

Gut geschützt im Freien

KORROSIONSSCHUTZ // EIN ZINKHALTIGER KATHODISCH AKTIVER KORROSIONSSCHUTZPRIMER AUF WASSERBASIS, AUF DEM PULVERLACKE HERRVORRAGEND HAFTEN, ERZIELT HÖCHSTE KORROSIONSBESTÄNDIGKEITEN. BASIS SIND NEU ENTWICKELTE ANORGANISCH-ORGANISCHE BINDEMIDDEL, DIE SOWOHL ZUM STAHL ALS AUCH ZUM LACK EINE SEHR GUTE HAFTUNG AUSBILDEN UND DIE AKTIVITÄT DES ZINKPULVER-FÜLLSTOFFS NICHT BEEINTRÄCHTIGEN.

Alexandra Muth, Martin Münnich und Stefan Sepeur

Damit Stahlkonstruktionen im Freien viele Jahre überstehen, müssen sie sorgfältig vor Korrosion geschützt werden. Die Anforderungen an den Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme sind in der Norm DIN EN-ISO 12944 beschrieben [1]. Die Korrosionsbeständigkeit wird hier in unterschiedliche Korrosivitätskategorien von C1 bis C5 unterteilt, denen nochmals jeweils eine kurze, mittlere und lange Schutzdauer zugeordnet ist. Die Einordnung eines korrosionsgeschützten Bauteils in eine entsprechende Kategorie erfolgt nach DIN EN-ISO 12944-6 durch Laborprüfungen im Salzsprühnebeltest sowie unter kondensierendem Wasserdampf nach verschiedenen Prüfdauern (Tab. 1). Während der gesamten Prüfdauer muss die Haftung des Beschichtungssystems auf der Oberfläche gewährleistet sein. Es darf zu keiner Blasenbildung oder sonstigen Veränderungen der Oberfläche kommen. An einem Ritz darf keine Unterwanderung stattfinden.

Kurz oder lang geschützt

Der Aufwand beim Korrosionsschutz variiert je nach Anforderung an die Schutzdauer [2,3]. Generell werden Stahlteile vor dem Auftrag einer Beschichtung der Norm entsprechend sandgestrahlt. Im einfachsten Fall wird auf eine so vorbereitete Stahloberfläche ein Pulverlack in einer Schichtdicke von ca. 70 bis 80 µm aufgebracht, womit allerdings nur eine kurze Schutzdauer erreicht werden kann.

Bessere Ergebnisse werden mit Mehrschichtsystemen, z.B. aus Zwei-Komponenten-Epoxy (2K-EP)-Grundlack, 2K-EP-Zwischenlack und 2K-Polyurethan-Decklack erzielt. Um Kategorie C5 mit langer Schutzdauer zu erreichen, werden 3-4 organische Schichtsysteme mit einer Gesamtschichtdicke von > 300 µm benötigt.

Eine oftmals angewandte Variante zum Erreichen der höchsten Korrosionsbeständigkeiten in Verbindung mit kathodischem Korrosionsschutz ist die Feuerverzinkung, z.B. in Form eines Duplexsystems zusammen mit einem Pulver-Decklack [4]. Solche Systeme bieten hervorragende Korrosionsschutzeigenschaften, sind in der Applikation aber mit einem hohen Aufwand verbunden. Die meisten Pulverlackierer verfügen nicht über eine eigene Feuerverzinkerei, so dass die im Allgemeinen sehr schweren Stahlteile vom Feuerverzinker zum Pulverlackierer transportiert werden müssen, was den gesamten Prozess deutlich verteuert.

Zinkstaub als Alternative

Zinkstaubfarben stellen eine kathodisch aktive Alternative zum Verzinken dar. Eine Anwendung in Verbindung mit Pulverlacken ist jedoch aufgrund der nicht ausreichenden Zwischenhaftung nicht bekannt. Es sind zwar zinkgefüllte Pulverlacke als Grundierungen auf dem Markt, jedoch kann aufgrund der Verarbeitungseigenschaften in einem Pulverlack kein so hoher Zinkanteil wie in einem Nasslack verwirklicht werden. Daher werden bei der Verwendung von Pulverlacken oftmals ungefüllte Pulverprimer eingesetzt, die keine kathodische Schutzwirkung haben. Die Idee war daher, einen hoch zinkhaltigen Nasslack als Grundierung für eine Pulverbeschichtung zu entwickeln. Es sollte sich um einen wasserbasierten Primer für Pulverlacke handeln, der eine sehr gute Haftung sowohl zu der (gestrahlten) Stahloberfläche als auch zu verschiedenen Pulverlacken aufweist, dabei eine kathodische Korrosionsschutzwirkung bietet und einfach zu verarbeiten ist.

Es gelang, ein geeignetes Matrixmaterial (Bindemittel) zu entwickeln, das diese Anforderungen erfüllt. Darauf aufbauend wurde eine anwendungsfertige Endformulierung entworfen.

Anorganisch-organische Komposite

Das Bindemittel wurde auf Basis der Sol-Gel Technologie entwickelt, denn diese bietet vielfältige Möglichkeiten, Materialien von der mole-

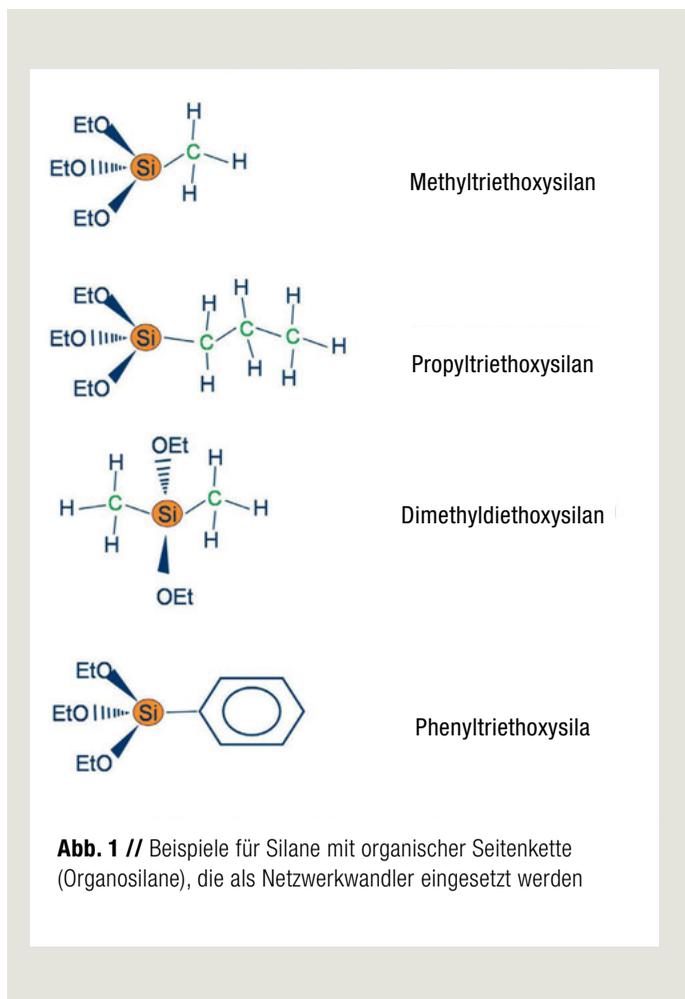


Abb. 1 // Beispiele für Silane mit organischer Seitenkette (Organosilane), die als Netzwerkwandler eingesetzt werden

Ergebnisse auf einen Blick

- Ein zinkhaltiger kathodisch aktiver Korrosionsschutzprimer auf Wasserbasis wurde entwickelt.
- Basis sind neu entwickelte anorganisch-organische Bindemittel, die sowohl zum Stahl als auch zum Lack eine sehr gute Haftung ausbilden.
- Pulverlacke haften hervorragend auf der neuartigen Grundierung.
- Die Aktivität von Zinkpulver-Füllstoffen wird nicht beeinträchtigt.
- In Kombination mit einem Pulverlack können höchste Korrosionsbeständigkeiten erzielt werden.
- Der Primer lässt sich mit geringem Aufwand innerhalb bestehender Pulverbeschichtungsanlage verarbeiten.
- Eine aufwendige galvanische Verzinkung kann so in vielen Fällen durch einen einfachen Primerauftrag ersetzt werden.

kularen Ebene her aufzubauen und maßzuschneidern.

Herzstück sollte das Element Silizium sein: Da Silizium organische Seitenketten kovalent binden kann, eröffnet es Wege, die Prinzipien der anorganischen und der organischen Chemie in einem Molekül zu vereinen. Über den Sol-Gel-Prozess lassen sich dann anorganisch-organische Komposite herstellen, Werkstoffe, bei denen organische Gruppen kovalent in ein anorganisches Netzwerk eingebaut sind [5]. Sie entstehen über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, z.B. ausgehend von modifizierten Siliziumalkoxiden. Die Kondensationsprozesse erzeugen dabei ein dreidimensionales Netzwerk mit einem organisch modifizierten anorganischen Gerüst, dessen Eigenschaften stark von der Art des

organischen Restes abhängen [6]. Die kontrollierbaren Phasendimensionen der anorganisch-organischen Komponenten liegen in der Regel im Molekular- bis Nanometerbereich (≤ 5 nm).

Da die Aushärtungstemperaturen niedriger liegen als die Zersetzungstemperaturen der organischen Materialien, besteht die Möglichkeit zur Darstellung von Mehrkomponentenmaterialien. Der drastische Rückgang der Verdichtungstemperaturen bei organisch modifizierten Netzwerken im Vergleich zu rein anorganischen Netzwerken ist auf die Vergrößerung der Relaxationsmöglichkeiten durch Netzwerk wandler zurückzuführen.

Durch die organischen Seitenketten wird der Sol-Gel-Prozess also derart gesteuert, dass nach einer beschleunigten Hydrolyse ein Sol

mit einer geringeren Kondensationsneigung entsteht. Man nutzt dies zur Herstellung von niedrig härtenden Beschichtungslösungen.

Je nach Kettenlänge und Anzahl der Modifizierungen am Silizium (Abb. 1) lassen sich unterschiedliche Flexibilisierungsgrade einstellen.

Silane als Netzbildner und Netzwerk wandler

Betrachtet man die möglichen Kondensate zwischen Methyl-, Dimethyl- oder Phenylsilanen, wird man feststellen, dass Polymere entstehen, die dem Lackchemiker gebräuchlich sind, nämlich Silikonharze, wie Methyl-, Phenyl- oder Methylphenylsilikonharze. Diese zeichnen sich durch hohe Chemikalien-, Temperatur und Bewitterungsbeständigkeit aus und kommen in vielen modernen Lacksystemen als Bindemittel oder als Hydrophobierungsmittel (Additiv) zum Einsatz.

Zur Vernetzung mit freien organischen funktionellen Gruppen besteht neben der reinen Flexibilisierung auch die Möglichkeit, die organischen Seitenketten der Silane wiederum zusätzlich mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen (Vinyl-, Methacryl-, Epoxy-, ...) zu funktionalisieren. Man bezeichnet diese Silane als Netzbildner.

Organofunktionelle Silane als Netzbildner werden sehr häufig für die Darstellung von Hybridmaterialien verwendet. Diese Silane, die industriell hauptsächlich als Haftvermittler in faserverstärkten Polymeren Verwendung finden, können aufgrund ihrer verschiedenen organischen funktionellen Gruppen, wie z.B. Methacryl-, Vinyl- oder Epoxygruppen sowohl untereinander vernetzen als auch zur kovalenten Haftungsausbildung eines Decklackes genutzt werden [7].

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, kann bei den organofunktionellen Silanen nach nicht reaktiven Netzwerk wandlern und nach reaktiven und polymerisierbaren Netzbildnern unterschieden werden. Die reaktiven Netzbildner sind nur zu Additionsreaktionen fähig bzw. brauchen einen Reaktionspartner. Die polymerisierbaren Netzbildner können ein eigenes organisches Polymernetzwerk ausbilden. In Abb. 3 sind die verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten der Silan-Technologie modellhaft dargestellt. Die Silane können sowohl anorganische wie auch organische Netzwerke ausbilden, mit sich selbst oder anderen organischen oder anorganischen Komponenten reagieren oder zur Flexibilisierung einer Matrix eingesetzt werden.

Tab. 1 // Korrosionsschutzklassen nach DIN EN ISO 12944

Kategorie nach ISO 12944-2	Schutzdauer	Neutraler Salzsprühnebel [h]	Kondenswasser [h]	Korrelation mit Schutzdauer in Jahren bei Freibewitterung
C2	Lang	-	120	
C3	Lang	480	240	15-20
C4	Lang	720	480	20-30
C5-M	Lang	1440	720	>35

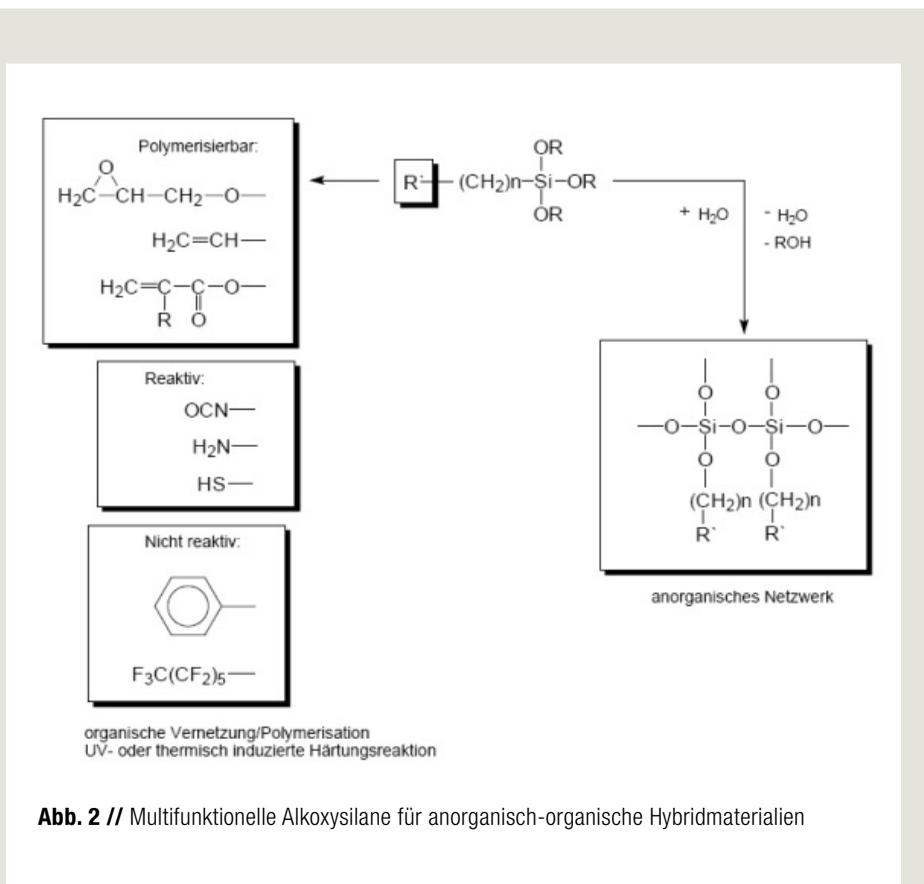


Abb. 2 // Multifunktionelle Alkoxysilane für anorganisch-organische Hybridmaterialien

Gute Haftung

Bei der Entwicklung des Bindemittels zum Pulverlackprimer wurden ausschließlich wassermischbare Rohstoffe bzw. Silane verwen-



MISTROGARD®

Die natürliche Lösung für strapazierfähige Industrielacke und Spachtelmassen

Mistrogard® ist eine neue Reihe von Talk Produkten, entwickelt um die hohen Anforderungen an moderne Industrielacke zu erfüllen.

- Verbesserte Beständigkeit
- Erweiterte Barriere Eigenschaften
- Ideal für festkörperreiche Lacke
- Gute Schleifbarkeit
- Exzellent für Autoreparaturlacke

Mistrogard® 15	Mistrogard® 45	Mistrogard® 75
Autoreparaturlacke	Festkörperreiche Epoxy-Grundierungen	Spachtelmassen
Schleifbare Grundierungen	Schiffsfarben	Dichtstoffe
Allgemeine Industrielacke	Schutzanstriche	Dickschichtsysteme

www.imerystalc.com
coatingstalc.europe@imerys.com



IMERYS

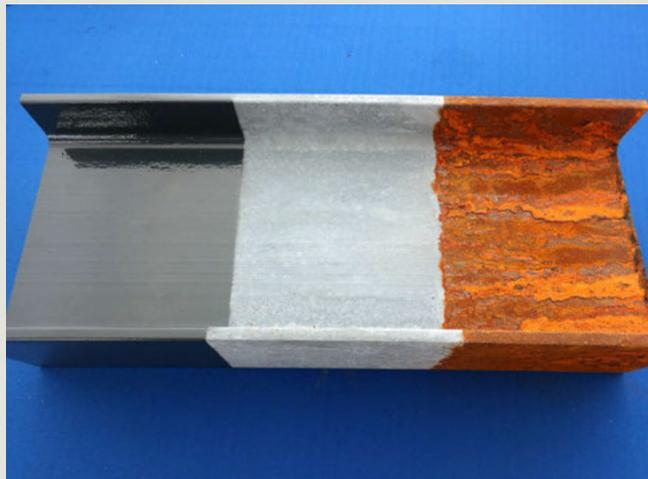
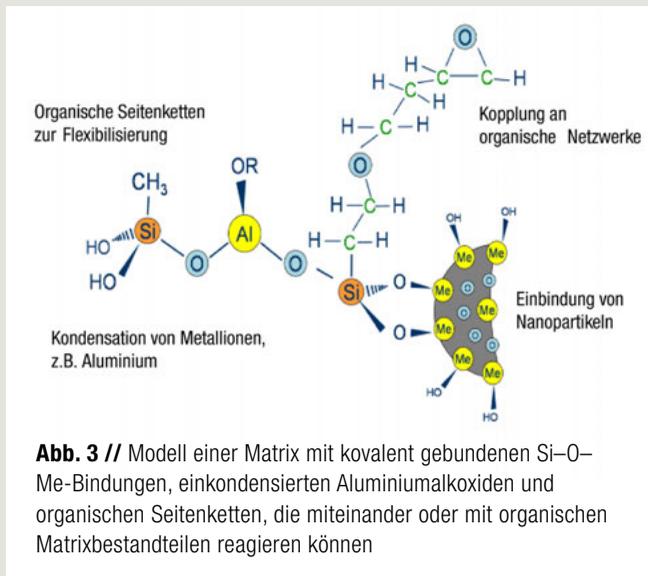


Abb. 4 // Stahlträgerteil nach 120 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 1227, rechts: blank, Mitte: mit Primer, links: Primer + Pulverlack

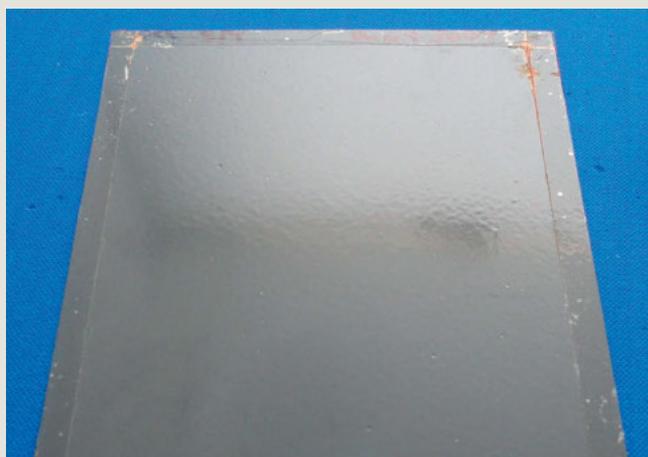


Abb. 5 // Stahlblech mit 25 µm Primer und ca. 80 µm Pulverlack nach 1.500 h im neutralen Salzsprühnebel nach DIN EN ISO 1227

det, die ab ca. 130 °C chemisch untereinander vernetzen und so eine wasserunlösliche feste Matrix bilden. Beispielsweise kann man das durch Mischung von amino- und epoxyfunktionalisierten Silanen erreichen.

Es wurden außerdem geeignete organische funktionelle Gruppen in das Netzwerk integriert. An diese können handelsübliche Pulver-Decklacke (beispielsweise auf Polyester- oder Polyurethanbasis) chemisch oder physikalisch ankoppeln, wodurch eine hervorragende Haftung gewährleistet wird. Auch die notwendige Flexibilität wird neben den Netzwerkwandlern durch den Einbau langkettiger organischer Seitenketten zusätzlich verbessert.

Insgesamt ist das Bindemittel damit in der Lage, gleichzeitig auf drei unterschiedliche Arten anzukoppeln:

- Freie Si–OR-Gruppen binden kovalent an die Metalloxide und Hydroxide des Stahls.
- Über in situ vernetzende freie Epoxy- oder Aminogruppen kann kovalent an die verwendeten Nass- oder Pulverlacke gebunden werden.
- Über die organischen Seitenketten mit Urethan- oder Esterfunktion entstehen feste physikalische Anbindungen zu beiden Oberflächen.

Aufbau des Korrosionsschutzlackes

Zum Erhalt von kathodischem Korrosionsschutz wurden unterschiedliche kommerziell erhältliche Zinkpulver eingesetzt. Ab einem Füllgrad von ca. 40 Gew.-% lässt sich in der neu entwickelten Bindemittelmatrix nach Applikation auf Stahl eine kathodische Schutzwirkung detektieren.

Aufgrund des besseren Absetzverhaltens wurde letztendlich ein Zinkpulver mit einer Größe von 5 bis 10 µm eingesetzt.

Applikation und Härtung

Der entwickelte Primer wird im Spritzverfahren mit Druckluft oder Airless auf die gestrahlte Stahloberfläche auflackiert und 15 Minuten zwischen 130 und 180 °C eingebrannt. Anschließend erfolgen der Auftrag und Einbrand des Pulverlacks (je nach Pulvertyp meist ebenfalls im Bereich von 140 bis 180 °C).

Abb. 4 zeigt einen Stahlträger, der in verschiedenen Stufen beschichtet wurde: rechts der gestrahlte Stahl, in der Mitte der neu entwickelte Pulverlackprimer und links der Aufbau mit Pulverlack. Um die gute Korrosionsschutzwirkung zu verdeutlichen, wurde der teilbeschichtete Träger im Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 1227 für 120 h belastet und erneut begutachtet (Abb. 4).

Die Primerschichtdicke liegt je nach Korrosionsanforderung zwischen 10 und 40 µm. Ab ca. 25 µm ist eine optimale Korrosionsschutzwirkung gegeben, so dass die in der Norm DIN EN ISO 12944-6 zur Einstufung in die Korrosivitätsklasse C5-M geforderten Korrosionsprüfungen ohne Veränderungen an der Oberfläche bestanden werden.

Wie man in Abb. 5 erkennt, ist durch einen einfachen Primerauftrag mit einer Schichtdicke von ca. 25 µm vor der Pulverlackierung die höchste Korrosionsschutzklasse C5 für Stahlträger prinzipiell zu erreichen.

Fazit

Der entwickelte aktive Korrosionsschutzprimer stellt aufgrund seines Eigenschaftsprofils eine Neuheit auf dem Korrosionsschutzmarkt dar. Das 1K Beschichtungsmedium ist auf wässriger Basis und lässt sich mit geringem Aufwand (z.B. Airless Pistole) innerhalb einer bestehenden Pulverbeschichtungsanlage verarbeiten. Bis hin zu hohen Korrosionsanforderungen kann so in vielen Fällen eine galvanische Verzinkung mit dem damit verbundenen Aufwand durch einen einfachen Primerauftrag ersetzt werden.

Literatur

- [1] „Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme“, Bundesverband Korrosionsschutz e. V., Köln / Verband der Lackindustrie e.V., Frankfurt am Main, 2010
- [2] Entenmann, M., Greisiger, H., Maurer, R., Schauer, T.: Corrosion protection with nanoscale anticorrosive pigments in coatings, Corr. Management 2011, 104, S. 10-13
- [3] Hu, H., Li, N., Cheng, J., Chen, L.: Corrosion behavior of chromium-free dacromet coating in seawater, J. Alloys Compd. 2009, 472, 1-2, S. 219-224
- [4] Seré, P.R., Deyá, C., Elsner, C.I., Di Sarli, A.R.: Behavior of two eco-compatible duplex systems used in the construction industry against corrosion, Int. J. Adhes. Adhes. 2014, 50, 1-6
- [5] Schmidt H., Seiferling B.: Chemistry and Applications of Inorganic-Organic Polymers (Organically Modified Silicates), Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1986, 73, S. 739
- [6] Kasemann, R., Brück, S., Schmidt, H. in: Proceedings 2nd Eurogel Conf., 1991, June 2-5, Saarbrücken
- [7] Kluge M.: Dissertation „Synthese und Charakterisierung anorganisch-organischer Beschichtungsmaterialien auf der Basis von 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan“, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 2005

DR. STEFAN SEPEUR

arbeitet seit über 20 Jahren im Bereich Nanotechnologie und entwickelte mit seinem Team neue Produkte für die Industrie. Von 1992 bis 1999 arbeitete er am Leibniz Institut für Neue Materialien, u.a. als Abteilungsleiter der „Werkstoff- und Verfahrensentwicklung“ und Leiter des Beschichtungszentrums. 1999 gründete er die Nano-X GmbH.

ALEXANDRA MUTH

absolvierte nach dem Abitur 1999 eine Ausbildung zur Chemielaborantin bei Fresenius Medical Care. Seit Mai 2003 ist sie für die Firma Nano-X im Bereich der Forschung und Entwicklung tätig.

**MARTIN MÜNNICH**

schloss 2004 sein Studium der Sensor- und Feinwerktechnik an der Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes als Diplom Ingenieur (FH) ab. Danach war er als Inbetriebnehmer und Programmierer für Industrie-Förderanlagen tätig. Ende 2005 begann er bei der Nano-X GmbH als Techniker und übernahm 2010 die Anwendungs- und Applikationstechnik.



DR. STEFAN SEPEUR
Nano-X

Rostfrei

**INTERVIEW // VORBEREITUNGEN AUF DEN
1K WASSERLACK FÜR DEN C5 KORROSIONSSCHUTZ
FAST ABGESCHLOSSEN**

Gerade im Bereich der Korrosionsschutzlacke wird häufig nach weiteren Funktionalitäten gefragt. Ist dies von Ihrer Seite der nächste Projektschritt?

Bei den Korrosionsschutzlacken ist die Suche nach einer weiteren Funktionalität nicht immer einfach.

Im Allgemeinen nutzt man Versiegelungen als zweite Schicht, die eine weitere Funktion haben, zusätzlich die Weißrostbildung unterdrücken und damit die Korrosionsschutzeigenschaften noch verbessern. Multifunktionalität ist aber für die Entwicklung trotzdem immer ein Thema. Beim Korrosionsschutz ist der Fokus klar auf Einsparung von Ressourcen, wie Energie und Rohstoffen und/oder Einsparung von Prozessschritten. Diese wirken sich meist wesentlich effektiver in der Kostenstruktur aus, als einen günstigeren Lack einzusetzen.

Prinzipiell geht unser Pulverlackprimer in die gleiche Richtung. Als Prozessschritte sind hier die Teilelogistik und die eingesparte Zeit kostenerniedrigend. Auch Umweltaspekte spielen eine weitere große Rolle. Hierbei sollte man immer den ganzen Prozess im Auge behalten.

Mal einen Blick in die Glaskugel werfen: Wie weit sind wir noch davon entfernt Ihrer Meinung nach, dass es im C5-Korrosionsschutzbereich zu einem 1-Schicht-Wasserlack kommt?

Wir bieten einen Zink-Lamellen Einschicht Wasserlack an, der je nach Stahl und Schichtdicke die C5 Klasse erreicht. Insofern ist diese Entwicklung prinzipiell abgeschlossen. Die Marktfähigkeit wird gerade geprüft. Das Problem sind hohe Härtungstemperaturen bzw. lange Trocknungszeiten und die Einschränkung bei den Schichtdicken für viele Anwendungen. Das schränkt den Markt deutlich ein.

Probleme mit leichter Gasung, Lagerstabilität, Transportstabilität usw. machen den Seetransport oft schwierig und stellen die Hersteller auch vor logistische Herausforderungen.

Wir entwickeln deshalb sowohl im High Solid Bereich, als auch im Bereich der Wasserlacke. Die Lackhersteller können dann die Zinkpigmente vor Ort selbst einrühren, so dass die Logistik keinerlei Probleme mehr macht. Wie immer bei der Produktentwicklung ist die positive Eigenschaft im Labor leider erst der erste Schritt zum Produkt. Insgesamt kann man davon ausgehen, dass die von Ihnen angesprochenen Wasserlacke sicher in den nächsten Jahren auf dem Markt verfügbar sind.

// Kontakt: sepeur@nano-x.de
Das Interview führte Sonja Specks,

FARBEUNDLACK // LIVE

Mehr Informationen und Daten zum Fokusthema wässriger **Korrosionsschutz** erhalten Sie bei einem kostenlosen Live-Vortrag am 14. Oktober um 11.00 Uhr unter www.farbeundlack.de/live

