

HENRY

Hydraulic Engineering Repository

Ein Service der Bundesanstalt für Wasserbau

Conference Paper, Published Version

Baier, Roland

Eigenschaften und Charakteristika organischer Beschichtungsstoffe im Korrosionsschutz

Verfügbar unter/Available at: <https://hdl.handle.net/20.500.11970/105548>

Vorgeschlagene Zitierweise/Suggested citation:

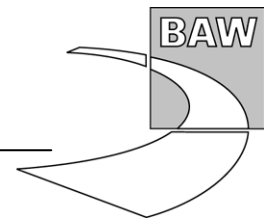
Baier, Roland (2009): Eigenschaften und Charakteristika organischer Beschichtungsstoffe im Korrosionsschutz. In: Bundesanstalt für Wasserbau (Hg.): Stahl(wasser)bau - Wohin geht der Weg? Entwicklungstendenzen im Stahlbau und Korrosionsschutz. Karlsruhe: Bundesanstalt für Wasserbau. S. 67-71.

Standardnutzungsbedingungen/Terms of Use:

Die Dokumente in HENRY stehen unter der Creative Commons Lizenz CC BY 4.0, sofern keine abweichenden Nutzungsbedingungen getroffen wurden. Damit ist sowohl die kommerzielle Nutzung als auch das Teilen, die Weiterbearbeitung und Speicherung erlaubt. Das Verwenden und das Bearbeiten stehen unter der Bedingung der Namensnennung. Im Einzelfall kann eine restriktivere Lizenz gelten; dann gelten abweichend von den obigen Nutzungsbedingungen die in der dort genannten Lizenz gewährten Nutzungsrechte.

Documents in HENRY are made available under the Creative Commons License CC BY 4.0, if no other license is applicable. Under CC BY 4.0 commercial use and sharing, remixing, transforming, and building upon the material of the work is permitted. In some cases a different, more restrictive license may apply; if applicable the terms of the restrictive license will be binding.





Dipl.-Ing. (FH) R. Baier, Bundesanstalt für Wasserbau, Karlsruhe

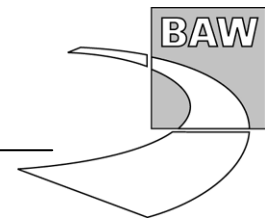
Eigenschaften und Charakteristika organischer Beschichtungsstoffe im Korrosionsschutz

Einleitung

Stahlwasserbauten betreffen im Wesentlichen Verschlussorgane von Wehr- und Schleusenanlagen sowie Tröge von Schiffshebewerken. Im allgemeinen Sinne werden aber auch Düker, Uferbefestigungen (Spundwandbohlen) und Ausrüstungsteile (Leitern usw.) dazugezählt. Da hier ähnliche korrosive Belastungen vorliegen, muss der anzuwendende Korrosionsschutz das gleiche Spektrum abdecken. Ergänzend müssen auch schwimmende Seezeichen und Schiffe in dieser Kategorie berücksichtigt werden. Stahlwasserbauten sind sehr anfällig für korrosiven Angriff da aufgrund ihrer Exposition, aufwendigen Gestaltung und komplexen Beanspruchung (mechanische Belastung, mikrobiell induzierte Korrosion, atmosphärische Bewitterung, Bewuchs, usw.) ein breites Belastungsspektrum erfolgt. Korrosionsgerechte Planung bzw. Konstruktion und der Einsatz verschiedener Werkstoffkombinationen (Bimetallkorrosion bei Bauteilen aus Baustahl/CrNi-Stahl) wirken sich ebenfalls entscheidend auf die Wirkung des Korrosionsschutzes aus. Generell gibt es zwei Möglichkeiten des Korrosionsschutzes an Stahlwasserbauten. Zum Einen kann durch den Einsatz aktiver, elektrochemischer Korrosionsschutzmaßnahmen (KKS) wie das Anbringen von galvanischen „Opfer“-Anoden aus unedlen Metallen bzw. die Installation stationärer Fremdstromanlagen die Schutzdauer des Bauteiles deutlich erhöhen und gewährleisten. Zum Anderen stellt der passive Korrosionsschutz durch das Aufbringen organischer Überzüge, sprich der Applikation von polymeren Beschichtungsstoffen als undurchlässige, festhaftende Schutzschicht die häufigstverwendete Form des Korrosionsschutzes dar.

Chemie der angewandten Beschichtungen und deren Inhaltstoffe

Die dabei zur Anwendung kommenden Beschichtungsstoffe sind in der Regel ein oder zweikomponentige Stoffsysteme (Basiskomponente und Härter), welche nach der Applikation auf dem Stahlbauteil chemisch aushärten. Hierbei handelt es sich entweder um radikalischer Polymerisation (UP) oder stöchiometrisch definierter Polykondensation (Siloxane) oder Polyaddition (PU, PUR und EP). Rein physikalisch trocknende Beschichtungsstoffe oder Systeme auf wässriger Dispersionsbasis finden im Stahlwasserbau keine Anwendung. Die in der Vergangenheit bewährten und vielfach eingesetzten Beschichtungsstoffe auf Basis von Kombination aus Steinkohlenteer/-pech mit Polyurethanen bzw. Epoxidharzen sind wegen ihrer krebserzeugenden Inhaltsstoffe (PAKs) seit längerer Zeit verboten und benötigen bei der Sanierung von Altbeschichtungen einen erhöhten finanziellen Aufwand zwecks Arbeitssicherheit und Umweltschutz. Ebenso ist der Einsatz von Asbest und toxischen schwermetallhaltigen Pigmenten (Bleimennige, Chromate u. a.) verboten. Der Austausch der ebenfalls krebserzeugenden Oxime (Verhautungsmittel) in Alkydharzen (Stahlhochbau) durch harmlosere Hilfsstoffe wird ebenfalls angestrebt. Die vielfach enthaltenen Korrosionsschutzpigmente wie Zinkstaub, Aluminiumpulver und Eisenglimmer stellen bedingt durch ihre elektrochemischen Eigenschaften und/oder ihrer Barrierewirkung eine wichtige Komponente einer jeden Beschichtung dar.



Einsatz von Lösemitteln bei Produktion und Applikation

Durch arbeitsschutztechnische und ökologische Erwägung findet eine weitere Reduzierung des Lösemittelanteils in Korrosionsschutzstoffen nach der VOC-Richtlinie der EU auch in Zukunft statt. Dadurch ergibt sich der verstärkte Einsatz lösemittelfreier Systeme (<1 Gew.-%) bzw. heißhärtender Hotspray-Produkte und die deutliche Reduzierung der Anwendung von Verdünnern. Eventuell kann in besonderen Fällen über den Einsatz einer lösemittelfreien Pulverbeschichtung (Einbrennlack) nachgedacht werden. Untersuchungen über den erfolgreichen Einsatz von Pulverbeschichtungen für Bojen im Süß- und Meerwasserbereich werden momentan in Pilotprojekten von der BAW betreut. Auch die Anwendung von geklebten oder selbstklebenden Polymerfolien auf PE- oder PP-Basis wird zurzeit diskutiert. Korrosionsschutzprüfungen auf Basis polysiloxanhaltiger Deckbeschichtungen mit sehr guter Farbstabilität, hoher UV-Schutzwirkung bzw. schmutzabweisenden Lotuseffekt werden ebenfalls durchgeführt oder sind beabsichtigt.

Die im passiven Korrosionsschutz zur Anwendung kommenden Beschichtungsstoffe durchlaufen während ihrer Aushärtung auf der Bauteiloberfläche komplizierte chemische Reaktionen bei denen sich aus „niedermolekularen“ monomeren bzw. oligomeren Edukten, stark vernetzte, makromolekulare Duromere bilden (Abbildung 1).

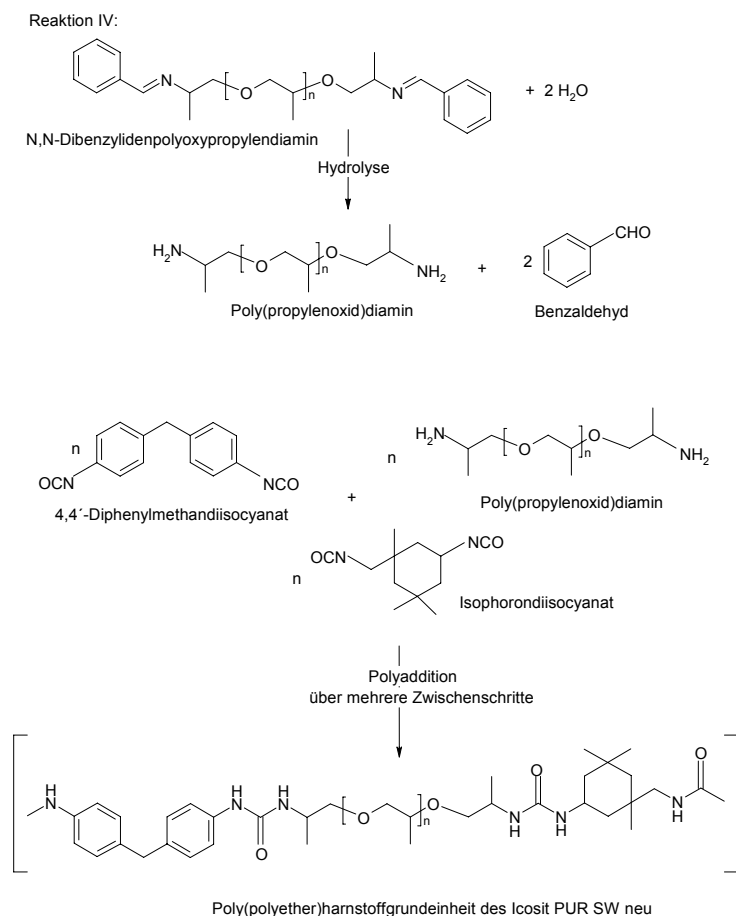
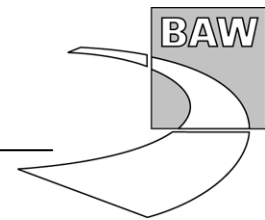


Abbildung 1: Aushärtungs- bzw. Vernetzungsreaktion eines verkapselten 1K-Polyurethans



Diese komplexe Aushärtungsreaktion kann vor allem bei lösemittelfreien Epoxidharzen und generell bei Polyurethanen (1K und 2K) durch Zugabe von alkoholhaltigen Verdünnungen gestört werden. Dieser Zusammenhang wird schematisch in Abbildung 2 und 3 dargestellt.

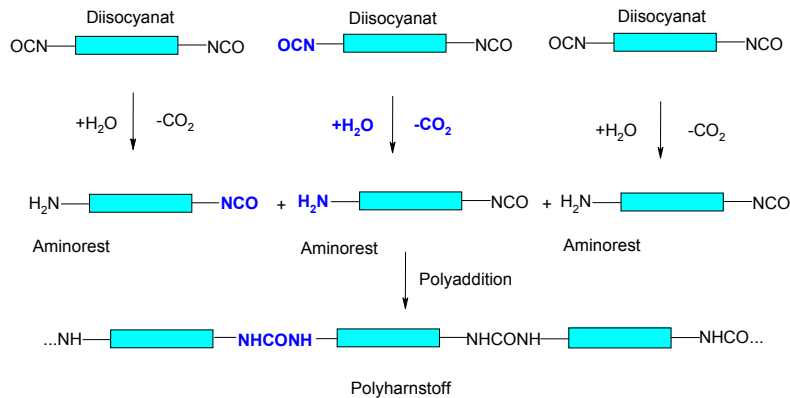


Abbildung 2: Schematische Darstellung der ungestörten Aushärtung eines 1K-Polyurethans

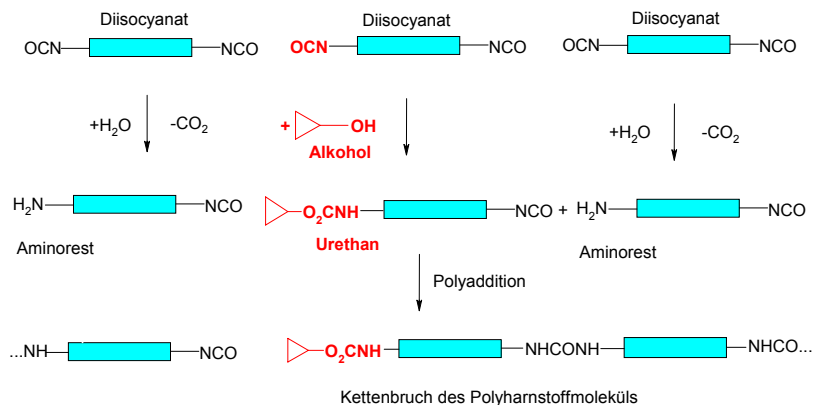


Abbildung 3: Schematische Darstellung der durch Alkohol gestörten Vernetzung eines 1K-Polyurethans

Die so gebildeten Schutzschichten bestehen in der Regel in gestörten, teilweise untervernetzten Polymeren, welche ein deutlich verändertes Eigenschaftsbild aufweisen. So härten Polyurethane nicht vollständig aus, bleiben klebrig bis zäh und weisen eine schlechte Haftung zum Stahlsubstrat auf. Bei Epoxidharzen, vor allem bei ausgeprägten Überschichtdicken, lagert sich die Verdünnung als Restlösemittel in der Beschichtung ein und bleibt dort für Jahre erhalten. Hierbei wirken die Restlösemittel ähnlich Weichmachern und bewirken eine deutliche Reduzierung von Härte, Sprödigkeit und Abriebfestigkeit. Der damit verbundene Anstieg an Plastizität und Duktilität ist in Abbildung 4 nochmals dargestellt. Der an sich harte und spröde Beschichtungsstoff bricht in der Regel bei einem Biegewinkel von 40-55 °. Wird jedoch bei der Applikation des Epoxidharzes 5 Gew.-% an Verdünnung zugegeben, so erscheint die ausgehärtete Beschichtung deutlich weicher und erträgt ohne zu brechen Biegewinkel bis 175 °.



Abbildung 4: Stark verbogene Materialprobe (EP mit 5 Gew.-% Verdünnung)

Zusätzlich kann es bei eingelagerten Restlösemitteln zu Enthaftungen, verstärktem Eindiffundieren von Wasser (osmotische Flüssigkeitsblasen), Gasblasenbildung in der Zwischenbeschichtung und verstärktem Abrieb an der Beschichtungsoberfläche kommen.

Nachweis der Lösemittelproblematik im Labor:

Diese Applikationsfehler konnten in der Vergangenheit bei einigen Korrosionsschutzmaßnahmen der Wasserschiffahrtsämter festgestellt werden. Hierzu wurden die entsprechenden Materialproben im Chemielabor der Bundesanstalt für Wasserbau in Karlsruhe mit Hilfe der Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) untersucht. Eine kleine Menge an Beschichtungsstoff (0,30 g) wird zerkleinert und die enthaltenen Lösemittel bei 80 °C oder 130 °C ausgetrieben. Durch die gaschromatographische Analyse können sowohl über die Art der einzelnen Lösemittelkomponenten (welche Verdünnung?) als auch über die Quantität der angewendeten Lösemittel (wie viel Verdünnung?), eine Aussage gemacht werden. In nachfolgender Abbildung 5 werden die Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen verschiedener gestörter, lösemittelhaltiger Materialproben von der Baustelle im Vergleich zu lösemittelfreiem Referenzmaterial des gleichen Beschichtungssystems dargestellt.

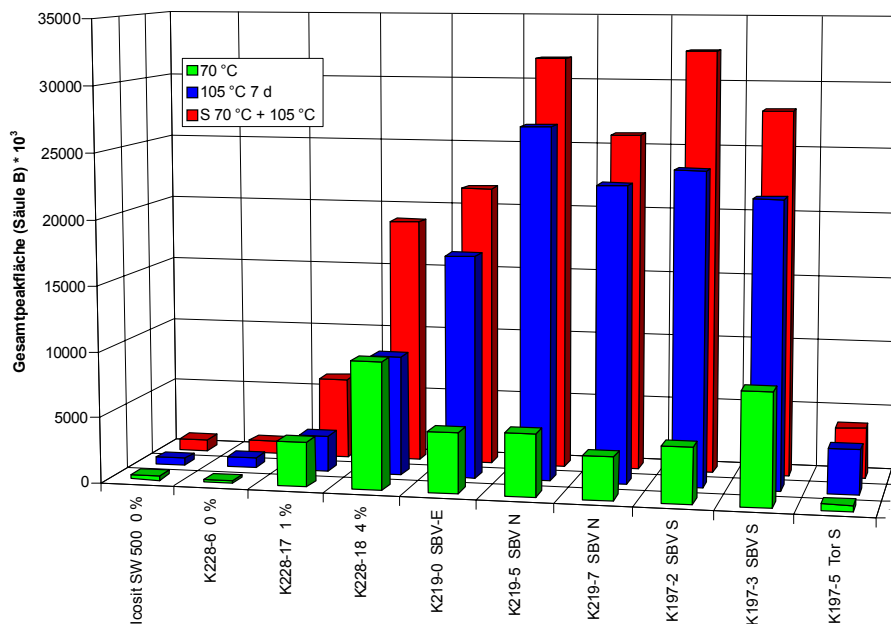
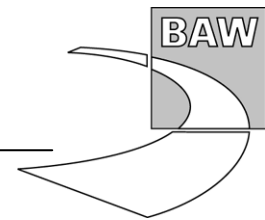


Abbildung 5: Restlösemittelgehalte verschiedener Baustellenproben einer EP-Beschichtung im Vergleich mit lösemittelfreiem Referenzmaterial (die ersten beiden 0 %-Proben im Diagramm)

Zusammenfassung

Die im Stahlwasserbau zur Anwendung kommenden Beschichtungsstoffe stellen hoch spezialisierte Korrosionsschutzprodukte dar, welche einer speziellen Gruppe chemisch aushärtender Polymere entstammen. Durch Zusatz funktionale Inhaltsstoffe können elektrochemische Schutz- und Barrierewirkungen, sowie mechanische Eigenschaften wie Substrathaftung und Abriebfestigkeit optimiert werden. Durch Verzicht auf lösemittelhaltige Beschichtungssysteme und die stetige Reduzierung des Lösemittelgehaltes, angeregt durch die VOC-Richtlinie der EU, zeichnet sich ein verstärkter Einsatz lösemittelfreier bzw. heißaushärtender Korrosionsschutzbeschichtung ab. Ebenso wird über den Einsatz neuer Beschichtungstypen (Pulverbeschichtung, Einbrennlacke) und Korrosionsschutzmethoden (geklebte Polymerfolien) nachgedacht.

Die hoch gezüchteten, lösemittelfreien Beschichtungssysteme sind deutlich anfälliger für Applikationsfehler wie die früher angewendeten, toxikologisch und ökologisch sehr bedenklichen Kombinationsprodukte aus Polyurethan bzw. Epoxidharzen und Teer. Die neuartigen Beschichtungsstoffe reagieren deutlich sensibler auf nachträgliche Verdünnungszugabe bei der Applikation, wodurch es zu einer Vielzahl möglicher Schadensbilder am Stahlbauteil kommen kann. Als Verfahren zum Nachweis dieses Verarbeitungsfehlers bedient man sich der Headspace-Gaschromatographie (HS-GC).

