

Eine Frage der richtigen Füllung

Funktionelle Füllstoffe reduzieren Zinkphosphat in Korrosionsschutzprimer

Bodo Essen* und Hubert Oggermüller, Hoffmann Mineral GmbH, Neuburg a. d. Donau

Die Qualität einer Korrosionsschutzbeschichtung beruht auf der Polymerbasis sowie der Art und Dosierungshöhe des aktiv wirkenden Pigments. Füllstoffe verbessern den Korrosionsschutz und weitere anwendungstechnische Eigenschaften. Wenn der Gehalt an Korrosionsschutzpigment reduziert wird, leidet die Leistungsfähigkeit einer Beschichtung nicht zwangsläufig. Geeignete funktionelle Füllstoffe wirken gerade dann.

zentrationen und variierte Füllstoffkombinationen unterscheiden, in einem klassischen Salzsprühnebeltest bewertet.

Rezepturbasis

Grundlage der vorliegenden Untersuchung ist ein gebräuchlicher 2K-Korrosionsschutzprimer auf Basis eines Epoxidharzes mit einem Polyamidharz als Härterkomponente. Ein Festkörpergehalt von 68 % und ein Anteil flüchtiger Bestandteile von 430 g/l verweisen auf den Medium-solid-Charakter der Formulierung. Tab. 1 zeigt die Zusammensetzung der zugrundeliegenden Basisrezeptur, die neben Zinkphosphat als aktivem Korrosionsschutzpigment eine typische Füllstoffkombination aus Talkum und Bariumsulfat enthält.

Das gefällte Bariumsulfat ist sehr feinteilig. Die kompakte Kornform und die hohe Dichte führen zu einer niedrigen Ölzahl. Die silikatische Struktur des Talkums beruht auf gröberen und lamellaren Bestandteilen, die anhand der Ölzahl einen höheren Bindemittelbedarf erkennen lassen. Als weiterer typischer Füllstoff für Korrosionsschutzanwendungen diente eine natürliche Mischung aus Quarz, Glimmer und Chlorit.

Vergleichend zu diesen Füllstoffen wurde die Leistungsfähigkeit der Neuburger Kieselerde bewertet. Sie ist ein in der Natur entstandenes Gemisch aus korpuskulärer, kryptokristalliner und amorpher Kieselsäure sowie lamellarem Kaolinit: ein loses Haufwerk, das durch physikalische Methoden nicht zu trennen ist. Der Kieselsäureanteil hat durch seine natürliche Entstehung eine runde Kornform und besteht aus ca. 200 nm großen, aggregierten kryptokristallinen Primärartikeln, die mit amorpher Kieselsäure opalartig überzogen sind. Durch die Struktur und die Feinteiligkeit ergibt sich die relativ hohe spezifische Oberfläche.

Füllstoffart und -menge

Tab. 2 listet die Kennwerte der untersuchten Füllstoffe. Die Daten sind laborintern ermittelt und so miteinander vergleichbar.

Heutige Korrosionsschutzbeschichtungen sollen nicht nur eine gute Performance und einen kostengünstigen Applikationsprozess bieten, sondern auch strengere gesetzliche Umweltauflagen erfüllen. Bemühungen um wässrige oder lösemittelreduzierte Schutzbeschichtungen sollen die Vorgaben zur Reduktion flüchtiger Bestandteile (VOC) erfüllen.

Ein weiterer Ansatzpunkt ist die Reduzierung antikorrosiv hochwirksamer Schwermetalle und deren Verbindungen bei etablierten lösemittelhaltigen Formulierungen. Inzwischen ist auch konventionelles Zinkphosphat bei Gewichtskonzentrationen zwischen 2,5 % und 25 % bezogen auf die Gesamtformulierung EU-weit als aquatisch umweltgefährdend eingestuft.

Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, ob nicht hochwertige funktionelle Füllstoffe [1 – 3] die reduzierte Wirkung eines verminderten Korrosionsschutzpigmentanteils kompensieren können.

Dazu wurden Formulierungen, die sich durch unterschiedliche Zinkphosphatkonzentrationen

► Tab. 1: Rezepturgrundlage für Medium-solid-Korrosionsschutzprimer

		Gew.-T.
A	Epoxidfestharz auf Basis Bisphenol A 75 %ig in Xylol gelöst, EEW 633	23,8
	Rheologieadditiv, 10 %ig in Lösemittel	4,3
	Lösungsmittelgemisch	17,8
	Netz- und Dispergieradditiv	0,4
	Verlaufsadditiv	0,8
	Titandioxid	5,9
	Zinkphosphat	7,5
	Talkum	19,0
	Bariumsulfat gefällt	7,8
B	Polyamidharz 70 %ig in Xylol gelöst, HEW 283	12,7
Summe		100,0
	Feststoffgehalt m/m [%]	68,0
	Pigmentvolumenkonzentration (PVK) [%]	33,8
	VOC [g/l]	430

* Korrespondierender Autor
 Kontakt:
 Bodo Essen
 Hoffmann Mineral GmbH
 T +49 8431 53 - 229
 bodo.essen@hoffmann-mineral.com

► Tab. 2: Füllstoffe und ihre Kennwerte

Füllstoff	Oberflächenmodifizierung	Korngröße [µm]		Oberfläche BET [m²/g]	Ölzahl [g/100g]	Dichte [g/cm³]	Morphologie
		d50	d97				
Bariumsulfat gefällt	–	0,8	2,6	3	19	4,4	korpuskular
Talkum	–	6,8	18	5	45	2,8	lamellar
Natürliches Gemisch aus Quarz, Glimmer, Chlorit	–	8,0	27	5	43	2,8	lamellar/korpuskular
Neuburger Kieselerde Mod. 1	Alkylsilan hydrophob	2,2	10	8	35	2,6	lamellar/korpuskular
Neuburger Kieselerde Mod. 2	Aminosilan	2,2	10	9	50	2,6	lamellar/korpuskular

Das Testprogramm enthält zwei modifizierte Typen, deren Wechselwirkung mit der Polymermatrix durch Silanisierung der Füllstoffoberfläche gezielt eingestellt ist. Die erste Variante der Neuburger Kieselerde wurde mit Alkylsilan hydrophob modifiziert, die Oberfläche der zweiten Variante wurde mit Aminosilan behandelt.

Der Anteil Zinkphosphat wurde in der Kontrollrezeptur teilweise oder vollständig durch Talkum volumengleich ersetzt. Ein zweiter Schritt variierte den Füllstoff (Tab. 3). Dabei führten verschiedene Füllstoffdichten zu geringfügig unterschiedlichen Dosierungsmengen. Der Anteil des gefällten Bariumsulfats blieb bei allen Formulierungsvarianten unverändert.

Präparatives

Die Herstellung erfolgte durch Anreibung in einem Dissolver mit Perlmühlenvorrichtung über einen Zeitraum von 15 Minuten bis zu einer Kornfeinheit von 5 bis 10 µm. Nach Zugabe der Härterkomponente wurde die komplettierte Formulierung bei 4 bar Luftdruck mit einer 1,2 mm-Düse spritzappliziert.

Dabei zeigten sich bereits im Nasslack bei der Neuburger Kieselerde rheologische Effekte, hervorgerufen durch die unterschiedliche Oberflächenmodifizierung: Die mit Alkylsilan modifizierte Kieselerde erzeugte ein stark thixotropes Verhalten mit Ausbildung einer Fließgrenze; die mit Aminosilan modifizierte Kieselerde verbesserte wegen der geringeren Standfestigkeit den Beschichtungsverlauf.

Die resultierende Trockenschichtdicke betrug bei allen Rezepturen ca. 80 µm und der einschichtige Auftrag generierte bewusst kritische Ausgangsbedingungen für die folgenden Belastungsprüfungen. Danach trockneten und konditionierten die Prüflinge über einen Zeitraum von 14 Tagen bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit.

Als Substrat dienten gestrahlte Prüfbleche aus unlegiertem, kaltgewalztem Stahl.

► Tab. 3: Reduzierung des Zinkphosphatgehalts und Füllstoffvariation

	Kontrolle [Gew.-T.]	Reduziert [Gew.-T.]	Ohne [Gew.-T.]
Zinkphosphat	7.5	2.5	0
Talkum	19.0	22.8	24.7
		Füllstoffersatz, PVK-gleich	
		↓	
Natürliches Gemisch aus Quarz, Glimmer, Chlorit		22.8	24.7
		Füllstoffersatz, PVK-gleich	
		↓	
Neuburger Kieselerde		21.3	23.1

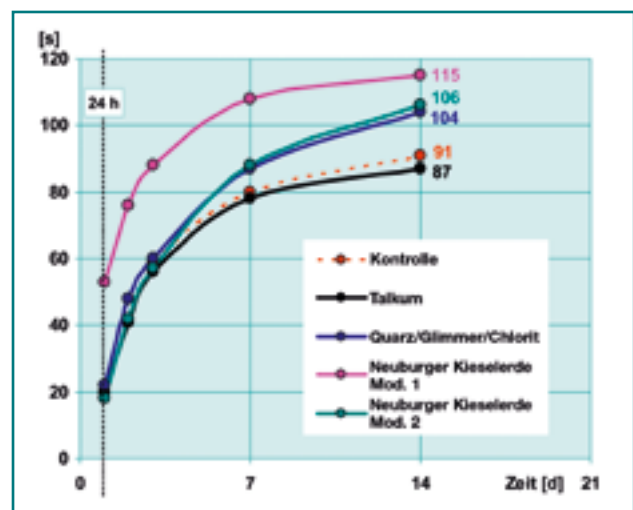
Entsprechend DIN EN ISO 12944 Teil 6 betrug der Oberflächenvorbereitungsgrad Sa 2 1/2 bei einer Oberflächenrauheit von mittel (G).

Härtungsverlauf

Abb.1 zeigt die Entwicklung der Beschichtungshärte der Kontrollrezeptur sowie der Rezepturen ohne Zinkphosphat

nach DIN EN ISO 1522 mittels König-Pendel. Die Formulierungen mit aminosilan-modifizierter Kieselerde und die mit dem Gemisch aus Quarz, Glimmer und Chlorit lassen einen identischen Härungsverlauf erkennen. Mit Talkum ist die Beschichtungshärte mit fortschreitender Konditionierdauer zunehmend geringer. Die Härte bleibt auch in der Kontrollformulierung auf deutlich niedrigerem Niveau. Auffällig ist

Abb. 1: Härungsverlauf der Rezepturen ohne Zinkphosphat, Kontrollformulierung zum Vergleich



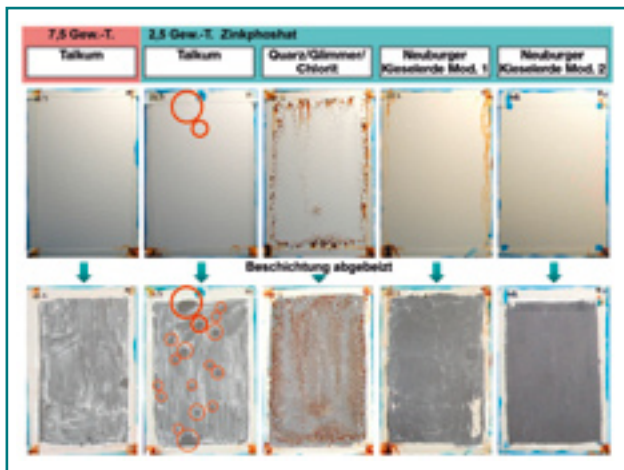


Abb. 2: Ergebnisse 1000 h Salzsprühnebeltest in der Fläche, Formulierungen mit reduziertem Anteil Zinkphosphat und Kontrollformulierung

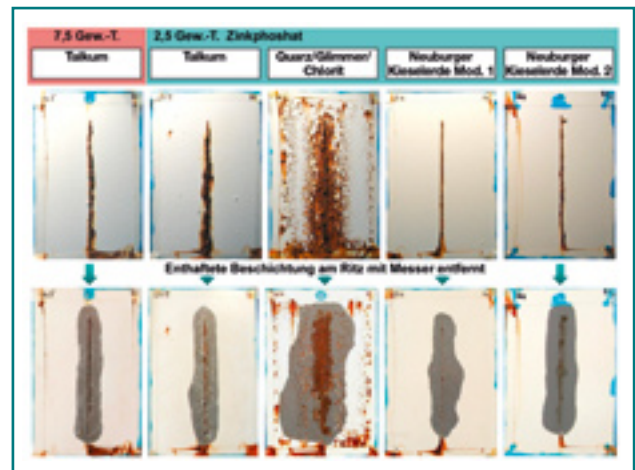


Abb. 3: Ergebnisse 1000 h Salzsprühnebeltest nach Ritzverletzung, Formulierungen mit reduziertem Anteil Zinkphosphat und Kontrollformulierung

der ungewöhnlich schnelle Härteaufbau mit alkylsilanmodifizierter Kieselerde. Bereits nach 24 h liegen die Werte mehr als doppelt so hoch wie die der übrigen Formulierungen. Das entspricht fast 50 % der im Beobachtungszeitraum erreichbaren Endhärte.

Haftung

Alle Formulierungen haften vor Belastung hervorragend nach DIN EN ISO 2409 mit Gitterschnittkennwerten von GT 0.

Zur Beurteilung des Korrosionsschutzverhaltens diente der klassische, neutrale Salzsprühnebeltest gemäß DIN EN ISO 9227. Das Schadensbild wurde auf der Fläche anhand der spezifischen Prüfmerkmale Haftung und Blasengrad entsprechend DIN EN ISO 4628-2 bewertet. Der Grad der Flächenkorrosion ist nach Abbeizen der Beschichtung in Anlehnung an

ASTM D 610 eingestuft. Zusätzlich lieferte das Schutzverhalten an einer definiert angebrachten Ritzverletzung nach DIN EN ISO 4628-8 Daten zu Korrosions- und Enthaftungserscheinungen.

Darüber hinaus lassen die Rostmenge am Ritz und die Korrosionstiefe durch abgetragenes Substratmaterial näherungsweise Rückschlüsse auf die Intensität des Korrosionsvorgangs zu.

Korrosionsschutzverhalten

Abb. 2 zeigt repräsentative Ergebnisse des Salzsprühnebeltests der Rezepturen mit 2,5 Gewichtsteilen Zinkphosphat nach einer Belastungszeit von 1000 h. Die Kontrollrezeptur mit dem ursprünglichen Anteil Korrosionsschutzpigment ist vergleichend gegenübergestellt. Eine Reduzierung des Zinkphosphatanteils wirkt sich in der Formulierung mit Talkum ungünstig auf die Sperrwirkung in der Fläche aus. Trotz nur vereinzelt sichtbarer Blasen führen zahlreiche Schwachstellen zu lokal veränderten Hafteigenschaften. Dies zeigt sich nach Abbeizen der Beschichtung.

Die optisch dunkleren Bereiche ohne verbleibende Beschichtungsreste deuten auf eine verschlechterte Haftfestigkeit. Sie wirkt sich bei der Gitterschnittprüfung aber noch nicht negativ aus.

Mit dem Gemisch aus Quarz, Glimmer und Chlorit tritt intensive Blasenbildung auf. Trotz des verbliebenen Zinkphosphatgehalts zeichnen sich zahlreiche Rostdurchbrüche in der Beschichtung ab. Den völligen Verlust der Schutzfunktion in der Fläche zeigt der korrosive Angriff auf das darunter liegende Stahlsubstrat.

Neuburger Kieselerde erzielt demgegenüber ein ausgezeichnetes Resultat in der Fläche. Beide getesteten Kieselerdetypen verhindern nicht nur das Durchschlagen von Rost, sondern vermindern auch die Bla-

senbildung gegenüber der vergleichbaren Rezeptur mit Talkum. Besonders die aminosilanmodifizierte Kieselerde fällt durch eine blasenfreie Beschichtungsoberfläche positiv auf und schützt die Fläche damit ähnlich gut wie die Kontrollrezeptur.

Korrosionsschutz herkömmlicher Füllstoffe

An einem definiert angebrachten Ritz führt der verminderte Zinkphosphatanteil in der Formulierung mit Talkum zu verstärkter Bildung von Korrosionsprodukten und einem ausgeprägten Materialabtrag im unmittelbaren Verletzungsbereich (Abb. 3). Hinsichtlich der Breite der Enthaftung und Korrosion verhält sich die Formulierung analog zur Kontrollformulierung mit vollem Zinkphosphatanteil. Erste Rostdurchbrüche abseits der Verletzung lassen allerdings den beginnenden Verlust der grundlegenden Schutzwirkung in der Fläche erkennen.

Das natürliche Gemisch aus Quarz, Glimmer und Chlorit ist insgesamt als ungeeignet einzustufen.

Ritzergebnis der modifizierten Neuburger Kieselerde

Die Neuburger Kieselerde erweist sich bei der Bewertung am Ritz als vorteilhaft. Beide Varianten zeigen eine reduzierte Korrosionsintensität (Abb. 3, obere Reihe). Nach Bestimmung des Enthaftungsbereichs ergibt sich mit der aminosilanmodifizierten Kieselerde ein hinsichtlich der Breite der Korrosion ebenso gutes Bild wie bei den Rezepturen mit Talkum. Die Widerstandsfähigkeit gegenüber der anodischen Eisenauflösung ist allerdings heraufgesetzt. Dies drängt die Rostbildung am Ritz zurück. Insbesondere mit alkylsilanmodifizierter Kieselerde resultiert trotz



mischen : possible

Die neuen HEUCOTINT W Farbpastensysteme für wässrige Fassadenfarben und Putze basieren auf einer ausgewogenen Mischung niedrig- bis hochkonzentrierter Pasten mit hervorragenden Licht- und Witterungsbeständigkeiten zur Abtönung am POS und in der Produktion.

Die verschiedenen Farbpastensysteme bestehend aus 16 bis hin zu 20 Pasten bieten höchstmögliche Flexibilität für vielfältige Anforderungen in der Praxis. Darüber hinaus erfüllen alle HEUCOTINT W Farbpasten nicht nur die aktuellen, sondern auch zukünftige Anforderungen in Bezug auf Sicherheit, Umweltschutz und Gesundheit.

Konstant hohe Farbtongenauigkeiten unserer HEUCOTINT W Farbpasten werden durch engste Spezifikationen von Farbton, Farbstärke und Fließverhalten sichergestellt und ermöglichen exakte Dosierungen.

Besuchen Sie uns auf der

AC American Coatings
SHOW 2010

Halle C, Stand 2601

Heubach GmbH
Tel.: +49 5326 52-0
Fax: +49 5326 52-213
E-Mail: sales@heubachcolor.de
Internet: www.heubachcolor.de

heubach

COMPETENCE IN COLOR

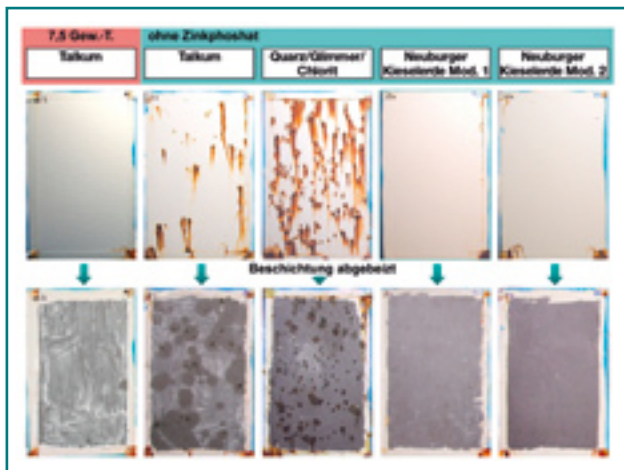


Abb. 4: Ergebnisse 1000 h Salzsprühnebeltest in der Fläche, Formulierungen ohne Zinkphosphat und Kontrollformulierung

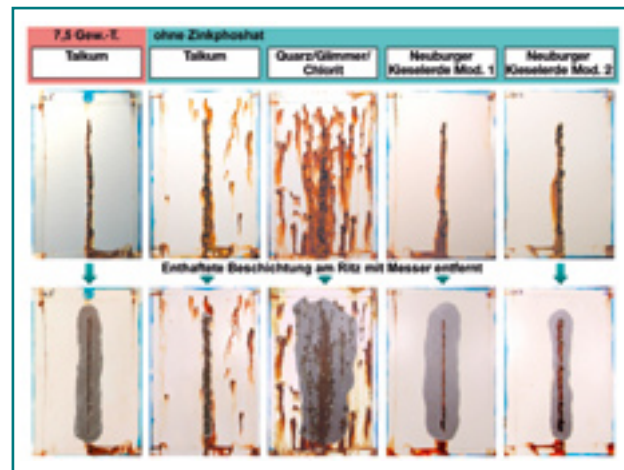


Abb. 5: Ergebnisse 1000 h Salzsprühnebeltest nach Ritzverletzung, Formulierungen ohne Zinkphosphat und Kontrollformulierung

der Ritzverletzung eine nahezu rostfreie Stahloberfläche. Kombiniert mit einem reduzierten Anteil Zinkphosphat wirkt dieser Füllstoff damit synergistisch und übertrifft in der Schutzfunktion am Ritz sogar die Leistungsfähigkeit der hohen Zinkphosphatdosierung der Kontrollformulierung (Abb. 3, untere Reihe).

Die der Bewertung zugrunde liegenden Daten zeigt Tab. 4. Die Gitterschnittprüfung belegt die sehr gute Haftfestigkeit aller Formulierungen 24 h nach Ende der Belastungsphase.

Vergleich der Füllstoffe

Zusammenfassend betrachtet erzielt das Gemisch aus Quarz, Glimmer und Chlorit nur unbefriedigende Ergebnisse. Talkum stellt sich deutlich besser dar, erreicht aber nicht ganz das Niveau der Kontrollformulierung.

Dagegen bieten die Formulierungen mit den Kieselerdetypen mindestens ein ebenso gutes Eigenschaftsniveau wie die Kontrollrezeptur.

Formulieren ohne Zinkphosphat

Die Ergebnisse mit reduziertem Anteil Zinkphosphat ermutigten dazu, das Korrosionsschutzpigment in weiteren Versuchen vollständig durch Füllstoff zu ersetzen.

In entsprechenden Formulierungen ist mit Talkum sowie dem Gemisch aus Quarz, Glimmer und Chlorit eine starke Blasenbildung in der Fläche feststellbar (Abb. 4). Die Rostdurchbrüche vorwiegend an Blasen belegen einen Mangel an aktiv wirkendem Pigment und führen zu starker Korrosion des Substrats. Während sie mit Quarz, Glimmer und Chlorit bereits intensiv fortgeschritten ist, zeigt sich mit Talkum noch ein Zwischenstadium

mit Übergang von lokaler Enthftung zu punktuellen, aktiven Korrosionszellen.

Im Gegensatz dazu schützen die modifizierten Kieselerden sehr gut. Abgesehen von vereinzelt Blasen ergibt sich nach Belastungsende eine korrosionsfreie Stahloberfläche.

Effekte am Ritz

Vollständiger Ersatz des Zinkphosphats durch Füllstoff verstärkt die Korrosionsneigung an der Ritzverletzung (Abb. 5). Der Effekt ist füllstoffspezifisch unterschiedlich ausgeprägt. Erst das Freilegen des Enthftungsbereichs erlaubt einen differenzierteren Blick auf die Leistungsfähigkeit der Füllstoffe.

Die Substitution durch Talkum bewirkt erheblich verminderte Enthftung bei überproportional starker Korrosion am Ritz. Mit dem Gemisch aus Quarz, Glimmer und Chlorit verschlechtert sich die Performance.

Auch beide Formulierungsvarianten mit Neuburger Kieselerde neigen auf den ersten Blick zu stärker ausgeprägter Rostbildung am Ritz. Nach Entfernen der Beschichtung an der Verletzungsstelle zeigen sich die Auswirkungen der unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen: Die alkylsilanmodifizierte Kieselerde liefert auch ohne ein aktiv wirkendes Pigment am Ritz eine geringere Korrosion als die Vergleichsfüllstoffe. Die aminosilanmodifizierte Kieselerde ist bei geringerer Enthftungstendenz und stärkerer Korrosion hinsichtlich des Verhaltens am Ritz zwischen den beiden Varianten mit Talkum einzustufen.

Die Haftfestigkeit aller Beschichtungen erweist sich als grundsätzlich sehr gut, wird bei den Formulierungen mit Talkum bzw. dem Füllstoffgemisch jedoch durch die zunehmende Flächenkorrosion lokal verstärkt in Mitleidenschaft gezogen (Tab. 5).



• **Bodo Essen**, geb. 1969, studierte Chemie an der Universität Bonn und arbeitete nach seinem Diplomabschluss zunächst bei der Degussa AG zum Thema Pigmentruße. Seit dem Jahr 2001 ist er in der Anwendungstechnik der Fa. Hoffmann Mineral im Bereich Coatings tätig.



• **Hubert Oggermüller**, geb. 1964, ist seit dem Jahr 1988 bei der Fa. Hoffmann Mineral tätig. Bis 1995 war er in der Anwendungstechnik als Leiter des Polymertechnikums für Elastomere und Thermoplaste zuständig. Seit 1995 umfasst sein Aufgabengebiet auch den Bereich Coatings einschließlich Reaktionsharze und Klebstoffe.

▶ Tab. 4: Leistungsfähigkeit der Formulierungen nach partiellem Ersatz des Korrosionsschutzpigments

Prüfmerkmal:		7,5 Gew.-T.		2,5 Gew.-T. Zinkphosphat		
		Talkum	Talkum	Quarz/Glimmer/ Chlorit	Neuburger Kieselerde Mod. 1	Neuburger Kieselerde Mod. 2
Gitterschnitt 24h	[Kennwert]	0	0	0	0	0
Blasengrad	Menge	0	1	4 - 5	1	0
	Größe	–	S 3	S 3	S 2	–
Flächenkorrosion	[%]	0	0	25	0	0
Korrosion Ritz	[mm]	0,5	0,7	5,5	0,1	0,4
Enthaftung Ritz	[mm]	11	12	23	12	15
Korrosionsintensität Ritz	qualitativ	moderat	hoch	sehr hoch	sehr gering	gering

▶ Tab. 5: Übersicht der Leistungsfähigkeit der Formulierungen nach vollständigem Ersatz des Korrosionsschutzpigments

Prüfmerkmal:		7,5 Gew.-T.		ohne Zinkphosphat		
		Talkum	Talkum	Quarz/Glimmer/ Chlorit	Neuburger Kieselerde Mod. 1	Neuburger Kieselerde Mod. 2
Gitterschnitt 24h	[Kennwert]	0	0/5	0/5	0	0
Blasengrad	Menge	0	2	3	1	1
	Größe	–	S 3 - 4	S 4	S 2	S 3
Flächenkorrosion	[%]	0	2	15	0	0
Korrosion Ritz	[mm]	0,5	2,0	5,5	0,7	1,7
Enthaftung Ritz	[mm]	11	3	21	16	8
Korrosionsintensität Ritz	qualitativ	moderat	hoch	sehr hoch	moderat	moderat

Fazit

Die mit einer Reduzierung des Anteils Zinkphosphat einhergehende verminderte Schutzwirkung lässt sich im vorliegenden Beschichtungssystem nicht durch klassische Füllstoffe ausgleichen. Der Leistungsabfall manifestiert sich primär in zunehmender Korrosionsintensität am Ritz und einem frühzeitigem Versagen der Schutzwirkung in der Fläche.

Erst geeignete Füllstoffe und Oberflächenmodifizierung verhindern Blasenbildung und Flächenkorrosion. So sind Korrosionsschutzbeschichtungen zugänglich, die selbst bei vermindertem Anteil an aktivem Pigment und in niedriger Schichtstärke ausgezeichneten Oberflächenschutz bieten.

Wie exemplarisch an den modifizierten Kieselerden gezeigt, erfüllen funktionelle Füllstoffe gleichzeitig die Anforderungen an Leistungsfähigkeit und umweltgerechteres Formulieren. ◀

▶ Literatur:

- [1] *Kittel, H.*: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, 2. Auflage, Band 5, S. Hirzel Verlag Stuttgart, Leipzig, 2003, S. 361.
- [2] *Risch, A.; Heckl, S.*: Struktur und Effekte funktioneller mineralischer Füllstoffe, Welt der Farben, 2003, 4, S. 10.
- [3] *Lückert, O.*: Pigment + Füllstoff Tabellen, 6. Auflage, Vincentz Verlag, Hannover, 2002.



Ihr Fenster zur Branche!

Aktuelle Videos und Unternehmensporträts im Bewegbild!

Schauen Sie vorbei unter:

www.farbeundlack.de/videos

