

# Abschlussbericht V 113/2014

Zum Projekt 069/363090

## Gesteuertes Antifoulingschichtsystem aus Nanokompositen für die Schifffahrt (GANaS)

### Laufzeit

von

1.1.2009

bis

31.12.2011, verlängert  
bis 31.7.2013

Förderkennzeichen: IN7542 – GANAS

### Netzwerk

FuE-Einrichtungen

Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle (Koordinator); **Fh-IWM**

**Teilprojekttitel:** Entwicklung eines gesteuerten Antifoulingschichtsystems aus Nanokompositen für die Schifffahrt (FKZ 16IN0707)

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH, Leipzig; **UFZ**

**Teilprojekttitel:** Optimierung und hydrobiologische Bewertung eines gesteuerten Antifoulingschichtsystems aus Nanokompositen für die Schifffahrt (FKZ16IN0708)

### KMUs

Nano Tech Coatings GmbH, Tholey; **NTC**

bioplan GmbH, Ostseebad Nienhagen; **bioplan**

Heppel Medical Chitosan GmbH, Halle; **HMC**

ASV-innovative Chemie GmbH, Wolfen; **ASV**

BEC GmbH BIOTECHNIC, Halle; **BEC**

EverQ GmbH, Thalheim; **EverQ**

Schiffswerft Barth GmbH, Barth; **SWB**

**Projektkoordinator:** Prof. Dr. Manfred Fütting

**Bericht:** Dr. Uwe Spohn, Dipl.-Ing. Marco Rühl, Stefan Ackermann,  
Priv.-Doz. Dr. Kamjunke, M. Altschner, Dr. Stefan Sandrock, Dr. Georg  
Wagner,

**Kontakt:** Prof. Dr. M. Fütting

Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik Halle

Walter-Hülse-Straße 1, 06120 Halle(Saale)

Tel.: 0345 55 89 120, Fax: 0345 55 89 101, email: fue@iwmh.fhg.de



## Inhalt

1.	<b>Zielstellung</b> .....	4
2.	<b>Voruntersuchungen und experimentelle Strategieentwicklung unter vorrangiger Einbeziehung von 2K-Nanolacken auf Sol-Gel-basis (AP1) [mit UFZ]</b> .....	4
3.	<b>Verfahren zur Untersuchung und Testung von Antifoulinglacken (AP1 bis AP5)</b> .....	7
3.1.	<b>Messung der elektrischen Leitfähigkeit</b> .....	7
3.2.	<b>Elektrochemisch-analytische Teststände (IWMH Halle)</b> .....	9
3.3.	<b>Laborteststand für das Technikum (UFZ Magdeburg) (elektrochemisch und nichtelektrochemische Untersuchungen, AP2)</b> .....	10
3.4.	<b>Seewasserteststand [mit IWMH]</b> .....	13
3.5.	<b>Versuchsschiff</b> .....	14
4.	<b>Untersuchungen an kommerziell verfügbaren bzw. zu Versuchszwecken hergestellten, unmodifizierten und modifizierten Lacken (AP1 bis AP3)[mit UFZ]</b> .....	16
4.1.	<b>Untersuchung an Sol-gel-Lacken ohne nichttoxische Biozide [mit UFZ]</b> .....	16
4.2.	<b>Untersuchung an Lackschichten mit nichttoxischen Bewuchsinhibitoren [mit UFZ]</b> .....	20
5.	<b>Entwicklung elektrisch leitfähiger Lacke und deren Charakterisierung (AP4/erweitert und AP6) [mit UFZ]</b> .....	22
5.1.	<b>Vorgehensweise und Herstellungsverfahren</b> .....	22
5.1.1.	<b>Herstellung und Charakterisierung der elektrisch leitfähigen Lacke [mit UFZ]</b> .....	22
5.2.	<b>Elektrochemisch-analytische Charakterisierung</b> .....	25
5.3.	<b>Untersuchung der elektrochemischen Langzeitstabilität ausgewählter Außenlacke</b> .....	27
5.4	<b>Mechanische Eigenschaften ausgewählter Außenlacke</b> .....	27
5.4.	<b>Mikrostrukturanalytische und mechanische Charakterisierung</b> .....	28
5.4.1.	<b>Leitfähige Partikel</b> .....	28
5.4.2.	<b>Sol-Gel-Lacke</b> .....	31
5.4.3.	<b>Lackschichtsysteme (vertraulich und nicht für die Veröffentlichung bestimmt!)</b> .....	34
5.5.	<b>Untersuchung der mikrobiologischen Wirkung von elektrisch leitfähigen Lacksystemen [mit UFZ]</b> .....	35
5.5.1.	<b>Untersuchung des Einflusses der bezüglich Zeit und Spannung definierten elektrochemischen Betriebsführung [mit UFZ]</b> .....	35
5.5.2.	<b>Antimikrobielle Wirkung des elektrochemischen Antifouling [mit UFZ]</b> .....	37



<b>6.</b>	<b>Entwicklung von optimierten elektrisch leitfähigen Lackschichtsystemen (AP6)</b> .....	44
6.1.	Grundierung und Isolierlack .....	44
6.2.	Lackschichtsysteme mit homogener Stromdichteverteilung .....	44
<b>7.</b>	<b>Testung von elektrochemischen Antifoulingschichten auf dem Meerwasserteststand Kühlungsborn (AP6 und AP7) [mit UFZ]</b> .....	53
7.1.	Testschwerter und ihre Herstellung .....	53
7.2.	Testläufe und ihre Auswertung .....	54
7.3.	Vergleichende Bewertung der Antifoulingbeschichtungen und Ausblick [mit UFZ] .....	65
7.4.	Photovoltaischer Betrieb.....	66
<b>8.</b>	<b>Schiffsversuch und Auswertung (AP8)</b> .....	68
<b>9.</b>	<b>Zusammenfassung und Schlussfolgerungen</b> .....	74
<b>10.</b>	<b>Literaturangaben</b> .....	75



## 1. Zielstellung

Ziel des vorgeschlagenen Projektes war es, durch die Entwicklung von elektrisch leitenden und mit nichttoxischen Bewuchsinhibitoren modifizierten Nanokompositlacken für die Beschichtung von Schiffsrümpfen einen neuen, wirksameren, langzeitstabileren und umweltschonenderen Schutz gegen das Biofouling zu erreichen. Rechnergesteuerte elektrochemische Verfahren sollten zur Verstärkung der Antifoulingwirkung angewendet, bezüglich ihres Betriebsregimes auf das Biofouling optimal eingestellt und photovoltaisch in Kombination mit Akkumulatoren autark betrieben werden.

Der vorgelegte Abschlussbericht orientiert sich am Verlauf der Projektrealisierung und der Arbeitspakete. Im Projektverlauf war die Bearbeitung der Arbeitspakete den erzielten Forschungs- und Entwicklungsergebnissen laufend anzupassen, wobei die Erreichung der industrierelevanten Hauptzielstellung unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten der Vorrang eingeräumt wurde.

## 2. Voruntersuchungen und experimentelle Strategieentwicklung unter vorrangiger Einbeziehung von 2K-Nanolacken auf Sol-Gel-basis (AP1) [mit UFZ]

Umfangreiche Beratungen der Projektpartner und umfassende Recherchen der verfügbaren Informationsquellen führten zu einer Primärauswahl von Sol-gel basierten Lacken mit nano- und mikropartikulären Strukturen. Voruntersuchungen und jahrelange Erfahrung der Firma NTC führten zur Vorauswahl Sol-Gel-basierter Nanolacke, die sich durch eine außergewöhnlich hohe Hydrolysebeständigkeit und glatte, leicht zu reinigende Oberflächen auszeichnen und kommerziell zugänglich sind.

Die detaillierte Auswertung der Fach- und Patenliteratur sowie der kommerziellen Firmenliteratur bestätigte, dass es bisher außer dem vom Kooperationspartner bioplan GmbH vorgeschlagenen, auf beschichteten und perforierten Graphitfolien beruhendem System kein praxistaugliches und steuerbares Antifoulingssystem gibt. Es wurde auch schnell klar, dass dafür nur das elektrochemisch gesteuerte Antifoulingprinzip [1] (bioplan GmbH), basierend auf der Seewasserelektrolyse in Frage kommt. Dies und die Erkenntnis, dass passiv wirkende Antifoulingssysteme nicht universell anwendbar und in der Regel nach einer gewissen Zeit immer bewachsen und die bekannten, wirklich dauerhaft wirkenden Antifoulingsschichten umwelttoxisch wirken (Freisetzung von Kupferionen, von synthetisch hergestellten und teilweise hochtoxischen Bioziden und von als Katalysator zur Silikonkautschukabscheidung basierten zinnorganischen Verbindungen), führte dazu, dass wir zunächst versucht haben, die elektrochemische



Erzeugung von pH Stress mit natürlichen und nichttoxischen Bioziden, wie z.B. Chitosanderivaten zu kombinieren.

Die ständig aktualisierte Marktbeobachtung zeigte, dass es bisher kein kommerzielles und praxistaugliches elektrochemisches Antifoulingsystem und damit kein wirklich steuerbares System gibt.

Bei bisherigen technischen Lösungen angewendete Mehrschichtsysteme arbeiten mit leitfähigen Geweben, perforierten und nicht perforierten Folien. Um die Anwendungstechnik zu vereinfachen und die Industrierelevanz zu erhöhen, wurde das Ziel verfolgt, mit einem Lackgrundsystem oder miteinander kompatiblen Lacken leitfähige Mehrschichtlacksysteme zu entwickeln, die eine ähnlich oder noch bessere Stromverteilung über die äußere, antifoulingwirksame Oberfläche herstellen zu können.

Die für fast alle folgenden Untersuchungen angewendete NTC-Sol-Gel-Lacksysteme, insbesondere der Nanolack EtSil 110 marine (kurz: NTCm) der Firma NTC erwiesen sich als extrem hydrolysestabil und dabei stabil im pH Bereich zwischen 2 und 12. Die zuvor demonstrierten Easy-to-clean Effekte untermauerten diese Vorgehensweise. Entsprechende Lackproben zeigten auch befüllt mit Graphitpartikeln nach 6 monatiger Lagerung in künstlichem Seewasser, das in seiner Zusammensetzung dem Ostseewasser entsprach, keinerlei Erosion oder Erweichung. Es war also vorrangig zu klären, ob diese Lacke auch im elektrochemischen Intervallbetrieb langzeitstabil sind und den Ausgangspunkt für eine technische Entwicklung darstellen können.

Es zeigte sich, dass der genannte Nanolack hervorragend auf einer Standardgrundierung, z.B. Hempel Light Speed, im Folgenden kurz als *Grundierung* bezeichnet, haftet und keine Delaminierung festgestellt werden kann, was sich im Verlaufe von mehrmonatigen Seewassertests (Hafenmessstand) bestätigt hat. Die von der Schiffswerft Barth GmbH durchgeführten und unterstützten Versuche haben über die gesamte Projektlaufzeit die zuverlässige auch bei Schiffsgeschwindigkeiten von 25 kn völlig ausreichende Haftung dieser Grundierung und des ausgewählten Sol-Gel-Lackes darauf bestätigt.

Von der Firma NTC laufend durchgeführten Salzsprüh- und Korrosionstests sowie Auslagerungen (passive Bewitterung) bestätigten eine für die Erreichung des Projektzieles ausreichende Salzwasserbeständigkeit und zeigten eine akzeptable Beständigkeit gegenüber Sonnenlicht.

Beschichtungsversuche (Rollbeschichtung, Druckluftsprühverfahren und Pinsel) mit den üblichen Massenverhältnissen Härter zu Stammkomponente von 1 : 3 bis 1 : 5 zeigten Topfzeiten länger als 20 min und Trockenzeiten von < 2 h. Durch Zusatz feindispersierter Partikel aus Graphit, Kohlenstoffnanoröhrchen, Antimonoxid traten diesbezüglich keine wesentlichen Abweichungen auf. Es war möglich, mehrere Schichten der sehr dünnflüssigen NTC-Sol-Gel-Lacke im Abstand von 10 min aufzutragen. Nach drei Schichten genügte eine Trocknungs- und Aushärtezeit von 2 h. Die Auftragung von 3 x 3 Schichten führte nach einer



Aushärtungszeit von 12 h zu einer seewasserstabilen Schicht, die bei einem Gehalt von 20 – 22,5 Masseprozent Graphit über 9 Monate stabil bleibt (Referenzschicht, siehe Kapitel Versuchsschiff und Versuche Seewasserteststand im Hafen von Kühlungsborn). Es wurde festgestellt, dass die aus NTCm abgeleiteten Beschichtungen mit und ohne Graphitpartikelbeladung nicht quellen (Eine Quellung konnte auch nach 9 Monaten nicht festgestellt werden.), was durch mehrwöchige elektrochemische Tests bestätigt werden konnte.

Die von der Firma NTC Nano Tech Coating entwickelten Lacke erwiesen sich in den Vorversuchen als ausgesprochen wasser- und seewasserbeständig. Weitere Versuche zeigten, dass im Sol-Gel-Lack NTCm durch Zugabe von leitfähigen Partikeln, wie z.B. Graphitflakes unterschiedlicher Herkunft, Carbon Nanotubes, Carbon Nanofiber und Leitrusse eine signifikante elektrische Leitfähigkeit hergestellt werden kann. Versuche, durch Zugabe von Metall- und Metalloxidpartikeln, wie Antimonoxid, Zink und Aluminium eine spezifische elektrische Leitfähigkeit  $> 10^{-2} \text{ mS cm}^{-1}$  zu erreichen, scheiterten. Durch Zugabe von Graphitflakes ab 15 Masseprozent konnten Sol-Gel-Lacke hergestellt werden, deren elektrische Leitfähigkeit ausreicht, um sie als Elektrode zur Wasser- und Seewasserelektrolyse anzuwenden, wobei bei Stromdichten  $< 1 \text{ mA cm}^{-2}$  eine elektrochemische Stabilität von mehreren Wochen erzielt werden konnte.

Eine vollständige Patentrecherche (Thompson Delphie, Patbase, freepatents online, Google patents, Depatis, USPatnet, Europacenet) ergab keinerlei elektrisch leitfähige Sol-Gel-Lacke, die eine derartig hohe elektrische Leitfähigkeit mit einer akzeptablen Seewasserbeständigkeit verbinden. Aktuelle Entwicklungen an anderen Sol-Gel-Lacken sind auf das passive Antifouling beschränkt.

Die 2K-Nanolacke Et-Sil 110 marine (identisch mit NTCm), Et-Sil 110, Et-Sil 100 VP22K, Et-Sil 110v, Et-Sil 110 AF und Conducoat Et-Sil 110 konnten mindestens 2 – 3 Jahre ohne Beeinträchtigung der aufgetragenen Lackeigenschaften bei Temperaturen  $< 25 \text{ °C}$  gelagert werden. Dies bestätigen entsprechende Testuntersuchungen der Firma NTC und experimentelle Erfahrungen am IWMH.

In ersten Seewassertests im Yachthafen Kühlungsborn wurden bei den NTC-Lacken 2K NTCm, 2K Cc Et-Sil 110v, 2K Cc Et-Sil 110 AF und 2K Conducoat Et-Sil 110 im Testzeitraum von 7 – 8 Wochen keinerlei Quellung oder anderweitige Instabilität festgestellt. Der Basislack NTCm haftet auf Stahl und Aluminium [2] sowie auf der Grundierung, die sich bei allen weiteren Untersuchungen hervorragend bewährt hat und sich durch geringe Wasserpermeabilität und extrem geringe spezifische Leitfähigkeit  $\kappa < 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  auszeichnet. Die Grundierung mit 8 bis 10 Lagen bewährte sich auf Schiffstahl, glasfaserverstärktem Epoxid, Aluminium, Polycarbonat und Kupfer. Bei entgrateten und glatt ausgearbeiteten Stahloberflächen (Schiffsstahl) wurde nach 6 – 8 Monaten Meerwassertest keinerlei Korrosion festgestellt. Die mikrostrukturanalytischen Untersuchungen zeigten eine typische Nanokompositstruktur.



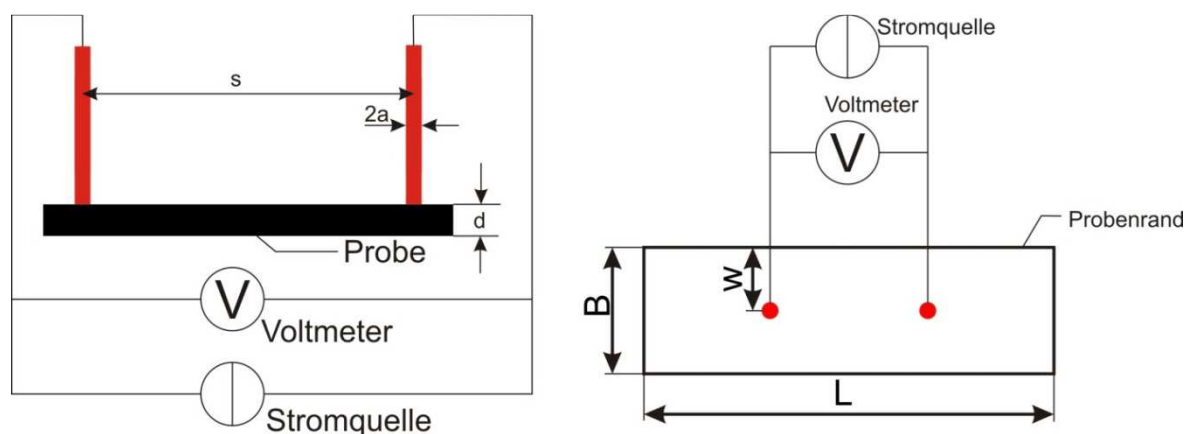
Die Zielstellungen des **AP1** wurden erreicht. Die angestrebten technischen Parameter wurden teilweise sogar übertroffen.

Nach entsprechenden Vorversuchen bezüglich Seewasserbeständigkeit und Biofoulingverhalten wurde der 2K Sol-Gel-Lack NTCm ausgewählt und bezüglich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, der hydrodynamischen und elektrochemischen Stabilität optimiert. Die Lackoberfläche erwies sich als stabil im Salzsprühnebeltest und gegenüber Sonneneinstrahlung. Als limitierend für die Stabilitäten graphitmodifizierter Kompositlacke (Massengehalt: 15 bis 45 m/m% Graphitflakes) erwies sich die Stromdichte, die den Wert  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  nicht überschreiten sollte. Die Lackoberfläche ist im impulsweisen Elektrolysebetrieb mit Umpolung gegenüber pH-Werten zwischen 11 und 3 und Stromdichten  $< 0,1 \text{ mAcm}^{-2}$  über mehr als 5 Monate stabil. In Abwesenheit von Stromflüssen ist die Stabilität im Ostseewasser länger als 12 Monate. Temperaturen zwischen 0 und  $30^\circ\text{C}$  haben keinen erkennbaren Einfluss auf die Stabilität dieser Lackschichten.

### 3. Verfahren zur Untersuchung und Testung von Antifoulinglacken (AP1 bis AP5)

#### 3.1. Messung der elektrischen Leitfähigkeit

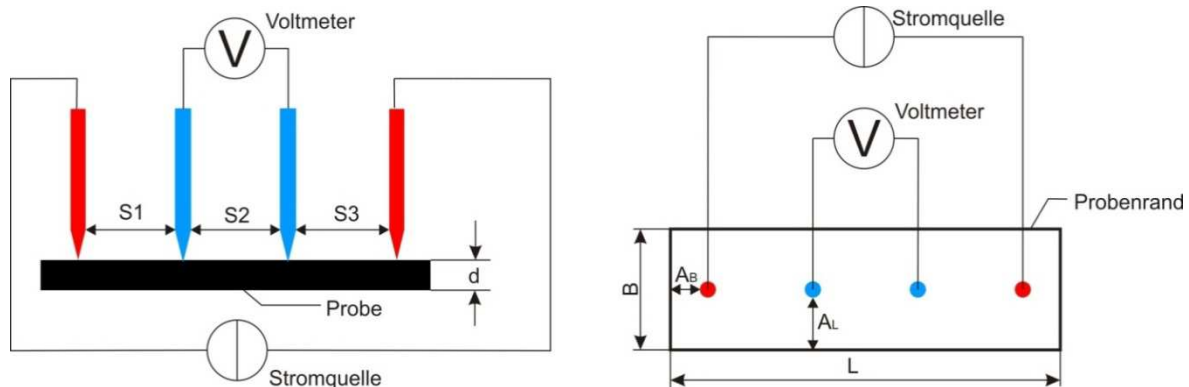
Um die für das gesteuerte elektrochemische Antifouling hergestellten Lacke in den notwendigerweise sehr weiten Messbereichen bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit vergleichend, exakt und ausreichend schnell charakterisieren zu können, war der Aufbau und die Adaptierung einer ausgereiften Messtechnik notwendig. Lacke mit spezifischen ohmschen Widerständen  $\rho > 10 \text{ k}\Omega\text{cm}$  konnten mit der 2-Elektrodenteknik, niedrigere  $\rho$  wurden mit der 4-Elektrodenteknik gemessen. Die in **Tabelle 1** abgeleiteten quantitativen Beziehungen zwischen den geometrischen Parametern (siehe **Abb. 1** und **2**) einer rechteckigen Lackprobe und der Leitfähigkeitsmesssonden sowie den elektrischen Messgrößen demonstrieren die Notwendigkeit physikalisch exakt und systematisch vorzugehen.



**Abb. 1** Elektrische Zweipunktmessung an leitfähigen Lackschichten (links: Seitenansicht, rechts: Draufsicht),  $s$  – Abstand zwischen den Mittelpunkten (Spitzen) der Messsonden,  $2a$  – Durchmesser der aufliegenden Kontaktflächen,



d – Schichtdicke, w – kleinster Abstand der Kontaktflächenmittelpunkte zum Probenflächenrand, B und L – Breite bzw. Länge der Probenfläche.

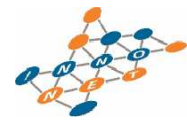


**Abb. 2** Elektrische Vierpunktmessung an leitfähigen Lackschichten,  $S_1=S_2=S_3=s$  Abständen zwischen den äquidistant in einer Linie angeordneten Kontaktflächenmittelpunkten (Sondenspitzen),  $A_B$  – Abstand der äußeren Sonde zum schmalen Rand der Probenfläche,  $A_L$  – entsprechender Abstand zum Längsrand.

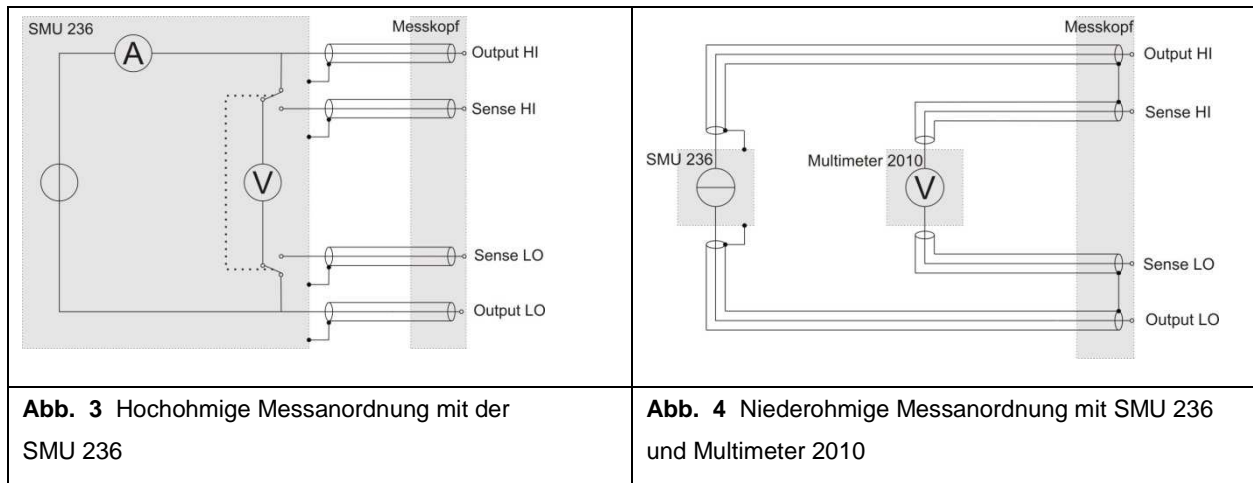
**Tabelle 1** Elektrischen Lackcharakterisierung

Mess- und Berechnungsgrößen	2-Punktmessung	4-Punktmessung nach Valdez
$\rho$ ... spezifischer ohmscher Widerstand, $R$ ... ohmscher Widerstand, $F$ ... geometrischer Korrekturfaktor,	$\rho = \frac{2 \cdot a \cdot R}{F} \quad (1)$ $R = \frac{U}{I} \quad (2)$	$\rho = 2\pi \cdot s \cdot \frac{U}{I} \cdot F \quad (6)$ $F = F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 = F_1 \cdot F_2 \cdot F_{31} \cdot F_{32} \quad (7)$
Korrekturfaktor F für sehr dicke und großflächige Leitschichten	$F = 1 - \frac{2a}{\pi \cdot s} \quad (3)$	$F = \frac{d}{2s \cdot \ln 2} \quad (8)$
Korrekturfaktor F für dünne und großflächige Leitschichten (Lackschichten) $s \ll A_B$ und $s \ll A_L$ und $s \gg d$	$F = \frac{2a \cdot \ln\left(\frac{2s}{a}\right)}{\pi \cdot d} \quad (4)$	$F = F_1 = \frac{\frac{d}{s}}{2 \ln\left(\left(\sinh\frac{d}{s}\right) \cdot \left(\sinh\frac{d}{2 \cdot s}\right)^{-1}\right)} \quad (9)$
Korrekturfaktor F für dünne und seitlich begrenzte, rechteckige Probenflächen	$F = 1 - \frac{2a}{\pi \cdot s} + \frac{a}{\pi \cdot \frac{B}{2}} - \frac{2a}{\pi \cdot \sqrt{4\left(\frac{B}{2}\right)^2 + s^2}} \quad (5)$	$F_2 = \frac{\ln(2)}{\ln 2 + \ln\left(\frac{\left(\frac{B}{s}\right)^2 + 3}{\left(\frac{B}{s}\right)^2 - 3}\right)} \quad (10)$ $F_{31} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2 \cdot B}{s}\right)^2}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{B}{s}\right)^2}}} \quad (11)$ $F_{32} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + 2\frac{L}{s}} - \frac{1}{2 + 2\frac{L}{s}} - \frac{1}{4 + 2\frac{L}{s}} + \frac{1}{5 + 2\frac{L}{s}}} \quad (12)$

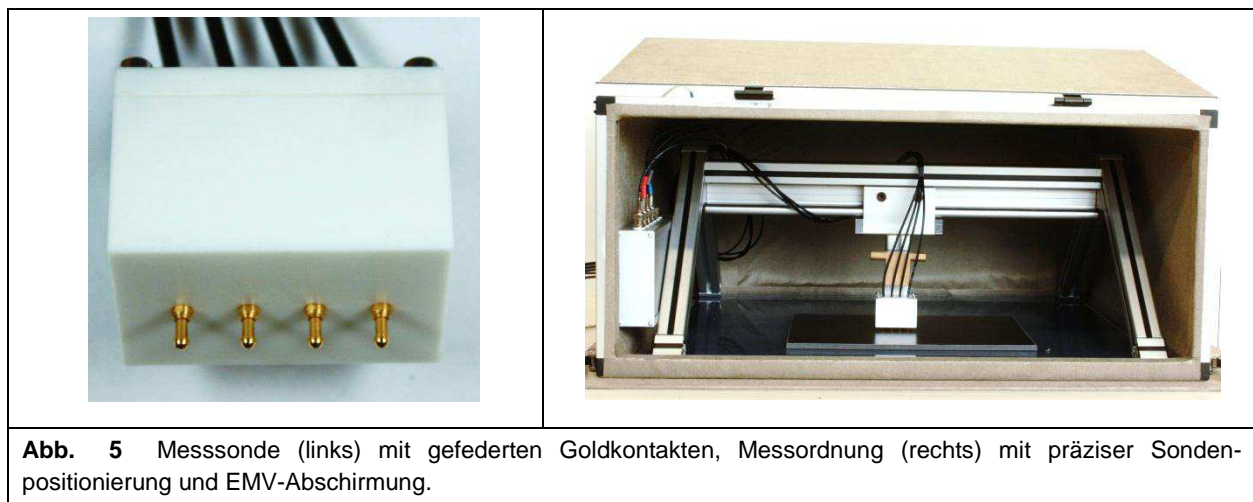




Hochohmige Messungen wurden mit einer Source Measurement Unit (SMU 236, Keithley) durchgeführt, die als Spannungs- und Stromquelle arbeitet und zeitgleich die über die Probe abfallende Spannung und den durch die Probe fließenden Strom misst. Entsprechend den

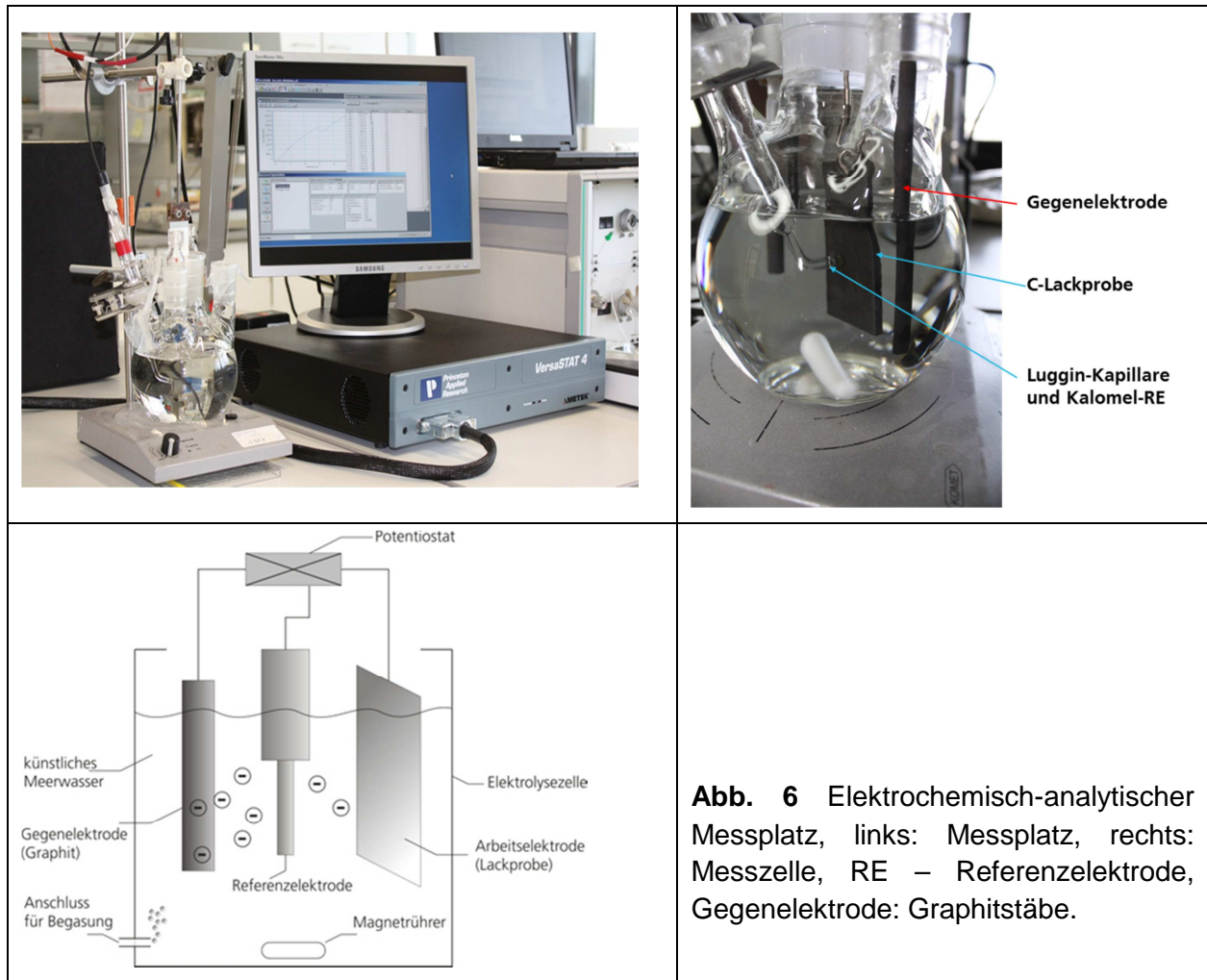


**Abb. 3** und **4** können Zwei- oder Vierpunktmessungen durchgeführt werden. Um niederohmige Schichten zu vermessen, wird das Multimeter Keithley 2010 zusammen mit der SMU 236 gemäß **Abb. 4** geschaltet. **Abb. 5** zeigt eine der möglichen Messsonden und den PC basiert automatisierten, auch lichtgeschützten Messplatz.



### 3.2. Elektrochemisch-analytische Teststände (IWMH Halle)

**Voltammetrie.** Ausgewählte, elektrisch leitfähige Lacke wurden voltammetrisch untersucht, um die wichtigsten elektrochemischen Umsetzungen zu identifizieren. **Abb. 6** zeigt den entsprechenden Messplatz. In der Korrosionsmesszelle (Versastat 4 PAR) wurde die Lackprobe (20 x 50 mm<sup>2</sup>) als Indikatormesselektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode und gegen eine doppelte Graphitstab-Gegenelektrode geschaltet.



**Abb. 6** Elektrochemisch-analytischer Messplatz, links: Messplatz, rechts: Messzelle, RE – Referenzelektrode, Gegenelektrode: Graphitstäbe.

Die Messzelle wurde mit künstlichem Seewasser, das in seiner Zusammensetzung der von Ostseewasser entsprach, gefüllt. Für Vergleichsuntersuchungen wurde das künstliche Seewasser ohne Chloridionen allerdings mit der gleichen Ionenstärke hergestellt und verwendet. Dadurch wurde es möglich, den Einfluss der Chloridionen und der anodischen Chloridoxidation zu untersuchen. Ebenfalls zu Vergleichszwecken wurden die Elektrolyte 30 min mit Argon durchgast, um den Gelöstsauerstoff zu entfernen und den Einfluss des Sauerstoffs zu untersuchen. Mit dem Potentiostat Versastat 4 wurden zyklische Voltammogramme in gerührter und in ruhender Lösung aufgezeichnet.

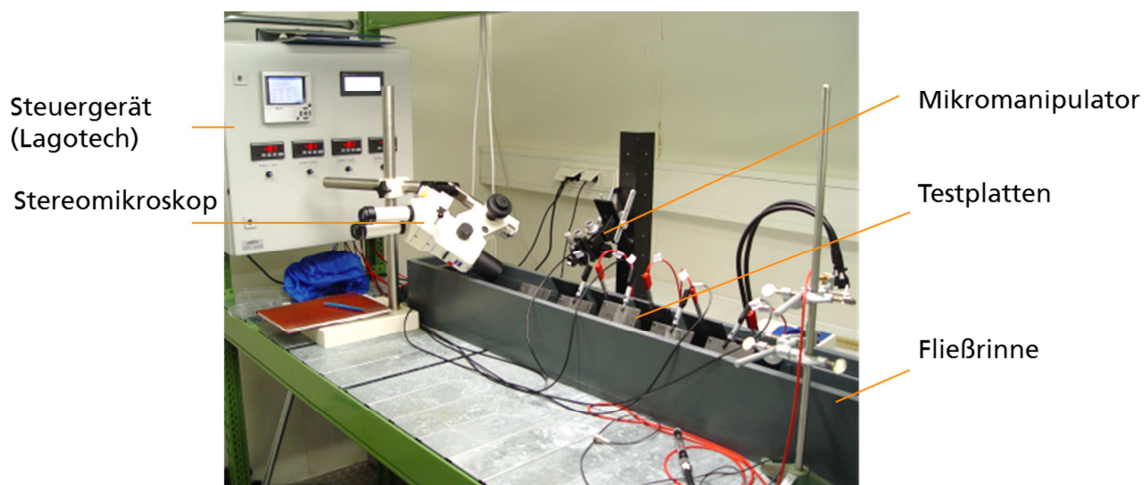
### 3.3. Laborteststand für das Technikum (UFZ Magdeburg) (elektrochemisch und nichtelektrochemische Untersuchungen, AP2)

Für die Untersuchung von Lacken im Labor wurde ein Mikrofouling-Teststand (**Abb. 7**) gebaut. Dieser besteht aus einer Fließrinne (Länge 1,50 m) einschließlich Pumpe und Vorratsbehälter. In die Rinne wurden gegenüberliegend Plattenpaare (10 cm x 15 cm) mit unterschiedlichen Lackschichten montiert. Die elektrochemische Behandlung elektrisch ausreichend leitfähiger



Lackschichten erfolgte über eine Steuereinheit (Lagotech, Magdeburg), die mit den Platten über Kabel verbunden war. In der Fließrinne wurden 4 Plattenpaare mit jeweils unterschiedlichen Lacken sowie ein Plattenpaar ohne Strombehandlung als Referenz exponiert. Die Inkubation erfolgte in Salzwasser mit einer Salinität von 12 psu (practical salinity units), die der in Kühlborn entspricht, bei einer Temperatur von 21 °C, die durch den Einsatz eines Durchflusskühlers erreicht wurde, und bei einer Lichtintensität von  $52 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (12:12 h Hell-Dunkel-Rhythmus). Zusätzlich wurden die essentiellen anorganischen Nährstoffe des Diatomeen-Mediums (Phosphat, Stickstoff, Silizium) zugegeben.

Als Untersuchungsorganismen für die mikrobielle Besiedlung dienten vier benthische Kieselalgen (*Amphora coffaeiformes*, *Achnanthes brevipes*, *Nitzschia frustulum*, *Navicula salinicola*). Diese Algen wurden zunächst im Labor kultiviert. Anschließend wurde ein Lektin-Screening durchgeführt: Dabei werden aus einer größeren Anzahl an Proteinen diejenigen selektiert, die an die extrazelluläre organische Substanz (ESM, meistens Kohlehydrate) binden. Für jede der vier Kieselalgen konnten aus insgesamt 75 getesteten Lektinen 5–7 markierte Proteine gefunden werden, die im Laser-Scanning-Mikroskop sichtbar gemacht werden konnten. Weiterhin wurde in Erlenmeyerkolben mit lackierten Objektträgern festgestellt, dass die Kieselalgen auf den Lacken wachsen.



**Abb. 6** Fließrinne mit eingesteckten Testplatten, die mit elektrochemisch arbeitenden NTC-Lacken beschichtet waren, und der Steuereinheit im Hintergrund.

Die standardisierten Bewuchs- und Antifoulingtests wurden wie folgt durchgeführt:

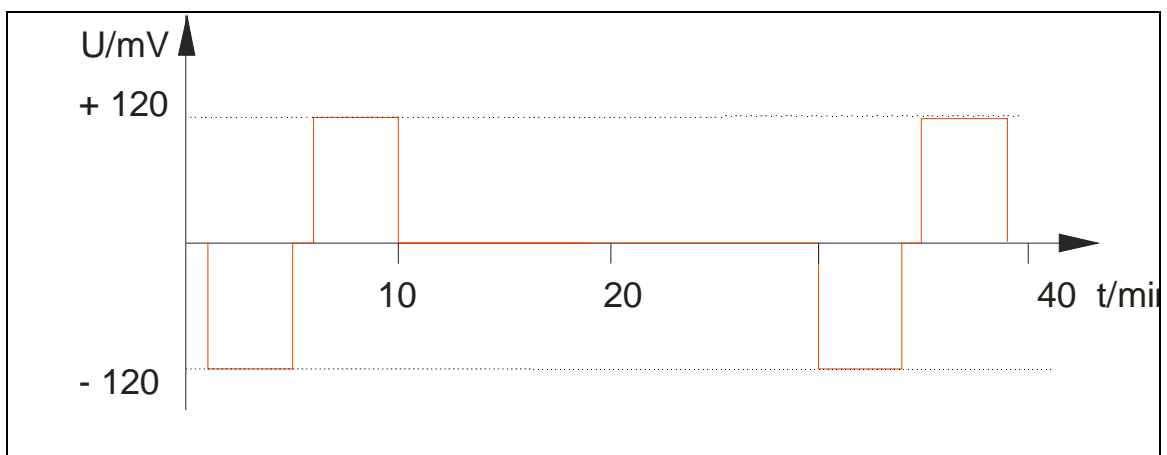
- 1.) *Säuberung*: Zur Vorbereitung neuer Tests wurden die Testrinne, das Vorratsfass und die Pumpe entleert. Die Verbindungsschläuche wurden nach gründlicher Reinigung aller durchflossenen Abschnitte des Teststandes durch neue ersetzt. Dann wurde die Anlage 2 h im Kreislauf mit 70 Vol%-igem Ethanol gespült. Nach dem Ablassen der Ethanol-lösung wird mit 60 L Trinkwasser eine Stunde gespült. Es folgten eine 2. Spülung über Nacht und eine dritte.



2.) *Betrieb der Testrinne:* Im Einlaufbereich des Umlaufsystems wird eine gelochte und mit einer 300  $\mu\text{m}$  Gaze umwickelte Platte eingebaut. Anschließend wird die Strömungsgeschwindigkeit in der Rinne auf annähernd  $2 \text{ cm s}^{-1}$  eingestellt. Die Temperatur der umgebenden und kontaminationsfreien Klimakammer wird auf  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt. In der Rinne wurde eine Temperatur von  $20 - 21 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt, wozu ein Temperaturfühler im Einlaufbereich installiert wurde.

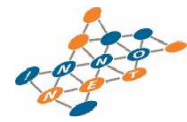
3.) *Montage, Konditionierung und elektrochemischer Betrieb der Testplatten:* Der Testkanal und das Kreislaufsystem werden mit künstlichem Meerwasser einer Salinität von 12 psu gefüllt. Anschließend werden Testplatten mit den Abmessungen  $10 \text{ cm} \times 9,5 \text{ cm} + 10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  abgeknickter Kontaktierungsansatz paarweise gegenüberliegend montiert. Die elektrochemisch aktive Fläche beträgt um die  $95 \text{ cm}^2$ . Es werden 4 Kanäle parallel und über getrennte Stromkreisläufe betrieben. Der Strom-Zeit-Verlauf entspricht dem in **Abb. 8** dargestellten Schema.

Die Zeiten können im Bereich bis 99 min, die Ströme im Bereich zwischen  $\pm 20 \text{ mA}$  eingestellt werden. Es wird mit Stromdichten zwischen  $0,1$  und  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  gearbeitet. Die Konditionierzeit liegt bei 10 bis 12 h.



**Abb. 7** Elektrolysestrom - Zeitverlauf für standardisierten Antifoulingtest im Labormaßstab (UFZ)

4.) *pH-Einstellung und – Messung:* Der pH-Wert des künstlichen Seewassers wurde auf  $7 - 8,3$  eingestellt und mit einer pH-Glaselektrode kontrolliert. Darüber hinaus wurde eine pH-Mikroglaselektrode bis auf einen durch einen Spacer vorgegebenen Abstand oder mit einem Mikromanipulator an die Lackoberfläche herangeführt und gegen eine Referenzelektrode geschaltet, um den Oberflächen-pH-Wert im Abstand von  $< 0,2 \text{ mm}$  zu messen. Die Kalibrierung erfolgte mit Standardpufferlösungen mit den pH-Werten 4, 7 und 10. Die pH-Werte wurden alle 15 s automatisch abgelesen und aufgezeichnet, um das an der Lackoberfläche durch Elektrolyse erzeugte pH-Profil aufzuzeichnen.



- 5.) Versuchsansätze für Mikroorganismen-Bewuchs-Experimente mit Diatomeen (Kieselalgen): Die Testanlage wurde dazu mit dem oben genannten künstlichen Seewasser betrieben, dem  $120 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $60 \text{ mg L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ ,  $150 \text{ mg L}^{-1} \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $120 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ ,  $300 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$  und  $300 \text{ mL}$  Nährstofflösung zu gegeben wurden. Es wurde mit einem nicht axenisch vorkultiviertem Algeninnoculum, das 4 benthische Diatomeen (*Amphora coffaeiformes*, *Achnanthes brevipes*, *Nitzschia frustulum*, *Navicula salinicola*) enthielt, gestartet. Die Testrinne wurde mit Leuchtstoffröhren bestrahlt.
- 6.) Mikroskopie am Laserscanning Mikroskop: Einmal wöchentlich wurden die Probenplatten fluoreszenzmikroskopisch mit einem Laserscanning Mikroskop untersucht. Auf dem zu untersuchenden Flächensegment wurde ein Kunststoffzylinder mit einem Durchmesser von 15 mm mit Silikonkautschuk fixiert. Danach wurde 30 min mit dem Farbstoff AAL-568 angefärbt, dieser abgesaugt, dreimal mit Pufferlösung gespült, 5 min mit Syto 9 kontaktiert und angefärbt, schließlich wiederum dreimal gespült. Nach dem Entfernen des Zylinders wurde mikroskopiert.
- 7.) Die Siebplatte am Einlaufstutzen wurde regelmäßig gereinigt und der Flüssigkeitsspiegel durch tägliche Nachdosierung von Reinstwasser konstant gehalten.

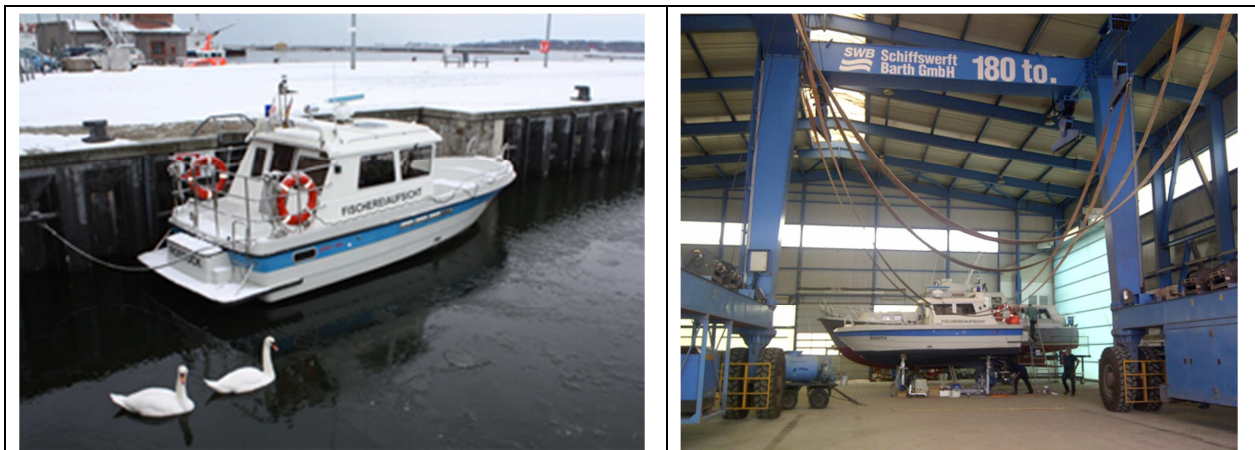
### 3.4. Seewasserteststand [mit IWMH]

Zur meeresbiologischen und anwendungstechnischen Untersuchung elektrisch leitender und nichtleitender Lackoberflächen und deren Antifouling/Foulingwirkung wurde der in **Abb. 9** gezeigte Seewasserteststand vom UFZ konstruiert und gebaut sowie mit einem oder zwei 4-Kanalsteuergeräten AFS (AFS2 und AFS3) der Firma Besecke, Bremerhafen, die jeweils eine frei programmierbare Gleichstromversorgung, deren elektronische Steuerung, einen Auswerte- und Steuerrechner und eine Datenfernübertragung über das Mobilfunknetz enthielten, ausgerüstet. Eine Photovoltaikanlage wurde direkt mit einem Elektroenergiepuffer, bestehend aus zwei in Reihe geschalteten 12 V AGM-Bleiakkumulatoren, und über eine Zerhackschaltung mit den Netzteilen der 4-Kanalsteuergeräte gekoppelt. Beim Absinken unter eine Schwellwertspannung von 23,6 V erfolgte die automatische Umschaltung von den AGM-Bleiakkumulatoren auf Landstrom (220 – 230 V Wechselspannung). Es konnte demonstriert werden, dass ein Steuergerät autark mit der gepufferten Photovoltaikanlage 24 h betrieben werden kann. Auf dem Teststand wurden auch nicht stromdurchflossene Testplatten untersucht (Probengatter 2).



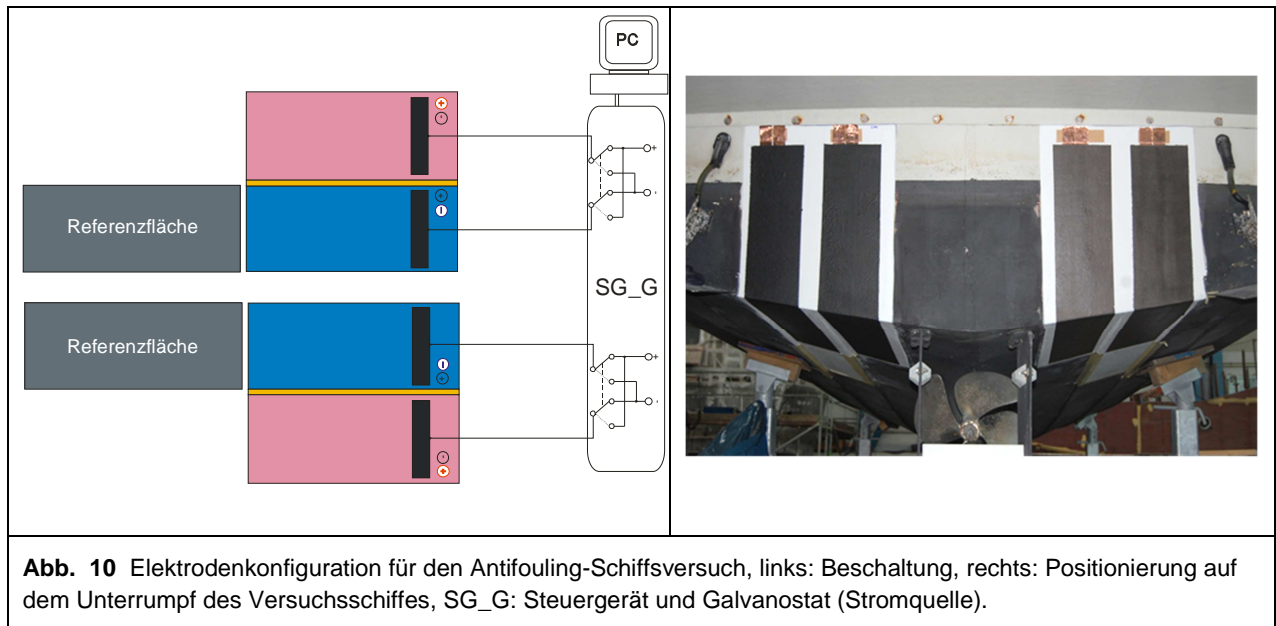
**Abb. 8** Seewasserteststand mit photovoltaischer Strom- und Landstromversorgung, Bootshafen Kühlungsborn.

### 3.5. Versuchsschiff



**Abb. 9** Versuchsschiff Minor 28, Fischereiaufsicht Barth.

**Abb. 10** zeigt das Versuchsschiff, das für die Untersuchung von Lacktestflächen (TF) und das gesteuerte elektrochemische Antifouling eingesetzt wurde. Die Testflächen messen jeweils 20 cm x 100 cm und sind entsprechend der **Abb. 11** konfiguriert. Die elektrochemischen Testflächen werden mit einem Steuergerät (AFS3) der gleichen Bauart und Firma wie die Testschwerer TSW auf dem oben beschriebenen Hafenteststand betrieben. Das Schiff wurde am 03.07.2012 zu Wasser gelassen. Seit dem ist es im wöchentlichen Patrouilleneinsatz unterwegs und das elektrochemische Antifoulingssystem in Betrieb.



**Abb. 10** Elektrodenkonfiguration für den Antifouling-Schiffsversuch, links: Beschaltung, rechts: Positionierung auf dem Unterrumpf des Versuchsschiffes, SG\_G: Steuergerät und Galvanostat (Stromquelle).



#### 4. Untersuchungen an kommerziell verfügbaren bzw. zu Versuchszwecken hergestellten, unmodifizierten und modifizierten Lacken (AP1 bis AP3)[mit UFZ]

##### 4.1. Untersuchung an Sol-gel-Lacken ohne nichttoxische Biozide [mit UFZ]

Durch das UFZ und IWMH wurden fremdproduktbezogen und bezüglich der von der Firma NTC entwickelten Sol-Gel-Lacke im Meerwasser mehrwöchige Bewuchstests durchgeführt und die abgeschiedenen Biofilme durch konfokale Laserscanningmikroskopie und Bestimmung der abgeschiedenen Trockenbiomasse untersucht. Für die Untersuchung von verschiedenen Lacksystemen unter anwendungsnahen Bedingungen (Ostsee, Hafenbecken Kühlungsborn) wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. bioplan (Projektpartner) ein Teststand konzipiert, der auf einem Schwimmponton verankert wurde. Der Teststand wurde sowohl für die Untersuchung des biologischen Bewuchses auf Lackbeschichtungen ohne Stromanschluss als auch bei Anwendung von elektrochemischem Stress an elektrisch leitfähigen Lackschichten ausgelegt. Kernstück für die stromlose Variante waren Rahmenkonstruktionen, in die jeweils 24 beschichtete Platten (15 cm x 29 cm) positioniert werden konnten. Dies ermöglichte eine repräsentative Beprobung und Auswertung des biologischen Bewuchses. Die notwendige Technik zum elektrochemischen Betrieb aller technischen Bauteile wurde direkt auf dem Schwimmponton in einem abschließbaren Aufbau aus Holz untergebracht. Die Finanzierung dieses Antifouling-Teststandes erfolgte aus Mitteln des Technologietransfer-Verwertungsfonds des UFZ. Am 01.07.2009 wurde die ca. 20 m<sup>2</sup> große Versuchsplattform zur Exposition von Aufwuchsträgern im Hafen von Kühlungsborn an einem geeigneten Liegeplatz mit einem eigenen Stromanschluß verankert (**Abb. 9**).

Zunächst wurden 10 verschiedene Lacke (5 Entwicklungen der Projektpartner und 5 kommerziell verfügbare Anstriche, siehe **Tab. 2**), die auf grundierten Aluminiumplatten in den oben genannten Abmessungen getestet.

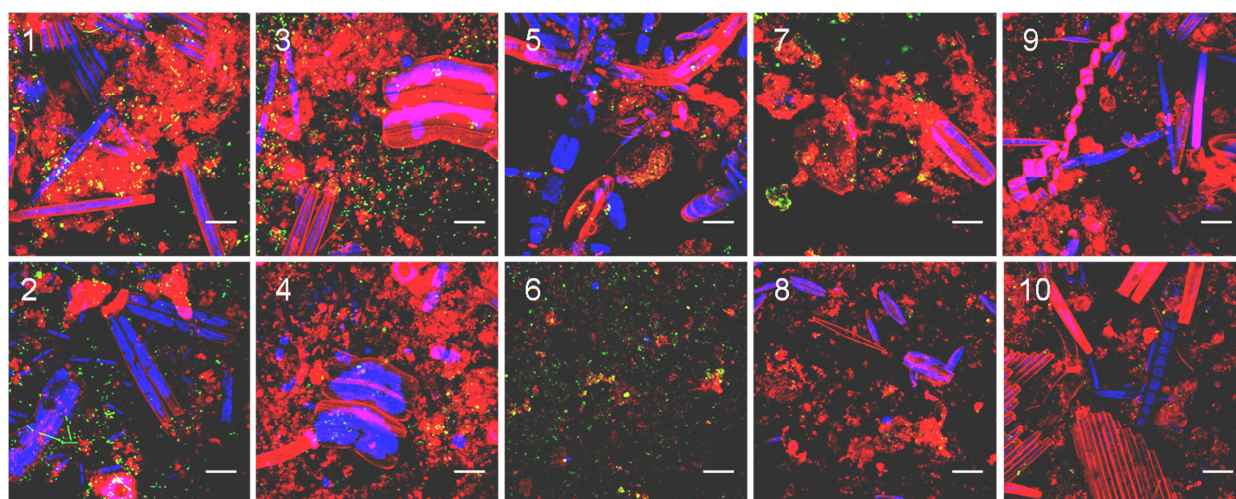
Für die Untersuchung der mikrobiellen Biofilme wurden auch 30 Polykarbonatplatten (2,5 x 15 cm<sup>2</sup>) mit je 8 aufgeklebten kleinen Plättchen verwendet. Alle Schichten wurden durch das IWMH aufgetragen. Die Biofilme wurden mit Hilfe der Laser-Scanning-Mikroskopie untersucht, die die dreidimensionale Analyse des Bewuchses ermöglichte. Durch den Einsatz spezifischer Fluoreszenzfarbstoffe war es möglich, die unterschiedlichen Bestandteile der Biofilme (z.B. Bakterien, extrazelluläre polymere Substanzen (EPS), Algen) zu erfassen (**Abb. 12**). Des Weiteren wurden Kryoschnitte angefertigt, um die Biofilmdicke exakt bestimmen zu können. Zusätzlich wurden die Biotrockenmasse gravimetrisch und die Konzentration des Chlorophylls a nach seiner Extraktion durch HPLC bestimmt. Die Ergebnisse hinsichtlich Biotrockenmasse, Chlorophyll und Biofilmdicke waren vergleichbar (**Abb. 12**). Es wurden keine Unterschiede zwischen den Expositionstiefen (zwischen wenigen cm und 80 cm Tiefe) beobachtet.





**Tabelle 2** Eigenschaften der Lacke in den Experimenten. Fünf Lacke sind kommerziell verfügbar (No. 5-9), fünf Lacke wurden im Projekt entwickelt (No. 1-4, No. 10). Daten zur Oberflächen-Rauheit (Ra).

Nr.	Name	Hersteller	Technische Informationen	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Oberflächenenergie in mN m
1	2K Cc Et-Sil 110	Nano Tech Coatings GmbH	Zweischicht Sol-Gel-Lack	0,072	31,0
2	2K Cc Et-Sil 110v	Nano Tech Coatings GmbH	No.1 mit modifizierter Stöchiometrie		
3	2K Cc Et-Sil 110 AF	Nano Tech Coatings GmbH	No.1 mit Triazin		
4	2K Conducoat Et-Sil 110	Nano Tech Coatings GmbH	No.1 mit Antimon		
5	Shark skin	Vosschemie	Strukturierte Oberfläche		
6	Chloorubber AF 2000	Sikkens Yachtpaints	Elastisch, Dichlofluorid umwelttoxisch	0,528	27,5
7	Mark 5	Lefant AB	Elastisch, algentoxisch [3]	0,332	26,2
8	Seajet 034 Emperor AF	Chugoku Paints B.V.	Kupfer, organische Biozide		26,3
9	Seajet Speed Finish	Chugoku Paints B.V.	Silikon, transparent	0,055	
10	2K Cc Et-Sil 110 Chitosan	Heppe Medical Chitosan GmbH	No.1 mit oligomerem Chitosan		



**Abb. 11** LSM-Aufnahmen des Bewuchses auf 10 Lacken nach 3 Wochen (blau: Algen, rot: extrazelluläre polymere Substanz, grün: Bakterien).

Insgesamt zeigten die im Projekt entwickelten Lacke (Nr. 1 - 4 und 10) eine höhere Besiedlung als einige der kommerziell verfügbaren Produkte (Nr. 6 - 8), die jedoch oft toxische Substanzen



enthielten. Die weniger bewachsenen Konkurrenzlacke 6 – 8 sind inzwischen als algentoxisch zu betrachten. Die Ergebnisse zur Untersuchung des Mikrofoulings wurden veröffentlicht [4]. Die Untersuchung der Besiedlung mit Seepocken und Muscheln erfolgte auf entsprechend beschichteten Aluplatten durch die Firma bioplan. Die Besiedlungsintensität des Makrofoulings wurde für sieben Organismengruppen bestimmt (Algen, Muscheln, Flohkrebse, Moostierchen, Polypen, Seepocken, Röhrenwürmer) in einer Abstufung mit fünf Stufen (0: sauber, 1: Spuren, 2: leicht, 3: mittel, 4: stark). Folgende Arten wurden beobachtet: die Algen *Enteromorpha intestinalis* und *Ectocarpus spp.*, die Muschel *Mytilus edulis*, die Flohkrebse *Corophium insidiosum* und *Microdeutopus gryllothalpa*, das Moostierchen *Electra crustulenta*, der Polyp *Laomedea flexuosa*, die Seepocke *Balanus improvisus*, und der Röhrenwurm *Ficopomatus enigmaticus*. Das Makrofouling nahm von Juli bis August 2009 zu, stieg dann aber in den meisten Fällen nicht weiter an (**Abb. 13**). Die Gruppen mit der intensivsten Besiedlung waren Moostierchen und Polypen. Das Makrofouling war signifikant niedriger auf den Lacken 6, 7 und 8 (kommerzielle Lacke), was zumindest teilweise auf deren Toxizität zurückzuführen war.

**Abb. 14** zeigt verschiedene Stadien des Gesamtfoulings auf beschichteten Aluminiumplatten. Bereits nach 5 Wochen sind die Sol-Gel-Lacke komplett mit den oben genannten Organismen des Makrofoulings bewachsen. Die Lacke Chlorrubber und Mark 5 zeigen scheinbar kein Makrofouling. Die Haifischhaut (Lack 5(1)) ist hingegen komplett bewachsen. Nach 7 Wochen hat das Makrofouling auch auf den Lacken 6(2) und 7(3) von den Rändern her eingesetzt. Die Lacke P1 bis P4 (die NTC Sol-gel-Lacke) zeigen nach 7 Wochen wie die Haifischhaut 1(5) partielle Ablösung des Makrofoulings.

Die Beladung des NTCm – Lacks mit Chitosan führte zu keinerlei Verbesserung des Antifoulingverhaltens.

**Tabelle 3** Makrofouling von sieben Gruppen (Al: Algen, Mu: Muscheln, Fl: Flohkrebse, Mo: Moostierchen, Po: Polypen, Se: Seepocken, Rö: Röhrenwürmer) auf 10 Lacken am 21. Juli (J), 15. August (A) und 6. September (S). Die Besiedlung reicht von 0 (sauber) bis 4 (stark), P: Testplatte (Untersuchungen durch bioplan).

P	1			2			3			4			5			6			7			8			9			10					
	J	A	S	J	A	S	J	A	S	J	A	S	J	A	S	J	A	S	J	A	S	J	A	S	J	A	S	J	A	S			
Al	1	1	0	1	1	0	0	1	0	2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Se	0	2	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	2	1	1	1			
Po	0	2	3	0	2	3	0	2	3	0	2	3	0	2	3	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	3	3	0	2	3			
Mo	1	4	4	1	4	4	2	4	4	0	3	4	0	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	4	0	4	4			
Fl	0	3	2	0	3	2	0	4	2	0	3	2	0	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	2	0	3	2			
Rö	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
Mu	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1			
Σ	2	12	11	2	11	11	3	12	11	3	10	11	1	10	10	0	0	1	0	0	3	0	1	1	1	11	12	1	11	11			

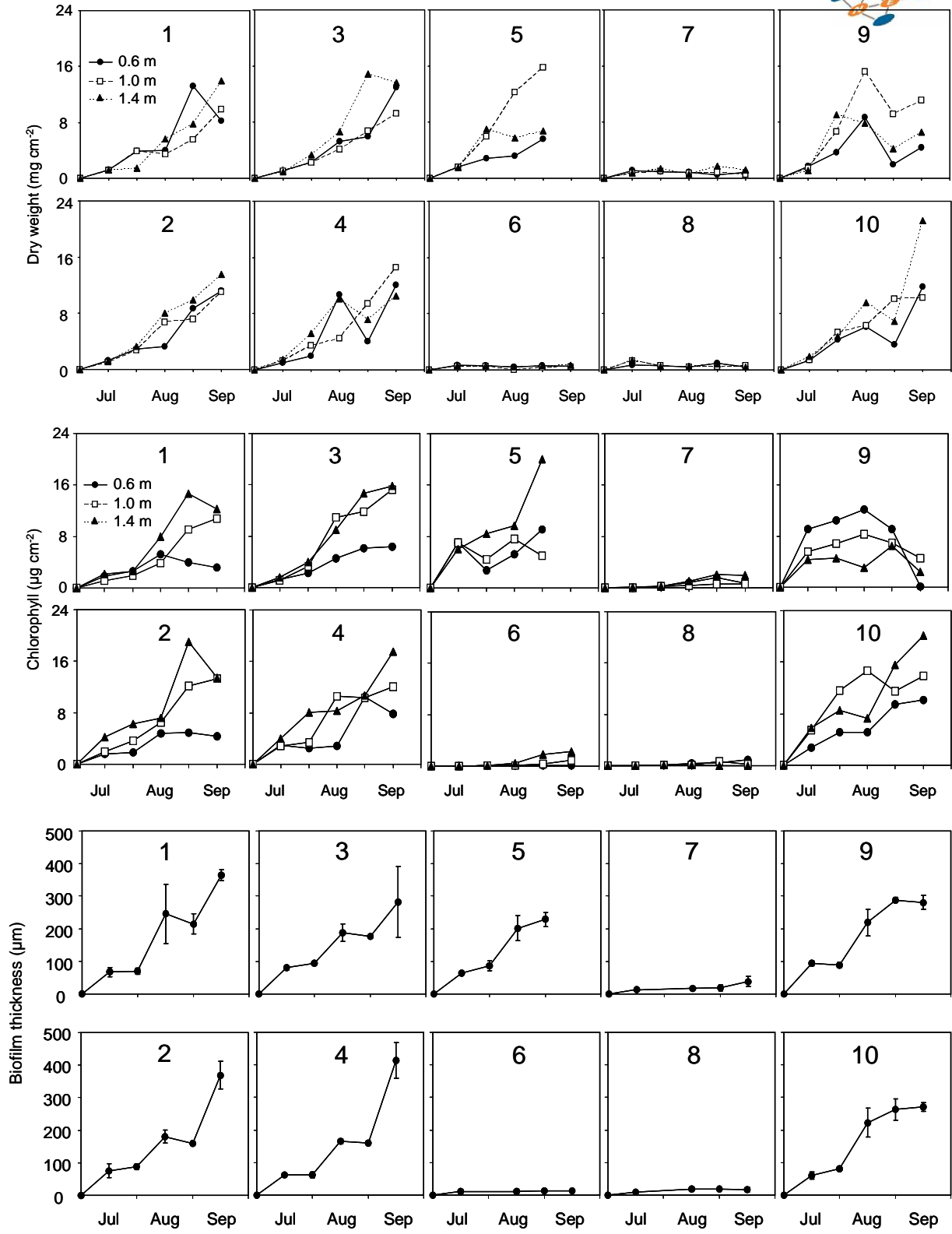
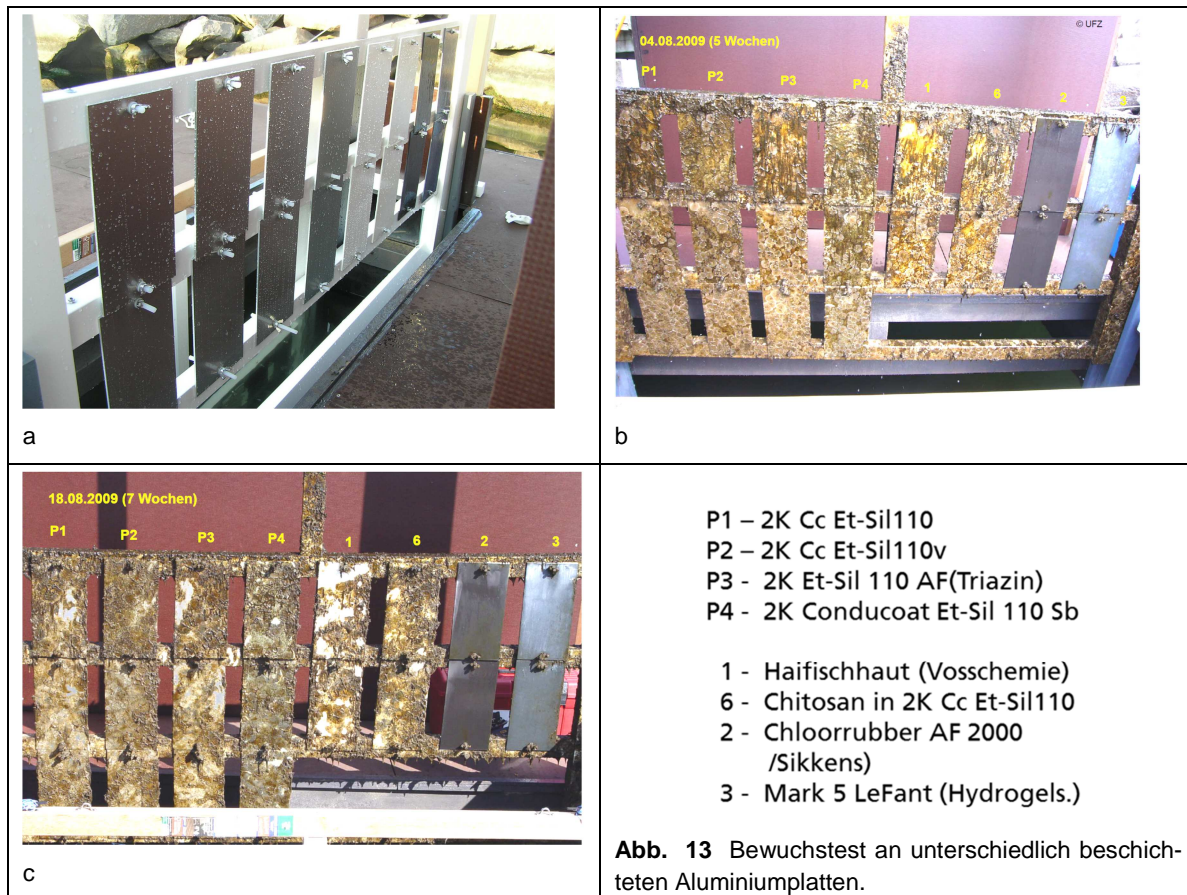
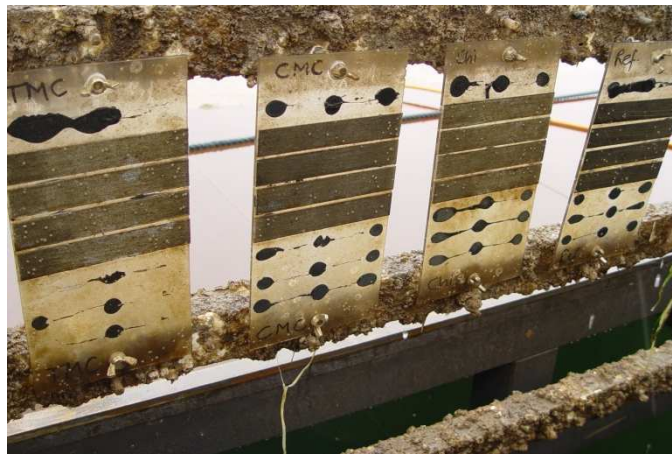


Abb. 12 Biotrockenmasse, Chlorophyll und Biofilmdicke auf den 10 in Tab.2 aufgelisteten Lacken.



#### 4.2. Untersuchung an Lackschichten mit nichttoxischen Bewuchsinhibitoren [mit UFZ]

Aus den im Jahr 2009 in Kühlungsborn durchgeführten Experimenten auf dem Seewassermeßstand wurde deutlich, dass auch Chitosan mit hohen Polymerisationsgraden das Fouling nicht verhindern kann (Lack Nr. 10, s. AP1). Daher wurden im Jahr 2010 Lacke, die modifizierte Chitosanderivate beinhalten, getestet. Sie wurden auf kleine Polykarbonat-Streifen mit den Abmessungen 2,5 x 15 cm<sup>2</sup> aufgetragen, diese auf größeren Platten aufgeklebt und im Freiland in Kühlungsborn exponiert. Die Streifen wurden im Zeitraum 14.09. – 28.10.2009 in einem Intervall von 3 Wochen beprobt. Die Bewertung der Antifoulingwirkung erfolgte durch LSM-Analyse der wichtigen Biofilmbestandteile (Bakterien, EPS, Algen) sowie durch die Bestimmung von Chlorophyll a und der Biotrockenmasse. Die Besiedlung war auf den mit reinem Chitosan bzw. Chitosan-Derivaten beaufschlagten Lackflächen und den Kontrollen identisch (**Abb. 15, Tab. 4**).

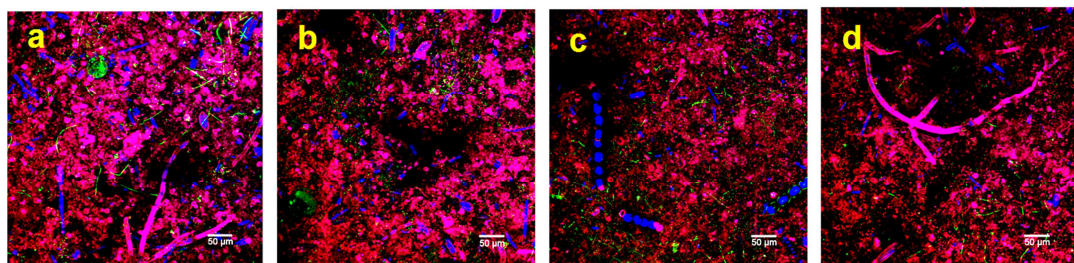


**Abb. 14** Bewuchs der Lacke, die Chitosan-Derivate enthielten, nach 6 Wochen.

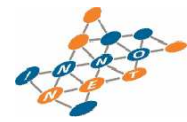
**Tabelle 4** Biobewuchs von Testplatten, die mit durch Chitosan und Chitosanderivate modifiziertem Lack NTCm beschichtet waren, quantifiziert durch die Messung der Chlorophyll a Konzentration ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ ) und Bestimmung der aufgewachsenen Biotrockenmasse ( $\text{mg cm}^{-2}$ ).

Lack	Chlorophyll 3 Wochen	Chlorophyll 6 Wochen	Trockenmasse 3 Wochen	Trockenmasse 6 Wochen
Trimethylchitosan	28,9	72,4	0,49	1,61
Carboxymethylchitosan	74,0	57,2	0,43	1,83
Chitosan	80,9	50,3	0,26	1,75
Kontrolle	70,0	38,5	0,37	1,50

Nach sechs Wochen war der Bewuchs in allen modifizierten NTCm-Lacken an Trockenmasse deutlich höher als der auf der mit NTCm-Lack beschichteten Kontrollfläche. Im Vergleich zur Chitosanmodifizierung waren keine signifikanten Verbesserungen zu erreichen. **Abb. 16** bestätigt diese Aussagen durch Indikation des Bakterienbewuchses und der Menge an extrazellulärer Matrix. Da es im AP 3 nicht gelang, ein nichttoxisch wirkendes Additiv mit signifikanter Antifoulingwirkung zu identifizieren, wurden die Arbeiten in den folgenden APs auf die Entwicklung des elektrochemischen Antifoulings konzentriert, auch weil die entsprechenden Vorversuche die Wirksamkeit dieser Methode belegen konnten.



**Abb. 15** Bewuchs auf Trimethylchitosan (a), Carboxymethylchitosan (b), Chitosan (c) sowie einer Kontrolle (d) nach 6 Wochen (blau: Algen, rot: extrazelluläre polymere Substanz, grün: Bakterien).



## 5. Entwicklung elektrisch leitfähiger Lacke und deren Charakterisierung (AP4/erweitert und AP6) [mit UFZ]

### 5.1. Vorgehensweise und Herstellungsverfahren

Im Verlauf unserer Untersuchungen zum elektrochemischen Antifouling wurde schnell klar, dass es für eine gleichmäßige Stromdichteverteilung über den zu beschichtenden Rumpf notwendig ist, eine Außenschicht mit für die elektrochemische Oxidation und Reduktion von Seewasser ausreichender elektrischer Leitfähigkeit und eine deutlich höher leitende Innenschicht, die für eine ausreichend homogene Stromdichteverteilung sorgt und deshalb eine deutlich höhere spezifische elektrische Leitfähigkeit als die Außenschicht haben muss, herzustellen. Da der bei der Wasserelektrolyse erzeugte pH-Stress nur in sehr dünnen, elektrodennahen Schichten ausreicht, um Mikroorganismen am Anwachsen zu hindern, musste die äußere Elektrodenoberfläche auch noch ausreichend glatt sein, was wiederum das Anhaften von Mikroorganismen und organischen Makromolekülen erheblich erschwert. Dies stützte die Vorgehensweise, bei der Entwicklung zunächst von NTC-Sol-Gel-lacken auszugehen.

Außenlack: Im Projekt wurde festgestellt, dass die elektrochemische Umsetzung von Ostseewasser bei einer Zellspannung von maximal 3,0 V eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $> 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  bei einer Schichtdicke von 300  $\mu\text{m}$  haben muss.

#### 5.1.1. Herstellung und Charakterisierung der elektrisch leitfähigen Lacke [mit UFZ]

Nach umfangreichen Vorversuchen zur Dispersion unterschiedlich leitfähiger Partikel in Lackgrundkomponenten erwies sich die Anwendung eines nach dem Prinzip der Doppelzentrifuge arbeitenden Speedmixers (Fa. Hauschild) als anwendbar [5,6]. Bei der Dispersion von Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT: SWCNT und MWCNT) und Kohlenstoffnanofasern (CNF) führten die Ultraschalldispersion und die Dispersion mittels Speedmixer zum Erfolg, wobei die Ultraschalldispersion bei CNTs und CNFs zu einer Verringerung des Aspektverhältnisses führte.

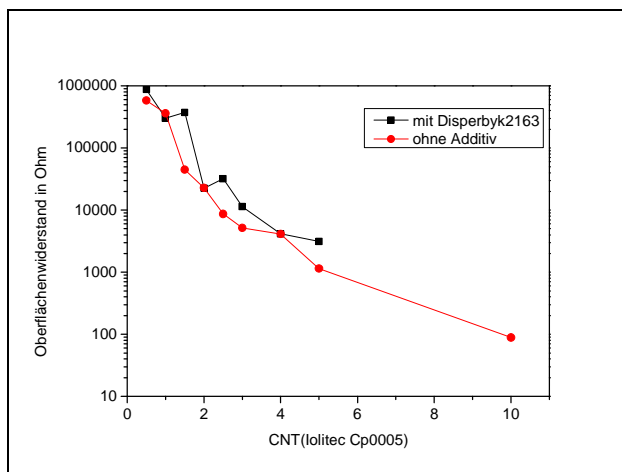
*Mit Kohlenstoffnanoröhrchen:* Zunächst wurden CNTs (Iolitec Cp 0005) in der Stammkomponente des NTCm Lackes (Stammkomponente) mittels Ultraschallsonotrode (UP 400S, Hielscher Ultrasonics GmbH) dispergiert und anschließend im Volumenverhältnis 4 zu 1 mit der Härterkomponente gemischt. Nach zweistündiger Abbindung wurde der Flächenwiderstand  $R_F$  gemessen. Die **Abb. 17** zeigt die Abnahme des Flächenwiderstandes mit dem Massegehalt an CNT in An- und Abwesenheit des Dispergiermittels DisperByke 2163, das offensichtlich keinen Einfluss ausübt. Der Flächenwiderstand konnte schon durch 2 m/m% CNT auf 20 k $\Omega$  entsprechend einem spezifischen Widerstand von 4  $\Omega\text{cm}$  gesenkt werden, was technisch bereits sehr interessant war. Die **Abb. 18** zeigt, dass der Flächenwiderstand durch eine Verlängerung der Ultraschallbehandlung für 2,5 m/m% von über 85 k $\Omega$  auf unter 10 k $\Omega$  ( $\rho = 2 \Omega \text{ cm}$ ) abgesenkt



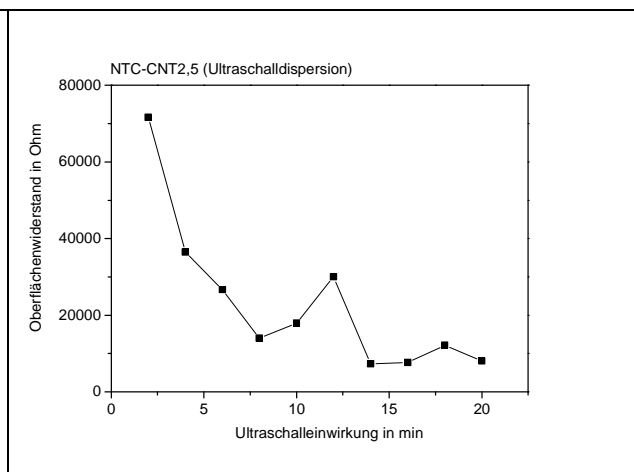
werden kann. Zu lange Einwirkdauern führen zu einer langsamen Zunahme des Flächenwiderstandes, weshalb bei den folgenden Untersuchungen mit 15 min Ultraschallbehandlung gearbeitet wurde.

Als alternatives und leistungsfähigeres Dispersionsverfahren hat sich der Speedmixer bewährt, bei dem die eingewogene Stammkomponente des NTCm-Lackes im Massenverhältnis 4 zu 1 zur Härterkomponente eingesetzt wurde. Die jeweils vorgegebenen Massengehalte an leitfähigen Partikeln werden durch die Lackkomponenten zu 100 m/m% ergänzt. Im Mischgefäß des Speedmixers werden die eingewogenen leitfähigen Partikel (CNT, Graphitflakes) vorgelegt. Es folgte die Stammkomponente. Anschließend wurde bei  $2300 \text{ Umin}^{-1}$  für 5 min vermischt. Unmittelbar danach wird die Härterkomponente zugegeben und bei gleicher Drehzahl für 5 min dispergiert. Der Lack wird dann mit einer harten Schaumstoffrolle entsprechender geometrischer Abmessung auf die Substratplatten aufgetragen.

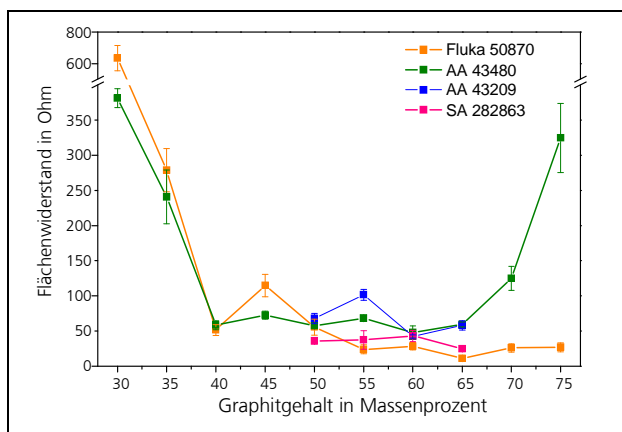
*Mit Graphitflakes:* An Stelle der CNTs werden Graphitflakes in gleicher Weise mit dem Speedmixer (siehe oben) in die Stammkomponente von NTCm eingearbeitet.



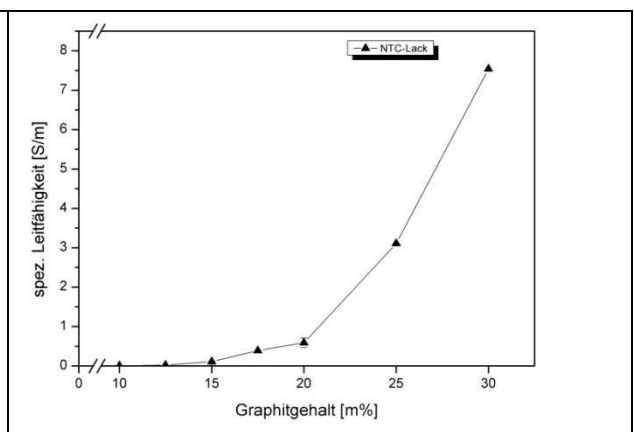
**Abb. 16** Abhängigkeit des Flächenwiderstandes EtSil-110-marine Lackes in Abhängigkeit vom Massegehalt an CNTs (Iolitec Cp0005), Schichtdicke  $d \approx 150 - 200 \mu\text{m}$ .



**Abb. 17** Abhängigkeit des Flächenwiderstandes des mit 2,5 m/m% CNT modifizierten Et-Sil-110-marine-Lackes von der Einwirkdauer des Ultraschalls, Schichtdicke  $d \approx 150 - 200 \mu\text{m}$ .



**Abb. 18** Abhängigkeit des Flächenwiderstandes des NTCm-Lackes in Abhängigkeit von der Massenbeladung an verschiedenen Graphitflakes, Schichtdicke  $d \approx 200 - 300 \mu\text{m}$ .



**Abb. 19** Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit des NTCm-Lackes in Abhängigkeit von der Massenbeladung an SA 282863-Graphitflakes.



**Abb. 19** zeigt die Abhängigkeit des Flächenwiderstandes  $R_F$  von der Beladung mit verschiedenen Graphitflakes. Bei Graphitgehalten über 30 m/m% fällt  $R_F$  sehr schnell bis 40 m/m% ab und erreicht Werte zwischen 50 und 10  $\Omega$  entsprechend  $\rho \approx 1 \Omega \text{ cm}$  und 0,3  $\Omega \text{ cm}$ . Dieses Ergebnis wird durch die in einem weiteren Bereich gemessenen spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten  $\kappa$  bestätigt. Die in **Abb. 20** gezeigten Ergebnisse zeigen die Abhängigkeit von  $\kappa$  mit der Graphitbeladung für die in den späteren Experimenten verwendeten Graphitflakes SA 282863. Schon bei 30 m/m% konnten Werte zwischen 0,07 und 0,08  $\text{S cm}^{-1}$  erreicht werden.

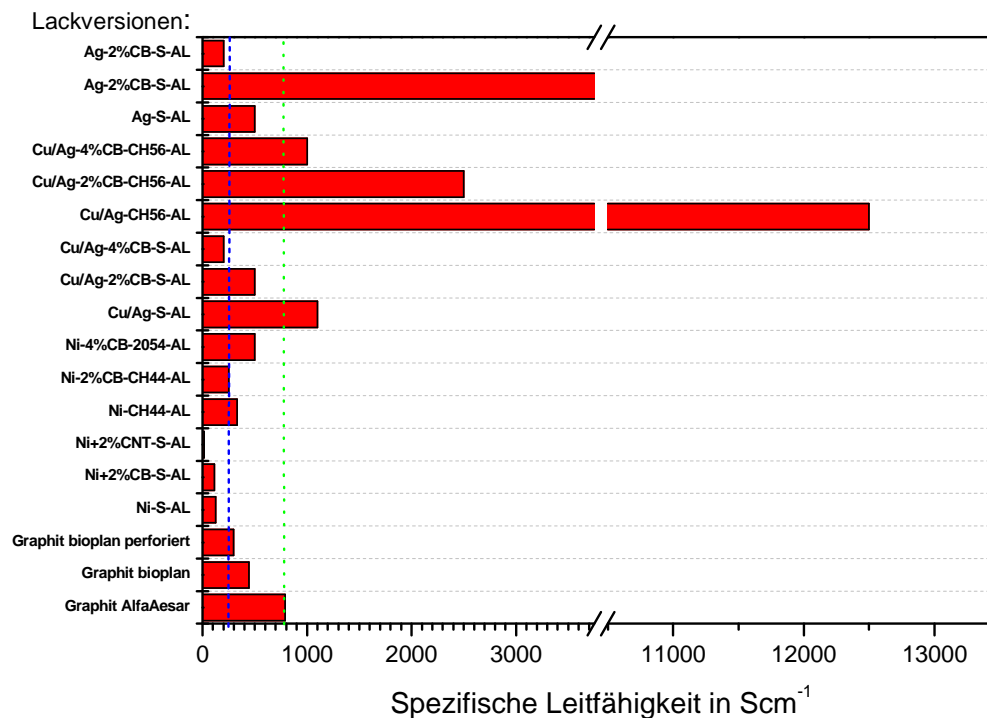
Da für die homogene Stromdichteverteilung (siehe **Abschn. 6**) wesentlich höhere elektrische Leitfähigkeiten benötigt werden, wurden die mit Graphit und CNT beladenen NTCm-Schichten und andere mit hochbeladenen Graphit-Sol-Gellacken, perforierten Graphitfolien oder dünnen, engmaschigen Edelstahl- oder Kupferdrahtnetzen unterlegt. Da diese Vorgehensweise an anwendungstechnische Grenzen stieß, wurden Lacke mit chemisch modifizierten und unmodifizierten Metallpartikeln sowie mit CNTs hergestellt. Der Zusatz von 2 – 2,5 m/m% CNTs zum NTCm-Lack erhöhte die elektrische Leitfähigkeit in Gegenwart von bis zu 30 m/m% Graphit. Bei über 40 m/m% Graphitflakes sind keine wesentlichen Leitfähigkeitserhöhungen mehr feststellbar.

Der Zusatz von nicht inert gelagerten Kupferflakes führt in Gegenwart hoher Beladungen an Graphitflakes zu einer deutlichen Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit in den genannten Sol-Gel-Lacken. Deshalb gingen wir zunächst dazu über, die vorgelegten Graphitflakes *in situ* chemisch zu metallisieren. So konnten durch *in situ* Reduktion von Silbertrifluoracetat (3% am Lackansatz) in Gegenwart von Palladiumacetat (0,1 m/m %) mit 1,8 % Methylcatechol Leitfähigkeitssteigerungen um den Faktor 2 in Abwesenheit von Palladium und den Faktor 3,8 in Gegenwart von Palladium im NTCm-Lack erzielt werden. Diese Entwicklungsrichtung hat sich als letztlich zu teuer und zu wenig wirkungsvoll erwiesen, da keine spezifischen Leitfähigkeiten  $> 10 \text{ S cm}^{-1}$  erzielbar waren.

Letztlich war es entscheidend, mit technisch vertretbarem Aufwand eine spezifische elektrische Leitfähigkeit  $> 100 \text{ S cm}^{-1}$  in der Stromverteilungsschicht zu erreichen. Deshalb wurden stabilisierte, kommerziell verfügbare Kupfer- und Nickelpartikelsuspensionen in acrylatbasierten Lacken mit Leitruß modifiziert, um verarbeitbare und langzeitstabile Stromverteilungslacke zu entwickeln. **Abb. 21** gibt einen Überblick über die mit solchen Lacken und mit Vergleichsbeschichtungen erreichbaren spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten. Die Lackschichten wurden auf der oben genannten *Grundierung* abgeschieden und nach einer Trocknung von 24 h vermessen.

Umfangreiche Testuntersuchungen konnten zeigen, dass die aufgelisteten Lacke auch mit den zur Übersichtung vorgesehenen Sol-Gel-Graphit- und Sol-Gel-CNT-Lacken kompatibel sind, die sehr gut auf diesen Lacken haften.

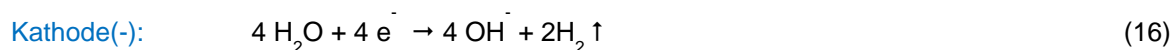
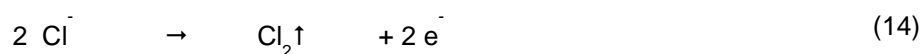
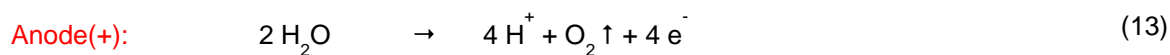




**Abb. 20** Spezifische elektrische Leitfähigkeiten im Projekt mit Leitruß modifizierter Metallsuspensionslacke im Vergleich zu verschiedenen Graphitfolien, blaue Linie: 200 S cm<sup>-1</sup> – technisch akzeptabler Grenzwert, grüne Linie: 800 S cm<sup>-1</sup> für sehr viele marine Anwendungen sehr gut geeignet, Cb – Carbon black = Ruß.

## 5.2. Elektrochemisch-analytische Charakterisierung

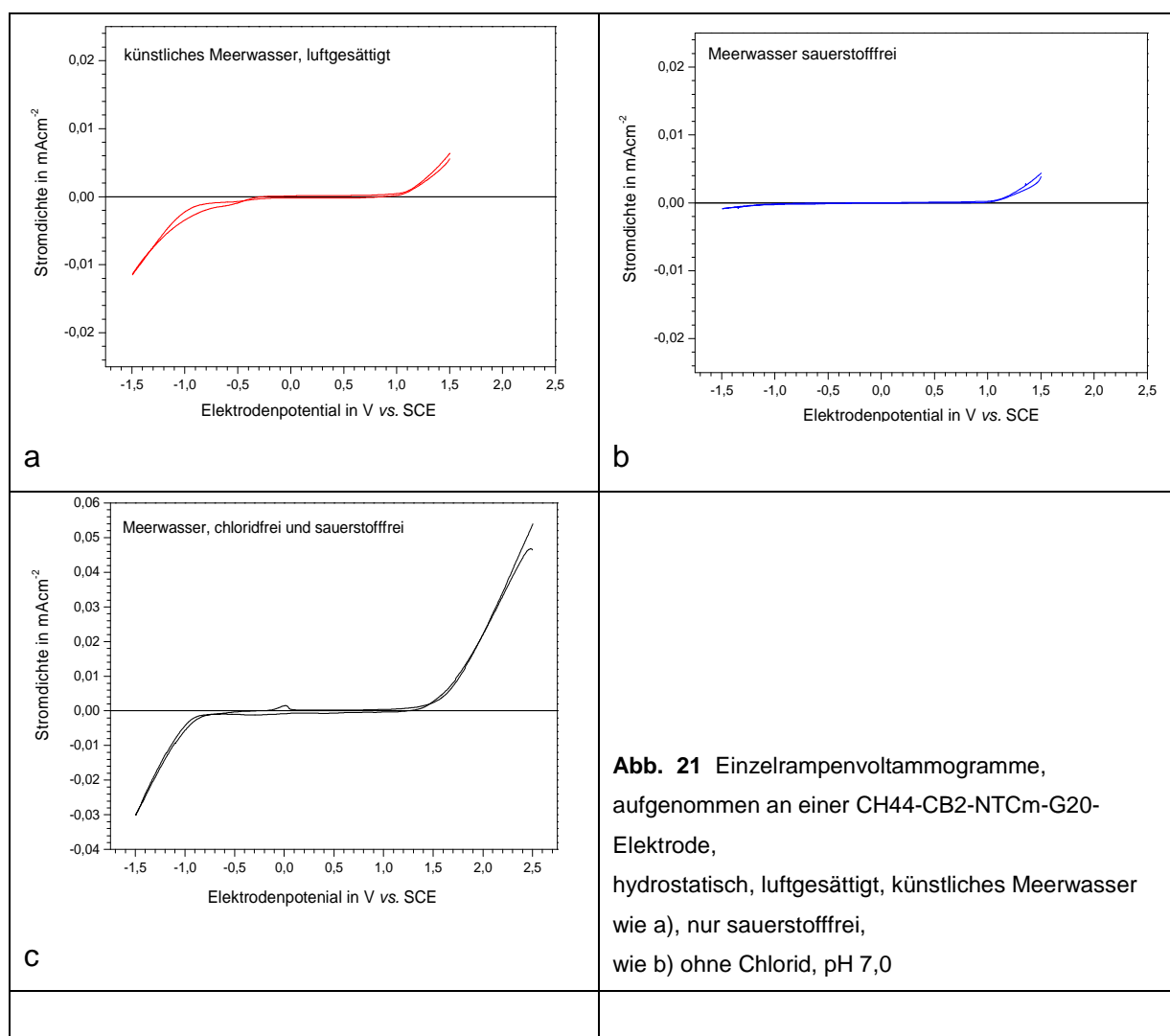
Das elektrochemische Antifouling basiert auf der Wasserelektrolyse und dem an den Elektrodenoberflächen erzeugtem pH- und Redoxstress. Das avisierte, gesteuerte Antifoulingssystem arbeitet mit elektrisch leitfähigen und in wässrigen Elektrolytlösungen als Elektrode schaltbaren Lackoberflächen. Diese müssen über eine hohe Wasserbeständigkeit, d.h. geringe Quellung und Hydrolyse, eine hohe mechanische Stabilität (gute Haftung, Schlagzähigkeit und Stabilität gegenüber Anströmungen) und eine hohe elektrochemische Stabilität verfügen. An den sich ergebenden Lackelektroden laufen folgende Reaktionen ab:



Die Reaktionen (14) und (15) laufen in See- und Brackwässern zusätzlich ab. Der Gesamtprozess ist annähernd pH neutral, was die Technologie für viele andere Anwendungen



attraktiv macht. Die Antifoulingwirkung konnte durch naszierendes Chlor ( $\text{Cl}\bullet$ ), Chlor und Hypochlorit verstärkt werden (Redoxstress). Entscheidend für die Langzeitstabilität war die Auswahl des Elektrodenmaterials, was darauf hinauslief. Als Elektrodenmaterial kamen deshalb Glaskohlenstoff, Graphit, elektrisch leitfähige Diamantschichten (DLC: diamond like carbon), Platinmetalle und Gold in Frage. Glaskohlenstoff sedimentierte jedoch viel zu schnell. Das preiswerteste Material war Graphit, das sich sehr gut in Sol-Gel- und anderen Polymerlacken dispergieren und binden ließ. Deshalb wurden letztlich Graphit und Sol-Gel-Lacke als Hauptbestandteile der äußeren Elektrodenschichten ausgewählt. Um eventuelle Abbaureaktionen des Graphits und das Ausmaß anderer Nebenreaktionen abschätzen zu können, wurden fast alle Lackaußenschichten voltammetrisch untersucht. Abb. 22 zeigt vier zyklische Voltammogramme, die auf dem in Abschn. 3.2. beschriebenen Messplatz (Abb.6) aufgenommen wurden. In Gegenwart von Chlorid und Sauerstoff setzte die anodische Oxidation bei etwa 1 V und die kathodische Reduktion bei etwa  $-400$  mV, gemessen gegen eine gesättigte Kalomelektrode ein. In Abwesenheit von Sauerstoff setzt die kathodische Reduktion  $< -500$  mV ein. Bevor es zur Wasserstoffentwicklung bei  $< -800$  mV kam, wurden oxidierte Oberflächenbereiche elektrochemisch reduziert. In Abwesenheit von Chlorid begann die anodische Oxydation bei  $> 1,2$  V. Das bedeutet, dass auch bei kleinen Stromdichten an Graphit-Lack-Elektroden erst

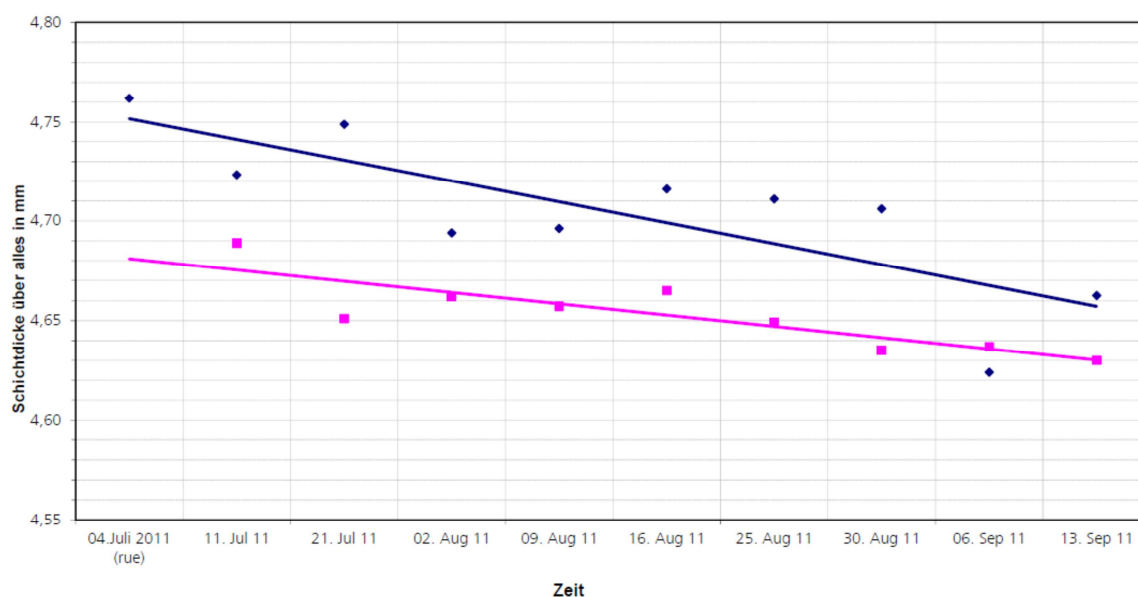




Chlorid zum Chlor und dann Wasser zu Sauerstoff oxidiert werden. Es konnte bisher nicht geklärt werden, ob die Stabilität der Sol-Gel-Graphitelektroden in An- oder in Abwesenheit von Chlorid höher ist.

### 5.3. Untersuchung der elektrochemischen Langzeitstabilität ausgewählter Außenlacke

**Abb. 23** zeigt die Auftragung der Schichthöhe eines NTCm-G45-G30-Lackes gegen die Zeit. Aus der in Bezug auf den Schiffsversuch doppelt so hoch eingestellten Stromdichte, der ununterbrochene, jedoch periodisch umgepolten Elektrolyse und dem hier bestimmten Abtrag von 70 bzw. 40  $\mu\text{m}$  Lack sowie einer angenommenen Schichtdicke von 200  $\mu\text{m}$  errechnet sich eine unter Rührung erreichbare elektrochemische Betriebsstabilität von 2 bis zu 3,5 Jahren für einen 200  $\mu\text{m}$  dicken Außenlack NTCm-G20. Wünschenswert war jedoch eine Betriebsstabilität von > 5 Jahren. Wird der Arbeitsstrom an die Schiffsgeschwindigkeit  $v$  angepasst, d.h. bei  $v > 15$  kn ausgeschaltet, da dann kein bewuchs mehr möglich ist, kann schon jetzt von längeren Betriebszeiten ausgegangen werden.



**Abb. 22** Elektrochemische Stabilität zweier in künstlichem Ostseewasser gegeneinander geschalteter NTCm-G45(x9)-G20(x9)-Probenelektroden: Elektrodenfläche  $15 \text{ cm}^2$ ,  $I = \langle -3,0; +3,0 \rangle \text{ mA}$  entsprechend  $i = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ , ununterbrochene 16 min-Intervalle mit Umpolung nach 8 min, Gesamtversuchsdauer 70 Tage.

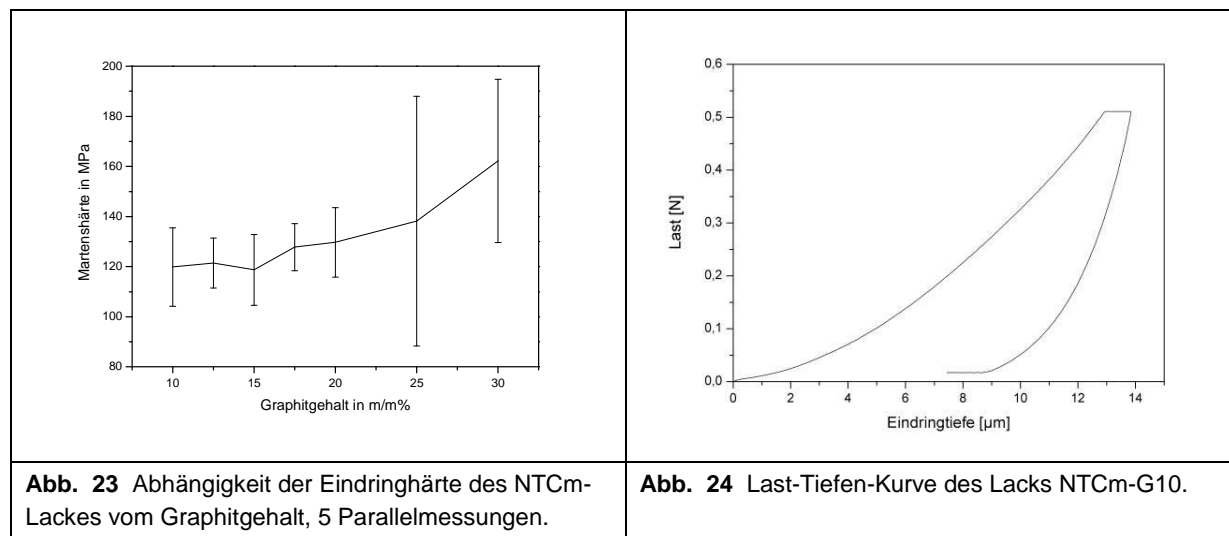
### 5.4 Mechanische Eigenschaften ausgewählter Außenlacke

Als Außenlacke werden im vorliegenden Bericht die mit dem Seewasser kontaktierten Lacke bezeichnet. Diese unterliegen einem erheblichen durch Anströmung und Vibration verursachten mechanischen Stress. Deshalb wurden aus dem NTCm Lacksystem abgeleitete elektrisch



leitende Lacke bezüglich ihrer Mikrohärtigkeit und ihres elastischen Eindringmoduls untersucht. Bemerkenswert ist die mit dem Graphitgehalt zunehmende Eindringhärte (**Abb. 24**), was für eine sehr gute Einbindung der Graphitflakes in die Sol-Gel-Matrix und dessen Stabilisierung spricht. Wie **Abb. 25** zeigt, handelt es sich bei den Kompositlacken um überwiegend plastisches Material mit Eindringmodulen überwiegend größer 120 MPa.

Die Härte ist der Widerstand des Lackes gegenüber dem Eindringen eines härteren Werkstoffs. Es wurde die Härteprüfung nach der EN ISO 14577-1:2002 durchgeführt [6], wobei als Eindringkörper eine Vickers-Diamantpyramide mit quadratischer Grundfläche und einem Flächenöffnungswinkel  $\alpha$  von  $136^\circ$  verwendet wurde.



## 5.4. Mikrostrukturanalytische und mechanische Charakterisierung

### 5.4.1. Leitfähige Partikel

#### **MWCNTs (Multiwalled Carbon Nanotubes):**

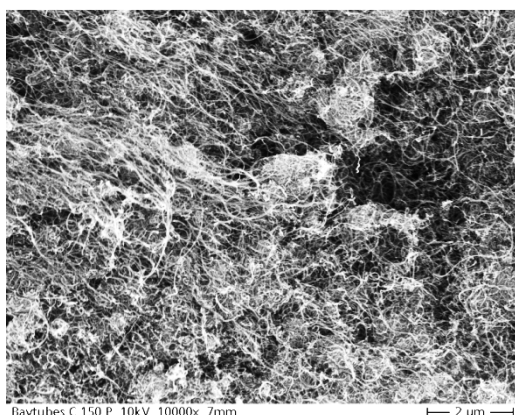
Die bei unseren Untersuchungen verwendeten Kohlenstoffnanoröhren sind entsprechend ihres Aufbaus Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNT).

Tabelle 5 fasst die Eigenschaften der untersuchten Kohlenstoffnanoröhren zusammen. Die Kohlenstoffpartikel wurden auf REM-Probenhalter mit leitfähigem Haftkleber fixiert. Die **Abb. 26a – e** und **26a' - e'** zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Multiwall-CNTs, die alle eine filzartige Struktur aufweisen. Baytubes C 150 P (**Abb. 26a** und **a'**) haben eine dichte, kleinteilig-filzartige Struktur, so dass die Länge der CNTs nicht mit den Herstellerangaben verglichen werden konnte. Die **Abb. 26b** und **b'** zeigen MWCNTs des Typs Iolitec CP-0004-SG. Das Material enthielt Agglomerate mit einem Durchmesser um 2  $\mu\text{m}$ . Der Außendurchmesser der CNTs betrug 15 bis 30 nm. Auf den REM-Aufnahmen waren auch CNTs mit einer Länge von ca. 7 bis 12  $\mu\text{m}$  erkennbar. Der Hersteller gab nur eine Länge von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  an. Die **Abb. 26c** und **c'** zeigen MWCNTs vom Typ Iolitec CP-0005-SG. Die 4 bis 8  $\mu\text{m}$  großen CNTs

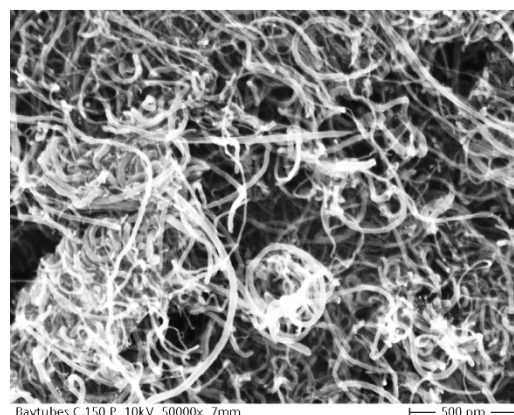


**Tabelle 5** Übersicht der untersuchten Kohlenstoffnanoröhren

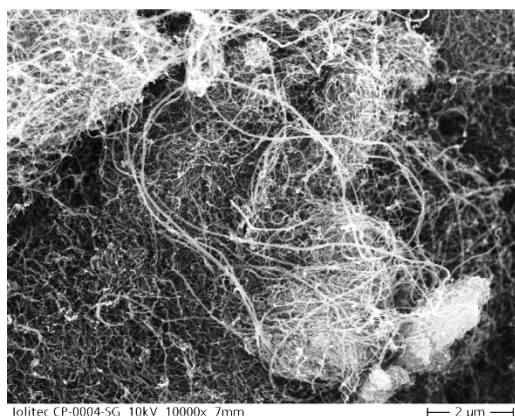
	<b>Baytubes C150 P Bayer Material Science</b>	<b>MWCNT CP-0004-SG Iolitec GmbH</b>	<b>MWCNT CP-0005-SG Iolitec GmbH</b>	<b>MWCNT CP-0009-SG Iolitec GmbH</b>	<b>MWCNT CP-0017-SG Iolitec GmbH</b>
<b>Kohlenstoffreinheit</b>	≥ 95 %	> 95 %	> 95 %	> 95 %	> 95 %
<b>Außendurchmesser [nm], gemessen</b>	ca. 13 6 – 30	10 – 20 15 - 30	< 10 30	20 - 40 30 - 60	10 – 20 30 - 60
<b>Innendurchmesser [nm]</b>	ca. 4	keine Angabe	keine Angabe	keine Angabe	keine Angabe
<b>Länge [µm], gemessen</b>	1 - >10	1 – 2 7-12	5 - 15	5 - 15	5 – 15 12
<b>Aspektverhältnis</b>	77 - 770	50 -200	500 - 1500	125 - 750	250 - 1500
<b>Agglomeratdurchmesser [µm], gemessen</b>	durchgängig	2 -5	4 - 8		



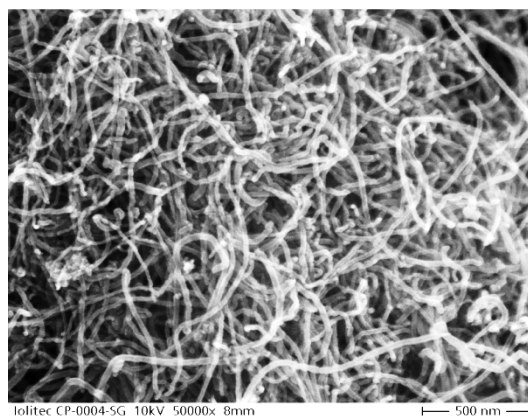
a. CNT - Baytubes C 150 P, IWMH



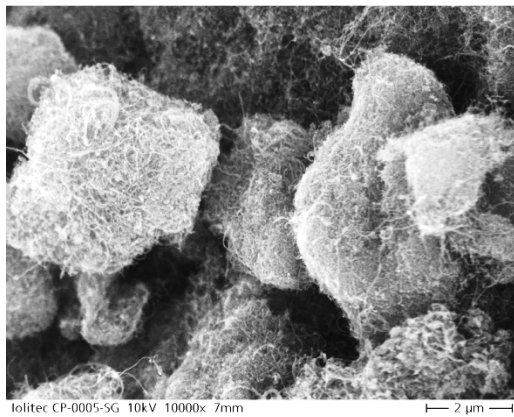
a .



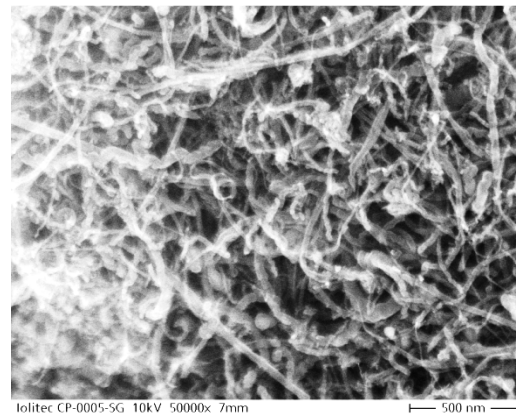
b. CNT - Iolitec CP-0004-SG, IWMH



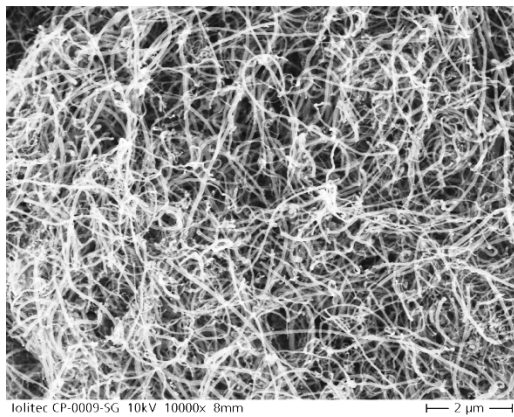
b .



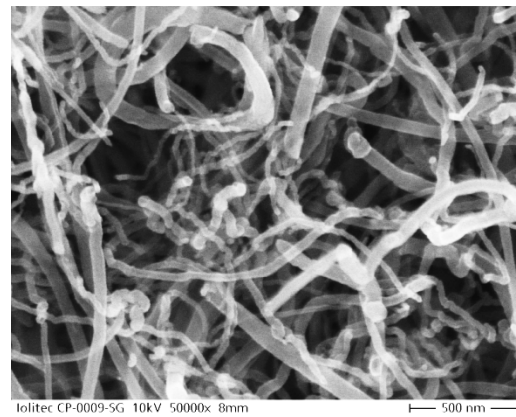
c. CNT - lolitec CP-0005-SG, IWMH



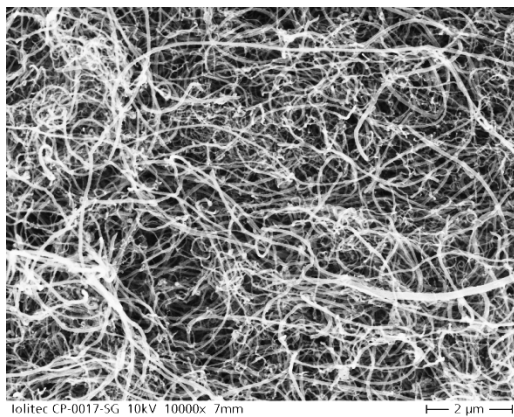
c´.



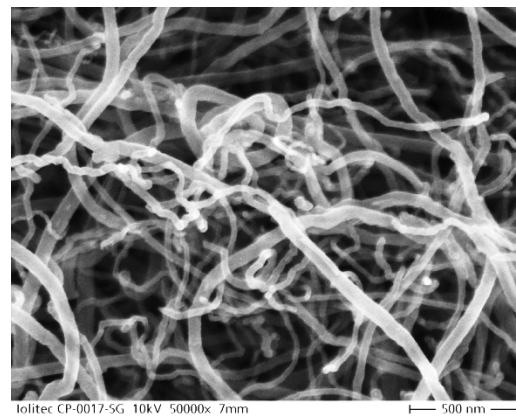
d. CNT - lolitec CP-0009-SG, IWMH



d´.



e. CNT - lolitec CP-0017-SG, IWMH



e´.

**Abb. 25 a – e** Rasterelektronenmikroskopische Abbildung der im Projekt als Leitfähigkeitadditiv zugesetzten Kohlenstoffnanoröhrchen.

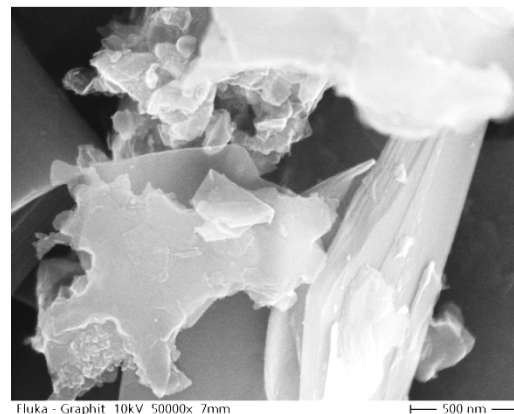
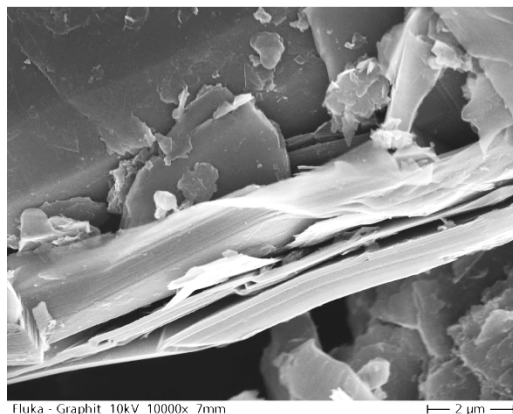
Agglomerate sind voneinander getrennte filzartige Strukturen, wobei die CNTs einen Außendurchmesser von rund 30 nm haben. Die **Abb. 26 d** und **d´** zeigen MWCNTs vom Typ Lolitec CP-0009-SG mit filzartiger Struktur ohne Aggregatbildung. Der Außendurchmesser der CNTs beträgt 30 bis 60 nm. Die **Abb. 26e** und **e´** zeigen eine ganz ähnliche Strukturierung der MWCNTs vom Typs Lolitec CP-0017-SG. Der Außendurchmesser betrug ca. 30 bis 60 nm. Es waren CNTs mit einer Länge von ca. 12 µm



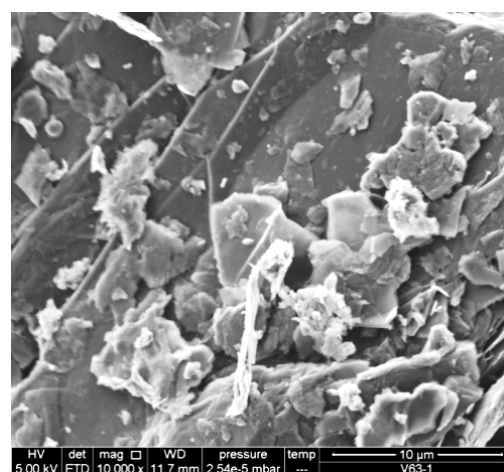
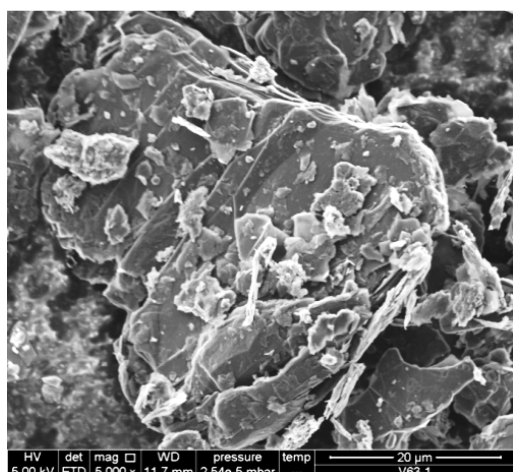
erkennbar. Die höchsten spezifischen Leitfähigkeiten wurden in allen untersuchten Lacksystemen mit den MWCNTS Cp-0005\_SG erzielt, was an den relativ hohem Aspektverhältnis von 500 bis 1500 liegt.

### **Graphitflakes:**

Die **Abb. 27** und **28** zeigen REM Aufnahmen der im Projekt vorrangig als leitfähiges Füllmaterial angewendeten Graphitflakes, die sich durch hohe Aspektverhältnisse und eine hohe chemische Reinheit auszeichnen. Obwohl das Präparat Fluka 50870 zu den auf den Füllgrad bezogen höchsten spezifischen Leitfähigkeiten und den kleinsten Untergrundströmen führte, wurden auf Grund der Produktionseinstellung kurz nach Projektbeginn die meisten Lacke mit dem Präparat Sigma-Aldrich 282863 hergestellt, das ähnlich hohe Leitfähigkeiten zuließ. **Abb. 27** zeigen Aufnahmen unterschiedlicher Auflösung von Fluka 50870. Die Graphitplättchen hatten eine Größe von etwa 8 bis 20  $\mu\text{m}$ . Eine schuppenartige Schichtstruktur war erkennbar. **Abb. 28** zeigen entsprechende Aufnahmen des Graphits Sigma Aldrich 282863. Die Graphitplättchen hatten eine Größe zwischen 5 und 30  $\mu\text{m}$ .



**Abb. 26** Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme von G - Fluka 50870 [Fh-IWMH, Heunemann]



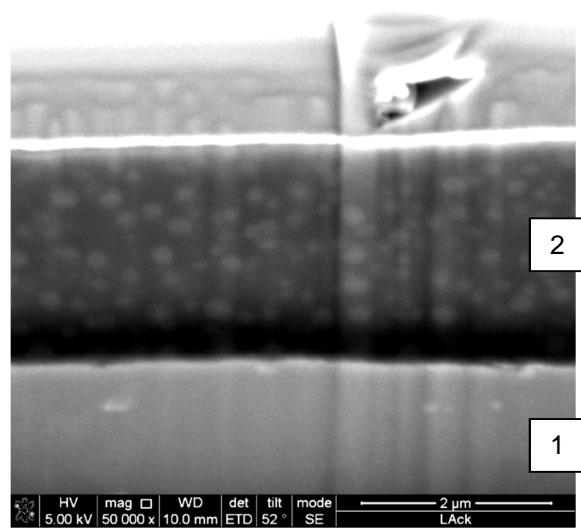
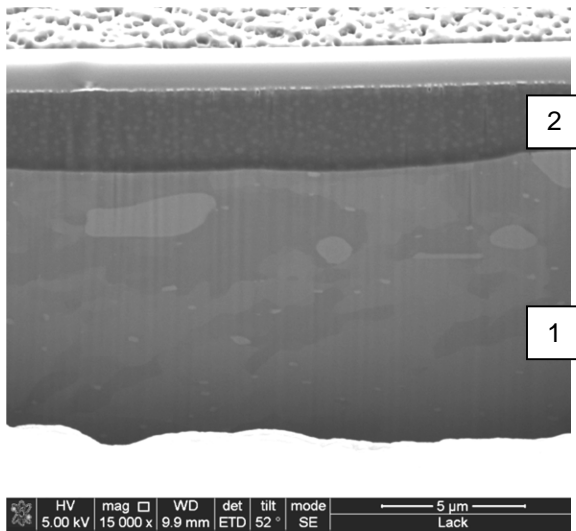
**Abb. 27** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von G - Pulver SA 282863 [Fh-IWMH, Cismak]

### **5.4.2. Sol-Gel-Lacke**

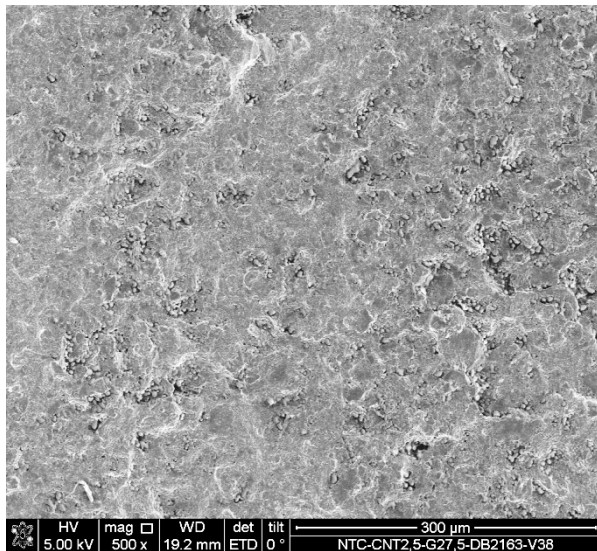


Die **Abbildung 29** zeigt eine REM-Aufnahme eines mittels fokussiertem  $\text{Ga}^+$ -Ionenstrahl gesetzten Nanoschnitts in einer Lackschicht von NTCm auf einem Aluminiumprobenträger. Die mit (1) gekennzeichnete Fläche zeigt den Aluminiumprobenträger. In der mit (2) gekennzeichneten Schicht sind nanopartikuläre Strukturen zu erkennen. Die Proben wurden für die Anwendung der FIB (Fokused Ion Beam Technologie) mit Platin bedampft. Die **Abb. 30** zeigen unter praktisch gleichen Bedingungen präparierte Proben von mit Graphitflakes beladenen Sol-Gel-Lackes. Die REM **Abb. 30a** und **b** zeigen die sich ergebende Lackoberfläche. Bei der höheren Auflösung waren die Graphitpartikel erkennbar. In der Schnittfläche dieser Probe (**Abb. 30c** und **d**) sind die plättchenförmigen Graphitpartikel (1) erkennbar, die nahe der Lackoberfläche aneinander und auch übereinander geschichtet waren. Diese Anordnung der Graphitpartikel ist entsprechend der Perkolation und der Herstellung von elektrisch leitenden Strukturen sehr günstig.

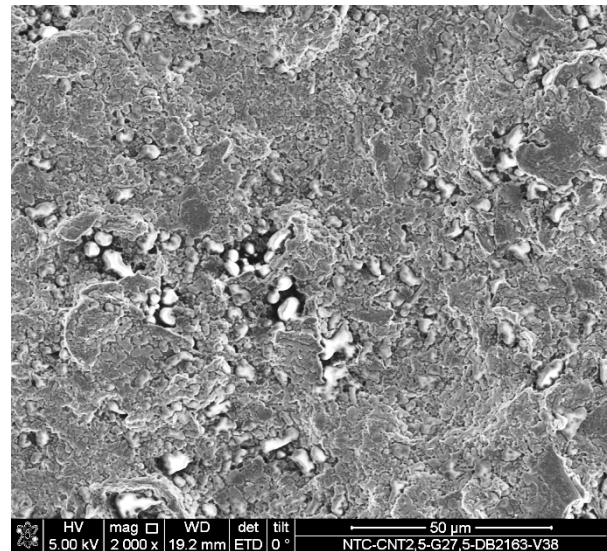




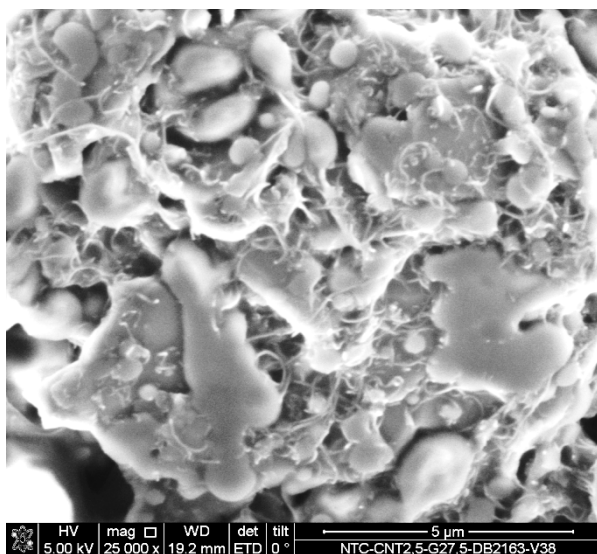
**Abb. 28** REM-Aufnahme eines mittels fokussierten Ga<sup>+</sup>-Ionenstrahls gesetzten Nanoschnitts in einer Lackschicht von 2K Clearcoat Et – Sil 110 marine auf einem Aluminiumprobenträger [IWMH, Heunemann].



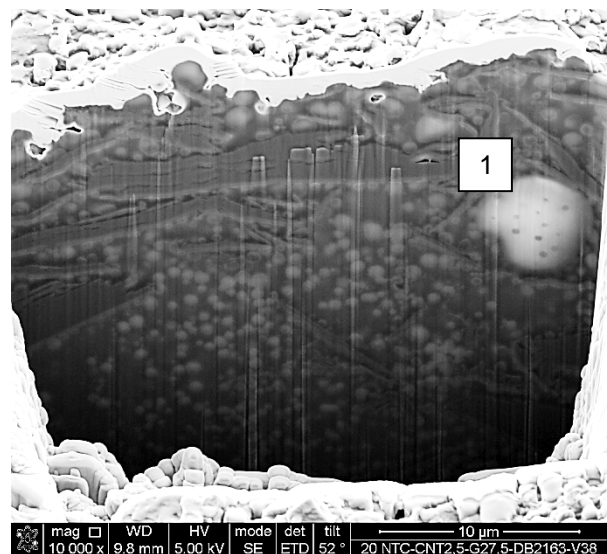
a



b



c

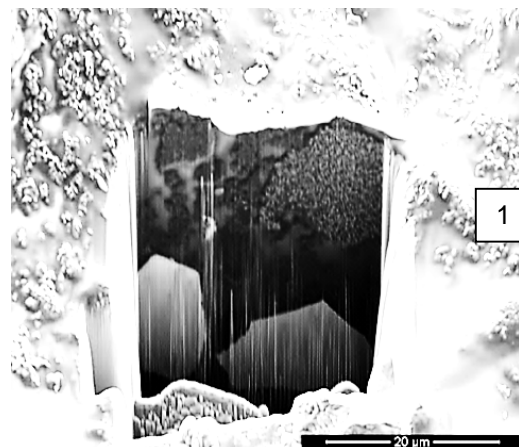
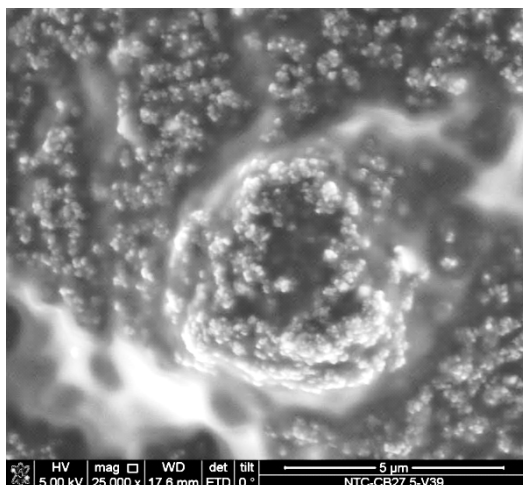
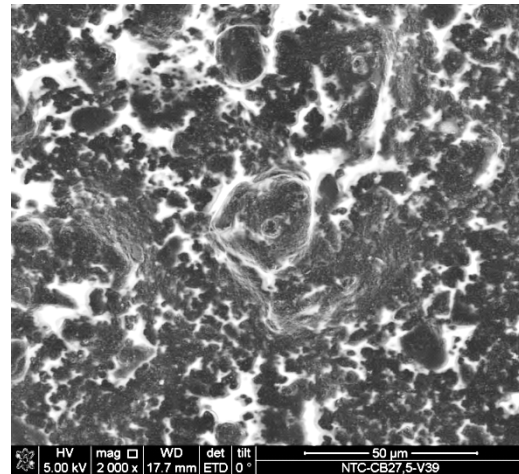
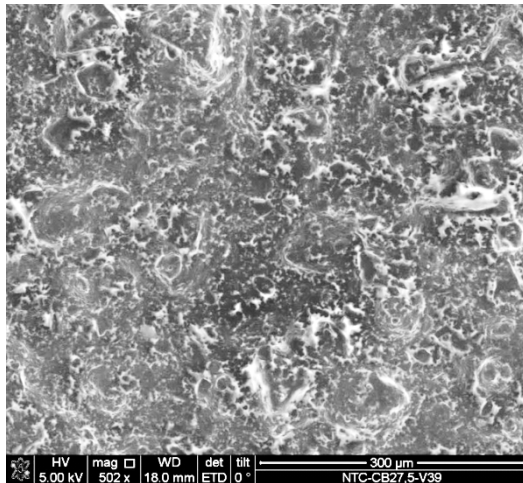


d

**Abb. 29** REM-Aufnahme der Lackoberfläche und mittels fokussierten Ga<sup>+</sup>-Ionenstrahls gesetzten Nanoschnitts NTCm-CNT2,5-G27,5-DB2163-V38-20 [Fh-IWMH, Cismak].



Die **Abbildung 31c** zeigt die Verteilung von dispergiertem Carbon Black (Ruß) in der Lackoberfläche. Bei der höheren Auflösung waren große CB Agglomerate erkennbar. Auch in der FIB - Schnittfläche dieser ist ein großes Carbon Black Agglomerat (1) erkennbar. Durch die Perkolation über perlenkettenartig angeordnete Nanopartikel wird eine vergleichsweise hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit realisiert.



**Abb. 30** REM-Aufnahme der Lackoberfläche und mittels fokussierten  $\text{Ga}^+$ -Ionenstrahls gesetzten Nanoschnitts NTCm-CB27,5-V39-10 [Fh-IWMH, Cismak]

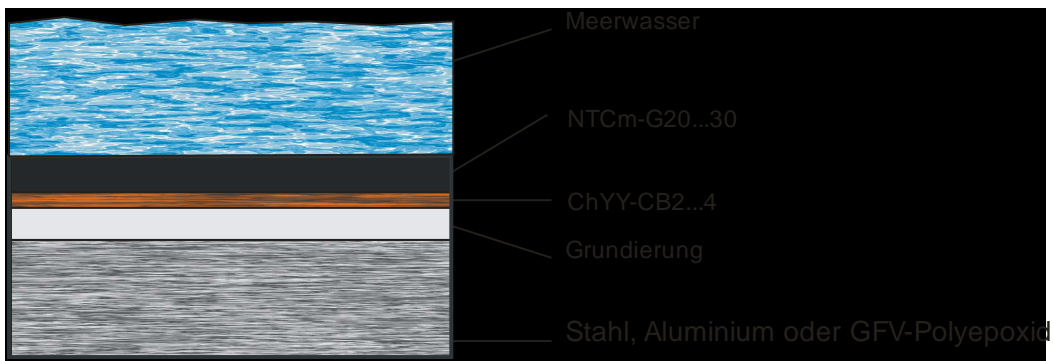
Diesen Abschnitt nicht kopieren!





Diesen Abschnitt nicht kopieren!

[Redacted text block]



[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

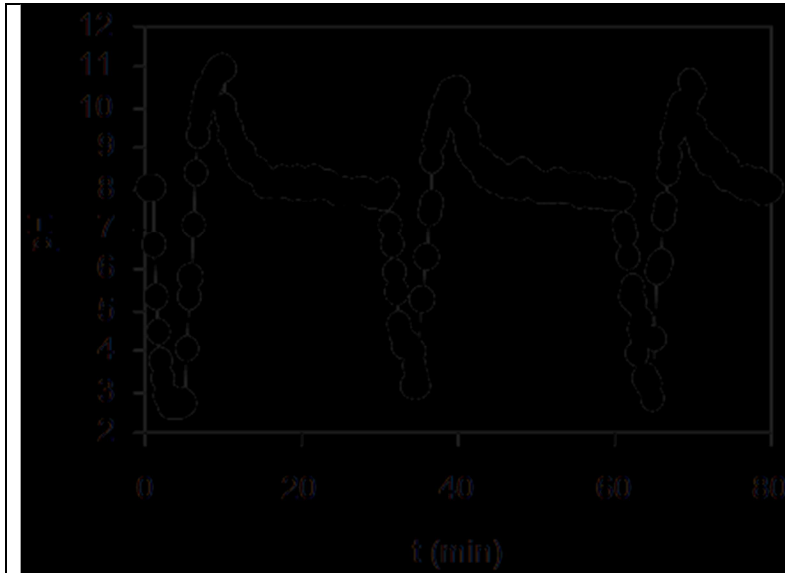
[Redacted text block]

[Redacted text block]

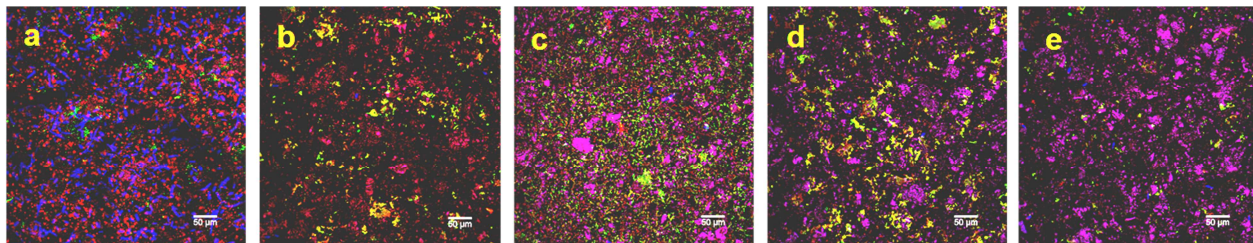
[Redacted text block]



Diesen Abschnitt nicht kopieren!



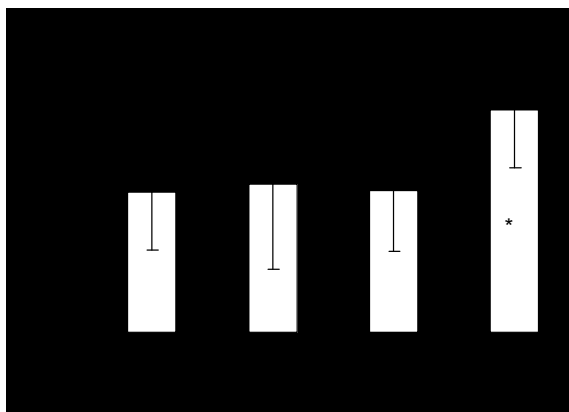
[Redacted text block]



[Redacted text block]

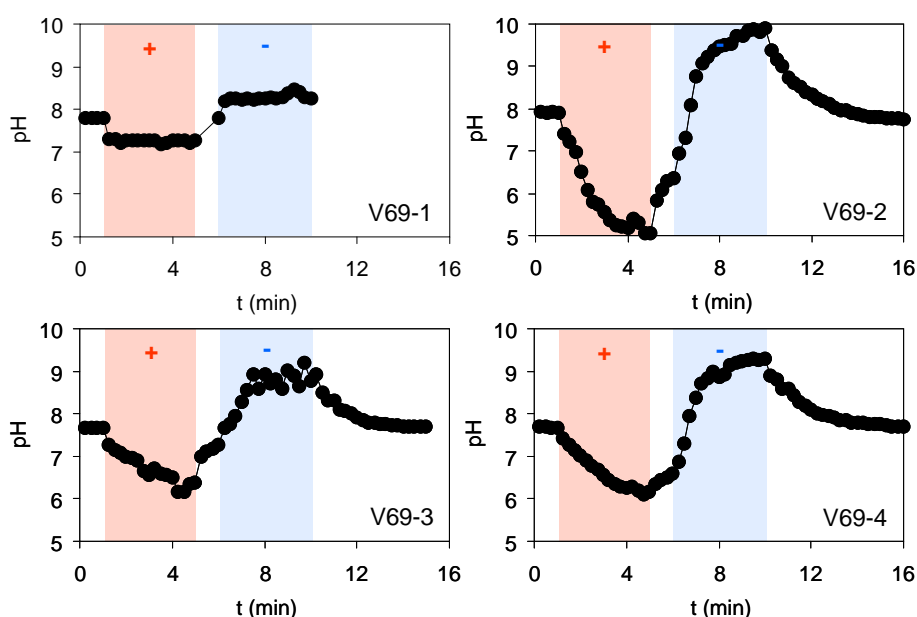


Diesen Abschnitt nicht kopieren!



### 5.5.2. Antimikrobielle Wirkung des elektrochemischen Antifouling [mit UFZ]

Im **AP 4** wurde der Einfluss verschiedener, elektrisch leitfähiger Lackoberfläche auf die initiale Biofilmbildung und das Mikrofouling untersucht.



**Abb. 35** pH-Wert-Zeit-Verläufe an der Lackoberfläche vor der Besiedlung, Lacksystem NTCm; V69-1: NTCm-G45-G30

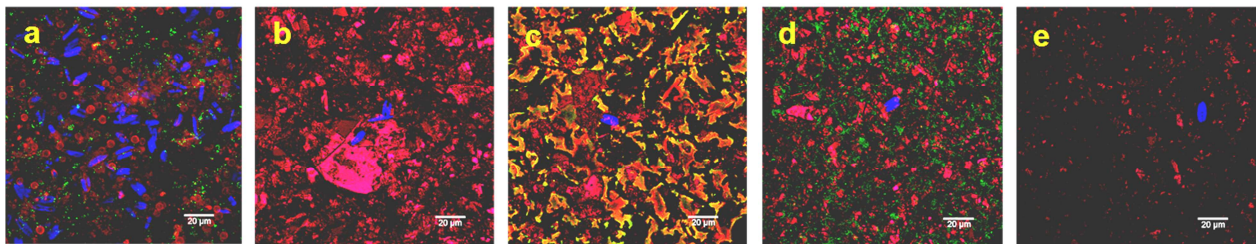
In der Fließrinne (**Abb.7**) wurden Experimente mit verschiedenen leitfähigen Lacken durchgeführt. Nahe der Plattenoberfläche wurden durch das Anlegen einer Spannung unterschiedliche pH-Wertverläufe gemessen (**Abb. 36**). Es wurden bei den Elektroden V69-1 bis 69-2 jeweils 9 Schichten NTCm mit 45 m/m% Graphitflakes (Sigma/Aldrich) auf der *Grundierung* abgeschieden. Bei den Elektroden V69-2 wurden die Graphitflakes vor der Dispersion mit 2 – 3 m/m% TSF (Tetramethyltetraselenafulvalen = TSF) imprägniert. Bei den Elektroden V69-1 und V69-2 wurde mit NTCm-Lack, in dem 30 m/m% Graphit dispergiert waren, als äußere Schicht gearbeitet. Bei den Elektroden V69-3 wurde ein kommerziell verfügbarer, elektrisch



leitfähiger Polymerlack PU-G abgeschieden. Bei den Elektroden V69-4 wurde letzterer direkt auf der Grundierung abgeschieden.

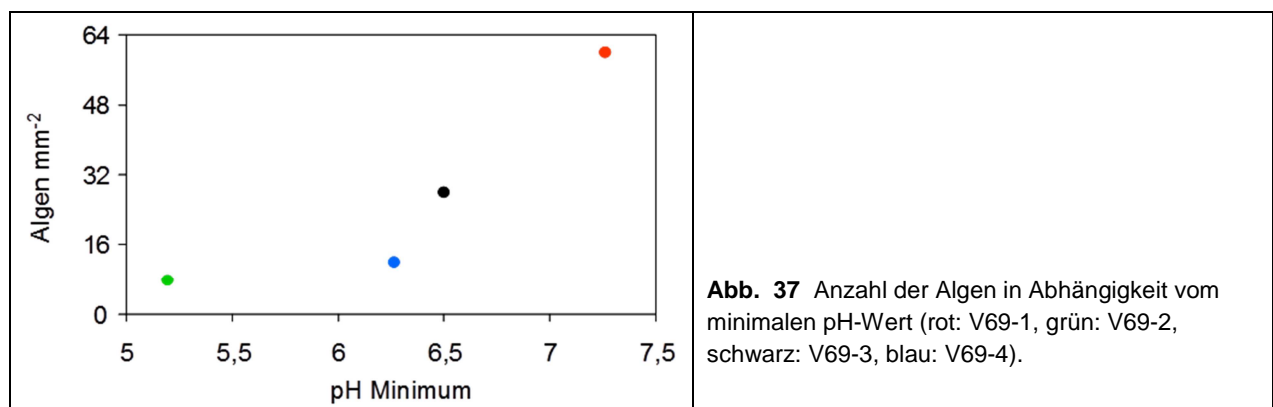
Die mit einer Mikroglaselektrode (Unisense pH10 Micro Electrode) in konstantem Abstand von der Elektrodenoberfläche gemessenen pH Verläufe zeigen sehr unterschiedliche Amplituden, die auf dem PU-G-lack am ausgeprägtesten waren. Wie der Verlauf V 69-2 zeigt, konnten nach Imprägnierung der Graphitpartikel mit TSF am entsprechenden NTCm-G30-Lacksystem höhere pH Amplituden erreicht werden.

Die Beprobung des Bewuchses erfolgte wöchentlich, wobei die maximale Algenbiomasse bereits nach 2 Wochen erreicht wurde. Die Platten wurden aus der Rinne entnommen und Färbungen mit dem Lektin AAL 568 (selektiv für die extrazelluläre Polymermatrix) und Syto9 (Bakterien) durchgeführt. Anschließend wurden die Platten fluoreszenzmikroskopisch untersucht. Unglücklicherweise trat dabei eine hohe Hintergrund-Fluoreszenz bei den elektrochemisch behandelten Platten auf, was die quantitative Auswertung der Bilder mit einer automatischen Bildbearbeitungs-Software verhinderte. Wichtigstes Ergebnis war, dass die Anzahl der Algen pro Fläche bei allen vier Lacken deutlich geringer war als auf der stromlosen Kontrollplatte, womit die Wirksamkeit des elektrochemischen Antifouling im Intervallbetrieb belegt werden konnte (**Abb. 37**).



**Abb. 36** Bewuchs der Kontrolle (a) und der Lacke V69-1 bis V69-4 (b-e) in der Fließrinne nach 2 Wochen (blau: Algen, rot: extrazelluläre polymere Substanz, grün: Bakterien).

Weiterhin ergab sich, dass die Platten V 69 - 2,3 und 4, bei denen die elektrochemische Behandlung messbar am besten war, auch die niedrigsten Algendichten aufwiesen, so dass ein Zusammenhang zwischen pH-Stress und beobachtetem Antifoulingeffekt festgestellt werden



**Abb. 37** Anzahl der Algen in Abhängigkeit vom minimalen pH-Wert (rot: V69-1, grün: V69-2, schwarz: V69-3, blau: V69-4).

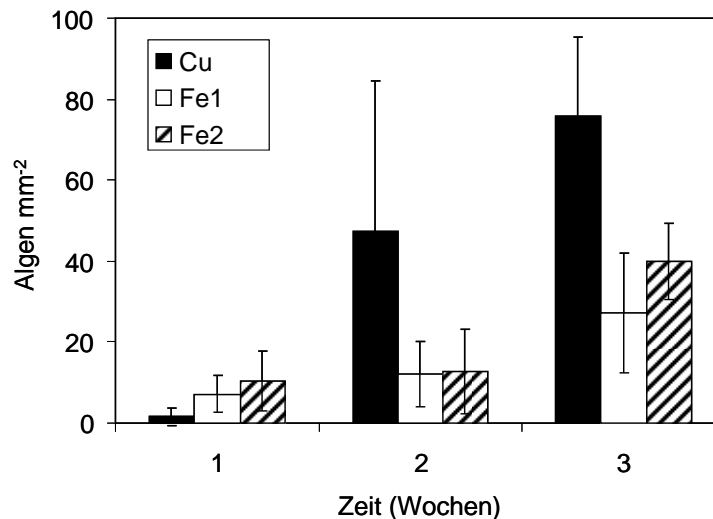


konnte (Abb. 38). Anschließend wurden in der Fließrinne Platten mit verschiedenen Metallnetzen als hochleitfähige Schicht getestet (2010). **Tabelle 6** fasst die wichtigsten technischen Angaben dazu zusammen.

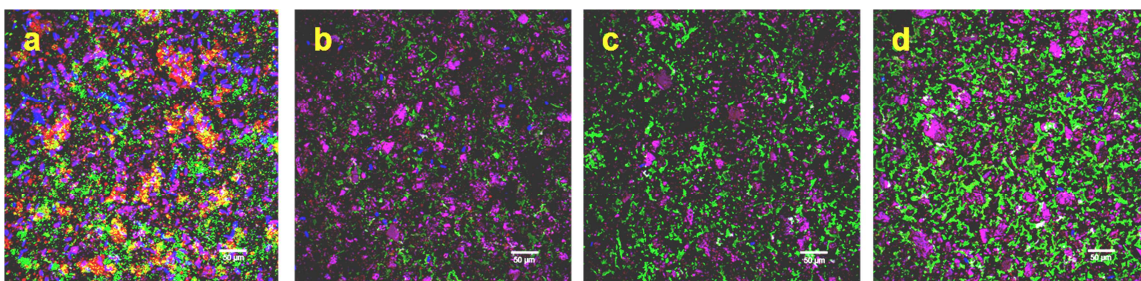
**Tabelle 6** Testplatten mit Metallnetz und NTCm-G30-Einbettlack auf Grundierung Hemple light speed

Testplatte	Versuchsserie	Lack	Maschenweite in mm	Drahtdurchmesser
Kupfer	V-76(Cu)	NTCm-G30	0,458	0,050
Edelstahl 1/V2A	V-76(Fe1)	NTCm-G30	0,090	0,050
Edelstahl 2/V2A	V-76(Fe2)	NTCm-G30	0,067	0,025

Die Algendichte war auf den Kupfernetzen spätestens nach zwei Wochen um ein mehrfaches höher als bei den Stahlnetzen (**Abb. 39** und **40**). Die mit den Stahlnetzen betriebenen Testplatten zeigten diesbezüglich keine signifikanten Unterschiede.



**Abb. 38** Algendichte auf Cu-, Fe1- und Fe2-Netzen nach 3 Wochen (Fehlerbalken: SD von 5 Bildern).



**Abb. 39** Bewuchs Kontrolle (a) und der Lacke mit Metallnetzen (b: Cu, c: Fe1, d: Fe2) nach 3 Wochen (blau: Algen, rot: extrazelluläre polymere Substanz, grün: Bakterien).

Im Jahr 2011 wurden weitere Versuche mit den gleichen Metallnetzen durchgeführt, die eine dickere Deckschicht aus NTCm-G30-Lack hatten. Die durch den periodisch umgeschalteten Elektrolysestrom verursachten pH-Amplituden waren an den Platten mit Kupfer-Netzen größer (**Abb. 41**), während die Algendichten sich nach 5 Wochen nicht signifikant unterschieden (**Abb.**



42). Der höhere pH-Stress führte zu weiter verringertem Algenbewuchs. Die verbesserte Deckschicht konnte die Korrosion und das Ausblühen von Metallsalzen nicht vollständig verhindern, weshalb auch die Wirkung von Kupferionen einbezogen werden muss. Die Untersuchung von Metallnetzen wurde daher im Projekt nicht weiter verfolgt.

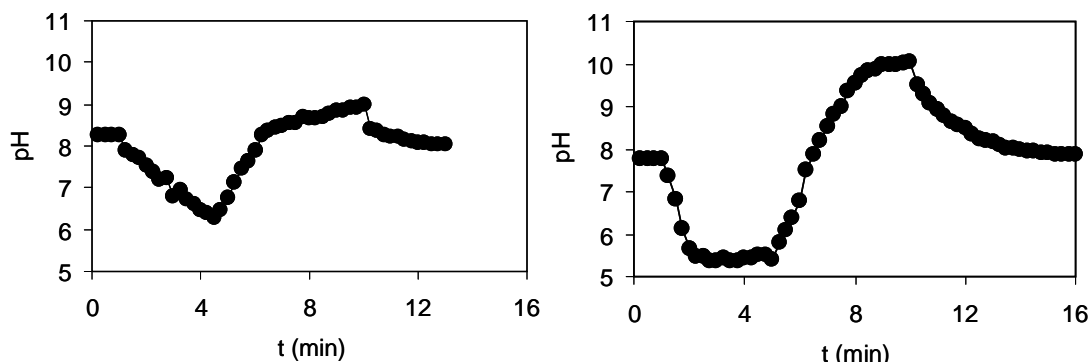


Abb. 40 pH-Werte an der Lackoberfläche bei Verwendung von Metallnetzen aus Eisen (links) und Kupfer (rechts).

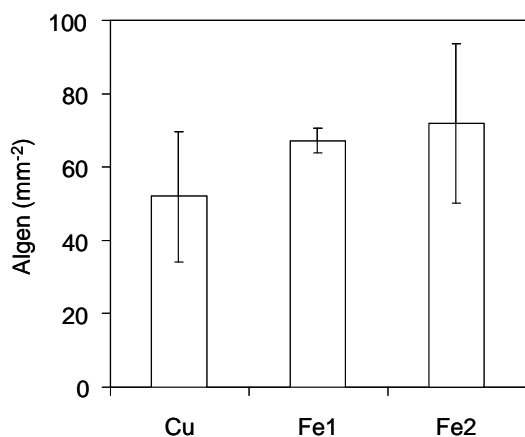


Abb. 41 Algendichte auf Platten mit Kupfer- und Eisen-Netzen nach 5 Wochen (Fehlerbalken: SD von 5 Bildern).

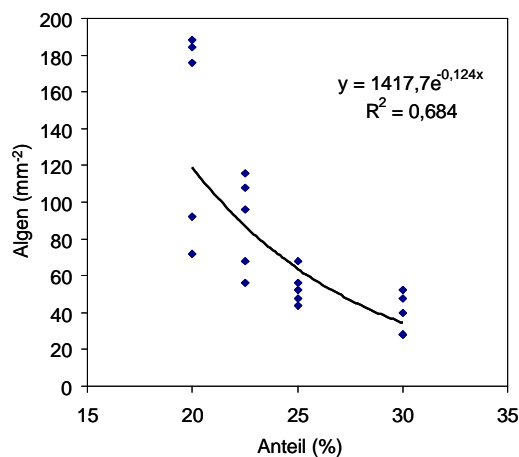


Abb. 42 Algendichte auf Lacken mit unterschiedlichem Graphitgehalt nach 3 Wochen.

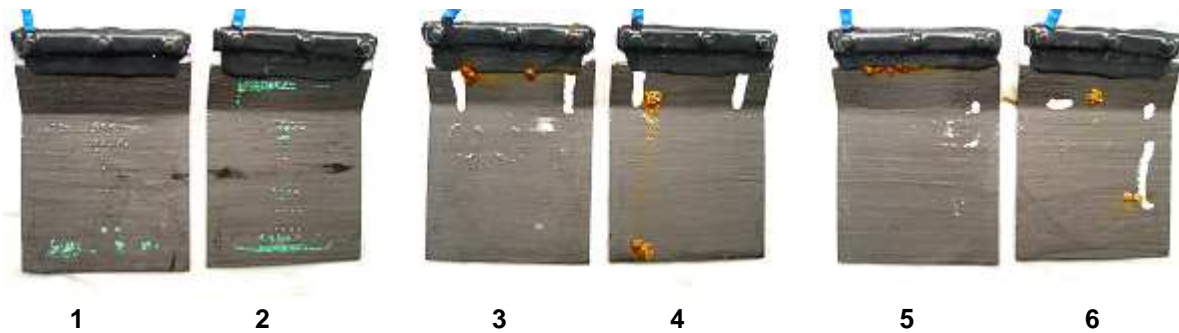
Zur Optimierung des Decklackes wurden Versuche mit den Lacken NTCm-G45-G20 bis NTCm-G45-G30 (G20, G22.5, G25 und G30) durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Algendichte nach 3 Wochen auf Lack G20 am höchsten war und mit zunehmendem Graphitgehalt abnahm (Abb. 43). Deshalb schien der Lack NTCm-G30 der am besten Geeignete zu sein. Zu beachten ist jedoch, dass die hydrodynamische Stabilität der Lackschicht mit zunehmendem Graphitgehalt abnimmt.

Einer besonderen Betrachtung bedurfte das Korrosionsverhalten während des eingestellten Elektrolysezyklusses. Es zeigte sich eine noch zu hohe Wasserpermeabilität der NTCm-G30-Decklacke, die zu einer merklichen Korrosion der Metallnetze führte (sichtbar am Auftreten grüner Flecke für Kupferoxid/Kupfercarbonat und brauner Flecke für Eisenoxide). Der NTCm-G30-Decklack erwies sich mechanisch-hydrodynamisch als zu weich. Dies zeigte sich besonders stark an der sich dauerhaft einstellenden Wasserlinie.





Die Platten 1, 2, 4 und 6 wiesen nach drei Wochen auch unterhalb der Wasserlinie deutlich Metall-Salz-Ausblühungen auf (**Abb. 44**). Allerdings fällt auf, dass die Platten 3, 5, 6 auch große fehlerfreie Flächensegmente zeigen. Die Situation verbesserte sich mit der Anwendung dickerer Deckschichten signifikant (**Abb. 45**), da die entsprechenden Platten 3 und 5 nach 5 Wochen Versuchsdauer komplett fehlerfrei blieben und die Platten 1,4 und 6 nur in der Wasserlinie einzelne Ausblühungen zeigten. Korrosionstellen können auf Verarbeitungsmängel, genauer auf aufgewölbte Drahtnetze zurückgeführt werden.



**Abb. 43** Platten mit Cu- (1+2), Fe1- (3+4) und Fe2- (5+6) Netzen nach 3 Wochen (V76-Versuchsserie).

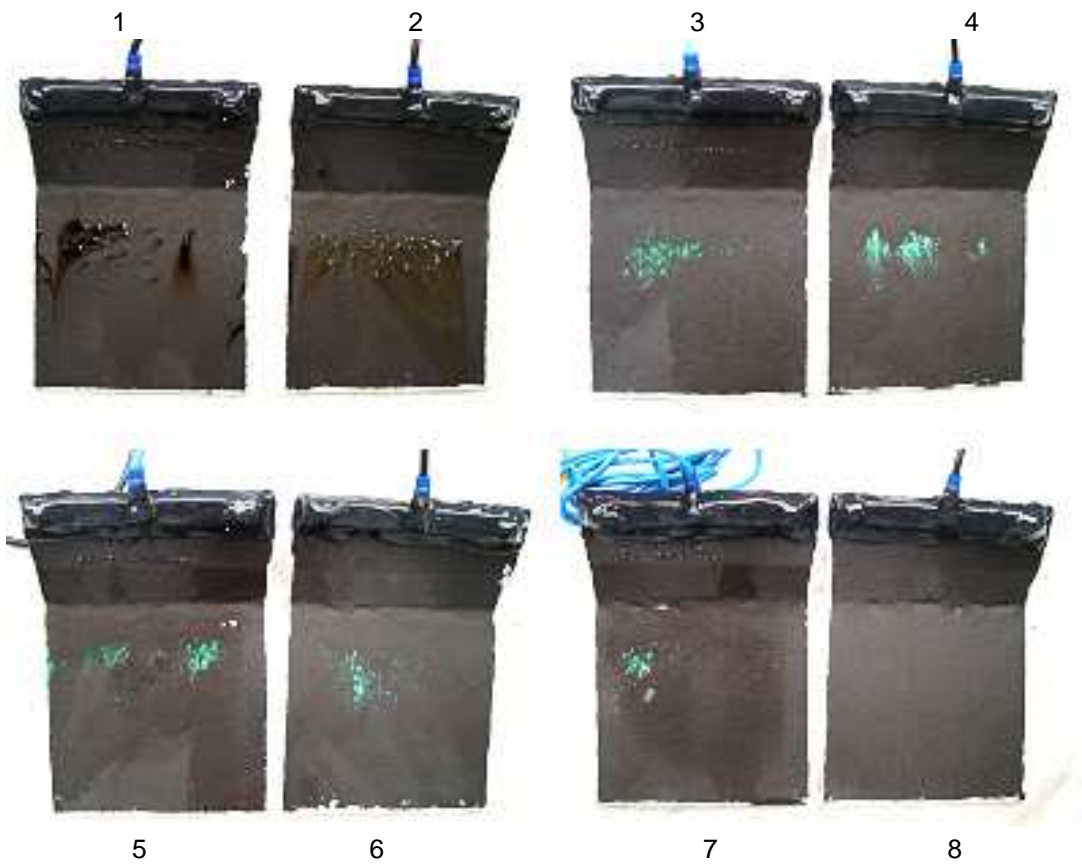


**Abb. 44** Platten mit Fe1- (1+2), Fe2- (3+4) und Cu-Netzen (v.l.n.r.) nach 5 Wochen Wie **Abb. 41** nur mit zwei bis drei zusätzlichen Lagen NTCm-G20 überschichtet.

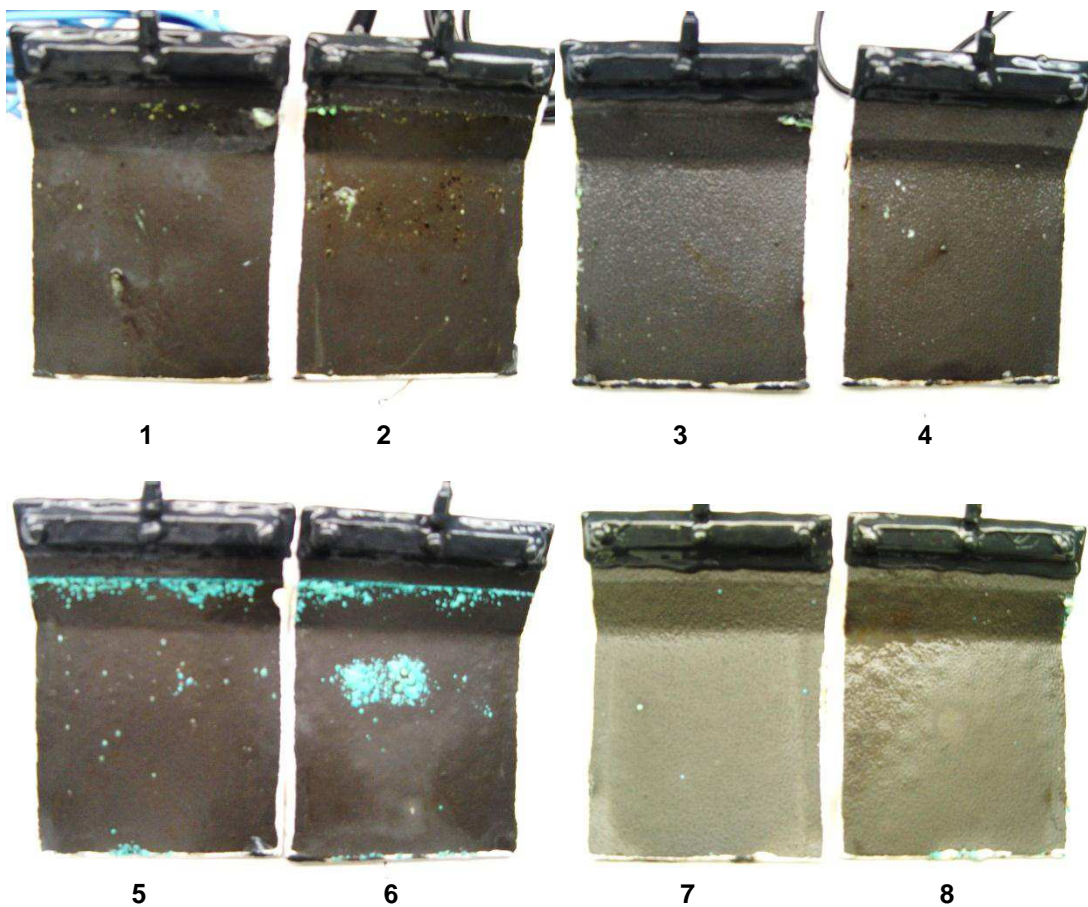
Die **Abb. 46** zeigt Testplatten (**Tab. 7**), bei denen vier verschiedene hochleitfähige Lacke mit 9 Lagen NTCm-G20 Lack überschichtet und in der Zeit zwischen Oktober und November 2011 getestet wurden. Bis auf die Platte 8 zeigen alle Testplatten bereits nach 5 bis 6 Wochen Ausblühungen an Kupfer- und Nickelsalzen, was zeigt, dass der NTCm-G20-Lack zu stark wasserpermeabel ist. Das Ausmaß der Kupfer- und Nickelsalzabscheidungen wird auch

**Tabelle 6** Testplatten, leitfähige Schichten auf Standardgrundierung auf Polycarbonatplatten (siehe auch **Abb. 46**).

Plattennr.	Innenlack	Zwischen/Außenlack	Bemerkung
1 + 2	12 x Nickel-Acrylat 44	12x NTCm-G20	In der oberen umströmten Flächenzone Nickelsalzbildungen
3 + 4	10 x Kupfer-Acrylat 56	10 x NTCm-G20	In der oberen umströmten Flächenzone Kupfersalzbildung
5 + 6	8 x Cu-Paint It (31.3)	9 x NTCm-G20	wie bei 3+4
7 + 8	7 x Cu-RTU (31.2)	9 x NTCm-G20	vergleichsweise geringe Kupfersalzausblühungen



**Abb. 45** Testplatten mit hochleitfähigen Nickel- oder Kupferlacken überschichtet mit NTCm-G20-Lack, Zuordnung siehe Tab. 7.



**Abb. 46** Testplatten mit hochleitfähigen Nickel- oder Kupferlacken überschichtet mit NTCm-G20- und NTCm- G30-Lack, Zuordnung siehe Tab. 8, Testzeit vom 13.01. – 11.04.2012.



wesentlich von den abgewendeten Innenlacken beeinflusst, wobei Cu-Paint (31.3) und Cu-RTU (31.2) trotz der dünneren Außenlackschicht eine geringere Korrosionsneigung zeigen als die anderen Innenlacke (effektivere Korrosionsinhibitoren).

Um das Korrosionsproblem zu lösen, wurden die in **Tabelle 8** aufgelisteten Lackschichtsysteme hergestellt, um den Einfluss von 2 zusätzlichen Außenlacklagen NTCm-G30 zu untersuchen. Die **Abb. 47** zeigt das nach 3 Monaten erzielte Ergebnis. Ohne die zusätzlichen Außenlacklagen kam es zur Ausbildung von Nickel- (**Abb. 47/1+2**) und Kupfersalzabscheidungen (**Abb. 47/5 + 6**). Die dünne NTCm-G30 führte zu einer drastischen Verringerung der Metallsalzausscheidungen.

**Tabelle 7** Testplatten, leitfähige Schichten auf Standardgrundierung auf Polycarbonatplatten, siehe auch **Abb.47**

Plattennr.	Innenlack	Zwischen/Außenlack	Außenlack	Bemerkung
1 + 2	12 x Nickel-Acrylat 44	9 x NTCm-G20		Ausbildung von Nickel-salzabscheidungen
3 + 4	12 x Nickel-Acrylat 44	9 x NTCm-G20	2 x NTCm-G30	Nur an kleinen Stellen vereinzelt Nickelsalzbildung
5 + 6	10 x Kupfer-Acrylat 56	9 x NTCm-G20		Ausbildung von Kupfersalzabscheidungen
7 + 8	12 x Kupfer-Acrylat 56	9 x NTCm-G20	2 x NTCm-G30	Nur in den Randzonen bei 7 vereinzelt kleiner Kupfersalzabscheidungen

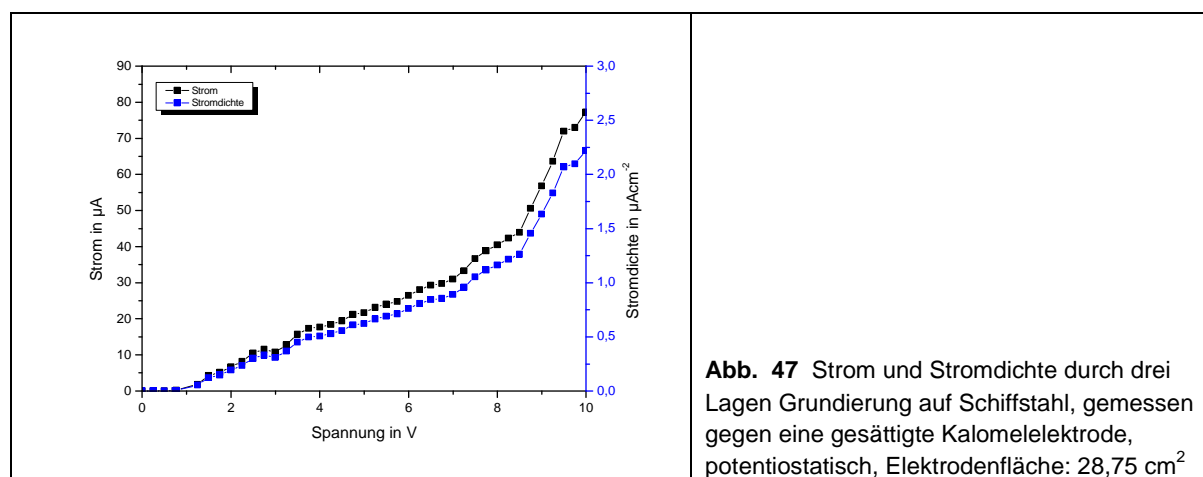


## 6. Entwicklung von optimierten elektrisch leitfähigen Lackschichtsystemen (AP6)

### 6.1. Grundierung und Isolierlack

Um das elektrochemische Antifoulingssystem auf Schiffsrümpfen aus Stahl und Aluminium anwenden zu können, war es erforderlich eine geeignete Korrosionsbeschichtung zu finden, die gleichzeitig als Grundierung und Bindungsschicht für die nachfolgenden Lackschichten geeignet war.

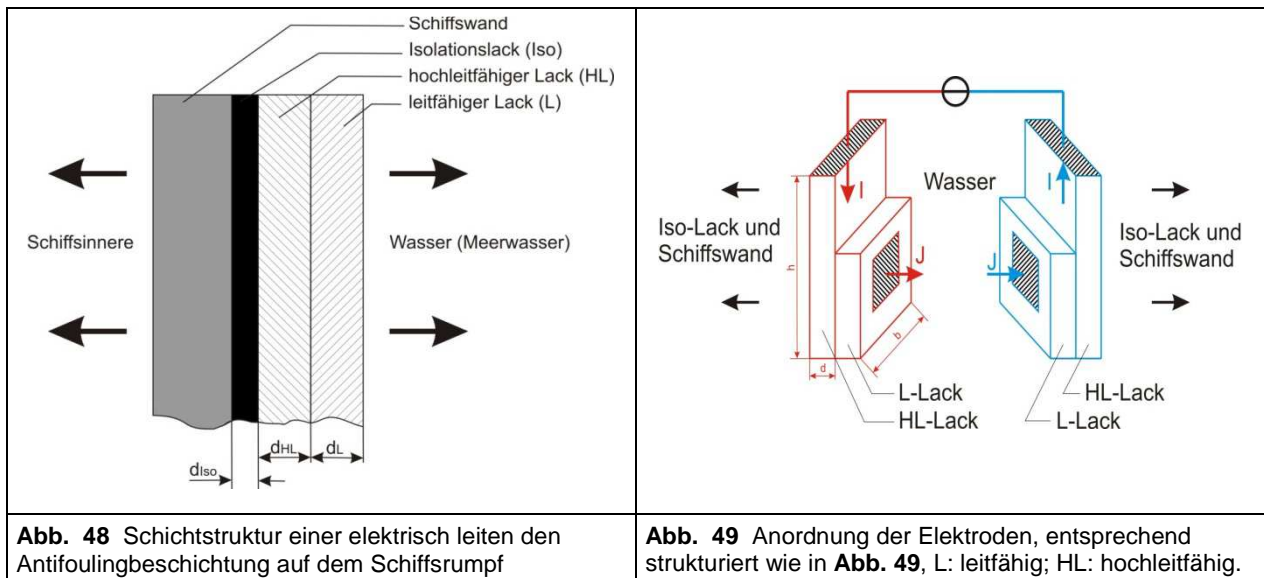
Zunächst wurde mehrere Lagen *Grundierung* (Hempel light speed) auf Schiffsstahlproben aufgetragen und der bei verschiedenen Spannungen, gemessen gegen eine gesättigte Kalomelektrode, fließende Durchtrittsstrom bestimmt. Die **Abb. 48** zeigt die Auftragung des gegen eine SCE-Referenzelektrode gemessenen Leckstroms in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in künstlichem Seewasser, entsprechend Ostseewasser. Der extrem kleine Leckstrom nimmt mit der Dicke der Grundierungsschicht entsprechend ab. Eine 6 – 9 lagige Beschichtung mit der oben genannten *Grundierung* konnte die Seewasserkorrosion von V2A-Stahl praktisch vollständig ausschalten.



**Abb. 47** Strom und Stromdichte durch drei Lagen Grundierung auf Schiffstahl, gemessen gegen eine gesättigte Kalomelektrode, potentiostatisch, Elektrodenfläche: 28,75 cm<sup>2</sup>

### 6.2. Lackschichtsysteme mit homogener Stromdichteverteilung

Ein wesentliches technisches Problem elektrochemischer Antifoulingssysteme ist die zugängliche aktive Fläche. Bisher bekannte Systeme arbeiteten entweder mit leitfähigen Platten sehr begrenzter Flächenausdehnung oder mit unter den Elektrodenoberflächen liegenden hochleitfähigen Schichten aus Graphitfolien [1] (bioplan) oder Kohlenfasern [7] (Staerzl, Brunswick). Über die Aufstellung eines Ersatzschaltbildes für die Kopplung zweier großflächiger Elektroden und die entsprechende, einfache Modellierung der Stromdichteverteilung in einer Dimension wurden Abschätzungen über das Verhältnis der spezifischen Widerstände zwischen der Stromverteilungsschicht und der elektrochemisch arbeitenden äußeren Lackschicht durchgeführt.



Die Spannungsquelle wird mit den hochleitfähigen HL Lacken verbunden. Durch den HL Lack breitet sich der Strom in Richtung Kiel aus. Das sich ergebende Volumenwiderstandssegment  $R_{HL}$  errechnet sich aus seinem spezifischen Widerstand ( $\rho_{HL}$ ), der Länge  $h$  des Widerstands, welche der Eintauchtiefe des Schiffsrumpfes entspricht, und der senkrecht durchflossenen Querschnittsfläche  $A$  mittels Gl. (17). Die Querschnittsfläche  $A$  ergibt sich aus der Schichtdicke  $d$  und der -breite  $b$  des betreffenden Lack-Elektroden-Segmentes.

$$R_{HL} = \rho_{HL} \cdot \frac{h}{A} = \rho_{HL} \cdot \frac{h}{b \cdot d} \quad (17)$$

$\rho_{HL}$  ist der spezifische Widerstand des Lackes. Wird die Gesamtlänge des Widerstands als Reihenschaltung vieler dieser Volumenwiderstandssegmente nach Gl. (17) betrachtet, können sie zu einem Gesamtwiderstand summiert werden. Im Idealfall sind diese Einzelwiderstände sehr klein, damit über ihre Gesamtlänge nur ein geringer Spannungsabfall verursacht wird. Folglich würde durch jeden Einzelwiderstand der gleiche Strom fließen. Dies hätte zur Folge, dass die Stromdichteverteilung über die gesamte Länge, also von der Wasserlinie bis zum Kiel, homogen ist. Dies kann aber den Tiefgang eines Schiffes von bis zu 20 m nicht realisiert werden, da der spezifische elektrische Widerstand leitfähiger Lacke nicht beliebig absenkbar ist und die Schichtdicke auf wenige 100  $\mu\text{m}$  begrenzt ist.

Der äußere Lack steht in unmittelbarem Kontakt zum Meerwasser. An ihm laufen die elektrochemischen Reaktionen ab. Teilt man die Gesamtlänge seiner einzelnen Widerstandssegmente wie zuvor beim hochleitfähigen Lack in Einzelwiderstände, ergibt sich zur Berechnung dieser Einzelwiderstände Gl. (18). Ziel ist es, die Stromdichte  $J$  an der Oberfläche des leitfähigen Lackes über den gesamten Schiffsrumpf gleichmäßig zu verteilen. Es wird daher eine minimale Stromdichte von 0,04 bis 0,2  $\text{mA}/\text{cm}^2$  gefordert, um eine ausreichend gute chemische Reaktion zu gewährleisten.

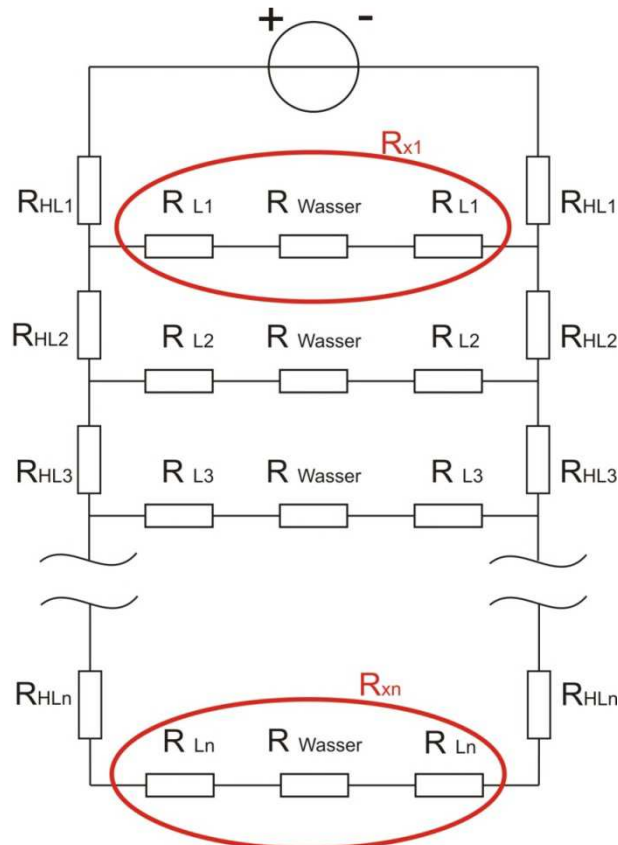
$$R_L = \rho_L \cdot \frac{d}{b \cdot h} \quad (18)$$



Gl. (18), in der die Parameter für den Lack L in Analogie zu Gl. (17) bezeichnet wurden, weicht von Gl. (17) ab. Dieser Unterschied der Einzelwiderstandsberechnung liegt an der aus den **Abb. 49** und **50** hervorgehenden, unterschiedlichen Durchflussrichtung in den Widerständen. Während im hochleitfähigen Lack HL der Strom senkrecht in Richtung Kiel geleitet wird, tritt ein horizontaler Strom durch den Lack L in Richtung Wasser aus. Beide Einzelwiderstände ( $R_{HL}$  und  $R_L$ ) sind demnach über die gesamte Länge zueinander parallel geschaltet. Das Wasser zwischen beiden Platten schließt den Stromkreis. Das sich ergebene Netzwerk ist in **Abb. 51** dargestellt. Die einzelnen Parallelzweige des Netzwerkes bestehen aus der Reihenschaltung von  $2 \cdot R_L + R_{\text{Wasser}}$ . Der Wasserwiderstand wird analog zu den Gln. (18) berechnet. Der Plattenabstand ist  $x$ , der durchflossene Wasserquerschnitt  $A$  entspricht dem von  $R_L$ . Weitere Widerstände, wie beispielsweise diverse Übergangs- und Kontaktwiderstände oder Widerstände, welche bei der eigentlichen chemischen Reaktion (elektrochemische Überspannungen) entstehen, werden in Reihe zu  $R_L$  geschaltet und als  $R_{\text{Wasser}}$  betrachtet. Da sich der Gesamtwiderstand einer Reihenschaltung aus der Summe der Einzelwiderstände ergibt, wird dieser im Weiteren mit  $R_x$  bezeichnet. Da jedoch im Vergleich zu  $R_L$  alle weiteren Widerstände im Parallelzweig verschwindend gering sind, kann angenommen werden, dass sich  $R_x$  in etwa aus der Summe von zwei  $R_L$  ergibt. Es wird eine Spannungsquelle gemäß **Abb. 51** an einer Seite des Schiffes angelegt. Der Strom fließt durch den hochleitfähigen Lack hinab bis zum Kiel, dieser bildet eine Isolationsbarriere. Zeitgleich breitet er sich über die parallelen Widerstände des leitfähigen Lackes durch das Wasser bis zur gegenüberliegenden Platte aus und fließt anschließend über den hochleitfähigen Lack zurück zur Spannungsquelle. In der Realität ist das dabei entstehende Feld inhomogen. Hier wird jedoch der vereinfachte Fall parallel gegenüberliegender angeordneter Platten angenommen. Der spezifische elektrische Widerstand von Meerwasser wurde mit  $\rho = 20 \Omega \text{ cm}$  [8] angenommen. Der Plattenabstand wurde mit einem Meter angenommen.

Um den Gesamtwiderstand des Netzwerkes zu errechnen, wird das Prinzip des belasteten Spannungsteilers angewendet. Der Widerstandszweig ( $R_{\text{Ges1}}$ ) direkt am Kiel des Schiffes ergibt sich aus Gleichung (19).

$$R_{\text{ges1}} = 2 \cdot R_{HLn} + R_{Xn} \quad (19)$$



**Abb. 50** Vereinfachtes Ersatzschaltbild für die Zusammenschaltung von zwei parallelen Zweischichtlackelektroden.

Dieser Widerstand wird anschließend parallel zu  $R_{x_{n-1}}$  geschaltet, der bei der Berechnung mit  $R_{Ges2}$  bezeichnet wird. Der entstandene Widerstand ist wiederum in Reihe zu zwei  $R_{HL_{n-1}}$  geschaltet. Es ergibt sich  $R_{Ges,2^*}$  nach Gl. (20).  $R_{ges, x}$  ( $x = 1; 2; 3; \dots; n$ ) bezeichnet den jeweiligen Gesamtwiderstand der Parallelschaltung,  $R_{ges,x^*}$  hingegen den danach folgend in Reihe zusammengefassten Gesamtwiderstand.

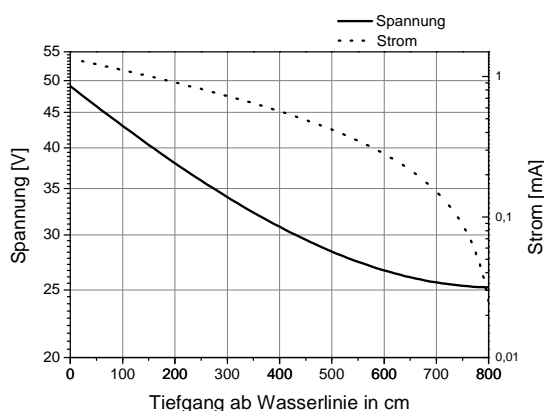
$$R_{Ges2^*} = \left( (2 \cdot R_{HLn} + R_{xn}) \parallel R_{xn-1} \right) + 2 \cdot R_{HL_{n-1}} \quad (20)$$

$R_{Ges2^*}$  ist parallel zu  $R_{x_{n-2}}$  geschaltet. So wird für das gesamte Netzwerk der sich letztlich ergebende Widerstand  $R_{Ges,n^*}$  errechnet. Wie häufig sich die Rechenschritte wiederholen hängt von der Höhe des Schiffsrumpfes und der Länge der einzelnen über die Gleichungen 4 und 5 berechneten Einzelwiderständen ab. Aus dem Ohmschen Gesetz ergibt sich der Gesamtstrom  $I_{ges}$  aus der angelegten Spannung  $U_{Ges}$  und dem errechnetem Gesamtwiderstand  $R_{ges,n^*}$ . Der Gesamtstrom und die Einzelwiderstände im Netzwerk bilden nun die Berechnungsgrundlage für den Stromteiler. So kann in jedem Widerstandszweig des hochleitfähigen Lackes die Stromstärke und damit die örtliche Stromdichte errechnet werden. Abschließend werden die über die Einzelwiderstände ( $R_{HL}$ ) abfallenden Spannungen berechnet. Die Stromdichte  $J$  [ $A/cm^2$ ] berechnet sich aus dem Verhältnis des Elektrolysestroms und der senkrecht durchflossene Querschnittsfläche  $A_L$  der Lackschicht  $L$  ( $A_L = l \cdot b$ ) nach Gl. (21)

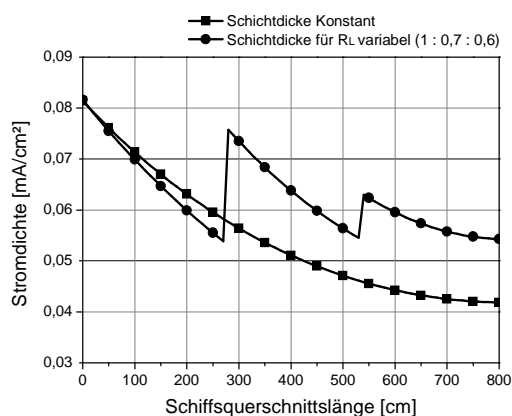


$$J = \frac{I}{A_L} = \frac{I}{l \cdot b} \quad (21)$$

Die Abhängigkeiten der Stromdichte und von der Längskoordinate (**Abb. 52** und **53**) wurden für eine von außen angelegte Spannung  $U = 50 \text{ V}$ , eine Lacksegmentbreite  $b = 0,3 \text{ m}$ , eine Tiefenabschnittslänge  $l = 0,1 \text{ m}$ , einem Gesamttiefgang unter der Wasserlinie  $L = 8 \text{ m}$ , einer Schichtdicke des hochleitfähigen Lackes  $d_{\text{RHL}} = 400 \text{ }\mu\text{m}$ , dessen spezifischem Widerstand  $\rho_{\text{HL}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ }\Omega\text{cm}$  sowie der Schichtdicke des Außenlackes  $d_{\text{RL}} = 300 \text{ }\mu\text{m}$  und dessen spezifischen Widerstand  $\rho_{\text{L}} = 10^7 \text{ }\Omega\text{cm}$  unter Anwendung der Kirchhoffschen Gesetze des Spannungsteilers und des Stromteilers errechnet und dargestellt. Für den elektrischen Widerstandes des Meerwassers, der Übergangs- / Kontaktwiderstände und der Überspannungen  $10 \text{ }\Omega$  angenommen. Der Begriff „Schiffsquerschnittslänge“ bezeichnet die kürzeste Strecke, welche der Strom vom Meeresspiegel des Steuerbords über das Kiel bis hin zum Meeresspiegel des Backbords zurücklegt. Beim Fall der einseitigen Spannungsversorgung muss somit lediglich die halbe Schiffsquerschnittslänge vom Strom durchflossen werden. Unter Annahme der Ausgangsparameter und einer Mindeststromdichte  $0,05 \text{ mAcm}^{-2}$  erreicht man entsprechend **Abb. 52** bis zu einem Tiefgang von 5 bis 5,5 m einen ausreichenden Antifoulingeffekt. Entsprechend **Abb. 53** kann man durch eine stufenweise Verringerung der Schichtdicke des Außenlackes von 1 auf 0,7 und dann auf 0,5 größere Tiefgänge als bei konstanter Schichtdicke 1 erreichen. **Abb. 54** zeigt das Ergebnis der für die im Projekt untersuchten Dreischichtlacksysteme durchgeführten Berechnungen, die den Weg zu deren elektrotechnischen Optimierung aufzeigten. So wurde bei einem relativ hochohmigen Außenlack NTCm-G20 ( $\kappa = 0,005 \text{ Scm}^{-1}$ ) klar, dass bei großen Tiefgängen  $> 5 \text{ m}$  entsprechend dem Abstand von der Wasserlinie bis zum unteren Ende der stromdurchflossenen Schicht und einer Schichtdicke von um die  $100 \text{ }\mu\text{m}$  des Innenlackes in diesem spezifische Leitfähigkeiten  $> 500 \text{ Scm}^{-1}$  notwendig werden, um

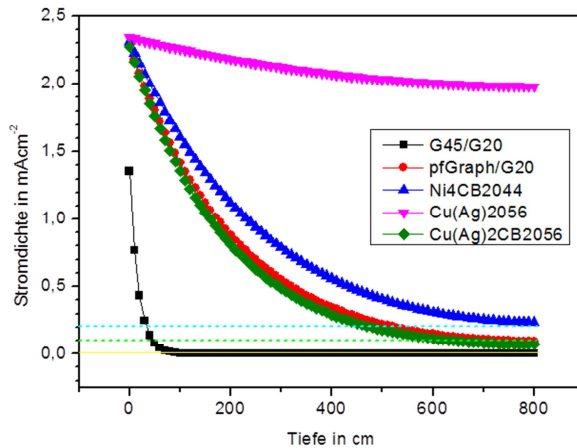


**Abb. 51** Spannungsabfall über Schiffsquerschnittslänge



**Abb. 52** Stromdichteverteilung über Schiffsquerschnittslänge



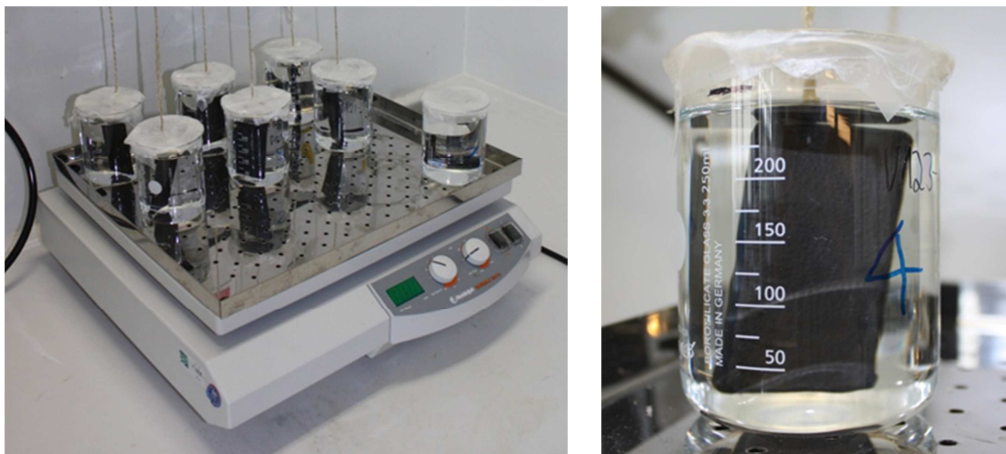


**Abb. 54** Stromdichteverteilung in einem 3-Schichtlacksystem mit einer 300  $\mu\text{m}$  dicken Außenschicht NTCm-G20 und verschiedenen nach innen angeordneten hochleitfähigen Lacken.

bei Tiefgängen  $> 3$  m akzeptable Stromdichteverteilungen oberhalb des kritischen Wertes von  $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$  zu erreichen. Für Tiefgänge um 8,00 m werden spezifische Leitfähigkeiten des Innenlackes  $> 2000 \text{ Scm}^{-1}$  notwendig.

### 6.3 Auslaugungstests zur Bestimmung der Abgabe von Kupfer- und Nickelionen [9]

*Versuchsaufbau und -durchführung:* Auslaugungstests wurden stromlos und stromdurchflossen durchgeführt, um die Abgabe toxischer Metall-Ionen aus verschiedenen Lacksystemen experimentell zu simulieren und quantitativ zu messen. In beiden Fällen wurden die Auslauglösungen geschüttelt und durch eine Folie von der Laborumgebung abgeschirmt. Beim passiven Auslaugtest wurden die Testlackproben in mit künstlichem Meerwasser gefüllten 250 mL Bechergläsern gehängt und auf einem rotierenden Plattformschütter (Unimax 2010, Heidolph, Schwabach) kontinuierlich bewegt, um die Meeresströmung zu simulieren (**Abb. 55**).



**Abb. 55:** links: Übersicht passiver Auslaugungstest, rechts: Probe im Detail.

Die elektrochemischen Auslaugtests wurden in der für den elektrochemischen Langzeitstabilitätstest verwendeten Anordnung durchgeführt. Die Reaktionsräume sämtlicher



Proben sind vollständig verschlossen worden, so dass eine Kontamination durch Umgebungsstaub ausgeschlossen werden konnte. In regelmäßigen Zeitabschnitten sind Proben entnommen wurden und bezüglich ihres Gehaltes an Kupfer bzw. Nickel untersucht worden. Die Probenlösungen der passiven Tests wurden mit einem ICP-MS-Gerät (Element XR, Thermo Fisher Scientific GmbH, Bremen) vermessen. Dies ist ein hochauflösendes doppelt fokussierendes Sektorfeld-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma. Der Metallgehalt der Lösungen des elektrochemischen Auslaugungstests wurde mit einem einer ICP-OES (iCAP6500, Thermo Fisher Scientific GmbH, Bremen) ermittelt. Der Detektor, ein CID89-Chip, des optischen Emissionsspektrometers misst bei - 45°C und in einem Wellenlängenbereich von 166-847 nm. Zudem wurden zu jeder Messung die Blindwerte bestimmt. Die Lacke Iso/-Kupfer-Acrylat 56-CB2/-NTC-G20, Iso/Kupfer-Acrylat-CB2/-NTC-G20/-NTC-G30, Iso/-Nickel-Acrylat-CB2/-NTC-G20 und Iso/-Nickel-Acrylat-CB2/-NTC-G20/-NTC-G30 wurden auf einem Polycarbonatsubstrat getestet. NTC-G20 und NTC-G20/-NTC-G30 wurden für den stromlosen Auslaugungstest direkt auf einem Kupferprobenträger abgeschieden. Bei allen Lackproben wurde eine Lackaustauschfläche von 30 x 50 mm<sup>2</sup> eingestellt. Die Lacke Iso/-Kupfer-Acrylat-CB2/-HE-G30 und Iso/-Kupfer-Acrylat-56-CB2/-NB-G40 wurden auf Polycarbonat-Probenträgern in analoger Weise abgeschieden.

Der elektrochemische Auslaugtest wurde bei einer Stromdichte von  $j = 0,2 \text{ mAcm}^{-2}$  mit der gleichen Lackflächen von 15 cm<sup>2</sup> an den Lacken Iso/-Kupfer-Acrylat-CB2/NTC-G20, Iso/-Kupfer-Acrylat-CB2/HE-G30 und Iso/-Kupfer-Acrylat-CB2/NB-G40 durchgeführt.

### Ergebnisse:

#### Passiver Auslaugung-Test:

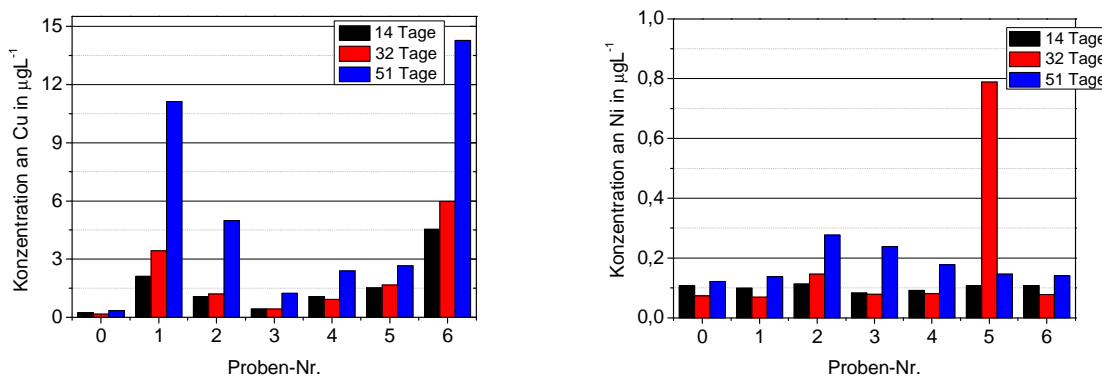
Zu Beginn wurden die passiven Auslaugung-Tests durchgeführt und die Testlösungen mittels ICP-MS vermessen. **Tabelle 9** fasst die getesteten Lackproben zusammen.

**Tabelle 9:** Getestete Proben des passiven Auslaugung-Tests.

Proben-Nr.	hochleitfähige innere Komponente	Außenlack
0	Blindwert	
1	Kupfer-Acrylat-CB2	NTC-G20
2	Kupfer-Acrylat-CB2	NTC-G20/-NTC-G30
3	Nickel-Acrylat-CB2	NTC-G20
4	Nickel-Acrylat-CB2	NTC-G20/-NTC-G30
5	Kupfersubstrat	NTC-G20
6	Kupfersubstrat	NTC-G20/-NTC-G30



Die Ergebnisse hinsichtlich der Kupfer und Nickelabgabe der getesteten hochleitfähigen Innenlacke sind in Abbildung 56 dargestellt. Für die ICP-MS-Messungen sind jeweils 5 mL Testlösung entnommen wurden über den Zeitraum von bis zu 19 Tagen zwischen den Messungen sind durchschnittlich 15 mL der Lösungen verdampft. Der Differenzbetrag der Testlösungen wurde nach jeder Messung mit künstlichem Meerwasser wieder aufgefüllt. In **Abbildung 56** links ist deutlich zu erkennen, dass zu Beginn eine schwache Kupferabgabe gegenüber dem Blindwert auftritt, die über den Zeitraum der ersten zwei Messungen relativ stabil bleibt bzw. bei Probe 1 und 6 leicht ansteigt. Erst nach der dritten Messung ist eine deutliche Abgabe von Kupfer Probe 1, 2 und 6 zu erkennen. Aber ist auch bei den Proben 3 und 4, die Nickel als Leitmaterial enthalten, eine geringe Abgabe an Kupfer aufgewiesen. Ein analoges Ergebnis liefert der in **Abbildung 56** rechts dargestellte Auslaugung-Test für Nickel. Außer bei Probe 5 nach 32 Tagen gibt es einen Ausreißer, der auf einen Messfehler innerhalb des Messgeräts zurückzuführen ist.



**Abbildung 56:** Passiver Auslaugung-Test der Sol-Gel-Außenlacke, links: Kupferfreisetzung, rechts: Nickelfreisetzung, 0: Blindwert, 1: NTC-G20 auf Kupfer-Acrylat-CB2, 2: NTC-G20/-NTC-G30 auf Kupfer-Acrylat-CB2, 3: NTC-G20 auf Nickel-Acrylat-CB2, 4: NTC-G20/-NTC-G30 auf Nickel-Acrylat-CB2, 5: NTC-G20 auf Kupfersubstrat, 6: NTC-G20/-NTC-G30 auf Kupfersubstrat.

Unter Einbeziehung der aufgefüllten Differenzbeträge über die drei Messungen sind am Ende des Tests durchschnittliche Freisetzungen an Kupfer – und Nickelionen pro cm<sup>2</sup> pro Tag berechnet worden (Tabelle 11). Die Probe 1 mit 14,54 ngL<sup>-1</sup> und die Probe 6 mit 18,66 ngL<sup>-1</sup> haben im Durchschnitt das meiste Kupfer abgegeben. Selbst bei den Proben 3 und 4, die kein Kupfer als enthalten zeigen eine erhöhte Kupferkonzentration von 1,62 ngL<sup>-1</sup> bzw. 3,14 ngL<sup>-1</sup>. Erstaunlicherweise besitzen die Proben 2 mit 0,36 ngL<sup>-1</sup> und Probe 3 mit 0,31 ngL<sup>-1</sup> die höchsten ermittelten Werte der Nickelfreisetzung, obwohl Probe 2 mit Kupfer-Acrylat-CB2 beschichtet ist. Die gemessenen Werte der Kupfer- und Nickelionen können auch Messfehler oder zufällige Verunreinigungen sein, was die Nickeluntersuchung von Probe 2 oder der Ausreißer der zweiten Messung nach 32 Tagen der Probe 5 veranschaulicht. Da die



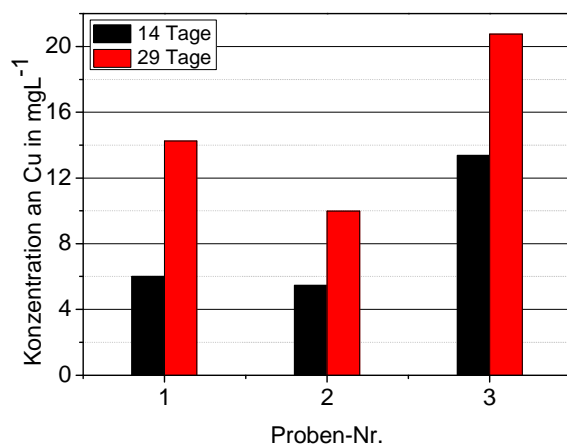
Metallionenabgabe unabhängig vom Außenlack und vom leitfähigen Innenmaterial ist, kann ein weiterer Grund für die willkürliche Abgabe auch eine unzureichende Isolierung mit DELO-PUR sein. Sodass die Metallionen an den Rändern und Kanten durchdiffundieren. Da diese auch am anfälligsten gegen Korrosion sind. Trotz der Kupfer- und Nickelfreisetzung im passiven Auslaugung-Test sind die ermittelten Werte so gering, dass sie hinsichtlich der Toxikologie vernachlässigt werden können.

**Tabelle 10:** Durchschnittliche Metallabgabe im passiven Auslaugung-Test der NTC-Außenlacke.

Proben-Nr.	Lack	Durchschnittliche Kupferabgabe pro cm <sup>2</sup> pro Tag in ngL <sup>-1</sup>	Durchschnittliche Nickelabgabe pro cm <sup>2</sup> pro Tag in ngL <sup>-1</sup>
0	Blindwert	0,46	0,16
1	NTC-G20 auf Kupfer-Acrylat-CB2	14,54	0,18
2	NTC-G20/-NTC-G30 auf Kupfer-Acrylat-CB2	6,52	0,36
3	NTC-G20 auf Nickel-Acrylat-CB2	1,62	0,31
4	NTC-G20/-NTC-G30 auf Nickel-Acrylat-CB2	3,14	0,23
5	NTC-G20 auf Kupfersubstrat	3,48	0,19
6	NTC-G20/-NTC-G30 auf Kupfersubstrat	18,66	0,18

### Elektrochemischer Auslaugung-Test:

Der elektrochemische Auslaugungstest beschränkte sich auf das Zweischichtlacksystem Kupfer-Acrylat-CB2/NTC G20. Die ICP-OES Analysen zeigten eine erhebliche Freisetzung von Kupferpartikeln. **Abb. 57** zeigt das Ergebnis eines Tests im Vergleich zu zwei anderen



**Abbildung 57:** Elektrochemischer Auslaugung-Test, 1: NTC-G20 auf Kupfer-Acrylat-CB2, 2: HE-G30 auf Kupfer-Acrylat-CB2, 3: NB-G40 auf Kupfer-Acrylat-CB2, Elektrolytvolumen V = 750 mL (künstliches Ostseewasser).



Referenzlack-Schichtsystemen, die mit einem Epoxid-(HE)- bzw. einem Polyurethan-(NB)-Graphit-Außenlack nicht in diesem Projekt hergestellt wurden. Für die ICP-OES-Messung wurden je Probe 20 mL aus dem Elektrolytreservoir entnommen und anschließend mit künstlichem Meerwasser wieder aufgefüllt. Der Blindwert dieser Messung lag bei  $17 \text{ ngL}^{-1}$ , entsprechend  $13,6 \text{ ng}$  Kupfer. Die durchschnittliche Kupferabgabe des NTC-G20/Kupfer-Acrylat-CB2-Lacksysteme pro  $\text{cm}^2$  über 29 Tage lag bei  $30 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$  entsprechend  $24 \text{ ng}$  oder  $8,3 \text{ } \mu\text{g}/(\text{Tagm}^2)$ .

Ein mittleres Schiff mit  $2000 \text{ m}^2$  Rumpffläche und einer täglichen Elektrolysezeit von 8 Stunden würde im Jahr  $73 \text{ kg}$  Kupfer abgeben, was im Seebetrieb, auch hochgerechnet auf  $10000$  Schiffe entsprechend  $730 \text{ t}$  verteilt auf die Weltmeere  $1,338 \cdot 10^{12} \text{ km}^3$  kein Problem sein kann. Dennoch ist es bei Betrachtung von Hafenbecken sinnvoll, die Kupferfreisetzung durch die Entwicklung wasserimpermeabler Außenlacke zu verringern und hinsichtlich der elektrochemischen Stabilität und Dichtigkeit zu optimieren

## 7. Testung von elektrochemischen Antifoulingsschichten auf dem Meerwasserteststand Kühlungsborn (AP6 und AP7) [mit UFZ]

### 7.1. Testschwerter und ihre Herstellung

Aus seewasserbeständigem Stahl (1.4301; X5CrBi18-10) mit einer Dicke von  $3 \text{ mm}$ , einer Breite von  $25 \text{ cm}$  und einer Länge von  $65 \text{ cm}$  wurden die Testschwerter (TSW) hergestellt. Alle TSWs wurden mit der *Grundierung* beschichtet, die in 6 Lagen aufgerollt wurde. Dann wurde einseitig mit einem elektrisch leitenden Lacksystem überschichtet. Die Eintauchtiefe betrug etwa  $(50 \pm 5) \text{ cm}$ , so dass von einer mittleren Fläche von  $125 \text{ cm}^2$  ausgegangen werden kann.

**Tabelle 11** fasst alle TSWs, einschließlich der Referenzschwerter, einschließlich der Art ihrer Beschichtungen und ihrer Anwendungszeit zusammen. Es wurden  $68$  TSWs hergestellt und getestet. Die Auswertung erfolgte für jedes Versuchsjahr und übergreifend.



**Tabelle 11** TSW Versuchsschwerter, NTCm = EtSil-110-marine, G – Graphit, G45 entspricht 45 m/m% Graphit, CNT2 entspricht 2 m/m% Kohlenstoffnanoröhrchen (iolitec 0005), SM Speedmixer, UD Ultraschalldispersator, PU-G – Industrievergleichslack, grün -Referenzschwerter.

TSW, Nr.	Innere Stromverteilungsschicht	Äußere Antifoulingsschicht	Einsatzbeginn	1. Auswg.	2. Auswg.	3. Ausw.	4.	Einsatzende 1	Einsatzende 2	
<b>2010</b>										
0 + 0 bp	Perforierte Graphitfolie	Bioplan optimiert	28.06.	25.08.				25.08.		
1* + 2*	NTCm-G45-CNT2(SM)	NTCm-G30 (SM)	28.06.	25.08				25.08		
3* + 4*	NTCm-G45-CNT2(UD)	NTCm-G30 (SM)	28.06.	25.08.	14.09.	26.09.	05.10.	30.11.		
5* + 6*	NTCm-G45 (UD)	NTCm-G30 (SM)	28.06.	25.08.	14.09.	26.09.	0	0		
7* + 8*	NTCm-G45 (SM)	PU-G(SM)	25.08.		14.09.	26.09.	05.10.	30.11.		
9* + 10*	NTCm-G45-CNT2(SM)	PU-G(SM)	25.08.		14.09.	26.09.	05.10.	30.11.		
11*	NTCm-G30(SM)		13.07.		14.09.	26.09.	05.10.	30.11.		
12*	PU-G		13.07.		14.09.	26.09.	05.10.	30.11.		
<b>2011</b>										
1 + 2	NTCm-G45(14x)	NTCm-G10	20.05.	12.07.	08.08			08.08.		
3 + 4	NTCm-G45(10x)	NTCm-G20	20.05.	12.07.	08.08			8		
5 + 6	NTCm-G45(10x)	NTCm-G20	20.05.	12.07.				12.07.		
7 + 8	NTCm-G45(14x)	NTCm-G30	20.05.	12.07.	08.08			08.08		
9 + 10	NTCm-G45(14x)	NTCm-CNT2	20.05.		08.08			08.08		
11+12	NTCm-G45(14x)	NTCm-G22,5	08.08			22.08		22.08.		
13+14	NTCm-G45(10x)	NTCm-G25	08.08			22.08		22.08.		
15+16	NTCm-G45(10x)	NTCm-G27,5	08.08			22.08		05.10.		
17+18	RTU+CB2	NTCm-G30	08.08.			22.08		22.11.		
19+20	NTCm-G27,5(x7)		22.08.				12.09.	22.11.		
21+22	RTU+CB2(x6)	NTCm-G27,5(x7)	22.08.				12.09.	22.11.		
23+24	S31.3(6x)+CB2	NTCm-G27,5(x7)	22.08.				12.09.	22.11.	03.04. - 02.07.12	
25+26	Ch2002	NTCm-G27,5+G22,5	05.10.					22.11.		
27+28	Ch44+CB2(x12)	NTCm-G27,5(x7)	22.08.				12.09.	05.10		
29+30	Ch56+CB2(x7)	NTCm-G27,5(x7)	22.08.				12.09.	22.11.		
31+32	Ch56+CB2(x9)	NTCm-G22,5(x9)	05.10.					22.11.	03.04. - 02.07.12	
<b>2012</b>										
33+34	Ch56+CB2(x10)	NTCm-G20+G30	03.04.	21.06.	02.07.			02.07.		
35+36	Ch56+CB2(x10)	HTX-G15+NTCG30	03.04.	21.06.	02.07.			02.07.		
37+38	Ch44+CB2(x10)	NTCm-G20+G30	03.04.	21.06.	02.07.			11.10		
39+40	S31.3+CB2	NTCm-G20+G30	03.04.	21.06.	02.07			02.07.		
41+42	S31.3+CB2	HTX-G15	03.04.	21.06.	02.07.			02.07.		
43	S31.3+CB2	HTX-G15	03.04.	21.06.	02.07.			11.10		
44	NTCm-G30		03.04.	21.06.	02.07.			11.10		
45+46	Ch44+CB2	NTCm-G22,5-HTX-G15	02.07.					11.10.		
47+48	Ch44+CB2	NTCm-G22,5(x9)	02.07.					11.10.		
49+50	Ch56+CB2	NTC-G22,5-HTX-G15	02.07.					09.07.		
51+52	Ch56+CB2	NTCm-G22,5(x9)	09.07.					11.10		
<b>2013</b>										
53+54	Ch56+CB2	NTCm-G17,5(x9)	18.04.							
55	Ch56+CB2	NTCm-G20(x9)	18.04.	läuft weiter						
56	Ch56+CB2	NTCm-G20+G30	18.04.							
61		NTC-G20	18.04.							
62		NB-G40								

\*Polymerer Vergleichslack

## 7.2. Testläufe und ihre Auswertung

**Versuchsreihen in 2010:** In einer ersten Versuchsreihe wurden die höher leitfähigen Lacke NTCm-G45-CNT2 mit 45 m/m% Graphitflakes und 2 m/m% MWCNT (Spezifische Leitfähigkeit  $\kappa = 0,7$  bis  $3 \text{ Scm}^{-1}$ ) und NTCm-G45 ohne MWCNT ( $\kappa = 0,4 - 0,6 \text{ Scm}^{-1}$ ) als Stromverteilungsschicht aufgetragen und mit dem deutlich weniger leitfähigen Lack NTCm-G30 ( $0,1$  bis  $0,2 \text{ Scm}^{-1}$ ) bzw. dem Industrievergleichslack PU-G ( $0,04$  bis  $0,07 \text{ Scm}^{-1}$ ) überschichtet. Als Referenzsystem diente eine überschichtete Graphitfolie (ÜGF).



**Abb. 58** gibt einen Ergebnisüberblick. Die Referenzplatten 11\* (NTCm-G30) und 12\* (PUG) sowie das System BP (beide Platten mit ÜGF) sind nach 2 Monaten komplett zugewachsen. Die Platte 1\* bleibt in etwa bewuchsfrei und demonstriert die Funktionsfähigkeit des elektrochemischen Antifouling. Die Stromdichteverteilung verschlechtert sich in der Reihenfolge 1\*, 3\* und 5\*, was durch jene der Reihenfolge 2\*, 4\* und 6\* untermauert wird und in dem kleiner werdenden Verhältnis  $K = \kappa_{\text{innen}}/\kappa_{\text{außen}}$  der spezifischen Leitfähigkeiten partiell begründet ist. Leider ist in der Nähe der Wasserlinie die Haftung des Außenlackes PU-G auf dem NTCm-G45-CNT2-G30-Lack zu schlecht, so dass es zu Delaminierungen und starken Kalkablagerungen (hohe lokale Stromdichten) kommt. Die Paare BP und 1\*/2\* wurden nach zwei Monaten gegen die TSW-Paare 7\*/8\* und 9\*/10\* ausgetauscht. Die neuen TSWs waren mit dem Industrievergleichslack PU-G überschichtet. Das Ergebnis war ein weiter verbessertes K. Die TSWs 3\*/4\* und 5\*/6\* zeigten nach 5 Monaten eine nur leichte Zunahme des flächenbezogenen Bewuchses. In Bereich der Wasserlinie trat infolge der hier höchsten Stromdichte und des hydrodynamischen Stresses ein zu starker Lackabtrag statt. Der NTCm-G30-Lack(Außenlack) erwies sich als zu weich. Die TSWs 7\*/8\* und 9\*/10\* zeigten mit Ausnahme des TSWs 8\* schon nach drei Monaten einen relativ starken Flächenbewuchs. Der Industrievergleichslack PU-G zeigte eine etwas höhere mechanische Stabilität und einen etwas geringeren Flächenbewuchs. Infolge der ungleichmäßigen Stromdichteverteilung kam es mit der Tiefe zu einer exponentiell abnehmenden Antifoulingwirkung und in Richtung Wasserlinie zu entsprechend erhöhten Stromdichten, mit der Konsequenz einer besonders hohen elektrochemischen Belastung im Bereich der Wasserlinie, was in Kombination mit der hier hohen hydrodynamischen Belastung zu massiven Ausfallerscheinungen führte.



Resümierend ließ sich feststellen, dass die Parameter Stromdichteverteilung und Durchtrittswiderstand normal zur Fläche entscheidend zu verbessern waren, um eine vollständigere und gleichmäßigere Antifoulingwirkung zu erzielen. Da sich der zur Verfügung stehende NTCm-G30-Lack außerdem als mechanisch zu weich erwies, wurde dessen Graphitanteil variiert.

**Versuchsreihen in 2011:** In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Innenlack NTCm-G45 mit NTCm-Außenlacken unterschiedlichen Graphitgehaltes kombiniert. Ziel war es das K-Verhältnis zu variieren, möglichst zu erhöhen und eine höher Seewasserbeständigkeit und mechanische Stabilität des Außenlackes zu erreichen. **Abb. 59** zeigt die Ergebnisse des zweiten, am 20.05.2011 gestarteten Versuchslaufes.





Das Experiment zeigte, dass die Variation des Graphitgehaltes im Außenlack allein keine Verringerung des nach 6 Wochen bestimmten Bedeckungsgrades bewirkt. Das TSW-Paar 5/6 musste Aufgrund der Unterbrechung des Stromflusses und der Zerstörung der Lackschicht in der Wasserlinie ausgewechselt werden. Das Lacksystem NTCm-G45-G30 (TSW 7/8) bestätigte frühere Ergebnisse und zeigte den geringsten Bedeckungsgrad. Ein mit 2 m/m% MWCNTs zubereiteter EtSil-110-marine Lack erwies sich als elektrochemisch derart instabil, dass der Außenlack zusammen mit dem Innenlack bereits nach 6 Wochen versprödete und anfang zu delaminieren. Als Grund wurden die über die CNTs laufenden, sehr hohen lokalen Stromdichten und die dadurch beschleunigte elektrochemische Oxidation identifiziert. Deshalb wurde am 08.08.2011 eine dritte Versuchsreihe gestartet (**Abb. 60**), wobei nun mit dem TSW-Paar 17/18 erstmals ein hochleitfähiger Innenlack: RTU-CB2 beladen mit versilberten Kupferpartikeln im Vergleich zum NTCm-G45-Lack untersucht. Bei letzterem Lacksystem wurde der Graphitgehalt zwischen 20 und 27,5 m/m% variiert.



Start 08.08. Aufnahme am 22.08.2011

**Abb. 60** Biofoulingexperiment an den TSW-Paaren 11/12, 13/14, 15/16 und 17/18, Zusammensetzung und Schichtstruktur siehe **Tab. 11**

Wiederum zeigten die mit weniger Graphit im Außenlack ausgestatteten TSW-Paare 11/12 (22,5 m/m%) und 13/14 (25 m/m%) den größten mechanischen Verschleiß im Bereich der Wasserlinie. Das Verhalten der TSW-Paare 15/16 (27,5 m/m% Graphit) und 17/18 (30 m/m% Graphit auf dem Metallack RTU-CB2, rund  $1000 \text{ S cm}^{-1}$ ) wurden weiter verfolgt. Die damit begonnene Versuchsreihe wurde auf der Grundlage des zweiten Steuergerätes auf 6 TSW-Paare aufgestockt (siehe **Tab. 11**), so dass nun verschiedene hochleitfähige Metall (Cu, versilbertes Cu und Ni)-Lacke als Innenlack in Kombination mit NTCm-Lack der Graphitgehalte 27,5 und 22,5 m/m% Graphit getestet wurden. **Abb. 61** gibt einen Überblick über die Ergebnisse.



Aufnahme 05.10.2011

15: G45/G27,5  
21: RTU-CB2/G27,5  
23: S31.3-CB2/G27,5  
27: Ch44-CB2/G27,5  
29: Ch56-CB2/G27,5

Aufnahme 22.11.2011

17: RTU-CB2/G30  
21: RTU-CB2/G27,5  
25: Ch2002/G27,5  
23: S31.3-CB2/G27,5  
31: Ch56-CB2/G22,5  
29: Ch56-CB2/G27,5

**Abb. 61** 4. Einfache und erweiterte Versuchsreihe, TSW-Paare und Schichtstruktur siehe **Tab. 11**.

Bemerkenswert ist das Verhalten des TSW-Paares 17/18. Das TSW 17 zeigt neben einer gleichmäßigen Stromdichteverteilung auch nach 3,5 Monaten keine wesentlichen Schäden und praktisch keinerlei Bewuchs. Ein zwischenzeitlicher, 17 bis 20 tägiger Stromausfall führte zum Aufwachsen von Algen und Bioschleim, der dann aber wieder verschwand. Es ist also im Prinzip auch möglich, Biofilme in ihrem Anfangsstadium elektrochemisch zu entfernen. Dies trifft



in noch stärkerem Maße auf die TSWs 21 und 23 zu, von denen noch deutlicher ausgeprägte Biofilme elektrochemisch entfernt wurden. Leider delaminierte das TSW 27 infolge zu hoher Wasserpermeabilität des NTCm-G30-Decklackes insbesondere in den Randbereichen, die wahrscheinlich zur Entwicklung von Wasserstoff an freigelegten Nickelpartikeln geführt hatte. Insgesamt ist festzustellen, dass die vorgeschlagenen hochleitfähigen Lacke zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Stromdichte über die gesamte eingetauchte TSW-Fläche führten. **Tabelle 12** gibt einen Überblick über die spezifischen Leitfähigkeiten der inneren Leitlacke.

**Tabelle 12** Spezifische Leitfähigkeiten der inneren Leitlacke

Innerer lack	Spezifische elektrische Leitfähigkeit in $\text{Scm}^{-1}$
G45	0,5
RTU-CB2	1000
S31.3	125
Ch2002	>200*
Ch56-CB2	3030
Ch44-CB2	250

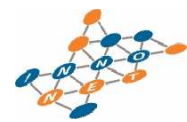
\*Herstellerangaben

Auf der Grundlage dieser Zwischenergebnisse konnte geschlussfolgert werden, dass die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Stromverteilungslackes und in begrenztem Maße dessen Schichtdicke in Kombination mit einer mechanischen Stabilisierung (Erhöhung der Härte) des Außenlackes die Richtung der weiteren Optimierung des elektrochemischen Antifoulingssystems vorgibt.

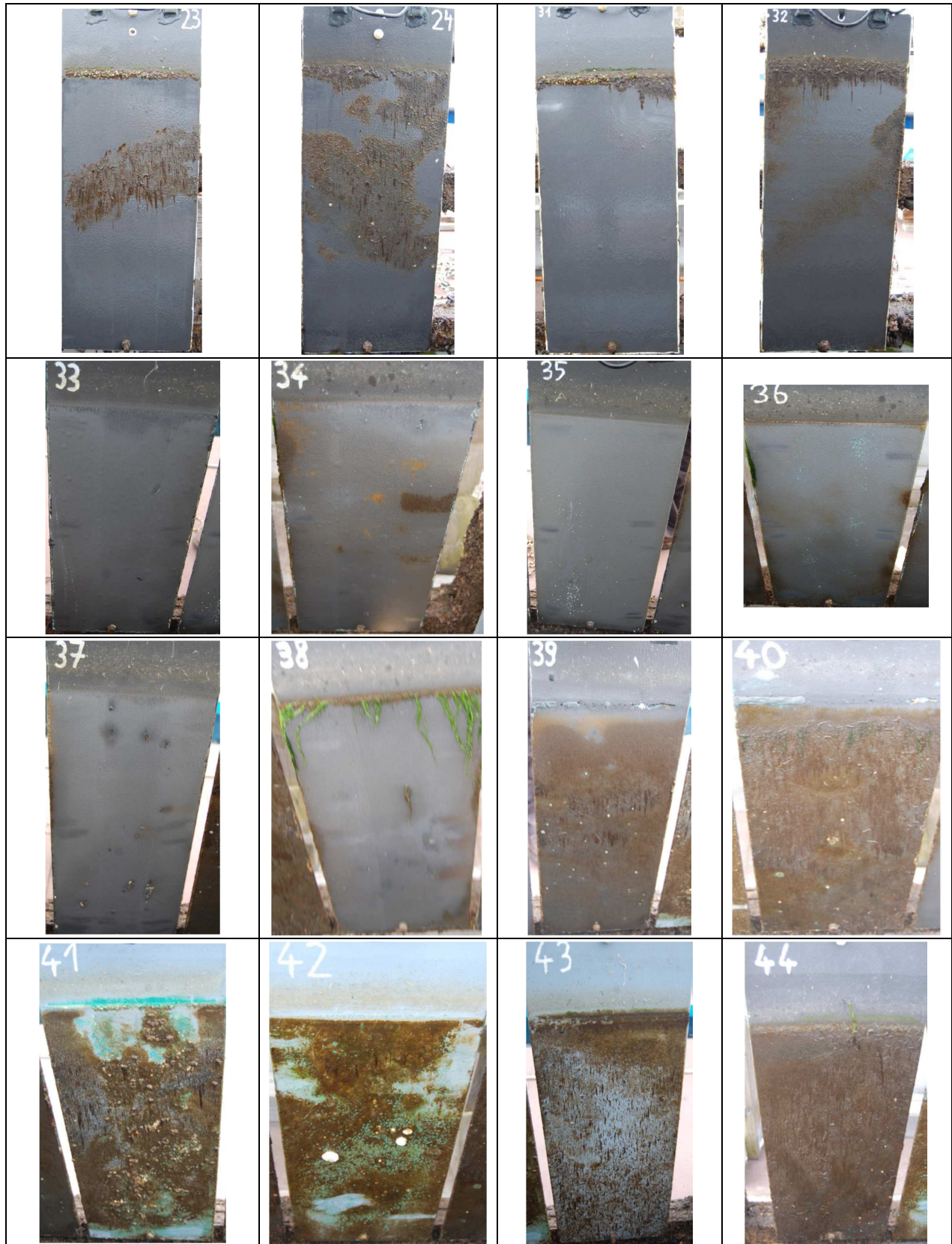
**Versuchsreihen in 2012:** **Abb. 62** gibt einen Überblick. Bemerkenswert ist wiederum das Verhalten TSW-Paare 23/24 und 31/32, die vom 22.08.11 bzw. am 05.10.11 bis zum 22.11.11 bereits im Meerwassertest waren und nun weitere 7 Wochen (insgesamt 4,5 Monate) stabil arbeiteten. Ein einfacher Reibtest mit kräftigem Andruck und Zellstoff zeigte beim TSW-Paar 23/24 nur im unteren Eintauchdrittel einen mittleren bis starken Abrieb und ansonsten praktisch keinen Abrieb, was bei einem Graphitgehalt von 27,5 m/m% akzeptabel ist, jedoch auf eine immer noch ungleichmäßige Stromdichteverteilung hinweist. Foulingfrei blieb allerdings nur das TSW 23, was auf die Problematik der gleichmäßigen Schichtauftragung hinweist. Dies wurde mit dem TSW-Paar 31/32 erreicht, das nach insgesamt 3 Monaten fast keinen Abrieb zeigt und ebenfalls, bis auf eine kleine, scharf abgegrenzte Dreiecksfläche foulingfrei blieb. An dieser Stelle dürfte ein zu geringer Strom geflossen sein. Die TSW-Paare 33/34, 35/36 und 37/38, alle samt mit einem NTCm-G30-Außenlack, einem mit deutlich weniger Graphit beladenen Zwischenlack beschichtet und einem kupfer- bzw. nickelhaltigen und hochleitfähigen Stromverteilungslack versehen, blieben völlig foulingfrei und demonstrierten die angestrebte homogenere Stromverteilung. Der oben beschriebene Abriebtest zeigte einen für G30-Lacke sehr geringen Abrieb. Beim TSW Paar 39/40 zeigte ein TSW eine gute Antifoulingwirkung und



**Abb. 62** Überblick der 5. TSW-Versuchsserie, Aufnahmen vom 24.05.2012, Versuchsstart der SWs wenn nicht anders angegeben am 03.04.2012.



das andere ein vollständigen Bewuchs. Insgesamt war die Korrosion des Innenlackes aufgrund der wahrscheinlich zu hohen Wasserpermeabilität des aufgetragenen Außenlackes zu hoch. Es kam zu inakzeptabel hohen Kupfersalzausblühungen.



**Abb. 63** TSW-Paare fotografiert am 02.07.2012, Versuchsstart für TSW-Paare 03.04.2012 außer für TSWs 23/24 und 31/32.

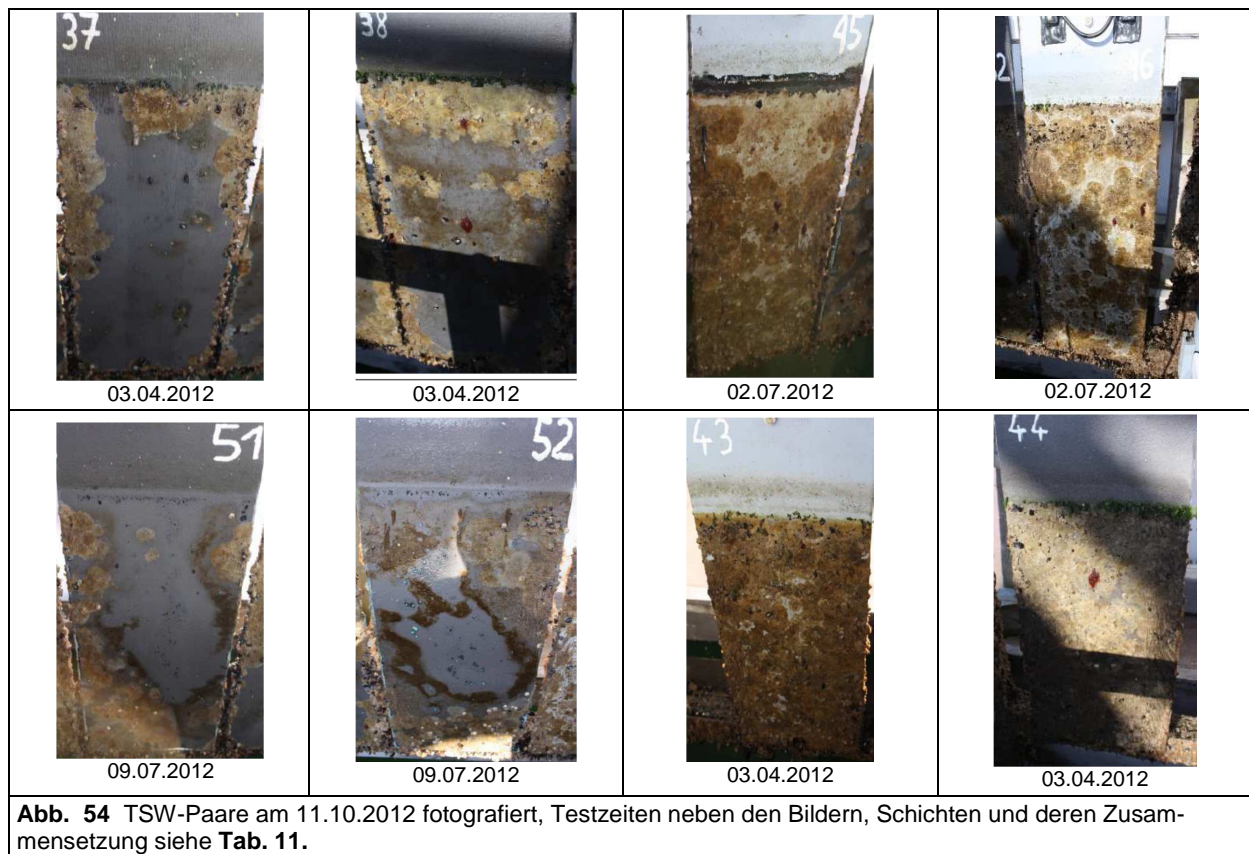


**Abb. 63** zeigt die gleichen TSWs, fotografiert am 02.07.2012. Das TSW-Paar 23/24 (Testbeginn 22.08.2011) zeigt eine weiter gute Stabilität, wenig Korrosion und eine partielle Bedeckung mit einem algenartigen Bewuchs im mittleren Bereich, wie sich das bereits 5 bis 6 Wochen vorher andeutete, was auf eine ungleichmäßige Beschichtungsstruktur hinweist (Verarbeitungsfehler). Die Außenschicht zeigte eine merkliche Erweichung. Das TSW 31 blieb seit dem 05.10.2011 foulingfrei, wohingegen sich ausgehend von der schon am 24.05.12 auf dem TSW 32 zeigenden kleinen Flächensegmente der Biofilm diagonal mit geringerer Bewuchsdichte weiter ausdehnte. Im Grunde bestätigt sich lediglich der früher festgestellte Verarbeitungsfehler. Die TSW Paare 23/24 und 31/32 zeigen nahezu keine Korrosionsstellen und belegen auch dadurch die Funktionsfähigkeit dieser Schichtstrukturen, wobei die Verringerung des Graphitgehaltes in der äußeren NTCm-Lackschicht sich insbesondere bezüglich Abriebfestigkeit als vorteilhaft erweist. Die TSW Paare 33/34, 35/36 und 37/38 blieben vom 03.04. bis zum 02.07.12 foulingfrei, zeigten jedoch Korrosionsstellen, die durch die signifikante Wasserpermeabilität und Verarbeitungsfehler verursacht werden. Das mit demselben Innenlack wie TSW 23/24 arbeitende TSW-Paar 39/40 ist komplett bewachsen, was sich nur durch fehlerhafte Verarbeitung erklären lässt. Wie die für das Paar TSW 41/42 aufgenommen Photographien zeigen, bewährt sich der als Alternative als Außenlack aufgetragene und 15 m/m% Graphit enthaltende Polyurethan-Acrylat-Lack trotz ausreichend hoher spezifischer Leitfähigkeit und durchweg stabilem Stromfluss nicht. Es werden schon nach wenigen Wochen weiße Ausblühungen, verursacht durch die Titandioxidfüllung, festgestellt. Infolge des zu hohen Quellungsgrades kommt es nicht zur Ausbildung eines ausreichenden pH-Stresses, so dass das Fouling zeitiger als bei den NTCm-Beschichtungen einsetzt. Das Referenzschwert TSW 44 zeigt einen im Vergleich zum 24.05.2012 wenig veränderten Bewuchs, wohingegen der des TSW 43 abgenommen hat, da aus der unteren leitfähigen Schicht Kupfer an die Oberfläche tritt und die  $\text{TiO}_2$  eine Antifoulingwirkung entfaltet.

Die **Abb. 64** fasst die Ergebnisse der sechsten Versuchsserie zusammen. Auch nach Verbesserung der Auftragungstechnik konnten mit dem vorgeschlagenen Polyurethan-Polyacrylatlack (TSW-Paare 45/46 und 49/50 waren ausgetauscht worden) trotz guter Stromverteilung und stabiler Spannung weder eine Verbesserung der Korrosionsstabilität noch eine ausreichende Antifoulingwirkung erzielt werden. Unter Lichteinwirkung wird der Lack des TSWs 45 photochemisch-elektrochemisch weggeätzt, so dass der Elektrolysestrom schon nach 8 Wochen zusammenbricht und nur noch über den angeätzten Streifen fließt. Obwohl das TSW 37/38 bei etwa 4 bis 5 Volt Gleichspannung seit fast einem Jahr (Start 05.10.2011) stabil lief, setzte vor dem 11.10.12 ein von den Rändern ausgehender Bewuchs mit netzartigen Bryozoen ein, die dem ansonsten erzeugtem pH-Stress widerstanden. Ähnliches trat nach kürzerer Zeit (09.07.12 – 11.10.12) beim Schwerterpaar 51/52 ein, obwohl auch hier bezüglich Elektrolysestrom, Stromverteilung und Spannung (4,0 – 4,5 V) ein stabiler elektrochemischer



Betrieb über die ganze Versuchszeit realisiert werden konnte. Vereinzelt traten kleinere Ausblühungen schwarzer Nickelsalze auf.



**Abb. 54** TSW-Paare am 11.10.2012 fotografiert, Testzeiten neben den Bildern, Schichten und deren Zusammensetzung siehe **Tab. 11**.

Es wird geschlussfolgert, dass die homogene Verteilung des Elektrolysestromes realisierbar ist, die Wasserpermeabilität, die Oberflächenrauheit und die mechanische Oberflächenstabilität verbessert werden müssen. Eine höhere elektrochemische Stabilität wäre Voraussetzung für höhere Elektrolyseströme, entsprechend höherem pH-Stress oder längere Elektrolysezeiten. An dieser Stelle ist eine höher frequentierte Beobachtung notwendig, um das elektrochemische Prozessregime besser an unterschiedliche Gewässer optimal anzupassen. **Abb. 65** zeigt den Strom-Spannung-Zeitverlauf des Versuchs. Festzustellen ist, dass der Strom bis auf eine Netzunterbrechung zwischen dem 19.10. und 29.10 konstant bei 120 mA lag. Die TSW-Paare 51/52 und 37/38 zeigten vom 09.07. bis zum 28.11.2012 einen sehr stabilen Strom-Spannungs-Zeitverlauf und waren dennoch am Ende stark bewachsen, was die Notwendigkeit belegt, den Elektrolysestrom und die Elektrolysepausen durch Erhöhung bzw. Verkürzung intensiverem Bewuchsstress anzupassen.

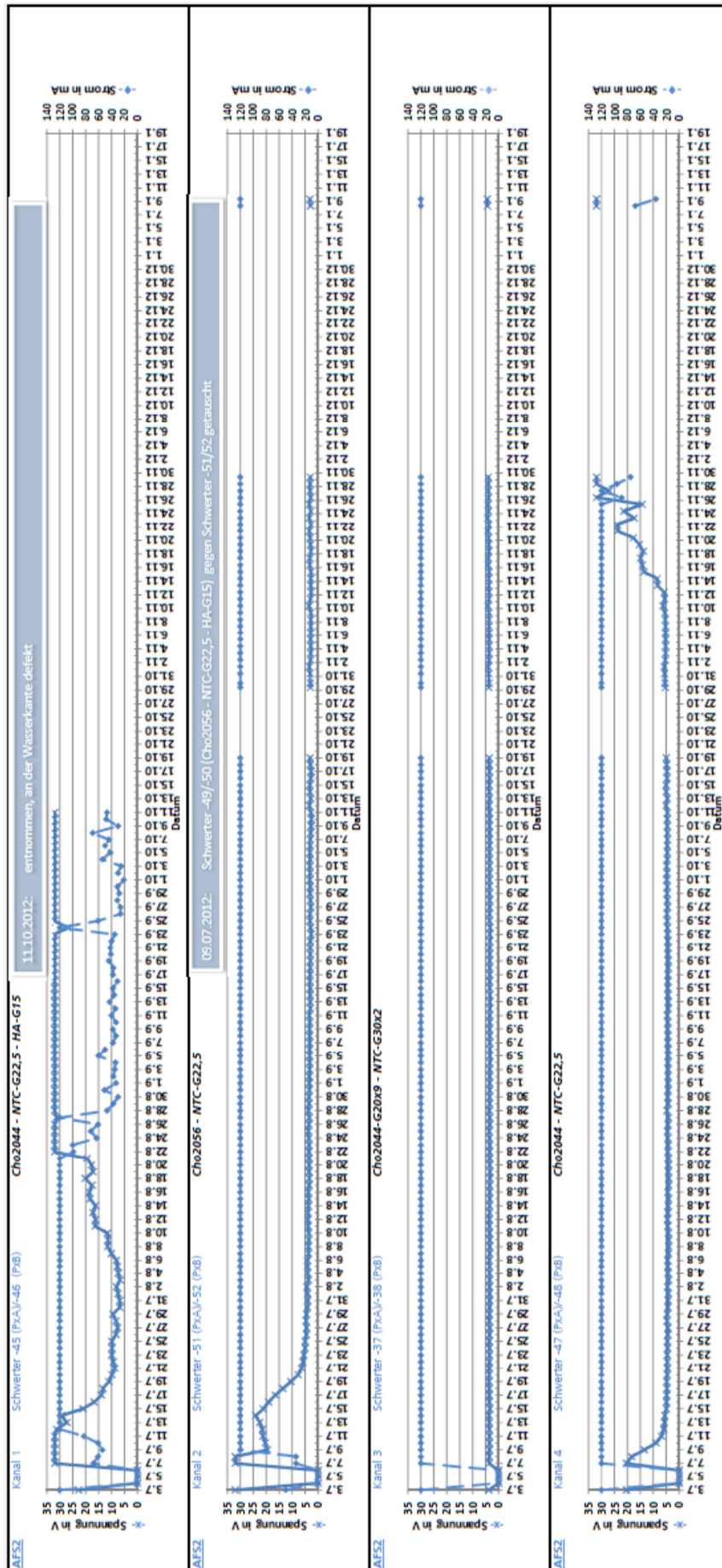
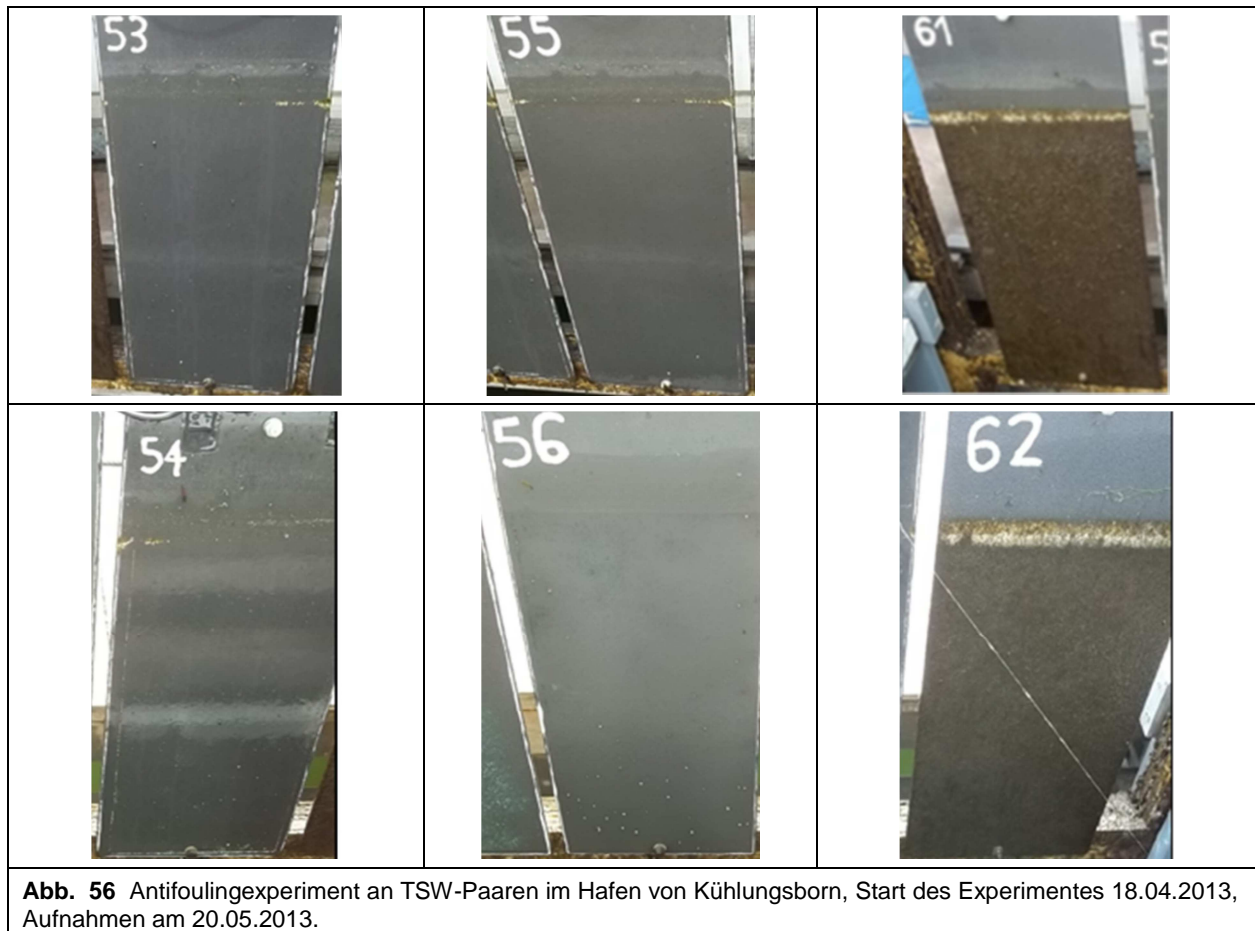


Abb. 55 Strom-Spannungs-Zeitverlauf der zuletzt getesteten TSW-Paare.





**Versuchsreihe in 2013.** **Abb. 66** illustriert den Zwischenstand des laufenden am 18.04.2013 gestarteten TSW-Tests, bei dem sich nach ein paar Tagen durchweg konstante Spannungsverläufe  $\leq 5$  V einstellten. Das Hauptproblem der gleichmäßigen und wasserimpermeablen Außenbeschichtung blieb bestehen. Die Lackschichten wurden gleichmäßiger und bei deutlich längeren Trocknungsphasen aufgetragen, um eine schärfere Abgrenzung der Elektroden-schichten bei gleichzeitig fester Schichtbindung zu erreichen.



Nach etwas mehr als einem Monat wurde eine sehr homogene Stromverteilung über die Fläche und eine Bewuchsverhinderung erreicht, wohingegen die nicht stromdurchflossenen TSWs vollständig mit einem Mikroorganismenschleim bewachsen waren. Bemerkenswert ist, dass durch die Optimierung der Lackverarbeitung ein Ausblühen von Kupfer- und anderen Metall-salzen fast völlig unterdrückt werden konnte.

### 7.3. Vergleichende Bewertung der Antifoulingbeschichtungen und Ausblick [mit UFZ]

Resümierend lässt sich feststellen, dass bei der Entwicklung elektrochemisch aktiver und dabei langzeitstabil arbeitender Antifoulingbeschichtungen mit einer Stromverteilungsschicht ausreichend hoher elektrischer Leitfähigkeit gearbeitet werden muss. Ein im Projektverlauf aufgetretenes, technisches Hauptproblem bestand deshalb darin, solche Schichten zu entwickeln,



die aus Kostengründen und mit dem Ziel einer späteren Überführung in die Praxis in konventioneller Weise durch Streichen oder Rollen aufgetragen werden können. Dies ist gelungen, indem hochleitfähige, korrosionsinhibierte Metallpartikelsuspensionen mit Rußpartikeln gemischt und bezüglich Schichtbindung optimiert wurden. Das zweite Hauptproblem bestand darin, die eigentlich elektrochemisch arbeitende Schicht mit den Zielen maximale elektrochemische Stabilität, minimale Wasserpermeabilität und damit minimaler Ionenpermeabilität zu optimieren. In einem langwierigen Entwicklungsprozess konnten hierbei über die Auswahl chemisch relativ inerter Partikelmaterialien und die Optimierung ihres Masseanteils in der Lackschicht Fortschritte insofern erzielt werden, als dass aus verschiedenen Sol-Gel-basierten Mehrschichtlacksystemen über bis zu 6 Monate keine Metallsalze, z.B. Cu-, Ni- und Fe-Salze mehr ausblühen. Ein solches System zeigte im Laborbetrieb eine extrapolierte Betriebsstabilität von 2 Jahren. Hervorzuheben ist, dass das Schichtsystem mit klassischen und sehr kostengünstigen Beschichtungstechniken, wie dem Rollen und Streichen aufgetragen werden kann

Nicht gelöst werden konnte die kontinuierliche Erweichung der mit Graphit gefüllten NTCm-Sol-Gel-Lackes nach Betriebszeiten länger als 6 Monate. Eine Optimierung der Sol-Gel-Chemie mit dem Ziel der Stabilität gegenüber elektrochemisch erzeugten Oxidationsmitteln, wie Chlor und Hydroxylradikalen könnte hier Fortschritte bringen. Laboruntersuchungen mit einem beschleunigten Stabilitätstest in künstlichem Ostseewasser, bei der 10 fachen Stromdichte und im ununterbrochenem Intervallbetrieb lassen Extrapolationen auf eine maximale Betriebsdauer von > 3 Jahren zu.

Als alternative elektrochemische Außenbeschichtungen werden polymerbasierte, elastische, wasserabweisende, daher nicht quellende und wasserimpermeable Lacke auf Epoxid-, Polyurethan- und Polyharnstoffbasis angesehen. Auf der Grundlage der bisher erzielten experimentellen Ergebnisse wird die spätere Erreichung von Anwendungszeiten mit stabilem Betrieb von > 5 Jahren auf der Grundlage von derart gestalteten Mehrschichtlacksystemen erwartet.

#### 7.4. Photovoltaischer Betrieb

Das Steuergerät und damit das gesteuerte elektrochemische Antifouling an bis zu 4 Schwerterpaaren mit jeweils 120 mA – 240 mA Betriebsstrom konnte realisiert werden. 2 x 12 V LKW-Batterien reichten zur Nachtpufferung aus. Technische Schwierigkeiten traten bei der automatischen Umschaltung zwischen Land-, Batterie- und Modulstrom auf. **Abb. 67** zeigt den prinzipiellen Aufbau dieser im Projektverlauf angewandten Stromversorgung. So wird der photovoltaisch gelieferte und in den Akkumulatoren zwischengespeicherte Gleichstrom in einem Zerhacker (Stromwandler) in einen durch die Transformatorstufe hochgespannten Wechselstrom mit 220 – 230 V umgewandelt. Dies erlaubt die automatische Umschaltung von land- auf den photovoltaischen Bordstrom. Die photovoltaische Leistung reicht in Kombination

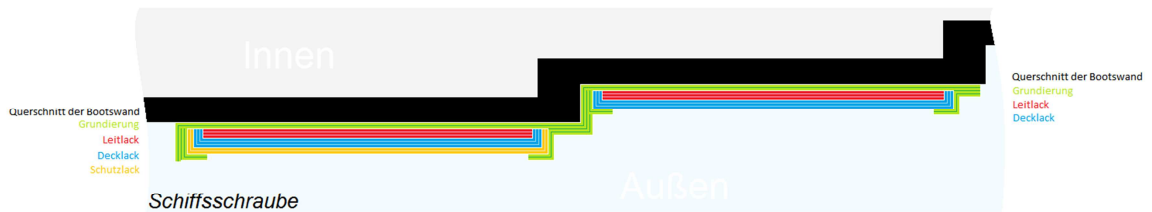




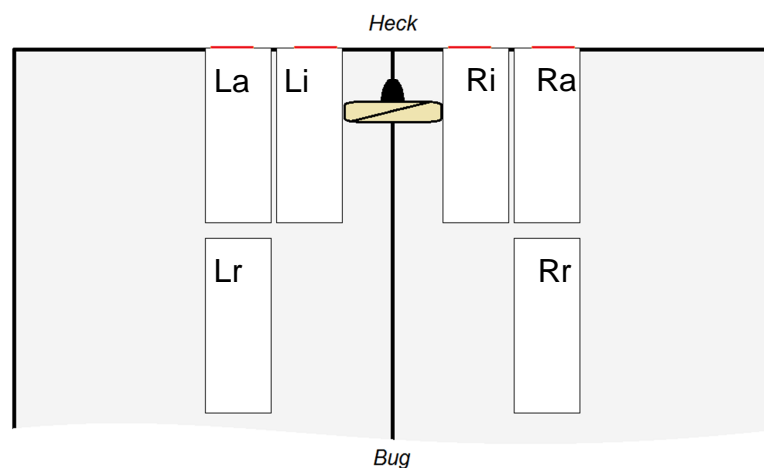
## 8. Schiffsversuch und Auswertung (AP8)

Um die technische Realisierbarkeit des gesteuerten Antifouling-Systems zu demonstrieren, wurde ein mit zwei Elektrodenpaaren arbeitender Schiffsversuch realisiert (**Abschn. 3.5**). **Abb. 68** zeigt die auf dem Versuchsschiff MINOR 28 aufgetragene Elektrodenkonfiguration. **Tab. 13** fasst die verwendeten Schichtstrukturen und deren Zusammensetzungen zusammen.

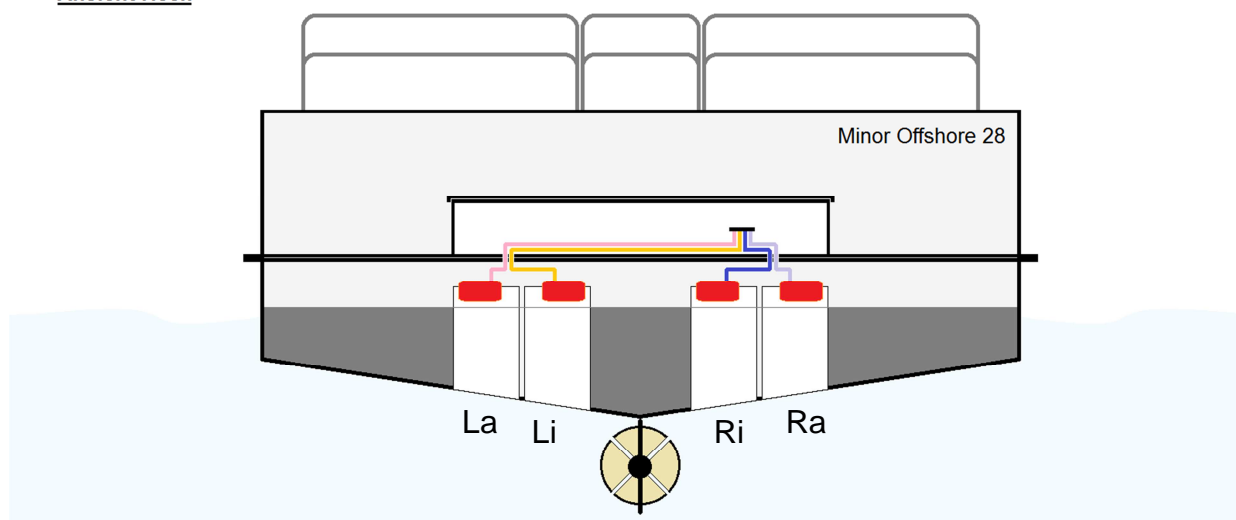
**Lackaufbau (Querschnitt)** Version #4



**Ansicht Unten**



**Ansicht Heck**

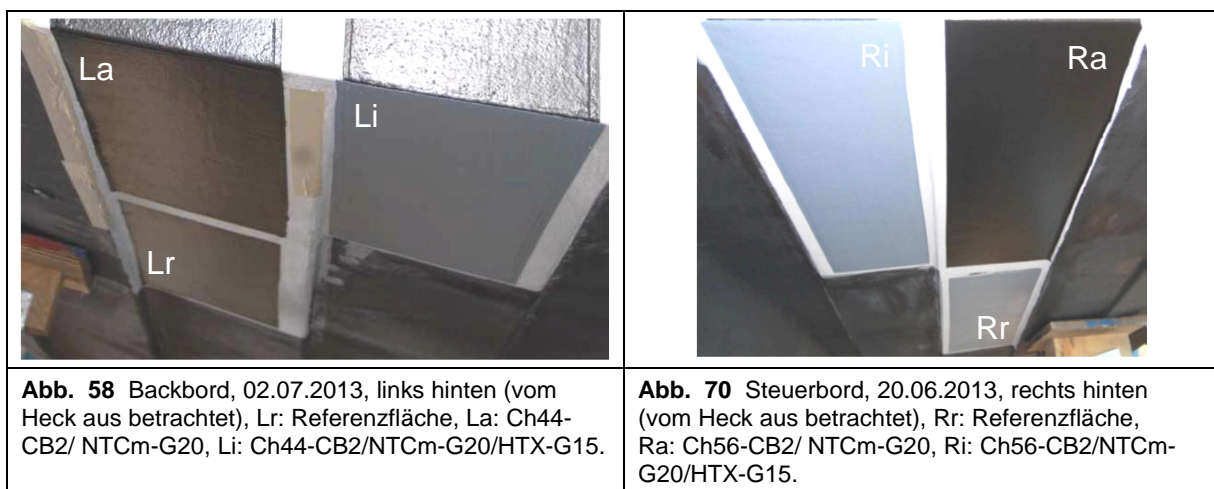


**Abb. 6857** Installationsschema und Schichtaufbau der Testflächen TF Li, La, Lr und Ri, Ra und Rr, die heckseitig rot gekennzeichneten Flächen werden elektrochemisch betrieben, die dahinter liegenden dienen als Referenzflächen.

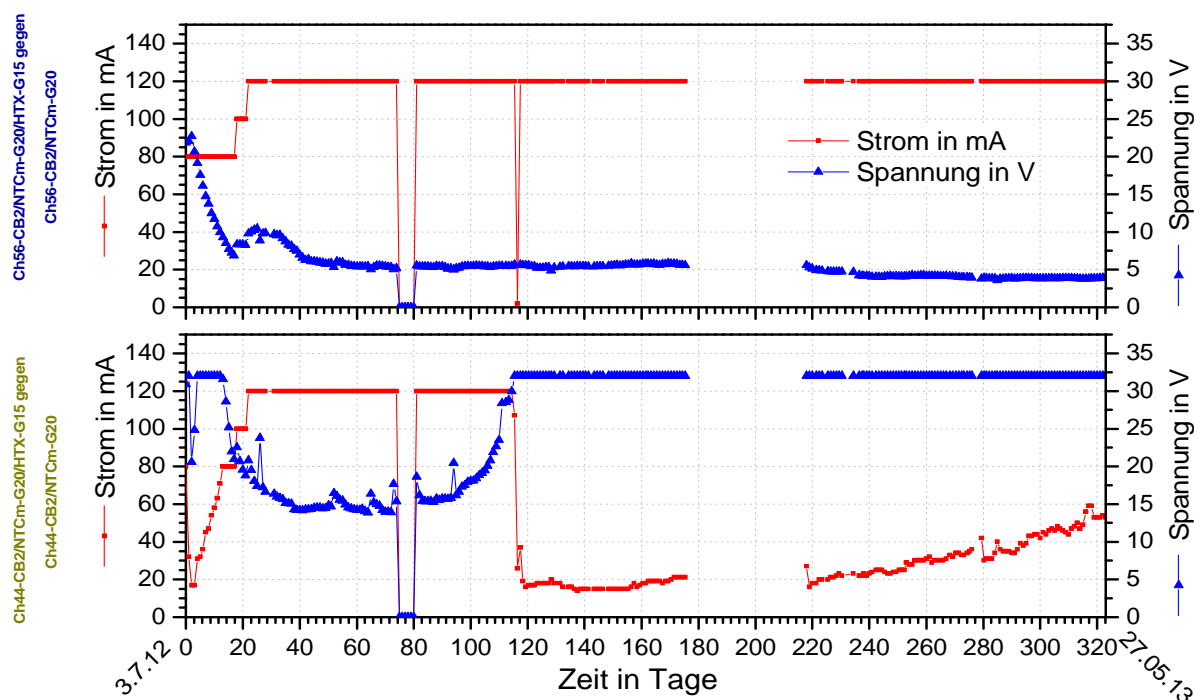


**Tabelle 8** Testflächen TF: Schichtstruktur und Schichten, Start des Versuches: 09.07.2012 – laufend.

Testflächen TF	Innere leitfähige Schicht	2. leitfähige Schicht	3. Leitfähige Schicht
Li(links innen)	Ch44-CB2 (x10)	NTCm-G20 (x9)	HTX-G15 (x2)
La(links außen)	Ch44-CB2 (x10)	NTCm-G20 (x9)	
Lr(linke Referenz)		NTCm-G20 (x9)	
Ri(rechts innen)	Ch56-CB2 (x10)	NTCm-G20 (x9)	HTX-G15 (x2)
Ra(rechts außen)	Ch56-CB2 (x10)	NTCm-G20 (x9)	
Rr(rechte Referenz)		HTX-G15 (x2)	



Die **Abb. 69** und **70** zeigen die am 02.07.2013 fotografierte Ausgangssituation der Testflächen TF auf dem Schiffsrumpf. Die **Abb. 71** zeigt die Strom-Spannungs-Protokolle für alle elektrochemisch betriebenen Testflächen. Bis auf eine eisbedingte Betriebsunterbrechung, bei der das Boot an Land geholt wurde, arbeitete das TF-Paar Ch56 (Kurzbezeichnung) nach einer Vorlaufzeit von 30 bis 40 Tagen stabil in der Nähe der betriebstechnischen Idealwerte von  $U < 7,5 \text{ V}$  und  $I = 120 \text{ mA}$ . Der Strom stellte sich nach 22 Tagen konstant auf 120 mA ein. Die Betriebsspannung, die zwischen den Zuführungsenden des TF-Paares gemessen wurde lag dann konstant zwischen 3,8 und 4,5 V. Das TF-Paar Ch44 arbeitet zunächst ähnlich wie das TF-Paar Ch56, wobei innerhalb eines Zeitraums von 22 Tagen sich die Stromstärke für jedes Schwerterpaar allmählich auf 120 mA einstellte. Ch44 arbeitete vom 30 bis zum 90 Tag stabil bei 120 mA und bei Spannungen zwischen 14 und 17 V, letztlich in einem für den Schiffsversuch akzeptablen Bereich. Danach erhöhte sich die Spannung auf ihren Grenzwert von 32 V und der Elektrolysestrom fiel auf unter 20 mA, bevor er langsam auf über 50 mA anstieg.



**Abb. 71** Strom-Spannungs-Zeit-Verlauf des Schiffsversuchs, Start am 03.07.2012 – Zwischenstand 27.05.2013.

Betrachtet man die Auswertungsfotos (siehe **Tabelle 9**) für die Elektrodenfläche Ch44-CB2/NTCm-G20 (La) fällt auf, dass die nach Backbord gerichtete Seite flächenweise mit einem weißen Organismenrasen bewächst, der auch mit Kalkablagerungen durchsetzt sein könnte. Nach 6 Monaten hatte sich diese Bedeckung in der Ausdehnung nicht wesentlich vergrößert und ist nach 9,5 Monaten komplett verschwunden, was gegen besonders gut haftende Moostierchen sprechen würde. Bemerkenswert war, dass nach dieser Zeit eine Lackschicht erhalten ist, die kleinflächig durch schwarze Flecke unterbrochen ist, die schon sehr frühzeitig, d.h. bereits bei der 1. Inspektion nach reichlich 3 Monaten aufgetreten waren und seit dem stabil blieben.

Interessant ist die analoge Betrachtung der TF Ch44-CB2/NTCm-G20(HTX-G15 (Li). Das der Stromzuführung zugewandte Flächendrittel zeigt schon nach 3 Monaten einen relativ starken Bewuchs durch schleimartige, braune Mikroorganismen, wahrscheinlich Algen. Die der Stromzuführung abgewandte Flächenhälfte zeigte schwachen Bewuchs bzw. blieb bewuchsfrei. Dieser Zustand blieb über weitere 4 Wochen stabil, wobei der Bewuchs im ersten Drittel eher zunahm und in der Fläche dichter ausgeprägt war. Der Gesamtzustand stabilisierte sich bis zum Ende des 6. Versuchsmonats. Nach 9,5 Monaten war jedoch kaum noch Bewuchs vorhanden und die Schutzschicht in einem überraschend stabilen Zustand mit nur vereinzelt auftretenden Löchern, die den Zwischenlack NTCm-G20 freilegten. Zu schlussfolgern ist natürlich, dass ein stabilerer und elektrisch leitfähigerer sowie weniger quellender und dadurch bezüglich des wirksamen pH Stresses effizienterer Außenlack gewählt werden muss. Der NTCm G20 Lack konnte die Außenlackfunktion jedoch mindestens über 6 Monate störungsfrei übernehmen. Klarer ausgeprägt waren die oben diskutierten Ergebnisse auf den steuerbordseitigen TFs (siehe **Tabelle 10**). Die TF-Elektrode Ch56-CB2/NTCm-G20 (Ra) bleibt über 9,5 Monate



foulingfrei und bezüglich der elektrischen Parameter R, U und I sowie des Oberflächenzustandes bemerkenswert stabil. Die im Verlauf des Experiments in Zahl und Fläche zunehmenden Fehlstellen, an denen es anfangs zu Kupfersalzausblühungen kam und nach 6 Monaten zunehmend kupferbelegte Kleinflächen ( $A < 0,5 \text{ cm}^2$ ) auftraten, führten nicht zu einer Destabilisierung der Testfläche. Es ist zu schlussfolgern, dass die Außenschicht bezüglich hydrodynamischer und elektrochemischer Stabilität weiter verbessert werden muss. Hier wird das Motiv deutlich, durch eine zusätzliche elastische und mechanisch robuste Schutzschicht, z.B. der HTX-G15 Abhilfe zu schaffen. Die TF-Gegenelektrode Ch56-CB2/NTCm-G20/HTX-G15 (Ri) erwies sich auch hier als hydrodynamisch durchaus robust.













Zunächst ist festzustellen, dass die als mechanische Schutzschicht aus Hempatex, das durch 15 m/m% Graphitflakes elektrisch leitfähig gemacht worden ist, 6 Monate stabil blieb und nach 9,5 Monaten partiell erodiert war. Wichtiger ist die Tatsache, dass die elektrochemische Antifoulingwirkung auf dem hinteren, von der Stromzuführung abgewandten Flächendrittel vollständig und auf dem mittleren Drittel überwiegend vollständig wirksam war. An sehr wenigen Stellen waren Nickelsalzausblühungen festzustellen. Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass die Qualität der Schichtauftragung, insbesondere bezüglich der anzustrebenden, gleichmäßigen Schichtdicken verbessert und ein besser leitfähiger und noch wasserbeständiger Außenlack gefunden werden muss. Die Aussagen zu den backbordseitigen TFs werden durch den in Bugrichtung zunehmenden mikrobiologischen biologischen Bewuchs auf der HTX-G15-Referenzfläche (Rr) gestützt. Dieser Bewuchs ist bereits nach 3 Monaten in der finalen Form ausgebildet. Nach 4 Monaten nahm die Flächendichte des Bewuchses weiter zu und wurde durch grüne Algen verstärkt. Nach 6 Monaten ist eine Stagnation des Bewuchses und nach 9 Monaten ein sehr starker Rückgang festzustellen. Auch hier gelten die für die identisch hergestellte linke Referenzfläche gezogenen Schlussfolgerungen.

Die Feinstruktur der elektrochemisch betriebenen Antifoulingsschichten nach 9,5 Monaten zeigte folgende Notwendigkeiten auf:

- 1.) gleichmäßigere Schichtauftragung, um die Stromdichteverteilung homogener zu gestalten,
- 2.) Entwicklung eines noch robusteren Außenlackes mit geringer Quellungsneigung und einer der geforderten Stromdichte angemessen elektrochemisch wirksamen Oberfläche (Mindestgehalt an Graphitpartikel ist durchaus zu beachten.)

Für die NTCm-Lacke gibt es bezüglich mechanisch-hydrodynamischer und elektrochemischer Stabilität und dem minimal notwendigen pH-Stress an der Außenfläche ein Optimum, das bei Graphitgehalten zwischen 20 und 27,5 m/m% liegt.

**Tabelle 9** Backbord (links, Fotografische Inspektionen, Lr: Referenzfläche, La: Ch44-CB2/ NTCm-G20, Li: Ch44-CB2/NTCm-G20/HTX-G15)

1. Inspektion 11.10.2012 (nach 3 Monaten)		
		
Lr	La	Li
2. Inspektion 01.11.2012		
		
Lr	La	Li
3. Inspektion 09.01.2013 (nach 6 Monaten)		
		
Lr	La	Li
4. Inspektion 18.04.2013 (9,5 Monate)		
		
Lr	La	Li



**Tabelle 10** Steuerbord (rechts, Fotografische Inspektionen, Rr: Referenzfläche, Ra: Ch56-CB2/ NTCm-G20, Ri: Ch56-CB2/NTCm-G20/HTX-G15)

1. Inspektion 11.10.2012 (nach 3 Monaten)



Ri



Ra



Rr

2. Inspektion 01.11.2012 (nach circa 4 Monaten)



Ri



Ra



Rr

3. Inspektion 09.01.2013 (nach 6 Monaten)



Ri



Ra



Rr

Inspektion 18.04.2013 (9,5 Monate)



Ri



Ra



Rr

## 9. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Als Hauptergebnis des Projektes wurden elektrisch leitende Mehrschichtlacksysteme entwickelt, die extrapoliert und im Labor mehr als 12 Monate stabil und prognostiziert mehr als 4,5 Jahre in künstlichem Ostseewasser eine stabile Elektrolyseleistung zeigten. Die beteiligten Projektpartner haben dabei ihre geplanten Arbeiten, jeweils angepasst an den Projektverlauf, eingebracht. Alle diese Beiträge sind in diesem Bericht in der jeweiligen Darstellung der Arbeitspakete enthalten.

Als die wesentlichen Ergebnisse sind die mit dem Meerwasserstand im Hafen von Kühlungsborn erfolgreich getesteten Lacksysteme anzusehen. Hier wurde für mehrere solcher Systeme eine stabile elektrochemische Antifoulingwirkung von länger als 4 Monate und in einem Fall länger als 6 Monate nachgewiesen. Damit stehen funktionsfähige Lacksysteme zur Verfügung, die unter Umständen den Anwendungsbereich dieses Antifoulingssystems über den Bereich der Schifffahrt hinaus ausdehnen können. Dabei bisher noch nicht abschließend gelöste Probleme sind die signifikante Wasserpermeabilität der untersuchten Sol-Gel-Lack-Komposite im elektrochemischen Intervallbetrieb, die dann abnehmende Abriebfestigkeit und die noch zu ungleichmäßige, experimentelle Beschichtungstechnik, die alle Lackschichten betrifft, und die technisch noch nicht zu akzeptierende Viellagenbeschichtung.

Dennoch konnte in einem Schiffsversuch demonstriert werden, dass das Schichtsystem Grundierung/CH56-CB2/NTCm-G20 über inzwischen 11 Monate elektrotechnisch stabil und über 9 bis 10 Monate für einen wirksamen Foulingschutz sorgt. Es wurden wesentliche Probleme der wasserkontaktierten Elektroinstallation, wie der primären Lackkontaktierung und Stromzuführung gelöst. Die Primärinstallation blieb über einen zwölfmonatigen Schiffsversuch wartungs- und störungsfrei. Für den technischen Schiffsbetrieb sind jedoch die Stromzuführung jeweilig für den kompletten Rumpf zu konstruieren und entsprechend umzusetzen.

Die noch zu lösenden und mit dem in diesem Projekt erarbeiteten Kenntnisstand lösbaren technischen Probleme beschränken sich nun auf die Erhöhung der elektrochemischen Stabilität und der Wasserpermeabilität der Außenlackschicht sowie die technische Lackformulierung und deren Anpassung an eine praktizierte Werfttechnik. Der erreichte Entwicklungsstand lässt den mehrjährigen schiffstechnischen Betrieb bis zu 100 m Rumpflänge und einem Tiefgang von 5 m nach weiteren ingenieurtechnischen Entwicklungen als realistisch erscheinen. Zu lösen sein wird die großtechnische Herstellung optimierter Lackformulierung. Der technische Weg zu einem mechanisch und hydrodynamisch stabilen und wasserimpermeablen Außenlack ist klar vorgezeichnet und wird noch ca. 2 bis 3 Jahre Entwicklungszeit bis zur technischen Reife erfordern. Anschlussprojekte laufen und werden initiiert. Das öffentliche Statusseminar hat aufgezeigt, dass weitere Anwendungsinteressenten aus dem KMU-Bereich diese Entwicklungen mit voranbringen wollen.



## 10. Literaturangaben

- [ 1] Sandrock, S., Scharf, E.-M., Reiter, K., Franz, A., Günther, E., EP 1570010 B1, 06.08.2003.
- [ 2] Persönliche Mitteilung Dr. Georg Wagner, NTC nanotech coating GmbH, Tholey
- [ 3] Karlsson, J., Eklund, B. New biocide-free antifouling paints are toxic. Marine Pollution Bulletin 49 (2004) 456 – 464.
- [ 4] Kamjunke, N., Spohn, U., Fütting, M., Wagner, G., Scharf, E.-M., Sandrock, S. & Zippel, B. (2012): Use of confocal laser scanning microscopy for biofilm investigation on paints under field conditions. Intern. Biodeter. Biodegr. 69: 17-22.
- [ 5] Koch, K., Herstellung und Charakterisierung von elektrisch leitenden Lackschichten für Antifoulingssysteme. Bachelorarbeit, Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik Halle und FH Anhalt, 2010.
- [ 6] Altzschner, M. Herstellung und Charakterisierung von elektrochemisch aktiven Mehrschicht-Lack-Systemen für das Antifouling. Diplomarbeit, Friedrich Schiller Universität Jena und Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik Halle, 2012.
- [ 7] Staerzl, R., Misorski, Ch.J., Sheth, M.B., Anderson, K.R., Nianekeo, C.N., US 7025013 B1, 16.07.2004)
- [ 8] Höhle, N. Charakterisierung und Auslegung elektrisch leitfähiger Lackschichten für das elektrochemische Antifouling. Bachelorarbeit, Hochschule Anhalt, 2011.
- [ 9] Ackermann, S. Elektrotechnische und elektrochemische Charakterisierung leitfähiger Lackschichten für das elektrochemische Antifouling, Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, 2013.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Schlussbericht	
3a. Titel des Berichts Gesteuertes Antifoulingsschichtsystem aus Nanokompositen für die Schifffahrt (GANaS)		
3b. Titel der Publikation		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Manfred Fütting, Manfred; Spohn, Uwe; Rühl, Marco; Ackermann, Stefan; Kamjunke, Norbert; Altzschner, Marcus; Sandrock, Stefan; Wagner, Georg		5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.7.2013
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))		6. Veröffentlichungsdatum Januar 2014
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik, Walter-Hülse-Straße 1, 06120 Halle; Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH, Department Fließgewässerökologie, Brückstr. 3a, 39114 Magdeburg; bioplan GmbH, Strandstr. 30, 18211 Ostseebad Nienhagen; NTC Nano Tech Coatings GmbH, Dirminger Str. 17, 66636 Tholey; Heppe Medical Chitosan GmbH, Heinrich Dammerow Str. 1, 06120 Halle; ASV Innovative Chemie GmbH, Werkstattstr. 4, Geb. 556, 06766 Wolfen; BEC GmbH BIOTECHNIC, Heinrichsplatz 4, 06366 Köthen (insolvent); Sovello GmbH, OT Thalheim, Sonnenallee 14 -24, 06766 Bitterfeld-Wolfen (insolvent); Schiffswerft Barth GmbH, Hafenstrasse 26, 18356 Barth		7. Form der Publikation Schlussbericht
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi)  53107 Bonn		9. Ber.Nr. Durchführende Institution V 113/2014
		10. Förderkennzeichen IN7542 - GANaS
		11a. Seitenzahl Bericht 75
		11b. Seitenzahl Publikation
		12. Literaturangaben 9
		14. Tabellen 10
		15. Abbildungen 70
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) VDI/VDE –IT, Berlin, 29.1.2014		
18. Kurzfassung  Ziel des Projektes war es, durch die Entwicklung von elektrisch-leitenden und mit nichttoxischen Bewuchsinhibitoren modifizierten Nanokompositlacken für die Beschichtung von Schiffsrümpfen einen neuen, wirksameren, langzeitstabileren und umweltschonenderen Schutz gegen das Biofouling zu erreichen. Rechnergesteuerte elektrochemische Verfahren werden dabei zur Verstärkung der Antifoulingwirkung angewendet, bezüglich ihres Betriebsregimes auf das Biofouling optimal eingestellt und können photovoltaisch in Kombination mit Akkumulatoren autark betrieben werden. Hauptergebnis des Projektes sind neu entwickelte elektrisch leitende Mehrschichtlacksysteme, die extrapoliert und im Labor mehr als 12 Monate stabil und prognostiziert mehr als 4,5 Jahre in Ostseewasser eine stabile Funktion zeigen. In einem zwölfmonatigen Schiffsversuch wurde demonstriert, dass das Mehrschicht-Lacksystem auf der Basis von Nanokompositlacken, gemeinsam mit kommerzieller Grundierung im praktischen Einsatz elektrotechnisch stabil ist und für einen wirksamen Antifoulingsschutz sorgt. Dazu wurden neben den Lacksystemen auch die Probleme der wasserkontaktierten Elektroinstallation, der primären Lackkontaktierung und Stromzuführung gelöst. Die Primärinstallation blieb während des Schiffsversuchs wartungs- und störungsfrei. Als weitere wesentliche Ergebnisse sind die mit dem Meerwasserstand im Hafen von Kühlungsborn erfolgreich getesteten Lacksysteme und die Erprobung der autark arbeitenden photovoltaischen Stromversorgung des Systems anzusehen. Hier wurde für mehrere solcher Lacksysteme eine stabile elektrochemische Antifoulingwirkung nachgewiesen. Damit stehen funktionsfähige Lacksysteme zur Verfügung und der erreichte Entwicklungsstand lässt den mehrjährigen schiffstechnischen Betrieb bis zu 100 m Rumpflänge und einem Tiefgang von 5 m nach weiteren ingenieurtechnischen Entwicklungen als realistisch erscheinen. Zu lösen sein wird dabei vorrangig die großtechnische Herstellung der für industrielle Lackauftragstechniken optimierten Lackformulierungen.		
19. Schlagwörter elektrochemisches aktiv-gesteuertes Antifoulingssystem; elektrisch leitfähige Lacke; Schiffsanwendungen		
20. Verlag		21. Preis

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report	Final report of the research project
3a. Report Title  Gesteuertes Antifoulingsschichtsystem aus Nanokompositen für die Schifffahrt (GANaS) [Controlled anti-fouling system based on nanocomposites for the shipping]		
3b. Title of Publication		
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s))	5. End of Project 31 th July 2013	
Manfred Fütting, Manfred; Spohn, Uwe; Rühl, Marco; Ackermann, Stefan; Kamjunke, Norbert; Altzschner, Marcus; Sandrock, Stefan; Wagner, Georg	6. Publication Date January 2014	
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))	7. Form of Publication Final report	
8. Performing Organization(s) (Name, Address)	9. Originator's Report No.	
Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik, Walter-Hülse-Straße 1, 06120 Halle; Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH, Department Fließgewässerökologie, Brückstr. 3a , 39114 Magdeburg; bioplan GmbH, Strandstr. 30, 18211 Ostseebad Nienhagen; NTC Nano Tech Coatings GmbH, Dirminger Str. 17, 66636 Tholey; Heppe Medical Chitosan GmbH, Heinrich Dammerow Str. 1, 06120 Halle; ASV Innovative Chemie GmbH, Werkstattstr. 4, Geb. 556, 06766 Wolfen; BEC GmbH BIOTECHNIC, Heinrichsplatz 4, 06366 Köthen (insolvent); Sovello GmbH, OT Thalheim, Sonnenallee 14 -24, 06766 Bitterfeld-Wolfen (insolvent); Schiffswerft Barth GmbH, Hafenstrasse 26, 18356 Barth	V 113/2014	
	10. Reference No. IN7542 - GANaS	
	11a. No. of Pages Report 75	
	11b. No. of Pages Publication	
	12. No. of References 9	
13. Sponsoring Agency (Name, Address)	14. No. of Tables 10	
Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi)  53107 Bonn	15. No. of Figures 70	
16. Supplementary Notes		
17. Presented at (Title, Place, Date)  VDI/VDE –IT, Berlin, 29.1.2014		
18. Abstract  The aim of the project was to develop new paints based on nanocomposites, which are electrical conducting, modified with environmentally friendly fouling inhibitors and can be used for coating of ship hulls to get long-term stable protection against biofouling by an electrochemical operation system. The computer-controlled electrochemical processes are thereby applied to achieve the antifouling effect. They are optimally adjusted with respect to their operating regime on the biofouling and they can be used with an off-grid photovoltaic power supply. Main result of the project are newly developed electrically conductive multilayer coating systems with a stability in the laboratory of more than 12 months and extrapolated to practical use in Baltic Sea water for more than 4.5 years. In a twelve-month test on a vessel it was demonstrated that the developed multi-layer coating systems on commercially available primer are electrically stable and ensures an effective fouling protection in practical use. In addition to the development of new paint systems, also the problems of water-proof installations of the necessary electrical contacts of the power supply have been resolved. The primary installation worked without maintenance and fault-free during the whole ship experiment. Other major results are the successfully tested coating systems in the sea water in the harbor of Kühlungsborn and the testing of the off-grid photovoltaic power system. Under these very difficult conditions, e.g. the high concentration of nutrients a stable electrochemical antifouling effect has been demonstrated for several of these coating systems. This provides functional coating systems now available and the multiannual technical operation up to 100 m hull length and a draft of 5 m seem to be realistic, if further engineering developments are applied to solve the large scale production of the paint formulations and the optimization for industrial paint application.		
19. Keywords active operating electro-chemical anti-fouling system, electrical conducting paints, application to ship hulls		
20. Publisher	21. Price	