

NEUE ANSÄTZE BEI DER WEITERENT- WICKLUNG VON ZINKSTAUB-PRIMERN

Zusammenfassung

- Die beste Korrosionsschutzwirkung wird durch Systeme mit hohem Anteil an sphärischen Zn-Pigmenten erhalten.
- Ein partieller Ersatz des Zinks durch Leitfähigkeitsadditive ist möglich; die optimale Zusammensetzung muss jedoch individuell ermittelt werden.
- Durch eine geeignete Oberflächenbehandlung der Zink-Pigmente kann das System länger im Bereich der Übergangsphase gehalten werden. Die gegenwärtig vorliegenden Freibewitterungsergebnisse belegen, dass dies zumindest nicht zu einer Verschlechterung der Beständigkeit führt. Inwieweit oberflächenbehandelte Zinkpigmente eine erhöhte Beständigkeit bewirken, wird die Langzeitfreibewitterung zeigen.
- Die Resultate der standardisierten und der elektrochemischen Prüfungen bestätigen sich weitgehend.
- Die elektrochemischen Prüfungen liefern starke Hinweise auf die tatsächliche Existenz des zweiphasigen Schutzwirkungsmechanismus in Zinkprimern. Die Ausbildung eines Schutzwirkungsplateaus beim Überschreiten der Übergangsphase (-0,70 V vs. Kalomel) belegt, dass die in der elektrochemisch aktiven Phase des Zinks entstehenden Zinkkorrosionsprodukte signifikant zur Barrierewirkung des Systems beitragen.

Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA

Dr. Matthias Wanner
Pigmente und Beschichtungen
Allmandring 37
70569 Stuttgart
Deutschland

Telefon: +49 (711) 970 3852
matthias.wanner@ipa.fraunhofer.de
<http://www.ipa.fraunhofer.de/beschichtung>

CONMET GmbH

Dr. Ralf Gorny
Jülicher Str. 336
52070 Aachen
Deutschland

Telefon: +49 (241) 16 82 452
ralf.gorny@zincdust.eu
<http://www.zincdust.eu>

CONMET
●●●●●●●●



NEUE ANSÄTZE BEI DER WEITERENTWICKLUNG VON ZINKSTAUB-PRIMERN

Tabelle 1: Zusammensetzung der Zinkprimer; die Additive werden zur Erhöhung der Leitfähigkeit beigegeben

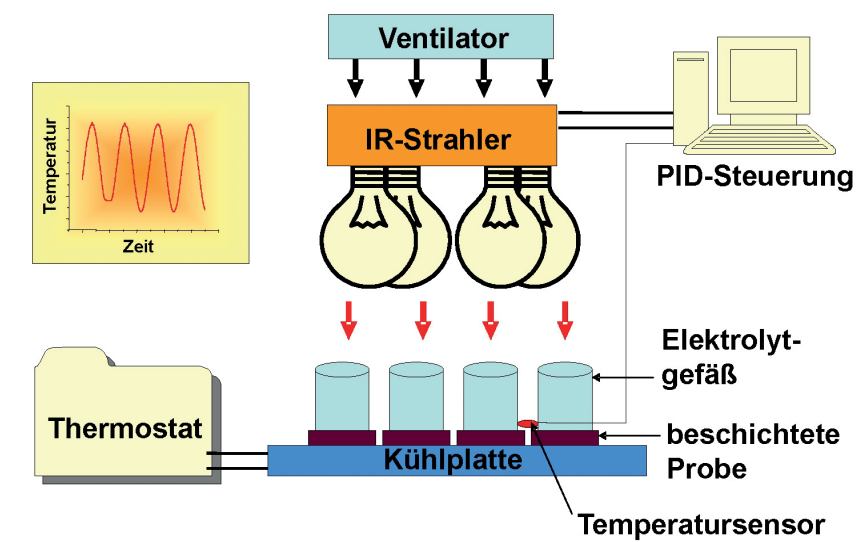
Probenbezeichnung	Zinksphärengesamt/Vol. %	Additivgehalt/Vol. %	Talkumgehalt/Vol. %	PVK/Vol. %
VS50 ¹⁾	50	-	8	58
VS40-VMi10 ²⁾	40	10	8	58
VS40-VMi3	40	3	15	58
VS40-VRu3 ³⁾	40	3	15	58
VS40-VBa3 ⁴⁾	40	3	15	58
VS25-VMi10	25	10	19	54
VS35	35	-	19	54
VS50beh1	50	-	8	58
VS50beh2	50	-	8	58

- 1 S: Zinkstaub Superfine 620 (Conmet)
2 Mi: Minatex 31CM Transparent (Merck)
3 Ru: Ruß Spezialschwarz 100 (Evonik)
4 Ba: Bariumferrit (Sigma-Aldrich)

Ziel der Untersuchungen

Im Rahmen dieser Untersuchung soll ermittelt werden, ob:
- in Zinkkorrosionsschutzprimern durch Variation der Art und Menge des Zinkanteils, durch Oberflächenbehandlung der Partikel sowie durch partielle Substitution mit Leitfähigkeitsadditiven eine Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften erreicht werden kann.

- der in der Literatur diskutierte duale Wirkungsmechanismus (Phase 1: kathodischer Korrosionsschutz, Phase 2: Barriere) tatsächlich existiert.



Vorrichtung zur Ausführung der thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung

Probenpräparation und Durchführung der Untersuchungen

Tabelle 1 liefert die grundlegende Zusammensetzung der hergestellten Zinkprimer, die auf Stahlbleche (Fa. Krüppel) mittels Spritzverfahren appliziert wurden. Diese Stahlbleche waren eine Woche zuvor mittels Gritstrahlung (Sa2,5 Mittel(G) RZ 66-70 µm, Fa. Raga) sandgestrahlt worden. Bei der Spritzapplikation betrug die einschichtig zu erzielende Trockenzielschichtdicke für das eingesetzte 2K-Epoxyssystem 80 µm. Auf den für die Helgoland-Freibewitterung vorgesehenen Stahlblechen wurde die linke Seite einschichtig, die rechte Seite zweischichtig (Trockenzielschichtdicke: 120 µm) appliziert. Die Schichtdicken auf den Substraten, die für die Standard-Laborbewitterungen und die elektrochemischen Messungen verwendet wurden, wurden auf die zweischichtigen Trockenzielschichtdicken (120 µm) hin appliziert. Es wurden alle aufgeführten Systeme auch in der Version mit Decklack hergestellt, wofür das benannte 2K-Epoxyssystem (ohne Korrosionsschutzpigmentierung) eingesetzt wurde. Die Proben wurden nach der Applikation mindestens zehn Tage bei 23°C/50% r.F. gelagert.

Die für die elektrochemischen Untersuchungen ausgeführte Beanspruchung wurde mittels des FPL-Tests realisiert, der eine zeitraffende Alterung der Beschichtung infolge des Aufbaus von thermozyklisch induzierten inneren Spannungen generiert. Hierbei wirkte eine 3%ige NaCl-Lösung unter sinusförmiger Temperaturzyklisierung zwischen 20°C und 70°C (Periodendauer: 1 h) kontinuierlich auf die Beschichtungsoberfläche ein. Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden die Prüfbleche etwa im Abstand von eineinhalb Tagen aus der Beanspruchung entnommen und sowohl hinsichtlich des aktuellen elektrochemischen Potentials als auch der impedanzspektroskopischen Daten charakterisiert. Beides wurde mittels eines Gamry Reference 600 Potenziostat/Galvanostat/ZRA-Kombinationsgeräts ausgeführt.

Die impedanzspektroskopische Charakterisierung erfolgte in Zweielektrodenkonfiguration bei einer Modulationsamplitude

von 15 mV. Die mit der Wasseraufnahme korrelierenden Kapazitäten wurden aus den Hochfrequenzimpedanzmodulen $|Z|_{HF}$ ($f = 100$ kHz) gemäß:

$$C = (2\pi f|Z|_{HF})^{-1}$$

bestimmt. Die mit der Barrierewirkung korrelierende Größe ist das Niederfrequenzimpedanzmodul $|Z|_{NF}$, das bei 0,1 Hz eingelesen wird. Bei der Aufnahme der elektrochemischen Potentiale kam eine Kalomel-Elektrode zum Einsatz; die Potentialwerte wurden abgelesen, nachdem die Plateauphase erreicht war. Die Helgoland-Freibewitterungsauslagerung wurde nach Ablauf einer mindestens 14-tägigen Normklima-konditionierung ausgeführt. Die hierfür ausgewählten Systeme wurden in der Spritzwasserzone innerhalb der Mole in KW 24/2012 senkrecht fixiert und in KW 47 / 2012 inspiziert. Der Salzprühtest wurde gemäß DIN EN ISO 9227, der Kondenswassertest gemäß DIN EN ISO 6270-1 ausgeführt.

Ergebnisse

Die während der thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung aufgenommenen Potentialverläufe sind für die in Tabelle 1 beschriebenen Zinkprimer in den Abb. 1 und 2 dargestellt.

Das Korrosionspotential von Eisen liegt bei -0,86 V. Solange tiefere Potentiale gemessen werden, werden oxidative Prozesse ausschließlich am Zink erfolgen. Literaturgemäß wird diese Phase als die Phase des kathodischen Korrosionsschutzes (KKS) bezeichnet. Im Potentialbereich bis etwa -0,70 V nimmt der Anteil des bereits oxidierten Zinks zu; das verbleibende, aktive Zink kann jedoch die Korrosion des Eisens weiterhin wirkungsvoll unterdrücken (Übergangsphase). Bei Potentialen oberhalb von -0,70 V verliert der elektrochemische Beitrag des Zinks zum Korrosionsschutz signifikant an Bedeutung; stattdessen rückt die von den mittlerweile gebildeten Zink-Korrosionsprodukten ausgehende Barrierewirkung in den Vordergrund. Diese Korrosionsprodukte blockieren die Diffusionswege durch die Beschichtung und hemmen somit den weiteren Zutritt von korrosiven Medien zum Substrat.



Eine halbjährige Freibewitterungsauslagerung der Systeme VS50 (3, links), VS40-VMi10 (7, Mitte) und VS50beh1 (8, rechts) in der Spritzwasserzone auf Helgoland belegt die gute Korrosionsschutzwirksamkeit dieser Formulierungen

„DAS FRAUNHOFER IPA WÄHLT EINEN INNOVATIVEN LÖSUNGSANSATZ ZUR BEURTEILUNG VON ZINKSTAUB-GRUNDBESCHICHTUNGEN UND SETZT DIESEN IN EIN-DRUCKSVOLLE NEUE ERKENNTNISSE UM. WIR BEDANKEN UNS FÜR DIE HERVORRAGENDE ZUSAMMENARBEIT.“
DR. RALF GORNY, CONMET GMBH

Abb. 1: Potenzialverlauf (vs. Kalomel) der vier Primer ohne Zusatz von Leitfähigkeitsadditiven während der thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung

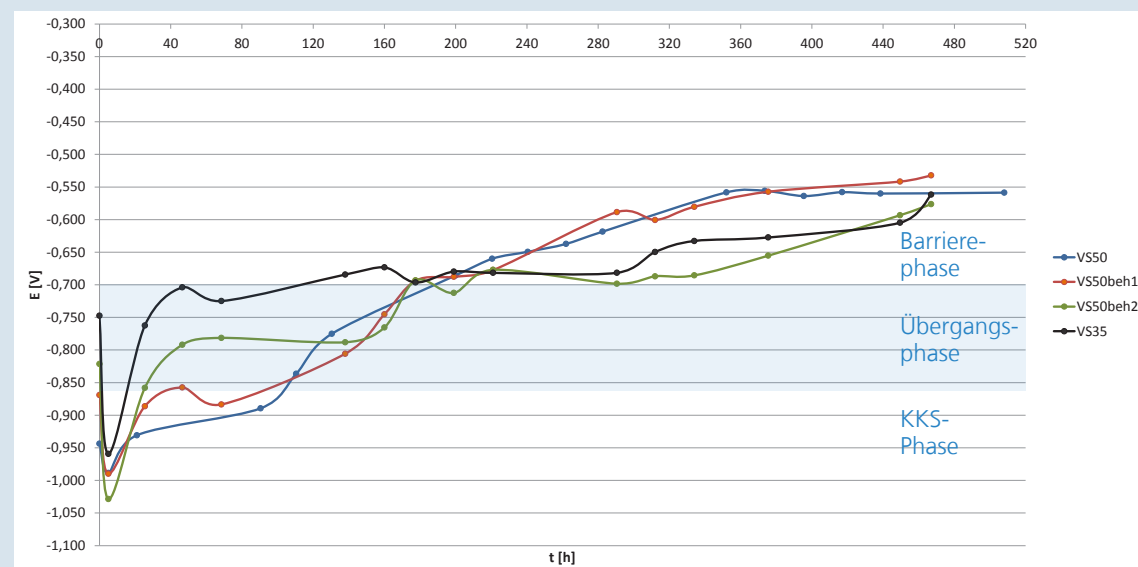


Abb. 2: Potenzialverlauf (vs. Kalomel) der fünf Primer mit Zusatz von Leitfähigkeitsadditiven während der thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung

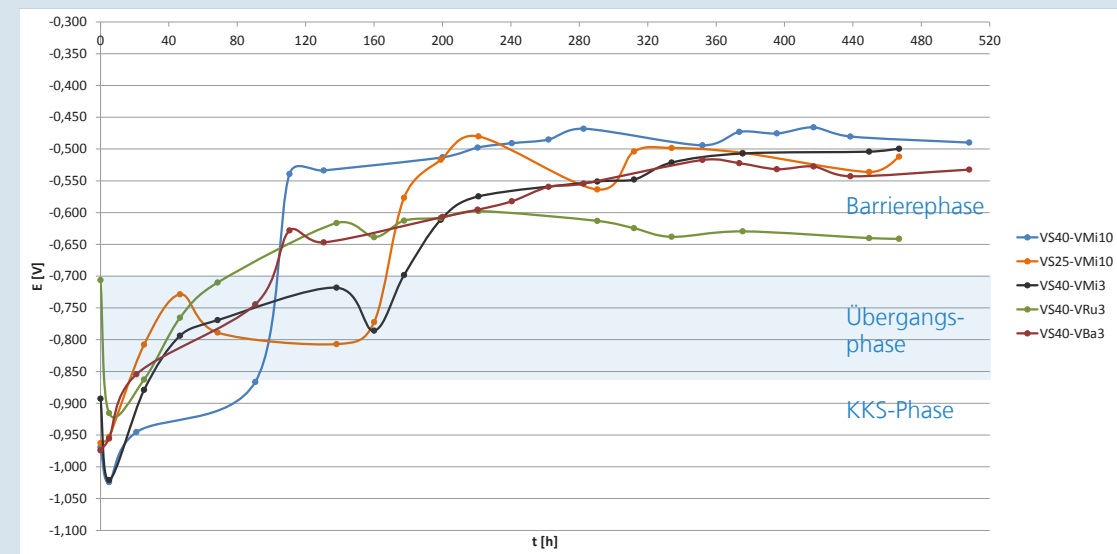
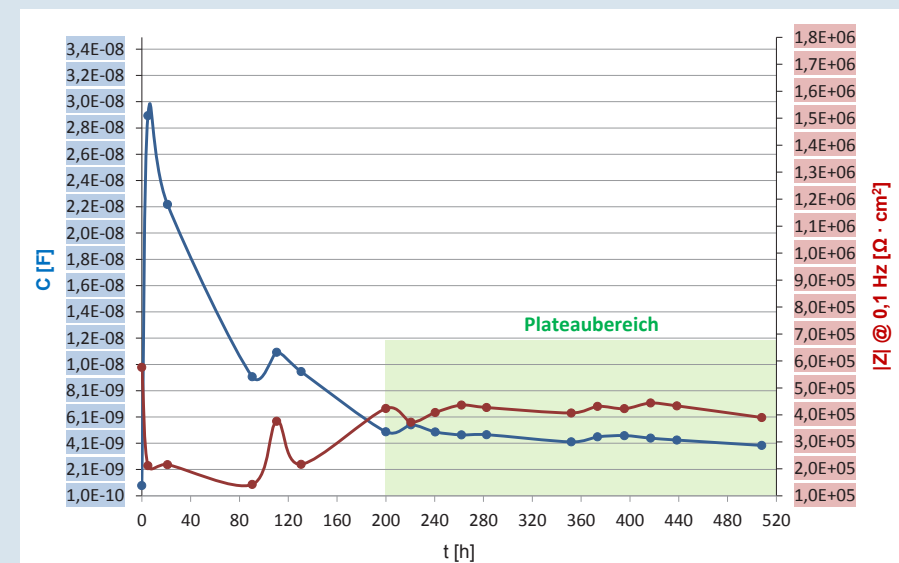


Abb. 3: Hochfrequenzkapazitäten (blau) und Niederfrequenzimpedanzmodule (rot) aufgenommen vom Primersystem VS50 während der thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung.



Aus dem Vergleich der in den Abb. 1 und 2 dargestellten Potenzialverläufe mit den beispielhaft für VS50 hinsichtlich Wasseraufnahme und Barrierewirkung ausgewerteten Impedanzdaten (Abb. 3) kann ersehen werden, dass der Eintritt in die Barrierephase zeitlich mit der Ausbildung einer Plateausituation in den mit der Wasseraufnahme und der Barrierewirkung korrelierenden Hochfrequenzkapazitäten und Niederfrequenzimpedanzmodulen zusammenfällt ($t = 190$ h). Bei der hier gezeigten Koinzidenz handelt es sich – zumindest hinsichtlich der Korrelation zwischen dem Eintritt in die Barrierephase und dem Auftreten eines Plateaus bei den Niederfrequenzimpedanzmodulen – um ein nahezu durchgängig auftretendes Phänomen.

„DAS FRAUNHOFER IPA BEDANKT SICH BEI CONMET FÜR DIE KONSTRUKTIVE ZUSAMMENARBEIT UND DIE GROSSZÜGIGE UNTERSTÜTZUNG DER FORSCHUNGSARBEITEN.“
DR. MATTHIAS WANNER, FRAUNHOFER IPA

Tabelle 2: Daten zur Charakterisierung der in den Abb. 1 und 2 dargestellten Potenzialverläufe

Probenbezeichnung	Dauer KKS/h	Eintritt in die Barrierephase/h	E(0h) V vs. Kalomel	E(Plateau)/V vs. Kalomel
VS50	109	190	-0,94	-0,56
VS40-VMi10	91	105	-0,97	-0,47
VS40-VMi3	32	180	-0,89	-0,55
VS40-VRu3	27	73	-0,70	-0,62
VS40-VBa3	20	103	-0,97	-0,52
VS25-VMi10	20	170	-0,96	-0,52
VS35	19	120	-0,75	-0,66
VS50beh1	98	172	-0,87	-0,60
VS50beh2	27	172..340	-0,82	n.b.

In Tabelle 2 sind die aus den Potenzialmessungen an den Primern direkt zugänglichen Daten zusammengefasst, die potenziell in Zusammenhang mit dem zweiphasigen Korrosionsschutzmechanismus gesehen werden können. Dabei entspricht der Parameter „Dauer KKS“ der aus den Potenzialverläufen zu entnehmenden Zeitdauer bis zum Erreichen des Korrosionspotenzials des Eisens (-0,86 V vs. Kalomel), der Parameter „Eintritt in Barrierephase“ repräsentiert die Zeitdauer, bei der das Potenzial von -0,70 V überschritten wird. Weiterhin dokumentieren die Unterschiede zwischen E(0 h) und E(Plateau) die Differenz zwischen den anfänglich detektiertem Potenzial und dem Potenzial, das als in der Barrierephase weitgehend unveränderlich angesehen werden kann.

Das Phänomen der Koinzidenz zwischen dem Eintritt in die Barrierephase und der Ausbildung einer Plateausituation bei den Niederfrequenzimpedanzmodulen entspricht insoweit der Erwartung, als dass beim Eintritt in die Barrierephase aufgrund der durch die Zinkoxidbildung induzierten Diffusionshemmung die Barrierewirkung tatsächlich weitestgehend konserviert werden sollte. Somit bestätigen sich die impedanzspektroskopischen Daten und die Ergebnisse der Potenzialmessungen

gegenseitig. Aus den Hochfrequenzkapazitätsdiagrammen ist der Zeitpunkt des Übergangs in die Barrierephase dagegen nur im Ausnahmefall genau abzulesen. Dies ist höchstwahrscheinlich auf den Umstand zurückzuführen, dass die Kapazität bei den unter Elektrolyteinwirkung beanspruchten Proben sowohl durch das Vordringen des Wassers als auch durch die Bildung von Zinkoxid beeinflusst wird. Während das Vordringen des Wassers wegen dessen hoher Dielektrizitätszahl ($\epsilon_r \approx 80$) eine starke Erhöhung der Kapazität bewirkt, wird die vermehrte Bildung von Zinkoxid ($\epsilon_r \approx 8$) insgesamt zu einer Verminderung der Kapazität beitragen. Diese beiden Effekte überlagern sich und führen daher in der Regel nicht zur spontanen Bildung einer Plateausituation in den Kapazitätsdiagrammen.

Im Einzelnen lassen sich die in Tabelle 2 enthaltenen Daten folgendermaßen diskutieren:
- Für die rein mit sphärischen Zinkpigmenten versehenen Primer VS50 und VS35 gilt, dass eine Verminderung ihrer Konzentration zu einer überproportionalen Verminderung der Dauer bis zum Eintritt in die Barrierephase führt; die Potenziale werden durch eine Konzentrationsänderung stark beeinflusst.

Bei den Primern mit behandelten (beh) Zinkpigmenten ergibt sich die Situation, dass eine Verminderung der Dauer bis zum Eintritt in die Barrierephase aber auch der beanspruchungsinduzierten Potenzialerhöhung beobachtet wird. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass eine Behandlung durchaus zur Verlängerung der Schutzwirkung beitragen kann. VS50beh2 weist einen sehr ausgedehnten Potentialverlauf entlang der Grenze zur Barrierephase auf.
- Bei den partiell mit Minatec (Mi) additvierten Primern lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:
• Eine hohe Zn-Konzentration führt bei hoher Minatec-Konzentration zu einer kurzen Dauer bis zum Eintritt in die Barrierephase (VS40-VMi10); es resultiert ein hohes finales Potenzial. Offenbar führt die hierdurch generierte hohe Leitfähigkeit zu einem schnellen Abreagieren des Zinks.
• Sowohl eine Verminderung der Zn-Konzentration (VS25-VMi10) als auch der Minatec-Konzentration (VS40-VMi3) bewirkt eine deutliche Verlängerung der Dauer bis zum Eintritt in die Barrierephase; in beiden Fällen werden niedrigere, finale Potenziale erhalten.
- Bei der Variation der Art des Leitfähigkeitsadditivs bewirkt eine 3%ige Minatec-Konzentration in VS40 (Primer 12) die deutlichste Verlängerung bis zum Eintritt in die Barrierephase. Bei der Zumischung von Ruß (Primer 13) wird eine deutliche Verkürzung der Dauer bis zum Eintritt in die Barrierephase beobachtet; es wird ein sehr tiefes, finales Potenzial erhalten.
- Bariumferrit bewirkt im Primer 15 eine Verkürzung der Dauer bis zum Eintritt in die Barrierephase; das finale Potenzial wird im Vergleich zu 3a nur wenig beeinflusst.

Um zu klären, inwieweit ein Zusammenhang zwischen den aus den Potenzialverläufen extrahierbaren Parametern und der Schutzwirkung der Primer existiert, wurden die Zinkprimer der Helgoland-Freibewitterung, dem Salzsprüh- und dem Kondenswassertest ausgesetzt. Dabei wurde gefunden, dass ein prinzipieller Zusammenhang zwischen der ermittelten Korrosionsschutzwirkung und der aus den Potenzialverlaufmessungen zugänglichen Dauer bis zum Eintritt in die Barrierephase existiert, solange keine Leitfähigkeitsadditive enthalten sind. Letztere können demnach gezielt eingesetzt werden um die Schutzwirkung eines Primers mit vorgegebener Zinkpigmentierung günstig zu beeinflussen. Aus den elektrochemischen Ergebnissen der Systeme mit Minatec-Beteiligung kann ersehen werden, dass die Konzentrationsverhältnisse individuell eingestellt werden müssen um eine optimale Beständigkeit des Korrosionsschutzes zu erreichen. Dabei gilt, dass sowohl zu hohe als auch zu niedrige Gehalte an zur Gesamtleitfähigkeit beitragenden Komponenten zu einer Verminderung der Korrosionsschutzbeständigkeit führen.