

Neuburger Kieselerde
in High Solid Epoxidharz-
beschichtungen für den
schweren Korrosionsschutz

Verfasser: Bodo Essen
Hubert Oggermüller

Inhalt

- 1 Einleitung

- 2 Experimentelles
 - 2.1. Füllstoffe
 - 2.2 Oberflächenmodifikation
 - 2.3 Formulierungen
 - 2.4 Herstellung, Applikation und Prüfungen

- 3 Ergebnisse
 - 3.1 Verarbeitungseigenschaften
 - 3.2 Mechanische Eigenschaften
 - 3.3 Säurebeständigkeit
 - 3.4 Kondenswassertest
 - 3.5 Salzsprühtest
 - 3.6 Filmmorphologie

- 4 Zusammenfassung und Ausblick

1 Einleitung

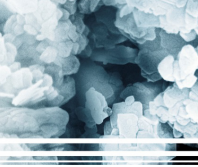


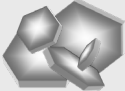
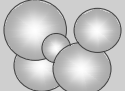
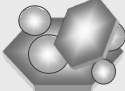
Funktionelle Füllstoffe leisten heutzutage neben ausgewählten Bindemittelsystemen und Korrosionsschutzpigmenten einen großen Beitrag im Metallschutz durch organische Beschichtungen. Die Vielfalt der angebotenen Füllstoffe und die diversen Möglichkeiten zur Oberflächenbehandlung bilden die Grundlage für immer leistungsfähigere Formulierungen. Wurden früher vorwiegend konventionelle Rezepturen mit hohem Lösemittelanteil eingesetzt, wird in jüngerer Zeit besonders die Entwicklung wässriger oder lösemittelfreier Formulierungen vorangetrieben. Hintergrund ist die forcierte Anstrengung nach einer Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, festgeschrieben in der europäischen VOC-Richtlinie. Der Einsatz festkörperreicher Formulierungen stellt einen geeigneten Schritt in diese Richtung dar und ermöglicht infolge geringeren Lösemittelanteils die Reduktion flüchtiger Verbindungen.

Ziel der vorliegenden Präsentation ist eine Beurteilung des Eigenschaftsprofils funktioneller Füllstoffe in einer derartigen „high solid“-Beschichtung. Am Beispiel der Neuburger Kieselerde werden Füllstoffeffekte im Vergleich zu dem im Korrosionsschutz etablierten Einsatz von Talkum und Schwerspat in einer 2K-Epoxidharzkorrosionsschutzbeschichtung bewertet. Schwerpunktmäßig sollen die Auswirkungen einer organischen Modifizierung der Füllstoffoberfläche mit Silanen herausgearbeitet werden. Stellvertretend für die Neuburger Kieselerde werden als Basismaterial Sillitin Z 86 sowie die oberflächenmodifizierten (gecoateten) Typen Aktisil AM und Aktisil PF 777 den Untersuchungen unterzogen.

2 Experimentelles

2.1 Füllstoffe

Die hier betrachteten Füllstoffe stellen nur einen kleinen Ausschnitt der im Farbe- und Lackbereich einsetzbaren funktionellen Füllstoffe dar, von denen jedoch Talkum und Schwerspat standardmäßig in Korrosionsschutzformulierungen eingesetzt werden. Die wichtigsten Kennwerte sind in *Tab. 1* zusammengestellt.

 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 	Füllstoffkennwerte 						
	Füllstoff	Kornform	Korngröße [µm]		Oberfläche [m²/g]	Ölzahl [g/100g]	Dichte [g/cm³]
			d ₅₀	d ₉₇			
Talkum		6,8	18	5	45	2,8	
Schwerspat		4,3	15	1	15	4,2	
Neuburger Kieselerde (NKE)		1,8	8	12	50	2,6	
VM-03/0499/09.2019							

Tab. 1

Das Magnesiumschichtsilikat Talkum zeichnet sich durch die ausgeprägte blättchenförmige, lamellare Struktur seiner Primärteilchen aus. Schwerspat zeigt als natürlich vorkommende Form des Bariumsulfats vereinfachte korpuskulare Kornform.

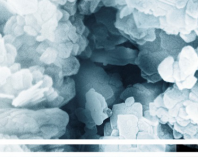
Die Neuburger Kieselerde (NKE) zeichnet sich durch eine besondere Struktur aus. Sie stellt ein in der Natur entstandenes Gemisch aus korpuskularer Neuburger Kieselsäure und lamellarem Kaolinit dar. Infolge diverser geologischer Prozesse lagerten sich beide Mineralien vor ca. 80 Millionen Jahren unter Bildung eines lockeren Haufwerks ab, welches durch physikalische Methoden nicht zu trennen ist.

Die Kornverteilungen wurden durch Laserbeugung ermittelt und ergeben für Talkum eine mittlere Teilchengröße von 6,8 µm. Für Bariumsulfat und besonders Neuburger Kieselerde resultieren geringere Werte. Die hohe Dichte des Schwerspates spiegelt sich zusammen mit der kompakten Kornform in der geringen Ölzahl und spezifischen Oberfläche wieder. Neuburger Kieselerde besitzt eine deutlich höhere Oberfläche als die Referenzfüllstoffe. Ölzahl und Dichte liegen im Bereich des Talkums.

2.2 Oberflächenmodifikation

Zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften der Füllstoffe wird die Neuburger Kieselerde wie in *Abb. 1* dargestellt chemisch nachbehandelt. Die elektronenmikroskopische Aufnahme der Neuburger Kieselerde verdeutlicht nochmals die lamellare Struktur des teils in Stapeln vorliegenden Kaolinites und die natürlich gealterte, runde Kornform der Neuburger Kieselsäure.

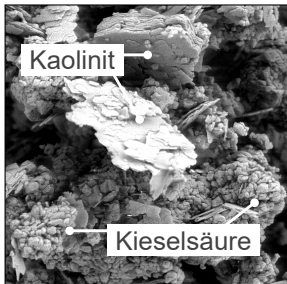
Die Modifizierung erfolgt durch den Einsatz verschiedener Alkoxysilane. Durch Hydrolyse der Alkoxygruppen und Reaktion mit den silikatischen Hydroxylgruppen ist eine Anbindung an die anorganische Füllstoffoberfläche möglich. Insgesamt wird der Füllstoff dadurch organophiler eingestellt und die Benetzbarkeit und Einbindung in die Polymermatrix verbessert. Für Aktisil AM ist zudem eine Reaktion der Aminogruppe mit dem Bindemittel unter Ausbildung kovalenter Bindungen möglich. Eine derart reaktive, verbrückende Wirkung scheidet bei Aktisil PF 777 aus. Die Füllstoffoberfläche wird hier jedoch stark hydrophob eingestellt.



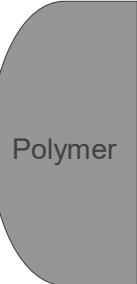
**HOFFMANN
MINERAL**

Oberflächenmodifizierung

von Neuburger Kieselerde mit funktionellen Gruppen



$-OH \rightleftharpoons (RO)_3SiY \rightleftharpoons -OH$



Füllstoff modifiziert	Gruppe Y	Wirkung
Aktisil AM	$-(CH_2)_3NH_2$	haftvermittelnd reaktiv
Aktisil PF 777	$-(CH_2)_{15}CH_3$	hydrophobierend nicht reaktiv

VM-03/0499/09.2019
6

Abb. 1

2.3 Formulierungen

Tab. 2 zeigt die Zusammensetzung des 2K-Korrosionsschutzprimers basiert auf einer von Huntsman Advanced Materials (vormals Vantico) ausgegebener Richtrezeptur. Der Feststoffgehalt von 85 Massen % und ein VOC-Gehalt von ca. 250 g/l weist den lösemittelreduzierten Status der Formulierung aus.

Basisrezeptur			HOFFMANN MINERAL	
			Gewichtsteile	
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG	A	Araldit GZ 7071/75X	Epoxidfestharz auf Basis Bisphenol A, 75%ig in Xylol gelöst; EEW 635	178
		Araldit GY 783	Reaktiv verdünntes Epoxidharz auf Basis Bisphenol A/F, EEW 190	134
		n-Butanol	Lösemittel	54
		Byk 057	Entschäumer / Entlüfter, silikonfrei	5
		Luvotix P 25 X	Rheologieadditiv	1
		Bayferrox 222	Rotpigment, synthetisches $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	49
		Zinkphosphat ZP10	Trizinkbis(orthophosphat)	73
		Talkum	Magnesiumsilikathydrat	244
		Schwerspat	Bariumsulfat natürlich	98
		B	Aradur 450	Zubereitung auf Basis eines modifizierten Polyamidoaminaddukts, HEW 115
		Shellsol A	Lösemittel, 80% Aromaten	53
Summe			1000	
Feststoffgehalt [m/m %]			85	
PVK [%]			29	
VOC [g/L]			250	
VM-03/0499/09.2019				

Tab. 2

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde die Zusammensetzung der Füllstoffe, deren Volumenanteil 17% an der Gesamtformulierung ausmacht, PVK-gleich verändert. Die Volumenanteile des aktiven Korrosionsschutzpigments betragen 3 % der Gesamtrezeptur. Ausgangspunkt ist eine Kombination aus Talkum und Schwerspat, die als Referenzfüllstoffe in einem Volumenverhältnis von 79 : 21 Prozent bereits in der Rezeptur enthalten sind (Abb. 2). In einer ersten Variante wurde Talkum und Schwerspat durch nur Neuburger Kieselerde ersetzt. Als weitere Füllstoffvarianten wurde Neuburger Kieselerde im Verschnitt mit einem geringen Anteil Talkum bzw. Schwerspat geprüft. Analoge Varianten mit volumenmäßig gleicher Füllstoffzusammensetzung wurden unter zusätzlichem Ersatz des Korrosionsschutzpigments vorgenommen.

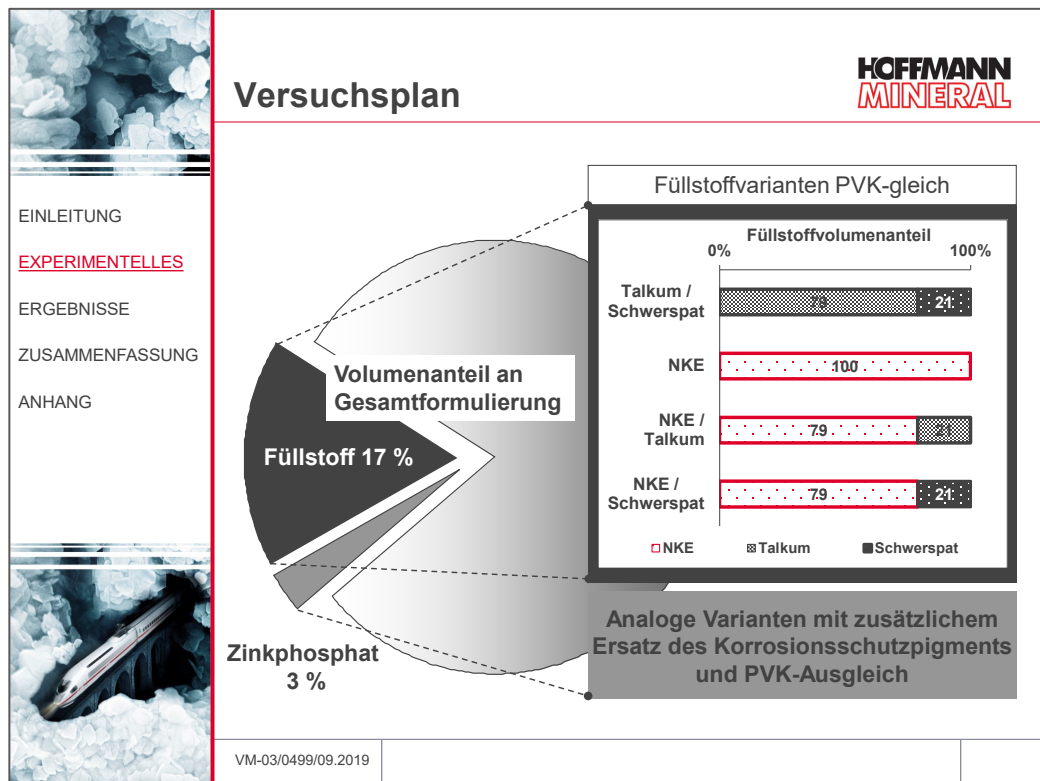


Abb. 2

2.4 Herstellung, Applikation und Prüfungen

Herstellung, Applikation und Prüfungen wurden für alle Formulierungen entsprechend *Abb.3* und *Abb.4* in gleicher Art und Weise durchgeführt. Alle Prüfungen erfolgten nach einschlägigen Normen. Zur Beurteilung der Beständigkeiten gegenüber neutralem Salzsprühnebel schlossen die Untersuchungen zudem Filme mit verminderter Trockenschichtdicke von ca. 130 µm ein.

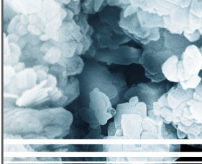



	Herstellung, Applikation und Prüfungen (1) 	
	<ul style="list-style-type: none"> • Herstellung: Vordispersierung und Anreibung mittels Dissolver mit Rührwerkskugelmühlenvorrichtung, 20 min 7,8 m/s • Mahlfeinheit (Körnigkeit): ISO 1524 • Viskosität: Platte-Platte Rotationsviskosimeter DIN 53019-1 • Topfzeit: Anstiegsrate der Formulierungviskosität pro Minute (Brookfield Viskosimeter, Spindel Nr. 6, 20 U/min) • Lagerstabilität: A-Komponente 28 Tage 50°C • Applikation: Druckluftspritzen einschichtig • Substrat: unlegierter Stahl, SA 2 1/2, sandgestrahlt mittel (G) gemäß ISO 8503-1, 150x100x2 mm • Trockenschichtdicke: 260 µm (130 µm) • Trocknungsbedingungen: 21°C / 47% rel. Feuchte 	
<ul style="list-style-type: none"> EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 		
	VM-03/0499/09.2019	

Abb. 3

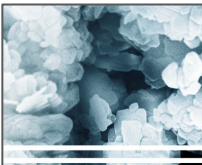


	Herstellung, Applikation und Prüfungen (2) 	
	<ul style="list-style-type: none"> • Härungsverlauf, Dämpfung Königpendel DIN EN ISO 1522 • Zeitraum von Applikation bis Prüfbeginn: 14 Tage • Gitterschnitt: DIN EN ISO 2409 • Abriebsfestigkeit: Taber Test DIN 53754 • Chemikalienbeständigkeit: ISO 2812-1 <ul style="list-style-type: none"> – 1000h Schwefelsäure 10% (m/m) – 760h Essigsäure 5% (m/m) – Bewertung nach ISO 4628-2 • Kondenswasser 2000 h: DIN EN ISO 6270-2 CH <ul style="list-style-type: none"> – Bewertung nach ISO 4628 • Salzsprühnebel 4000 h: DIN EN ISO 9227 NSS <ul style="list-style-type: none"> – Bewertung nach ISO 4628 	
<ul style="list-style-type: none"> EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 		
	VM-03/0499/09.2019	

Abb. 4

3 Ergebnisse

3.1 Verarbeitungseigenschaften

Herstellbarkeit

Signifikante Füllstoffeffekte traten bereits bei der Herstellung der Formulierungen hervor. So lässt sich ein hoher Anteil des hydrophoben Talkums in einer Kombination mit Schwerspat nur schlecht und zeitaufwändig in das Epoxidharzsystem einarbeiten. Die resultierende Mahlfineinheit lag nach Grindometerbestimmung bei 20 µm (Abb.5). Bei Wahl von Neuburger Kieselerde ist hingegen eine schnelle Füllstoffeinbearbeitung möglich, wobei sich eine Kombination mit Talkum nicht negativ auswirkt. Eine Kombination mit Schwerspat erweist sich sogar optimierend auf die Füllstoffeinbearbeitung und ergab eine vergleichbare Körnigkeit von 10 - 15 µm. Bezüglich der Oberflächenmodifizierung der Neuburger Kieselerde wird eine Differenzierung erst bei Aktisil PF 777 ersichtlich. Durch die Hydrophobierung des Füllstoffes ist die Verträglichkeit mit dem polaren Bindemittelsystem und damit die Benetzbarkeit und Dispergierbarkeit herabgesetzt. Im Vergleich zu den übrigen betrachteten Füllstoffen lag die Korngröße infolge der etwas schlechteren Einarbeitbarkeit geringfügig höher bei 15 µm.

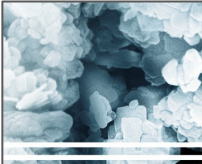

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG		Herstellbarkeit			HOFFMANN MINERAL	
		A-Komponente				
		Einarbeitung Füllstoffe		Mahlfineinheit (Körnigkeit)		
		Talkum / Schwerspat	☹️		20 µm	
			NKE pur	NKE / Talkum	NKE / Schwerspat	
		Sillitin Z 86	😊	😊	😊😊	10 – 15 µm
		Aktisil AM	😊	😊	😊😊	10 – 15 µm
		Aktisil PF 777	☹️	☹️	😊	15 µm
						
		VM-03/0499/09.2019				

Abb. 5

Lagerstabilität

Abb. 6 gibt einen Überblick über die Lagerstabilitäten der A-Komponente. Bei Einsatz von Talkum / Schwerspat bildet sich während der Lagerdauer bei erhöhter Temperatur bereits frühzeitig sehr viel harter Bodensatz. Die Rezeptur mit Sillitin Z 86 führt dagegen zu verlangsamer Bodensatzbildung in verminderter Menge. Eine Kombination mit Talkum oder insbesondere Schwerspat begünstigt die Sedimentationsneigung und ergibt harten Bodensatz. Im Fall von Aktisil AM und Aktisil PF 777 kann die Partikelsedimentation infolge der relativ hohen Ruheviskosität der Formulierungen völlig vermieden werden.

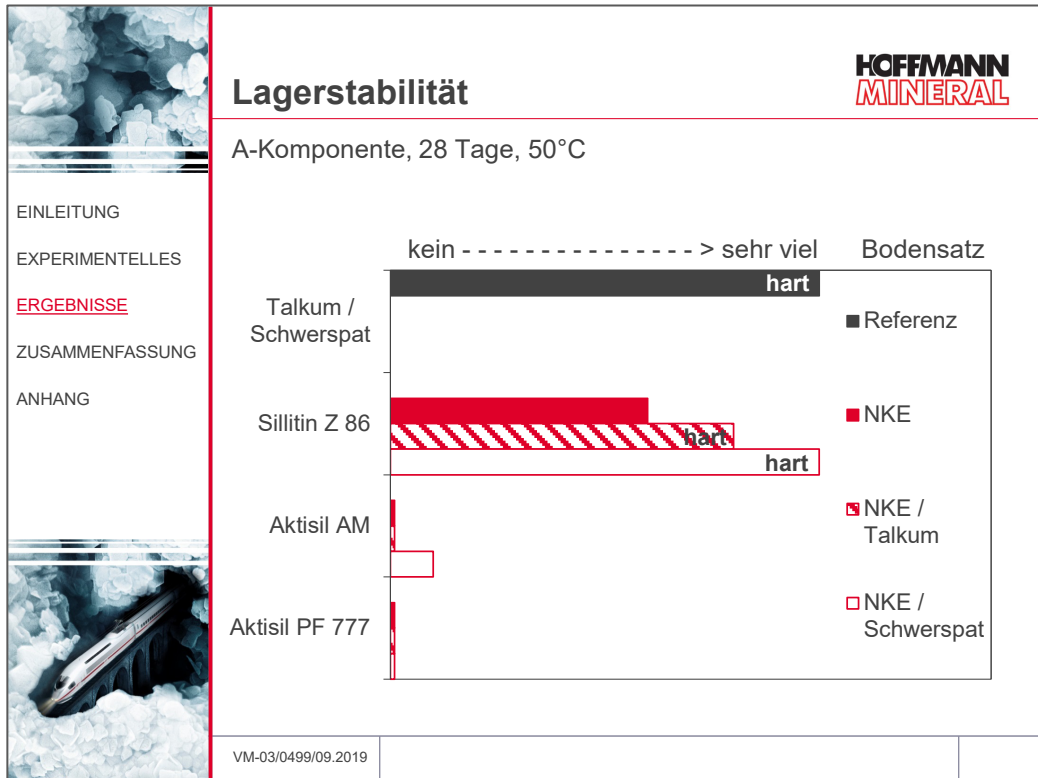


Abb. 6

Viskosität

Nach Härterzugabe wurden die Formulierungen rheologisch charakterisiert (Abb.7). Die Messungen erfolgten in einem Platte/Platte-Messsystem eines Rheometers unter Rotation. Die Auswertung der Viskositätskurven ergibt für Sillitin Z 86 annähernd newtonsches Fließverhalten im Vergleich zu den Referenzfüllstoffen. Bei Letztgenannten hebt der hohe Talkumanteil das Niveau über den gesamten Messbereich merklich an und bewirkt bei geringerer Scherbelastung durch die Lamellarität des Talkums Pseudoplastizität. Merklich höhere Viskosität zeigen im unteren Scherbereich Aktisil AM und Aktisil PF 777. Beide Füllstoffe bewirken die Ausbildung einer messbaren Fließgrenze. Mit zunehmender Belastung führt die deutliche Scherverdünnung allerdings zu einem Viskositätsabfall unterhalb des Niveaus der Füllstoffkombination Talkum / Schwerspat.

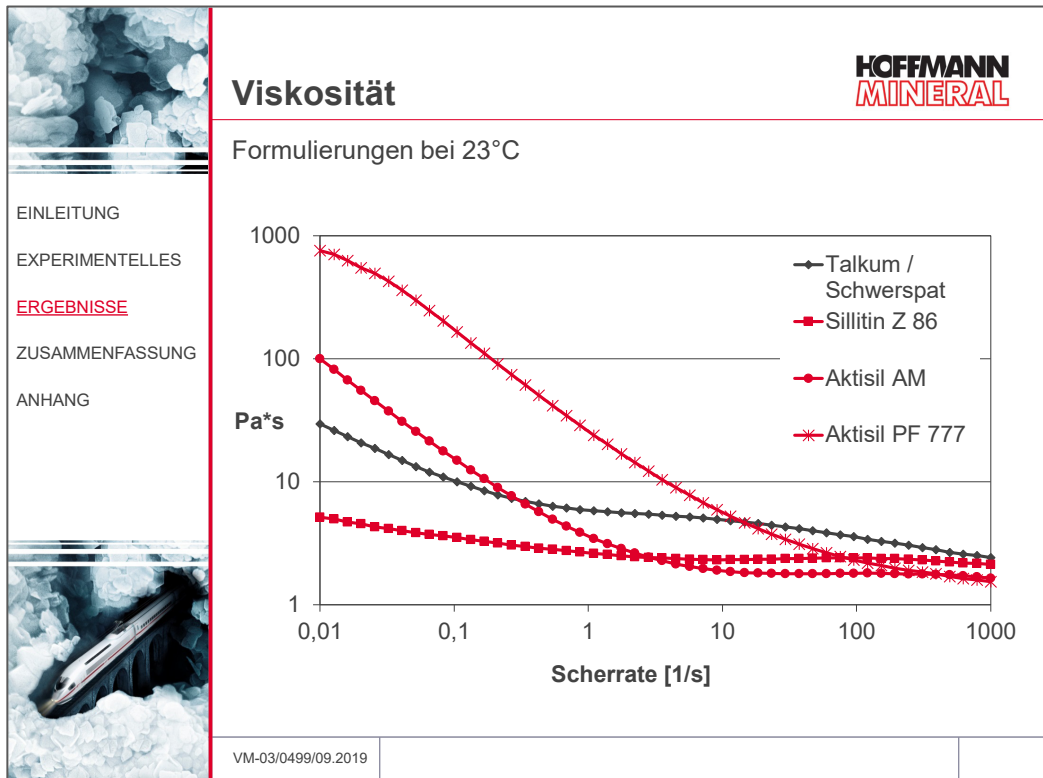


Abb. 7

Topfzeit

Die Verwendung eines Brookfield-Viskosimeters bei geringer Scherrate ist eine gebräuchliche Methode zur Bestimmung der Topfzeit. Als Topfzeit wird üblicherweise die Zeitspanne zur Viskositätsverdopplung bezogen auf das ursprüngliche Niveau herangezogen. Aufgrund des rheologischen Verhaltens von Aktisil AM und Aktisil PF 777 würden jedoch überproportional hohe und weniger aussagekräftige Ergebnisse resultieren. Daher wurde die mittlere Rate des Viskositätsanstiegs pro Minute nach Härterzugabe zur Beurteilung der Topfzeit bewertet. Ein starker Viskositätsanstieg gemäß *Abb. 8* bedeutet demnach eine verkürzte Verarbeitungsdauer.

Im Vergleich zu Formulierungen mit Neuburger Kieselerde bedingt der Einsatz von Talkum und Schwerspat infolge deutlich stärkeren Anstiegs der Viskosität eine Verkürzung der Topfzeit. Dass der Talkumanteil den beschleunigenden Effekt auf den Viskositätsanstieg ausübt wird bestätigt, wenn Neuburger Kieselerde mit Talkum kombiniert wird. Ein Anteil Schwerspat neben Neuburger Kieselerde zeigt demgegenüber keinen Effekt.

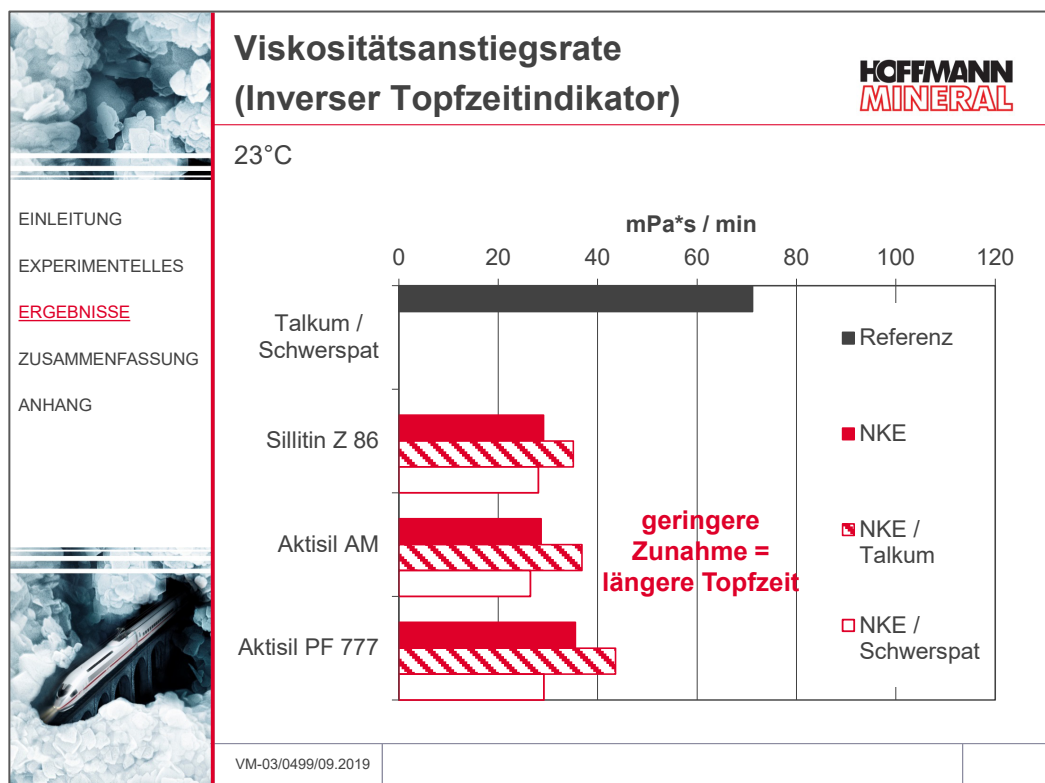


Abb. 8

3.2 Mechanische Eigenschaften

Pendelhärte

Im Hinblick auf den Härungsverlauf der Beschichtungen bei Raumtemperatur wird der Einfluss der Oberflächenmodifikation mit Silanen auf die mechanischen Eigenschaften deutlich (Abb.9). Während Formulierungen mit unbehandelter Neuburger Kieselerde oder der Kombination Talkum / Schwerspat annähernd gleiche Pendelhärte ergeben, führt die Füllstoffbehandlung mit Aminosilan zu schnellerem Härteaufbau auf ein höheres Niveau. Infolge der Oberflächenbehandlung kann Aktisil AM über die Funktionalität der siliziumorganischen Gruppe mit dem Bindemittelpolymer wechselwirken und die Vernetzung begünstigen. Obwohl eine derartige Wirkung bei der alkyl-funktionellen Kieselerde Aktisil PF 777 aus bereits beschriebenen Gründen ausscheidet wird trotzdem vergleichbar hohe Beschichtungshärte gefunden.

Ein Grund könnte darin liegen, dass durch Silanisierung grundsätzlich die silikatisch gebundenen ursprünglichen Hydroxylgruppen umgewandelt werden und die denkbare Konkurrenzreaktion der aminischen Gruppen des Härters mit der Füllstoffoberfläche zurückgedrängt wird. Die für den eigentlichen Vernetzungsvorgang effektiv zur Verfügung stehende Härtermenge und die resultierende Vernetzungsdichte würden erhöht.

Eine Kombination von Neuburger Kieselerde mit Talkum oder Schwerspat zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Beschichtungshärte.

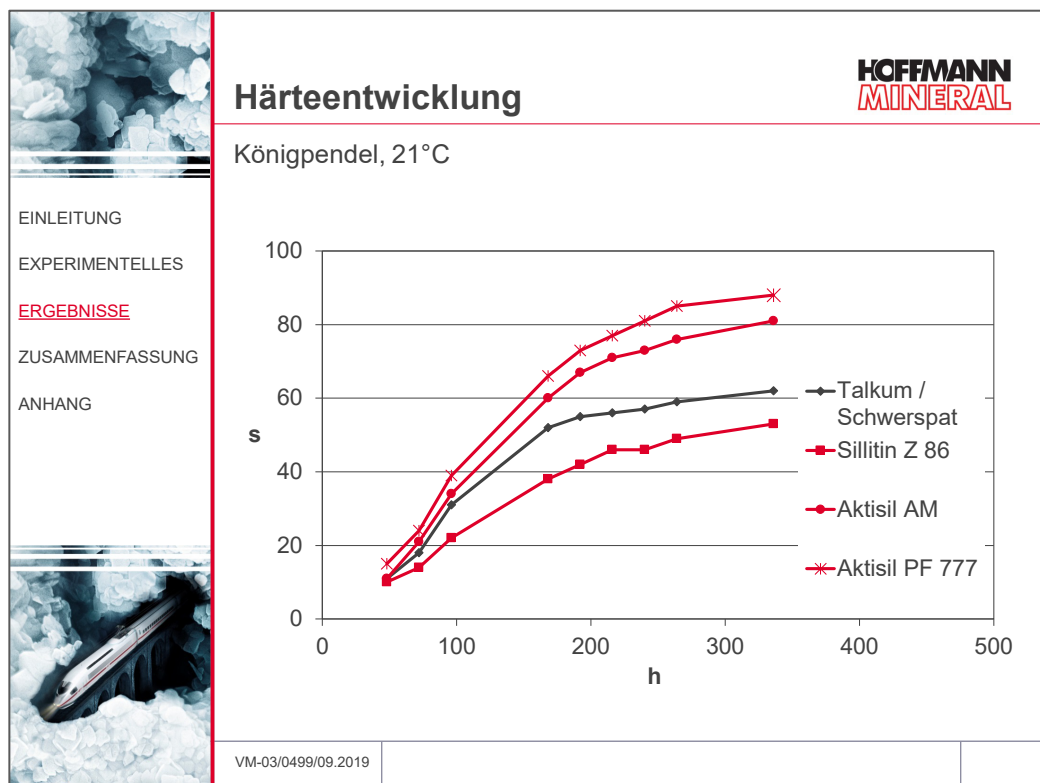


Abb. 9

Haftfestigkeit

Die Haftfestigkeiten der Beschichtungen wurden mittels 3 mm-Gitterschnitt gemäß ISO 2409 ermittelt. Die besten Ergebnisse werden beruhend auf der guten Substrathaftung des Talkums in der Kombination mit Schwerspat erreicht (*Abb. 10*). Alle Variationen auf Basis Neuburger Kieselerde erzielen nur geringfügig schlechtere Haftung und erfüllen mit Kennwerten von 0 bis 1 die Anforderungen gemäß ISO 12944 (Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungen).

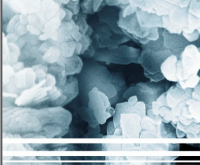
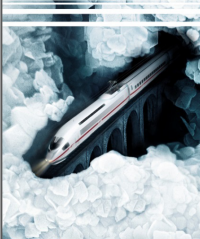
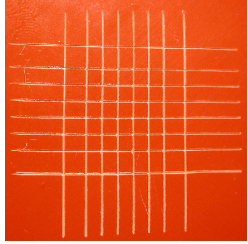
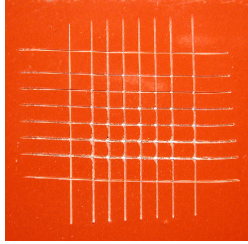
 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 	<h3>Gitterschnitt</h3> <p>3 mm, Klebebandabriss</p> <p>HOFFMANN MINERAL</p>
	<ul style="list-style-type: none">• Talkum / Schwerspat: Kennwert 0• alle anderen Varianten: Kennwert 0 - 1  
VM-03/0499/09.2019	

Abb. 10

Abriebbeständigkeit

Die Prüfung des Abriebverhaltens gegenüber Schleifpapier Typ S-42 erfolgte per Reibradverfahren in Anlehnung an DIN 53799. Dabei wird der durch die definierte Schleifbeanspruchung verursachte Substanzverlust der Beschichtungsfläche ermittelt. Je höher er ausfällt, desto geringer ist die Abriebsfestigkeit der Beschichtung. Die Ergebnisse sind in *Abb. 11* dargestellt.

In der Formulierung mit Talkum / Schwerspat bewirkt der Anteil des relativ weichen Talkums unter den eingestellten Prüfbedingungen einen hohen Abriebswert von 250 mg. Findet Neuburger Kieselerde als Füllstoff Verwendung kann der Abrieb selbst mit dem unbehandelten Basismaterial Sillitin Z 86 um bis zu 50 % reduziert werden. Auch in einer Kombination mit Talkum oder Schwerspat werden ähnliche Ergebnisse erzielt. Erst eine Modifizierung mit Alkylsilan verringert die Beständigkeit. Die schlechtere Kompatibilität von Aktisil PF 777 zum Bindemittelsystem und das Fehlen einer verstärkenden Wirkung der hydrophoben Füllstoffoberfläche begünstigen offenbar den Abrieb. Füllstoff- und Pigmentteilchen können mechanisch leichter aus der Beschichtung gelöst werden insbesondere dann, wenn zusätzlich Talkum enthalten ist.

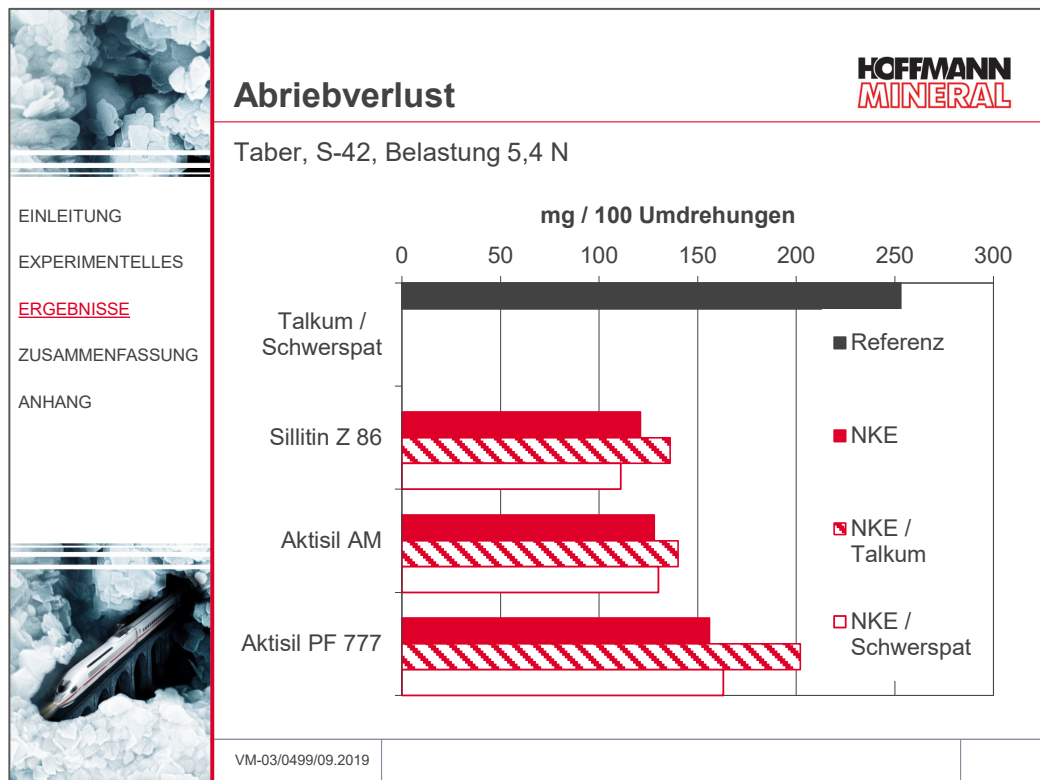


Abb. 11

3.3 Säurebeständigkeit

Zur Beurteilung der chemischen Beständigkeit wurde exemplarisch das Verhalten der Beschichtungen mittels Lagerung in verdünnter Schwefelsäure sowie Essigsäure in Anlehnung an ISO 2812-1 bestimmt.

Schwefelsäure

Nach einer Belastungszeit von 250 h treten bei der mit Talkum / Schwerspat gefüllten Formulierung erste Blasen auf. Ein vergleichbarer Blasengrad wird bei Einsatz von Sillitin Z 86 erst nach 620 h beobachtet und die Beständigkeit damit mehr als verdoppelt.

Abb. 12 gibt die Performance der Beschichtungen nach einer Belastungszeit von 1000 h wieder. Die besten Beständigkeiten werden bei Verwendung von Aktisil AM bzw. Aktisil PF 777 erzielt. Die Oberflächenwelligkeit in der Beschichtung mit Aktisil PF 777 ist hier keine Folge der Säurebelastung, sondern beruht auf der hohen Standfestigkeit der Formulierung nach der Spritzapplikation. Blasenbildung, Haftverlust oder Korrosion treten nicht auf, während sich die Beschichtung in der Variante mit Talkum / Schwerspat teils großflächig vom Untergrund löst.



Abb. 12

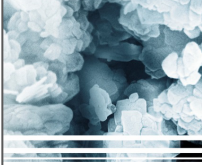


Essigsäure

In Essigsäure kommt es gegenüber einer Schwefelsäurebelastung zu frühzeitiger Blasenbildung mit allen getesteten Füllstoffen. Trotzdem erweisen sich Formulierungen auf Basis der Neuburger Kieselerde nach 168 h Belastung gegenüber den Referenzfüllstoffen vorteilhaft, wie *Abb. 13* erkennen lässt.



Abb. 13

Zur Optimierung der Essigsäurebeständigkeit wurde neben dem Referenzhärter auch ein formuliertes Polyaminaddukt mit cycloaliphatischem Basisamin (Vergleichshärter 1) sowie eine Mischung formulierter Aminaddukte mit aromatischer Amingrundlage (Vergleichshärter 2) untersucht. Vertreter des letztgenannten Systems werden bis heute am häufigsten verwendet, um hohen Anforderungen an die Beständigkeit gegenüber organischen Säuren gerecht zu werden. Sie bedingen aber auch den Nachteil der Einstufung der Basisamine als giftig und umweltgefährdend.

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 	HAc 5%		
	Härtervariation		
	Härter	Charakterisierung	Basisamin
	Referenzhärter	formuliertes Polyamidoaminaddukt	aliphatisch Dimethyldiaminopropan (DMAPA)
Vergleichshärter 1	formuliertes Polyaminaddukt	cycloaliphatisch Isophorondiamin (IPD)	
Vergleichshärter 2	Mischung formulierter Aminaddukte	aromatisch Diaminodiphenylmethan (DDM)	
VM-03/0499/09.2019			

Tab. 3

Die Prüfergebnisse sind in Abb. 14 and Abb. 15 zusammengefasst.

Die Verwendung des cycloaliphatischen Härter wirkt sich grundsätzlich günstig auf die Säurebeständigkeit aus. Mittels geeigneter Füllstoffe wie Aktisil AM kann die Blasenbildung zusätzlich reduziert und im Hinblick auf Langzeitschutz ein Niveau annähernd vergleichbar dem einer Kombination Referenzfüllstoffe / aromatischer Härter erzielt werden.

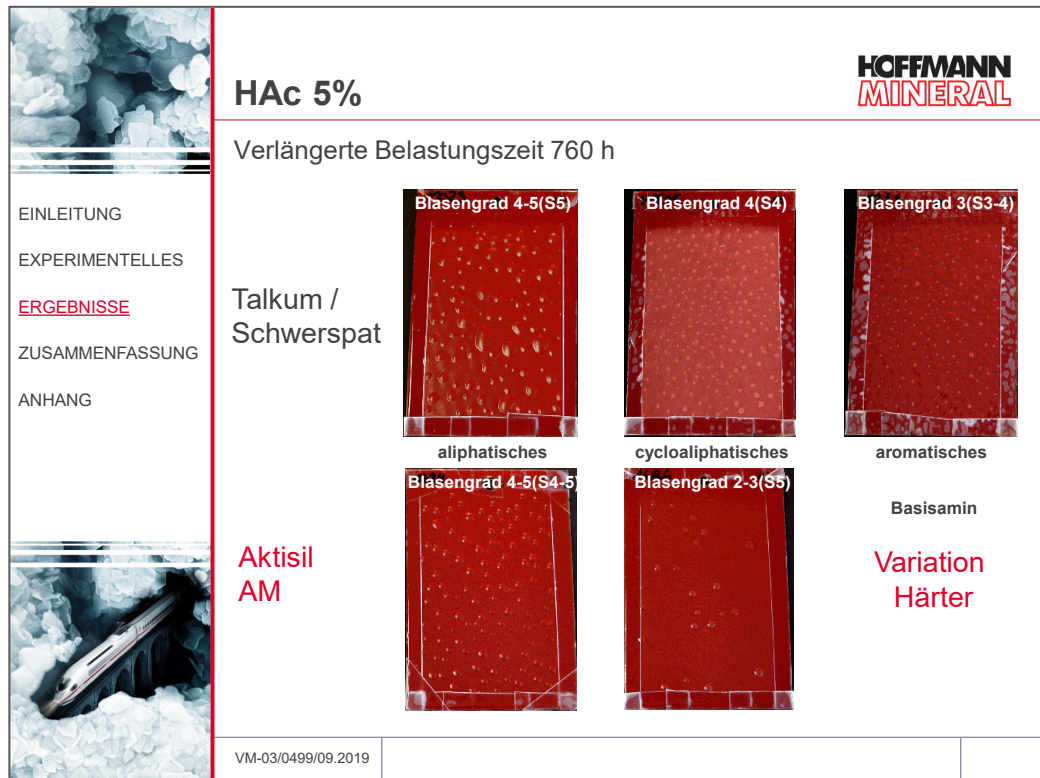


Abb. 14

Herausragende Eigenschaften bietet Aktisil PF 777. Nach 760 h Belastung ist keine Blasenbildung feststellbar. Die Referenzfüllstoffe Talkum / Schwerspat begünstigen merklich die Blasenbildung und erreichen selbst bei Verwendung des aromatischen Härtergemisches auf Basis DDM nicht die Leistungsfähigkeit der Kombination Aktisil PF 777 / cycloaliphatischer Härter.

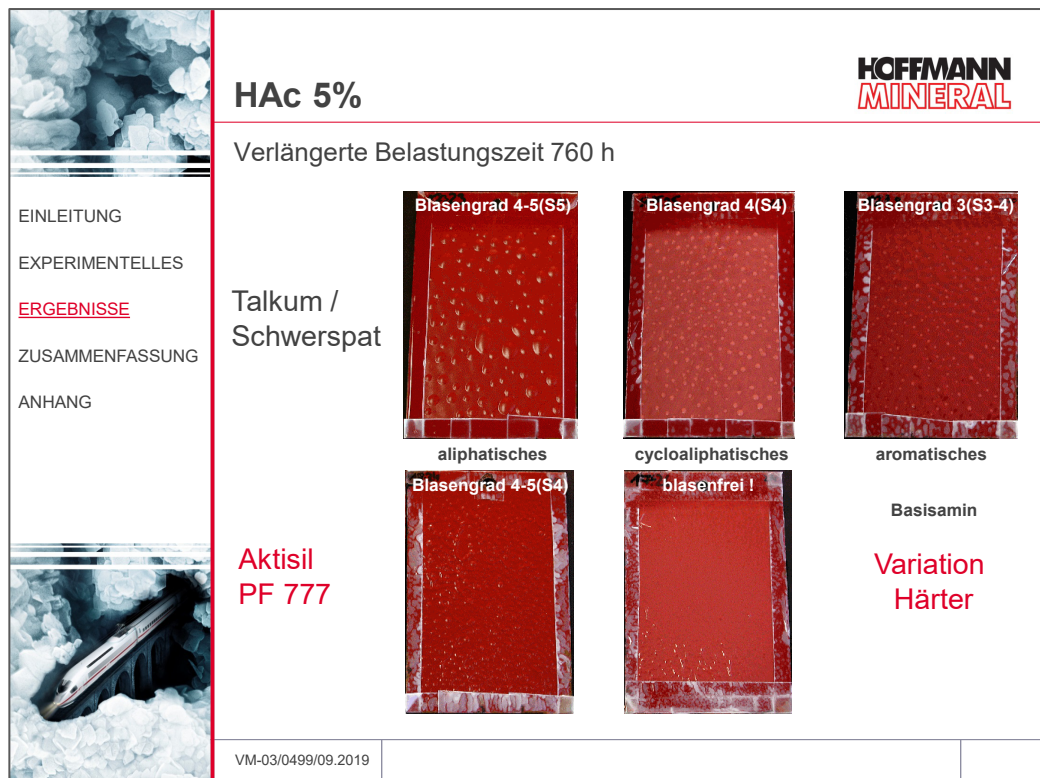


Abb. 15

3.4 Kondenswassertest

Alle Formulierungen widerstehen einer Belastung von 2000 h unter Kondenswasser-Konstantklima nach DIN EN ISO 6270-2 CH (vormals DIN 50017 KK) ohne erkennbare Schädigung auf oder unter der Beschichtung. Beschichtete Prüfbleche wurden zusätzlich mit einem Ritzstichel definiert verletzt und abgeprüft. Nach Belastungsende konnte keine Blasenbildung an der Verletzung festgestellt werden. Geringfügige Korrosion (Rostbildung) trat nur in der Ritzspur auf; die durchschnittliche Breite der Korrosion lag für alle Formulierungen bei max. 0,5 mm. Eine Enthftung ausgehend vom Ritz konnte nicht beobachtet werden.

	<h2>Kondenswassertest 2000h</h2> 
EINLEITUNG	
EXPERIMENTELLES	
<u>ERGEBNISSE</u>	<ul style="list-style-type: none">• Fläche<ul style="list-style-type: none">– keine Schädigung auf oder unter der Beschichtung
ZUSAMMENFASSUNG	
ANHANG	
	<ul style="list-style-type: none">• Ritz<ul style="list-style-type: none">– durchschnittliche Korrosion $\leq 0,5$ mm– keine Enthftung 
	VM-03/0499/09.2019

Abb. 16

Die Prüfbleche wurden nach Belastungsende für 24 h bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte konditioniert um die Haftfestigkeit nach ISO 2409 zu bestimmen. Die besten Ergebnisse mit einem Gitterschnittwert von 0.5 wurden nach Klebebandabriss für Formulierungen mit der Füllstoffkombination aus Talkum / Schwerspat bzw. mit Aktisil AM erzielt. Die beiden übrigen Varianten ergaben geringfügig schlechtere Haftfestigkeit mit einem Gitterschnittkennwert von 1.

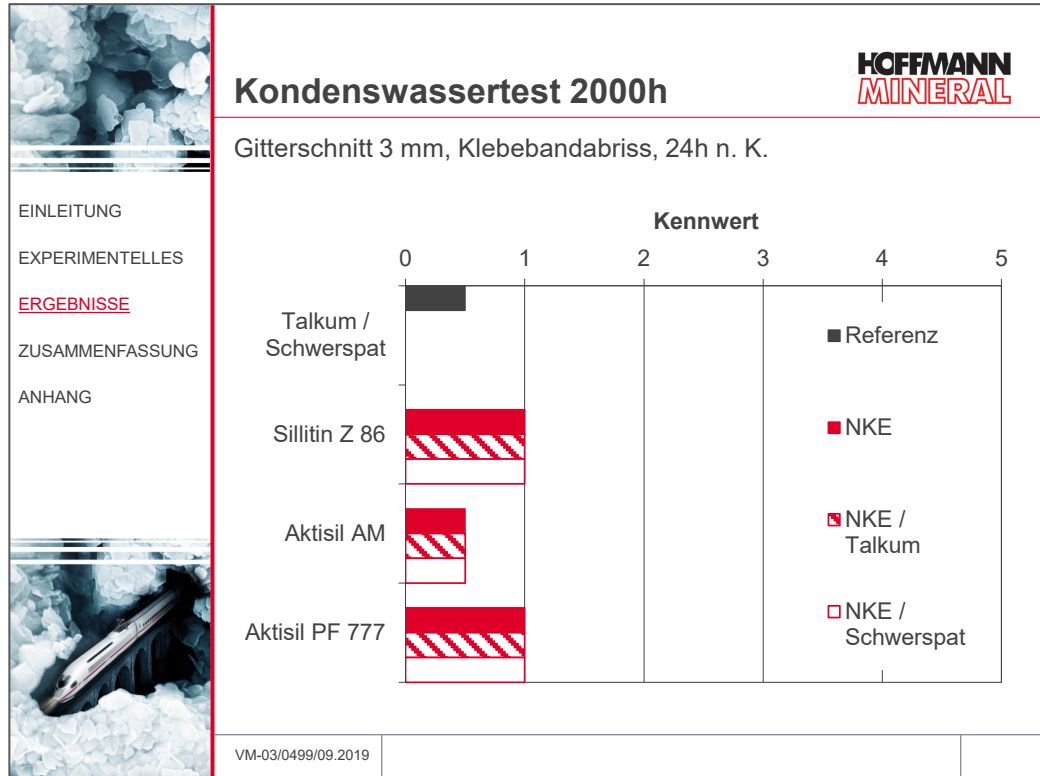


Abb. 17

3.5 Salzprühtest

Die Beständigkeit aller getesteten Korrosionsschutzformulierungen gegenüber neutralem Salzsprühnebel nach ISO 9227 führte bezogen auf die unverletzte Beschichtungsfläche zu keinen sichtbaren Schädigungen im oder unter dem Film. Komplexer und deutlich sichtbarer erscheinen die Auswirkungen der elektrochemischen Korrosionsvorgänge am Ritz. Bei den Untersuchungen zeigte sich frühzeitig, dass neben den Füllstoffen der Anteil des Korrosionsschutzpigments maßgeblich die Ausprägung des Schadensbildes am Ritz bestimmt. Infolgedessen wurde im Salzprühtest auch das Leistungsverhalten von Formulierungen bewertet, in denen Zinkphosphat bei gleichbleibender PVK gegen die betrachteten Füllstoffe ausgetauscht wurde. *Abb. 18* belegt die auftretenden Korrosionserscheinungen am Beispiel der Referenzfüllstoffe und den Varianten mit ausschließlich Neuburger Kieselerde.

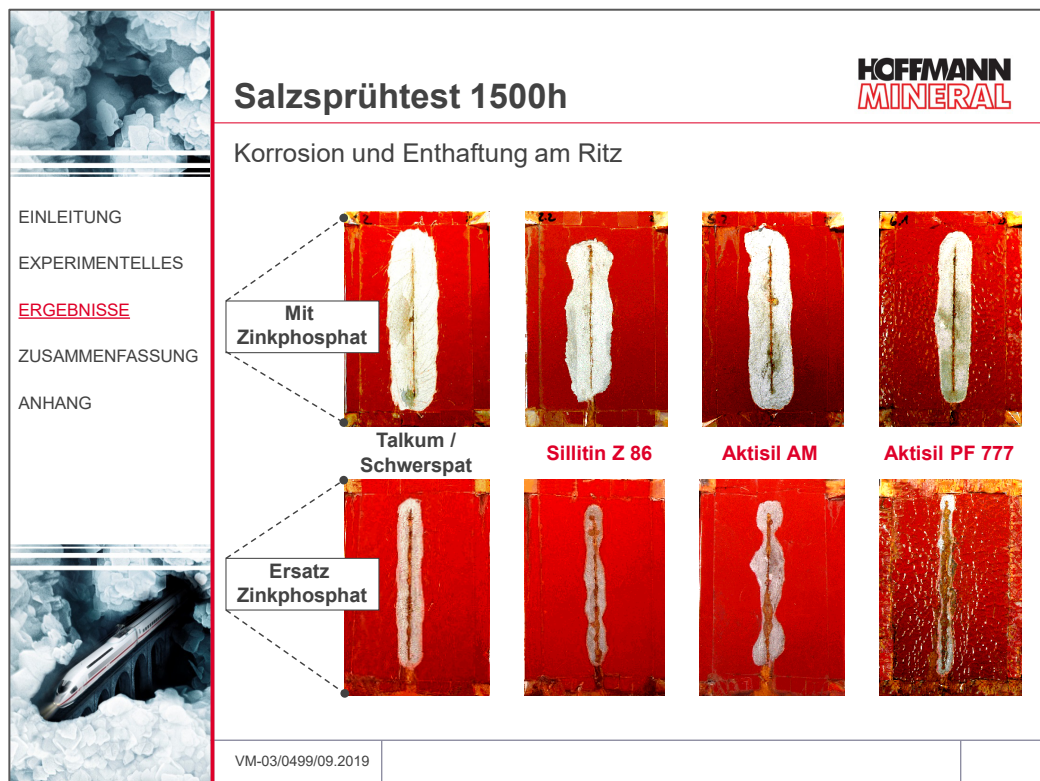


Abb. 18

Um den Ritz herum ist je nach Rezepturvariante eine unterschiedlich breite Zone des Substrates freigelegt, die den Enthäftungsbereich ausgehend von der Verletzung widerspiegelt. Infolge der Sauerstoffreduktion als kathodischem Teilvorgang des elektrochemischen Prozesses tritt Alkalisierung und Haftungsverlust zum Substrat ein. Korrosion wird hier infolge Passivierung der Metalloberfläche nicht gefunden und ist auf den unmittelbaren Ritzbereich mit anodischer Eisenauflösung beschränkt. Der gesamte Enthäftungsbereich ist äußerlich nicht zu erkennen und nur mit dünner Messerklinge in sehr flachem Winkel freizulegen. Die Enthäftungsfront ist scharf begrenzt und kennzeichnet deutlich den Bereich wiedereinsetzender Adhäsion.

Eine genauere Bewertung des Schadensbildes ist bei direkter quantitativer Gegenüberstellung von Korrosion und Enthftung am Ritz möglich (Abb.19). Alle Formulierungen mit Zinkphosphat weisen bei vergleichsweise geringer Korrosion starke Enthftungstendenz am Ritz auf. Gegenüber der Kombination Talkum / Schwerspat kann der enthftete Bereich bei Einsatz modifizierter Neuburger Kieselerde (Aktisil) zurückgedrängt werden.

Auffällig sind die Auswirkungen, wenn das Korrosionsschutz-pigment durch Füllstoff ersetzt wird. Neben der zu erwartenden Zunahme der Korrosion am Ritz wird die Enthftung markant reduziert. Möglicherweise begünstigt die Löslichkeit geringer Anteile des Zinkphosphats die Wassereinlagerung in die Grenzfläche Beschichtung / Substrat und erleichtert die im Zuge des Korrosionsprozesses fortschreitende Enthftung. Einen ähnlichen Effekt dürften die hydrophilen Aminogruppen des Aktisil AM bewirken. Die Beschichtung mit Aktisil PF 777 zeigt kaum Enthftung. Die Hydrophobierung der Füllstoffoberfläche bewirkt offenbar einen wirksamen Schutz gegen an der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Substrat eindringendes Wasser.

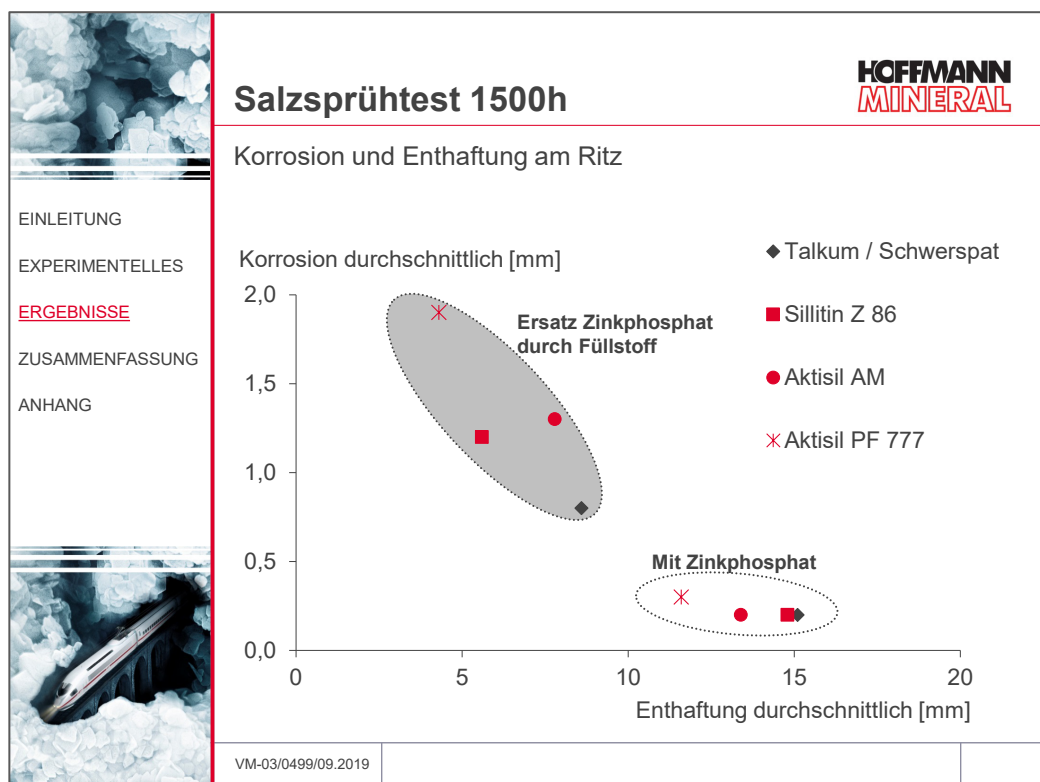


Abb. 19

Die dargestellten Beispiele verdeutlichen, wie das offenbar reziproke Verhältnis zwischen Enthftung und Korrosion durch Oberflächenfunktionalisierung des Füllstoffes in bestimmten Grenzen verschoben werden kann. Die durch den Einsatz von Zinkphosphat stark zunehmende Enthftung kann durch die Verwendung von Kieselerde deutlich reduziert werden ohne die Korrosion negativ zu beeinflussen.

Eine Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Enthftung weist für die Formulierung mit Talkum / Schwerspat auch nach 1000 h Belastung noch den stärksten Anstieg aus. Die Kurven für die Neuburger Kieselerden flachen unterdessen vorzeitig ab.

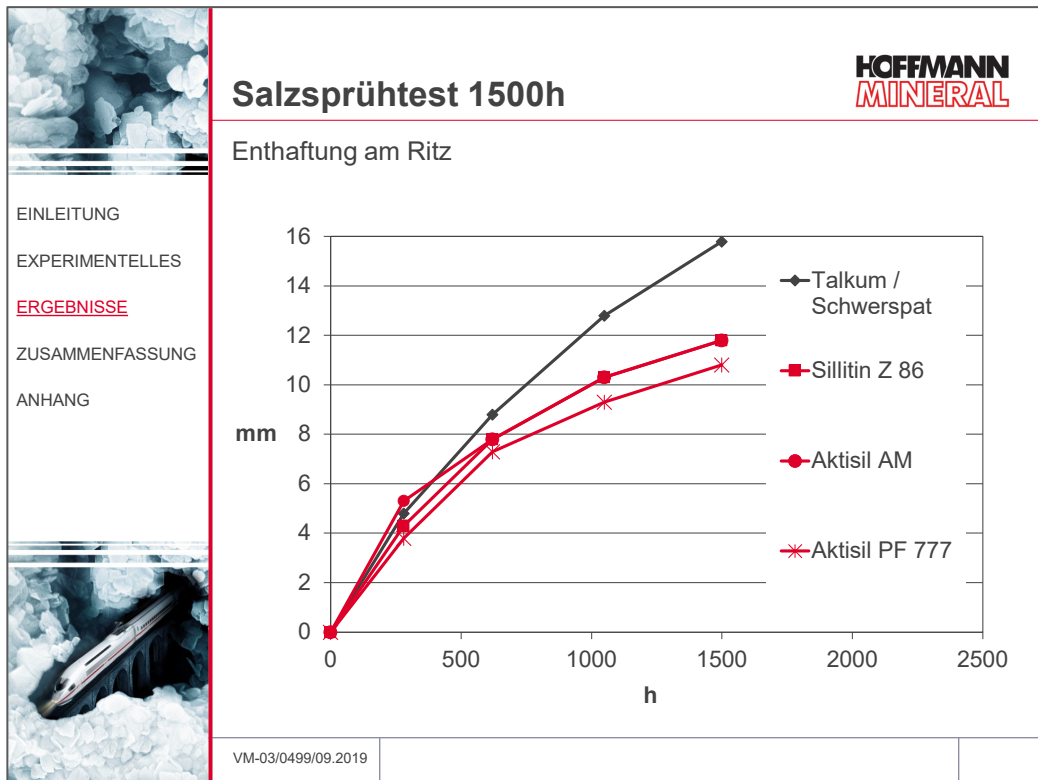


Abb. 20

Ohne Beschichtungsverletzung weisen die belasteten intakten Polymerfilme nach 24 h Konditionierung bei 23°C und 50% Luftfeuchtigkeit gute Haftung mit Gitterschnittkennwerten zwischen 0.5 und 1 auf.

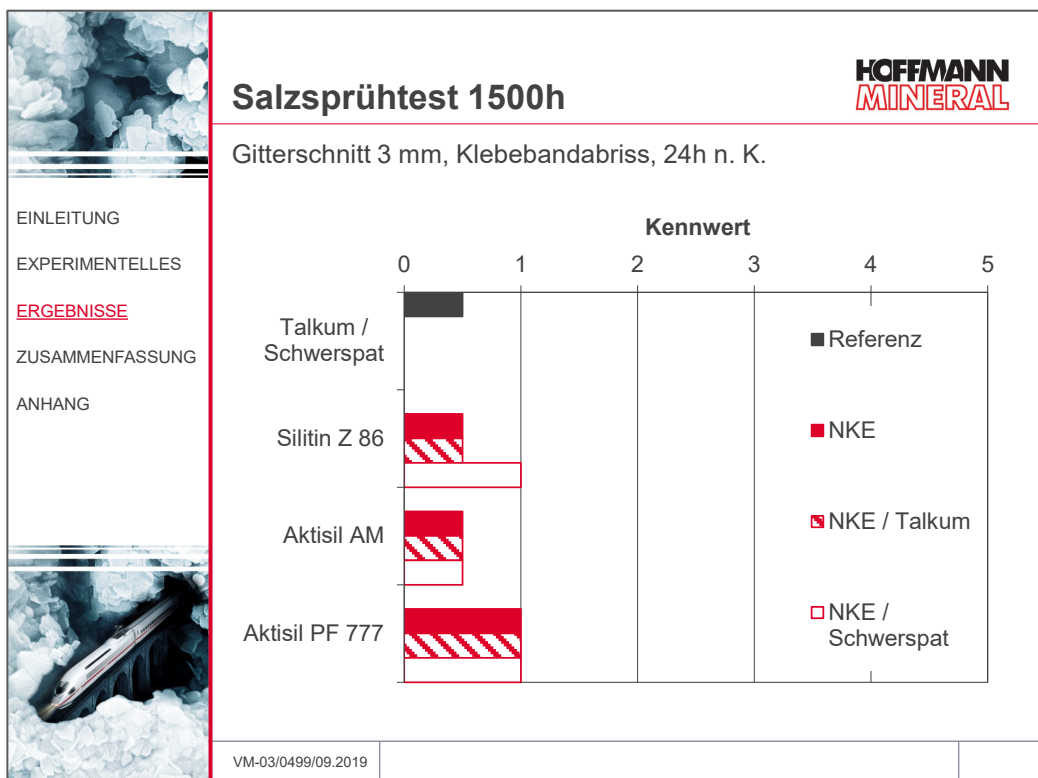


Abb. 21

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Füllstoffe im Langzeitschutz wurden weitere Tests mit verlängerten Belastungszeiten durchgeführt. Zusätzlich wurden auch Formulierungen mit verminderter Trockenschichtdicke (TSD) dem Salzprühtest unterzogen. Da wie gezeigt eine Abwesenheit des Korrosionsschutzpigments merkliche Rostbildung am Ritz nach sich zieht, beschränkten sich die Untersuchungen auf Formulierungen mit Zinkphosphat.

Die Ergebnisse sind in *Abb. 22* zusammengefasst und bestätigen die Vorteile der Neuburger Kieselerde bezüglich des Korrosionsschutzverhaltens am Ritz. Im Vergleich zu den Referenzfüllstoffen bewirkt selbst unbehandeltes Sillitin Z 86 nun eine deutliche Reduktion der Enthaftung. Ein vergleichbares Gesamtbild ergibt sich, wenn die Beschichtung in geringerer Schichtdicke appliziert wird.

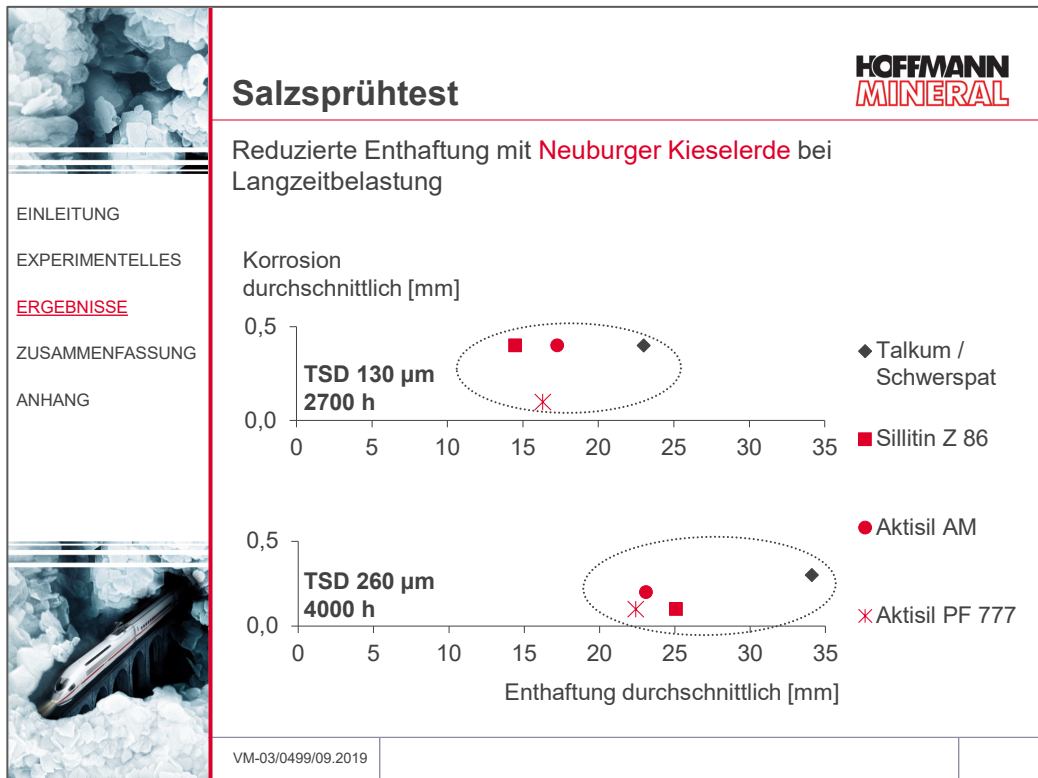


Abb. 22

3.6 Filmmorphologie

Um die dauerhaft hohe Enthftungsrate der Formulierung mit Talkum / Schwerspat besser beurteilen zu knnen wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) von Querschnitten der unbelasteten Beschichtungen angefertigt. Zusdtzlich wurde die lokale Verteilung der Pigmente und Fllstoffe im Polymerfilm mittels Elementaranalyse (EDX) erfasst.

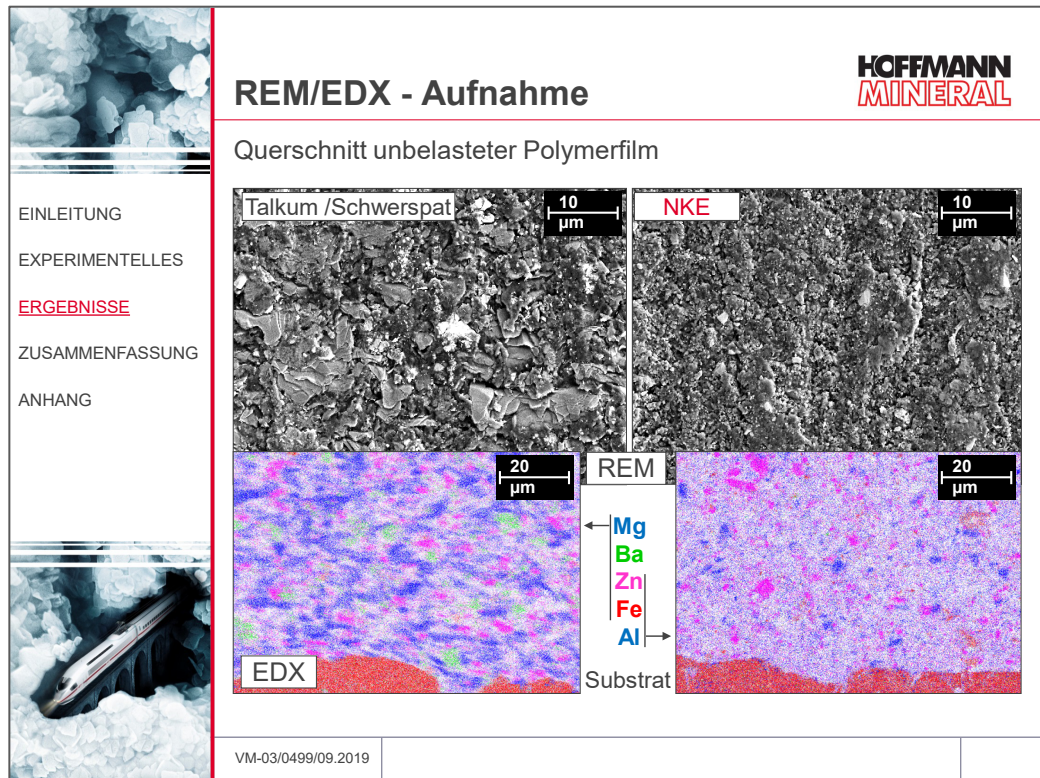
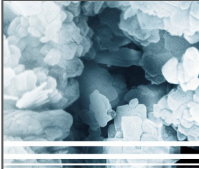


Abb. 23

Im Fall der Beschichtung mit Talkum / Schwerspat wurde eine schlechtere Einbettung der Fllstoffe vorgefunden (Abb. 23). REM-Aufnahmen zeigen eine Vielzahl von Talkum-Partikeln ohne direkten Kontakt zur umgebenden Polymermatrix. Ein Beitrag der Talkumplttchen (EDX, Mg-Signale) zum passiven Korrosionsschutz im Sinne einer Sperrwirkung durch vollstndig parallele Orientierung zum Substrat ist nicht erkennbar. Die REM-Aufnahmen besttigen zudem die teils unregelmssige Anordnung der lamellaren Fllstoffpartikel und die insgesamt sehr heterogene Korngrößenverteilung des gefllten Polymerfilms. Vergleichbare Aufnahmen an Beschichtungen mit Neuburger Kieselerde erscheinen sowohl beim Basismaterial als auch bei den silanisierten Varianten in der Packungsdichte wesentlich homogener. Es lsst sich nachweisen, dass infolge der starken Scherbeanspruchung whrend der Herstellung der A-Komponente nicht nur die Kaolinitstapel partiell aufgespalten werden. Auch der Kieselsureanteil liegt berwiegend zerteilt bis in den Primrteilchenbereich mit Korngrößen von 200 nm vor. In der EDX-Aufnahme resultieren fr die Kaolinit-Bestandteile der Neuburger Kieselerde nur noch wenige auflsbare Aluminiumsignale; Kieselsure-spezifische Siliziumsignale sind aufgrund der Partikelfinheit nicht mehr separiert detektierbar. Bezglich der Verteilung des Korrosionsschutz- und des Eisenoxidpigments sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen am Beispiel der Neuburger Kieselerde, wie sich die Eigenschaften der Korrosionsschutzbeschichtungen in unterschiedlicher Gewichtung durch den Füllstoff bzw. eine organische Modifizierung der Füllstoffoberfläche beeinflussen und verbessern lassen. Demnach führt bereits der Einsatz des unbehandelten Füllstoffes Sillitin Z 86 zu deutlichen Verbesserungen bzgl. Herstellbarkeit, Topfzeit, Abriebbeständigkeit und Säurebeständigkeit (Tab. 4).

		HOFFMANN MINERAL			
		Zusammenfassung			
		Neuburger Kieselerde vs. Kombination Talkum / Schwerspat			
		Verbesserung lacktechnischer Eigenschaft	Sillitin Z 86	Aktisil AM	Aktisil PF 777
EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE <u>ZUSAMMENFASSUNG</u> ANHANG		Herstellbarkeit	++	++	+
		Lagerstabilität	+	+++	+++
		Rheologiekontrolle		+	+++
		Topfzeit	++	++	++
		Beschichtungshärte		++	++
		Abriebbeständigkeit	++	++	+
		Säurebeständigkeit H ₂ SO ₄	++	+++	+++
		Säurebeständigkeit HAC	+	+	++
		Salzsprühnebel, Korrosion Ritz			+
		Enthaftung am Ritz	+	+	++
		VM-03/0499/09.2019			

Tab. 4

Die leichtere Dispergierbarkeit der Neuburger Kieselerde gegenüber einer Vergleichskombination aus Talkum und Schwerspat ermöglicht nicht nur eine wirtschaftlichere Herstellung und verbesserte Lagerstabilität, sondern auch die Option zur Lösemittelreduktion und damit einen Beitrag zum Umweltschutz. Die Verwendung zusätzlicher Rheologieadditive kann überflüssig werden, sofern Neuburger Kieselerde wie Aktisil PF 777 Bestandteil der Formulierung ist. Infolge einer gezielten Einstellung der rheologischen Eigenschaften und Verlängerung des Verarbeitungszeitraumes ist eine optimale und ressourcensparende Anpassung an Gegebenheiten und Anforderungen vor Ort bei kostengünstiger einschichtiger Applikation möglich.

Auch ohne den Einsatz toxikologisch bedenklicher aromatischer Aminhärter ist mit Aktisil AM und besonders Aktisil PF 777 eine ausgezeichnete Säurebeständigkeit realisierbar, insbesondere gegenüber organischen Säuren. Das Leistungsverhalten gegenüber neutralem Salzsprühnebel kann hinsichtlich der Enthaftung am Ritz mit Sillitin Z 86 und Aktisil PF 777 sichtbar verbessert werden. Oberflächenmodifizierte Neuburger Kieselerde verleiht den Beschichtungen große Härte und Abriebsfestigkeit und schafft damit günstige Voraussetzungen dafür, dass eine mechanische Verletzung erst gar nicht auftritt.

Mit diesem Eigenschaftsprofil eröffnen sich besondere Anwendungsfelder im schweren Korrosionsschutz wo kritische Umgebungsbedingungen z. B. maritimes Klima oder Belastung durch aggressive Industrielatmosphäre hohe Schutzwirkung erforderlich machen. In einzelnen Fällen kann sich die Verwendung einer Füllstoffkombination vorteilhaft erweisen, um spezielle Anforderungen an die Beschichtung zu erfüllen.

Neben den klassischen Einsatzgebieten wie Schiffsbau oder Stahlkonstruktionsbau bietet sich die Anwendung der hier untersuchten oberflächenmodifizierten Neuburger Kieselerde speziell auch in Bereichen an, in denen neben korrosiver Umgebung auch mit starker mechanischer Belastung und Säureeinwirkung zu rechnen ist. Beispiele sind Ladeflächen, Rampen und Schiffdecks, Behälter- und Tankauskleidungen sowie erdverlegte Rohrleitungen.

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.