

Elektrotauchlackierung - Neuburger Kieselerde in schwarzer KTL

Verfasser: Susanne Reiter
 Hubert Oggermüller

Inhalt

- 1 Einleitung

- 2 Experimentelles
 - 2.1 Pigmentpaste und verwendete Füllstoffe
 - 2.2 Badformulierung
 - 2.3 Parameter Herstellung / Applikation / Härtung

- 3 Ergebnisse Pigmentpasten
 - 3.1 Viskosität
 - 3.2 Lagerstabilität bei 23 °C
 - 3.3 Lagerstabilität bei 38 °C

- 4 Ergebnisse E-Coat
 - 4.1 Glanz 60°
 - 4.2 Rauigkeit
 - 4.3 Tiefungsprüfung
 - 4.4 Impact Test
 - 4.5 Salzsprühtest 1000 Stunden

- 5 Zusammenfassung

- 6 Anhang Füllstoffkennwerte

1 Einleitung

Im Bereich der Elektrottauchlackierung werden die traditionellen Typen der Neuburger Kieselerde bereits seit vielen Jahren erfolgreich eingesetzt. Mit dem bekannten Eigenschaftsprofil wie z.B. die gute Lagerstabilität der Pigmentpaste sowie die vorteilhafte Kantenabdeckung und die ausgezeichnete Flexibilität der Beschichtung sind Sillitin Z 86 und Sillikolloid P 87 für diesen Bereich ideal geeignet.

Die neue Produktlinie der Kalzinierten Neuburger Kieselerde bietet sich für diese Anwendung gleichermaßen an, wie die mit einer funktionellen Gruppe oberflächenbehandelnden Produkte von Hoffmann Mineral. Durch geringste Siebrückstände, hervorragende Dispergiereigenschaften und hohe Farbneutralität sowie weiteren, durch die Funktionalisierung bedingten positiven Effekten wie z. B. Rheologiesteuerung oder Hydrophobie und Korrosionsschutz kann das Eigenschaftsprofil der Elektrottauchlackierung noch weiter verbessert werden.

Folglich werden in dieser Studie in der aktuellen Bindemittelgeneration die traditionellen und neuen Typen der (kalzinierten) Neuburger Kieselerde im Vergleich zu marktüblichen Wettbewerbern geprüft.

In Zusammenarbeit mit der Firma Allnex (Graz) wurde ein klassisches Bindemittelsystem für KFZ Anbau- und Ersatzteile ausgewählt und die Füllstoffe auf ihre Effekte in der schwarzen Pigmentpaste als auch im fertigen E-Coat geprüft.

2 Experimentelles

2.1 Pigmentpaste und verwendete Füllstoffe

Die Bestandteile der schwarzen Pigmentpaste sind in *Abb. 1* gelistet. Das Resydrol EM 6642/55 BG ist das Anreibeharz, welches nach entsprechender Neutralisation und Verdünnung mit Wasser die Anreibekomponente zur Herstellung der Pigmentpaste darstellt. Das Surfynol 104/50 BG ist ein Netz- und Dispergiermittel und wird der Dispersion zugegeben und gemischt bis der Ansatz klar ist. Erst danach wird das Feststoffgemisch, bestehend aus Ruß und Füllstoff, zugegeben. Die Herstellung der Pigmentpaste erfolgte am Dissolver mit adaptierter Perlmühle und Glasperlen für 10 Minuten bei 7,9 m/s Umfangsgeschwindigkeit.

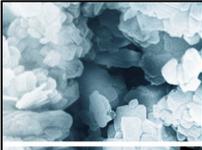
| Pigmentpaste Basisrezeptur | | HOFFMANN MINERAL |
|---|------------------------|-------------------------|
|  EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG  | Prozent | |
| | | Pigmentpaste |
| | Deionisiertes Wasser | 38,075 |
| | Essigsäure 30%ig | 2,00 |
| | Resydrol EM 6642/55 BG | 18,175 |
| | Surfynol 104/50 BG | 1,75 |
| | Spezialschwarz 4 | 3,65 |
| | Füllstoff | 36,35 |
| | Summe | 100,0 |
| | VM-1/0220/05.2020 | |

Abb. 1

Folgende Füllstoffe wurden für die Pigmentpasten ausgewählt, die Kennwerte sind im Anhang zu finden:

Wettbewerber:

- Kaolin 1
- Kaolin 2 (etwas feiner als Kaolin 1)
- Kalzinierter Kaolin

Neuburger Kieselerde:

- Sillitin Z 86 (Standardprodukt)
- Sillikolloid P 87 (feiner als Sillitin Z 86, weitere Standardempfehlung)
- Aktisil PF 777 (Sillitin Z 86 alkyl-funktionalisiert, hydrophob)

Kalzinierter Neuburger Kieselerde:

- Silfit Z 91 (basiert auf Ausgangsmaterial Sillitin Z 86)
- Aktifit PF 111 (Silfit Z 91 alkyl-funktionalisiert, hydrophob)
- Aktifit PF 115 (Silfit Z 91 amino-funktionalisiert, hydrophob)
- Aktifit PF 111 (Silfit Z 91 vinyl-funktionalisiert, hydrophob)

2.2 Badformulierung

In Abb. 2 ist die Badformulierung zur Herstellung des E-Coats dargestellt. Von den oben hergestellten Pigmentpasten werden jeweils 6,25 % in die verdünnte Bindemitteldispersion gegeben und einige Zeit mit dem Flügelrührer vermengt. Nach einer Rührzeit von ca. zwei Stunden wurde die nun fertige Badformulierung in das spätere Abscheidegefäß umgefüllt. Das Pigment/Bindemittelverhältnis von 0,2 entspricht einer „low-density“ Formulierung.

| E-Coat Basisrezeptur | | HOFFMANN MINERAL |
|---|--------------|-----------------------------|
| Prozent | | |
| E-Coat | | |
| Resydrol EZ 6635WCAT/35WA | 33,92 | |
| Deionisiertes Wasser | 59,82 | |
| Pigmentpaste | 6,25 | |
| Summe | 100,0 | |
| Pigment/Bindemittel Verhältnis: 0,2 PVK: 7,8 % | | |
| VM-1/0220/05.2020 | | |

Abb. 2

2.3 Parameter Herstellung / Applikation / Härtung

Abscheidung:

In einer Spannungsreihe mit 260, 280 und 300 V wurde die individuelle Ladungsmenge für jede einzelne Formulierung für eine Trockenschichtdicke von 30 µm ermittelt. Die Ladungsmenge betrug bei allen zwischen 50 und 54 Coulomb.

Typische Badwerte:

pH Wert nach DIN ISO 976: 5,3 – 5,6

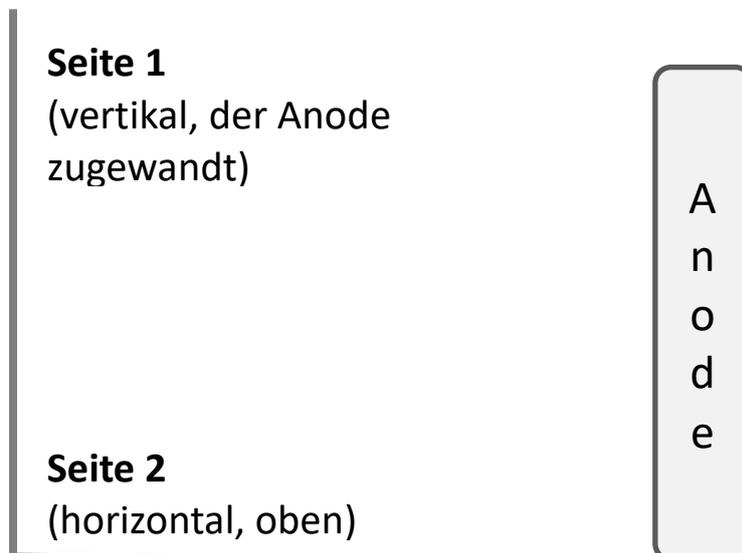
Spezifische Leitfähigkeit DIN 53779: 1100 – 1350 µS/cm

Einbrennbedingungen:

Ofentemperatur 180 °C, Verweilzeit im Ofen 25 Minuten

Substrat:

Gardobond 26S/6800/OC (Stahl, zinkphosphatiert) für optische und mechanische Prüfungen. Zusätzlich wurde zur Beurteilung des L-Effektes (Unterschiede im Glanz und bei der Rauigkeit auf horizontalen und vertikalen Flächen) ein Blech für diese Prüfung mit der Hand gebogen. Folgende Skizze zeigt die Anordnung der L-Bleche im Bad.



Das Substrat ist die Kathode und negativ geladen, sodass die positiv geladenen Lackbestandteile dorthin wandern können, abgeschieden werden und eine unlösliche Struktur bilden.

3 Ergebnisse Pigmentpasten

3.1 Viskosität

Die Viskosität wurde am Rheometer einen Tag nach Herstellung der Pigmentpasten gemessen. In Abb. 3 ist die Viskosität bei einer Scherrate von 1 und 100 s⁻¹ dargestellt. Alle Pigmentpasten sind weitgehend miteinander vergleichbar, die einzige Ausnahme bildet das Aktisil PF 777, welches im Niederscherbereich deutlich höher liegt. Dies relativiert sich bei höherer Scherrate wieder und ist bei 100 s⁻¹ wieder mit den anderen vergleichbar. Ein ähnliches Verhalten auf deutlich niedrigerem Niveau zeigt auch Aktifit PF 115.

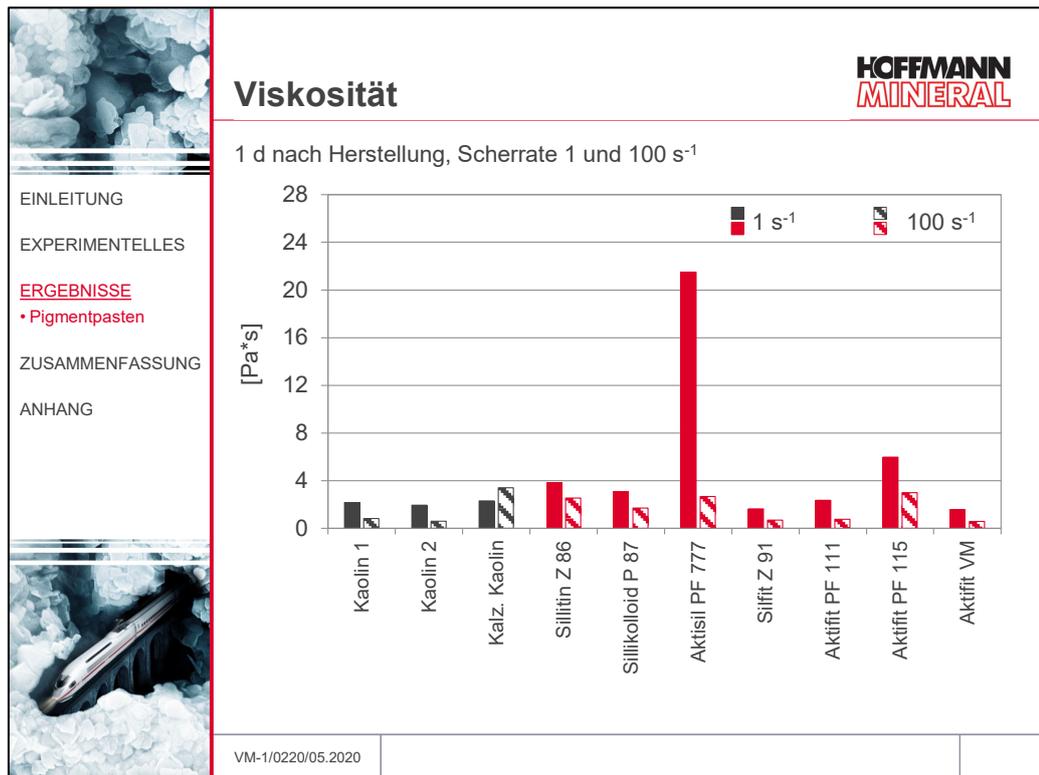


Abb. 3

3.2 Lagerstabilität bei 23 °C

Die Pigmentpasten wurden bei Raumtemperatur 23 °C deponiert, um die Lagerstabilität zu überprüfen. Hier ist ein deutlicher Nachteil vom kalzinierten Kaolin beobachtbar. Bereits nach 7 Tagen hatte dieser schon etwas Sediment. Nach 2 Monaten war der Bodensatz so fest, dass er nicht mehr homogenisiert werden konnte. Alle anderen Kaoline und (kalzinierten) Neuburger Kieselerdetypen hatten kein bzw. kaum Bodensatz oder Gelierung und sind folglich sehr gut lagerstabil (Abb. 4).

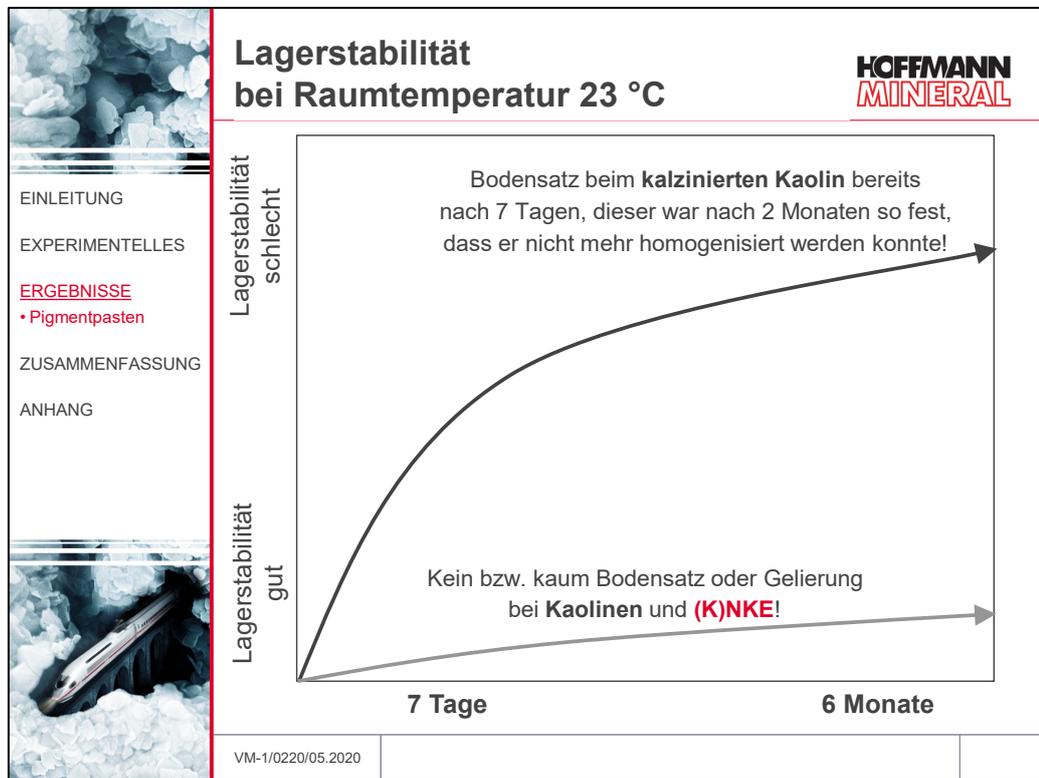
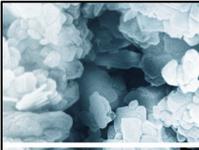


Abb. 4

Nach einer Lagerzeit von 6 Monaten, welche der Haltbarkeit des Bindemittels entspricht, war die Pigmentpaste mit dem kalzinierten Kaolin zusätzlich noch geliert, alle anderen waren frei fließend, wie in Abb. 5 bildlich dargestellt ist. Ein gebogener Spatel wurde bis zum Glasboden gedrückt und wieder nach oben gezogen. Am linken Bild ist die Formulierung mit kalziniertem Kaolin, welche aufgrund des Bodensatzes und der Gelierung nicht mehr frei abfließen konnte, während alle anderen Pigmentpasten ungehindert vom Spatel ablaufen konnten.



EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

- Pigmentpasten

ZUSAMMENFASSUNG

ANHANG



Lagerstabilität bei Raumtemperatur 23 °C

nach 6 Monaten



Kalz. Kaolin geliert





alle anderen Füllstoffe nicht geliert



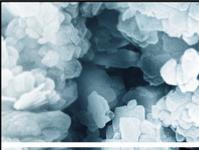
HOFFMANN MINERAL

VM-1/0220/05.2020

Abb. 5

3.3 Lagerstabilität bei 38 °C

Um die Lagerstabilität bei erhöhter Temperatur zu prüfen, wurden die Pigmentpasten bei 38 °C in der Wärmekammer gelagert und die Fließfähigkeit beurteilt. Nach 28 Tagen sind die Pigmentpasten mit dem kalzinierten Kaolin und dem Silfit Z 91 schon etwas fester geworden und in *Abb. 6* deshalb nur noch mit 0 beurteilt. Nach 56 Tagen (= 2 Monaten) waren alle Wettbewerber und das Silfit Z 91 koaguliert, d. h. nicht mehr fließfähig. Nach 168 Tagen (entspricht 6 Monaten = Haltbarkeit Bindemittel) war das Aktifit VM etwas fester/pastöser. Nur die Pasten mit Aktisil PF 777, Aktifit PF 111 und 115 waren nach dieser Zeit nicht geliert und somit frei fließend und demzufolge ausgezeichnet lagerstabil.



EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

- Pigmentpasten

ZUSAMMENFASSUNG

ANHANG



Lagerstabilität bei erhöhter Temperatur 38 °C

| Erhalt der Fließfähigkeit | nach 7d | nach 28d | nach 56d | nach 168d |
|---------------------------|---------|----------|----------|-----------|
| Kaolin 1 | + | + | - | - |
| Kaolin 2 | + | + | - | - |
| Kalziniertes Kaolin | + | 0 | - | - |
| Sillitin Z 86 | + | + | + | - |
| Sillikolloid P 87 | + | + | + | - |
| Aktisil PF 777 | + | + | + | + |
| Silfit Z 91 | + | 0 | - | - |
| Aktifit PF 111 | + | + | + | + |
| Aktifit PF 115 | + | + | + | + |
| Aktifit VM | + | + | + | 0 |



- geliert





+ nicht geliert



HOFFMANN MINERAL

VM-1/0220/05.2020

Abb. 6

4 Ergebnisse E-Coat

4.1 Glanz 60°

Gleichmäßige optische Eigenschaften der KTL sind für die nachfolgenden Lackschichten von elementarer Bedeutung, da sich Differenzen im Glanz oder Unregelmäßigkeiten in der Rauigkeit sonst bis zur Oberfläche abzeichnen können. In *Abb. 7* ist der Glanz im 60° Winkel dargestellt, es wurde die der Anode zugewandte Seite optisch beurteilt. Die feineren Füllstoffe wie Kaolin 2 und Sillikolloid P 87 erzielen hier aufgrund der geringeren Korngröße die höchsten Glanzwerte von 68 bis 70 GU, gefolgt von Kaolin 1 und Sillitin Z 86 mit 60 GU. Alle kalzinierten Füllstoffe sind etwas weniger glänzend mit ca. 50 GU.

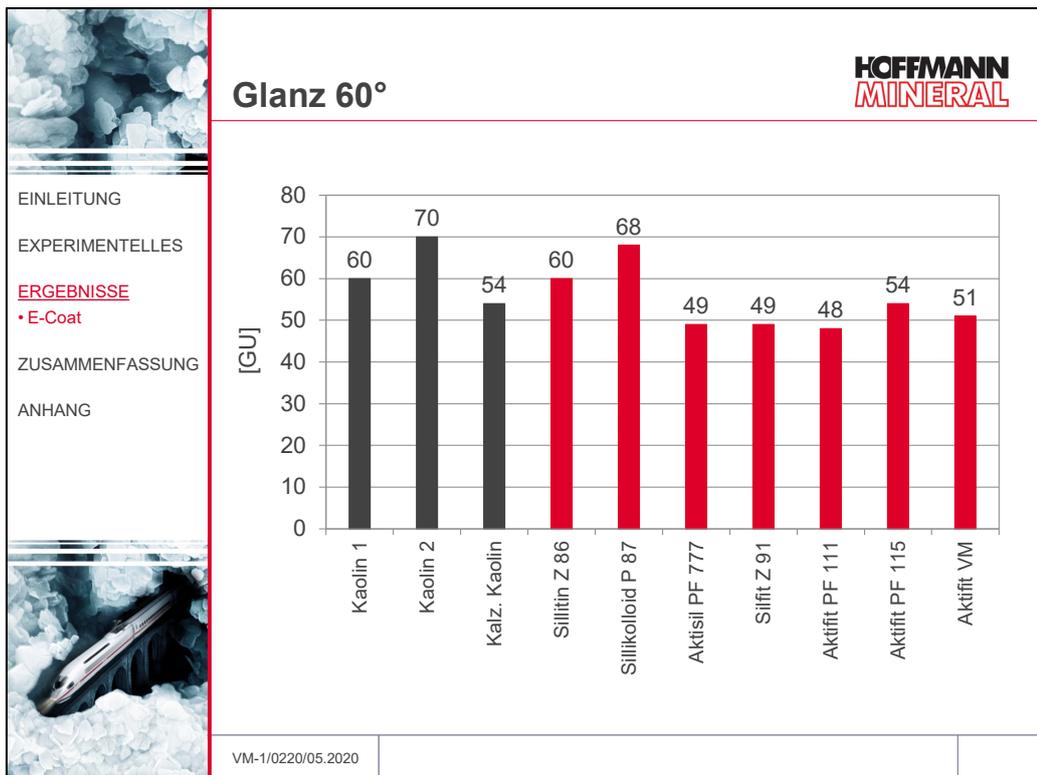


Abb. 7

Auf den vertikalen und horizontalen Bereichen der zu beschichtenden Objekte sind Glanzabweichungen häufig sichtbar vorhanden. Deshalb wurde der Glanz auch auf den vier verschiedenen Seiten des L-Blechtes gemessen. Hierbei ist die horizontale, nach oben zeigende Seite 2 am problematischsten in Bezug auf optische Einbußen, deshalb wurde nur diese zur Beurteilung herangezogen (Abb. 8). Auch hier zeigt sich der positive Einfluss der feineren Füllstoffe Kaolin 2 und Sillikolloid P 87 mit dem höchsten Glanz von 46 bis 50 GU auf der kritischen Seite 2. Das Glanzniveau liegt bei allen Füllstoffen deutlich niedriger als auf der vertikalen Fläche.

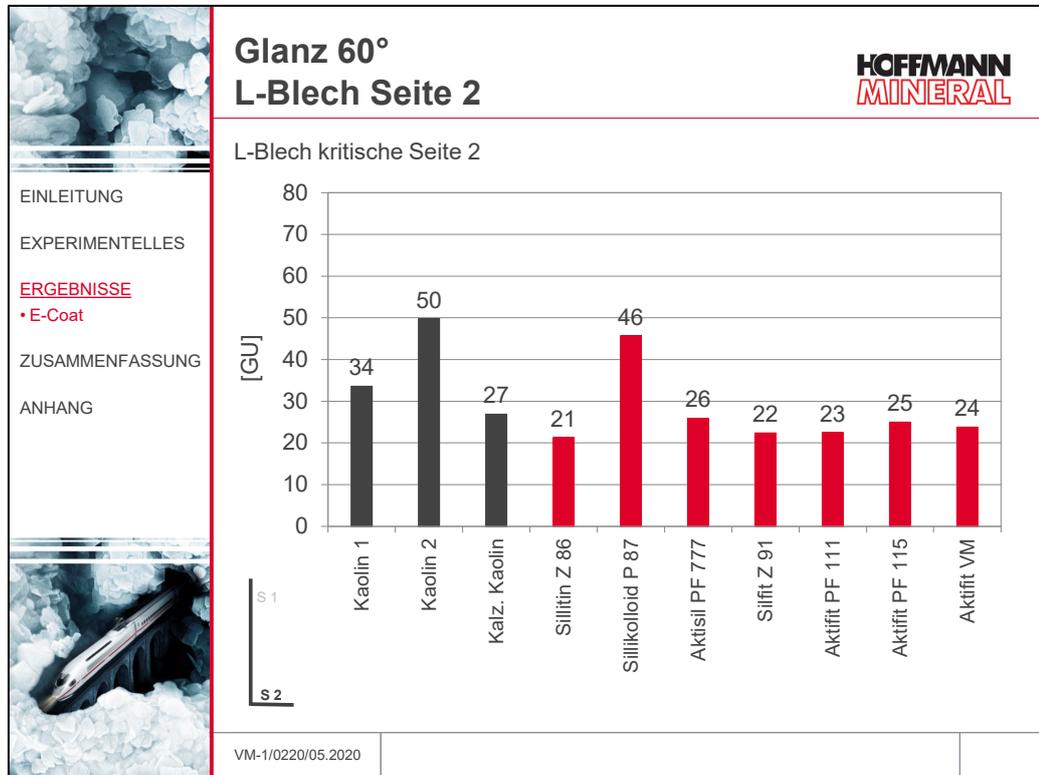


Abb. 8

Deshalb wurde zur Beurteilung des Glanzunterschiedes horizontal zu vertikal die Differenz von der Seite 1 zur Seite 2 berechnet (Abb. 9). Je geringer diese Differenz ist, desto weniger ist der Glanzunterschied auf den beiden Seiten, desto vorteilhafter ist dies für das zu beschichtende Objekt. Das Aktisil PF 777 zeigt hier mit einer Differenz von 17 GU den positivsten Ansatzpunkt.

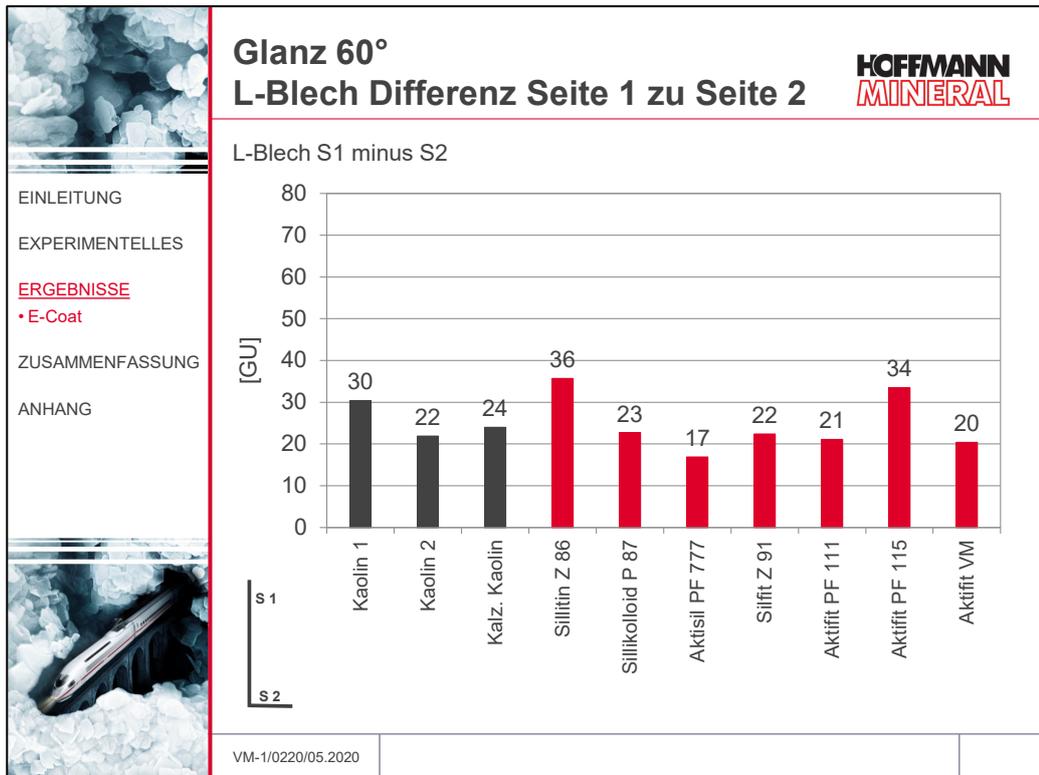


Abb. 9

4.2 Rauigkeit

Die Rauigkeit wurde mit einem Perthometer ermittelt. In *Abb. 10* ist der arithmetische Mittelwert Ra (Beträge aller Profilwerte des Rauheitsprofils) angegeben, der auf der Anode zugewandten senkrechten Seite ermittelt wurde. Der Kaolin 1 bedingt die höchste Rauigkeit der Beschichtung mit etwas über 0,6, wogegen der kalzinierte Kaolin mit etwas über 0,3 die geringste Rauigkeit erreicht. Alle anderen Formulierungen reihen sich dazwischen ein.

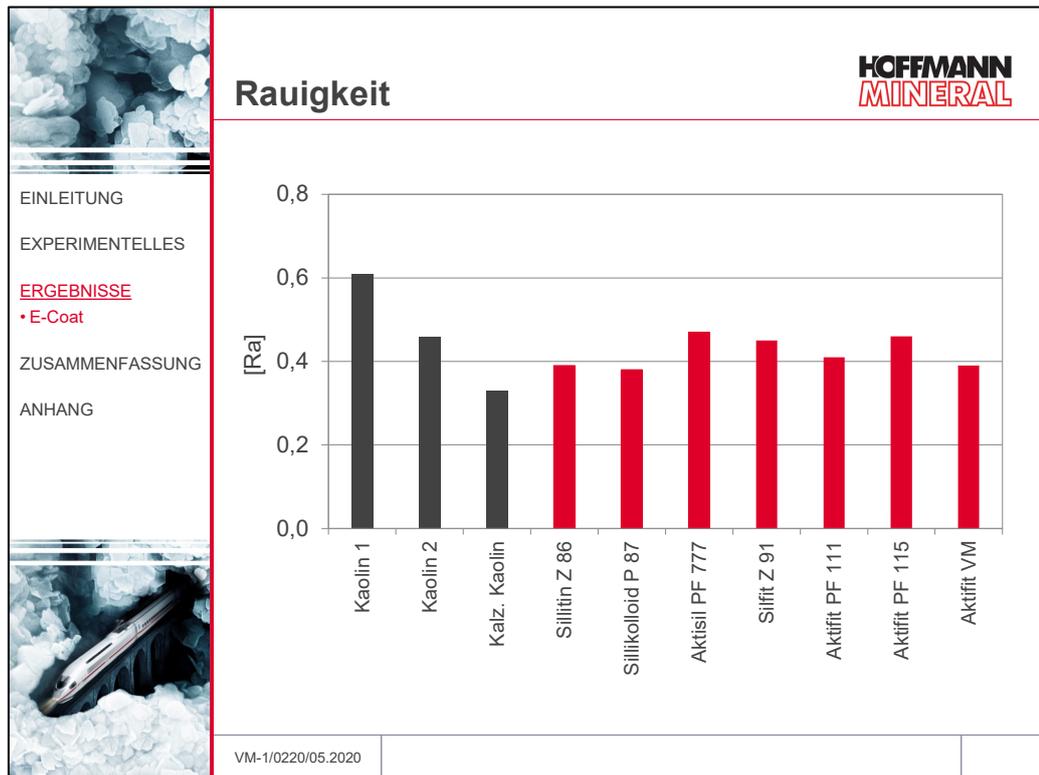


Abb. 10

Analog zur Glanzmessung wurde auch die horizontale, nach oben zeigende problematische Seite 2 vermessen (Abb. 11). Hier zeigt sich wieder der positive Einfluss der feinen Füllstoffe Kaolin 2 und besonders Sillikolloid P 87 mit der geringsten Rauigkeit Ra von 0,4 auf der kritischen Seite 2. Mit Ausnahme des kalzinierten Kaolins resultieren alle anderen Füllstoffe in höherer Rauigkeit.

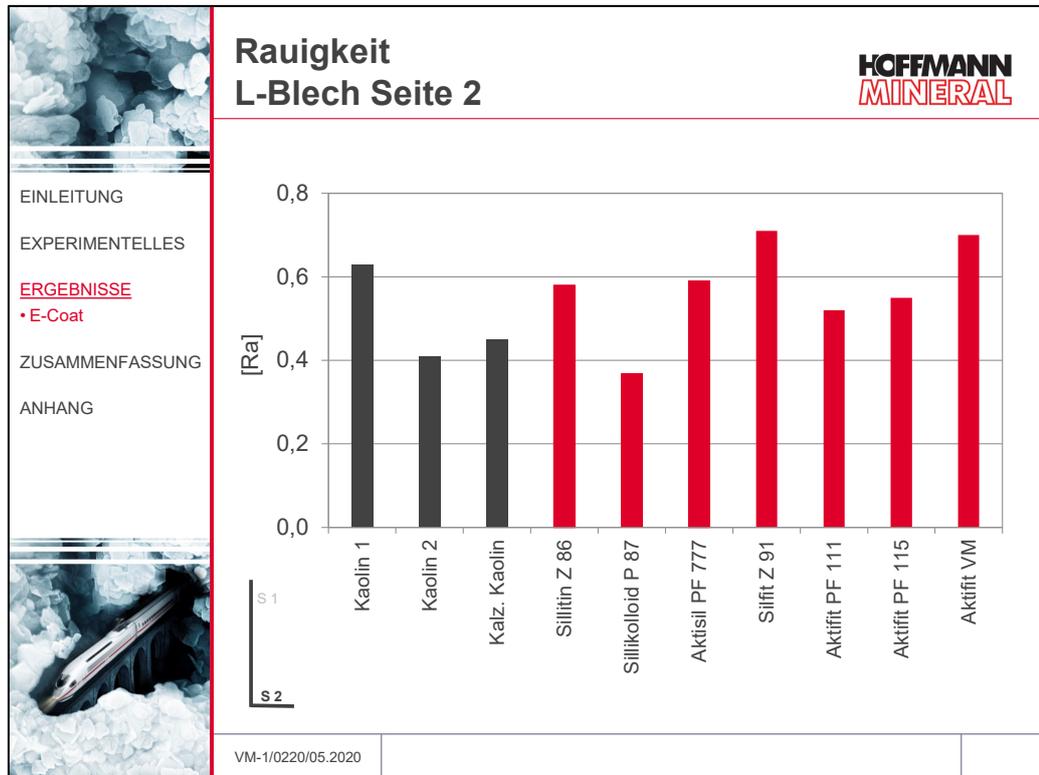


Abb. 11

Fazit Optik:

Der höchste Glanz auf allen Flächen wird mit den beiden feinen Füllstoffen Kaolin 2 und Sillikolloid P 87 erzielt. Die geringste Rauigkeit kann mit dem Sillikolloid P 87 erreicht werden. Das Aktisil PF 777 ist etwas matter, hat aber dafür die beste Glanzhaltung als Differenz vertikaler und horizontaler Seite.

4.3 Tiefungsprüfung

Die mechanische Belastbarkeit durch langsame Verformung mit einer Halbkugel wurde mit der Tiefungsprüfung nach DIN EN ISO 1520 ermittelt und ist in *Abb. 12* dargestellt. Die meisten Füllstoffe erreichen Werte zwischen 5 und 6 mm, nur das Aktisil PF 777 und das Aktifit PF 111 liegen geringfügig darunter. Das Silfit Z 91 und das Aktifit VM erzielt etwas über 6 mm, das Aktifit PF 115 markiert den besten Tiefungswert mit 6,6 mm.

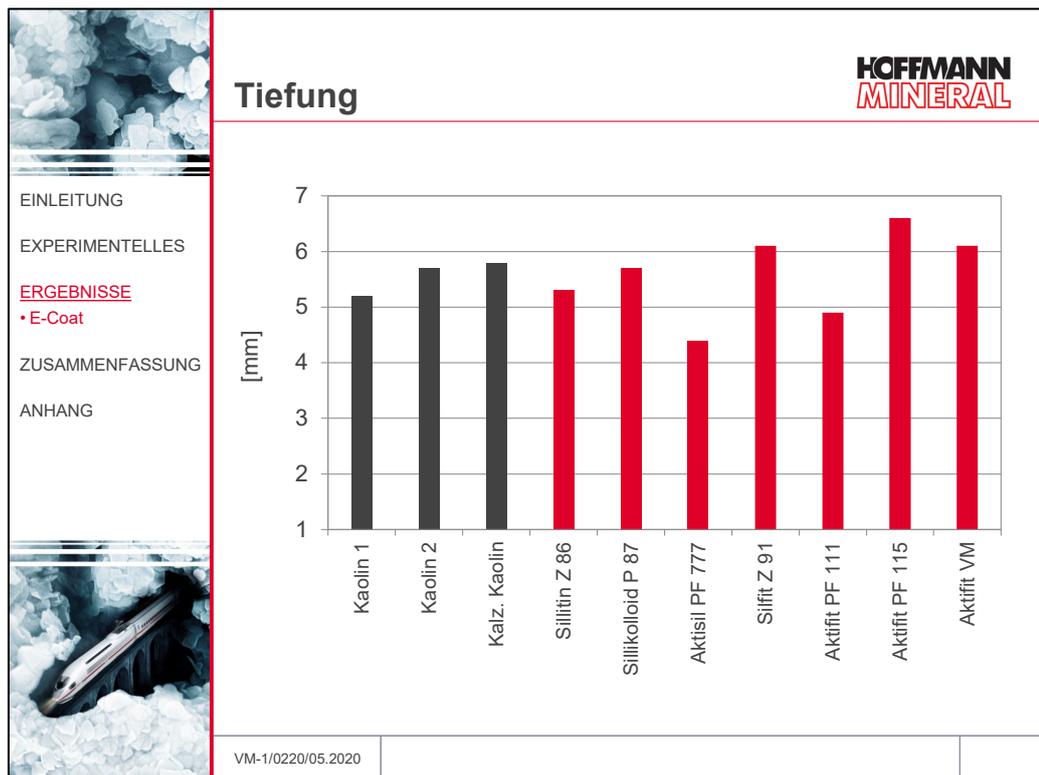


Abb. 12

4.4 Impact Test

Die mechanische Belastbarkeit durch schnelle Verformung mit einer Halbkugel wurde mit dem Impact Test nach DIN EN ISO 6272-2 ermittelt und ist in *Abb. 13* dargestellt. Die beiden Neuburger Kieselerde Typen Sillitin Z 86 und Sillikolloid P 87 haben, verglichen mit den entsprechenden Kaolinen, etwas bessere Impactwerte. Die beiden alkyl-funktionalisierten Produkte Aktisil PF 777 und Aktifit PF 111 liegen auf dem gleichen Niveau von ca. 15 inchpound. Wird jedoch ein kalzinierter Kaolin, Silfit Z 91 oder Aktifit VM verwendet, so kann die mechanische Belastbarkeit deutlich verbessert werden, der Impact liegt bei 24 inchpound. Eine weitere signifikante Verbesserung kann mit dem Aktifit PF 115 erzielt werden, mit dem höchsten Impact von 32 inchpound.

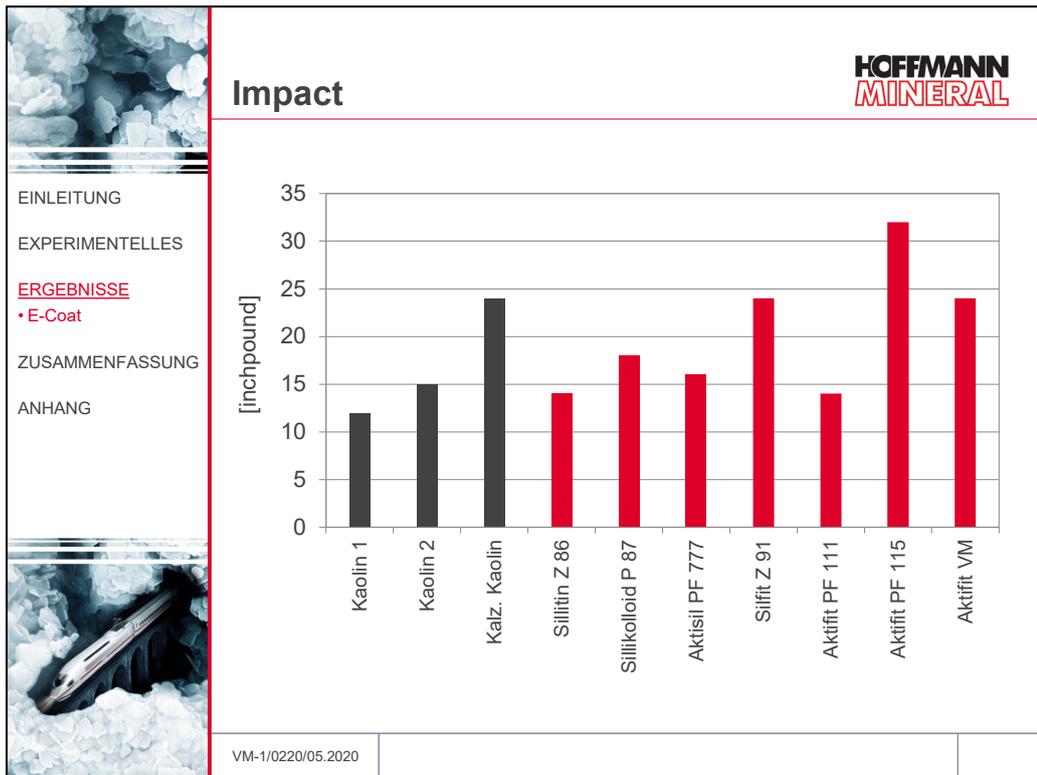


Abb. 13

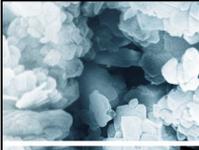
Fazit Mechanik:

Sillitin Z 86 und Sillikolloid P 87 erzielen etwas bessere Impactwerte als die zugehörigen Kaoline. Eine Nachbehandlung der Füllstoffe mit Alkylsilan verbessert die Mechanik nicht. Die kalzinierten Produkte liegen, wenn man das Aktifit PF 111 ausblendet, auf einem deutlich höheren Niveau als die nicht kalzinierten. Für die besten mechanischen Eigenschaften ist das mit einer speziellen amino-funktionellen Gruppe nachbehandelte Aktifit PF 115 zu empfehlen.

4.5 Salzsprühstest 1000 Stunden

Die eigentlich wichtigste Aufgabe der KTL Beschichtung, der Korrosionsschutz, wurde durch den neutralen Salzsprühstest nach DIN EN ISO 9227 überprüft. Die beschichteten Bleche (pro Rezeptur jeweils Doppelbestimmung) wurden vor der Belastung mit einem Längsritz nach Sikkens (1mm) definiert verletzt, sodass der Ritz die Zinkphosphatschicht durchdringt und komplett bis zum Stahlsubstrat reicht. In *Abb. 14* sind die Prüfkörper zu sehen, das linke Bild stellt ein noch unbelastetes Blech vor dem Salzsprühstest dar, das mittlere Bild zeigt ein Blech nach 1000 Stunden Belastung. Auf der Fläche waren keinerlei Blasen erkennbar, in und auf dem Ritz ist Rostbildung zu sehen. Das rechte Bild zeigt ein Blech nach der Enthftung. Die Auswertung erfolgte nach der Norm DIN EN ISO 4628-8, wobei am Ritz kaum Korrosion oder Enthftung festzustellen war und die Bewertung folglich bei allen Füllstoffen Grad 0-1 betrug.

Eine Differenzierung der Füllstoffe konnte jedoch anhand der Lochfraßgröße erfolgen. Wie in dem kleinen Ausschnitt rechts in *Abb. 14*, sowie in der mikroskopischen Darstellung vergrößert am Beispiel vom kalzinierten Kaolin in *Abb. 15* zu sehen ist, waren im Ritzbereich Bleche durchgerostet, sodass an diesen Stellen kleine Löcher entstanden waren. Diese Löcher wurden am Mikroskop vermessen und daraus die durchschnittliche Fläche in mm² berechnet und graphisch als Mittelwert aus den beiden Blechen in *Abb. 16* dargestellt. Der kalzinierte Kaolin hatte verhältnismäßig viele und große Löcher, sodass die durchschnittliche Lochfraßgröße fast 3 mm² entsprach. Die Kaoline, Sillitin Z 86, Sillikolloid P 87, Aktisil PF 777 und Aktifit PF 115 hatten dagegen schon deutlich weniger und sehr viel kleinere Löcher und somit eine Fläche von minimal 0,1 bis maximal 0,7 mm². Es gab jedoch auch Füllstoffe, die bei beiden Blechen keine Löcher und somit keinerlei Lochfraß hatten, dazu zählen Silfit Z 91, Aktifit PF 111 und Aktifit VM.



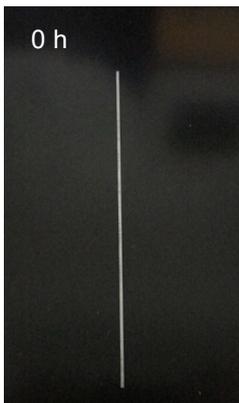
**HOFFMANN
MINERAL**

Salzsprühstest 1000 h

Neutraler Salzsprühstest nach DIN EN ISO 9227

Die Bleche wurden vor dem Salzsprühstest mit einem Längsritz nach Sikkens (1mm) versehen, sodass auch die Zinkphosphatschicht definiert verletzt wurde und der Ritz sicher bis zum Stahl durchdringt.

0 h



1000 h



1000 h
Enthftung



Bewertung nach
DIN EN ISO 4628-8:
Korrosion Grad 0-1
Enthftung Grad 0-1

→ Keine signifikante Differenzierung der Füllstoffe

VM-1/0220/05.2020

Abb. 14

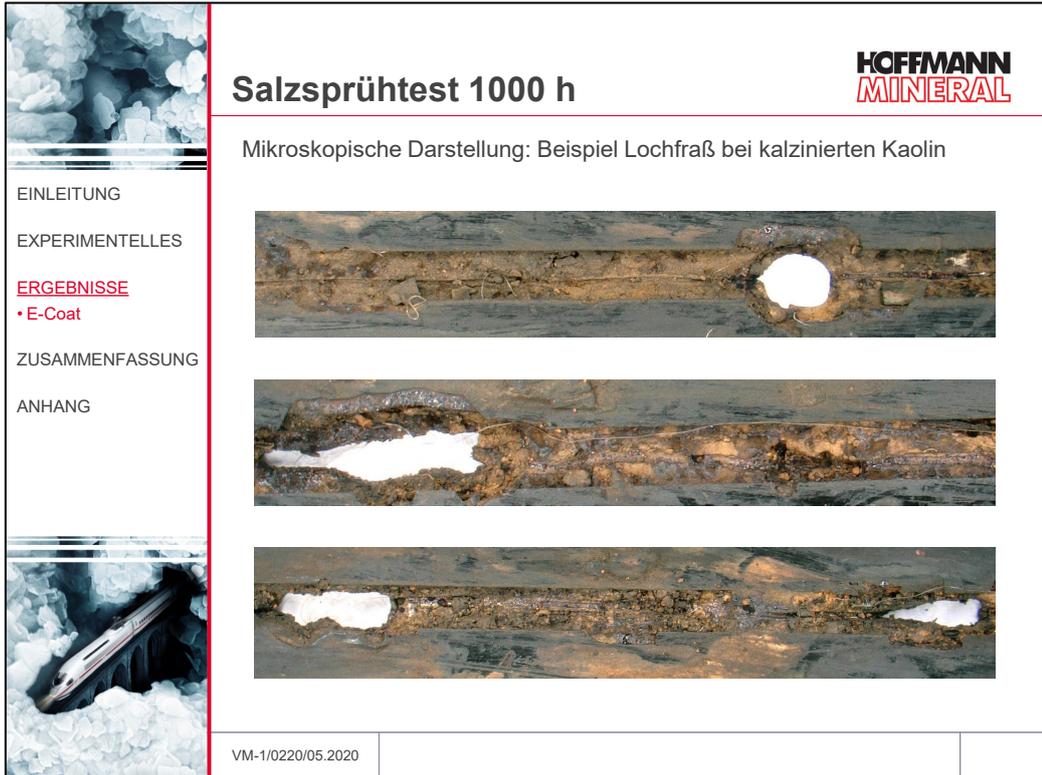


Abb. 15

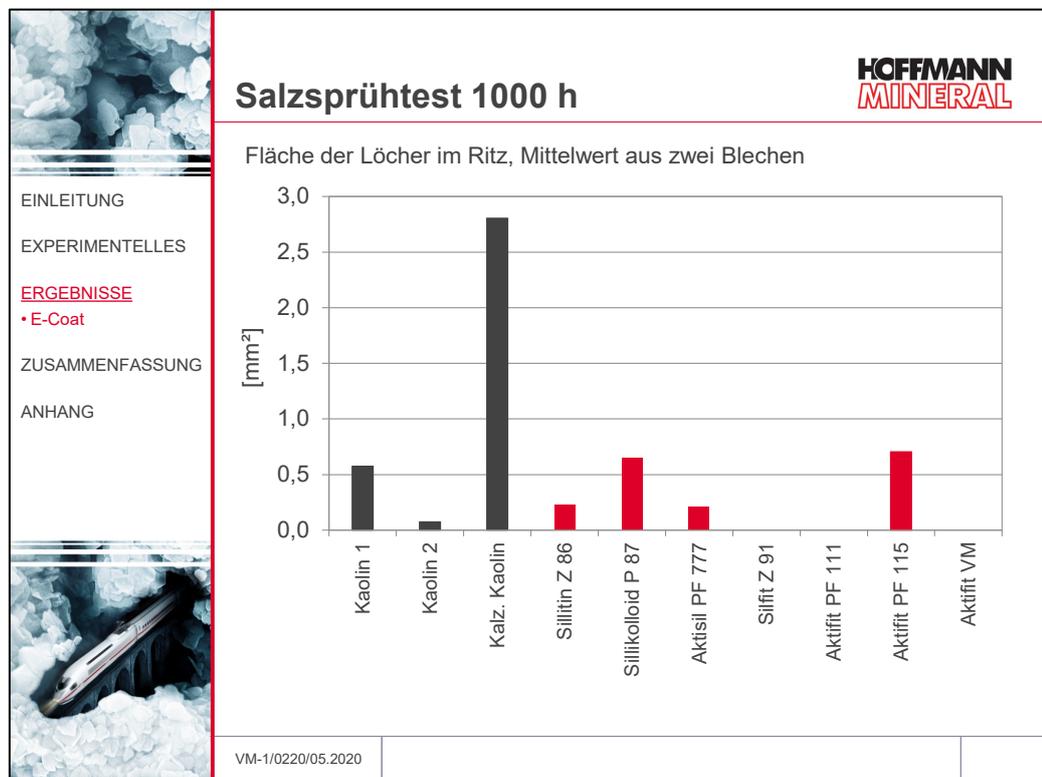


Abb. 16

5 Zusammenfassung

- Im Vergleich zu den Kaolinen haben Sillitin Z 86 und Sillikolloid P 87 eine vergleichbar gute Lagerstabilität bei Raumtemperatur, jedoch eine verbesserte Haltbarkeit bei erhöhter Temperatur.

Aktisil PF 777 wird durch die Lagerung bei 38 °C zwar etwas viskoser, ist jedoch über einen deutlich längeren Zeitraum (mindestens 6 Monate) lagerstabil und geliert nicht. Ebenso empfiehlt es sich für ein optisch gleichmäßiges Erscheinungsbild vertikaler und horizontaler Bereiche (L-Effekt).

- Im Vergleich zum kalzinierten Kaolin weisen Silfit Z 91, Aktifit PF 111, Aktifit PF 115 und Aktifit VM schon bei Raumtemperatur eine verbesserte Lagerstabilität auf, alle Aktifit Typen erreichen dies auch bei erhöhter Temperatur.

Zusätzlich erzielt das Aktifit PF 115 bessere mechanische Werte (Tiefung und Impact Test).

Alle kalzinierten Neuburger Kieselerde Produkte zeigen eine deutliche Verbesserung im Korrosionsschutz.

Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.

6 Anhang Füllstoffkennwerte

| | | Kaolin 1 | Kaolin 2 | Kalziniertes Kaolin | Sillitin Z 86 | Sillikolloid P 87 | Aktisil PF 777 | Silfit Z 91 | Aktifit PF 111 | Aktifit PF 115 | Aktifit VM | |
|-------------------------------|--------|---------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| Korngröße | d50 | µm | 3,3 | 2,0 | 2,0 | 1,9 | 1,5 | 2,2 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | |
| | d97 | µm | 15 | 10 | 11 | 9 | 6 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| Rückstände | > 40µm | ppm | 23 | 94 | 35 | 20 | 20 | 20 | 10 | 10 | 10 | |
| Elektrische Leitfähigkeit | | µS/cm | 177 | 166 | 12 | 80 | 80 | n.b. (hydrophob) | 20 | n.b. (hydrophob) | n.b. (hydrophob) | n.b. (hydrophob) |
| Ölzahl | | g/100g | 53 | 50 | 106 | 55 | 55 | 35 | 65 | 60 | 60 | 65 |
| Spezifische Oberfläche BET | | m²/g | 17 | 18 | 15 | 12 | 13 | 9 | 10 | 9 | 9 | 9 |
| Oberflächen- behandlung | | | - | - | - | - | - | alkyl- funktionalisiert | - | alkyl- funktionalisiert | speziell amino- funktionalisiert | vinyl- funktionalisiert |