

Korrosionsschutz durch nanoskalige Korrosionsschutzpigmente

*Marc Entenmann, Heinz Greisiger, Roman Maurer, Thadeus Schauer
Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung, Stuttgart*

Zusammenfassung

Um einen möglichst effizienten Korrosionsschutz durch aktive Korrosionsschutzpigmente zu erreichen, muss insbesondere die Freisetzung von aktiven Spezies, als auch deren Transport zur Metalloberfläche betrachtet werden. In der vorliegenden Studie wurden konventionell erhältliche Korrosionsschutzpigmente auf Basis von Phosphaten durch Vermahlung in nanoskalige Äquivalente überführt, um den Einfluss der Partikelgröße auf die Effizienz und den Mechanismus des Korrosionsschutzes auf Stahl zu untersuchen. Unter Verwendung von REM-Querschnittsanalysen konnte nun bewiesen werden, dass die kleineren Partikel sich dichter an die Oberfläche annähern. Thermozyklische Kurzzeittests, kombiniert mit elektrochemischen Methoden, wie auch Freibewitterungen auf Helgoland bestätigten, dass sich nanoskalige Korrosionsschutzpigmente in Grundierungen vorteilhaft zum effizienten Korrosionsschutz von Metallen eignen.

Einführung

Korrosionsbedingte wirtschaftliche Verluste belaufen sich jährlich in den meisten westlichen Industrienationen bekanntermaßen auf ca. 3 - 4 % des Bruttosozialprodukts (BSP). Um diesem enormen Wertverlusten entgegenzutreten, wird nach verschiedenen Lösungen gesucht. Schwerpunkte der F&E-Aktivitäten bestehen insbesondere bei der Entwicklung von neuen Oberflächenvorbehandlungsmethoden, u.a. unter Verwendung der Sol-Gel-Technologie und bei der Herstellung von nanoskaligen organischen bzw. organisch-anorganischen Schichten [1]. Ebenfalls wird an Grundierungen mit selbstheilenden Eigenschaften an Verletzungsstellen gearbeitet [2]. Zu den effizientesten Korrosionsschutzpigmenten gehören Zink- und Strontiumchromate, die jedoch aufgrund der toxikologischen Eigenschaften weitgehend vom Markt zurückgezogen werden mussten. Als Nachfolge der Chromat-Korrosionsschutzpigmente kommen im wesentlichen Zinkphosphate und verschiedene anorganische/organische Modifikationen derselben zum Einsatz.

Aufgrund der enormen wirtschaftlichen Bedeutung des Korrosionsschutzes in den Industrienationen weltweit, besteht der dringende Bedarf nach praxisnahen wirksamen Konzepten, welche einen nachhaltigen Schutz ermöglichen, jedoch die Umwelt und Ressourcen schonen. Hier scheint der Einsatz von Nanopartikeln mit aktiver Korrosionsschutzwirkung, allein schon aufgrund der enorm vergrößerten Wirkoberfläche, sinnvoll. Über die Verwendung von nanopartikulären Korrosionsschutzpigmenten in Grundierungen liegen jedoch nur vereinzelt Informationen vor. Ein primäres Ziel der durchgeführten Forschungsarbeiten war es deshalb, Möglichkeiten aufzuzeigen, wie die Korrosionsschutzwirksamkeit und -dauer durch eine wissensbasierende und rationelle Beeinflussung der Eigenschaften von Grundierungen durch nanoskalige Korrosionsschutzpigmente verbessert werden kann.

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden unter Verwendung der Korrosionsschutzpigmente Heucophos® SAPP und ZMP durchgeführt. Die Vermahlung der Pigmente zur Herstellung der nanoskaligen Äquivalente erfolgte in Isobutanol bei einer Konzentration von 25 Gew.-% unter

[1] R. Akid, H. Wang, Corr. Managment 71(5-6)(2006)9

[2]. Kumar, L. D. Stephenson, J. N. Murray, Progr. Org. Coat. 55(2006)244

Verwendung von Benetzungs- und Dispergieradditiven. Die nach dreistündigem Mahlen erhaltenen Pigmentpasten wurden anschließend in eine konventionelle Epoxidgrundierung, bestehend aus Araldite® GZ 7071X75 und Aradur® 423, eingearbeitet. und Millicarb™ BG als auch Talkum 10M2 als Füllstoffe zugegeben. In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung einer Grundierung mit jeweils 10 Vol.-% Korrosionsschutzpigment SAPP und ZMP gezeigt.

Tabelle 1 Zusammensetzung der Grundierung mit jeweils 10 Vol.-% Heucophos® SAPP und ZMP

Komponente	Gehalt Gew.-%	Komponente	Gehalt Gew.-%
Araldite® GZ 7071 X75	18,6	Araldite® GZ 7071 X75	17,7
Aradur® 423 (60%)	15,3	Aradur® 423 (60%)	14,5
Millicarb™ BG	20,4	Millicarb™ BG	19,3
Talkum 10M2	6,8	Talkum 10M2	6,4
Heucophos® SAPP	9,7	Heucophos® ZMP	12,7
BYK® 052	0,2	BYK® 052	0,2
Anti-Terra® U	0,5	Anti-Terra® U	0,5
Thixatrol® ST	1,0	Thixatrol® ST	1,0
Xylol	2,0	Xylol	2,0
Lösemittelgemisch	25,6	Lösemittelgemisch	25,6

Nach der pneumatischen Spritzapplikation der Grundierungen mit einer Trockenschichtdicke von 60 µm auf Stahlsubstrate (DC04B) wurden die Proben für 30 min bei 80°C getrocknet. Als Substrate wurden sandgestrahlte Stahlbleche mit geringen Rauhwerten ($R_z = 25 \mu\text{m}$), mittleren Rauhwerten ($R_z = 55 \mu\text{m}$) und größeren Rauhwerten von $R_z 80 \mu\text{m}$ verwendet.

Die Partikelgrößenverteilung wurde durch Dynamische Laserlichtstreuung (DLLS) unter Verwendung des MASTERSIZER 2000E der Fa. Malvern Instruments bestimmt.

Zur Bestimmung der Wasserdampfpermeabilität wurden Messungen an freien Lackfilmen unter Verwendung des Lyssy L80-500 von PBI Dansensor bei einer relativen Feuchte von 10% bis 14% und einer Temperatur von 38°C durchgeführt. Die Sauerstoffpermeabilitätsmessungen erfolgten bei 23°C unter Verwendung des Lyssy OPT-5000 von Dansensor.

Die Löslichkeit der ZMP and SAPP Pigmente wurde über die Konzentration herausgelöster Metallionen unter Verwendung von ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) bestimmt. Zur Ermittlung der Pigmentlöslichkeiten wurde 1 g Pigment in 400 g destilliertes Wasser eindispersiert und anschließend für die Dauer von 4 Wochen in Wasser dialysiert. Die gelösten Pigmentanteile wurden auf die Masse des Pigments bezogen in Gewichtsprozenten angegeben.

Die Charakterisierung der Korrosionsschutzeigenschaften erfolgte nach thermozyklischer Belastung (FPL-Kurzzeittest [3,4,5]) unter Verwendung von Harrison Lösung (35 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 5 g/l NaCl) durch Impedanzmessungen bei 0,1 Hz. Die Resultate der Impedanzmessungen wurden anschließend mit den gemäß DIN EN 4628-3 erhaltenen Rostgraden, nach der Belastung im Salzsprühtest (DIN EN ISO 9227) und nach Auslagerung der Proben auf Helgoland, qualitativ verglichen und zusätzlich mittels REM-Querschnittsabbildungen und EDX-Analysen verifiziert.

[3] M. Fernandez Gonzalez, M. Hickl, F. Hezel, T. Schauer, A. Miszczyk, DE 10 2004 027 792 A1

[4] M. Wanner, T. Schauer, Ochrona przed Korozja 53(9)(2010)427

[5] U. Christ, R. Nothelfer-Richter, M. Wanner, T. Schauer, ECJ (5)(2010)17

Ergebnisse

Wie die Teilchengrößenmessungen in Abb. 1 und die entsprechenden REM-Aufnahmen der getrockneten Proben in Abb. 2 zeigen, konnte für beide kommerziell erhältliche Korrosionsschutzpigmente durch Vermahlen unter Verwendung einer Nanomühle und durch Einsatz geeigneter Benetzungs- und Dispergieradditive der anfängliche d_{50} -Wert von ca. $3\ \mu\text{m}$ auf eine Endgröße zwischen 100 und 200 nm abgesenkt werden.

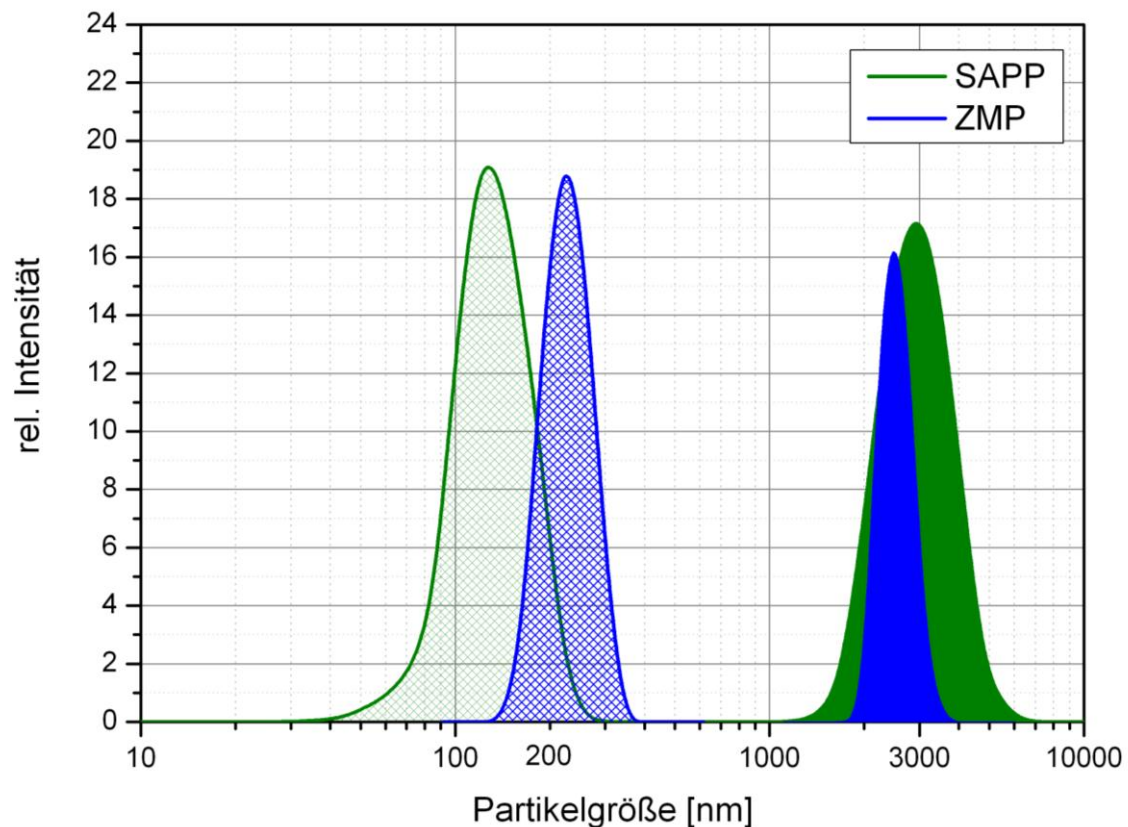


Abb. 1 Teilchengrößenverteilungen der konventionellen und vermahlenden Korrosionsschutzpigmente, erhalten aus DLLS-Messungen

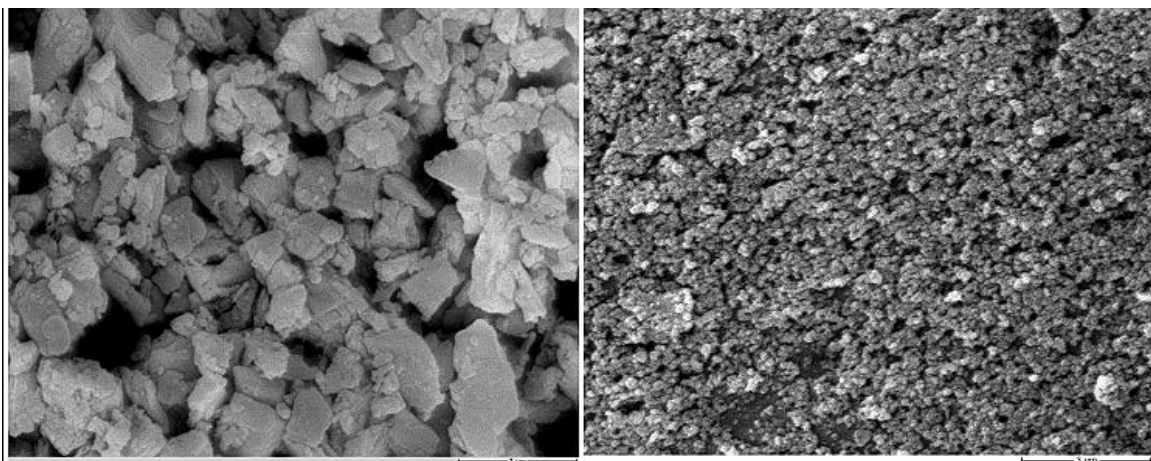


Abb. 2 REM-Aufnahmen der konventionellen (links) und der vermahlenden Korrosionsschutzpigmente (rechts)

Wegen der vergrößerten Gesamtoberfläche sollten sich beim Einsatz von nanoskaligen Korrosionsschutzpigmenten die Releaseeigenschaften von aktiven Spezies wesentlich verbessern. Ferner können sich aufgrund der geringeren Teilchengröße und des verringerten

Einfluss von Oberflächenrauheiten die kleineren Pigmentteilchen besser an die Metalloberfläche annähern. Beides, die verbesserten Releaseeigenschaften, als auch die verkürzten Transportwege, sollten sich beim Einsatz nanoskaliger Korrosionsschutzpigmente in einem effizienteren und verbesserten Korrosionsschutz der Metalloberfläche äußern. In Abb. 3 wurde eine schematische Modellvorstellung für die Verteilung der größeren Standardpigmentpartikel und der nanoskaligen Äquivalente den entsprechenden REM-Querschnittsabbildungen der jeweiligen Grundierungen gegenübergestellt. Die gezeigten Aufnahmen in Abb. 3 beweisen, dass sich nanoskalige Korrosionsschutzpigmente in der Tat besser an die Metalloberfläche annähern.

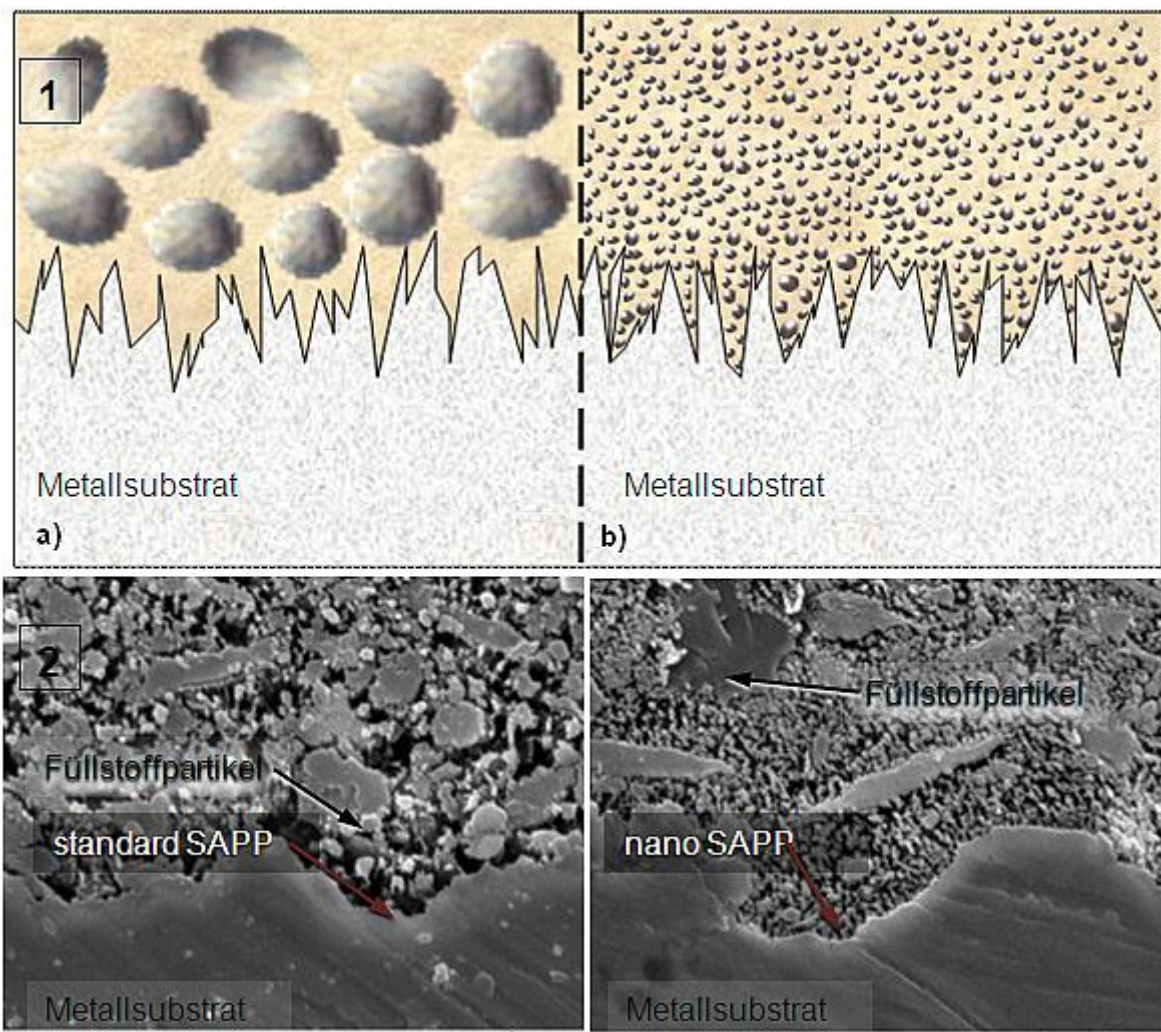


Abb. 3 Schematische Modellvorstellung (1) und erhaltene REM-Querschnittsabbildungen (2) des konventionellen (a) und nanoskaligen (b) SAPP-Korrosionsschutzpigments in einer Grundierung

In Tabelle 2 ist der Einfluss des nanoskaligen Charakters auf die Wasserlöslichkeit der Pigmente und die Barriereigenschaften der Grundierung gezeigt. Obwohl die bestimmten Werte unterschiedlich sind und die Löslichkeit des nanoskaligen SAPP-Pigments leicht erhöht ist, lässt sich kein wesentlicher Einfluss der Partikelgröße der untersuchten Korrosionsschutzpigmente auf ihre Wasserlöslichkeit und die Barriereigenschaften der Grundierung gegenüber Wasser und Sauerstoff feststellen.

Tabelle 2 Vergleich der Wasserlöslichkeit der konventionellen und nanoskaligen Korrosionsschutzpigmente und Barriereigenschaften der pigmentierten Grundierungen

Pigment	Wasserlöslichkeit Zn/Sr [Gew.-%]	Wasserdampfpermeabilität des Lackfilms [g/(m ² Tag)]	Sauerstoffpermeabilität des Lackfilms [ml/(m ² Tag)]
Standard ZMP	0,29	11,5	183
nano ZMP	0,26	10,2	169
Standard SAPP	0,33	14,5	194
nano SAPP	1,29	11,3	197

Die verbesserte Korrosionsschutzwirkung der nanoskaligen Korrosionsschutzpigmente konnte nach der thermozyklischen Belastung von Grundierungen auf Stahlsubstraten mit unterschiedlichen Oberflächenrauheiten bestätigt werden.

In Abb. 4 sind die Verläufe der Impedanzwerte bei 0,1 Hz in Abhängigkeit von der Belastungsdauer für Grundierungen mit Standard und nano ZMP gezeigt. Der weniger steile Abfall der Impedanzwerte bei den nano ZMP haltigen Grundierungen im Vergleich zu den Proben mit dem Standardpigment kann als Beweis für die verbesserten Korrosionsschutzeigenschaften des nanoskaligen Pigments angesehen werden. Ferner ist zu erkennen, dass die Unterschiede in den Impedanzverläufen zwischen nano ZMP und Standard ZMP-Proben bei dem hohen Oberflächenrauhwert von 80 µm, infolge der geringen Anfangswerte, ebenfalls gering sind.

In Abb. 5 sind die entsprechenden Impedanzwerte für die Grundierungen mit Standard und nano SAPP gezeigt. Ähnlich wie bei ZMP zeigen auch hier die nano SAPP Proben mit mittleren und geringen Oberflächenrauheiten einen weniger steilen Abfall der Impedanzwerte bei thermozyklischer Belastung. Der Unterschied zwischen Grundierungen mit nanoskaligem und Standard SAPP wird maximal für Stahlsubstrate mit einem mittleren Oberflächenrauhwert von $R_z = 55 \mu\text{m}$, während für Substrate mit hohen Oberflächenrauheiten ($R_z = 80 \mu\text{m}$) von Anfang an geringe Impedanzwerte gemessen werden. Für die Grundierungen mit nano SAPP auf Substraten mit hohen Oberflächenrauheiten werden geringere Impedanzwerte als für die entsprechenden Proben mit Standardpigment bestimmt. Dieses Ergebnis kann durch die höhere Wasserlöslichkeit von nano SAPP (siehe Tabelle 2) und die Freisetzung von Ionen, welche als Ladungsträger während der thermozyklischen Belastung der Probe mit Harrison Lösung fungieren, erklärt werden.

Insgesamt zeigten sich alle Proben mit geringen Oberflächenrauheiten weniger anfällig gegenüber Korrosion, so dass die Unterschiede zwischen Proben mit nanoskaligen oder Standardpigmenten hier weniger deutlich hervortreten. Dies gilt auch für die zur Freibewitterung auf Helgoland ausgelagerten Proben. Betrachtet man die Trockenschichtdicke der Grundierungsschicht von 60 µm, so wird offensichtlich, dass bei einem Oberflächenrauhwert von 80 µm die Metalloberfläche nicht mehr vollständig von der Beschichtung bedeckt werden kann, so dass zwangsläufig unzureichende Barriereigenschaften in Bezug auf die Wasser- und Sauerstoffdiffusion resultieren müssen.

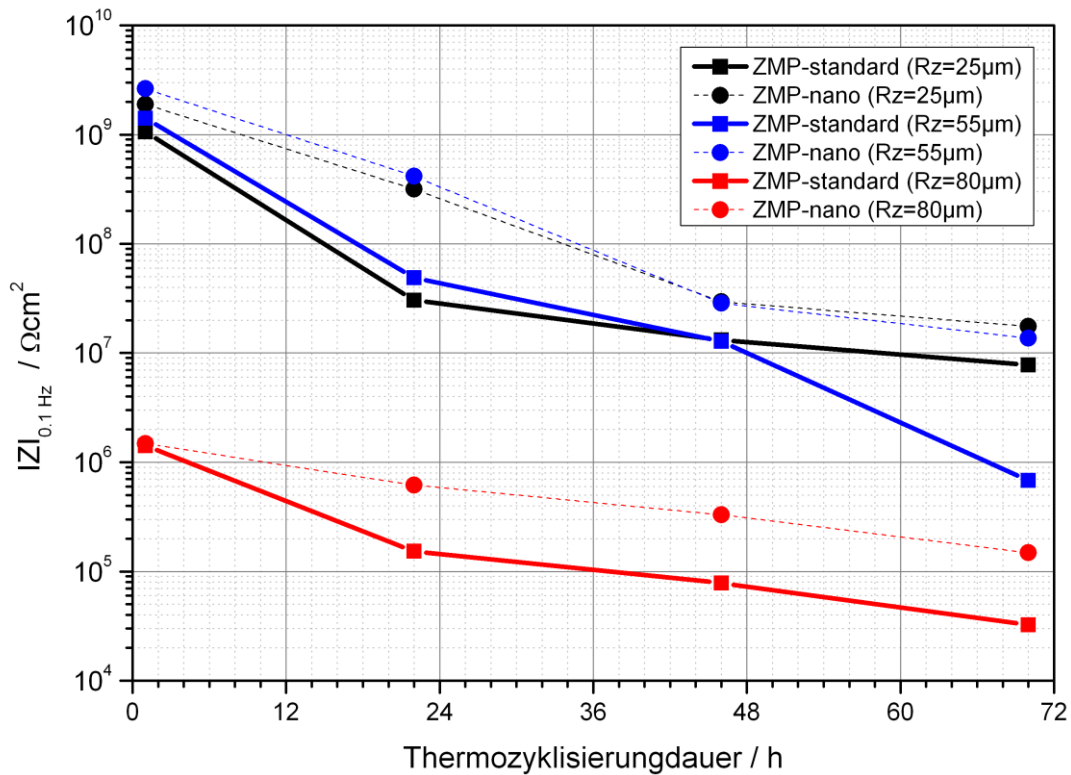


Abb. 4 Impedanzwerte bei 0,1 Hz für Grundierungen mit nano und Standard ZMP Pigmenten auf Stahlsubstraten mit unterschiedlichen Oberflächenrauheiten in Abhängigkeit von der Thermozyklisierungsdauer mit Harrison-Lösung

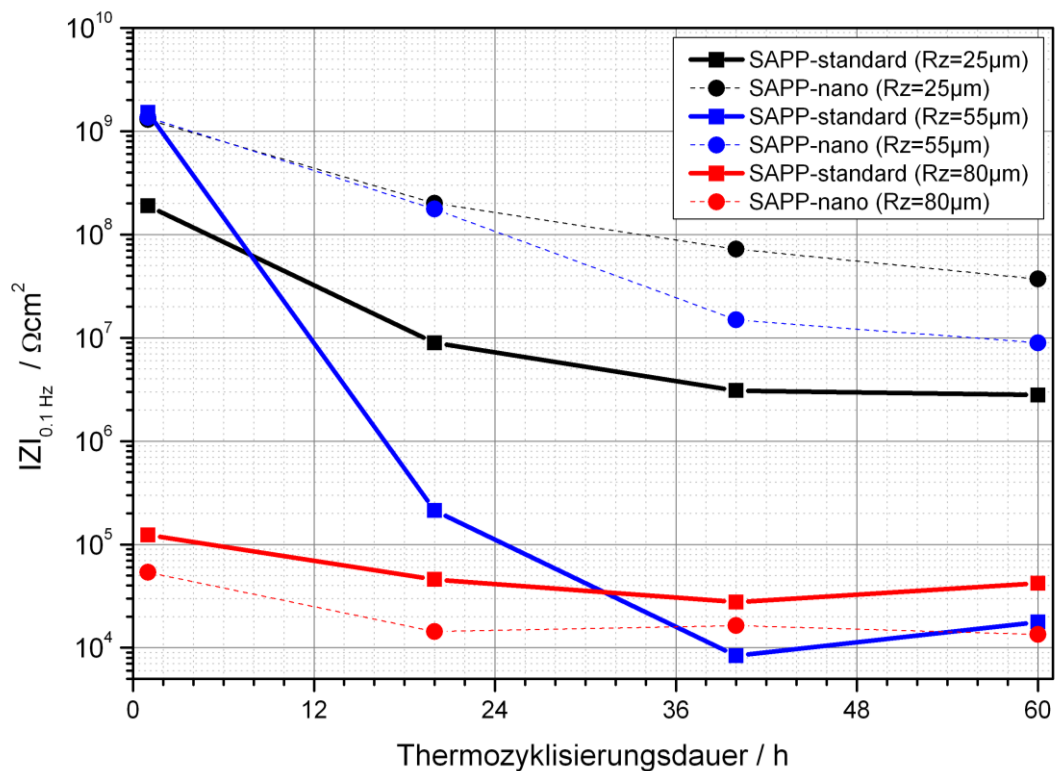


Abb. 5 Impedanzwerte bei 0,1 Hz für Grundierungen mit nano und Standard SAPP Pigmenten auf Stahlsubstraten mit unterschiedlichen Oberflächenrauheiten in Abhängigkeit von der Thermozyklisierungsdauer mit Harrison-Lösung

In Tabelle 3 wurden für Stahlbleche mit Oberflächenrauhwerten $R_z \approx 25 \mu\text{m}$ und $R_z \approx 55 \mu\text{m}$ die Impedanzwerte nach thermozyklischer Belastung mit den nach Durchführung des Salzsprühtests (DIN EN ISO 9227) und nach Freibewitterung auf Helgoland erhaltenen Rostgraden (DIN EN 4628-3) verglichen. Um einen qualitativen Vergleich zu ermöglichen, wurde eine farbliche Klassifizierung der Ergebnisse hinsichtlich der Korrosionsschutzeigenschaften vorgenommen (grün - effizienter Korrosionsschutz, rot - weniger effizienter Korrosionsschutz). Die Ergebnisse in Tabelle 3 bestätigen, dass die nanoskaligen SAPP und ZMP Pigmente im Allgemeinen effizientere Korrosionsschutzeigenschaften in Grundierungen als die entsprechenden Standardpigmente aufweisen.

Tabelle 3 Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Korrosionstests von Grundierungen mit nano und Standard ZMP und SAPP Korrosionsschutzpigmenten auf Stahl

Pigment	Salzsprühtest Rostgrad DIN EN 4628-3	Bewitterung Helgoland Rostgrad DIN EN 4628-3	Thermozyklisierung, 60 h Impedanzwerte $ Z _{0,1 \text{ Hz}} [\Omega\text{cm}^2]$
$R_z \approx 25 \mu\text{m}$			
Standard ZMP 10 Vol.-%	2	0	1,0E7
nano ZMP 10 Vol.-%	0	0	2,3E7
Standard SAPP 10 Vol.-%	3	1	2,8E6
nano SAPP 10 Vol.-%	1	1-2	3,7E7
$R_z \approx 55 \mu\text{m}$			
Standard ZMP 10 Vol.-%	0	1	2,5E6
nano ZMP 10 Vol.-%	0	1	2,0E7
Standard SAPP 10 Vol.-%	3	4	1,8E4
nano SAPP 10 Vol.-%	0	3	8,9E6

• effizienter Korrosionsschutz, • weniger effizienter Korrosionsschutz

REM- und EDX-Analysen für Querschnitte von auf Helgoland ausgelagerten Proben bestätigen sowohl für Grundierungen mit nano ZMP (Abb. 6), als auch für Grundierungen mit nano SAPP (Abb. 7) die verbesserten Korrosionsschutzeigenschaften. Im Gegensatz zu den Proben mit Standardpigment wird für beide Grundierungen mit nanoskaligem Korrosionsschutzpigment Zink (nano ZMP), bzw. Strontium (nano SAPP), in der Nähe der Stahloberfläche gefunden. Betrachtet man nun die EDX-Analysen für Eisen, so fällt ferner auf, dass in den Grundierungsschichten, welche die Standardkorrosionsschutzpigmente enthalten, mehr Eisen detektiert wird, was auf intensivere Korrosionsvorgänge hindeutet.

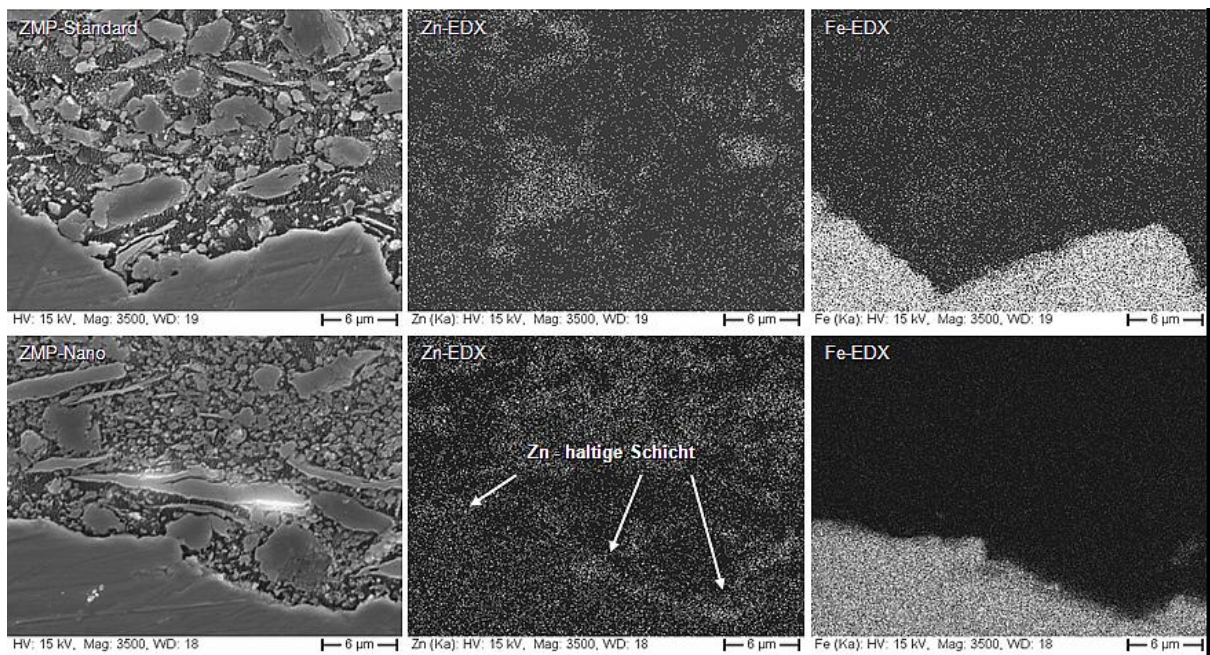


Abb. 6 REM-Querschnittsabbildungen mit entsprechenden EDX-Analysen für Grundierungen mit Standard und nano ZMP nach der Bewitterung auf Helgoland

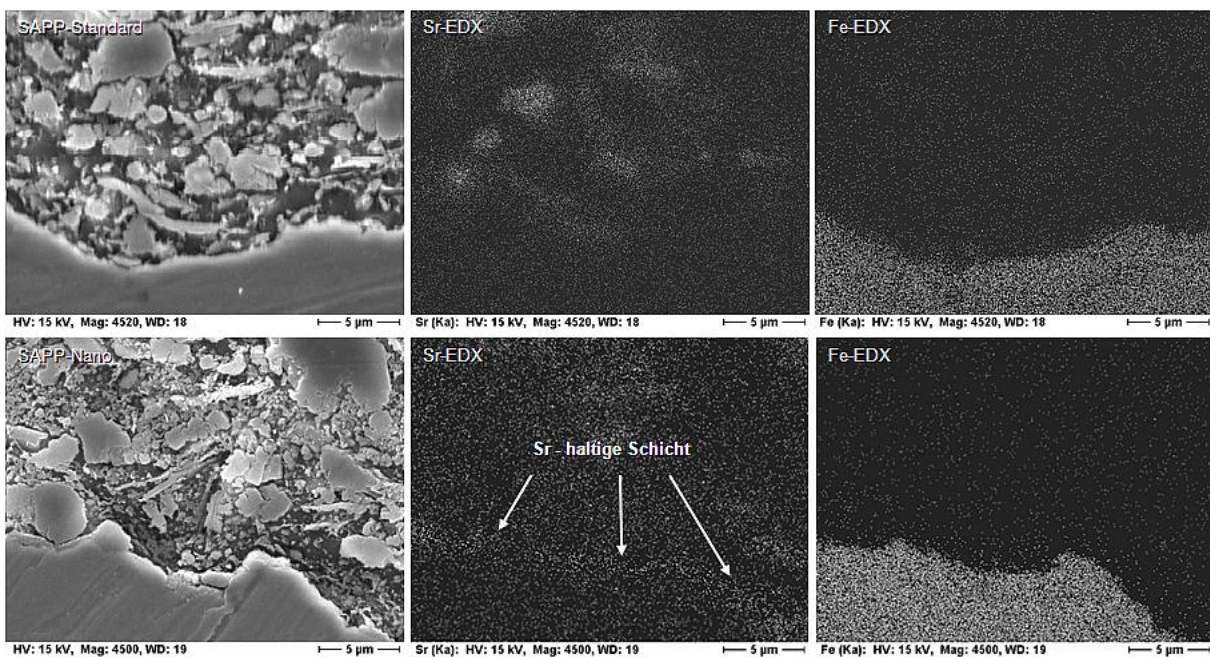


Abb. 7 REM-Querschnittsabbildungen mit entsprechenden EDX-Analysen für Grundierungen mit Standard und nano SAPP nach der Bewitterung auf Helgoland

Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

1. Nanoskalige Korrosionsschutzpigmente auf Basis von Zink- oder Strontiumphosphaten zeigen einen effizienteren aktiven Korrosionsschutz auf Stahl als die entsprechenden konventionellen Produkte im mikrometerskaligen Teilchengrößenbereich. Die nanoskaligen Pigmente können unter Verwendung von geeigneten Mahlverfahren und effizienten Stabilisieradditiven aus den konventionellen Pigmenten erhalten werden (Top-Down-Verfahren).
2. Die überlegenen Korrosionsschutzeigenschaften von nanoskaligen Pigmenten konnten durch Kurzzeitbelastungstests (Thermozyklisierung der Proben im FPL-Kurzzeittest) und Charakterisierung durch Impedanzmessungen, als auch durch Salzsprühtestergebnisse, sowie durch Freibewitterungen auf Helgoland bestätigt werden.
3. EDX-Analysen der auf Helgoland bewitterten Proben zeigten für die Grundierungen mit den nanoskaligen Korrosionsschutzpigmenten Anreicherungen von Zink (nano ZMP) bzw. Strontium (nano SAPP) an der Metalloberfläche, während für die Standardpigmente erhöhte Konzentrationen von Eisen in den Grundierungsbeschichtungen gefunden wurden. Beide Resultate weisen auf bessere Korrosionsschutzeigenschaften der nanoskaligen Pigmente hin.
4. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die effizienteren Korrosionsschutzeigenschaften nanoskaliger Pigmente im Wesentlichen auf eine bessere Verfügbarkeit von aktiven Spezies in der Nähe der Metalloberfläche und auf ein schnelleres und effektiveres Release-on-Demand-Verhalten zurückgeführt werden können.

Danksagung

Dieses Projekt wurde am Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung in Stuttgart durchgeführt und durch die Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke (FPL) koordiniert. Dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie wird für die Finanzierung und der IGF für die Förderung des Projekts gedankt. Den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses, der Emil Frei GmbH, der Heubach GmbH, Huntsman Advanced Materials, der Nano-X GmbH, sowie der STANGER Produktions- und Vertriebs-GmbH & Co.KG danken wir für die aktive Unterstützung des Projekts, der Bereitstellung von Materialien und für die interessanten projektbegleitenden Diskussionen.