des elektrischen Potenzials führt, der solange anhält, bis die Organik von den Mikroorganismen verwertet ist.

Als Verursacher für MIC werden von der Hochschule Konstanz vor allem manganoxidierende Bakterien erkannt. Mit der Anwesenheit und vor allem der Aktivität dieser Bakterien geht stets ein messbarer Potenzialanstieg einher. Mikromolarer Mangan ist immer im Wasser vorhanden und stellt auch für den Menschen in geringsten Dosen ein essentielles Spurenelement dar, wie z.B. auch Eisen, Zink oder Kupfer. Die Bakterien besitzen die stoffwechselphysiologische Eigenschaft, zweiwertiges zu vierwertigem Mangan umzuwandeln. Eine Entfernung des Mangans aus dem Wasser ist nicht möglich, da zurückbleibende kleinste Dosen für die Bakterien ausreichen, die über sehr spezifische bio-chemische Aufnahmesysteme verfügen. Auch andere Versuche, die Aktivität der Bakterien durch Desinfektion oder durch die Verwendung noch hochwertigerer Stähle zu unterbinden, bringen nicht die erwünschte Wirkung. Im Übrigen ist die Verwendung

von Bioziden in Kühlwasser- und erst recht in Trinkwassersystemen nicht gewünscht und nicht zulässig.

Bei der Besiedelung metallischer Oberflächen durch Mikroben entsteht ein schleimiger, gelartiger Belag, der als Biofilm bezeichnet wird. Die Mikroorganismen sind dabei in eine schleimige Grundmasse aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) eingebettet, die im Wesentlichen aus Wasser, Eiweißstoffen und Kohlehydraten in unterschiedlicher Zusammensetzung bestehen. In dieser Matrix können sie sich festsetzen, stabile Gemeinschaften bilden und sich auch gegen toxische Stoffe schützen. Durch die Beteiligung von EPS werden Metallionen entweder durch chemische Reaktionen, Chelatbildung oder andere Ionenbindungen gebunden, was zur Auflösung des Metalls führt. Allerdings bewirken die Mikroorganismen keine neue Form der Korrosion, sondern sie beeinflussen nach heutigem Kenntnisstand lediglich die Kinetik des Reaktionsablaufes, wobei die thermodynamischen Hintergründe die gleichen sind wie bei der klassischen Korrosion.

Das Auftreten von Schäden an industriellen Anlagen und Gebäudeteilen aus nichtrostendem Stahl durch MIC ist durch die folgenden gemeinsamen Umgebungsbedingungen gekennzeichnet:

- Das Wasser hat (fast) Trinkwasserqualität ( $10^4$  bis  $10^6$  Bakterien/ml, keine pathogenen Keime).
- Der Sauerstoffgehalt entspricht in Abhängigkeit von der Temperatur fast dem Sättigungswert, es herrschen keinesfalls anoxische Bedingungen vor.
- Der pH-Wert liegt meist im neutralen bis leicht alkalischen Bereich, ist aber in keinem Fall als sauer zu bezeichnen.
- Die Ionenstärke ist niedrig, der Chlorid-Gehalt ist nicht erhöht und die organische Fracht führt zu oligotrophen Lebensbedingungen: Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) beträgt ca. 1 mg/l.
- Die mikrobiologische Analyse an Schlämmen aus den Schadensfällen ergibt, dass ein Anteil von 8% und mehr der heterotrophen Keime die Fähigkeit zur Manganoxidation besitzt.
- Bei elektrochemischen Versuchen im Labor mit diesen Schlämmen erhält man bei Einsatz von Metallproben (z.B. aus dem Werkstoff 1.4404) für das Freie Korrosionspotential Endwerte im Bereich von  $540 \pm 30$  mV<sub>H</sub>.

Zur Verhinderung mikrobiell induzierter Korrosionsvorgänge werden bisher hauptsächlich zwei Wege beschritten. Es wird erstens versucht, über das Verständnis der mikrobiologischen Vorgänge eine Grundlage für die Verhinderung des mikrobiellen Angriffs zu finden, z.B. durch Eingriffe in den bakteriellen Stoffwechsel oder in die Ausbildung des Biofilms vor allem der extrazellulären polymeren Substanzen (EPS). Zweitens kann man untersuchen, ob eine Verbesserung der Qualität des Stahls entweder über eine Vorbehandlung der Oberflächen oder über die Veränderung der Legierungsbestandteile erreicht werden kann.

In einem zwischen Juli 2002 und Juni 2005 von der EU geförderten Projekt mit dem Titel „Expanding the Durability of Stainless Steels in Water Systems under Microbiological Corrosion Conditions“ (ECSC Project 7210-PR-362) wurde u.a. an der Hochschule Konstanz zusammen mit Forschungsinstituten aus Italien, Spanien, Portugal und Ungarn untersucht, ob es überhaupt eine (extrem hochwertige)

Zusammensetzung der Legierung eines Edelstahls gibt, so dass dieser durch MIC nicht angegriffen wird. Dies ist definitiv nicht der Fall, d.h. unabhängig von den Legierungsbestandteilen steigt bei jedem bisher eingesetzten Stahl das Freie Korrosionspotenzial unter Zufuhr von Luftsauerstoff auf Werte in der gleichen Größenordnung von  $540 \pm 30$  mV. Bei verminderter Sauerstoffzufuhr werden dagegen sogar Werte im Bereich 610 mV gemessen.

Daher war das Ziel des vorliegenden Vorhabens eine nanostrukturierte, nicht toxische Oberflächenbeschichtung, mit der der Kontakt von Metallen, speziell nichtrostenden Stählen, mit korrosionsfördernden Bakterien gänzlich vermieden und somit der Korrosionsangriff abgewehrt werden kann. Mit diesem Ziel werden umweltrelevante Beiträge geleistet zur

- Erhöhung der Betriebssicherheit von (Kern-)Kraftwerken,
- Verminderung des Energieaufwandes zur Herstellung von Ersatzleitungen und Apparaturen,
- Reduzierung der Reparatur- und Wartungskosten durch Verringerung der von Korrosion verursachten Schäden an Leitungen,
- Verbesserung der Wärmeübertragung in Kühlsystemen durch Vermeidung der Anhaftung von Biofilmen,
- Reduzierung von schädlichen Schwermetallen in Kühlwässern, die zurück in die Natur geleitet werden.

Für die Entwicklungsaufgaben wurde gemäß der Antragstellung der folgende Arbeitsplan vorgesehen:

Nr.	Arbeitsschritt
100	Aufbau, Entwicklung, Konzeption der Laborversuche
111	Versuchsaufbau und Materialbeschaffung
112	Eingangsanalyse des Animpfmateri als
121	Auswahl der Kombinationen von Beschichtungen und Werkstoffen
122	Entwicklung/Anpassung einer reproduzierbaren Beschichtungstechnik
131	Aufstellung eines Versuchsprogramms
<b>1.Meilenstein</b>	Metallplattenversuch aufgebaut, effizientes Versuchsprogramm aufgestellt
200	Versuchsreihen im Labormaßstab: Durchführung, Auswertung, Optimierg.
201	Durchführung von Versuchsreihen
202	Temperaturvariation
203	Versuchsserie auf Basis industrieller Erprobung
211	Einfache mikrobiologische und AFM-Analytik
212	Erweiterte mikrobiologische Analytik
221	Vergleichende Auswertung
231	Variation und Optimierung der nanostrukturierten Beschichtung
<b>2.Meilenstein</b>	In den Metallplattenversuchen wurde eine umweltfreundliche, nanostrukturierte Beschichtung gefunden, die MIC unterbindet.
300	Tests im Technikums- und industriellen Maßstab
301	Konzeption der Technikumsphase
311	Test von Werkstoffproben im Kühlkreislauf von Kraftwerksanlagen
312	Test von Teilstücken im Rohrleitungssystem

321	Test von Führungsstäben aus Filtersystemen
331	Test von Passstücken im Technikumsmaßstab
341	Einfache mikrobiologische und AFM-Analytik
342	Erweiterte mikrobiologische Analytik
351	Anpassung der Beschichtung an andere Metallsorten
<b>3.Meilen- stein</b>	Umweltfreundliche, nanostrukturierte Beschichtung bewährt sich über eine aussagekräftige Zeitdauer unter industriellen Einsatzbedingungen
400	Umsetzung und Vorhabensabschluss
401	Entwicklung der Fertigungstechnik für effektive Beschichtung
402	Verfahrensoptimierung unter Kostengesichtspunkten
403	Verbreitung der Vorhabensergebnisse
404	Zusammenfassung Ergebnisse in Bericht

Die Entwicklungsarbeiten folgten im Wesentlichen dieser Arbeitsplanung, wobei mitarbeiterbedingt mehr nanotechnologische als mikrobiologische Untersuchungen vorgenommen wurden.

## 3 Hauptteil

### 3.1 Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte sowie der angewandten Methoden

Als Lösungsweg wurde eine Beschichtung von Metalloberflächen mit molekularen Systemen vorgesehen, die in mono- oder polymerer Anordnung von hydrophoben bzw. abweisenden Strukturen mit kovalenter Bindung (Ankergruppe) zur Metalloberfläche die primäre Zelladhäsion, verursacht durch Extrazelluläre-Polymere-Substanzen (EPS), vermeidet (Maskierung der Werkstoffoberfläche). Mit der Beschichtung soll der Elektronenfluss vom Edelstahl über die mikrobielle Elektronentransportkette zum im Wasser gelösten Sauerstoff unterbrochen werden, indem auf einem bestimmtem Potenzialniveau, z.B. 300 mV bei Stahl, eine Hemmung der Redoxvorgänge erfolgt. So kann der Anstieg des Freien Korrosionspotenzials in den Bereich der instabilen Lochfraßbeständigkeit verhindert werden. Bisher konnte dieses Einfrieren des Potenzials nicht erreicht werden, da konventionelle Hemmstoffe toxisch sind. Erst durch die Nanotechnologie werden gleichermaßen wirksame, wie umweltverträgliche Beschichtungen möglich, wie z.B. hydrophobe Molekülketten.

Konkret wurden zwei Lösungsansätze verfolgt, die auf eine hydrophobe Schutzschicht abzielen:

1. Molekulare, langkettige Moleküle mit funktionellen Endgruppen, z.B.  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CF}_3$ , in einer Schichtdicke von ca. 1 bis 5  $\mu\text{m}$ , die sich mit speziellen Ankergruppen kovalent an die Metalloberfläche heften (siehe Abbildung 2). Die langkettigen Systeme mit einem Molekulargewicht von 100.000 bis 500.000 verknäulen sich und ergeben eine sehr dichte Beschichtung. Dies entspricht der bereits in anderen Bereichen angewandten Sol-Gel-Technik. Es entsteht eine dünne hydro- und oleophobe Funktionsbeschichtung.
2. Beschichtungstechnik mittels selbstorganisierender Moleküle (Self Assembling Monolayers SAM<sup>1</sup>) in Schichtdicken von nur ca. 2 bis 3 nm, die durch Adsorption aus der flüssigen Phase relativ einfach auf die Metalloberfläche aufgebracht werden können und ebenfalls kovalent haften (siehe Abbildung 3). Als funktionale Endgruppen kommen z.B.  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CF}_3$  in Frage. Trotz anfänglicher Skepsis

---

<sup>1</sup> Die Oberflächeneigenschaften von Metallen und Halbleitern sind maßgeblich für deren mikroskopisches und makroskopisches Verhalten verantwortlich. Eine Methode zur gezielten Oberflächenmodifikation ist die Adsorption von organischen Molekülen, die eine dicht gepackte Struktur ausbilden. Beispielsweise adsorbieren Thiole auf einer Vielzahl von Metallsubstraten durch die Bildung einer kovalenten Bindung. Die Präparation der Filme erfolgt nasschemisch aus 1  $\mu\text{M}$  bis 1 mM Lösungen. Nach Einbringen eines sauberen Substrats bildet sich schon nach wenigen Minuten ein anfänglich noch schlecht geordneter Film. Im Verlauf der Einlegezeit drängen immer mehr Thiomoleküle in den Film, der sich dadurch zunehmend dichter packt und ordnet. Für z.B. n-Alkanthiole entsteht im Ergebnis ein thermodynamisch optimierter, dicht gepackter Film, der aus größeren Oberflächendomänen gleicher Orientierung besteht und eine Dicke von einer Monolage (1...5 nm, je nach Molekül) besitzt.

Durch die Substitution der dem Substrat abgewandten Kopfgruppe mit unterschiedlichen Funktionalitäten können die Oberflächeneigenschaften auf einfache Weise modifiziert werden. Das enorme Interesse, das diesen Systemen von wissenschaftlicher Seite entgegengebracht wird, liegt einerseits in der Fülle potentieller Anwendungen sowie andererseits in der Möglichkeit, durch mikroskopische Strukturinformationen Rückschlüsse auf makroskopische Oberflächeneigenschaften wie Benetzbarkeit, Reibung und Korrosion zu erhalten. Die organischen Monoschichten sind damit sowohl von fundamental wissenschaftlichem als auch technologischem Interesse. (Quelle: [www.pc.ruhr-uni-bochum.de/sam/SAM-Overview.html](http://www.pc.ruhr-uni-bochum.de/sam/SAM-Overview.html))

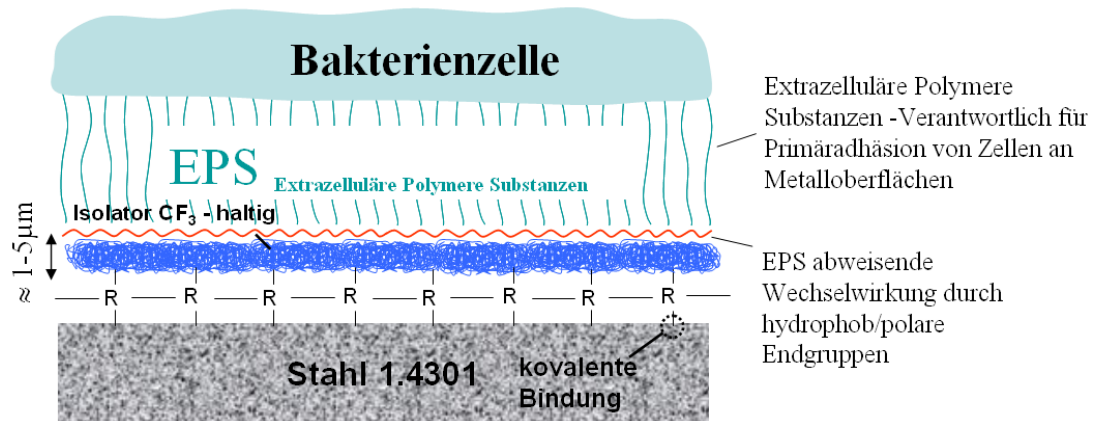


Abbildung 2: Schutzschicht mit polymerer Anordnung von hydrophoben bzw. abweisenden Strukturen als Beschichtung von Metalloberflächen zur Vermeidung von durch EPS verursachter Zelladhäsion (schematische Darstellung)

aufgrund der geringen Schichtdicke hat sich NanoCraft wegen anderen erfolgreichen SAM-Anwendungen dazu entschlossen, die SAM-Beschichtung als ultra-dünne Schicht (UDS) in das Versuchsprogramm aufzunehmen. Eine geordnete, einlagige Schicht stellt die dünnste denkbare, aus organischen Molekülen gebildete Schicht dar. Im idealisierten Fall kann man von einer zweidimensionalen, kristallinen Struktur sprechen.

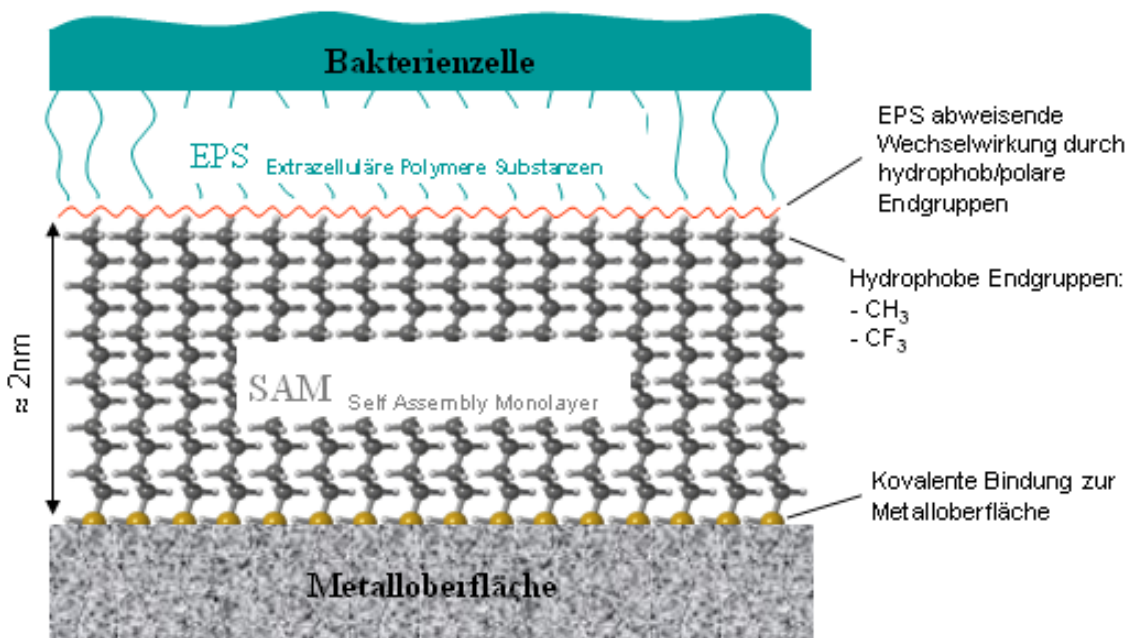
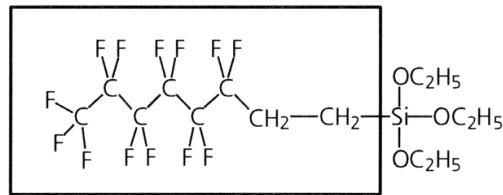


Abbildung 3: Schutzschicht mit Hilfe der Self-Assembly-Monolayer Technik mit funktionalen Endgruppen als Beschichtung von Metalloberflächen zur Vermeidung von durch EPS verursachter Zelladhäsion (schematische Darstellung)

Basis: Organo(alkoxy)silane



Vernetzungs bzw. Bindungsprinzip

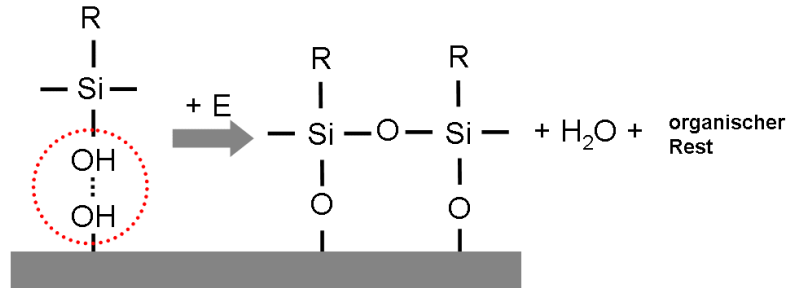


Abbildung 4: Sol-Gel Vernetzungs- und Bindungsprinzip

Die Beschichtung der Proben wurde nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- Die aufgetragene Substanz ist nicht toxisch.
- Sie haftet kovalent zum Metall.
- Die Austrittsarbeit der Elektronen ist gegenüber den Energieniveaus der Metalloberfläche angepasst.
- Sie besitzt hydro- und oleophobe Eigenschaften.

Beide Ansätze wurden auf die MIC-Problemstellung hin optimiert und mittels Versuchsproben in einem MIC-Bioreaktor auf ihre MIC-hemmende Wirkung hin untersucht. Die Versuchsreihen wurden in Abstimmung mit interessierten Firmen an den beiden gängigsten Edelstahlsorten mit den Werkstoffnummern 1.4301 (X5CrNi18-10) und 1.4404 (X2CrNiMo17-12-2) durchgeführt.

### 3.1.1 Sol-Gel-Ansatz zur Unterdrückung der mikrobiologisch induzierten Korrosion auf Edelstahl

Mit dem Sol-Gel Verfahren ist es möglich, aus metallorganischen Verbindungen, wie Metallalkoholaten oder Metallsalzen, Oxid- und Nichtoxidkeramiken (Karbide, Nitride) herzustellen. Es lassen sich auf bestimmte Anwendungen bezogene, maßgeschneiderte Werkstoffe auch aus dünnen Funktionsschichten herstellen. Ein großer Vorteil des Verfahrens ist die Einfachheit. Man benötigt keine aufwendigen und teuren Anlagen; die Herstellung erfolgt quasi im Reagenzglas.

Für diesen Versuch wurde eine hydro- und oleophobe Funktionsbeschichtung auf Silanbasis gewählt, was damit begründet wird, dass die aufgetragene Substanz nicht toxisch ist und eine gute Haftwirkung auf verschiedenen Metallen zeigt. In Abbildung 4 ist das theoretische Bindungsprinzip der Silan-Basismoleküle des Sol-Gels an einer Oxidschicht dargestellt. Die aktiven Gruppen binden sowohl zum Substrat, als auch



untereinander. Durch die Wirkung der Beschichtung als Isolator ist die Austrittsarbeit der Elektronen an der Metalloberfläche extrem erhöht, woraus sich die Stabilität gegenüber einem mikrobiell induzierten Korrosionsangriff ableitet.

Vor der Sol-Gel-Beschichtung wurden geeignete Metallproben mit Ethanol gereinigt und unter Stickstoff getrocknet. Anschließend wurden sie zur Plasma-Bildung in einem Plasma Cleaner/Sterilizer PDC-32G mit Restgas für 10 min aktiviert. Der einkomponentige Sol-Gel-Beschichtungsstoff wurde in eine Petrischale gefüllt, in die die Proben ganz, inkl. der Lötstellen, kurz eingetaucht wurden. Nach dem Abtropfen wurden die Proben in einem Trockenschrank bei  $T=180^{\circ}\text{C}$  für 30min eingelagert, wodurch der Beschichtungsstoff eingebrannt wird. Die Schichtdicke betrug ca.  $7\mu\text{m}$ .

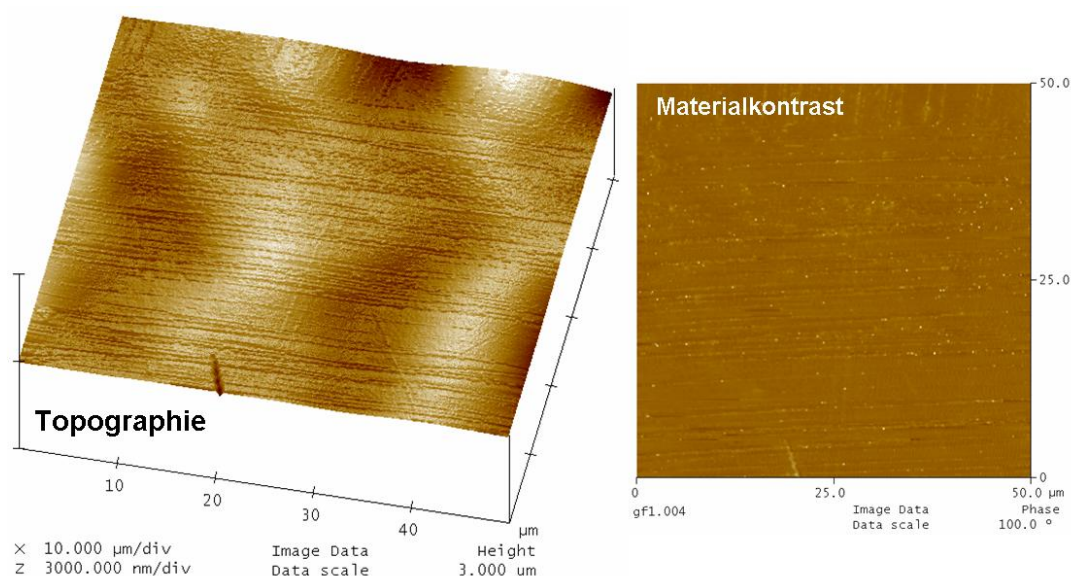


Abbildung 5: AFM Aufnahmen der MIC relevanten SolGel-Schicht

Untersuchungen der Sol-Gel-Schicht mit dem Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscopy AFM) zeigten eine hohe Homogenität der Beschichtung (siehe Abbildung 5). Beim Vergleich der unbeschichteten Edelstahlprobe und der SolGel-beschichteten Probe wird die extrem geringe Rauigkeit der Sol-Gel-Schicht deutlich, wie in Abbildung 6 gezeigt.

Um Spannungsrisse in der Sol-Gel-Schicht zu verhindern, wurde eine Variante mit geringem Si-Feststoffgehalt gewählt. Diese wurde zum Test ihrer allgemeinen Korrosionsbeständigkeit auf leicht korrodierbarem St37 aufgebracht und im Salzpülttest belastet (siehe Abbildung 7). Die Versuche zeigten, dass die gewählten Sol-Gel Varianten zwar nicht als allgemeiner Korrosionsschutz anzusehen sind. Gleichwohl können sie MIC-hemmend wirken und die bakterielle EPS-Anhaftung verhindern.

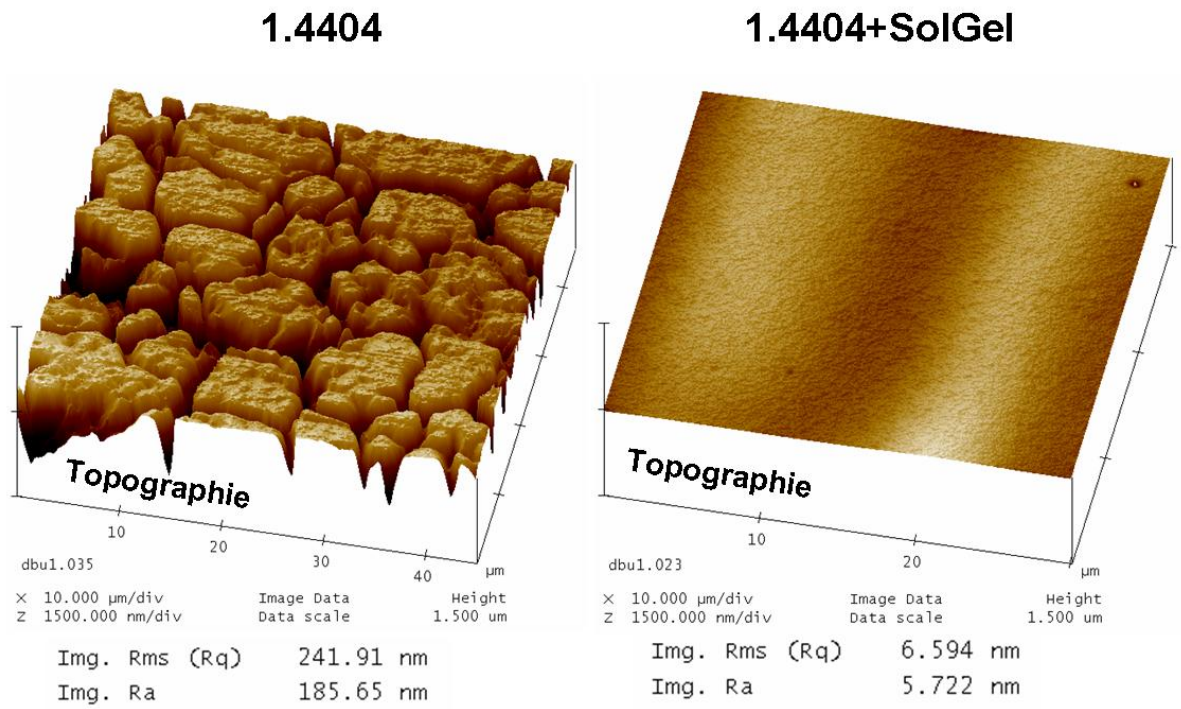


Abbildung 6: Rauigkeitsuntersuchung bzw. Vergleich der unbeschichteten Edelstahlprobe und der SolGel-beschichteten Probe (rechts). Deutlich zeigt sich die extrem geringe Rauigkeit der Sol-Gel-Schicht ( $R_a=5,7\text{nm}$ )

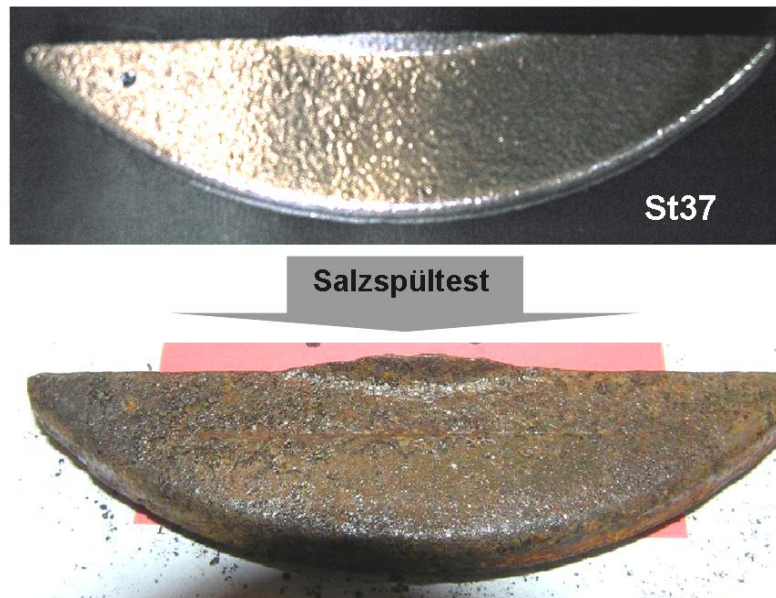


Abbildung 7: Sol-Gel beschichteter St37 nach intensivem Salzspülttest. Auswertung nach 3 Zyklen, Testdauer: 50 Tage

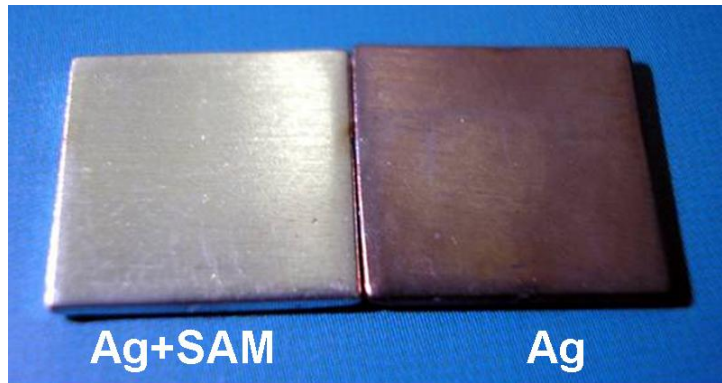


Abbildung 8: SAM-beschichtete Proben wurden über 6 Tage in konzentrierter Schwefellösung gelagert. Deutlich zu erkennen ist die Verfärbung des unbehandelten Silbers (rechts) und die chemisch isolierende Schutzfunktion der SAM-Beschichtung.

### 3.1.2 SAM-Ansatz zur Unterdrückung der mikrobiologisch induzierten Korrosion auf Edelstahl

Die Firma NanoCraft setzt seit vielen Jahren die Self Assembly Technik zur chemischen Modifizierung ihrer AFM-Messsonden erfolgreich ein. Beispielsweise führte ein Projekt zur Funktionalisierung von elektrischen Kontakten mit dieser Beschichtungstechnik inzwischen zu einer Patentanmeldung und einer erfolgreichen Markteinführung.

Die Self Assembly Moleküle bestehen aus einer sog. „Ankergruppe“, einer Kettenstruktur (meist Alkylketten) und einer funktionellen Kopfgruppe. Bei der selbstorganisierenden Belegung von Metalloberflächen wird die chemische Affinität der Ankergruppen in den zu immobilisierenden Molekülen zu der jeweiligen Metalloberfläche ausgenutzt. Bei Gold und weiteren Edel- und Halbedelmetallen sind dies besonders die Thiole oder Disulfide, was auf der Bildung von chemischen Bindungen beruht.

Zu einer erfolgreichen Beschichtung genügt hierbei ein einfacher Tauchvorgang in eine stark verdünnte Lösung (z.B. 1mMol in Ethanol) des jeweiligen Thiols über einige Minuten, um eine stabile SAM-Monolayer zu erhalten.

Durch Variation bzw. Austausch der SAM-Kopfgruppe können verschiedene chemisch funktionale Oberflächen erzeugt werden (z.B.  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$  usw.). Für die MIC-relevanten Versuche wurden die hydrophoben Gruppen  $\text{CH}_3$  und  $\text{CF}_3$  als aktive Kopfgruppen ausgewählt.

Die Schichtdicke einer solchen Monostruktur beträgt nur ca. 2-3nm. Um zu klären, ob eine solche Struktur auch eine chemisch geschlossene Isolierung einer Metalloberfläche erzielen kann, wurden zwei galvanisierte Silberproben einem massiven Schwefelbelastungstest ausgesetzt (siehe Abbildung 8). Eine der Ag-Proben wurde mit  $\text{CH}_3$ -SAM beschichtet, die zweite Probe blieb unbehandelt. Deutlich zu erkennen ist in Abbildung 8 die Verfärbung des unbehandelten Silbers und die chemisch isolierende Schutzfunktion der SAM-Beschichtung.



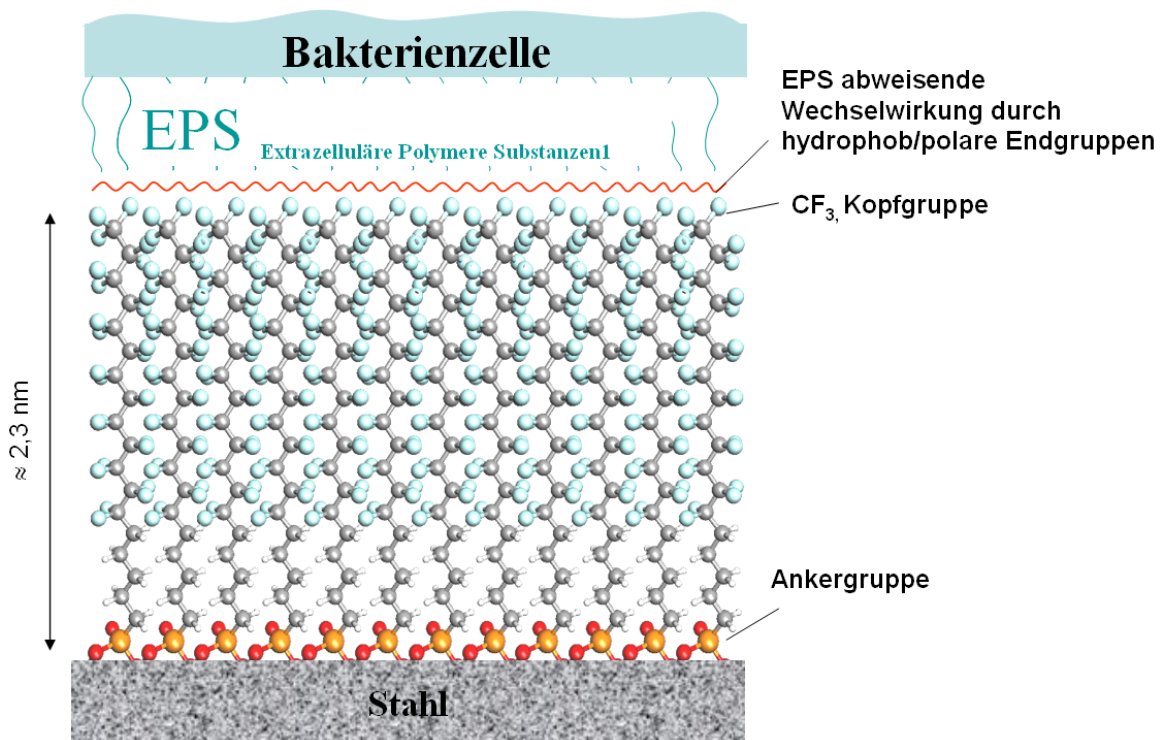


Abbildung 9: Theoretische SAM-Bildung mittels semi-fluorierten funktioneller Moleküle (SAM-F). Es wird auch die seitliche Verzahnung der Moleküle deutlich, die eine hohe mechanische Stabilität bedingt.

Zur SAM-Beschichtung von Eisen bzw. legiertem Stahl wurden spezifische Ankergruppen mit chemischer Affinität ausgesucht. Als isolierende Kopfgruppe wurde zur Maximierung der hydrophoben Wirkung und zur Erhöhung des SAM-Verzahnungspotentials  $\text{CF}_3$  gewählt. Die Kettenlänge wurde aufgrund von Erfahrungswerten zur Ausbildung einer stabilen Monolage und unter Berücksichtigung der zu erwartenden Synthetisierungskosten ausgelegt. Weiterhin hat die Kettenlänge Einfluss auf die laterale Verzahnung der einzelnen SAM-Moleküle. Die Synthesen zur Herstellung der konzipierten SAM-Moleküle wurden nach Spezifikationen von NanoCraft im Unterauftrag von einer Spezialfirma durchgeführt.

Bei stabiler Immobilisierung und korrekter Ausrichtung der SAM-Moleküle sollten sie sich wie in Abbildung 9 gezeigt anordnen, eine starke Hydrophobisierung der Metalloberfläche bewirken, diese chemisch isolieren und eine bakterielle EPS-Anhaftung hemmen. Eine gewisse Kettenlänge gewährleistet eine stabile, mechanische Verzahnung der Moleküle, die zudem chemisch inert sind und keinen Angriffspunkt für MIC bieten.

Die SAM – Bildung wurde durch Tauchen der Stahlproben in ethanolische Säurelösungen erreicht. Meist genügte hier 1 Minute Tauchen bei  $40^\circ\text{C}$ . Nach dem Tauchen wurden die Oberflächen jeweils mit Wasser und mit Ethanol abgespült und im Luft- (bzw.  $\text{N}_2$  - Strom) getrocknet. Vor allen Messungen wurden die Proben dann noch einen Tag staubfrei an der Luft gelagert, um eine optimale Orientierung der SAM-Kopfgruppen und Spacer zu erreichen. Die Charakterisierung der gebildeten SAM-Schicht erfolgte sowohl durch Kontaktwinkelmessungen, als auch durch die chemische Kraftmikroskopie.

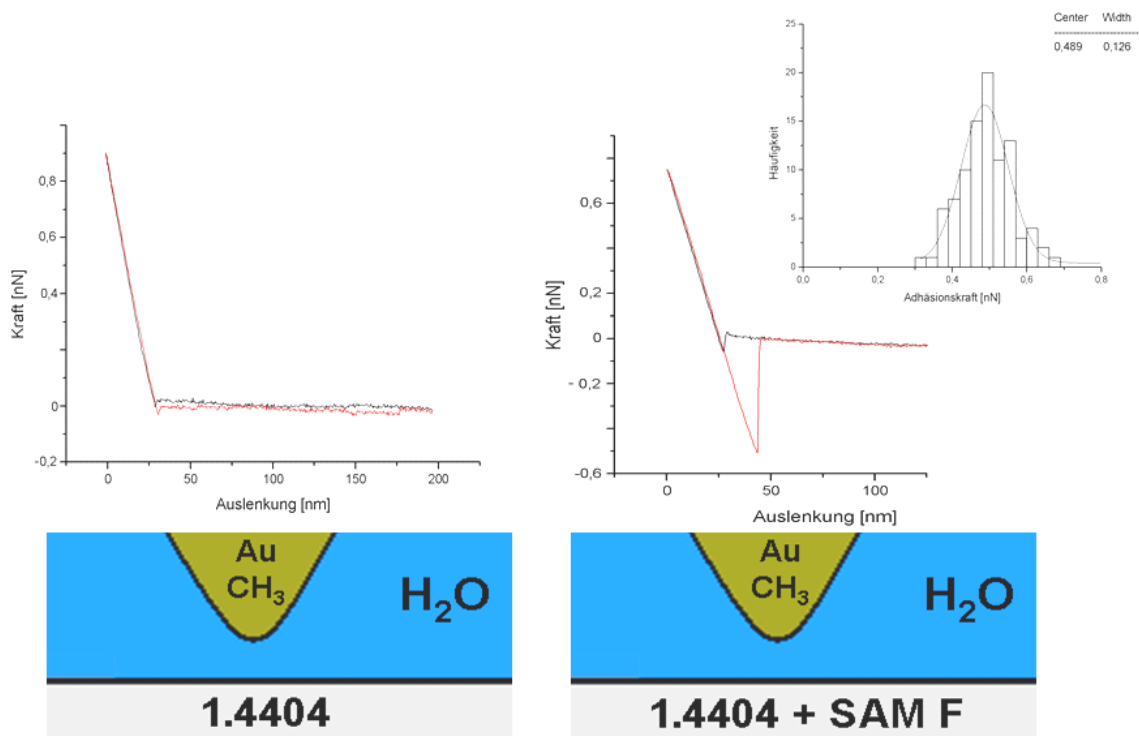


Abbildung 10: Nachweis der hydrophoben  $\text{CF}_3$  SAM-Bildung auf Edelstahl 1.4404 mittels chemischer Kraftdistanzspektroskopie. Das Bild links zeigt eine hydrophile Kraftkurve ohne einen adhäsiven durch den hydrophoben Effekt hervorgerufenen Kraftpeak. Das Bild rechts zeigt den typischen adhäsiven Kraftpeak zweier sich trennender hydrophober Oberflächen in  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die SAM-Beschichtung sollte aufgrund der hydrophoben  $\text{CF}_3$ -Kopfgruppe bei stabiler Immobilisierung und korrekter Ausrichtung (siehe Abbildung 9) eine starke Hydrophobisierung der Metalloberfläche bewirken. Dies wurde mittels Kontaktwinkelmikroskopie und Kraftdistanzspektroskopie (siehe Abbildung 10) verifiziert. Der Kontaktwinkel erhöhte sich nach SAM-Modifikation sowohl bei 1.4404 als auch bei 1.4301 auf  $\Theta = 110^\circ$ . Die chemische Kraftdistanzspektroskopie mittels hydrophob ( $\text{CH}_3$ ) modifizierter Messsonde in  $\text{H}_2\text{O}$  zeigt einen deutlichen adhäsiv-hydrophoben Unterschied.

Weiterhin wurde der Einfluss der SAM-Beschichtung mit  $\text{CF}_3$ -Endgruppen auf die chemische Homogenität und Maskierung der Edelstahloberfläche untersucht (siehe Abbildung 11). Topographisch zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen unbehandeltem und behandeltem Edelstahl, was bei einer Schichtdicke von nur 2 nm nicht verwunderlich ist. Erst im sogenannten Materialkontrast (Phase) tritt bei gleicher Skalierung der deutliche Einfluss der SAM-Behandlung hervor. Vor allem im Bereich der Korngrenzen zeigt sich der modifizierte Edelstahl chemisch homogen. Dieser Einfluss der SAM-Behandlung und die homogene SAM-Ankopplung an die Oxidschichten innerhalb der Korngrenzen wird in Abbildung 12 besonders deutlich.

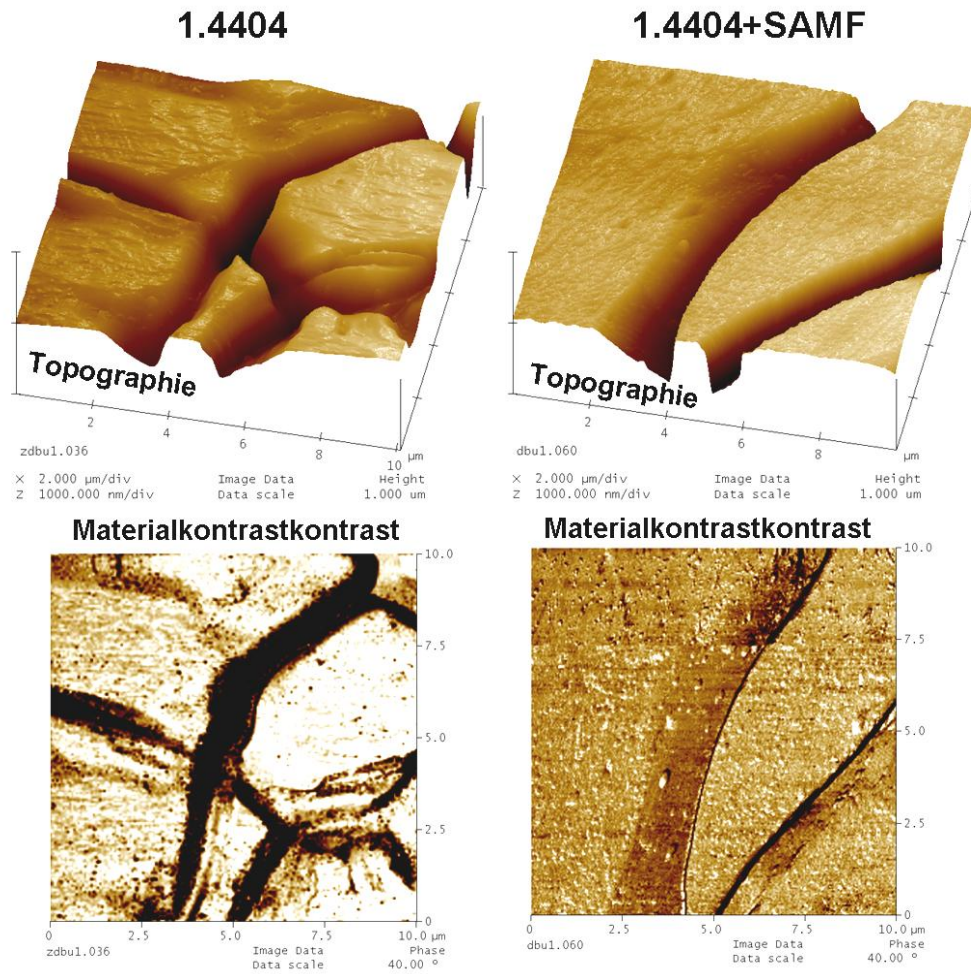


Abbildung 11: AFM-Untersuchung (Tapping Mode) des SAMF-Einflusses auf die chemische Homogenität und Maskierung der Edelstahloberfläche.

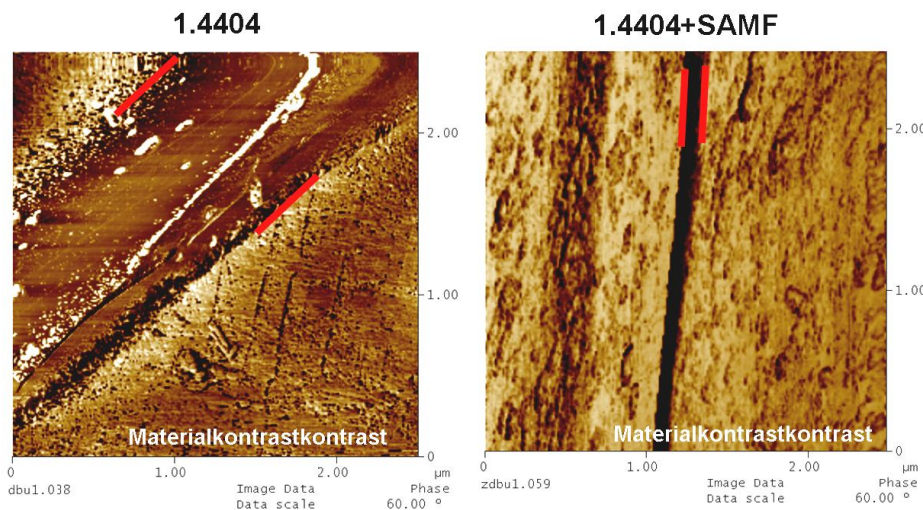


Abbildung 12: AFM-Untersuchung (Tapping Mode) des SAMF-Einflusses im Vergleich der Korngrenzenbereiche, unbehandelt (links) und behandelt. Im sogenannten Materialkontrast (Phase) zeigt sich bei gleicher Skalierung der deutliche Einfluss der SAM-Behandlung und die homogene SAM-Ankopplung an die Oxidschichten, im Besonderen innerhalb der Korngrenzen. Einzig ein Bereich von ca. 100nm Breite zeigt keine Modifizierung.

### 3.1.3 Versuchsaufbau

Eine Versuchsanlage mit Prüfreaktoren wurde bei der Hochschule Konstanz eingerichtet und von Mitarbeitern der Firma NanoCraft betreut. Die Untersuchungen zum mikrobiell beeinflussten Potenzialanstieg an oberflächenbehandelten Edelstahlproben wurden in künstlichem Rheinwasser durchgeführt, das mit von der BASF AG zur Verfügung gestelltem Schlamm aus einem MIC-Schadensfall angeimpft wurde.

Nachdem Anfang der 90er Jahre biologisch beeinflusste Korrosionsschäden in Kühlwasserkreisläufen auftraten, wurden an der Hochschule Konstanz auf Basis der Korrelation zwischen Temperatur und Schadensfällen einige Versuche zum Einfluss der Temperatur auf die mikrobiell hervorgerufene Potenzialveränderung durchgeführt. Weiterhin erfolgten Untersuchungen zum Einfluss der Nährstoffsituation und einer gezielten Inhibierung von biologischen Reaktionsmechanismen auf den Potenzialanstieg. Insbesondere wurde der Einfluss von manganoxidierenden Mikroorganismen auf den Effekt des Potenzialanstieges untersucht. Die Arbeiten erfolgten im Werkstoffprüflabor des Fachbereichs Maschinenbau der Hochschule Konstanz unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. P.Gümpel.

Die Wirksamkeit der neuen nanostrukturierten Beschichtungen wurde in sog. Metallplattenversuchen untersucht. In der Abbildung 13 ist ein Reaktor dargestellt, der zur Durchführung der Korrosionsversuche eingesetzt wird. Der Reaktor wurde mit ca. 1,5 l einer definierten Salzlösung befüllt, die während der gesamten Versuchsdauer aus einem Vorratskanister kontinuierlich mittels einer peristaltischen Schlauchpumpe über ein Einleitungsrohr frisch zugeführt wurde. Pro Versuch wurde die Salzlösung mit ca. 10 ml Schlamm aus einem MIC-Schadensfall vermischt. Über einen zweiten Stutzen verließ gleich viel Flüssigkeit den Reaktor, wie vorher zugeführt wurde. Während der gesamten Versuchsdauer wurde die wässrige Phase mittels eines Magnetrührers in Bewegung gehalten und außerdem über eine Glasfritte mit Umgebungsluft begast. So konnte mit definierter Strömung und Temperatur der Kühlwasserfluss nachgebildet werden. Dieser Ansatz entspricht dem Chemostatenprinzip für eine kontinuierliche Kultur, bei dem die Verdünnungsrate voreingestellt wird und die Bakterien solange wachsen, bis ein Faktor des Kulturmediums limitierend wirkt.

Die zu untersuchende Metallplatte (siehe Abbildung 14) wurde in die beimpfte Salzlösung eingebracht. Die zwei Drähte, an denen die Metallprobe aufgehängt war, wurden durch zwei mit Bohrungen versehenen Gummistopfen aus dem Reaktordeckel geführt. Eines der Drahtenden wurde lediglich isoliert, das andere mit einer Messleitung versehen, an das ein hochohmiges Spannungsmessgerät angeschlossen werden kann. Die Referenzelektrode bildete eine Ag/AgCl-Elektrode in 3molarer KCl-Lösung. Sie hat ein Standardnormalpotenzial von  $207\text{mV}_{\text{SHE}}$  und war über eine Elektrolytbrücke mit dem Reaktor verbunden. Für die Messung des freien Korrosionspotenzials wurde ein hochohmiges Messgerät z.B.: WTW pH 522 der Wissenschaftlich-Technischen-Werkstätten, Weilheim, verwendet. Entscheidend ist dabei der hohe Innenwiderstand des Messgerätes von  $10^{12}\ \Omega$ . Abbildung 15 zeigt die an der Hochschule Konstanz in Betrieb genommene MIC-Bioreaktoranlage.



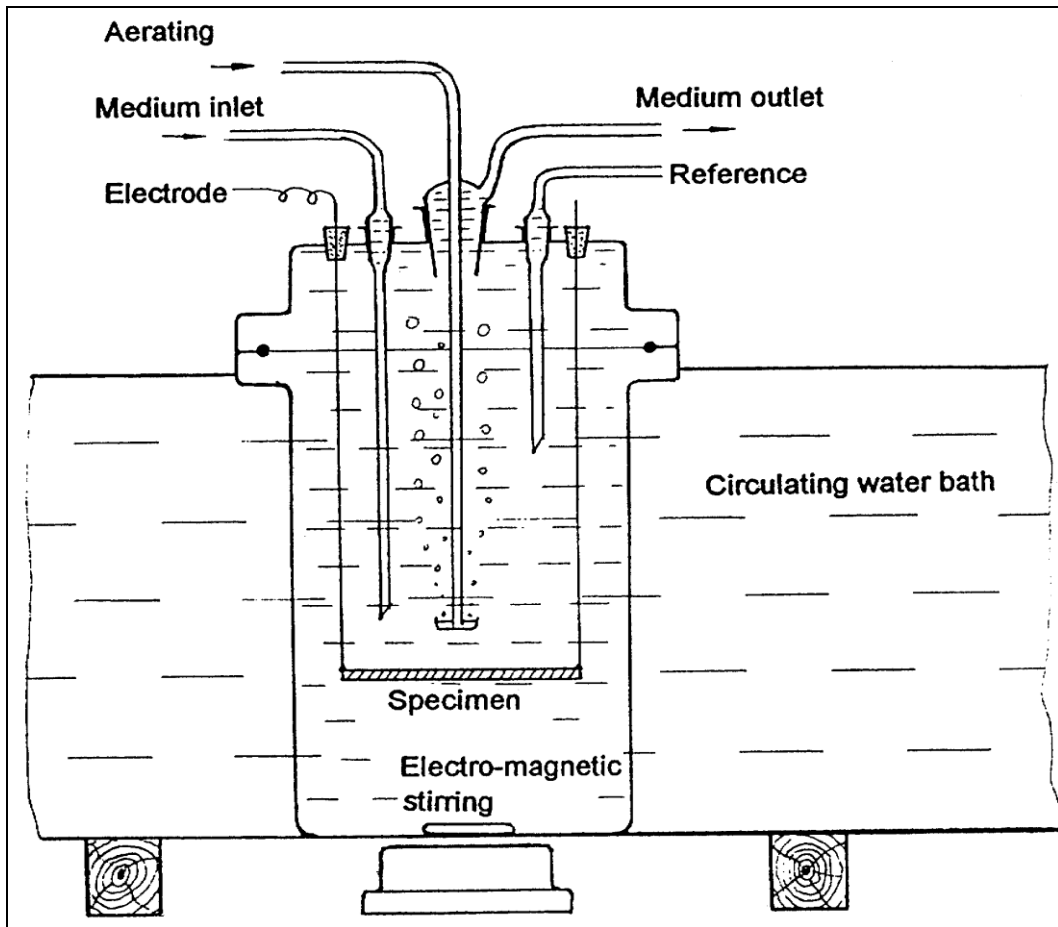


Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Versuchsreaktors für MIC-Tests.



Abbildung 14: Aufnahme einer Edelstahl-MIC-Reaktor-Probe, 3cmx3cm, mit gelöteter Kontaktelektrode





Abbildung 15: Aufbau der Bioreaktoranlage zur Ermittlung des freien Korrosionspotentials

### 3.1.4 Mikrobiologische Analyse des Animpfmateri als

Bevor die Versuche gestartet wurden, war das von der BASF AG aus einem MIC-Schadensfall zur Verfügung gestellte Animpfmateri als einer mikrobiologischen Analyse unterzogen worden. Es entstammte dem Belag einer Großpumpe eines Kraftwerks von einem Brackwasserstandort. Auf dem Spaltring dieser Hauptkühlwasserpumpe wurde eine Probe von einer ca. 3 cm dicken Schlammschicht entnommen. Unterhalb dieser Schicht konnten korrodierte Schrauben freigelegt werden.

Um den durch Ebbe und Flut bedingten Wechsel in der Salinität des Flusswassers zu simulieren, wurden die Lebendkeimzahlbestimmungen teilweise unter zwei verschiedenen Konzentrationen an Natrium und Magnesium durchgeführt. Die Gesamtzahl der heterotrophen aeroben und fakultativ anaeroben Keime, d.h. all jener Mikroorganismen, die organische Substanzen in Gegenwart von Sauerstoff umsetzen können, wurde mit PHA (Pepton-Hefeextrakt-Agar) bezeichneten Agarplatten bestimmt. Der relativ niedrige Gehalt der PHA-Platten an Kohlenstoff- und Energiequellen unter Zusatz von  $\text{MnSO}_4$  hat sich bereits bei vielen Proben aus der Umwelt und aus technischen Anlagen als optimal für das Wachstum manganoxidierender Bakterien erwiesen.

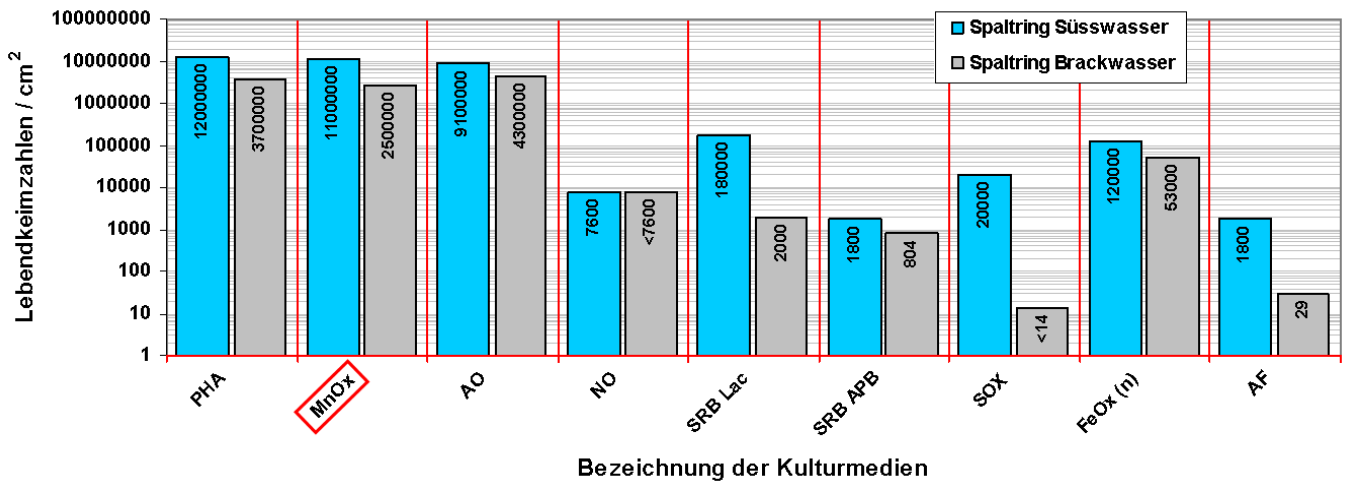


Abbildung 16: Logarithmische Darstellung der Bestimmungen der Lebendkeimzahlen an der Schlammprobe vom Spaltring bei Variation des Salzgehaltes im Nährmedium (manganoxidierend MnOx, sulfatreduzierend SRB, schwefeloxidierend SOX, eisenoxidierend FeOx)

Das Ergebnis der Bestimmung der Lebendkeimzahlen ist in Abbildung 16 zusammengefasst. Farblich hervorgehoben sind die für MIC hauptverantwortlichen manganoxidierenden Bakterien (MnOx/PHA), die nachweislich in dem Schlamm enthalten sind. Weiterhin wurde Proben des Schlammes mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht, wie in Abbildung 17 gezeigt. Im Gegensatz zu anderen hochauflösenden Verfahren können mit AFM sogar in-situ Untersuchungen durchgeführt werden, d.h. Untersuchungen in Flüssigkeiten und damit direkt im Lebensraum von Bakterien. Die aktiven Bakterien aus dem Biofilm der extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) können im Materialkontrast identifiziert werden.

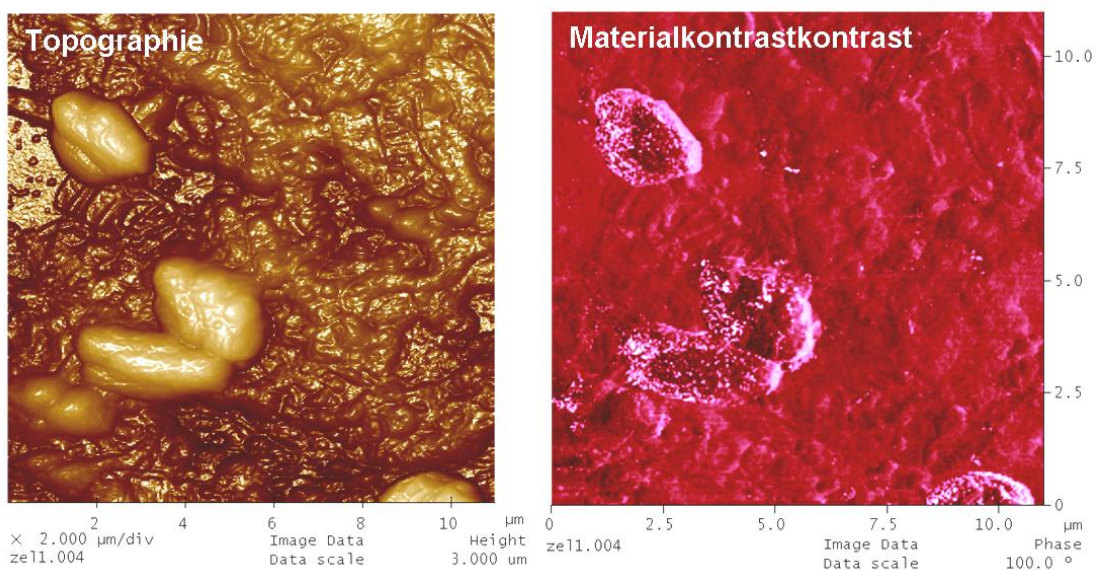


Abbildung 17: AFM-Untersuchung (Tapping Mode) des für die MIC-Versuche eingesetzten bakteriellen Flußwasserschlamms. Im Materialkontrast identifizieren sich die aktiven Bakterien (Einzelzellen von Sphaerotilus natans ähnlichen Bakterien)

### 3.1.5 Untersuchung von Vorbehandlungsmethoden

Vor dem Auftrag von Beschichtungen müssen Oberflächen zumeist vorbehandelt werden, zum einen um Verunreinigungen zu beseitigen, die die Haftung negativ beeinflussen könnten, und zum anderen um die Oberfläche ggf. für eine Haftungsverbesserung zu aktivieren. NanoCraft hat verschiedene Vorbehandlungsmethoden untersucht:

- Plasmavorbehandlung. Hierzu stand bei der Schweizer Firma Griesser AG eine Atmosphärendruckplasmaanlage zur Verfügung, an deren Entwicklung im Bereich der Hochenergie-Plasmareinigung die Firma NanoCraft mitgewirkt hatte.
- Galvanische Entfettung
- Tensidische Reinigung

Diese Vorbehandlungsmethoden wurden verifiziert, indem die anschließende Beschichtung mit hydrophoben SAMs mittels Kontaktwinkelmikroskopie untersucht wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Für eine erfolgreiche Ankopplung der SAM-Ankergruppen ist eine einfache fettfreie Stahloberfläche ausreichend. Eine aufwendige Vorbehandlung ist nicht erforderlich, was die Anwendung erleichtert. Des Weiteren wurde getestet, ob die Vorbehandlungsmethoden die Anbindung beeinträchtigen. Die Untersuchungen zeigten jedoch, dass alle Vorbehandlungsmethoden die Ankopplung der SAM-Moleküle nicht beeinträchtigen.

Atmosphärendruckplasma	Vakuum Plasma	Galvanische Entfettung	Tensidische Reinigung
Gute Beschichtungsergebnisse	Gute Beschichtungsergebnisse. Methode ungeeignet zur Reinigung großer Teile	Gute Beschichtungsergebnisse Methode ungeeignet zur Reinigung großer Teile. Es findet ein Übertrag von Eisenionen in die Salzlösung statt. Das Entfettungsbad wird in relativ kurzer Zeit unbrauchbar	Gute Beschichtungsergebnisse

Tabelle 1: Verschiedene Vorbehandlungsmethoden und ihre Verifizierung nach Beschichtung durch Kontaktwinkelmessungen

### 3.2 Darstellung der erzielten Ergebnisse

Die wichtigsten Ergebnisse des Vorhabens bestehen in den MIC hemmenden Wirkungen der nanostrukturierten Beschichtungen, die durch Messung des freien Korrosionspotentials in der MIC-Bioreaktoranlage bestimmt und klassifiziert wurden.

Mikrobiell induzierte Korrosionsvorgänge an nichtrostenden Stählen sind gekennzeichnet durch einen Anstieg des Freien Korrosionspotenzials in den Bereich der instabilen Lochfraßbeständigkeit. Als Voraussetzungen für diesen Anstieg wurden bei den Versuchen folgende Komponenten als essentiell angesehen:

1. Animpfung mit einer bakteriellen Mischkultur aus einem Schadensfall, Bereitstellung durch die Hochschule Konstanz / BASF AG
2. Nährstoffarme, wässrige Phase
3. Abwesenheit von Inhibitoren, die spezielle Reaktionen des bakteriellen Stoffwechsels blockieren.

Für die Versuche wurden die beiden gängigsten Edelstahlsorten mit den Werkstoffnummern 1.4301 und 1.4404 gewählt. Es wurden jeweils eine unbeschichtete Referenzprobe, eine mit Sol-Gel beschichtete Probe, eine SAM-beschichtete Probe sowie beschichtete Proben, die zuvor aufgeraut wurden, ausgewählt (siehe Tabelle 2). Zusätzlich wurden an unbehandelte Metallproben periodisch elektrische Spannungspulse angelegt.

Einen Tag nach der Beschichtung wurden die Metallproben mit Gummistopfen fixiert und in den Reaktordeckel eingesetzt. Durch Befüllen der Reaktionsgefäße mit Salzlösung wurde das Experiment gestartet. Die Versuchsdauer betrug mehr als ein halbes Jahr.

Bezeichnung	Stahlsorte	Beschichtung	Weitere Modifikation
Referenz (1.4301)	1.4301	-	-
Referenz (1.4404)	1.4404	-	-
SolGel (1.4301)	1.4301	SolGel	-
SolGel (1.4404)	1.4404	SolGel	-
SAM F (1.4301)	1.4301	SAMF	-
SAM F (1.4404)	1.4404	SAMF	-
Rau SolGel	1.4301	SolGel	Erhöhung der topographischen Rauigkeit vor Beschichtung
Rau SAM F	1.4404	SAMF	Erhöhung der topographischen Rauigkeit vor Beschichtung
Generator 1.4301	1.4301	-	An die unbehandelten Metallproben wurden in periodischen Abständen (alle 4 Stunden) elektrische Spannungspulse angelegt.
Generator 1.4404	1.4404	-	

Tabelle 2: Auflistung der MIC Versuchsproben

Kationen	Rheinwasser [mg/l] (Durchschnitt)	Salzlösung [mg/l]
Na <sup>+</sup> [max.]	60 [100]	158,6
Ca <sup>2+</sup>	55	55,04
Mg <sup>2+</sup>	7	7
K <sup>+</sup>	5	4,97
Fe <sub>tot</sub>	0,15	0,15
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<0,05	0,049
Mn <sub>tot</sub>	<0,01	0,01
Anionen		
Cl <sup>-</sup> [max.]	90 [160]	250,98
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150	147,45
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	35	33,41
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9	9,05
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,3	0,36
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,03	0,031

Tabelle 3: Vergleich der Zusammensetzung des Rheinwassers bei Ludwigshafen mit der definierten Salzlösung

Wie aus Tabelle 3 erkennbar entsprach die Zusammensetzung der Salzlösung den anorganischen Komponenten des Rheinwassers bei Ludwigshafen und enthielt keine zusätzlichen organischen Substrate für das Wachstum der Bakterien. Den Bakterien standen somit als organische Kohlenstoff- und Energiequelle nur die Verunreinigungen im Wasser zur Verfügung. Dadurch war eine Situation hergestellt, in der der Angriff auf den Stahl zur Nutzung der Potentialdifferenz zwischen dem Werkstoff und dem im Medium gelösten Sauerstoff für die Bakterien energetisch günstig ist.

Die erste Potentialmessung erfolgte direkt nach dem Einbau der Metallproben und wurde als Startpunkt des Experiments festgesetzt. 10 Tage nach dem Start des Experiments wurden die Reaktoren mit 10 ml Flusswasserschläm (MIC-Stamm) angeimpft. Durch den Eintrag des Animpfmateri als veränderten sich die chemische Zusammensetzung der wässrigen Phase und somit auch die Interaktion mit der Metalloberfläche.

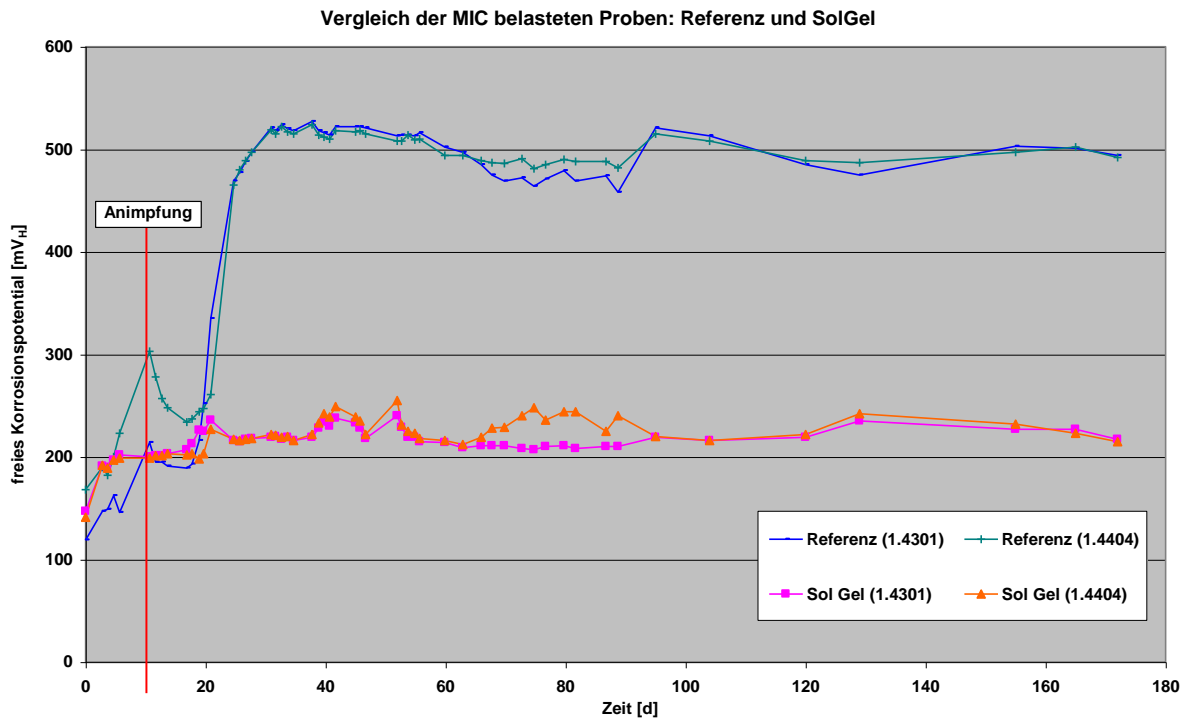


Abbildung 18: Vergleich des Verlaufs des freien Korrosionspotentials der MIC belasteten Stahlproben (1.4404 und 1.4301), unbeschichtet und mit Sol-Gel-Beschichtung. Die Animpfung erfolgte nach 10 Tagen Einlaufphase. Die unbeschichteten Referenzproben zeigten einen Potenzialanstieg nach ca. 20 Tagen, während die Sol-Gel-behandelten Proben keinen mikrobiologisch induzierten korrosiven Angriff zeigen.

### 3.2.1 MIC hemmenden Wirkung der Sol-Gel-Beschichtung

In Abbildung 18 ist der zeitliche Verlauf des freien Korrosionspotentials der beiden Referenzproben und der beiden Sol-Gel beschichteten Proben während des Experiments gezeigt, jeweils für die beiden Edelstahlarten 1.4301 und 1.4404. Die Animpfung erfolgte nach 10 Tagen. Durch das Öffnen der Reaktordeckel, das Einbringen des Schlammes und das Vermischen mit der Lösung kommt es zu leichten Spannungsschwankungen bei der Animpfung.

Nach 20 Tagen ist ein starker Potenzialanstieg bei den unbeschichteten Referenzproben auf Werte um 500 mV<sub>H</sub> zu beobachten. Auch die unbeschichteten Proben, an die periodisch elektrische Spannungspulse angelegt worden waren, erfuhren einen starken Potenzialanstieg (nicht in der Abbildung dargestellt). Die beiden Sol-Gel beschichteten Proben zeigen dagegen keine Potenzialerhöhung in den Bereich der labilen Lochfraßkorrosion, sondern bleiben dauerhaft beständig gegen einen mikrobiologisch induzierten korrosiven Angriff.



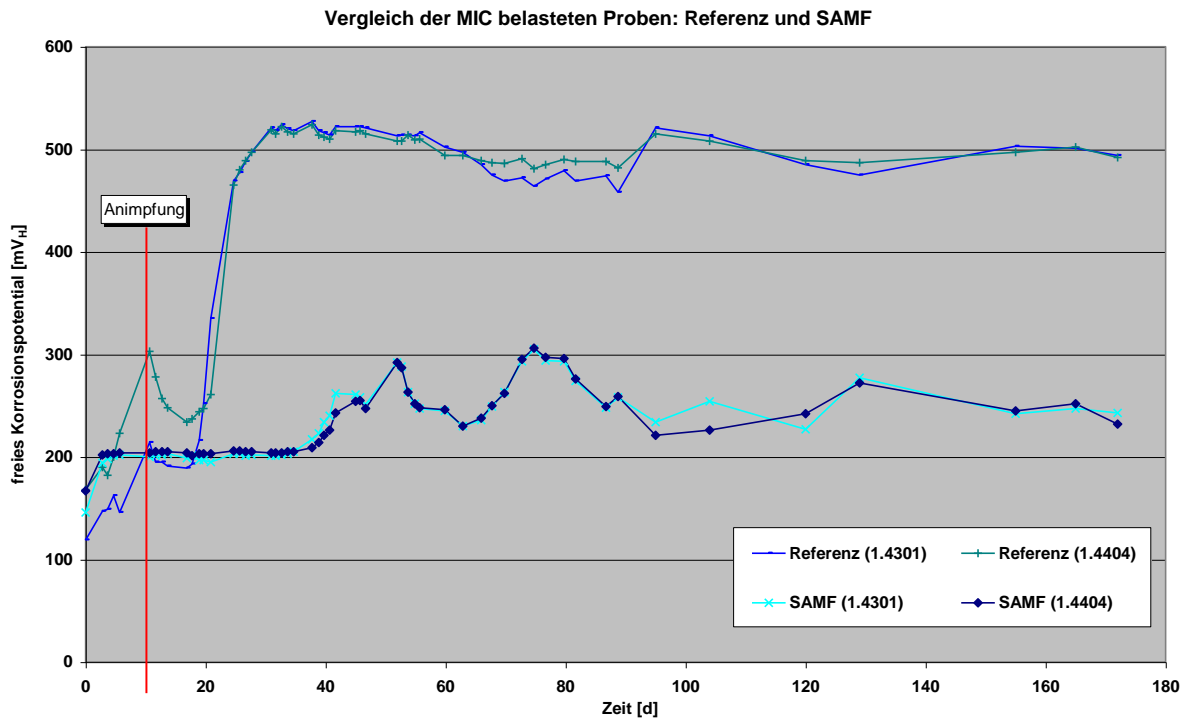


Abbildung 19: Vergleich des Verlaufs des freien Korrosionspotentials der MIC belasteten Stahlproben (1.4404 und 1.4301), unbeschichtet und mit SAM F Beschichtung. Die Animpfung erfolgte nach 10 Tagen Einlaufphase. Die unbeschichteten Referenzproben zeigten einen Potenzialanstieg nach ca. 20 Tagen, während die SAM F behandelten Proben keinen mikrobiologisch induzierten korrosiven Angriff zeigen.

### 3.2.2 MIC hemmenden Wirkung der SAM-Beschichtung

In Abbildung 19 ist der zeitliche Verlauf des freien Korrosionspotentials der beiden Referenzproben und der beiden SAM-beschichteten Proben mit CF<sub>3</sub>-Endgruppen während des Experiments gezeigt, jeweils für die beiden Edelmetalle 1.4301 und 1.4404. Die Animpfung erfolgte nach 10 Tagen. Nach 20 Tagen ist ein starker Potenzialanstieg bei den unbeschichteten Referenzproben auf Werte um 500 mV<sub>H</sub> zu beobachten. Die beiden SAM-beschichteten Proben zeigen dagegen keine Potenzialerhöhung in den Bereich der labilen Lochfraßkorrosion, sondern bleiben dauerhaft beständig gegen einen mikrobiologisch induzierten korrosiven Angriff.

### 3.2.3 Versuchsergebnisse bei aufgerauter Oberfläche

Um den Einfluss von Oberflächenrauigkeiten zu erforschen, wurden Stahlproben vor der Beschichtung mit einem Poliergerät leicht aufgeraut (siehe Abbildung 20). Sowohl Sol-Gel-, als auch SAM-beschichtete Proben wurden im Bioreaktor untersucht. Die Erhöhung der topographischen Rauigkeit vor der Beschichtung führte dazu, dass der mikrobiologisch induzierte korrosive Angriff trotz der Beschichtung nicht abgewehrt werden konnte. Lediglich der Zeitpunkt des Potenzialanstieges wurde etwas verzögert. Nach 40 Tagen stieg auch das freie Korrosionspotential der angerauten Proben auf den Level der Referenzproben (siehe Abbildung 21).

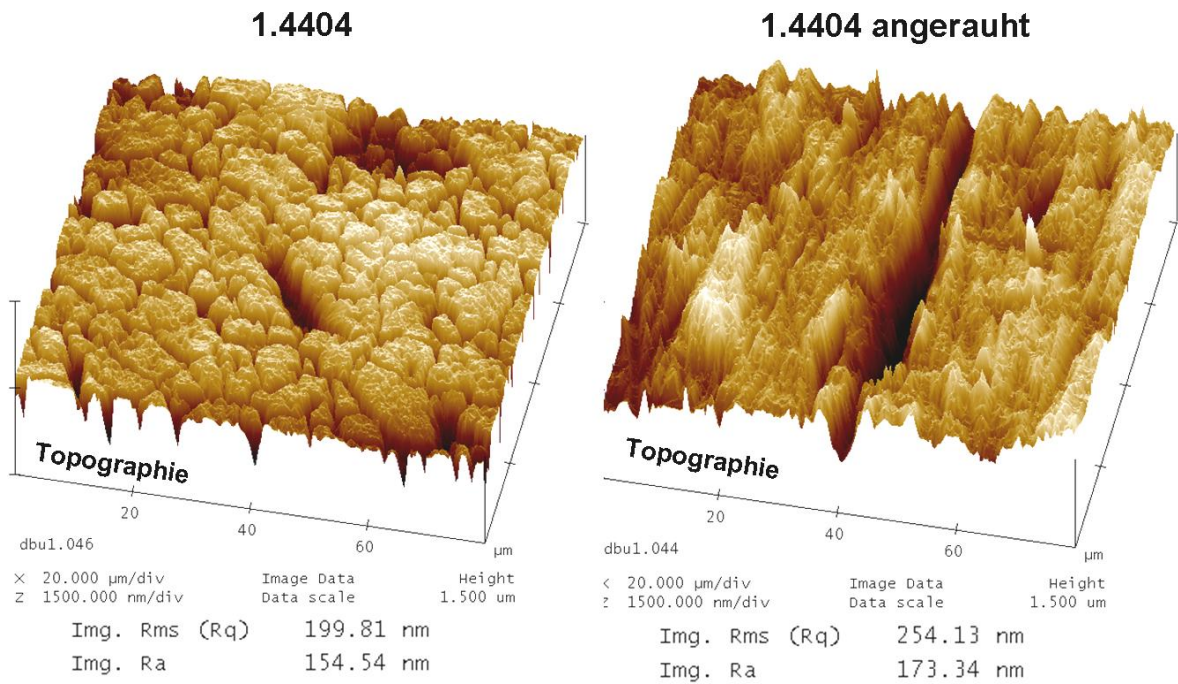


Abbildung 20: Rauigkeitsuntersuchung bzw. Vergleich der aufgerauten und mechanisch unbehandelten Proben

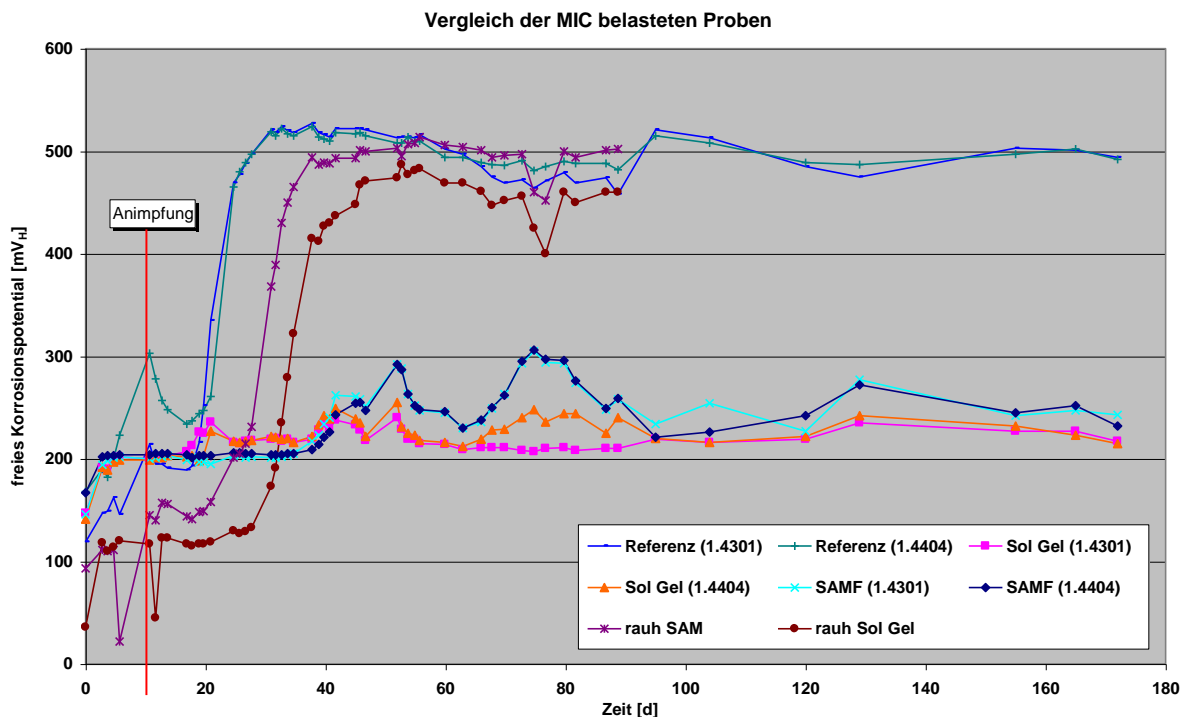


Abbildung 21: Vergleich des Verlaufs des freien Korrosionspotentials der MIC belasteten Stahlproben (1.4404 und 1.4301). Die Animpfung erfolgte nach 10 Tagen Einlaufphase. Die unbehandelten Referenzproben zeigten einen Potenzialanstieg nach ca. 20 Tagen. Nach 40 Tagen stieg auch das freie Korrosionspotential der angerauten Proben, sowohl Sol-Gel als auch SAM F behandelt, auf den Level der Referenzproben.



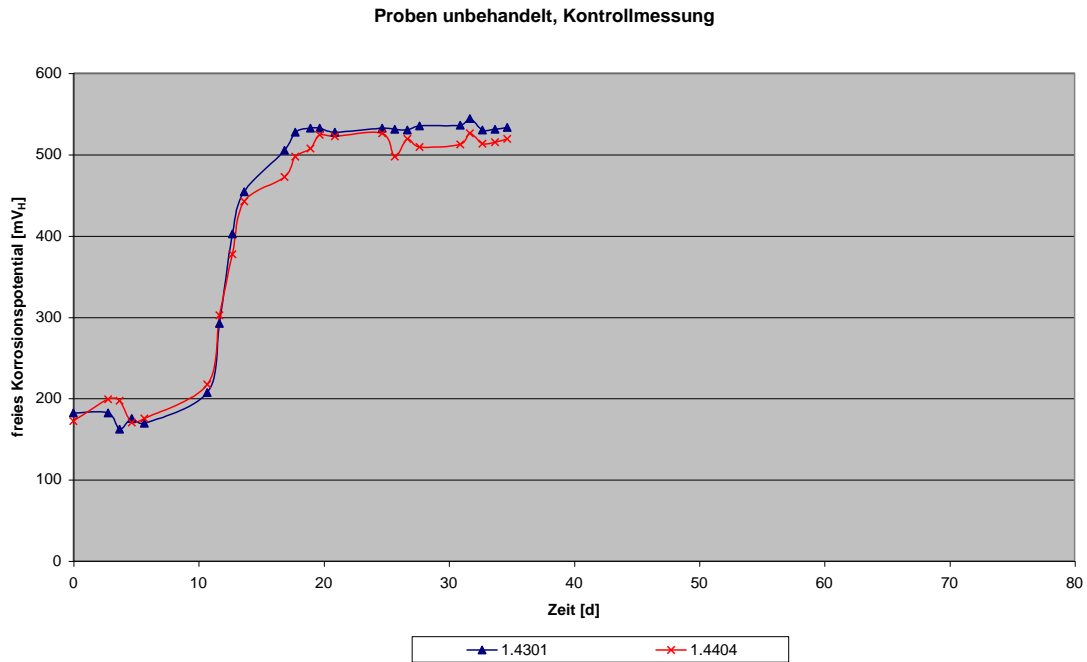


Abbildung 22: Verlauf des freien Korrosionspotentials unbehandelter, MIC belasteter Stahlproben (1.4404 und 1.4301) nach den Versuchsreihen.

### 3.2.4 Kontrollmessung zur MIC-Aktivität

Nach Beendigung der Versuchsreihen und Entnahme der Proben wurde in den Bioreaktoren der beständigen Proben Kontrollmessungen mit unbehandelten Stahlproben durchgeführt. Wie aus Abbildung 22 erkennbar zeigen die Kontrollmessungen eine immer noch vorhandene MIC-Aktivität.

### 3.2.5 Versuch unter industriellen Bedingungen

Neben den Versuchen im Bioreaktor wurden Sol-Gel-beschichtete Proben unter industriellen Bedingungen im Kühlwasserkreislauf des Atomkraftwerks Brockdorf der e.on AG eingesetzt. Diese Testmöglichkeit wurde durch die FRAMATOME ANP GmbH eröffnet. Die Proben wurden in dem Kraftwerk eingeschlossen und blieben dort für zwei Jahre versiegelt. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass die beschichteten Proben deutlich weniger Korrosion zeigten als unter den Bedingungen des Elbwassers zu erwarten gewesen wäre, dass sie aber nicht gänzlich korrosionsfrei waren. Ein Problem bei diesem Versuch bestand darin, dass die Proben bereits am Anfang des Vorhabens mit relativ unspezifischen Sol-Gel-Molekülen beschichtet werden mussten, um überhaupt innerhalb der Laufzeit noch zur Auswertung zu kommen. Diese frühen Beschichtungen konnten daher nicht die sehr guten Ergebnisse ohne jegliche Korrosion erreichen, die inzwischen mit den weiterentwickelten Sol-Gel- und SAM-Beschichtungen erzielt werden.

Mit Führungsstäben aus Filtersystemen sollte eine weitere Anwendung untersucht werden. Jedoch ist der entsprechende Hersteller mittlerweile vom Markt verschwunden.

### 3.3 Diskussion der Ergebnisse

In den durchgeführten Versuchsreihen wiesen die mechanisch nicht aufgerauten Proben mit SolGel- als auch mit SAM F-Beschichtung bei beiden Stahlsorten (1.4404 und 1.4301) relativ stabile Potentialwerte im Bereich von  $E_{\text{corr}} \approx 200\text{mV} - 300\text{mV}$  auf. Diese vier Proben zeigten somit eine dauerhafte MIC hemmende Wirkung. Als wichtige Ergebnisse der Messungen in der MIC-Bioreaktoranlage können die MIC hemmenden Wirkungen der nanostrukturierten Beschichtungen gemäß Tabelle 4 klassifiziert werden.

Dagegen erfolgte bei den unbehandelten Referenzproben ein Potenzialanstieg in den Bereich der labilen Lochfraßkorrosion auf  $E_{\text{corr}} \approx 500\text{mV}_H$  nach ca. 20 Tagen. Die mechanisch angerauten Proben, sowohl SolGel als auch SAMF modifiziert, zeigten nach ca. 40 Tagen einen Anstieg des freien Korrosionspotentials auf den Level der Referenzproben. Eine Zusammenfassung aller Versuche gibt Tabelle 5.

In Abbildung 23 ist der Verlauf des freien Korrosionspotentials im Bereich der Animpfung bzw. des Referenzanstieges gezeigt. Deutlich zu erkennen sind die tieferen Startwerte für die angerauten Proben, was sehr wahrscheinlich auf die vergrößerte Oberfläche und die damit verbundene größerer Kontaktfläche zwischen Probe und Medium zurückzuführen ist. Die nicht aufgerauten SAMF beschichteten Proben zeigen sich im Bereich der Startphase äußerst konstant auf niedrigem Niveau.

Bezeichnung	SolGel – Proben 1.4404 und 1.4301 Tag 10 bis 172	SAM F – Proben 1.4404 und 1.4301 Tag 10 bis 172	Referenz 1.4404 und 1.4301 Tag 30 bis 172
Mittleres freies Korrosionspotential nach Animpfung (Tag 10) bzw. nach Referenzanstieg	221,3 mV	237,3 mV	502 mV
<b>Ergebnis</b>	Beständig gegen einen mikrobiologisch induzierten korrosiven Angriff.		Bereich der labilen Lochfraßkorrosion

Tabelle 4: Mittelwerte des freien Korrosionspotentials in den potentialkonstanten Zeitbereichen nach Animpfung. Vergleich der nicht korrosiven Sol-Gel- und SAMF - Proben mit den unbehandelten Referenzproben

Bezeichnung	Stahl-sorte	Beschi- chtung	Weitere Modifikation	Korrosionspotential bzw. MIC- Ergebnisse
Referenz (1.4301)	1.4301	-	-	Nach 20 Tagen bzw. 10 Tagen bakteriellen Angriffs steigt das freie Korrosionspotential auf über 500mV in den Bereich der „labilen Lochfraßkorrosion“.
Referenz (1.4404)	1.4404	-	-	
SolGel (1.4301)	1.4301	SolGel	-	Der beschichtete Stahl zeigt dauerhaft Werte für das freie Korrosionspotential von $E_{corr} \leq 300$ mV und befindet sich damit im sogenannten Passivbereich, also außerhalb jeglicher Gefährdung aufgrund von Spalt- oder Lochkorrosion.
SolGel (1.4404)	1.4404	SolGel	-	
SAMF (1.4301)	1.4301	SAMF	-	
SAMF (1.4404)	1.4404	SAMF	-	
Rau SolGel	1.4301	SolGel	Erhöhung der topographischen Rauigkeit vor der Beschichtung	Nach ca. 40 bzw. 30 Tagen bakteriellen Angriffs steigt das freie Korrosionspotential auf über 500mV in den Bereich der „labilen Lochfraßkorrosion“.
Rau SAMF	1.4404	SAMF	Erhöhung der topographischen Rauigkeit vor der Beschichtung	Nach 20 bzw. 10 Tagen bakteriellen Angriffs steigt das freie Korrosionspotential auf über 500mV in den Bereich der „labilen Lochfraßkorrosion“.
Generator 1.4301	1.4301	-	An die unbehandelten Metallproben wurden in periodischen Abständen (alle 4 h) elektrische Spannungspulse angelegt.	Nach 20 bzw. 10 Tagen bakteriellen Angriffs steigt das freie Korrosionspotential auf über 500mV in den Bereich der „labilen Lochfraßkorrosion“.
Generator 1.4404	1.4404	-		

Tabelle 5: Tabellarische Zusammenfassung der MIC-Belastungsversuche

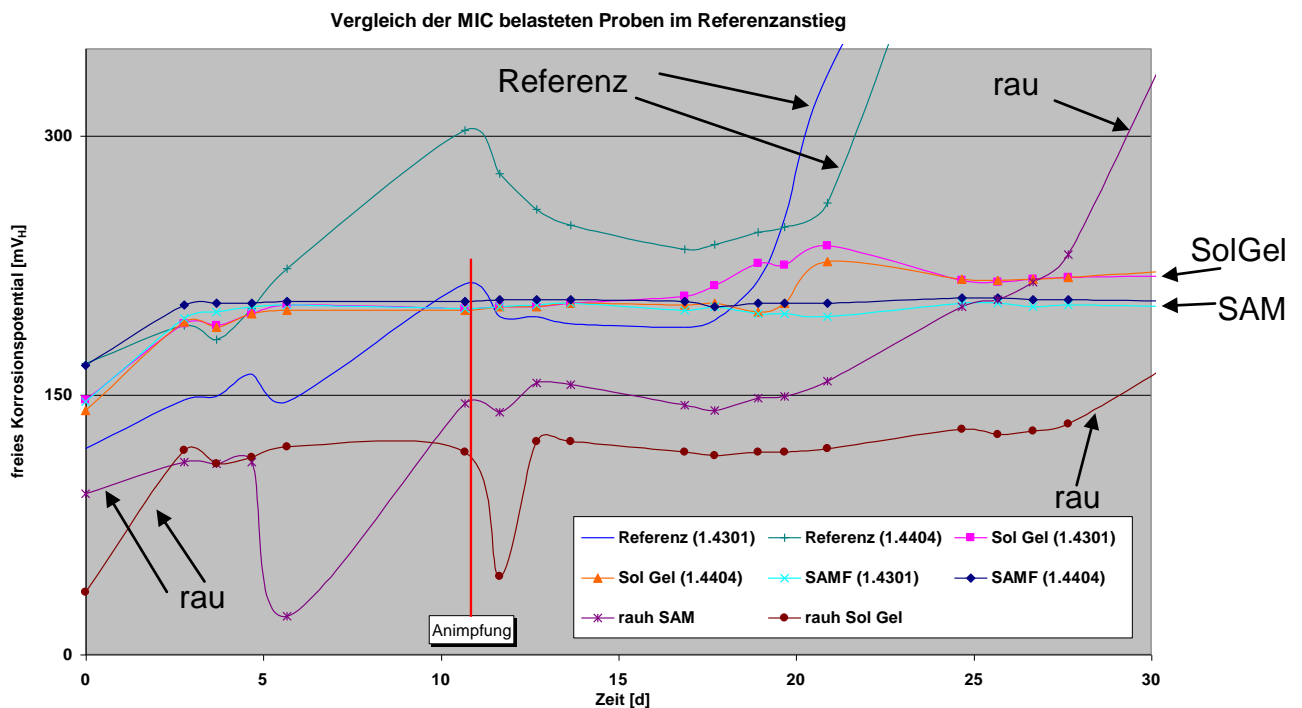
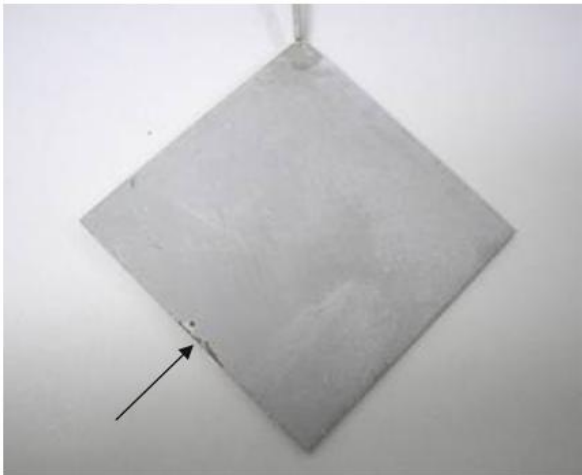


Abbildung 23: Vergleich der des freien Korrosionspotential der MIC belasteten Stahlproben im Bereich des Referenzanstieges,  $\blacklozenge$  und  $\blacktriangle$ . Die nicht aufgerauten SAMF Proben zeigen eine äußerst geringe Schwankung im freien Korrosionspotential in der Startphase der MIC-Belastung.

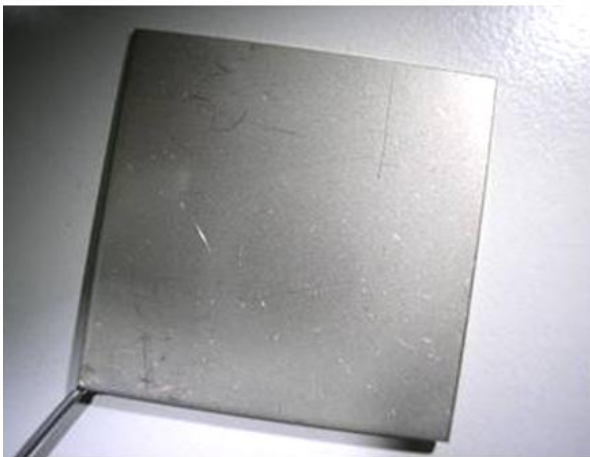
1.4404



1.4301



1.4404/SAMF



1.4301/SolGel

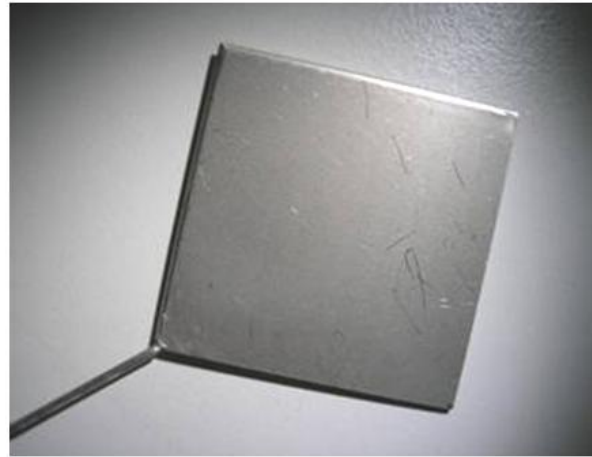


Abbildung 24: Optischer Vergleich der MIC belasteten Proben. Die Referenzproben (oben) zeigen deutliche Korrosionsspuren nach einer Gesamtinkubationszeit von 18 Monaten. Die nanotechnologisch beschichteten Proben (unten) zeigen keine optischen Korrosionsspuren nach einer Gesamtinkubationszeit von 18 Monaten.

Die Sol-Gel- und SAM-beschichteten Proben wurden in der MIC-Bioreaktoranlage noch länger als über das den obigen Ergebnissen zugrunde liegende halbe Jahr mit manganoxidierenden Bakterien beaufschlagt. Nach dem Zwischenbericht lief der Reaktor noch einige Zeit weiter und wurde dann geöffnet. Abbildung 24 zeigt die Proben nach einer Gesamtinkubationszeit von 18 Monaten. Die Sol-Gel- und SAM-beschichteten Proben zeigten keinerlei korrosiven Angriff. Die Dicke der Sol-Gel-Schicht beträgt ca. 10 µm, die Dicke der SAM-Schicht nur 2-3 nm.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Lösungsansatz der SAM-Beschichtung eigentlich aufgrund eines Gutachtens und der Kostenkürzung im Rahmen der Antragstellung aus dem Vorhaben herausgenommen worden war, dass er der Firma NanoCraft jedoch erfolgsversprechend erschien und weiterverfolgt wurde.

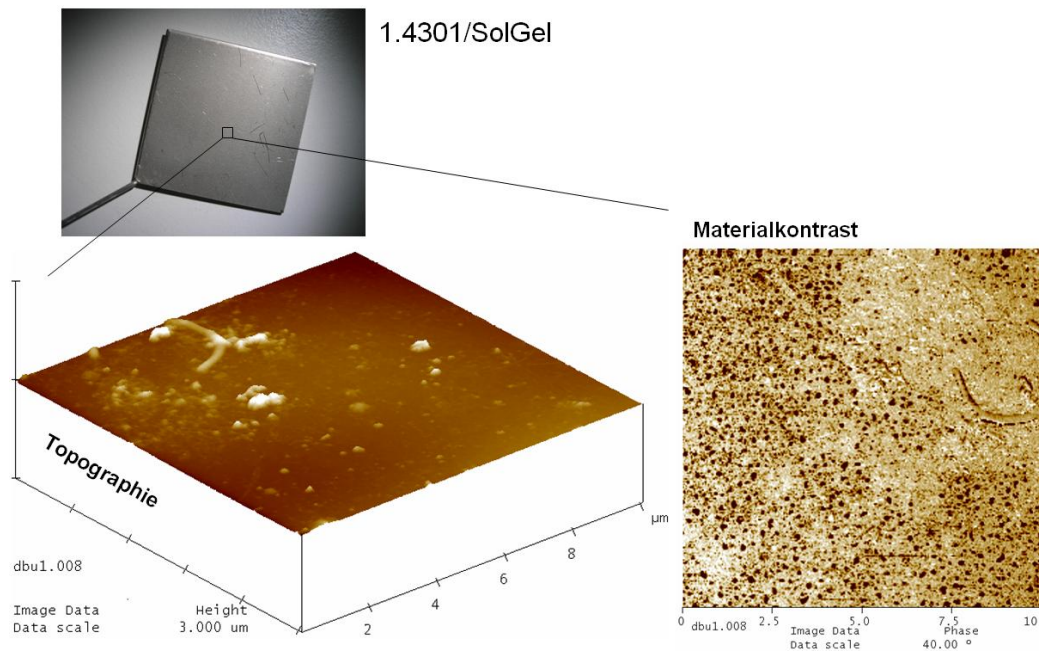


Abbildung 25: AFM-Untersuchung der funktionalen Sol-Gel-Schicht nach MIC-Belastung

Die Sol-Gel- und SAM-beschichteten Proben wurden nach ihrer Gesamtinkubationszeit von 18 Monaten mit AFM untersucht. Auf den Oberflächen fanden sich verschiedene Ablagerungen. Die maskierende molekulare Modifizierung war aber noch immer intakt. Abbildung 25 zeigt eine AFM-Untersuchung der Sol-Gel-Schicht, Abbildung 26 die SAM-Schicht. Risse bzw. Schichtverletzungen konnten nicht detektiert werden. Der Materialkontrast ist homogen.

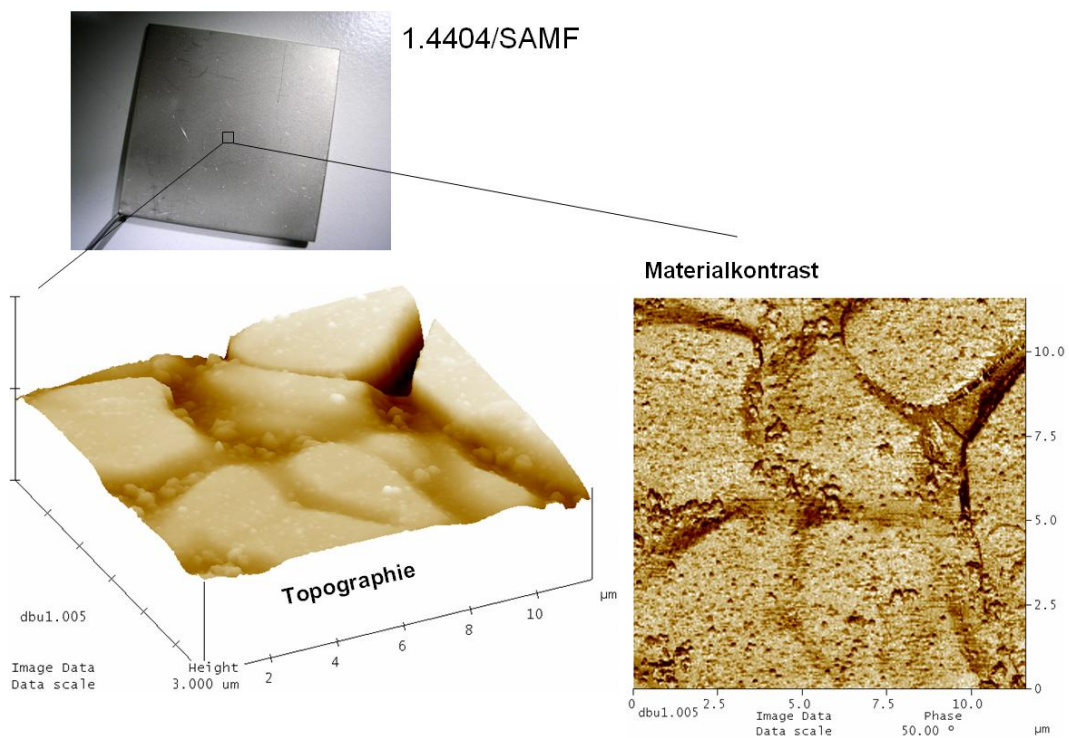


Abbildung 26: AFM-Untersuchung der funktionalen SAM-F-Schicht nach MIC-Belastung

Um den Einfluss von Oberflächenrauigkeiten zu erforschen, wurden Stahlproben vor der Beschichtung mit einem Poliergerät leicht aufgeraut. Sowohl Sol-Gel-, als auch SAM-beschichtete Proben wurden im Bioreaktor untersucht. Die Erhöhung der topographischen Rauigkeit vor der Beschichtung führte dazu, dass der mikrobiologisch induzierte korrosive Angriff trotz der Beschichtung nicht abgewehrt werden konnte. Lediglich der Zeitpunkt des Potenzialanstieges wurde etwas verzögert. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse im Vergleich.

Strukturgewalzt + SAMF	Strukturgewalzt + aufgeraut + SAMF	Strukturgewalzt + aufgeraut + SAMF
Ra = 154,54nm	Ra = 173,34nm	Ra = 159,41nm
Beständig gegen einen mikrobiologisch induzierten korrosiven Angriff.	Nicht Beständig gegen einen mikrobiologisch induzierten korrosiven Angriff.	Nicht Beständig gegen einen mikrobiologisch induzierten korrosiven Angriff.

Tabelle 6: Vergleich von SAM-beschichteten, aufgerauten und glatten Proben

Es zeigte sich, dass selbst eine geringe mechanische Aufrauung die Schutzfunktion der aufgetragenen Schichten beeinträchtigt. Für die SAM beschichteten Proben erklärt sich dies möglicherweise durch die entstandene Inhomogenität der Passivschicht, welche Voraussetzung für die Ankopplung der SAM-Moleküle ist.

Diese Ergebnisse korrelieren mit weiteren Untersuchungen zu „rostfreiem“ Stahl, wie z.B. der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA), Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf (Autor: M. Faller): „...Viele Korrosionsschäden mit glasperlgestrahltem nicht rostendem Stahl 1.4301 (AISI304) zeigen, dass dieses Material im Vergleich mit einem geschliffenen ( $R_a < 0.5 \mu\text{m}$ ), gebeizten oder elektropolierten Werkstoff ein deutlich schlechteres Korrosionsverhalten aufweist. Das schlechte Korrosionsverhalten der glasperlgestrahlten und sandgestrahlten Proben wird einerseits durch Materialdoppelungen auf der Oberfläche verursacht, die zu Spalten führen, andererseits haben diese Oberflächen viele scharfe Spitzen, so dass sich kein dichter, intakter Passivfilm ausbilden kann. Es wurde gezeigt, dass rauere Oberflächen eine höhere Neigung zu metastabilem Lochwachstum haben. ...Das beste Verhalten zeigte der strukturgewalzte, nicht rostende Stahl ...“

Weitere Versuche wurden zur Zelladhäsion unter dem Rasterkraftmikroskop gemacht (siehe Abbildung 27). Beschichtete und unbeschichtete Edelstahlbleche wurden jeweils 30min mit einer osmotisch stabilisierten Bakteriensuspension von *Bacillus subtilis* bei Raumtemperatur inkubiert. Anschließend wurde mit leicht salzhaltigem Wasser gespült, um ungebundene Bakterienzellen zu entfernen. Zur Trocknung wurde kurz mit Stickstoff abgeblasen. Danach wurden die Proben mit AFM-Tapping abgebildet und die gefundenen Bakterienzellen statistisch ausgewertet.

Abbildung 28 zeigt unbehandeltes Stahlblech, auf dem ca. 42 Zellen auf  $30\mu\text{m}^2$  ermittelt werden konnten (entsprechend  $1 \cdot 10^6/\text{mm}^2$ ). Abbildung 29 zeigt SAM-beschichtetes Stahlblech, auf dem ca. 4 Zellen auf  $30\mu\text{m}^2$  ermittelt werden konnten (entsprechend  $1,3 \cdot 10^5/\text{mm}^2$ ). Daraus folgt, dass die Beschichtung die Zelladhäsion deutlich verringert.



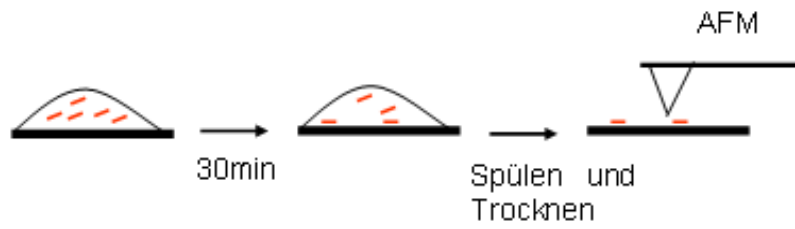


Abbildung 27: Zelladhäsionsversuche unter dem Rasterkraftmikroskop

1.4404 Stahlblech unbehandelt

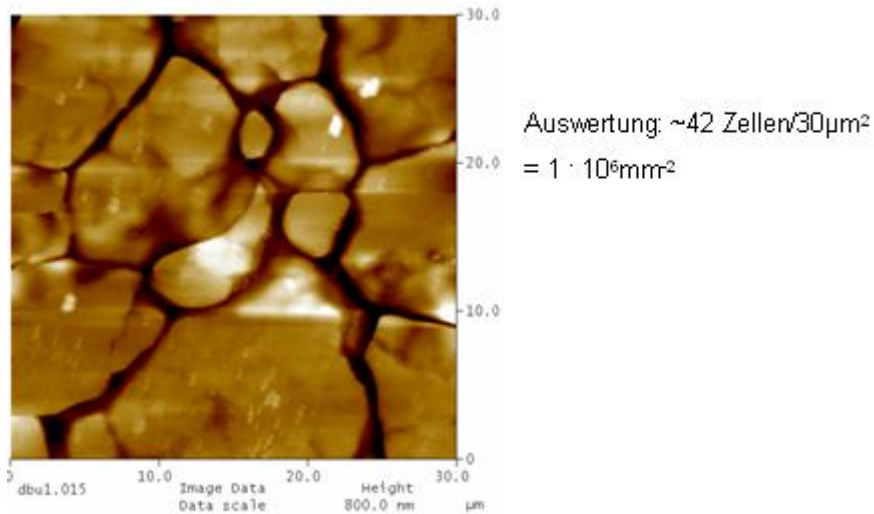


Abbildung 28: Anhaftende Bakterienzellen auf unbehandeltem Stahlblech (In der Topographie bedeutet hell eine erhöhte Position.)

1.4404 +SAM

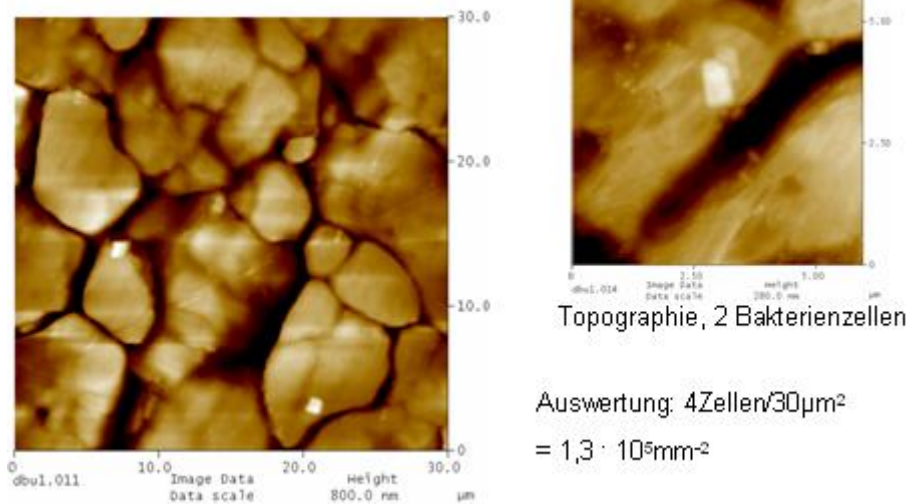


Abbildung 29: Anhaftende Bakterienzellen auf SAM-beschichtetem Stahlblech

## 3.4 Ausführliche ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse

### 3.4.1 Ökologische Bewertung

Im Vorhaben wurden Beschichtungen entwickelt, die – zumindest über die hier betrachteten Zeitdauern – einen mikrobiell induzierten Korrosionsangriff auf Edelstahl verhindern können. Eine auch über Jahre anhaltende Wirkung kann nur vermutet werden, da im Unterschied zu Salznebelprüftests bei Bioreaktoren keine Zeitraffung möglich ist. Die nanostrukturierten Beschichtungen nach dem Sol-Gel- und dem SAM-Verfahren wirken dabei in zweierlei Hinsicht: Zum einen verhindert die hydrophobe Oberfläche die Bildung und Anlagerung von Biofilmen und Zelladhäsion. Zum anderen versetzen die Ankergruppen der Beschichtungen die Eisenmoleküle an der Oberfläche des Edelstahls in einen passiven Zustand.

Mit diesen Wirkungen erzielen die Beschichtungen die folgenden ökologischen Vorteile:

- Während bisher ein mikrobieller Angriff in Kühlsystemen vorwiegend durch den Einsatz von oxidierenden Bioziden, z.B. auf Halogenid- oder Amidbasis, verhindert wurde [11], die neben Eingriffen in den bakteriellen Stoffwechsel gleichermaßen auch die Umwelt schädigen, kann jetzt der Ausbildung von Biofilmen gänzlich ohne toxische Maßnahmen vorgebeugt werden. Zum Nachweis wurden eine SAM modifizierte und eine SolGel modifizierte Edelstahlprobe (1.4404) 4 Wochen in H<sub>2</sub>O inkubiert. Die Inkubationslösung wurde im Institut Fresenius auf Toxizität hin untersucht. Eine geeignete Methode ist der Daphnientest, mit dem Schadstoffe in Gewässern nachgewiesen werden. Daphnien (Wasserflöhe) werden in einem Gefäß durch Photozellen auf ihre Bewegungsaktivität untersucht. Bei verunreinigtem, schadstoffhaltigem Wasser nimmt die Bewegungsaktivität der Daphnien ab, was einen Alarm auslöst. Das Untersuchungsergebnis der neuen Beschichtungen zeigte: Daphnientoxizität GD = 1 nach DIN 38412-30, keine Toxizität (siehe Anlage). Die neuen Beschichtungen vermeiden damit die Ausbringung von Inhibitoren in die Umwelt und sind ökotoxikologisch vorzuziehen.
- Die Aktivität manganoxidierender und anderer Bakterien kann nicht nur Schäden an Kühlsystemen bewirken, sondern setzt auch schädliche Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen frei und emittiert Korrosionsprodukte aus den angegriffenen Werkstoffen in die Umwelt. Denn an Orten, wo genügend Kühlwasser und aufnehmendes Oberflächenwasser zur Verfügung steht, werden für Anlagen hoher Leistung meist Durchlaufsysteme verwendet. Das Kühlwasser wird einem Gewässer entnommen, grob gefiltert und nach der Kühlung zumeist ohne weitere Filterung zurück geleitet. Alle aus dem Kühlsystem austretenden Verbindungen, insbesondere Korrosionsprodukte in Form von löslichen Metallionen (Zink, Nickel, Kupfer, Chrom, Molybdän usw.) und Anoxiden (z.B. Chromate), führen zu Emissionen in die aquatische Umwelt. Sie gelangen in Gewässer und lagern sich in Form von komplexen Verbindungen in den Sedimenten ab. Von dort können sie ins Grundwasser gelangen oder werden bei Hochwasser weggespült. Diese Emissionen werden durch eine Verhinderung von MIC unterbunden.



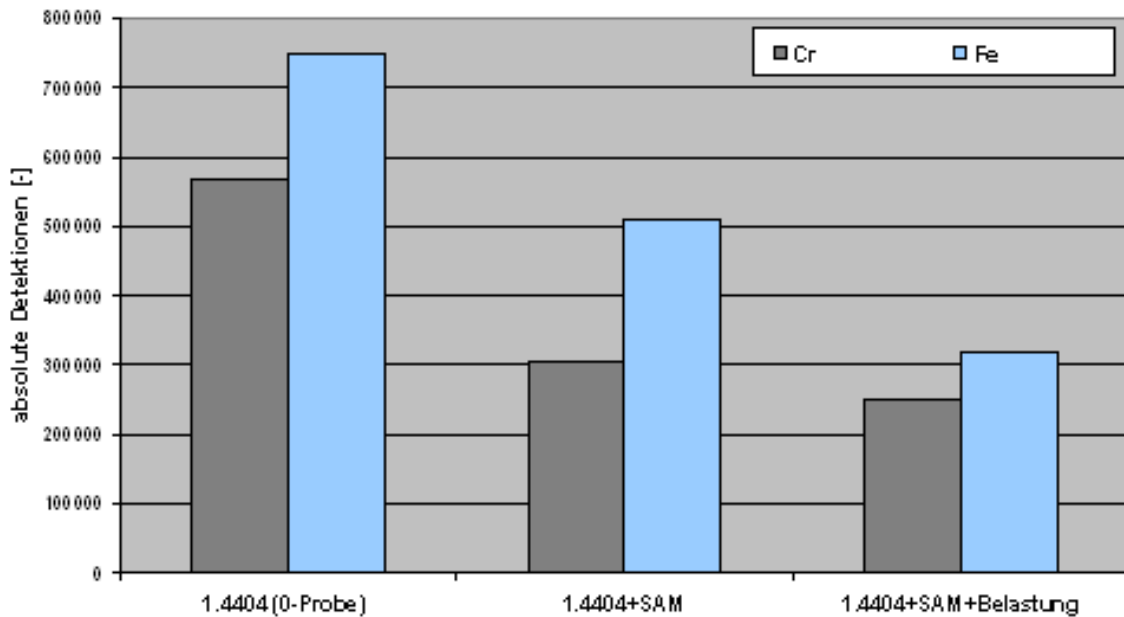


Abbildung 30: TOF-SIMS-Analyse einer SAM-behandelten Edelstahloberfläche. Die Maskierung der Oberfläche durch die immobilisierten SAMs zeigt sich deutlich in den geringeren Werten für Chrom und Eisen.

- Die neuen Beschichtungen können zur Erhöhung der Sicherheit von Kraftwerken beitragen, indem Kühlsysteme besser und dauerhafter vor MIC geschützt werden. Die Lebensdauer mancher Komponenten kann gesteigert werden, so dass weniger Ersatzteile benötigt werden. Auch der Wartungsaufwand, der nicht ohne Umweltbelastungen durchführbar ist, lässt sich reduzieren. Von der BASF AG wissen wir, dass Edelstahlplatten von Wärmetauschern in Kraftwerken etwa alle 14 Tage zu reinigen sind, um den Biofilm zu beseitigen, der nicht zuletzt den Wärmeübergang verschlechtert. Wenn dies mit den neuen Beschichtungen nur noch alle 6 Monate erforderlich ist, können Reinigungsmittel in größerem Umfang (und auch viel Arbeitsaufwand) eingespart werden.

### 3.4.2 Technologische Bewertung

Mit den nanostrukturierten Beschichtungen der Sol-Gel- oder SAM-Verfahren gelingt eine anhaltende Maskierung von Stahloberflächen, wodurch sie gegen korrosive Einflüsse, insbesondere auch gegen mikrobiell induzierte Korrosion, geschützt sind. Dieser maskierende Effekt kann durch Untersuchungen mit der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) noch untermauert werden, wie in Abbildung 30 anhand der SAM-Beschichtung gezeigt. Bei dieser Analysemethode wird die untersuchte Oberfläche durch Beschuss mit Ionen molekular abgetragen. Bei der unbehandelten Probe sind deutlich höhere Werte für Chrom und Eisen erkennbar, als bei der SAM-behandelten Oberfläche (Maskierung). Die chemische Belastung der SAM beschichteten Probe durch „Rheinwasser“ zeigt keinen signifikanten Unterschied zur unbelasteten Probe

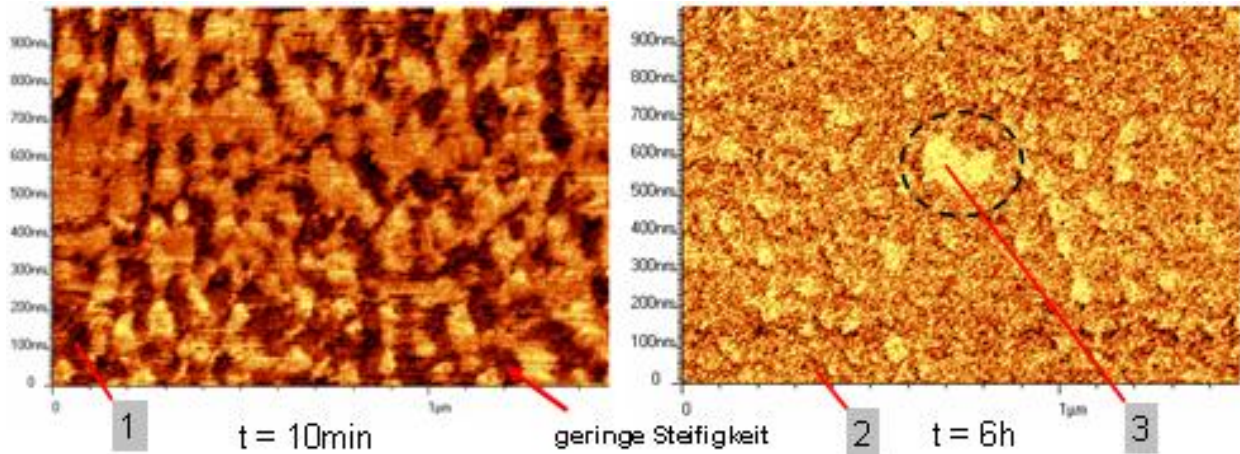


Abbildung 31: Abbildung der Steifigkeit einer immobilisierten SAM-Schicht auf dem Stahl 1.4404 in zeitlicher Abhängigkeit

Zur technischen Umsetzung der Verfahren ist der zeitliche Verlauf der Ausbildung einer stabilen Beschichtung von Interesse. Zur Bestimmung der zeitlichen Abhängigkeit der SAM-Ausrichtung wurden immobilisierte SAMs mittels hydrophober Messsonde in H<sub>2</sub>O im digitalen Pulsed Force Modus untersucht. Ausgewertet wurde die Oberflächenelastizität/-steifigkeit. In den Untersuchungen konnte die Härtung bzw. Ausrichtung der molekularen Schicht anhand der Oberflächenelastizität beobachtet werden. Wie aus Abbildung 31 erkennbar zeigten sich grob drei Härtungsgrade. Dabei wurde der dritte Härtungsgrad bzw. Bereiche mit vollständiger molekularer Ausrichtung nach ca. 6 h erreicht. Die Aushärtedauer der gesamten Schicht beträgt ca. 10 h.

### 3.4.3 Ökonomische Bewertung

Die beiden neuen Beschichtungen nach dem Sol-Gel- und dem SAM-Verfahren können als sehr ökonomisch bezeichnet werden, sowohl was den Materialverbrauch, als auch das Auftragsverfahren angeht. Zwar ist die chemische Produktion von Chemikalien für nanostrukturierte Beschichtungen sehr teuer und NanoCraft plant die Entwicklung einer Eigenproduktion der benötigten Komponenten, jedoch beträgt die Dicke der Sol-Gel-Schicht nur ca. 10 μm, die Dicke der SAM-Schicht sogar nur 2-3 nm. Diese Schichtdicken wurden mit dem Rasterkraftmikroskop verifiziert. Der Auftrag der Schichten kann relativ einfach durch Eintauchen oder Besprühen erfolgen.

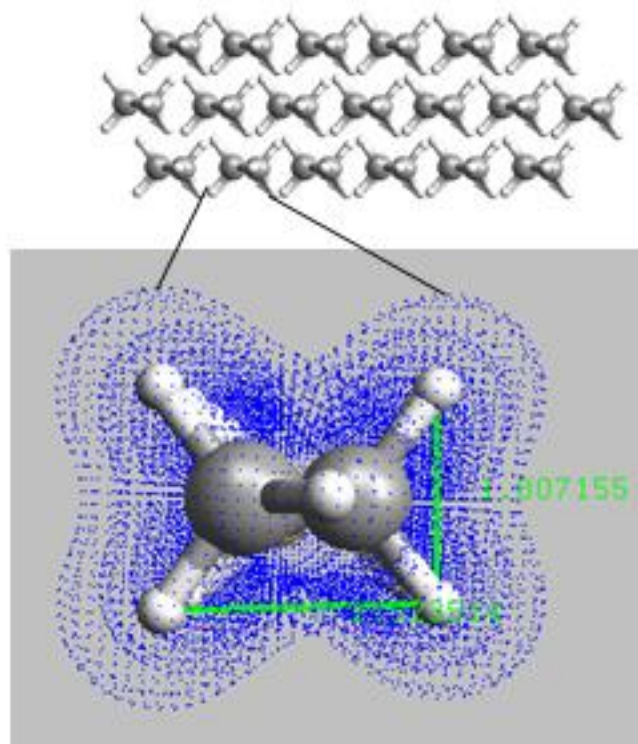


Abbildung 32: Theoretische Berechnung des SAM-Verbrauchs

NanoCraft hat den Verbrauch von SAM durch eine molekulare Universal Force Field Simulation berechnet (siehe Abbildung 32). Unter der Annahme einer idealen SAM-Verteilung und der simulierten Molekülfläche von  $A_{\text{Molekül}} \approx 0,042 \text{ nm}^2$  ergibt sich ein theoretischer SAM-Verbrauch von  $\approx 0,013 \text{ gr/m}^2$ . Zusätzlich wäre ein gewisser Verlust durch Abtropfen oder Spülen einzukalkulieren.

Die Untersuchungen zu verschiedenen Vorbehandlungsmethoden zeigen, dass keine aufwendige Vorbehandlung erforderlich ist, was die Anwendung nanostrukturierter Beschichtungen auf Stahloberflächen erleichtert. Die Oberflächen müssen lediglich fettfrei und sauber sein, was durch eine einfache tensidische Reinigung zu erreichen ist. Für die Sol-Gel Beschichtung hat sich vorab eine Plasmabehandlung der Oberfläche als günstig erwiesen und nach dem Eintauchen eine Trocknung, so dass im Sinne einer ökonomischen Bewertung der beiden Verfahren leichte Vorteile für die SAM-Variante sprechen.

### 3.5 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Als Zielgruppe für die Vorhabensergebnisse können Anlagenbauer und Betreiber von Kraftwerken, großchemischen Anlagen oder von Trinkwassersystemen genannt werden. Korrosion induzierende Bakterien sind selbst in augenscheinlich sauberem Wasser vorhanden. Daher können die Ergebnisse auch für Ultraschallbäder zur Wasserreinigung bis hin zu Reinstwasseranlagen von Interesse sein. Auch für den Schutz von Edelstahl im Haushaltsbereich kann die SAM-Schicht, die sich im Salznebelsprühtest als beständig gezeigt hat, geeignet sein und Herstellern sogar erlauben, auf weniger hochwertige Edelstähle umzusteigen, um Kosten einzusparen.

Zur Vermarktung der Vorhabensergebnisse sollen die neuartigen, nanostrukturierten Beschichtungen sowohl verkauft als auch im Auftrag auf Edelstahloberflächen aufgebracht werden. Zunächst soll eine kleine Beschichtungsanlage im Technikumsmaßstab aufgebaut werden, der eine großindustrielle Anlage folgen soll. Zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse bestehen die folgenden Aktivitäten:

- Die Ergebnisse wurden bei der DECHEMA vor dem Arbeitsausschuss „Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz“, der gemeinsam mit dem GfKORR-Arbeitskreis „Mikrobiell beeinflusste Korrosion“ tagt, am 06.11.07 im DECHEMA-Haus in Frankfurt/Main von Dr. Sabri Akari präsentiert.
- Feldversuche bei der e.on AG in Kraftwerksanlagen und bei Anlagen der BASF AG sind in Kürze geplant. NanoCraft hat der BASF AG bereits beschichtete Teile für eine Bemusterung geliefert, die sehr positiv aufgenommen wurden. Bei der BASF AG besteht ein großes Interesse an Verfahren zur Vermeidung von MIC.
- Mit weiteren potentiellen Anwendern werden Gespräche geführt (z.B. Henkel, Georg Fischer AG).

Zur großtechnischen Umsetzung der SAM-Produktion wurden Überlegungen zur Entwicklung einer wasserbasierten Beschichtungslösung oder zur Entwicklung einer gasphasenbasierten Variante angestellt. Nach intensiven Gesprächen mit unseren Kooperationspartnern (e.on und BASF) bzgl. der technischen Umsetzung der entwickelten Beschichtungslösung wurden folgende Weiterentwicklungen als nötige Voraussetzungen für einen erfolgreichen Einsatz definiert:

- a. Entwicklung einer wasserbasierten Lösung, welche auch in bestehenden Anlagen als Korrosionsinhibitor eingesetzt werden könnte.
  - Erzielung der Wasserlöslichkeit durch Einsatz eines Lösungsvermittlers.
  - Erzielung der Wasserlöslichkeit durch Weiterentwicklung der SAM-Moleküle.
- b. Entwicklung einer gasphasenbasierten Lösung zur passiven Lagerungsbeschichtung. Erste Untersuchungen mit Gasphasenadsorption zeigten, dass eine erfolgreiche Beschichtung realisiert werden kann, wobei sich die Beschichtungsdauer allerdings erheblich auf 10-20h erhöht.

Eine Patentierung der Projektergebnisse wird nicht angestrebt, da eine Offenlegung der Verfahrensweise mehr schaden, als ein Schutzrecht – das zudem schwierig zu überwachen wäre - nutzen würde.

## 4 Fazit

Die Entwicklungsarbeiten hatten das Ziel, mikrobiell induzierte Korrosionsvorgänge an Edelstählen mit Hilfe einer Beschichtung mit molekularen Systemen dauerhaft zu verhindern. Dieses Ziel wurde für die untersuchten Stahlsorten 1.4301 und 1.4404 sowohl mit einer auf dem SolGel-Prinzip beruhenden 3-dimensionalen Nanoschicht (Dicke ca. 5-10µm), als auch mit einer molekularen 2-dimensionalen Nanoschicht auf SAM-Basis (Dicke ca. 2-3nm) erreicht. Metallproben aus diesen Werkstoffen, die nach dem Sol-Gel- und dem SAM F - Verfahren beschichtet worden waren, zeigten in Gegenwart von Bakterien, die einen mikrobiell induzierten Korrosionsangriff auslösen können, über eine Dauer von 172 Tagen keinen Potentialanstieg. Vielmehr nahm der beschichtete Stahl dauerhaft Werte für das freie Korrosionspotential von  $E_{\text{corr}} \leq 300 \text{ mV}$  ein und befand sich damit im sog. Passivbereich, also außerhalb jeglicher Gefährdung aufgrund von Spalt- oder Lochkorrosion. Daher ist den Beschichtungen eine isolierende Wirkung zuzuschreiben. Eine künstliche Aufräumung der Proben vor der Beschichtung führte allerdings zum Verlust der Schutzfunktion in beiden Schichtvarianten. Beim Kontrollansatz (Referenzproben) mit zwei unbeschichteten Metallproben wurde dagegen nach einer Versuchsdauer von nur 20 Tagen bzw. 10 Tagen mit MIC-Belastung ein Potential von  $E_{\text{corr}} = 500 \text{ mV}$  erreicht. Damit lag der unbehandelte Stahl, sowohl 1.4404 als auch 1.4301, bereits im Bereich der labilen Lochfraßkorrosion.

Die zur Beschichtung nach dem Sol-Gel- und dem SAM F - Verfahren notwendigen Parameter wurden ermittelt. Beide immobilisierten Schichten zeigen keinerlei Toxizität im Daphnientest und sind daher – im Gegensatz zum bisher im Kühlwasserbereich üblichen Einsatz von Bioziden – umweltfreundlich.

Beide nanostrukturierten Beschichtungen (Sol-Gel und SAM) zeigten gute Ergebnisse. Soweit ansonsten keine Vorzüge einer dieser beiden Methoden bestehen, würde die SAM-Beschichtung bevorzugt, da sie zum einen dünner ist und damit weniger Material erfordert, und zum anderen nicht eingebrannt werden muss, wie die Sol-Gel Schicht. In der Umweltbilanz stellt die Verwendung von  $\text{CF}_3$  als SAM-Kopfgruppe kein Umweltproblem dar. Zum einen wird das enthaltene Fluor in inerte Form verwendet, ähnlich wie z.B. Teflon in Pfannen. Zum anderen ist die verwendete Menge für eine Dicke der SAM-Schicht von nur 2-3nm extrem gering. Die SAM-Technik ist somit als energieschonendes und materialsparendes Verfahren hervorzuheben.

Im Vorhaben wurden aufgrund des gekürzten Projektumfangs und wegen des Weggangs eines Mitarbeiters (Diplom-Biologe) weniger mikrobiologische Untersuchungen durchgeführt, als ursprünglich geplant. Jedoch lieferte die über ein halbes Jahr dauernde Verhinderung des Korrosionsangriffes durch die beiden nanostrukturierten Beschichtungen eine sehr gute Erfolgskontrolle. Zudem müssen mikrobiologischen Auswertungen nicht unbedingt mit der Wirkung der nanostrukturierten Beschichtungen korreliert sein. Denn die Beschichtungen wirken nicht aktiv gegen Bakterien und Pilze, wie dies Biozide tun. So könnte es sein, dass trotz der Verhinderung von MIC in den Bioreaktoren mit den beschichteten Proben manganoxidierende Bakterien vorkommen. Die Versuchsschlämme der BASF AG zeigen, dass solche Bakterien bis zu 10 Jahre und mehr inaktiv bleiben können.

Anstehende Arbeiten betreffen die großtechnische Umsetzung der SAM-Produktion, die durch Entwicklungen einer wasserbasierten Beschichtungslösung oder einer gasphasenbasierten Variante vorangebracht werden soll.

Aus dem Projekt leiten sich umweltrelevante Synergien mit anderen Bereichen ab. Denkbar sind folgende Einsatzgebiete der nanostrukturierten Beschichtungen:

1. Ultradünne Konversionsschicht/Haftvermittler, u. a. für Bandbeschichtungen,
2. Antibakterielle Beschichtung für medizinische Bestecke,
3. Schichtdickenreduzierung von galvanisch abgeschiedenen Schichten.



## Literaturverzeichnis

- [1] Römpp: RÖMPP Lexikon Umwelt, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1993.
- [2] „Bakterien in Wohngemeinschaften“, Die Welt, 27.04.04.
- [3] Korkhaus, Titz und Wagner: „Lochfraß an Flusswasser-Rohrleitungen“, Werkstoffe und Korrosion 45, Seite 87-95, 1994.
- [4] P. Linhardt, MIC of Stainless Steel by Manganese Oxidizing Microorganisms, Eurocor, Budapest 2003
- [5] Neumann, K.: Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die mikrobiell induzierte Korrosion in Kühlwasserkreisläufen, Diplomarbeit, Märkische Fachhochschule Iserlohn, 1995.
- [6] Lücking, T.: Verhalten von nichtrostenden Stählen in wässrigen Systemen unter mikrobiell beeinflussten Bedingungen, Diplomarbeit, Fachhochschule Konstanz, 2003.
- [7] U. Scherer, S. Fuchs, H. Behrendt, T. Hillenbrand: “Emissions of Heavy Metals into River Basins of Germany”, Wat. Sci. Tech. 47 (2003) 251 – 257.
- [8] Nriago, J. O.: A silent epidemic of environmental metal poisoning? Environ. Poll. 50 (1988) 139 - 161.
- [9] Nriago, J. O., & Pacyna, J. M.: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature 333 (1988) 134 - 139).
- [10] B. Ilchner: Werkstoffwissenschaften Springer 1982.
- [11] Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken bei industriellen Kühlsystemen (BREF) gemäß einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung.
- [12] Lewandowski, Z. & Hamilton, A.: MIC of stainless steel as a model system to study metal-microbe interactions. Corrosion Paper No. 02474, 1 – 14.

## Anhang

- Untersuchungsergebnis des Instituts Fresenius zu den nanostrukturierten Beschichtungen: Daphnientoxizität GD = 1 nach DIN 38412-30, keine Toxizität
- Einladung und Tagesordnung der DECHEMA zu einem Vortrag vor dem Arbeitsausschuss „Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz“

NanoCraft  
Innovationszentrum Engen  
78234 Engen

**Prüfbericht 418687**

**Auftrags Nr. 1061906**  
**Kunden Nr. 10030638**

Herr Armin Grupp  
Telefon +49 77 71 / 80 00-27  
Fax +49 77 71 / 80 00-35

Environmental Services

SGS INSTITUT FRESENIUS GmbH  
Pestalozzistr.  
78333 Stockach

Stockach, den 18.01.2008

Ihr Auftrag/Projekt: Toxizitätstests  
Ihr Bestellzeichen: Hr. Kühn  
Ihr Bestelldatum: . . .

Prüfzeitraum von 09.01.2008 bis 11.01.2008  
erste laufende Probenummer 8012502  
Probeneingang am 08.01.2008

SGS INSTITUT FRESENIUS

Armin Grupp

Seite 1 von 2

Proben von Ihnen gebracht      Matrix: Wasser

Probennummer      8012502  
Bezeichnung      Probe vom  
                                 08.01.08

Eingangsdatum:      08.01.2008

Parameter	Einheit		Bestimmungs- grenze	Methode
<b>Untersuchungsergebnisse :</b>				
Daphnientoxizität	G <sub>D</sub>	1		DIN 38412-30



**DECHEMA**

Gesellschaft für  
Chemische Technik und  
Biotechnologie e.V.

DECHEMA e.V. - PF 150104 - D-60061 Frankfurt am Main

Theodor-Heuss-Allee 25  
D-60486 Frankfurt am Main  
Telefon (D 69) 75 64-0  
Telefax (D 69) 75 64-201  
E-Mail: info@dechema.de  
http://www.dechema.de

Herrn  
Dr. Sabri O. Akari  
NanoCraft GmbH  
Innovationszentrum Engen  
Turmstr. 4  
78234 Engen

Ihre Nachricht vom  
Your letter of

Ihr Zeichen  
Your Ref.

Unsere Zeichen  
Our Ref.

FFWF/hg

Bearbeiter  
Contact

Heike Geiling

Telefon/Phone  
(69) 75 64

Datum  
Date

-280

05.10.2007

geiling@dechema.de

**DECHEMA-Arbeitsausschuss "Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz"  
gemeinsam mit GfKORR-Arbeitskreis "Mikrobiell beeinflusste Korrosion"  
Protokoll der letzten Sitzung und Einladung zur Sitzung am 06.11.2007**

Sehr geehrter Herr Doktor Akari,

im Namen des Vorsitzenden des DECHEMA-Arbeitsausschusses „Mikrobielle  
Materialzerstörung und Materialschutz“, Herrn Dr. W. Sand, Duisburg, möchten wir Sie zu der  
nächsten Ausschuss-Sitzung am

**Dienstag, 06. November 2007, 10.15 Uhr  
im DECHEMA-Haus, Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main**

einladen und danken Ihnen für Ihre Bereitschaft einen Vortrag zu halten. Das Protokoll der letzten  
Sitzung sowie die vorläufige Tagesordnung liegen bei. Bitte senden Sie uns das beiliegende Antwort-  
blatt zurück, damit wir wissen, wann wir mit Ihrer Teilnahme rechnen können.

Im Hotel Mercure (Voltastr. 29, 60486 Frankfurt am Main) ist ein Zimmerkontingent unter dem Stich-  
wort „MikroMatz“ zu Sonderkonditionen vorreserviert. Bitte buchen Sie bis zum 12.10.07 direkt im  
Hotel mit dem beigefügten Buchungsbogen.

Bitte behandeln Sie die Unterlagen vertraulich, da es sich bei den DECHEMA-Arbeitsausschuss  
Sitzungen um nichtöffentliche Sitzungen handelt.

Wir freuen uns, Sie in Frankfurt begrüßen zu können und verbleiben

mit freundlichen Grüßen

**DECHEMA**  
Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.  
Abteilung Biotechnologie

Dr. A. Förster

Dr. W. Fürbeth

Vorsitzender: Dr. A. Oberholz  
Schatzmeister: H.-J. Wagner  
Geschäftsführer: Prof. Dr. G. Keyse

Steuer-Nr.: 045 250 52084  
USt-Id.-Nr.: DE 114234633

Deutsche Bank AG (BLZ 500 107 00) 560 065  
IBAN: DE 90 5001 0700 0000 0000 05  
SWIFT-BIC: DE00DEFF  
Dresdner Bank AG (BLZ 500 800 00) 906 969 00  
IBAN: DE 11 5008 0000 0000 0000 00  
SWIFT-BIC: DRESDE33

Frankfurter Sparkasse (BLZ 500 502 01) 146 312  
IBAN: DE 51 5005 0201 0000 1463 12  
SWIFT-BIC: FRASDE33  
Postbank Filiale (BLZ 500 100 60) 4500 606  
IBAN: DE 25 12 0000 0000 0000 00  
SWIFT-BIC: POCNDE33



DEV-107

Geiling+ausschuss+WA\_MikroMatz+06.11.07+Einladung+Protokoll\_Ref\_107FFS

**3.7 DECHEMA-Arbeitsausschuss "Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz" gemeinsam mit GfKORR-Arbeitskreis "Mikrobiell beeinflusste Korrosion"**  
**37. Sitzung am 06. November 2007 im DECHEMA-Haus in Frankfurt am Main**

---

Beginn der Sitzung: 10:15 Uhr / Voraussichtliches Ende: 16:00 Uhr

1. Begrüßung durch den Vorsitzenden, Genehmigung der Tagesordnung, Bestimmung des Protokollführers
  2. Freigabe des Protokolls der Sitzung vom 04.07.2007
  3. Vorträge
    - 3.1 H. Jennissen, Universität Duisburg-Essen  
„Kovalente Modifikation von Titanoberflächen: Herstellung antibakterieller sich nicht-verbrauchender metallischer Oberflächen im Medizinbereich“
    - 3.2 T. Warscheid, LBW-Bioconsult, Wiefelstede  
„Konservierung in der Höhle von Lascaux“
    - 3.3 A. Kuklinski, DECHEMA e.V./Universität Duisburg-Essen  
„Korrosionsschutz durch Biopolymere“
    - 3.4 R. Breves, Henkel KGaA, Düsseldorf  
„Pilze im Haushalt“
    - 3.5 S. Akari, NanoCraft, Engen  
„Nanotechnologische Beschichtung zur Reduzierung der mikrobiell induzierten Korrosion an Edelstahloberflächen“
  4. Schadensfallsammlung: aktueller Stand und zukünftige Verwertung
  5. Buchprojekt „Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz“
  6. Bericht aus dem Arbeitskreis „Prüfmethoden für mikrobiell belastete Oberflächen“
  7. Diskussion über aktuellen Forschungsbedarf / Industrielle Gemeinschaftsforschung
  8. Themenvorschläge für DECHEMA-Veranstaltungen
    - DECHEMA-Tagungen (Info-Tage, Workshops etc.)
    - Tutzing- Symposien ab 2008
    - Jahrestagungen 2008
    - DECHEMA-Kolloquien
    - DECHEMA-Weiterbildungskurse
  9. Verschiedenes
  10. Hauptthema und Termin der nächsten Sitzung
  - 11. Interne Sitzung der berufenen Mitglieder**
- ca. 13.00 Uhr gemeinsames Mittagessen



