

Pfinder KG
Rudolf-Diesel-Straße 14
71032 Böblingen

**„Hybridbeschichtung: Dünnschichtiger
anorganisch/organischer Oberflächenschutz für
verzinkte Stahl- und Aluminiumoberflächen als
Chrom(VI)-Ersatz“**

„Hybridbeschichtung“

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 24298 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von:

Dr. Karsten Leßmann
Tel.: 07031/27010
e-mail: Karsten.Lessmann@pfinder.de

Dezember 2008

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

11/95	Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	24298	Referat	21/2	Fördersumme 125.000,00 €
Antragstitel	Hybridbeschichtung: Dünnschichtiger anorganischer/organischer Oberflächenschutz für verzinkte Stahl- und Aluminiumoberflächen als Chrom(VI)-Ersatz			
Stichworte	Wasser, Verfahren, Beschichtung, Korrosion			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
32 Monate	01.02.2006	30.09.2008		
Zwischenberichte:	alle 6 Monate Kurzbericht			
Bewilligungsempfänger	Pfinder KG Rudolf-Diesel-Str. 14 71032 Böblingen			Tel 07031/2701-73
				Fax 07031/2701-51
				Projektleitung Dr. Leßmann
				Bearbeiter
Kooperationspartner	--			
 Zielsetzung und Anlass des Vorhabens				
<p>Ziel dieses Projektes war die Entwicklung eines schwermetallfreien Behandlungsverfahrens von Metalloberflächen zur Erzeugung von dünnen Korrosionsschutzschichten. Die Substrate sind primär verzinkte Stahloberflächen (ELO-Zink, feuerverzinkte oder spritzverzinkte Stahlkörper), die nach dem neuen Verfahren passiviert und versiegelt werden sollten. Das neue Beschichtungsverfahren sollte darüber hinaus an Aluminiumoberflächen erprobt werden. Das neue Behandlungs- und Beschichtungsverfahren sollte ein Einschichtsystem darstellen, das sowohl passivierende als auch versiegelnde Eigenschaften vereint. Hierzu sollte eine polymere organische, filmbildende Komponente mit einer anorganischen Komponente durch chemische Reaktion zu einem „Hybridpolymer“ verbunden werden. Bei der Entwicklung sollten umwelt- und arbeitshygienische Aspekte sowie das Emissionsverhalten und die Energiekosten mit betrachtet und optimiert werden.</p> <p>Das neue Behandlungsverfahren sollte sich sowohl zur Tauch- als auch zur Spritzapplikation mit marktgängigen Applikationsverfahren eignen, um hohe Anlaufinvestitionen für die Praxisanwendbarkeit zu vermeiden.</p> <p>Anlass für das Vorhaben ist der Bedarf an einem Ersatz für Chrom(VI)-haltige Korrosionsschutzsysteme, von denen Gefahren für die Umwelt und Gesundheit ausgehen und deren Verwendung per EU-Richtlinie bzw. Altfahrzeugverordnung in naher Zukunft verboten wird.</p>				
 Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden				
Folgende Arbeitsschritte wurden durchgeführt:				
Arbeitspaket 1 Recherchephase				
Arbeitspaket 2 Untersuchung Beschichtungsversuche mit anorganischen Substanzen				
Arbeitspaket 3 Untersuchung der schichtbildenden organischen Komponente				
Arbeitspaket 4 Grundlagenuntersuchung an standardisierten ELO-Blechen zur chemischen Verknüpfung von anorganischen Bestandteilen und schichtbildender Komponente				
Arbeitspaket 5 Übertragung der aus den Grundlagenuntersuchungen gewonnenen Erkenntnissen auf verzinkte Realteile				
Arbeitspaket 6 Aufbau der Versuchsumgebung für die Applikationsuntersuchungen				
Arbeitspaket 7 Durchführung von Applikationsuntersuchungen				
Arbeitspaket 8 Übertragung der Untersuchungsergebnisse auf Aluminiumlegierungen				
Arbeitspaket 9 Durchführung von Feldtests/Validierungen gemeinsam mit Anwendern				
Arbeitspaket 10 Entsorgungskonzept				
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190				

Ergebnisse und Diskussion

Es ist im Rahmen des Projektes gelungen, ein schwermetallfreies Behandlungsverfahren von Metalloberflächen zur Erzeugung von dünnen Korrosionsschutzschichten zur Passivierung und Versiegelung dieser Oberflächen als Einschichtsystem zu entwickeln. In dem entwickelten Beschichtungssystem erfolgt eine chemische Verknüpfung der organischen filmbildenden Komponente mit der anorganischen netzwerkbildenden Komponente. Dadurch ist es gelungen, die Vorzüge sowohl organischer als auch anorganischer Beschichtungen zu vereinen. Die entwickelten Beschichtungssysteme verfügen über eine hohe mechanische Beständigkeit und thermische Belastbarkeit bis ca. 200°C ohne Versprödung des Films. Durch die hohe Vernetzungsdichte anorganischer Materialien konnten Korrosionsschutzbeschichtungen mit 3 bis 5 µm Trockenfilmdicke erzeugt werden, die den Korrosionsschutzleistungen von Cr (VI)-behandelten Substraten entsprechen. Dieses wurde unter verschiedenen Belastungen, wie Salzsprühtest und Klimawechseltests überprüft. Die hohe Barrierewirkung konnte mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie, die gute Haftfestigkeit und damit der Schutz gegen Unterwanderung mittels Abreißprüfung durch Stirnabzug bestätigt werden. Das entwickelte Beschichtungssystem ist aufgrund seiner wässrigen Basis (VOC <2%) und Schwermetallfreiheit wesentlich umweltverträglicher (WGK 1) und erfordert einen niedrigeren Aufwand an Arbeitssicherheitsmaßnahmen als seine chromhaltigen oder stark lösemittelhaltigen Alternativen. Zur Applikation der Beschichtungen sind sowohl die Tauch- als auch die Spritzapplikation geeignet. Hierbei können durch die Anwendung der „no-rinse“-Technologie Prozessschritte eingespart werden. Eine aufwendige Entsorgung schwermetallhaltiger Spülbäder entfällt. Um Kosten im Trocknungsprozess einzusparen, wurden erste erfolversprechende Untersuchungen mittels NIR-Trocknung durchgeführt. Für das in diesem Projekt entwickelte Korrosionsschutzsystem liegt in der Automobil- und Zuliefererindustrie wie auch in der Elektroindustrie und Bauindustrie ein großes Anwendungspotential.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

In der Endphase des Projektes wurden die entwickelten Beschichtungssysteme verschiedenen Firmen aus der Automotive- und Haushaltsgeräte-Branche vorgestellt. Eine breitenwirksame Veröffentlichung in Fachzeitschriften wie JOT, MO oder Galvanotechnik sowie in Industriearbeitskreisen ist geplant.

Fazit

Im Rahmen des Hybridprojektes ist es gelungen, eine Alternative zu Cr(VI)-haltigen Konversionsbeschichtungen zu entwickeln.

Neben einer generellen Schwermetallfreiheit zeichnen sich die hybriden Beschichtungssysteme durch ihre wässrige Basis mit einem Rest-VOC-Gehalt von maximal 2% aus. Damit können diese in die Wassergefährdungsklasse 1 eingeordnet werden. Durch den Einsatz der no-rinse-Technologie entfällt im Tauchverfahren die Aufbereitung bzw. Entsorgung von Spülbädern, was zu einer zusätzlichen Umweltentlastung beiträgt.

Zur Realisierung der Maßhaltigkeit von Bauteilen konnten Beschichtungen im angestrebten Dünnschichtbereich mit Schichtdicken von kleiner 5 µm erzielt werden. Die Beschichtungen wurden vorrangig für Zink- bzw. verzinkte Substrate und Aluminiumsubstrate entwickelt. Als positiver Nebeneffekt konnten inzwischen auch auf Stahloberflächen gute Korrosionsschutzergebnisse erzielt werden. Die hybriden Beschichtungsmaterialien sind sowohl im Tauch- als auch im Spritzverfahren applizierbar.

Zum Einsatz des Materials sind für den einzelnen Anwendungsfall Prozessoptimierungen notwendig. So werden zur Zeit Versuche zur Erniedrigung der Einbrenntemperatur auf maximal 140°C durchgeführt. Auch muss das Abtropfverhalten nach Tauchapplikation optimiert werden.

Auf Grund der äußerst niedrigen Schichtdicke beeinflusst der Zustand der vorliegenden Substratoberfläche das Ergebnis der Beschichtung entscheidend. Auch hier müssen besonders hinsichtlich Reinigung und Vorbehandlung sowie Rauigkeit und Oberflächenspannung der Bauteile weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Im Projektabschluss wird in Zusammenarbeit mit namhaften Anwendern die Einsatzfähigkeit der Systeme überprüft werden. So wird die Eignung als Grundierung vor Pulverbeschichtung mit verschiedenen Pulverlacken und Applikationsparametern, der Korrosionsschutz auf Hartmetall sowie der Verschleiß- und Korrosionsschutz auf Aluminiumbauteilen und Coils geprüft.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	8
2. EINLEITUNG	9
3. Hauptteil	13
3.1. Literatur- und Patentrecherche.....	15
3.2. Untersuchung Beschichtungsversuche mit anorganischen Substanzen.....	19
3.3. Untersuchung der schichtbildenden organischen Komponente	23
3.4. Grundlagenuntersuchung an standardisierten ELO-Blechen zur chemischen Verknüpfung von anorganischen Bestandteilen und schichtbildender Komponente.....	24
3.5. Übertragung der aus den Grundlagenuntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse auf verzinkte Realteile.....	35
3.6. Aufbau der Versuchsumgebung für die Applikationsuntersuchungen.....	37
3.7. Durchführung von Applikationsuntersuchungen	43
3.8. Übertragung der Untersuchungsergebnisse auf Aluminiumlegierungen	51
3.9. Durchführung von Feldtests / Validierungen gemeinsam mit Anwendern	55
3.10. Entsorgungskonzept und ökologische Bewertung	57
4. Fazit	63
5. Literaturverzeichnis.....	65
6. Anhang	67

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einfluss des pH-Wertes auf die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit von Tetraethoxysilan [PIA93].....	21
Abbildung 2: Struktur organofunktionaler Silane	24
Abbildung 3: Wege zur chemischen Verknüpfung der anorganischen mit der organischen Komponente.....	25
Abbildung 4: Einfluss der organischen Funktionalität des Silans auf den Korrosionsschutz..	27
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Bildung eines hybriden Netzwerkes	31
Abbildung 6: Einfluss von Kieselolen auf den Korrosionsschutz	33
Abbildung 7: Realisierbarkeit der Wege zur chemischen Verknüpfung	34
Abbildung 8: Vergleich der Korrosionsbeständigkeit nach 500h Salzsprühtest	35
Abbildung 9: Einfluss der Vorbehandlung auf die Haftung	36
Abbildung 10: Versiegelung von Zn-Lamellenbeschichteten Stahlblechen	36
Abbildung 11: Darstellung des verwendeten Wellenlängenbereiches bei der NIR-Trocknung [ADP06].....	39
Abbildung 12: Energiedichteverteilung bei Anwendung der NIR-Trocknungstechnologie im Vergleich [ADP06].....	39
Abbildung 13: Schematischer Vergleich UV-/NIR- // IR-/NIR-Technologie [ADP06].....	40
Abbildung 14: Absorptionsbanden funktioneller Gruppen	40
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Energiegrößen für die Energiebilanzierung eines NIR-Einbrennofens [Rei03]	41
Abbildung 16: Prinzipieller Versuchsaufbau einer Technikumsanlage	46
Abbildung 17: Versuche mit der Pfinder-NIR-Laboranlage	48
Abbildung 18: Typischer Verlauf eines 2-stufigen Trocknungsprozesses mit Vortrocknung...	48
Abbildung 19: Badparameter des eingesetzten Pfinder-Tauchbeckens:.....	49
Abbildung 20: Vergleich der Korrosionsbeständigkeit nach 500h Salzsprühtest	51
Abbildung 21: Korrosionsschutzuntersuchungen am solhaltigen Beschichtungssystem	52
Abbildung 22: REM-Aufnahme einer solhaltigen Beschichtung nach 500h Salzsprühbelastung.....	54
Abbildung 23: verschiedene Alu-Realteile nach 500h Salzsprühtest	55
Abbildung 24: Waschmaschinenbauteil nach 20 Tagen Wechselklima, Gt 0	56
Abbildung 25: spritzlackierte Scheibenwischermotorgehäuse Zn/Fe-Mischsubstrat nach 300h Salzsprühtest	56
Abbildung 26: Vorbehandlungstechniken in Galvanik- und metallverarbeitenden Betrieben für unterschiedliche Werkstofftypen [Mol07]:	57
Abbildung 27: Spezifische Schwermetallfrachten im Abwasser von Galvanikanlagen [Bos02]	59
Abbildung 28: Wasserlackrecycling nach dem Coolac-Verfahren®	62

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chromatierungsverfahren für Zink nach dem Stand der Technik [Hül99]	15
Tabelle 2: Zwischenbewertung verschiedener Verbindungsklassen	20
Tabelle 3: Bewertung verschiedener wässriger Silanlösungen	22
Tabelle 4: Vergleich Filmeigenschaften, Lagerstabilität und Korrosionsschutz silanmodifizierter Lackdispersionen	28
Tabelle 5: Ergebnisse der Einarbeitung unmodifizierter Kieselsole.....	30
Tabelle 6: Korrosionsschutzergebnisse der Einarbeitung unmodifizierter Kieselsole	30
Tabelle 7: Ergebnisse der Einarbeitung silanmodifizierter Kieselsole	31
Tabelle 8: Korrosionsschutzergebnisse der Einarbeitung silanmodifizierter Kieselsole.....	32
Tabelle 9: Korrosionsschutzergebnisse verschiedener Beschichtungssysteme auf elektrolytisch verzinkten Stahlblechen	35
Tabelle 10: Prozessvergleich Chromatierung, Chromitierung, Tauchapplikation	37
Tabelle 11: Versuchsergebnisse nach NIR-Trocknung auf AlMg1	47
Tabelle 12: Versuchsergebnisse nach NIR-Trocknung auf elektrolytisch verzinktem Stahl...47	
Tabelle 13: Korrosionsschutzergebnisse verschiedener Beschichtungssysteme auf AlMgSi- Prüfblechen.....	51
Tabelle 14: Vergleichende Beurteilung von Beschichtungen mittels EIS-Spektroskopie	53
Tabelle 15: Ergebnisse der Stirnabzugsprüfung	54
Tabelle 16: Luftschadstoffe in der Oberflächentechnik [Bos02]:	58
Tabelle 17: Vergleich mit wässrigen PFINDER-Hybridentwicklungsprodukten	58
Tabelle 18: Flächenbezogener Kostenvergleich Chromatierung vs. PFINDER- Hybridverfahren.....	60
Tabelle 19: Gemessene Verfahrensparameter beim Coolac-Verfahren®	62

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Abkürzungsverzeichnis

µm	Mikrometer
AK	Aluminiumkorrosion
d	Tag
DISP	Dickschichtpassivierung
DÜSP	Dünnschichtpassivierung
Elo-Zn	Elektrolytisch verzinkter Stahl
Gt	Gitterschnitt 0 - 5
h	Stunde
Ri	Rotrostgrad 0 - 5
SST	Salzsprühtest nach DIN EN ISO 7253
SWKK	Schwitzwasserkonstantklimatetest nach DIN EN ISO 6270-1
TFD	Trockenfilmdicke in µm

1. Zusammenfassung

Ziel dieses Projektes war die Entwicklung eines schwermetallfreien Behandlungsverfahrens von Metalloberflächen zur Erzeugung von dünnen Korrosionsschutzschichten. Die Substrate hierfür waren elektrolytisch und feuerverzinkte Stahloberflächen und Aluminiumoberflächen. Es ist im Rahmen des Projektes gelungen, ein solches Verfahren zur Passivierung und Versiegelung dieser Oberflächen als Einschichtsystem zu entwickeln.

In dem entwickelten Beschichtungssystem erfolgt eine chemische Verknüpfung der organischen filmbildenden Komponente mit der anorganischen netzwerkbildenden Komponente. Dadurch ist es gelungen, die Vorzüge organischer als auch anorganischer Beschichtungen zu vereinen. Die entwickelten Beschichtungssysteme verfügen über eine hohe mechanische Beständigkeit als auch thermische Belastbarkeit bis ca. 200°C ohne Versprödung des Films. Durch die hohe Vernetzungsdichte anorganischer Materialien konnten Korrosionsschutzbeschichtungen mit 3 bis 5 µm Trockenfilmdicke erzeugt werden, die den Korrosionsschutzleistungen von Cr (VI)-behandelten Substraten entsprechen. Dieses wurde unter verschiedenen Belastungen, wie Salzsprühtest und Klimawechseltests überprüft. Die hohe Barrierewirkung konnte mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie, die gute Haftfestigkeit und damit Schutz gegen Unterwanderung mittels Abreißprüfung durch Stirnabzug bestätigt werden.

Das entwickelte Beschichtungssystem ist aufgrund seiner wässrigen Basis (VOC <2%) und Schwermetallfreiheit wesentlich umweltverträglicher (WGK 1) und erfordert einen niedrigeren Aufwand an Arbeitssicherheitsmaßnahmen als seine chromhaltigen oder stark lösemittelhaltigen Alternativen.

Zur Applikation der Beschichtungen sind sowohl die Tauch- als auch die Spritzapplikation geeignet. Hierbei können durch die Anwendung der „no-rinse“-Technologie Prozessschritte eingespart werden. Eine aufwendige Entsorgung schwermetallhaltiger Spülbäder entfällt.

Um Kosten im Trocknungsprozess einzusparen, wurden erste erfolgsversprechende Untersuchungen mittels NIR-Trocknung durchgeführt.

Für das in diesem Projekt entwickelte Korrosionsschutzsystem liegt in der Automobil- und Zuliefererindustrie wie auch in der Elektroindustrie und Bauindustrie ein großes Anwendungspotential.

2. EINLEITUNG

Korrosionsinhibierende und Konversionsschicht bildende Verfahren zur Vermeidung von chemischen und elektrochemischen Umsetzungen eines metallischen Werkstoffes mit Bestandteilen seiner Umgebung sind lange bekannt und im Fahrzeugbau, beispielweise im Bereich von Türschlössern, Aluminiumfelgen, Bremssätteln und Schrauben, zur Vermeidung von unerwünschten Korrosionsbildern Stand der Technik.

Bei Aluminiumwerkstoffen sowie verzinkten Stahloberflächen werden häufig Chrom(VI)-haltige Verfahren zur Ausbildung geeigneter Schutzschichten auf den vorgenannten Metalloberflächen herangezogen. Chromatierlösungen weisen jedoch auch Nachteile auf. Chrom(VI)-Verbindungen sind äußerst giftig! Sie sind mutagen und schädigen die DNA. [CLe06]. Durch die Verschrottung von Fahrzeugen tritt ferner eine Umweltbelastung auf, da eine gesonderte Behandlung der so korrosionsgeschützten Fahrzeugteile nicht möglich ist.

Die Richtlinie 2000/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. September 2000 über Altfahrzeuge regelt die stoffliche Verwertung von Kraftfahrzeugen durch Recycling innerhalb der Europäischen Union (EU). Sie enthält unter anderem ab dem 1. Juli 2007 geltende Stoffverbote, beispielsweise für Schwermetalle und Chrom(VI).

Die EU-Altfahrzeugrichtlinie schreibt ferner verschiedene umweltpolitische Ziele fest. Eines dieser Ziele ist die Erreichung einer allgemeinen Verwertungsquote sowie einer definierten, darin enthaltenen stofflichen Verwertungsquote, der so genannten Recyclingquote. Die Quoten sind für das Jahr 2006 mit 85 Prozent (80 Prozent stoffliche und 5 Prozent anderweitige Verwertung) festgelegt und sollen deutlich bis zum Jahr 2015 auf 95 Prozent (85 Prozent stoffliche und 10 Prozent anderweitige Verwertung) steigen.

Des Weiteren werden die EU-Mitgliedsstaaten verpflichtet, Rücknahmesysteme für Altfahrzeuge einzurichten.

Das mit dieser Richtlinie umzusetzende abfallwirtschaftliche Konzept der Europäischen Union beruht auf zwei sich ergänzenden Strategien:

- Vermeidung der Entstehung von Abfällen durch Verbesserung der Produktauslegung
- Ausweitung des Recycling und der Wiederverwendung von Abfällen

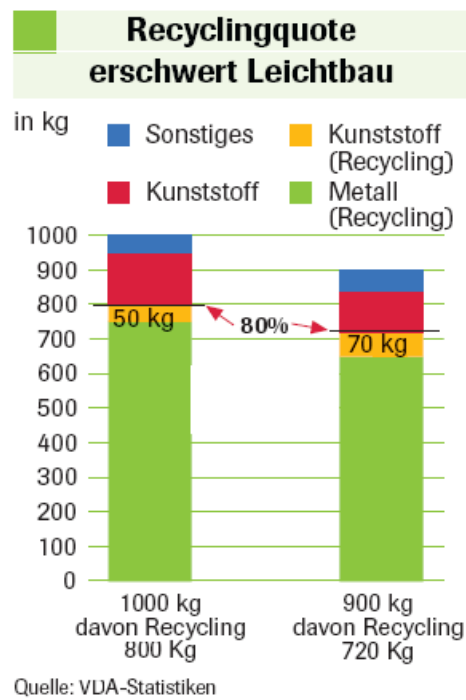
Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Die deutsche Umsetzung der Richtlinie ist am 1. Juli 2002 durch die Altfahrzeugverordnung erfolgt. Aufgrund der darin enthaltenen Stoffverbote gewinnt der Ersatz von Chrom(VI)-haltigen Konversionsschicht bildenden Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung von Metallen in der Automobil- und Automobilzulieferindustrie zunehmend größere Bedeutung.

Abb. 1: Recyclingquote im Kfz-Bau 2005 (Quelle: www.vda.de)

Auto JAHRESBERICHT
2005

VDA | Verband der
Automobilindustrie



Chemische Schutzschichten auf Metallen auf Chrom(VI)-Basis werden durch kurze Expositionszeiten in Chromatierlösungen bei niedrigen Kosten erzeugt: Sie werden im Automobilbereich vorwiegend zur Behandlung von Aluminiumlegierungen und verzinkten Stahlwerkstoffen sowie von Legierungsschichten auf Basis von Zink-Legierungen (wie Zn/Fe, Zn/Ni) eingesetzt.

Sie bieten unter anderem folgende Vorteile [Kun01]:

- temporären Korrosionsschutz
- Haftgrund für nachfolgende Lackierprozesse
- chemische Resistenz mit Selbstheilungseffekt, um so die für die Korrosion notwendigen Reaktionspartner vom Grundmaterial fernzuhalten
- eine gleichmäßige feinkristalline Struktur

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Die Chromatierungsverfahren können je nach Badzusammensetzung, Werkstoff und Korrosionsschutzanforderung variieren. Die erzielbaren Schichtgewichte auf den Metalloberflächen bei angedachten nachfolgenden Lackierprozessen liegen hierbei zwischen etwa 0,1 bis 3 g/m² [Kun01].

Bei der Oberflächenbehandlung von Metallen für industrielle Anwendungen werden seit einigen Jahren bereits Cr(VI)-freie Oberflächenbehandlungsmittel eingesetzt.

Häufig werden hier Cr(III)-haltige Oberflächenbehandlungsmittel alternativ verwendet.

Teilweise finden sich in diesen Behandlungsmitteln jedoch noch Anteile von Cr(VI) [SoVo03].

Die Rolle von Cr(III) (Cr³⁺-Ionen) im menschlichen Körper wird zur Zeit kontrovers diskutiert.

Es gibt Hinweise darauf, dass Cr(III) eine Bedeutung im Kohlenhydrat- und Fettstoffwechsel von Säugetieren haben könnte [1]. Weiteren Hinweisen zum Oxidationsverhalten von Cr³⁺-Ionen unter physiologischen Bedingungen wird zur Zeit nachgegangen [Neu06]. Die Aufnahme von Cr(III)-Verbindungen in den menschlichen Organismus, beispielsweise über die Nahrungskette, wird hier durchaus als kritisch erachtet.

Als technische Nachteile der Cr(III)-Oberflächenbehandlungen haben sich die aufwendigere Badpflege und das engere Prozessfenster im Vergleich mit den Cr(VI)-Oberflächenbehandlungen herausgestellt [SoVo03]. Daneben fehlt den so behandelten Metallwerkstoffen der aus der Cr(VI)-Oberflächenbehandlung („Chromatierung“) bekannte „Selbsteilungseffekt“. Die in den Passivierungsprozessen, insbesondere in den Dickschichtpassivierungen für Zink und Zink-Legierungen, enthaltenen Kobalt(II)-Komponenten sind aufgrund neuerer Deklarationspflichten als giftig eingestuft und daher ebenfalls in die Kritik geraten.

Über weitere im Markt verfügbare und von der Fa. Pfinder KG untersuchte alternative Oberflächenvorbehandlungsverfahren wird in den nachfolgenden Kapiteln noch näher eingegangen.

Zielsetzung des Projektes:

Ziel des vorliegenden Förderprojektes war daher die Entwicklung eines schwermetallfreien Behandlungsverfahrens von Metalloberflächen zur Erzeugung von dünnen Korrosionsschutzschichten. Als Substrate sollten primär verzinkte Stahloberflächen und Aluminiumlegierungen untersucht werden.

Das neue Behandlungs- und Beschichtungsverfahren sollte ein Einschichtsystem darstellen, das sowohl passivierende als auch versiegelnde Eigenschaften vereint.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Ziel dieses Projektes ist ferner eine polymere organische, filmbildende Komponente mit einer anorganischen Komponente durch chemische Reaktion zu einem „Hydridpolymer“ zu verbinden.

Hierbei sollten oben angeführte Umwelt- und arbeitshygienische Aspekte sowie das Emissionsverhalten (Stichwort VOC-Richtlinie) und die Energiekosten mit betrachtet und optimiert werden.

Das neue Behandlungsverfahren soll sich sowohl zur Tauch- als auch zur Spritzapplikation mit marktgängigen Applikationsverfahren eignen, um hohe Anlaufinvestitionen für die Praxisanwendbarkeit zu vermeiden.

3. Hauptteil

Im Teil A werden die einzelnen Arbeitsschritte sowie die angewandten Methoden dieses Projektes skizziert und im Teil B anschließend die Ergebnisse dargelegt und diskutiert.

Darstellung der Arbeitsschritte

Das vorliegende Projekt wurde in folgende Arbeitsschritte unterteilt:

1. Recherchephase

In nationalen und internationalen Publikationen und Patenten wurde eine Recherche zum Stand der Technik hinsichtlich Alternativen zu Cr(VI)-haltigen Konversionsschutzschichten und Einschätzung der Wettbewerbs- und Marktsituation durchgeführt. Hierbei wurde des weiteren Augenmerk auf korrosionsinhibierende Komponenten und funktionalisierte Siliziumverbindungen gelegt. Vor- und Nachteile der Sol-Gel-Chemie und sich hieraus abzeichnende Entwicklungen wurden kritisch betrachtet.

2. Untersuchung Beschichtungsversuche mit anorganischen Substanzen

Anorganische netzwerkbildende Komponenten wurden hinsichtlich ihrer Eignung für wässrige hybride Systeme untersucht und ihre Korrosionsschutzwirkung auf verschiedenen Substraten geprüft. Favoriten wurden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in wässrigen Systemen betrachtet.

3. Untersuchung der schichtbildenden organischen Komponente

Verschiedene Bindemittelsysteme auf wässriger Basis wurden hinsichtlich ihres Korrosionsschutzes in dünnen Filmen geprüft. Zur Einstellung guter Filmeigenschaften wurden verschiedene Hilfsstoffe und Entlüftungskomponenten getestet.

4. Grundlagenuntersuchung an standardisierten Elo-Zn-Blechen zur chemischen Verknüpfung von anorganischen Bestandteilen und schichtbildender Komponente

Zur chemischen Verknüpfung der anorganischen mit der organischen schichtbildenden Komponente wurden drei verschiedene Verknüpfungswege verfolgt. Zur Bewertung der Versuche wurden die hybriden Dispersionen auf Homogenität und Lagerstabilität untersucht, die Filmbildung und Trockenfilmdicke beurteilt und der Korrosionsschutz einschließlich Haftfestigkeit getestet. Zum Reaktionsverlauf wurden titrimetrische und IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

5. Übertragung der aus den Grundlagenuntersuchungen gewonnenen Erkenntnissen auf verzinkte Realteile

Die im 4. Arbeitspaket favorisierten Beschichtungssysteme wurden auf verzinkten Substraten verschiedenen Korrosionsschutztests unterzogen. Auch wurde der Einfluss der Vorbehandlung in sauren bzw. alkalischen Medien auf die Haftung und den Korrosionsschutz untersucht.

6. Aufbau der Versuchsumgebung für die Applikationsuntersuchungen

Die Prozessschritte im Tauchverfahren zur Chromatierung wurden der „no-rinse“-Technologie zur Tauchapplikation der Hybrid-Beschichtungssysteme gegenübergestellt. Als alternatives Trocknungsverfahren wurde die NIR-Technologie vorgestellt.

7. Durchführung von Applikationsuntersuchungen

Inhalt dieses Arbeitspaketes waren Untersuchungen auf Eignung der entwickelten Beschichtungssysteme zur Tauch- und Spritzapplikation, sowie zu verschiedenen Trocknungsverfahren. Zur Überwachung der Lagerstabilität und des Verhaltens bei permanenter Umwälzung wurde ein Tauchbecken-Dauerversuch durchgeführt.

8. Übertragung der Untersuchungsergebnisse auf Aluminiumlegierungen

Die im Rahmen des Projektes gewonnenen Erkenntnisse und daraus entstandenen Formulierungen wurde im Arbeitspaket 8 auf Aluminiumsubstrate übertragen. Erste Korrosionsschutzuntersuchungen wurden auf Prüfblechen aus AlMg1- und AlMgSi-Legierungen durchgeführt. Die erzeugten Beschichtungen wurden mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht, die Abreißfestigkeit mittels Stirnabzug ermittelt und die Mikrostruktur unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet.

9. Durchführung von Feldtests/Validierung gemeinsam mit Anwendern

In Zusammenarbeit mit potentiellen Kunden in der Elektrogeräteindustrie sowie mit Zulieferern der Automobilindustrie wurden praxisrelevante Teile beschichtet und Korrosionsschutztests unterzogen.

10. Entsorgungskonzept

Inhalt dieses Arbeitspaketes war die Betrachtung ökologischer und entsorgungstechnischer Aspekte der entwickelten Beschichtungsmaterialien, sowohl für Tauchapplikation wie auch Spritzapplikation.

3.1. Literatur- und Patentrecherche

Konversionsschichten auf Cr(VI) basierend stellen einen hervorragenden Korrosionsschutz für Aluminium und Zinksubstrate dar. Des Weiteren bewirken sie eine sehr gute Haftvermittlung bei nachfolgender Überlackierung. Wie jedoch bereits in der Einleitung ausgeführt, sind Chrom(VI)-verbindungen giftig. Neue Gesetzgebungen wie die EU-Verordnung 2000/53/EG, auch als EU-Altautoverordnung bezeichnet, verbieten bzw. beschränken die Verwendung von Cr(VI)-haltigen Beschichtungen.

Es gilt alternative Beschichtungen zu entwickeln, die das breite Eigenschaftsspektrum der Chromatierungen in weiten Bereichen erfüllen.

Bei der Chromatierung unterscheidet man die Blau-, Gelb-, Oliv- und Schwarzchromatierung. In Tabelle 1 sind die entsprechenden Cr(VI)-gehalte, Schichtdicken und Korrosionsbeständigkeiten dargestellt.

Tabelle 1: Chromatierungsverfahren für Zink nach dem Stand der Technik [Hül99]

Typ	Chrom (VI) in der Chromatschicht in mg/m ²	Schichtdicke in nm	Korrosionsschutz im Salzsprühtest in h bis Erstangriff **2
Blau (dreiwertig) *1	0	25-80	20-40
Gelb	80-220	250-500	200-300
Oliv	300-400	1000-1500	400-500
Schwarz	80-400	250-1000	150-300

*1 sechswertige Blauchromatierungsverfahren sind veraltet und werden hier nicht berücksichtigt

**2 unverletzte Chromatschichten ohne zusätzliche Hilfsmittel wie Versiegelungen, Wachse und andere

Die Cr(VI)-haltigen Konversionsschichten sind aufgrund ihres Wassergehaltes nicht temperaturstabil und verlieren bei Temperaturen über 70°C ihre gute Korrosionsschutzwirkung [PreJa 01, Hül99]

Die Applikation kann im Spritz- wie auch im Tauchverfahren erfolgen. Folgende Verfahrensschritte sind hierbei nötig: Reinigung – Spülen – Beizen (falls erforderlich) – Spülen – Chromatieren – Spülen – Nachspülen – Trocknen [Che01].

Die Chromatierlösungen sind giftig und umweltgefährlich gekennzeichnet und verursachen z.T. schwere Verätzungen. Typische R-Sätze sind: R 34/35, R43, R50/53 [Sur08].

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Um das gesundheitskritische Cr(VI) aus den Konversionsschichten zu eliminieren, wurden allein Cr(III)-haltige Passivierungen entwickelt. Hierbei unterscheidet man Dick- und Dünnschichtpassivierungen und bewegt sich in Schichtdickenbereichen von 200 – 500nm (bei DISP) und 20 – 80nm (bei DÜSP) [Vol07].

Ebenso wie die Chromatierung kann man die Passivierungen in verschiedenen Farbtönen darstellen. Die Anwendung ist für Aluminium und verzinkte Oberflächen vorgesehen, sollte aber für einen optimalen Korrosionsschutz auf das entsprechende Grundmaterial optimiert werden. Nachteilig bei der Verfahrensführung ist das sehr enge Prozessfenster hinsichtlich des pH-Wertes sowie eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Verschleppungen, was zu ungewollten Ausfällungen führen kann [Pie07].

Hinsichtlich der Korrosionsschutzleistung verfügen die Cr(VI)-freien Passivierungen nicht über den sogenannten Selbstheilungseffekt und werden aus diesem Grund häufig mit einer zusätzlichen organischen Versiegelung versehen.

Eine Weiterentwicklung der Cr(III)-Passivierungen sind nanopartikelhaltige Passivierungen. Hierbei werden in die Konversionsschicht SiO₂-Partikel eingebaut, die einen geringen Selbstheilungseffekt bewirken sollen. Die Korrosionsschutzwerte können somit um ca. 50% erhöht und auf das Niveau einer Dickschichtpassivierung mit Versiegelung gebracht werden [Jim05]. Durch die Integration von SiO₂-Partikel in der Schicht, konnte der Korrosionsschutz wesentlich erhöht werden.

Neben den Cr(III)-haltigen Passivierungen gibt es noch verschiedene andere Alternativen zur Chromatierung. [Pie07, Rau05, KrNo95]

- Redoxreaktionen des Mangans, des Molybdäns
- Phosphatierung
- Titan/Zirkonium-basierte Prozesse und Cerat-Prozesse

Eine weitere Entwicklung hinsichtlich Cr(VI)-Ersatz sind Schichtaufbauten, die Silane enthalten. Silane sind aufgrund ihrer chemischen Struktur bekannt als Haftvermittler [KaRuPi97]. Durch Hydrolyse der Alkoxygruppen entstehen Si-OH-Gruppen, welche feste Verbindungen mit Metalloberflächen eingehen. . [Wac06, Mul01]

Ein weiterer sich stark entwickelnder Zweig im Cr(VI)-Ersatz sind nanotechnologische Korrosionsschutzsysteme. Ein Syntheseweg sind Sol-Gel-Verfahren. Auch hier bilden organofunktionelle Silane die entscheidende Grundlage. Man erhält beim Sol-Gel-Verfahren flüssige Beschichtungsstoffe, die kolloidal gelöste Nanopartikel enthalten. Nach der

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Applikation während des Aushärtens verbinden sich diese zu einem dreidimensional hoch vernetzten Polymergerüst [Wag07].

Durch die Funktionalisierung der Silane ist es möglich, anorganisch – organische Verbundwerkstoffe zu erzeugen. Diese hybriden Sol-Gel-Materialien enthalten sowohl organische als auch anorganische Strukturen [Wag07].

Ziel ist es mit diesen hybriden Werkstoffen die Vorteile anorganischer und organischer Schichten zu vereinen. In Abbildung 3 sind charakteristische Eigenschaften organischer Schichten denen anorganischer Schichten gegenübergestellt.

Parameter/System	organische Schicht (z.B. Lack)	anorganische Schicht (z.B. keramische Glasur)
Herstellungsprozess	einfach	aufwändig
Aushärtungstemperatur	niedrig	hoch
Elastizität	hoch	niedrig
Abriebbeständigkeit	gering	gut
Transparenz	hochtransparent bis opak	transluzent bis opak
Farbgebung	nahezu unbegrenzte Farbpalette	eingeschränkt (z.T. nur über toxische Schwermetalle möglich)
thermische Stabilität	gering	hoch
Lösemittelbeständigkeit	gering	sehr gut
chemische Beständigkeit (Säuren, Basen, Oxidation)	teils empfindlich	gut
Oberflächenenergie	variabel	weniger variabel

Abb. 1: Systemvergleich zwischen organischen und anorganischen Schichten [Kro05]

Anwendung findet die Sol-Gel-Technologie hinsichtlich Beschichtungen beispielsweise in der Erzeugung von Diffusionssperrschichten für Kunststoffflaschen oder –folien. [Fra90] bzw. als abriebfeste, wasser- und chemikalienbeständige Beschichtungsmaterialien [Sep01], als kratzfeste Beschichtungen auf Brillengläsern und als easy-to-clean Beschichtungen besonders im sanitären Bereich [Wie06-1].

Im Korrosionsschutz finden Sol-Gel-Beschichtungen als Alternativen zur Chromatierung ihren Einsatz. Besonders auf Leichtmetallen, wie Aluminium und Magnesium werden in Spezialanwendungen diese korrosionsschützenden Beschichten appliziert [Wag02, Wie06-1, NgFüSc02].

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Trotz ihrer hervorragenden Korrosionsschutzwirkung, Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit und guten Haftung auf Leichtmetallen konnten sich die Sol-Gel-Beschichtungen bisher nicht auf breiter Ebene durchsetzen. Die Ursache hierfür ist in den hohen Kosten durch preisintensive Rohstoffe, in den hohen Anforderungen an die Handhabung mit Sol-Gel-Materialien und an die Substratbeschaffenheit wie auch in den meist hohen Lösemittelgehalten zu suchen. Teilweise wird im Sol-Gel-Prozess giftiges Methanol frei [Wie06-2]. Die neuen VOC-Richtlinien schränken den Gebrauch und die Entstehung dieser Verbindungen stark ein.[VOC99].

Es wird somit aus Kosten- und Verarbeitungsgründen angestrebt, einen Verbund zwischen Sol-Gel-Materialien und Hochleistungspolymeren zu entwickeln. Von der konventionellen Lackchemie ausgehend, werden durch die Einführung von Sol-Gel-Strukturen in organische Bindemittel anorganisch-organische Hybridmaterialien erzeugt [Zwi04]. Problematisch bleibt jedoch weiterhin der hohe Lösemittelgehalt solcher Formulierungen. Großtechnische Tauchprozesse ähnlich den galvanischen Tauchbädern in den verschiedenen Passivierungsverfahren werden sich mit hohen VOC-Gehalten in der Badlösung nicht durchsetzen.

Ziel der Pfänder KG ist es daher, im Rahmen des durchgeführten Hybridprojektes die korrosionsschützenden und haftvermittelnden Eigenschaften anorganisch-organischer Hybridmaterialien mittels wässriger Lösungen zu realisieren.

Als Alternative zur Chromatierung sollen gesundheitsfreundliche, stark VOC-reduzierte Beschichtungsmaterialien für Tauch- und Spritzapplikation entwickelt werden.

3.2. Untersuchung Beschichtungsversuche mit anorganischen Substanzen

In einem ersten Arbeitsschritt wurden verschiedene anorganische netzwerkbildende Komponenten hinsichtlich ihrer Korrosionsschutzwirkung untersucht. Zur Prüfung wurden elektrolytisch verzinkte Stahlbleche und AlMg1-Prüfbleche in Lösungen vorausgewählter Komponenten getaucht und anschließend bei verschiedenen Temperaturen getrocknet.

Ein Schwerpunkt bildeten hierbei Alkoxysilane, die zum Teil organisch modifiziert waren. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie zum einen über ihre anorganischen Alkoxygruppen durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktion zur Netzwerkbildung befähigt sind, zum anderen durch ihre organische Funktionalität eine Brücke zum organischen Schichtbildner schlagen können. Des Weiteren sind Silane als Haftvermittler aufgrund ihrer durch Hydrolyse entstehenden Silanolgruppen bekannt. Eine gute Haftung der Beschichtung schützt vor Unterwanderung und Blasenbildung und erhöht somit den Korrosionsschutz.

Bei verschiedenen Silanen war ein deutliches Passivierungsverhalten erkennbar, einige der Prüfbleche hielten bis zu einem Dreifachen der Zeit im Vergleich zu unbehandelten Referenzblechen stand.

Ein Zusammenhang zwischen organischer Funktionalität und Korrosionsschutzwirkung bzw. Abhängigkeit von der Art der Alkoxygruppe ist jedoch nicht erkennbar. Auch zeigte sich die Wirkung auf beiden Substraten völlig unterschiedlich. Eine Trendaussage war hierbei nicht möglich.

Eine Erhöhung der Trocknungstemperatur führte nur in seltenen Fällen zu einer Steigerung der passivierenden Wirkung.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden 10%-ige Lösungen von Wasserglas auf ihre Korrosionsschutzwirkung hin untersucht. Hierzu wurden Prüfbleche in die Behandlungslösung getaucht und vergleichsweise mit Heißluft getrocknet bzw. bei 100 °C und bei 200 °C für 20min eingebrannt.

Auf elektrolytisch verzinkten Blechen konnte man gegenüber dem unbehandelten Referenzblech eine Verbesserung des Korrosionsschutzes erkennen, auf Aluminium jedoch nicht. Der Einfluss der Einbrenntemperatur schien hierbei nahezu vernachlässigbar.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Des Weiteren ist bekannt, dass sowohl Nitroverbindungen als auch Cer- und Molybdänhaltige Verbindungen für Oberflächenpassivierungen eingesetzt werden. So wurden auch solche Verbindungen auf ihre korrosionsinhibierende Wirkung hin untersucht.

Bei den getesteten Lösungsansätzen konnte keine erhöhte Korrosionsinhibierung gefunden werden. Eine mögliche Erklärung könnte die starke Verdünnung sein, die jedoch löslichkeitsbedingt ohne Hilfsstoffe nicht anders einstellbar war.

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der bisherigen Untersuchungen und gibt eine Priorisierung hinsichtlich Weiterverfolgung der verschiedenen Verbindungsklassen an.

Tabelle 2: Zwischenbewertung verschiedener Verbindungsklassen

Verbindungsklasse	Korrosionsschutz- wirkung	Verbesserung durch Temperaturtrocknung	Priorisierung Weiterverfolgung
Silan	—	—	—
organofunktionelle Silane	+	—	1
Wasserglas (mit Neutralisationsmittel)	○	—	2
Nitroverbindungen	—	—	—
Cerverbindung	—	—	—
Molybdänverbindung	—	—	—

Entsprechend der Ausrichtung des Projektes, wässrige Korrosionsschutzschichten zu entwickeln, wurde in einem zweiten Schritt das Verhalten der im Korrosionsschutz favorisierten Verbindungen im wässrigen Milieu untersucht. Hierfür wurden die vier besten Silane auf Aluminium bzw. auf Zink und zwei gebräuchliche Silanverbindungen ausgewählt.

Zunächst wurde eine 5%-ige Lösung der Silane in Wasser hergestellt. Häufig zeigte sich dabei eine Unlöslichkeit des Silans in Wasser.

Aus der Literatur ist ersichtlich, dass die Silane erst nach erfolgter Hydrolyse in Lösung gehen. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist abhängig von verschiedenen Faktoren wie pH-Wert, Konzentration, Temperatur und Struktur des Silans [GEO98, BRI88]. In den durchgeführten Versuchen wurde die Hydrolyse durch Absenkung des pH-Wertes mittels Phosphorsäure auf ca. 3 beschleunigt.

Bei der Hydrolyse reagieren die ans Silizium gebundenen Alkoxy-Gruppen unter Abspaltung von Alkohol zu Silanol-Gruppen. Diese können bei nicht zu starker Hydrophobie des organischen Restes eine Löslichkeit in Wasser bewirken.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Ebenso wie die Hydrolyse ist auch die parallel ablaufende Kondensation der Silanole in ihrer Art und Geschwindigkeit von verschiedenen Faktoren abhängig [PIA93, BRI88]. Die wichtigsten Reaktionsparameter sind: der pH-Wert der Lösung, Funktionalität des Silans, Größe und Anzahl der Abgangsgruppen bzw. der nicht hydrolysierbaren Gruppen am Siliziumatom, molares Verhältnis Wasser zu Silan, Natur und Konzentration des Katalysators bzw. des Lösemittels, die Temperatur und der Druck.

Die folgende Abbildung zeigt den Einfluss des pH-Wertes auf die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit von Tetraethoxysilan. Dargestellt sind ihre inversen Reaktionsgeschwindigkeiten sowie die Summe aus beiden.

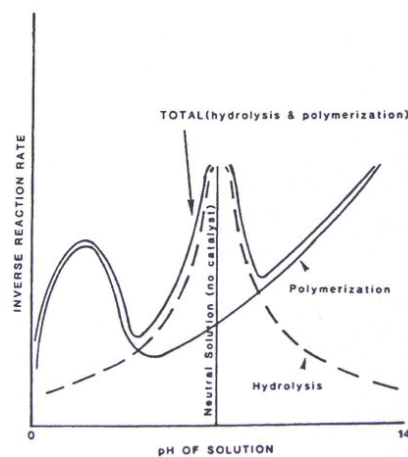


Abbildung 1: Einfluss des pH-Wertes auf die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit von Tetraethoxysilan [PIA93]

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen treten meist gleichzeitig und konkurrierend auf. Die Hydrolysegeschwindigkeit weist bei pH 7 ein Minimum auf und wächst mit steigendem und fallendem pH-Wert an. Die Kondensationsgeschwindigkeit weist bei pH 2,5 ein Minimum, bei pH 4,5 ein Maximum auf und fällt dann langsam mit steigendem pH-Wert ab. Rasant ablaufende Kondensationsreaktionen können zu Niederschlägen oder zügiger Gelierung der Lösung führen. Die Gesamtgeschwindigkeit hat bei pH 2 und pH 7 ein Minimum und bei pH 4 und pH 9 ein Maximum.

Die durchgeführten Versuche mit den Alkoxysilanen zeigten, dass die Einarbeitung in wässrige Systeme nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich ist. Hierzu muss die Kondensationsreaktion über einen möglichst großen Zeitraum hinausgezögert werden, um Ausfällungen oder Gelierungen zu verhindern. Dafür waren die in diesem Versuch eingestellten pH-Werte nicht geeignet. Im weiteren Verlauf des Projektes wurden deshalb zur Erhöhung der Lagerstabilität die pH-Werte im Neutralbereich bzw. schwach alkalisch eingestellt.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

In einem zweiten Schritt wurde überprüft, ob sich das gute Korrosionsschutzverhalten der favorisierten Silanlösungen in Isopropanol auch in wässrigen Lösungen bestätigen lässt.

Tabelle 3: Bewertung verschiedener wässriger Silanlösungen

Silan	Lagerstabilität? kein Niederschlag, kein Gelierern	Korrosions- schutz auf Elo- Zn	Korrosions- schutz auf Al	Priorisierung Weiterverfolgung
Silan 1	+	-	-	2
Silan 2	+	○	-	1
Silan 3	+		-	2
Silan 4	-		-	-
Silan 5	+		+	1
Silan 6	+		○	1
Silan 7	○	-		-
Silan 8	+	-		2
Silan 9	-	○		-
Silan 10	+	○		2

Die guten korrosionsschützenden Eigenschaften der Silanlösungen in Isopropanol konnten in wässrigen Lösungen nicht bestätigt werden, dennoch ist bei einzelnen Silanen auch in wässriger Lösung eine Korrosionsschutzwirkung erkennbar.

Die priorisierten organofunktionellen Silane werden im Arbeitspaket 4 hinsichtlich ihrer Verknüpfungsmöglichkeiten mit den im Beschichtungssystem enthaltenen organischen Komponenten untersucht.

3.3. Untersuchung der schichtbildenden organischen Komponente

Zur Erreichung möglichst niedriger VOC-Gehalte in den zu entwickelnden Beschichtungssystemen des Hybridprojektes kamen ausschließlich wässrige Polymerdispersionen in Frage.

Eine Auswahl an verschiedenen Bindemitteldispersionen wurde zur Erreichung niedrigster Trockenfilmdicken auf ihre Stabilität in Verdünnung untersucht und die geeigneten auf einen Festkörpergehalt von 25% - 30% durch Verdünnung mit VE-Wasser eingestellt.

Diese Dispersionen wurden durch Tauchen auf elektrolytisch verzinkten Prüfblechen appliziert und entsprechend der Dispersion 20min bei 80 °C bzw. 140 °C getrocknet.

Prüfbleche, deren Beschichtung eine Schichtdicke von kleiner 10µm aufwies, wurden im Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 hinsichtlich ihrer Korrosionsschutzwirkung getestet.

Bei den durchgeführten Untersuchungen stellten sich die Epoxidharzsysteme mit blockiertem Härter selbst bei einem Festkörpergehalt von 25% und somit sehr niedrigeren Schichtdicken als die mit den besten Korrosionsschutzeigenschaften heraus.

Aus diesem Grund wurden die Verknüpfungsversuche von organischer mit anorganischer Komponente in Arbeitspaket 4 mit diesem Bindemittelsystem durchgeführt.

3.4. Grundlagenuntersuchung an standardisierten ELO-Blechen zur chemischen Verknüpfung von anorganischen Bestandteilen und schichtbildender Komponente

Inhalt dieses Arbeitspaketes war die Untersuchung der Verknüpfungsmöglichkeiten organischer schichtbildender Komponenten mit anorganischen Bestandteilen.

Aus den Untersuchungen in Arbeitspaket 2 zeichneten sich die organofunktionellen Silane als Favoriten ab. Die folgende Abbildung gibt die allgemeine Struktur organofunktioneller Silane wieder.

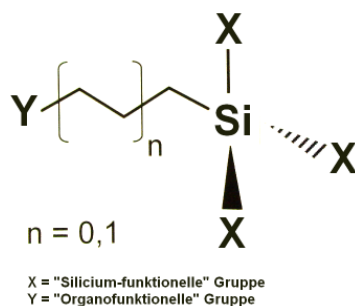


Abbildung 2: Struktur organofunktioneller Silane

Die silizium-funktionellen Gruppen bilden durch Hydrolyse in Wasser aktive Si-OH-Gruppen, die zum einen als Ankergruppen die Haftung zum Substrat steigern und zum anderen zur Vernetzung untereinander und damit zur Erhöhung der Vernetzungsdichte befähigt sind.

Die organofunktionelle Gruppe hingegen ist das Bindeglied zur organischen Komponente.

Durch diesen molekularen Verbund soll eine Erhöhung der Barrierewirkung und damit des Korrosionsschutzes unter Beibehaltung der Elastizität organischer Beschichtungen erreicht werden.

Zur chemischen Verknüpfung der anorganischen mit den organischen Komponenten sind verschiedene Reaktionswege möglich.

Im Rahmen dieses Projektes wurden drei Wege erwogen und hinsichtlich ihrer Durchführbarkeit und Realisierung des Entwicklungszieles verfolgt.

Die folgende Abbildung gibt eine Übersicht zu den verschiedenen Verknüpfungswegen.

Chemische Verknüpfung der anorganischen Komponente mit der organischen Komponente

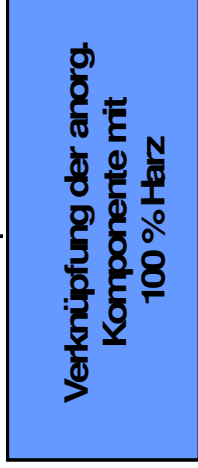
1. Weg



Verknüpfung beim Einbrennen

Verknüpfung an das Bindemittel

2. Weg



Hydrolyse bei Überführung ins Wasser

3. Weg



Verknüpfung beim Einbrennen

Verknüpfung an das Bindemittel

Abbildung 3: Wege zur chemischen Verknüpfung der anorganischen mit der organischen Komponente

1. Weg: Verknüpfung der anorganischen Komponente direkt in wässriger Polymerdispersion

Im ersten Schritt werden die Alkoxygruppen der anorganischen Komponente durch direkte Zugabe in die wässrige Polymerdispersion hydrolysiert. Eine Einarbeitung bis 10% ist überwiegend gut möglich.

Als kritisch erwies sich jedoch die parallel ablaufende Kondensation der Silane, welche zu einer schleichenden Zunahme der Viskosität führte. Eine Überprüfung der Schichtdicke der durch Tauchapplikation erzeugten Schichten bestätigt diese Erscheinung. Hierzu wurden mit verschiedenen organofunktionellen Silanen modifizierte Polymerdispersionen über längeren Zeitraum bei Raumtemperatur gelagert.

Um dies auszuschließen, wurden vorhydrolysierte Silane getestet, welche vom Hersteller bereits hydrolysiert und in wässriger Lösung stabilisiert wurden.

Bei den Untersuchungen zeigte sich eine deutliche Schichtdickenzunahme ab 5%-iger Abmischung mit Trialkoxysilan. Folglich ist die Lagerstabilität ab einer höheren Zugabemenge organofunktioneller Alkoxysilane in wässrigen Dispersionen eingeschränkt. Anders verhält es sich bei bereits vorhydrolysierten Silanen. Sie sind in der geprüften wässrigen Polymerdispersion stabil.

Das hydrolysiert vorliegende Silan kann nun in einem zweiten Schritt über die organofunktionelle Gruppe mit der organischen Matrix Reaktionen eingehen. Hierbei ergeben sich zwei Verknüpfungsmöglichkeiten:

1. Das Silan trägt die gleiche Funktionalität wie die organische Matrix. Die chemische Verknüpfung erfolgt mit der Härterkomponente während des Härtingsprozesses im Einbrennen.

Die Einarbeitung des Silans bis zu 5 Gew.% in einen Grundlack ergaben homogene Dispersionen und Beschichtungen. Die Lagerstabilität war beim Einsatz von Alkoxysilanen aus vorangegangener Erklärung eingeschränkt. Eine Bewertung des erzielten Korrosionsschutzes im Salzsprühtest zeigte keine Verbesserung gegenüber dem silanfreien Grundlack.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

2. Das Silan trägt eine Kopplungsfunktionalität zur organischen Matrix. Die chemische Verknüpfung erfolgt bereits in der Dispersion mit der organischen Komponente.

Als organofunktionelle Silane mit Kopplungsfunktionalität wurden u.a. aminofunktionelle Silane getestet. Die Einarbeitung der getesteten Silane war bis 5 Gew.% überwiegend gut möglich.

Die Verknüpfungsreaktion der Aminofunktion mit dem Epoxidharz führte bereits in der Lackdispersion zu erheblichem Anstieg der Viskosität. Nach einer 30-tägigen Lagerung bei 35 °C hatte sich Bodensatz gebildet, der nicht wieder aufrührbar war.

Im Korrosionsschutz nach 20 Minuten Einbrennen bei 180 °C zeigten jedoch die aminosilanmodifizierten Lackdispersionen eine deutliche Verbesserung gegenüber dem silanfreien Grundlack.

Gegenüberstellung verschiedener Lackmodifikationen nach 500h Salzsprühtest auf Eo-Zn



Grundlack



Silan mit
Bindemittelfunktionalität



Silan mit
Kopplungsfunktionalität

Abbildung 4: Einfluss der organischen Funktionalität des Silans auf den Korrosionsschutz

Die folgende Übersicht gibt die Untersuchungsergebnisse bezüglich des ersten Weges: Verknüpfung der anorganischen Komponente direkt in wässriger Polymerdispersion wieder.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Tabelle 4: Vergleich Filmeigenschaften, Lagerstabilität und Korrosionsschutz silanmodifizierter Lackdispersionen

org. Funktionalität des Silans	Charakteristik des Silans	Benetzungsverhalten	Lagerstabilität	Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühnebeltest*
Funktionalität des Bindemittels	Dialkoxy	○	+	-
	Trialkoxy	+	○	-
	vorhydrolysiert	+	+	-
Kopplungsfunktionalität zum Bindemittel	Dialkoxy	+	-	+
	Disilyl	-	-	n.g.
	vorhydrolysiert	+	-	+

*auf Elo-Zn-Prüfblechen

Das Benetzungsverhalten ist durch hydrophobe und stark zur Hydrolyse und Kondensation neigende Silane eingeschränkt. Die Trialkoxysilane sind durch die Kondensationsneigung ihrer Silanolgruppen in der Lagerstabilität eingeschränkt. Eine schlechte Lagerstabilität weisen die Silane mit Kopplungsfunktionalität zum Bindemittel auf.

In der Korrosionsschutzwirkung hingegen führen allein die Silane mit Kopplungsfunktionalität zu einer deutlichen Verbesserung.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass der erste Verknüpfungsweg aufgrund schlechter Lagerstabilität oder mangelnder Korrosionsschutzwirkung zur Realisierung einer 1K-Korrosionsschutzbeschichtung ausgeschlossen werden muss.

Im Rahmen des Projektes wurde eine zweite Möglichkeit der Verknüpfung der organischen Komponenten mit den anorganischen Komponenten untersucht.

2. Weg: Verknüpfung der anorganischen Komponente mit 100%igem Polymeren

Im ersten Schritt wird die anorganische Komponente über ihre organische Funktionalität mit dem Bindemittel verknüpft.

Die erfolgte Anbindung wurde IR-spektroskopisch und mittels Titration in Anlehnung an DIN 16945 nachgewiesen. Nach ca. zwei Stunden war die primäre Aminogruppe im IR-Spektrum nicht mehr nachweisbar, was auf einen Abschluss der Reaktion schließen lässt. Dennoch stieg der titrimetrisch ermittelte Systemäquivalentwert in den darauffolgenden Tagen weiter

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

an. Die Viskosität der silanisierten Harze erhöhte sich schleichend und führte nach Tagen bzw. Wochen zur Aushärtung des silanisierten Harzes.

Nach erfolgter Verknüpfung der anorganischen mit der organischen Komponente sollte nun in einem zweiten Schritt das silanisierte Harz in ein wässriges System unter Hydrolyse der Silane überführt werden.

Alle Dispergierversuche führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Auch mit Lösehilfsmitteln gelang es nicht, eine homogene Dispersion zu erzeugen. Eine saure Hydrolyse der ans Epoxidharz gebundenen Silane führte ebenfalls nicht zur Emulgierbarkeit.

Aus den angeführten Gründen wurde dieser zweite Realisierungsweg zur Erreichung des Projektzieles nicht weiter verfolgt.

Zur Erzeugung eines Beschichtungssystems, in dem organische mit anorganischen Komponenten verknüpft sind, wurde ein dritter Weg untersucht.

Er lehnt sich an die klassische Lackchemie mit gefüllten Systemen an.

3. Weg: Verknüpfung der anorganischen Komponente mit ausgewählten Feinpigmenten

Ausgangspunkt waren talkumgefüllte Beschichtungssysteme.

Durch Austausch mit feineren Füllstoffen (d_{98} ca. $5\mu\text{m}$) und Reduzierung des Festkörpergehaltes konnten minimale Trockenschichtdicken von 20 bis $30\mu\text{m}$ erreicht werden. Dies liegt jedoch noch deutlich über den im Projekt angestrebten Schichtdicken.

Aus diesem Grund wurde für den weiteren Projektverlauf der Einsatz herkömmlicher Füllstoffe ausgeschlossen.

Durch Literaturrecherche entstand die Idee, kolloiddisperse Lösungen von amorphem Siliziumdioxid in Wasser hinsichtlich ihrer korrosionsschutzverbessernden Wirkung zu untersuchen. Da es sich bei den Kieselsoleen um kolloiddisperse Lösungen von festen Siliziumdioxidpartikeln handelt, werden sie als nanopartikelhaltiges Beschichtungssystem unter diesem Punkt mit betrachtet.

In den sogenannten Kieselsoleen liegt das Siliziumdioxid in Form von untereinander unvernetzten, kugelförmigen Einzelpartikeln vor, die an der Oberfläche Hydroxylgruppen enthalten. Die Größe der Partikel liegt im Nano-Bereich zwischen 5 bis 75nm . Kieselsole sind homogene, niedrigviskose, opaleszierende oder schwach trübe Flüssigkeiten.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Durch die hohe OH-Funktionalität auf der Oberfläche neigen die Sole durch Kondensation zur irreversiblen Netzwerkbildung, was in einem Beschichtungssystem der Aufbau eines anorganischen Netzwerkes bedeutet. Des weiteren wird vermutet, dass die hohe OH-Funktionalität auch zur Steigerung der Substrathaftung führt.

In Versuchen wurden Kieselsole verschiedener Konzentration und Teilchengröße in organische Lackformulierungen eingearbeitet und hinsichtlich ihrer Dispersionseigenschaften, den Benetzungseigenschaften, des Korrosionsschutzes und der Lagerstabilität hin untersucht.

Tabelle 5: Ergebnisse der Einarbeitung unmodifizierter Kieselsole

Bezeichnung des Kieselsoles	Einsatzmenge Kieselsole	Eigenschaften der Dispersion		Eigenschaften der Beschichtung		Lagerstabilität 30d 35°C
		Viskosität/ DIN 3mm [s]	Absetzverhalten	Homogenität des Films	Trockenfilmdicke [µm]	Dispersion
1	niedrig	28	○	+	10 - 25	○
1	hoch	28	-	○	22	-
2	niedrig	20	-	-	2 - 14	-
2	hoch	21	-	-	11 - 17	-

Tabelle 6: Korrosionsschutzergebnisse der Einarbeitung unmodifizierter Kieselsole

Bezeichnung des Kieselsoles	Einsatzmenge Kieselsole	Korrosionsbeständigkeit/ Haftung		Korrosionsbeständigkeit/ Haftung		Lagerstabilität 30d 35°C	
		Salzsprühnebeltest	Schwitzwasser-konstantklima	Salzsprühnebeltest	Schwitzwasser-konstantklima a	Salzsprühnebeltest AlMgSi	Salzsprühnebeltest Elo-Zn
1	niedrig	-	Gt 0	+	Gt 0	-	○
1	hoch	○	Gt 0				
2	niedrig	+	Gt 0	○	Gt 3		
2	hoch	+	Gt 0	+	Gt 2		

Die Ergebnistabellen zeigen, dass durch den Einsatz von Kieselsole in organischen Formulierungen deren Korrosionsschutzwirkung erhöht werden kann. Es war jedoch nicht möglich homogenen Beschichtungen mit Schichtdicken <5µm zu applizieren.

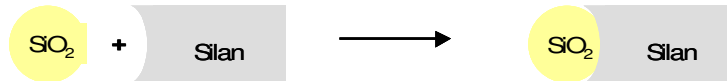
Auch zeigten die Dispersionen ein starkes Absetzverhalten, wodurch die Lagerstabilität sehr eingeschränkt ist.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Zur Stabilisierung und Homogenisierung der Dispersionen wurden in einem weiteren Versuch Kieselsole mit organofunktionellen Silanen modifiziert. Hierbei soll das Silan als Bindeglied zwischen dem anorganischen Sol und der organischen Matrix dienen.

Nach Hydrolyse der Alkoxygruppen in wässriger solhaltiger Dispersion bindet das Silan durch Kondensation an das Kieselol an. In einem zweiten Schritt kann nun die organische Funktionalität des Silans mit der organischen Matrix verknüpfen.

**1. Schritt: Hydrolyse der Alkoxygruppen in wässriger solhaltiger Dispersion
→ Anbindung Silan an Kieselol durch Kondensation**



**2. Schritt: Verknüpfung mit der organischen Matrix
über die organische Funktionalität des Silans**

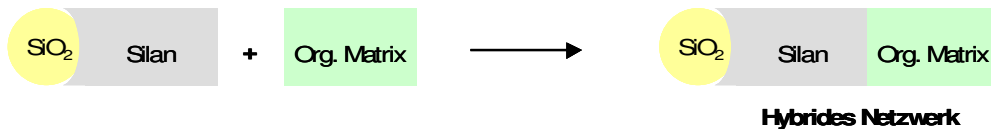


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Bildung eines hybriden Netzwerkes

Im Schritt der Verknüpfung des Silans mit der organischen Matrix sind wieder zwei Wege möglich. Entweder trägt das Silan die gleiche Funktionalität wie das Bindemittel und reagiert während des Einbrennens mit der Härterkomponente oder das Silan trägt die Kopplungsfunktionalität zum Bindemittel und verknüpft sich mit diesem bereits in der Dispersion.

Die folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse mit silanmodifizierten Kieselsolen wieder.

Tabelle 7: Ergebnisse der Einarbeitung silanmodifizierter Kieselsole

Bezeichnung des Kieselols	organische Funktionalität des modifizierenden Silans	Einsatzmenge Kieselol	Eigenschaften der Dispersion		Eigenschaften der Beschichtung		Lagerstabilität 30d 35°C
			Viskosität/ DIN 3mm [s]	Absetzverhalten	Homogenität des Films	Trockenfilmdicke [µm]	Dispersion
3	BM-Funktionalität	niedrig	20	+	+	2 - 3	+
3	BM-Funktionalität	hoch	20	+	+	1 - 2	+
4	BM-Funktionalität	niedrig	20	+	+	2 - 3	+
4	BM-Funktionalität	hoch	20	+	+	1 - 2	+
2	Kopplungsfunkt.	niedrig	20	-	○	2 - 3	-
2	Kopplungsfunkt.	hoch	20	-	+	3 - 4	-

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Bei Betrachtung der Versuchsergebnisse wird deutlich, dass Kieselsole, welche mit einem Silan der Bindemittelfunktionalität modifiziert wurden, ein sehr gutes Verhalten in der Dispersion, in der Beschichtung als auch hinsichtlich Lagerstabilität zeigen.

Trägt jedoch das Silan die Kopplungsfunktionalität zum Bindemittel, führt das auch bei geringen Zugabemengen bereits in der Dispersion zu starkem Absetzverhalten und schlechter Lagerstabilität.

Tabelle 8: Korrosionsschutzergebnisse der Einarbeitung silanmodifizierter Kieselsole

Bezeichnung des Kieselsocks	organische Funktionalität des modifizierenden Silans	Einsatzmenge Kieselsock	Korrosionsbeständigkeit/ Haftung auf AlMgSi		Korrosionsbeständigkeit/ Haftung auf Elo-Zn		Lagerstabilität 30d 35°C	
			Salzsprühnebeltest	Schwitzwasser-konstantklima	Salzsprühnebeltest	Schwitzwasser-konstantklima	Salzsprühnebeltest AlMgSi	Salzsprühnebeltest Elo-Zn
3	BM-Funktionalität	niedrig	+	Gt 0	-	Gt 0	+	-
3	BM-Funktionalität	hoch	+	Gt 0	○	Gt 0	+	○
4	BM-Funktionalität	niedrig	-	Gt 0	-	Gt 0	-	○
4	BM-Funktionalität	hoch	○	Gt 0	○	Gt 0	-	○
2	Kopplungsfunkt.	niedrig	○	Gt 0	-	Gt 0		
2	Kopplungsfunkt.	hoch	+	Gt 0	○	Gt 0		

Die Wirkung im Korrosionsschutz ist weniger eindeutig führte aber mit einem modifizierten Sol zum gewünschten Erfolg. Das modifizierte Kieselsock 3 bewirkte auf Aluminiumsubstraten eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes und zeigte auch nach Temperaturlagerung für 30 Tage bei 35°C keine Verschlechterung.

Die guten Korrosionsschutzergebnisse des modifizierten Kieselsocks 2 sind nicht verwertbar, da es durch die Kopplungsfunktionalität des Silans nicht lagerstabil ist.

Die Korrosionsschutzergebnisse sind in starkem Maß abhängig von der Formulierung des sulfreien Grundlackes. So gelang es mit einer abgewandelten Grundformulierung auch auf Zinksubstraten gute Korrosionsschutzwerte zu erreichen.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Gegenüberstellung verschiedener Lackmodifikationen nach 600 h Salzsprühtest auf Elo-Zn



ohne Kieselzol



mit unmodifiziertem Kieselzol



mit silanmodifiziertem Sol

Abbildung 6: Einfluss von Kieselsolen auf den Korrosionsschutz

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass von den theoretisch erwogenen Realisierungswegen sich nur ein Weg als zielführend herausgestellt hat.

Eine Verknüpfung der anorganischen Komponente direkt in wässriger Polymerdispersion durch Hydrolyse und Verknüpfung mit organofunktionellen Silanen allein scheiterte an schlechter Lagerstabilität oder mangelnder Korrosionsschutzwirkung.

Bei der Verknüpfungsreaktion eines organofunktionellen Silans direkt an ein 100%-iges Epoxidharz konnte die Reaktion nicht stabilisiert werden. Zum anderen gestaltete sich die homogene Einarbeitung in ein wässriges System äußerst schwierig.

Allein der dritte Verknüpfungsweg auf Basis kolloiddisperser Lösungen von amorphem Siliziumdioxid führte zu deutlicher Steigerung der Korrosionsschutzwirkung.

Am besten einarbeitbar und lagerstabil erwiesen sich hier die silanmodifizierten Sole, bei denen das Silan die Funktionalität des Bindemittels trägt. Es konnten 1K-Beschichtungssysteme mit hoher Lagerstabilität, guten Filmeigenschaften mit Trockenfilmdicken $< 5\mu\text{m}$ und sehr guter Korrosionsschutzwirkung erzielt werden.

Chemische Verknüpfung der anorganischen Komponente mit der organischen Komponente

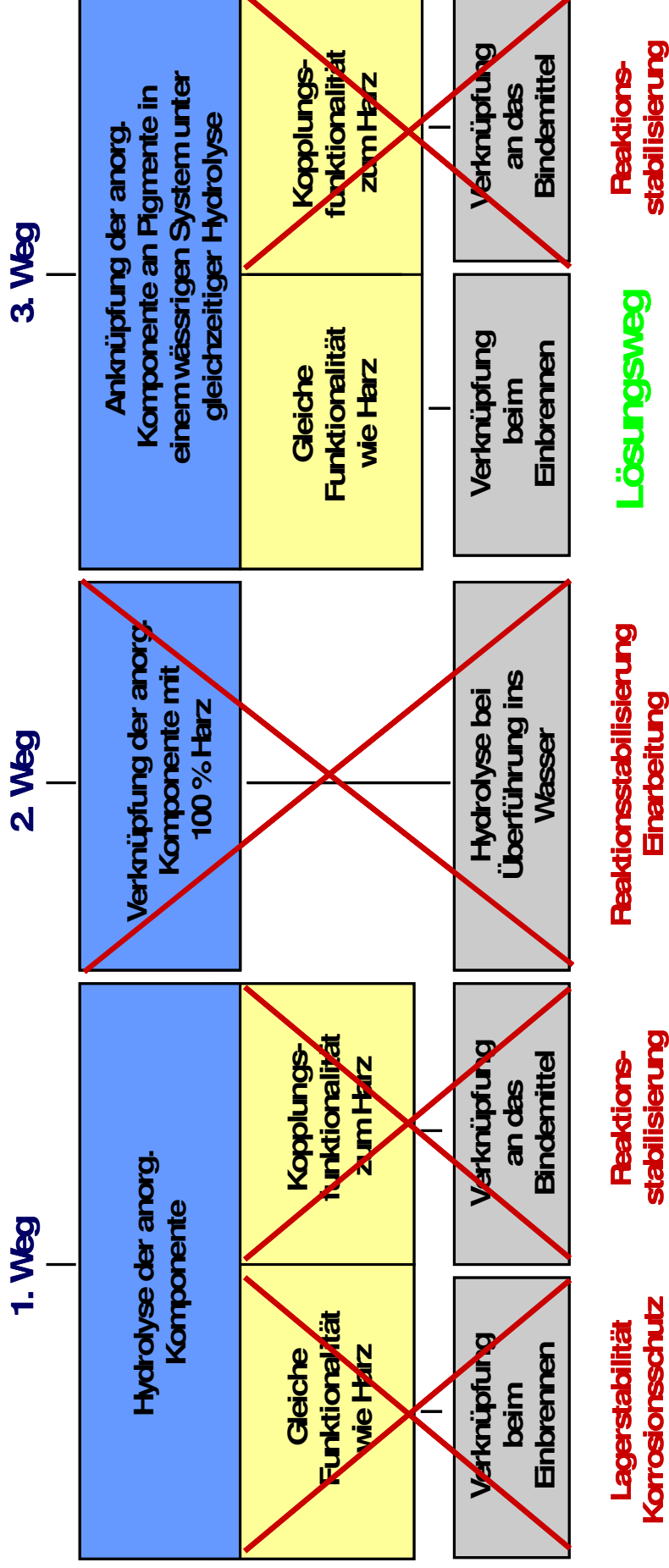


Abbildung 7: Realisierbarkeit der Wege zur chemischen Verknüpfung

3.5. Übertragung der aus den Grundlagenuntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse auf verzinkte Realteile

Durch die in Arbeitspaket 2 – 4 beschriebenen Untersuchungen konnten nun verschiedene Beschichtungssysteme formuliert und getestet werden.

Die Lacke wurden in einem 1-Schicht-Tauchprozess appliziert und 20 min bei 180 °C Objekttemperatur ausgehärtet.

Die folgende Tabelle gibt die Korrosionsschutzergebnisse verschiedener ausgewählter Beschichtungssysteme auf elektrolytisch verzinkten Stahlblechen wieder.

Tabelle 9: Korrosionsschutzergebnisse verschiedener Beschichtungssysteme auf elektrolytisch verzinkten Stahlblechen

Beschichtungssystem	auf elektrolytisch verzinkten Stahlblechen					
	TFD	nach 240h SST	nach 500h SST	Beginn Grundmetallkorrosion	nach 240h SWKK	6 Runden VDA-Wechseltest
silanhaltiges System	3-4µm	Ri 0	Ri 2	ca. 400h	Ri 0, Gt 1	Ri 1
solhaltiges System 1	ca. 5µm	Ri 0	Ri 0-1	ca. 500h	Ri 0, Gt 1	Ri 0-1
solhaltiges System 2	2-4µm	Ri 0	Ri 0-1	ca. 500h	Ri 0, Gt 0	Ri 0-1



silanhaltiges System



solhaltiges System 1



solhaltiges System 2

Abbildung 8: Vergleich der Korrosionsbeständigkeit nach 500h Salzprühtest

Durch den Einsatz von silanmodifizierten Kieselolen konnte die Korrosionsschutzwirkung gegenüber dem silanhaltigen Beschichtungssystem nochmals gesteigert werden.

Die Korrosionsschutzleistung der erzeugten Beschichtungen entspricht etwa der Beständigkeit einer 1 bis 1,5µm starken Oliv-Chromatierschicht ohne Versiegelung. Gelb- und Schwarzchromatierungen halten maximal 300h stand. Im Gegensatz zu Cr (VI)-haltigen Passivierungen sind die im Projekt entwickelten Beschichtungssysteme temperaturstabil.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

In weiteren Versuchen wurde der Einfluss der Substratbeschaffenheit auf die Haftung und Korrosionsschutzwirkung untersucht. Für diese Untersuchungen wurde ein Versuchprodukt, welches sich als haftkritisch herausgestellt hatte, auf unterschiedlich vorbehandelte Elo-Zn-Prüfbleche tauchappliziert. Als Vorbehandlung wurde eine saure Vorbehandlung mit Salpetersäure (pH 3,5), ein alkalisches Reinigungsbad (pH 14) und eine Lösemittelreinigung gewählt und anschließend mit dem Versuchprodukt tauchbeschichtet. Die Prüfbleche wurden 20min bei 180 °C ausgehärtet. Zur Überprüfung der Haftfestigkeit wurden die Proben für 240h einem Schwitzwasser-Konstantklimatetest nach DIN EN ISO 6270-1 ausgesetzt und anschließend nach einer Stunde Rekonditionierung eine Gitterschnittprüfung (ISO 2409) unterzogen. Die Ergebnisse zeigen deutlich den haftverbessernden Einfluss einer sauren wie auch alkalischen Vorbehandlung des Substrates.



Abbildung 9: Einfluss der Vorbehandlung auf die Haftung

In Zusammenarbeit mit einem Hersteller von Zn-Lamellenbeschichtungen war es möglich die Eigenschaften unserer Versuchsprodukte auf Zn-Lamellenbeschichteten Stahlsubstraten zu testen. Im linken Bild ist die Zn-Lamellen-Schicht 20µm stark im rechten 7µm. Die besseren Korrosionsschutzergebnisse im rechten Bild sind auf die niedrigere Rauigkeit der dünneren Zn-Lamellenbeschichtung zurückzuführen.

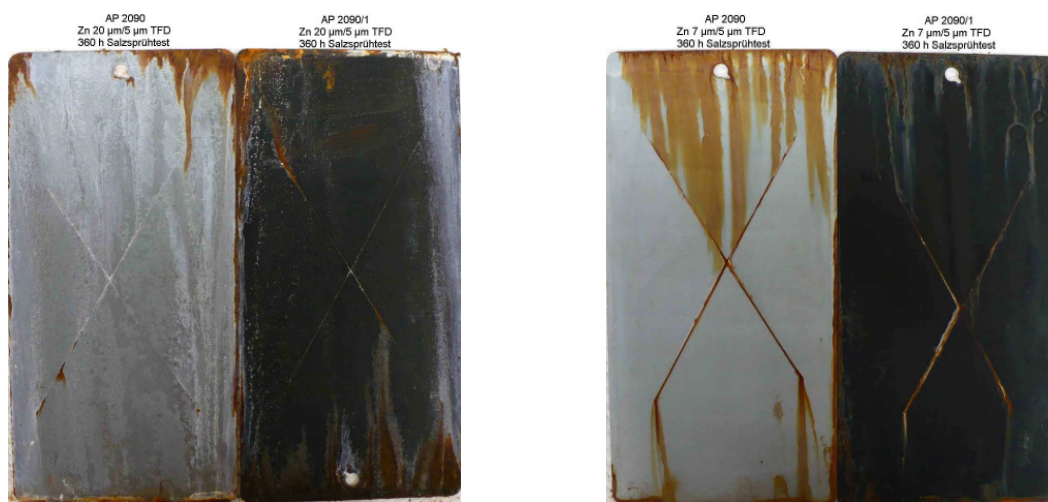


Abbildung 10: Versiegelung von Zn-Lamellenbeschichteten Stahlblechen

3.6. Aufbau der Versuchsumgebung für die Applikationsuntersuchungen

Inhalt dieses Arbeitspaketes war in Anlehnung an gängige Tauchpassivierungsprozesse einen Tauchapplikationsprozess für die entwickelten Beschichtungssysteme aufzubauen.

Die folgende Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung der Chromatierung und Chromitierung gegenüber einer Tauchapplikation mit dem entwickelten Hybridsystem:

Tabelle 10: Prozessvergleich Chromatierung, Chromitierung, Tauchapplikation

Arbeits-schritte	Tauchchromatierung nach [FUN03]	Tauchchromitierung mit SurTec 650 chromit Al	Tauchapplikation mit Hybridsystem
1	Mildalkalische Entfettung	Mildalkalische Entfettung	Alkalische Entfettung
2	Spülen	Spülen	Spülen
3	Alkalisches Beizen	Spülen	Spülen
4	Spülen	Alkalisches Beizen	Tauchapplikation
5	Spülen	Spülen	Trocknen
6	Dekapieren	saures Dekapieren	Temperaturhärtung
7	Spülen	Spülen	
8	Chromatieren	Chromitieren	
9	Spülen	Spülen	
10	VE-Spülen	Spülen	
11	Trocknen	Trocknen	

- Tauchapplikation mit Hybridbeschichtungssystem stellt einen einfacheren Prozess mit deutlich weniger Arbeitsschritten dar.
- Keine Beiz- und Dekapierbäder erforderlich
- Keine Baderwärmung auf 25 °C bis 40 °C erforderlich
- Durch „no-rinse“-Verfahren kein abschließendes Spülen nötig
- Wesentlich geringerer Bedarf an Arbeits- und Umweltschutzmaßnahmen
- Keine aufwendige Entsorgung von schwermetallhaltigen Abwässern und Schlämmen

Das Tauchbad erfordert eine permanente Umwälzung über eine Bypassfiltration analog der Chromatier- bzw. Chromitierbäder.

Ein Langzeitversuch über drei Monate mit Überwachung der Lackeigenschaften wurde im Technikumsmaßstab durchgeführt und in Arbeitspaket 7 dokumentiert.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Nach der Applikation ist ein Trocknungs- und Einbrennprozess erforderlich.

Zuerst muss der aufgetragene Lackfilm bis zur Wasserfreiheit vortrocknen. Dies kann durch Luftstrom oder im Umluftofen bei max. 80 °C unterstützt werden. Die hierfür erforderliche Zeit muss am konkreten Bauteil erprobt werden.

Anschließend erfolgt die Härtung (chemische Vernetzung des Hybridsystems) bei 180 °C Objekttemperatur über einen Zeitraum von 20 min.

Um Energie und Zeit im Gesamtprozess einzusparen, wurde ein NIR-Trocknungskonzept betrachtet.

Hintergrund und Funktionsweise der NIR-Technologie:

In der industriellen Oberflächenbehandlung und Lackierung gewinnt die Verkürzung der Taktzeiten von Oberflächenbehandlungsmitteln und Lacken in Verbindung mit einem schnellen Antrocknungsverhalten dieser Materialien neben den arbeitshygienischen, energetischen und ökologischen Fragen zunehmend an Bedeutung. Des Weiteren werden bei Neuplanung von Anlagen oft Wünsche hinsichtlich räumlicher Einsparungsmöglichkeiten (Verkürzung der Trockenstrecke im Trockenofen, verkürzte Ablüftzeiten und dergleichen) oder von verbessertem Durchsatz bei gleicher Anlagengröße an die Beschichtungshersteller und Anlagenbauer herangetragen.

Das Prinzip der NIR-Technologie gleicht der Funktionsweise eines Mikrowellenherdes. Die Mikrowellen regen direkt die Wassermoleküle an, im Gegensatz zum konventionellen Herd, welcher Heizplatte und Töpfe aufheizen muss, bevor die Energie an das Zielsubstrat gelangt. Die elektromagnetischen Strahlen der NIR-Technologie wirken jedoch nicht wie die Mikrowellen nur auf Wasser, sondern mit höchster Energiedichte auf die Moleküle verschiedenster Substanzen. Daher kann die NIR-Technologie unter Ausnutzung der nahen Infrarot-Strahlung in einer Vielzahl industrieller Prozesse eingesetzt werden.

NIR steht für Near InfraRed. Der kurzwellige Spektralbereich nahe des Infrarots liegt knapp oberhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Hier erreicht die Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung die höchste Energiedichte und optimale Wirkungseigenschaften. Die speziellen physikalischen Eigenschaften dieses Bereiches der elektromagnetischen Strahlung werden durch die NIR-Technologie erstmals für zahlreiche Produktionsprozesse nutzbar gemacht.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

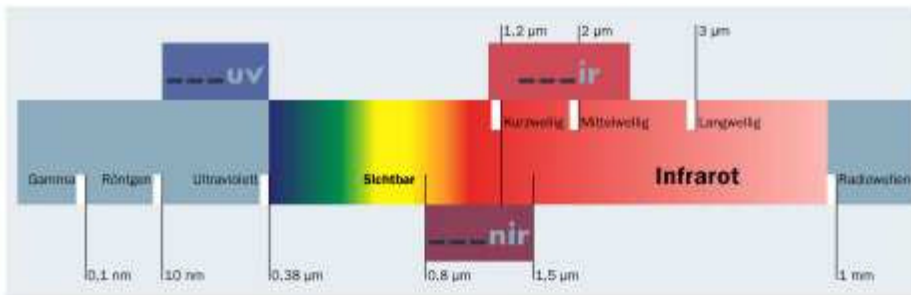


Abbildung 11: Darstellung des verwendeten Wellenlängenbereiches bei der NIR-Trocknung [ADP06]

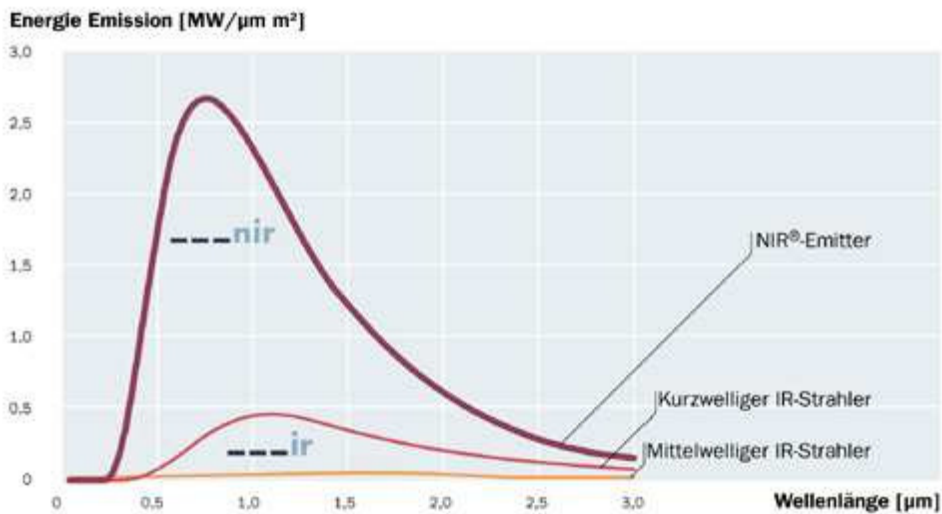
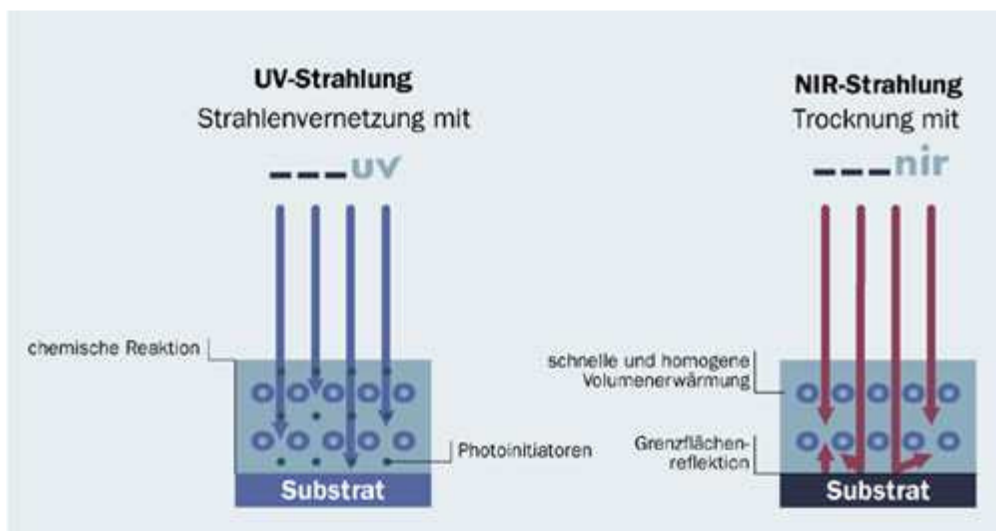


Abbildung 12: Energiedichteverteilung bei Anwendung der NIR-Trocknungstechnologie im Vergleich [ADP06]



Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Wie die NIR®-Technologie funktioniert – the coldheat revolution im Preform-Erwärmen

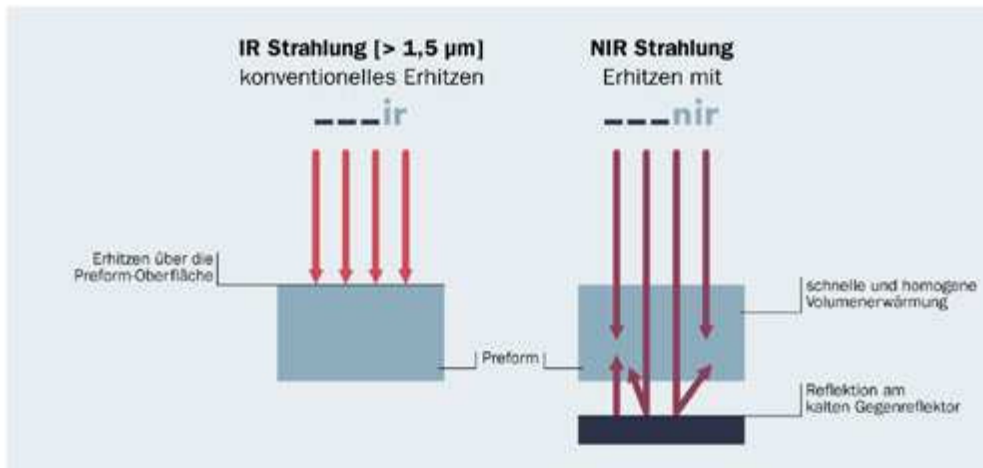


Abbildung 13: Schematischer Vergleich UV-/NIR- // IR-/NIR-Technologie [ADP06]

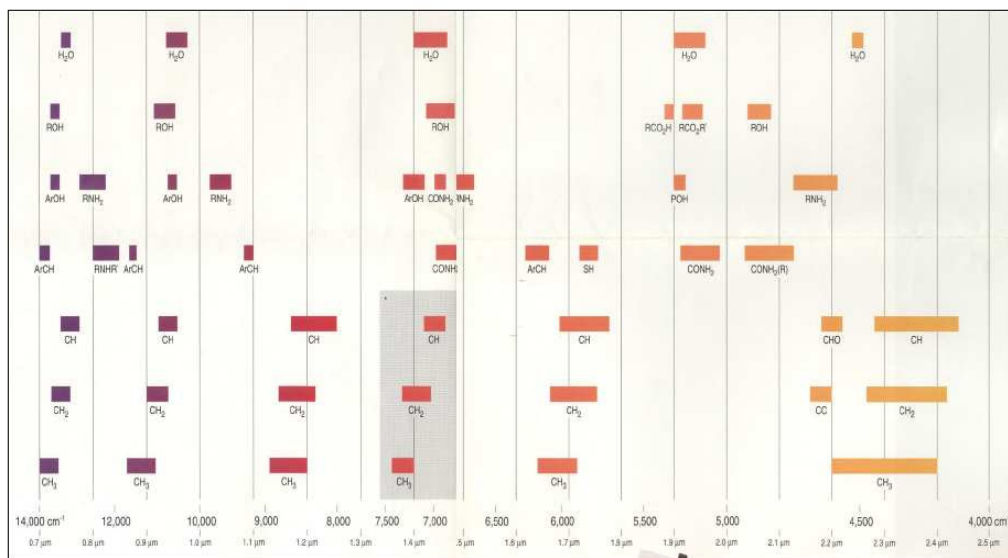


Abbildung 14: Absorptionsbanden funktioneller Gruppen

(Kombinationsschwingungen im Wellenlängenbereich von 1,95 – 2,5 μm ; erste, zweite und dritte Obertöne im Wellenlängenbereich von 0,7 – 2,05 μm) für den Wellenlängenbereich 0,7 – 2,5 μm (langwelliger VIS- und kurzwelliger IR-Bereich) wiedergegeben [Rei03].

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Energiebilanz eines NIR-Einbrennofens [Rei03]

Die an einem NIR-Einbrennofen pro Zeiteinheit eingebrachte Gesamtenergie \dot{Q} entspricht der elektrisch installierten Anschlussleistung und wird aus dem Produkt der angelegten elektrischen Spannung U und der Stromstärke I berechnet.

$$\dot{Q}_{Ges} = U_{\text{angelegt;elektrisch}} \cdot I$$

Infolge beträchtlicher Energieverluste steht dieser Energiebetrag (vgl. dazu die mit rot gekennzeichneten Energien) nicht allein zur Erwärmung der Beschichtung zur Verfügung.

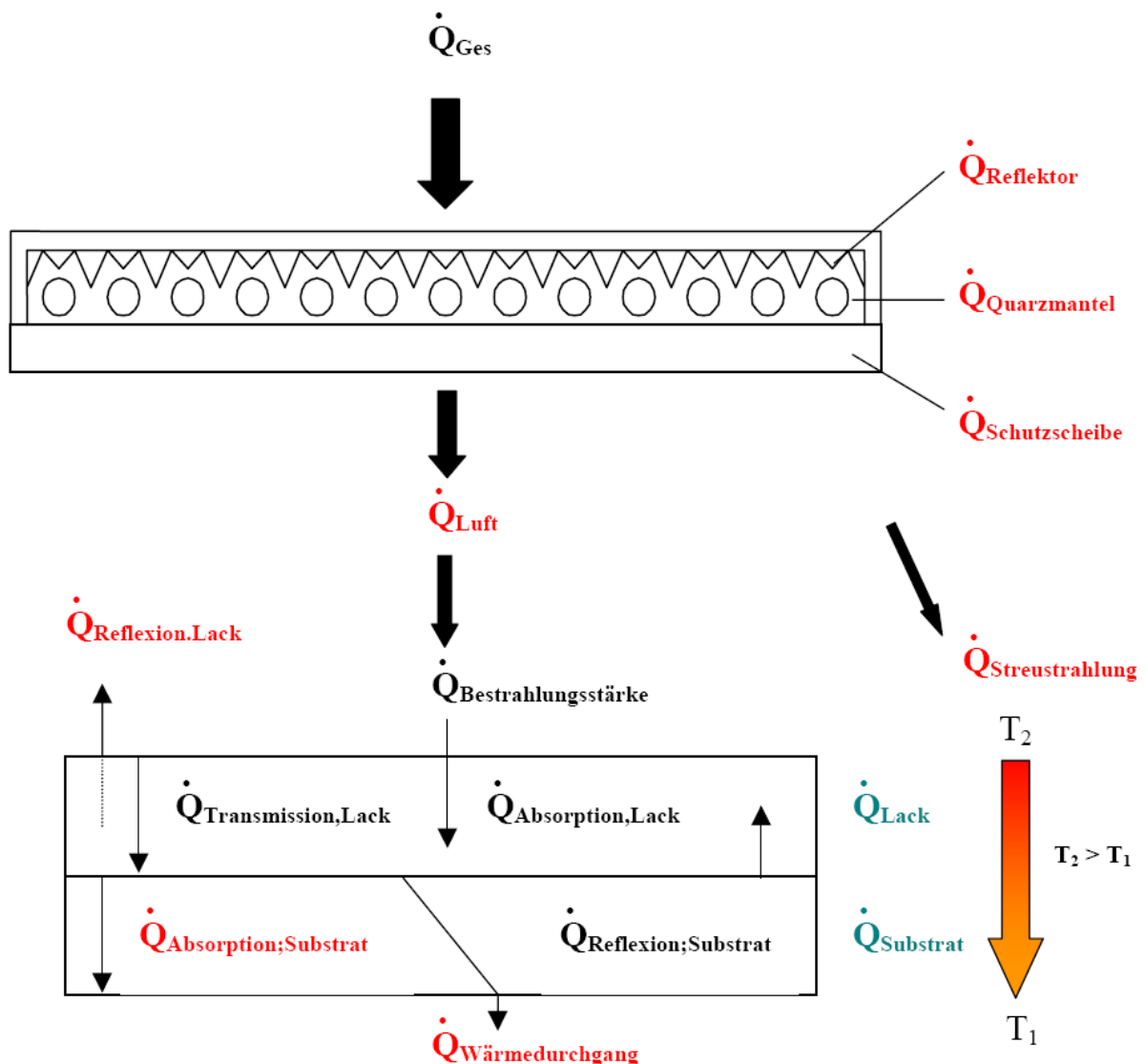


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Energiegrößen für die Energiebilanzierung eines NIR-Einbrennofens [Rei03]

Die Summe der einzelnen pro Zeiteinheit aufzubringenden Energieanteile \dot{Q}_{Ges} entspricht also den folgenden Einzelpositionen [Rei03]:

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

$$\dot{Q}_{Ges} = \dot{Q}_{Re\ flektor} + \dot{Q}_{Quarzmantel} + \dot{Q}_{Schutzscheibe} + \dot{Q}_{Luft} + \dot{Q}_{Streu\strahlung} + \dot{Q}_{Wärmedurchgang} + \dot{Q}_{Lack} + \dot{Q}_{Substrat}$$

$$\underbrace{\hspace{15em}}_{\dot{Q}_{Verlust}}$$

mit $\dot{Q}_{Lack} = \dot{Q}_{Absorption;Lack} + \dot{Q}_{Transmission;Lack} + \dot{Q}_{Re\ flexion;Lack}$

und $\dot{Q}_{Substrat} = \dot{Q}_{Absorption;Substrat} + \dot{Q}_{Re\ flexion;Substrat}$

$\dot{Q}_{Absorption;Lack}$ enthält wegen der exothermen Vernetzungsreaktion während der Filmbildung neben der durch Strahlung aufgenommenen Wärmeenergie zusätzlich die bei der chemischen Reaktion freigesetzte Reaktionswärme abzüglich des zur Wasserverdunstung notwendigen Energiebeitrages, sofern keine vorhergehende Vortrocknung erfolgte.

Unter der Voraussetzung dass $\dot{Q}_{Verlust}$ keinen Einfluss auf die Erwärmung (durch Konvektion) des Lackes nimmt und zudem der Energieverlust durch $\dot{Q}_{Wärmedurchgang}$ für dünnwandige Substrate vernachlässigbar gering ist (für dickwandige massive metallische Bauteile gilt diese Vereinfachung nicht), reduziert sich die Gleichung mit

$$\dot{Q}_{Bestrahlungsstärke} = \dot{Q}_{Ges} - \dot{Q}_{Verlust}$$

zu

$$\dot{Q}_{Bestrahlungsstärke} = \dot{Q}_{Lack} + \dot{Q}_{Substrat}$$

Mit $\dot{Q}_{Bestrahlungsstärke}$ wird die direkt an der Grenzfläche zur Lackoberfläche verfügbare (über den betrachteten Wellenlängenbereich integrierte) Strahlungsenergie bezeichnet und wird in kW/m² bzw. W/Substratfläche ($\dot{Q}_{Spektrale\ Bestrahlungsstärke}$ in kW/m²nm) angegeben. Die messtechnische Bestimmung dieser Energiegröße muss durch Strahlungsfeldvermessung vorgenommen werden [Rei03] und war aus Gründen des für die NIR-Betrachtung zur Verfügung gestellten Zeitrahmens für dieses Projekt innerhalb nicht möglich.

Der Energiebedarf bzw. die Bestrahlungszeit zum Vernetzen (Erreichen der Einbrenntemperatur/Peaktemperatur) eines lackartigen Oberflächenbehandlungsmittels ist von den stoffspezifischen Kenndaten des jeweiligen Oberflächenbehandlungsmittels

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

(spektrale Absorption, Transmission, Reflexion) und denen des Substrates (spektrale Reflexion) abhängig, wenn kein Energietransfer durch Wärmeübergang vom Substrat zur Beschichtung erfolgt [Rei03].

$$\dot{Q}_{\text{Bestrahlungsstärke}} = \dot{Q}_{\text{Absorption;Lack}} + \dot{Q}_{\text{Transmission;Lack}} + \dot{Q}_{\text{Reflexion;Lack}} + \dot{Q}_{\text{Reflexion;Substrat}}$$

Die Ermittlung der notwendigen Kenndaten und Kenngrößen, soweit überhaupt darstellbar, ist mit relativ großem experimentellem Aufwand verbunden [Rei03], der innerhalb des vorgegebenen Zeitrahmens dieses Projektes nicht zu leisten war.

3.7. Durchführung von Applikationsuntersuchungen

Inhalt dieses Arbeitspaketes waren Untersuchungen auf Eignung der entwickelten Beschichtungssysteme zur Tauch- und Spritzapplikation, sowie zu verschiedenen Trocknungsverfahren. Zur Überwachung der Lagerstabilität und des Verhaltens bei permanenter Umwälzung wurde ein Tauchbecken-Dauerversuch durchgeführt.

Die entwickelten Lacke konnten sowohl im Tauch- wie auch im Spritzapplikationsverfahren aufgetragen werden. Voraussetzung sind gründlich entfettete Oberflächen. Eine weitere Vorbehandlung der Substrate ist nicht erforderlich. In beiden Verfahren lassen sich Trockenschichtdicken unter 5µm erzeugen, die bei 180°C Objekttemperatur im Umluftofen in 20min aushärten.

Als alternative Trocknungsmethode wurde die in Arbeitspaket 6 beschriebene NIR-Trocknung untersucht. Im folgenden sind die Untersuchungen und Ergebnisse dargestellt.

Vorgehensweise/Einstellungen:

Für die Anwendung der NIR-Technologie gelten folgende Beschränkungen, die für evtl. Anwendungen zu beachten sind.

1. Da es sich um eine Strahlungstechnologie handelt, kommen für die Anwendung lediglich geometrisch einfache Bauteile in Betracht, deren Beschichtungsflächen einer möglichst direkten Bestrahlung zugänglich sind.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

2. In einer NIR-Anlage sollten möglichst Bauteile gleicher oder ähnlicher Größe zur Bestrahlung verwendet werden, da eine Steuerung der NIR-Lampen für unterschiedliche Bauteilgrößen steuerungstechnische Probleme aufwirft oder mit entsprechenden Umrüstzeiten einhergeht.
3. Die NIR-Trocknung ist prinzipiell nicht an bestimmte Farbtöne gebunden.
4. Das Oberflächenbehandlungsmittel sollte für eine schnelle Trocknung eine gewisse Temperaturbeständigkeit (120 – 200 °C) aufweisen, wie dies bei den momentan verfügbaren PFINDER-Hybridentwicklungen der Fall ist.
5. Wasserbasierende Reaktivprodukte lassen sich schnell trocknen und aushärten, die Antrocknung darf jedoch eine schichtdickenabhängige Oberflächentemperatur von 70 – 100 °C nicht überschreiten (Kocherblasen!). Dadurch werden evtl. 2-stufige Trocknungsprozesse notwendig.

Um die Einstellparameter für unsere Produkte zu finden wurden zunächst Lackhantelaufzüge (30 µm, 50 µm, 100 µm) auf elektrolytisch verzinktem Stahl bzw. Aluminium vorgenommen. Die erzielten Trockenschichtdicken lagen hierbei je nach verwendetem Versuchsprodukt zwischen 1 und 10 µm.

Danach wurden mit und ohne Ablüftzeit NIR-Trocknungsversuche mit Bestrahlungszeiten zwischen 1 - 10 sec. durchgeführt. Die Parameter und Ergebnisse sind im Detail in der unten angeführten Versuchsdokumentation aufgeführt.

In weiteren Versuchen wurden mittels Becherpistole bei ca. 2 - 3 bar Fließdruck, Düse 0,8 – 1,4 mm, Filme mit ca. 1 – 10 µm Trockenschichtdicke appliziert.

Die Trocknung erfolgte direkt, nach ca. 15 min. und 30 min. Ablüftzeit.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Nach Vortrocknung der Beschichtungsmaterialien war die Einleitung der Vernetzungsreaktion bei den geprüften reaktiven Oberflächenbehandlungsmitteln innerhalb 1 bis 10 sec. Bestrahlungszeit möglich. Eine NIR-Trocknung mit niedriger Strahlungsleistung, die zu einer Erwärmung des Beschichtungsmaterials auf ca. 70 °C führt, reicht für eine vollständige Aushärtung PFINDER-Hybridentwicklungen nicht aus. Üblicherweise sollte mindestens eine kurzzeitige Oberflächentemperatur von 140 – 160 °C erreicht werden. Ein 2-stufiger Prozess mit Vortrocknung und Aushärtung ist möglich. Dieser wurde nach Vorprüfung bei verschiedenen Anlagenbauern mit einer neu beschafften PFINDER NIR-Labortrocknungsanlage simuliert und optimiert.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Wie die Vortrocknung zu gestalten ist, dürfte von der jeweiligen Kundensituation abhängig sein. Steht diesem bereits kostengünstige Wärmeenergie beispielsweise aus anderen Prozessen zur Verfügung, kann ggf. kostengünstiger eine Vortrocknung durch thermische Behandlung erfolgen.

Werden Gesichtspunkte wie Taktzeiten und Platzgründe dominierend, ist ggf. ein mehrstufiger Strahlungsprozess vorteilhafter. Nicht zuletzt eine jeweils durchzuführende Energiebilanzierung der verschiedenen Techniken im Vergleich wird die Entscheidungsfindung hier mit beeinflussen.

Die Energiekostenbilanz gestaltet sich für den Anwender umso günstiger, je höher die Wärmekapazität der zu beschichteten Bauteile sein wird, da bei der NIR-Trocknungstechnologie keine vollständige Erwärmung des Beschichtungsgutes notwendig ist. Die Energiekosten unterliegen daher einer Einzelfallbetrachtung (siehe auch Kapitel „Energiebilanz eines Einbrennofens“ in Arbeitspaket 6).

Die erzielten Korrosionsschutzergebnisse von mit NIR-Anlagen bestrahlten Prüflingen erwiesen sich durchgängig mindestens als gleichwertig im Vergleich zu denen mit konventioneller Trocknungs-Technologie im Umluftofen behandelten Prüflingen und erreichten Korrosionsschutzleistungen im Schichtdickenbereich $< 5 \mu\text{m}$ von 300 h nach DIN EN ISO 9227 und DIN EN ISO 6270-2 CH, in einigen Anwendungsfällen hohe 500 – 700 h.

Versuchsdokumentation:

Die Ergebnisse der NIR-Trocknungsversuche bei 3 verschiedenen Anlagenbauern sowie unserer eigenen beschafften NIR-Laborversuchsanlage werden auszugsweise dargelegt.

Testequipment:

Technikumsanlagen der Anlagenbauer bzw. PFINDER-Laborversuchsanlage

RayTek Handpyrometer

PFINDER-NIR-Versuchsanlage mit fest vorinstallierte Strahlungspyrometern:
Oberflächentemperatur geregelte Heizraten.

Test-Materialien:

Substrat: elektrolytisch verzinkte Stahlbleche,

Dicke: 0,8 mm, (Format: 75 mm x 150 mm)

Aluminium (AlMgSi, AlMg1), Dicke: 0,5 mm, (Format: 75 mm x 150 mm)

Beschichtung: Hybridemulsion, auf Wasser basierend

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

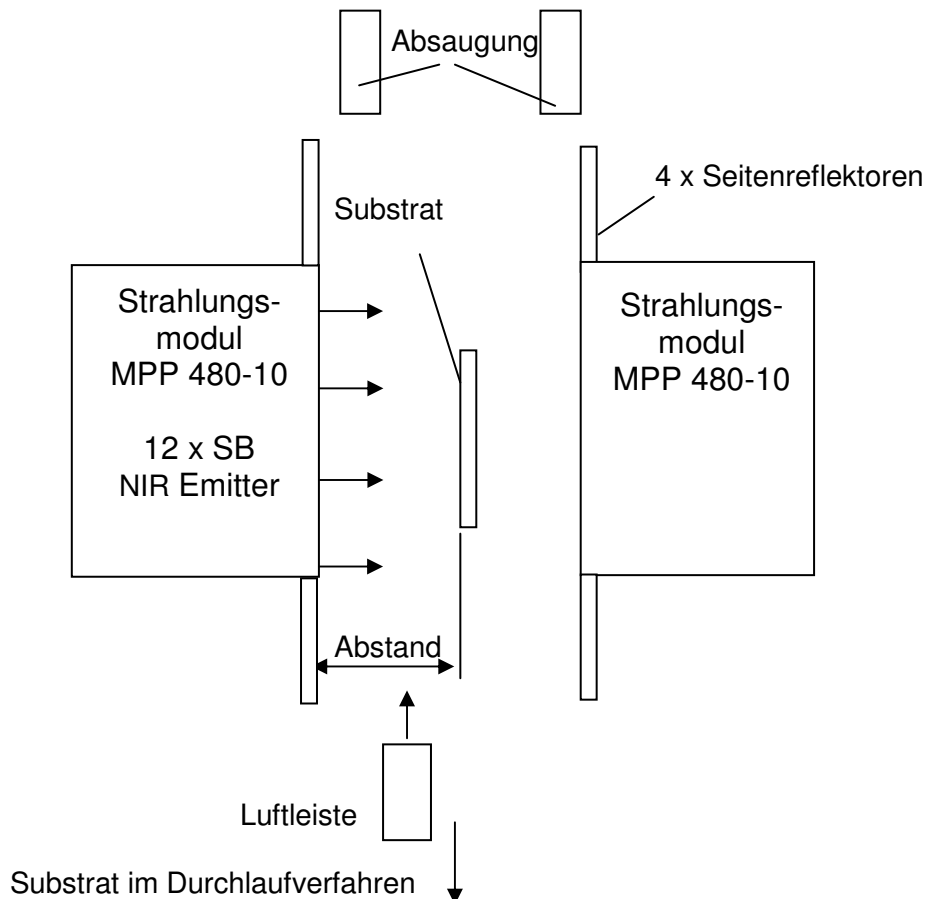


Abbildung 16: Prinzipieller Versuchsaufbau einer Technikumsanlage

Versuchsdurchführung:

In einem Test im Technikum eines Anlagenbauers wurde die NIR-Vernetzung von lackartigen Oberflächenbehandlungsmitteln auf Wasserbasis auf Aluminium und elektrolytisch verzinktem Stahl mit fokussierter Strahlung untersucht .

Die Musterproben (Format: 75 mm x 150 mm) wurden mit der Spiralraker / Sprühpistole bzw. im Tauchverfahren beschichtet und am Transportschlitten der Technikumsanlage befestigt. Zum Vernetzen hat man die Proben in einem definierten Abstand in senkrechter Position zwischen zwei NIR Strahlungsmodulen, im Durchlaufverfahren einseitig bestrahlt. Die Verweildauer im Strahlungsfeld betrug Δt . Das NIR-Strahlungsmodul Typ MPP480-10 war mit 12 Emitttern bestückt und bildete somit eine beheizte Breite von 240 mm und eine beheizte Länge von ca. 250 mm.

Beim Austritt aus dem Strahlungsmodul wurde die Oberflächentemperatur pyrometrisch gemessen.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Konventionell werden diese Beschichtung bei 140 °C / 15 Min. im Umluftofen vernetzt.

Testergebnisse:

OF-Behandlungsmittel: F-BD27, ca. 30 % FK-Gehalt, transparent

Substrat: AlMg1., Dicke: 0,5 mm, (Format: 75 mm x 150 mm)

Rakel: 100 µm (10 µm trocken)

Tabelle 11: Versuchsergebnisse nach NIR-Trocknung auf AlMg1

Nr.	Leistung [%]	Zeit [s]	v [mm/s]	Abstand [mm]	Emitter	T _{max} [°C]	Beurteilung:
1	100	1	250	150	SB	69	Klebrig, nicht vollständig ausgehärtet, bei sehr hoher Schichtstärke Kocherbildungen.
2	100	1,4	178	150	SB	110	Abdunstzeit: 2 Min. Kratzfest nach Bestrahlung
3	100	1,8	139	150	SB	189	Abdunstzeit: 2 Min. Kratzfest nach Bestrahlung

Nr.	Korrosionsschutz DIN EN ISO 9227 / 300 h	Korrosionsschutz DIN EN ISO 6270-2 CH / 300 h	Beurteilung:
1	n.i.O.	n.i.O.	geringe Blasenbildung.
2	i.O.	i.O.	
3	i.O.	i.O.	sehr hohe Kratzfestigkeit auch im Tropenklima

OF-Behandlungsmittel: F-BD27, ca. 30 % FK-Gehalt, transparent

Substrat: elektrolytisch verzinkter Stahl., Dicke: 0,8 mm, (Format: 75 mm x 150 mm)

Rakel: ---; **Tauchverfahren** (ca. 5 µm Trockenschichtdicke)

Tabelle 12: Versuchsergebnisse nach NIR-Trocknung auf elektrolytisch verzinktem Stahl

Nr.	Leistung [%]	Zeit [s]	v [mm/s]	Abstand [mm]	Emitter	T _{max} [°C]	Beurteilung:
4	100	2	125	150	SB	160	Abdunstzeit: 15 Min. Oberfläche ok., kratzfest nach Bestrahlung
4	100	2	125	150	SB	155	Abdunstzeit: 15 Min. Oberfläche ok., kratzfest nach Bestrahlung

Nr.	Korrosionsschutz DIN EN ISO 9227 / 300 h	Korrosionsschutz DIN EN ISO 6270-2 CH / 300 h	Beurteilung:
4	i.O.	i.O.	bis Rotrostbildung, nach 300 h i.O.
5	i.O.	i.O.	Bis Rotrostbildung, nach 300 h i.O.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Erprobung von Hybridlacken auf Blechsubstraten mit der PFINDER-NIR-Laboranlage:



Durchführung der Bestrahlung hinter getönte Schutzscheibe

Abbildung 17: Versuche mit der Pfinder-NIR-Laboranlage

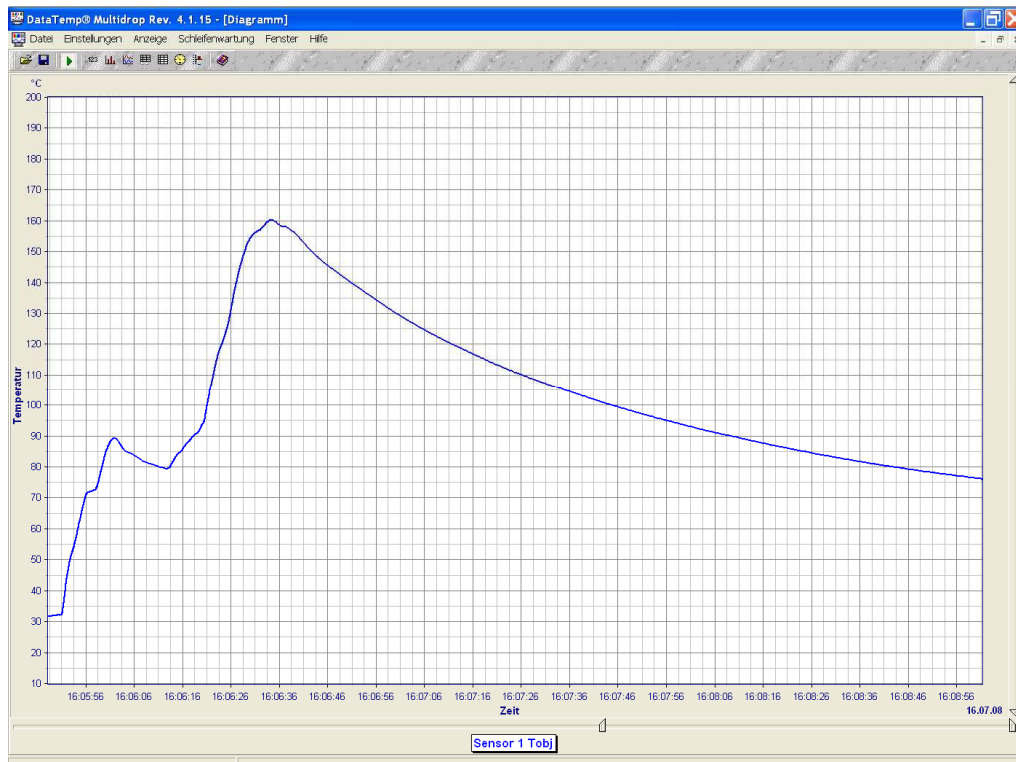


Abbildung 18: Typischer Verlauf eines 2-stufigen Trocknungsprozesses mit Vortrocknung

Die Abkühlphase kann durch nachfolgendes Beblasen mit kalter Luft beschleunigt werden (hier nicht integriert).

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Ausblick, weiteres Vorgehen NIR Technologie:

Aktuell und über den Projektzeitraum hinaus laufen weitere Erprobungen verschiedener Entwicklungsprodukte:

- NIR-Trocknung bei reduzierten Schichtdicken ($< 2 \mu\text{m}$), dadurch Materialmengeneinsparung $\geq 50\%$
- NIR-Trocknung im Lackaufbau (Verwendung von PFINDER-Wasserlacken und Pulverlacken),
Überprüfung einer möglichen Einsparung eines Trockenprozessschrittes.

Übertragung der Ergebnisse in die Praxis bei Kunden. Zunächst sind in einem ersten Schritt Anwendungen für Ausbesserungen und in Reparaturbereichen denkbar. Die weiteren Anwendungen ergeben sich wie in den „klassischen“ Trocknungsverfahren beschriebenen Bauteilen und Märkten.

Tauchbeckendauerversuch

Die Badstandzeit unserer wässrigen Entwicklungsprodukte konnte im Technikumsmaßstab an einem von der Pfinder KG beschafften Tauchbecken mit 50 - 160 Liter Badinhalt, Badumwälzung und Bypass-Filtrationstechnik mit 2 – 6 Monaten, je nach Produktvariante, validiert werden. Dabei wurde ihr Verhalten bei permanenter Umwälzung beobachtet und qualitätsrelevante Parameter zur Überwachung der Lagerstabilität ermittelt.

- Inhalt: 156 Liter
- Becken teilbar, Schaumabscheider
- Umwälzpumpe: Förderleistung $1,2\text{m}^3/\text{h}$
- Beckenheizung 2kW



Abbildung 19: Badparameter des eingesetzten Pfunder-Tauchbeckens:

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Beurteilungskriterien hierbei waren die Absetzneigung, das Koagulationsverhalten, der Filtratanteil und das sich verändernde Korrosionsschutzverhalten über die Badstandzeit.

Die Badstandzeit wird auch beeinflusst durch die Reinheit des Beschichtungsgutes. Eine vorhergehende wässrige alkalische und/oder saure Entfettung und Reinigung wird daher empfohlen. Eine Nachdosierung der Bad-Wirkstoffe ist über entsprechend eingestellte Konzentrate möglich.

Die Verfolgung der Abnahme des Wirkstoffgehaltes kann über verschiedene nasschemische und spektroskopische Methoden erfolgen (Bestimmung funktioneller Gruppen, Säuregehalt, Si-Gehalt und dergleichen).

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Der Tauchbeckendauerversuch verlief störungsfrei. In den Todzonen des Becken war ein schwaches Absetzverhalten gegeben, was jedoch nicht zur Einschränkung der Qualität des Beschichtungsmaterials führte. Der Filter (50µm Filzbeutel) wurde nach 40 bis 50 Tagen gewechselt.

Zur Überprüfung der Produktalterung über die Betriebszeit wurden folgende Größen

ermittelt: Dichte nach DIN ISO 2811-1 / DIN ISO 2811-3

Durchlaufzeit (3mm) nach DIN 53211

Festkörpergehalt (2g / 2h / 120°C ohne Umluft)

Systemäquivalent in Anlehnung an DIN 16945

Trockenfilmdicke ISO 2178

Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 7253 und

Schwitzwasserbeständigkeit DIN EN ISO 6270-1 (Konstantklima 40°C)

mit Gitterschnittprüfung nach ISO 2409

Dichte, Festkörpergehalt, Systemäquivalent zeigten keine Tendenz.

Durchlaufzeit und Trockenfilmdicke nahmen bereits nach der ersten Überprüfung (26 Tage) nachweisbar ab und blieben über die restliche Betriebszeit auf diesem Niveau.

Nach einer Betriebszeit von 26 Tagen verringerte sich die Korrosionsbeständigkeit des Produktes leicht. An der Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest und der Schwitzwasserbeständigkeit (Gitterschnitt) ist eine Alterung des Produktes über die Betriebszeit erkennbar. Die Versuche wurden noch nicht mit dem bei Projektabschluss erreichten Entwicklungsprodukt durchgeführt, sondern mit zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Zwischenprodukten.

3.8. Übertragung der Untersuchungsergebnisse auf Aluminiumlegierungen

Die im Rahmen des Projektes gewonnenen Erkenntnisse und daraus entstandenen Formulierungen wurde im Arbeitspaket 8 auf Aluminiumsubstrate übertragen. Erste Korrosionsschutzuntersuchungen wurden auf Prüfblechen aus AlMg1- und AlMgSi-Legierungen durchgeführt.

Durch Tauchapplikation und Trocknung 20min 180°C wurden Beschichtungen mit Trockenfilmdicken von 3 – 5µm Schichtdicke erzeugt. Analog den Untersuchungen auf Zinksubstraten wurden auch hierbei silanhaltige und kieselhaltige Lacksysteme verglichen. In folgender Tabelle sind exemplarisch Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 13: Korrosionsschutzergebnisse verschiedener Beschichtungssysteme auf AlMgSi-Prüfblechen

Beschichtungssystem	auf AlMgSi					6 Runden VDA-Wechseltest
	TFD	nach 240h SST	nach 500h SST	nach 1000h SST	nach 240h SWKK	
silanhaltiges System 1	4-5µm	AK	AK	n.g.	rau Gt 0	AK
silanhaltiges System 2	4-5µm	i.O.	i.O.	AK	i.O. Gt 0	i.O.
solhaltiges System	3-4µm	i.O.	i.O.	i.O.	i.O. Gt 0	i.O.



silanhaltiges System 1



silanhaltiges System 2



solhaltiges System

Abbildung 20: Vergleich der Korrosionsbeständigkeit nach 500h Salzsprühstest

Das solhaltige Lacksystem (modifiziertes Kieselzol) erwies sich auch auf Aluminium als das Beständigste in der Korrosion und in der Lagerstabilität.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Neben dem Salzsprühtest wurde die Beständigkeit im Schwitzwasserkonstantklima (40 °C) und im Klimawechseltest (-20 °C bis 80 °C) geprüft.

Des Weiteren wurden die Proben einem Klimawechseltest nach VDA 621-415 (kurz VDA-Test) über 6 Runden unterzogen.



**240h Schwitzwasser-
Konstantklima Ct 0**

500h Salzsprühnebeltest

6 Runden VDA-Test

Abbildung 21: Korrosionsschutzuntersuchungen am solhaltigen Beschichtungssystem

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist ein In-Situ-Testverfahren, das in relativ kurzer Zeit vergleichende Beurteilungen von Beschichtungen erlaubt. Dabei liefert die Messung Informationen über die Prozesse, die zum Versagen der Beschichtung führen.

Vergleichend wurde der solfreie Grundlack, der kieselisolmodifizierte Hybridlack (ARA 4.1a) und ein chromatiertes Aluminiumblech der Fa. Chemetall untersucht. Die Messungen wurden in einem Frequenzbereich von 10mHz bis 1MHz bei konstanter Temperatur von 25 °C durchgeführt. Als Elektrolyt diente die Harrison-Lösung, eine korrosive wässrige Lösung aus Ammoniumsulfat und Natriumchlorid. Die Proben wurden unmittelbar nach Zugabe des Elektrolyten, nach 2,5 Stunden sowie nach 72 Stunden gemessen.

Bei jeder Messung wird ein sogenanntes Bode-Diagramm aufgezeichnet, aus dem verschiedene Kenngrößen, wie die Kapazität der Beschichtung und der Porenwiderstand abgeleitet werden können. Eine niedrige Kapazität der Beschichtung deutet auf einen geringen Wassergehalt und damit auf gute Isolareigenschaften der Beschichtung hin. Ein hoher Porenwiderstand ist charakteristisch für eine gute Barrierewirkung gegen Ladungstransport.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die vergleichenden Ergebnisse der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS-Spektroskopie).

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Tabelle 14: Vergleichende Beurteilung von Beschichtungen mittels EIS-Spektroskopie

Beschichtung	Dauer Elektrolytbelastung	Schichtdicke [µm]	Kapazität Beschichtung [nF]	Porenwiderstand [Ohm]
Grundlack	0 h	ca. 4	12,8	12590 K
Grundlack	2,5 h	ca. 4	15,7	661,1 K
Grundlack	72 h	ca. 4	23,6	0,2 K
ARA 4.1a	0 h	ca. 4	6,4	349,6 M
ARA 4.1a	2,5 h	ca. 4	7,2	48,5 M
ARA 4.1a	72 h	ca. 4	8,2	7,3 M
Alu chromatiert	0 h	< 1	353,9	120
Alu chromatiert	2,5 h	< 1	684,3	46,1
Alu chromatiert	72 h	< 1	846	36,8

Betrachtet man die Schichtdicken der Beschichtungen, lassen sich Grundlack und solmodifizierter Hybridlack ARA 4.1a gut miteinander vergleichen. Das chromatierte Aluminium war nicht zusätzlich oberflächenversiegelt und kann somit nur eingeschränkt vergleichend betrachtet werden.

Die solmodifizierte Hybridbeschichtung ARA 4.1a weist die niedrigste Kapazität auf und deutet somit auf eine gute Beständigkeit gegen Wasseraufnahme hin. Auch liegt der Porenwiderstand im Mega-Ohm-Bereich, beim Grundlack nach Elektrolytbelastung vergleichsweise im Kilo-Ohm-Bereich. Dies deutet auf eine deutliche Verbesserung der Barrierewirkung gegen Ladungstransport durch Modifikation des Beschichtungssystems mit silanmodifiziertem Kieselol hin.

Prüfung der Abreißfestigkeit durch Stirnabzug

Zur Bewertung der mechanischen Festigkeit und Substrathaftung wurden am Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke beschichtete Prüfbleche nach DIN EN ISO 4624 untersucht.

Die Abreißfestigkeit wurde mittels Zugprüfmaschine in 7 Parallelversuchen gemessen.

Geprüft wurde das beste silanhaltige und das beste kieselolhaltige Beschichtungssystem ohne Alterung und nach 240h Salzsprühnebelbelastung.

Die folgende Tabelle gibt die ermittelten Haftfestigkeiten und entstandenen Bruchbilder wieder. Der Prüfbericht befindet sich im Anhang.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Tabelle 15: Ergebnisse der Stirnabzugsprüfung

Probe	Alterung	Haftfestigkeit [MPa]	Bruchbild
silanhaltiges System 2	keine	3,17	adhäsiv
silanhaltiges System 2	240h SST	2,62	adhäsiv
solhaltiges System 1	keine	6,37	teilweise kohäsiv in Beschichtung
solhaltiges System 1	240h SST	4,27	adhäsiv

Die Substrathaftung des solhaltigen Beschichtungssystems ist so stark, dass der Bruch zum Teil kohäsiv in der Beschichtung verläuft.

Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop

Zur Untersuchung der Mikrostruktur und Homogenität der Schichten wurde sich der Rasterelektronenmikroskopie bedient. Sie diente zum einen dem Vergleich der Beschichtungen mit unterschiedlichen Kieselsolanteilen und zum anderen der Beobachtung der Veränderung der Oberflächen durch verschiedene Alterungen und korrosive Belastungen. Mittels der zugeschalteten energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) konnten Elementanalysen der Probenzusammensetzung durchgeführt werden.

Deutlich erkennbar sind silikatische Strukturen, welche von organischer Matrix umgeben sind. Mit wachsender Zugabemenge an Kieselsol zeichnet sich das silikatische Netzwerk, deutlicher ab. Beim favorisierten Hybridbeschichtungsmaterial war auch nach 500 Stunden Salzsprühbelastung ein geschlossener, weitgehend porenfreier Film vorliegend.

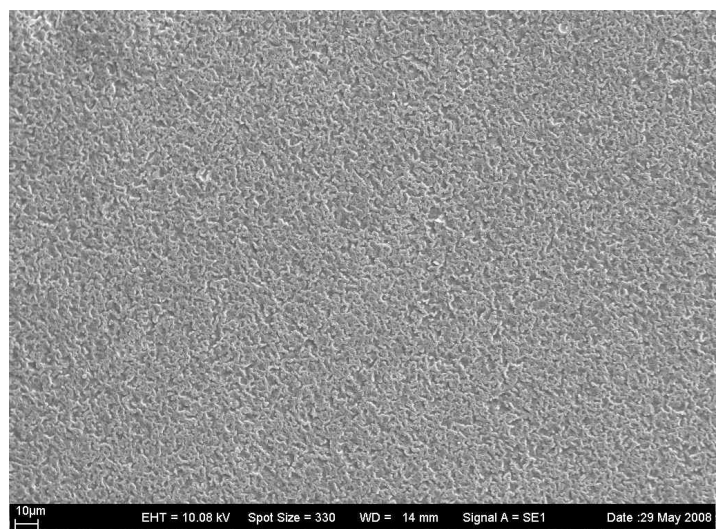


Abbildung 22: REM-Aufnahme einer solhaltigen Beschichtung nach 500h Salzsprühbelastung

3.9. Durchführung von Feldtests / Validierungen gemeinsam mit Anwendern

Hauptzielgruppe für das entwickelte Korrosionsschutzsystem bilden die mittelständigen Zulieferer und Vorfertiger in der Automobilindustrie. Weitere potentielle Kunden stammen beispielsweise aus der Bau- oder der Elektrogeräteindustrie.

Die Produkte sind sowohl für eine abschließende Beschichtung wie auch als Vorbehandlung für eine nachfolgende Überlackierung vorgesehen.

Dachrelingfüße und -profile aus Aluminium wurden durch Tauch- und Spritzapplikation beschichtet und hielten im Salzsprühtest mindestens 500 h stand. Auch Scharniere aus Alu-Druckguss konnten erfolgreich getestet werden.



Abbildung 23: verschiedene Alu-Realteile nach 500h Salzsprühtest

Weitere Untersuchungen für die Anwendung als abschließende Korrosions- und Verschleißschicht laufen zur Zeit des Projektabschlusses mit verschiedenen Bauteilherstellern und Beschichtern.

Erste Innenbauteile von Waschmaschinen aus Alu-Druckguss sind beim Hersteller in Abprüfung. Einer Klimawechselbelastung zwischen 20°C und 90°C und einer relativen Luftfeuchte zwischen 40% und 100% über 20 Tage hielt die Beschichtung mit Gt 0 stand.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz



Abbildung 24: Waschmaschinenbauteil nach 20 Tagen Wechselklima, Gt 0

In einer weiteren Anwendung wird die Verbesserung der Kantenabdeckung durch Vorbehandlung mit unserem entwickelten Beschichtungssystem und nachfolgender Pulverlackierung geprüft.

Neben Aluminiumsubstraten wurde auch auf verzinkten Bauteilen Anwendungstests durchgeführt.



Abbildung 25: spritzlackierte Scheibenwischermotorgehäuse Zn/Fe-Mischsubstrat nach 300h Salzprühtest

Auch auf Stahlsubstraten kann mit den entwickelten Korrosionsschutzsystemen eine Beständigkeit bis ca. 80h Salzsprühtest erreicht werden. Erste Anwendungsversuche hierzu laufen in der Bau- und in der Zulieferindustrie.

3.10. Entsorgungskonzept und ökologische Bewertung

Inhalt dieses Arbeitspaketes war die Betrachtung ökologischer und entsorgungstechnischer Aspekte der entwickelten Beschichtungsmaterialien, sowohl für Tauchapplikation wie auch Spritzapplikation.

A) Tauchverfahren

Das Anwendungsgebiet der Projekt gemäß entwickelten Oberflächenbehandlungsmittel liegt schwerpunktmäßig im Bereich Tauchverfahren/Tauchanwendungen.

Die Produktentwicklung wurde von Projektbeginn an als „no rinse“-Technologie konzipiert. Dies bedeutet, dass die Wartung, Reinigung und Entsorgung nachfolgender Spülbäder grundsätzlich entfällt.

Dadurch und aufgrund des Entfalls von Chrom-haltigen Komponenten ergibt sich ein für den Anwender nicht unerheblicher arbeitshygienischer und ökologischer Nutzen.

Vorbehandlungsanlagen zur Werkstückreinigung, Entfettung und erste Schichtbildung



3-Zonen-Spritzanlage für befettete Werkstücke aus Stahl



5-Zonen-Tauchanlage für befettete Werkstücke aus Stahl



8-Zonen-Tauchanlage für befettete und angerostete Werkstücke aus Stahl



7-Zonen-Tauchanlage für die Chromatierung von Aluminiumteilen



10-Zonen-Spritzanlage für Karosserien

Abbildung 26: Vorbehandlungstechniken in Galvanik- und metallverarbeitenden Betrieben für unterschiedliche Werkstofftypen [Mol07]:

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Tabelle 16: Luftschadstoffe in der Oberflächentechnik [Bos02]:

Stoffname	Einstufung	Gefahrstoff nach	MAK-Wert	TA-Luft
Stickoxide (NO _x)	brandfördernd „O“ ätzend „C“	TRGS 900	5 mg/m ³	350 mg/m ³
Fluorwasserstoff (HF)	sehr giftig „T+“ ätzend „C“	TRGS 900	2,5 mg/m ³	3 mg/m ³
Chlorwasserstoff (HCl)	ätzend „C“	TRGS 900	8 mg/m ³	30 mg/m ³
Schwefelsäure (SO)	ätzend „C“	TRGS 900	1 mg/m ³	350 mg/m ³
Aerosole mit NaOH	ätzend „C“	TRGS 900	2 mg/m ³	n.b.
Chrom(VI)-Verbindungen	giftig „T“ umweltgefährlich „N“	TRGS 900	0,1 mg/m ³	0,05 mg/m ³

Diese Einstufungen aus dem Jahre 2002 wurden zwischenzeitlich teilweise noch verschärft!
Die Anteile an Chromaten (Cr(VI)-Anteilen) in Chromatierbädern liegen üblicherweise, je nach Art des angewendeten Chromatierverfahrens, zwischen etwa 3 – 25 %.

Tabelle 17: Vergleich mit wässrigen PFINDER-Hybridentwicklungsprodukten

Name	Einstufung Produkt	Gefahrstoff nach	MAK-Wert	TA-Luft	WGK	VOC %
Produkt 1	„Xi“, R 43	TRGS 900 (Anteil: max. 5 %)	26-270 mg/m ³ (Anteil: max. 5%)	20-50 mg/m ³ (max. 5 %)	1	0,2
Produkt 2	entfällt	TRGS 900 (Anteil: max. 3 %)	370 mg/m ³ (Anteil: max. 3%)	50 mg/m ³ (max. 3 %)	2	2
Produkt 3	„Xi“, R 43	TRGS 900 (Anteil: max. 0,1%)	270 mg/m ³ (Anteil: max. 0,1%)	20 mg/m ³ (max. 0,1%)	1	0,1
Produkt 4	ätzend „C“	TRGS 900 (Anteil: max. 2 %)	960 mg/m ³ (Anteil: max. 2%)	50 mg/m ³ (max. 2 %)	2	2
Produkt 5	entfällt, R 10	TRGS 900 (Anteil: max. 20%)	25 - 960 mg/m ³ (Anteil: max. 20%)	50-100 mg/m ³ (max. 20 %)	2	19

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Anlage	Beschichtete Fläche m ² /a	Zn-Fracht kg/a	Cr-Fracht kg/a	Spezifische Zn-Fracht kg/100.000 m ²	Spezifische Cr-Fracht kg/100.000 m ²
A	63.000	3,036	0,910	4,600	1,370
B	468.000	0,825	0,187	0,176	0,040
C	158.000	3,900	1,120	2,470	0,709

Abbildung 27: Spezifische Schwermetallfrachten im Abwasser von Galvanikanlagen [Bos02]

Je nach Art und Verfahrensweise in den einzelnen Galvanikbetrieben ergeben sich hier spezifisch unterschiedliche Abwasserfrachten.

Badstandzeiten / Verweilzeiten der hybriden PFINDER-Oberflächenbehandlungsmittel:

Die Badstandzeit unserer wässrigen Entwicklungsprodukte konnte im Technikumsmaßstab an einem von der Pfinder KG beschafften Tauchbecken mit 50 - 160 Liter Badinhalt, Badumwälzung und Bypass-Filtrationstechnik mit 2 – 6 Monaten, je nach Produktvariante, validiert werden.

Die vorgeschalteten Entfettungs- und Reinigerlösungen sind größtenteils über geeignete Ölabscheider, Separatoren und/oder Membranfiltrationstechniken recycelbar. Die Art der für die Neuentwicklungen geeigneten Reinigungs- und Entfettungsmittel wurde breit untersucht und ist intern dokumentiert.

Neben der rein verfahrenstechnischen Betrachtungsweise steht für den Anwender von Oberflächenbehandlungsmitteln bei Einsatz neuer umweltschonender Stoffe und Verfahren die Stundensatzkalkulation als betriebswirtschaftliche Größe im Vordergrund. Die Wirtschaftlichkeit stellt, neben den gesetzlichen Vorgaben, eine maßgebliche Kenngröße für die Akzeptanz neuer umweltfreundlicher Produkte und Verfahren beim Anwender dar.

Die Nachbehandlungs-, Energie- und Abwasserkosten belaufen sich auf 5 – 10 % des Stundensatzes. Vorteile durch den Wegfall der Abwasser-, Energie- und Entsorgungskosten werden jedoch teilweise durch höhere Beschichtungskosten wieder kompensiert.

Die momentan verfügbaren Alternativprodukte zur Chromatierungsbehandlung bedingen höhere Kosten bei den hier eingesetzten Rohmaterialien.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Durch den Wegfall der Nachspülbehandlung verringern sich jedoch gleichzeitig die nicht unerheblichen Personal- und Maschinenkosten.

In der betrieblichen Praxis werden daher Einzelfallbetrachtungen notwendig.

Tabelle 18: Flächenbezogener Kostenvergleich Chromatierung vs. PFINDER-Hybridverfahren

	Kosten Chromatierung	Kosten PFINDER-Hybridverfahren
Produktkosten	1 ct/m ²	~ 5 – 10 ct/m ² (5 µm Schichtdicke)
Entgiftung/Behandlung	2 ct/m ²	entfällt
Verbrennung/Deponie	1 ct/m ²	< 1 ct/m ² (nur bei Badwechsel)
Gesamtkosten 1	4 ct/m²	~ 10 ct/m² (5 µm Schichtdicke)
Gesamtkosten 2		~ 4 ct/m² (2-3 µm Schichtdicke)

B) Spritzverfahren

Eine der wichtigsten Kenngrößen bei der spritztechnischen Lackverarbeitung, die früher hauptsächlich unter wirtschaftlichen Aspekten und neuerdings zusätzlich unter ökologischen Gesichtspunkten diskutiert wird, ist die Ausbeute.

Der Wirkungsgrad ist definiert als Verhältnis der auf dem Objekt aufgetragenen Lackmenge zur insgesamt eingesetzten Lackmenge. Durch geeignete Auswahl der Applikationsgeräte gelingt es, einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen.

So ist je nach Verfahren mit Wirkungsgraden im Bereich von 50 – 80 % zu rechnen. Dies bedeutet, dass zwischen 20 und 50 % des versprühten Lackmaterials nicht für die eigentliche Aufgabe, nämlich die Beschichtung zum Korrosionsschutz, genutzt werden kann. Gleichzeitig fällt ein hoher Anteil des Materials als Overspray an, der aus der Abluft entfernt werden muss.

Zur Abscheidung von Overspray stehen grundsätzlich 2 Verfahren zur Verfügung:

- Nassauswaschung
- Trockenabscheidung

Bei der Nassauswaschung wird die Overspray-haltige Abluft mit Wasser „ausgewaschen“.

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Im Fall von Kleinanlagen erfolgt dies durch Absaugung über Wasserwände. Bei Großanlagen mit hohen Volumenströmen muss die Luft über einen Venturi-Wäscher vom Overspray befreit werden. In beiden Fällen wird eine geringe Menge Lackmaterial in eine große Menge Wasser eingebracht und kann nur mit erheblichem Aufwand wieder aus dem Wasser eliminiert werden. Dies geschieht in der Regel durch Zugabe von Adsorptionsmaterialien und Flockungshilfsmitteln. Über eine anschließende Filtration erhält man deponiefähige Filtrerrückstände mit einem Feststoffgehalt von ca. 30 – 50 %.

Bei derartiger Aufbereitung handelt es sich in jedem Fall um Stoffgemische aus Lackmaterial, Adsorptionsmaterial und Flockungshilfen nicht eindeutiger Zusammensetzung, die ein Recycling praktisch ausschließen, da für ein funktionierendes Recycling-Konzept der zu recycelnde Stoff möglichst sortenrein zurück gewonnen werden muss.

Bei der Trockenabscheidung wird die Overspray-beladene Abluft über Prallbleche geführt und anschließend über Filtermatten fein filtriert. In beiden Stufen der Abluftreinigung erhält man einen mehr oder weniger trockenen Lackmaterialaufbau, der in regelmäßigen Abständen, je nach Overspraymenge, entfernt werden muss. Hierbei fällt eine wesentlich kleinere Menge Lackmaterial an, welches jedoch sortenrein ist. Einer Wiederaufbereitung dieses Materials sind allerdings sehr enge Grenzen gesetzt, da es sich hierbei um bereits teilweise angetrocknetes Material handelt, welches ein ganz anderes Eigenschaftsbild aufweist als das entsprechende Flüssigmaterial.

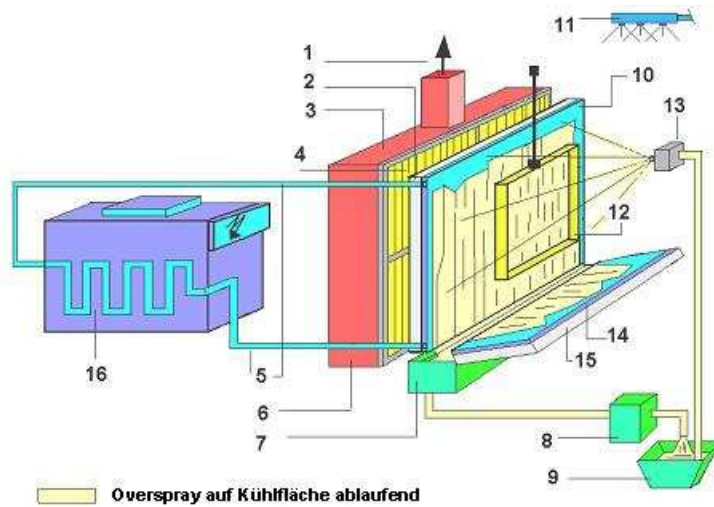
Wesentlich Erfolg versprechender ist das Wasserlackrecycling nach dem Coolac-Verfahren[®] [JOT01].

Das Verfahren läuft nach folgendem Prinzip ab:

Eine Fläche wird durch ein Kühlaggregat in ihrer Temperatur unter den Taupunkt, der durch das Versprühen eines wässrigen Lackmaterials heraufgesetzt wird, heruntergekühlt. Der Kondensationsfilm, der auf der Kühlfläche entsteht, isoliert die Fläche so, dass es nicht zu einer unkontrollierten Kondensation kommt. Der Overspray, der auf die Fläche auftrifft, baut sich ohne anzutrocknen auf und läuft dann als sortenreiner Lack in das unter der Fläche befindliche Auffanggefäß ab. Im folgenden Bild ist das Funktionsprinzip schematisch dargestellt:

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

Rückgewinnungsanlagen (Wärme und Lack), siehe auch www.sfb-ag.ch



Vorteile:

- hoher Wirkungsgrad
- Betriebskostensenkung
- Filtermaterialeinsparung
- geringe Investitionen

- 1 Abluft
- 2 Isolation der Kühlflächen
- 3 Absaugwand
- 4 Filter
- 5 Kühlkreisläufe
- 6 Absaugwand
- 7 Auffangbehälter Rezyklat
- 8 Filter
- 9 spritzfertiger Lack
- 10 Kühlflächen
- 11 Befeuchtung
- 12 Werkstück
- 13 Spritzsystem
- 14 Kühlfläche
- 15 Isolation der Kühlflächen
- 16 Kühlaggregat

Abbildung 28: Wasserlackrecycling nach dem Coolac-Verfahren®

Unter folgenden Bedingungen wurde sortenreines Lackmaterial gewonnen:

- Air-mix-Zerstäubung:
- Materialdruck: 75 bar
 - Zerstäuberdruck: 3 bar
 - Lackdurchsatz: 10 kg/Std.
 - Abstand Düse – Platte: 1300 mm

Tabelle 19: Gemessene Verfahrensparameter beim Coolac-Verfahren®

Oberflächen- temperatur Coolac-Platte (°C)	T _{Luft} (°C)	Rel. Luftfeuchtigkeit (%)	Taupunkt (°C)	FK Kondensat (%)
9,8	21	52	11,2	45

Von derartig gewonnenem Material kann ein Anteil von 10 – 20 % zum Originalmaterial ohne Qualitätsverluste zugemischt werden. Damit steht ein geschlossenes Recycling-Konzept zur Verfügung.

Die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Technologie auf unsere PFINDER-Wasserlack- und Hybridprodukte ist gegeben. Weiterführende Langzeituntersuchungsergebnisse liegen momentan noch nicht vor.

4. Fazit

Im Rahmen des Hybridprojektes ist es gelungen, eine Alternative zu Cr(VI)-haltigen Konversionsbeschichtungen zu entwickeln.

Neben einer generellen Schwermetallfreiheit zeichnen sich die hybriden Beschichtungssysteme durch ihre wässrige Basis mit einem Rest-VOC-Gehalt von maximal 2% aus. Damit können diese in die Wassergefährdungsklasse 1 eingeordnet werden. Durch den Einsatz der no-rinse-Technologie entfällt im Tauchverfahren die Aufbereitung bzw. Entsorgung von Spülbädern, was zu einer zusätzlichen Umweltentlastung beiträgt.

Zur Realisierung der Maßhaltigkeit von Bauteilen konnten Beschichtungen im angestrebten Dünnschichtbereich mit Schichtdicken von kleiner 5 µm erzielt werden. Die Beschichtungen wurden vorrangig für Zink- bzw. verzinkte Substrate und Aluminiumsubstrate entwickelt. Als positiver Nebeneffekt konnten inzwischen auch auf Stahloberflächen gute Korrosionsschutzergebnisse erzielt werden. Die hybriden Beschichtungsmaterialien sind sowohl im Tauch- als auch im Spritzverfahren applizierbar.

Zum Einsatz des Materials sind für den einzelnen Anwendungsfall Prozessoptimierungen notwendig. So werden zur Zeit Versuche zur Erniedrigung der Einbrenntemperatur auf maximal 140°C durchgeführt. Auch muss das Abtropfverhalten nach Tauchapplikation optimiert werden.

Auf Grund der äußerst niedrigen Schichtdicke beeinflusst der Zustand der vorliegenden Substratoberfläche das Ergebnis der Beschichtung entscheidend. Auch hier müssen besonders hinsichtlich Reinigung und Vorbehandlung sowie Rauigkeit und Oberflächenspannung der Bauteile weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

In Zusammenarbeit mit namhaften Anwendern wird die Einsatzfähigkeit der Systeme überprüft. So wird die Eignung als Grundierung vor Pulverbeschichtung mit verschiedenen Pulverlacken und Applikationsparametern, der Korrosionsschutz auf Hartmetall sowie der Verschleiß- und Korrosionsschutz auf Aluminiumbauteilen und Coils geprüft.

Wir möchten uns an dieser Stelle bei allen Beteiligten, die zum erfolgreichen Abschluss des Hybridprojektes beigetragen haben, bedanken. Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, die das Projekt gefördert hat, gilt unser besonderer Dank.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

In der Endphase des Projektes wurden die entwickelten Beschichtungssysteme verschiedenen Firmen aus der Automotive- und Haushaltsgeräte-Branche vorgestellt. Für eine zunehmende Vermarktung sind Präsentationen bei Autozulieferern und weiteren möglichen Anwendern geplant.

Die Ergebnisse sollen außerdem durch folgende Foren und Medien veröffentlicht werden:

- Internet: Dokumentendownload
- Veröffentlichungen in Fachzeitschriften (JOT, MO, Galvanotechnik) werden angestrebt
- Industriearbeitskreise

5. Literaturverzeichnis

- [ADP06] Broschüren und Informationen der Fa. Adphos / 83052 Bruckmühl, www.adphos.de
- [Bos02] Klaus Bosse, Behandlung metallischer und nichtmetallischer Oberflächen mit chemischen und elektrochemischen Verfahren, Umweltbundesamt, BREF-Entwurf 10/2002.
- [Bri88] C.J. Brinker, „Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure“, Journal of Non-Crystalline Solids 100, 31-50, 1988
- [Che01] Chemetall, Betriebsanweisung Gardobond C 722, Frankfurt, 2001
- [Cle06] Chemie-Lexikon „Chrom“, www.chemie.de
- [Fra90] Patent DE3925901C1: „Verfahren zur Herstellung von Diffusionssperrschichten mit geringer Kohlenwasserstoffdurchlässigkeit und damit versehene Behälter“, Fraunhofer-Gesellschaft, 1990
- [FUN03] S. Funk, „Entwicklung eines Anodisierverfahrens mittels Spritz/Sprühtechnik als ökologisch/ökonomisch effiziente Alternative zur Chromatierung von Aluminiumoberflächen“, Zwischenbericht Förderkennz. BWD 21002, März/2003
- [GEO98] U. Georgi, „Funktionalisierte Gelschichten aus Tetraethoxysilan und Alkyltriethoxysilanen“, Dissertation, Freiberg, 1998
- [Hül99] P. Hülser, „Chromitierung, chrom(VI)-freier Passivierungsuntergrund für Deltacoll auf Zink- und Zinklegierungen“, SurTec GmbH, Trebur, 1999
- [Jim05] Dr. A. Jiménez, „Entwicklung Cr(VI)-freier Oberflächen für den Korrosionsschutz“, Coventya GmbH, Gütersloh, 2005
- [JOT01] Tropfenabscheider für Wasserlacke, Journal für Oberflächentechnik, Ausgabe 11/2001.
- [KaRuPi97] W. Kaiser, A. Rudolf, S. Pietsch, „Nasshaftigkeit organischer Beschichtungen“, Farbe&Lacke 103, 7/1997
- [KrNo95] Dr. J. Kresse, A. Nowak, „Alternativen zur Chromatierung von Aluminium und seinen Legierungen“, Vortrag auf der DFO/DGO-Tagung Februar 1995 in Düsseldorf
- [Kro05] J. Kron, „Hybride Sol-Gel-Materialien für Metalloberflächen“
1. Korrosionsschutzsymposium, 20.-22.04.2005
- [Kun01] Egon Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 3, S. 2043-2044 , Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 2001.
- [LU04] Energie-/Stoffstrommanagement und Prozesscontrolling für Galvanik-

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz


- Betriebe, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1. Auflage 2004.
- [Mol07] Thomas Molz, Keine Haftung ohne Vorbehandlung, Gesellschaft Deutscher Chemiker „Die Aktuelle Wochenschau“ Woche 30/2007.
- [Mul01] J. Mulder, „Eine chromfreie Alternative“, mo, Jahrg. 55 (2001) 1
- [Neu06] Christiane Neuhäuser, Die biomimetische Oxidation von Cr(III), Seminarvortrag der Fakultät Chemie der Universität Heidelberg am 16.06.2006
- [NgFüSc02] H.-Q. Nguyen, W. Fürbeth, M. Schütze, „Thermische Aufbringung neuartiger Korrosionsschutzschichten für Leichtmetalle auf der Basis oxidischer Nanopartikel“, Karl-Winnacker-Institut für Dechema e.V., Frankfurt, 2002
- [PIA93] K. Piana, „Gelpermeationschromatographische Untersuchungen zum Hydrolyse- und Kondensationsverhalten von Organoalkoxysilanen“, Dissertation, Würzburg, 1993
- [Pie07] J. Pietschmann, „Alternativen zur Chromatierung“, JOT 11, 2007 S. 42-47
- [PreJa01] P. Preikschat, R. Jansen, „Chromatierungen und Passivierungen auf Zink und Zinklegierungen“, SurTec GmbH, Zwingenberg, Jahrbuch Oberflächentechnik 57, 2001
- [Rau05] Dr. G. Rauscher, „Neue chromfreie Vorbehandlungverfahren für Aluminium, JOT 2/2005
- [Rei03] Dr. Jörg Reiter, Grundlagenuntersuchungen für die Aushärtung von Pulverlacken mit Hilfe von NIR[®]-Strahlung, Department Chemie in der Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Paderborn, Dissertation Oktober 2003
- [Rei07] Reinmuth-Galvanik, Bürgstadt, Februar 2007
- [Sep01] S. Sepeur, „Entwicklung von abriebfesten, wasser- und chemikalienbeständigen Beschichtungsmaterialien auf Basis des Sol-Gel-Prozesses für Polymethylmethacrylat (PMMA) und verfahrenstechnische Anpassung der Systeme an einen Vakuumtiefziehprozess“, Dissertation, Saarbrücken, 2001
- [SoVo03] Birgit Sonntag, Roland Vogel, Cr(VI)freie Passivierungen für die Automobilindustrie, Galvanotechnik 101, 10/2003, S. 2408
- [Sur08] <http://www.surtec.de>, 7. April 2008
- [VOC99] VOC-Richtlinie (1999/13/EG), Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, die bei bestimmten Tätigkeiten und in bestimmten Anlagen bei der Verwendung organischer Lösemittel entstehen, Berufsgenossenschaft Metall Süd (BGMS), März 1999

Dünnschichtiger anorganisch/organischer Oberflächenschutz

- [Vol07] P. Volk, „Chrom(III)haltige Passivierungen als Ersatz für Chrom(VI)-haltige Passivierungen“, SurTec GmbH, Zwingenberg, 2007
- [Wac06] <http://www.wacker.com>, organofunktionelle Silane, 24.April 2006
- [Wag02] Wagner, G., Unendliche Möglichkeiten, Metalloberfläche (MO) Jahrg. 56, 2002
- [Wag07] Dr. G. Wagner, „Nanotechnologischer Korrosionsschutz“, JOT 7, 2007
- [Wie06-1] Dr. U. Wienhold, „Eigenschaftsprofile; Marktpotenziale und Entwicklungsperspektiven von Sol-Gel-Beschichtungen“, Interne Schulung, 2006
- [Wie06-2] Dr. U. Wienhold, „Nano-Technologie, Nanopartikel, Silane, Sol-Gel-Prozess und vieles mehr; eine Einführung“, Interne Schulung, 2006
- [Zwi04] M. Zwinzscher, U. Wienhold, S. Schwarz, „Leicht zu reinigen“, Farbe & Lack 110. Jahrgang, 5 / 2004

6. Anhang

Prüfbericht des Forschungsinstitutes für Pigmente und Lacke e.V. zur Bestimmung der Abreißfestigkeit


	Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V. Allmandring 37, D-70569 Stuttgart Tel.: +49 711 68780-0, Fax: +49 711 68780-79 e-Mail: fpl@fpl.uni-stuttgart.de	
Prüfbericht – Nr.: PH042/08	Abteilung Physik	Seite 1 von 2

Prüfbericht

Auftraggeber:	Pfinder KG Rudolf-Diesel-Str. 14 D-71032 Böblingen
Auftrags-Nr. des Auftraggebers:	Auftrag durch Frau Elke Kranz vom 16.07.2008
Unteraufträge:	Keine
Prüfgegenstand gemäß Vertrag:	Fünf beschichtete Bleche (Dünnschichtlackierungen)
Prüfziel gemäß Vertrag:	Prüfung der Abreißfestigkeit durch Stirnabzug (DIN EN ISO 4624) 7 aufgeklebte Stempel pro Probe
Kennzeichnung der Proben:	Die Proben wurden nach Kundenangaben bezeichnet
Beginn der Prüfung:	21.07.2008
Ende der Prüfung:	30.07.2008
Bezeichnung des Prüflabors:	Physik
Prüfverfahren:	Bestimmung der Abreißfestigkeit Zugprüfmaschine: Zwick Z050 Kraftaufnehmer: 50 kN Wegaufnehmer: Traversenweg Traversengeschwindigkeit: 2 mm/min Probenhalter: Stirnabzug Stempeldurchmesser: 7 mm Klima: 23°C, 50% r.F.

Als Kleber für die Stempel wurde ein Epoxi-2-K-Kleber (UHU-Plus Endfest 300) verwendet. Vor dem Verkleben wurden die Probenoberflächen leicht angeraut.

Die versagende Schicht ist nach Norm DIN EN 24624 gekennzeichnet. Demnach wird mit A der Untergrund und mit B die

	Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V. Allmandring 37, D-70569 Stuttgart Tel.: +49 711 68780-0, Fax: +49 711 68780-79 e-Mail: fpl@fpl.uni-stuttgart.de	
Prüfbericht – Nr.: PH042/08	Abteilung Physik	Seite 2 von 2

Lackschicht bezeichnet. Ein allein stehender Buchstabe bedeutet einen Kohäsionsbruch in der entsprechenden Schicht, während zwei, mit einem Schrägstrich getrennte Buchstaben ein Adhäsionsversagen zwischen den zwei Schichten angibt.

Prüfergebnis:

In Tab. 1 sind die Ergebnisse aller 5 Proben (Mittelwert der Haftfestigkeit aus jeweils 7 Messungen und die Standardabweichung) aufgeführt.

Tab.1

Probe	Haftfestigkeit [MPa]	Standardabw. [MPa]
AP 2090 ohne Belastung	2.45	0.30
AP 2091 ohne Belastung	6.37	0.80
AP 2091 nach 240h SST	4.27	0.29
S-H 15 ohne Belastung	3.17	0.31
S-H 15 nach 240h SST	2.62	0.26

Die Ergebnisse der Abreißversuche im Einzelnen sind im Anhang aufgeführt.

Die Tabellen enthalten jeweils 7 Werte für die Haftfestigkeit, die Anfangs- und Endkraft sowie eine Bezeichnung der Bruchart- und Fläche.

Unter den Ergebnistabellen sind die einzelnen Abreißkurven dargestellt sowie eine Tabelle mit den statistischen Werten aus den jeweils 7 Messungen.

Die Prüfergebnisse beziehen sich nur auf die Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung vom FPL darf der Prüfbericht – auch auszugsweise – nicht veröffentlicht werden.

Stuttgart, den 05.08.2008

i. V.
Dr. R. Nothhelfer-Richter
Abteilungsleiter Physik

i.A.
G. Kunz
Prüfer Abteilung Physik

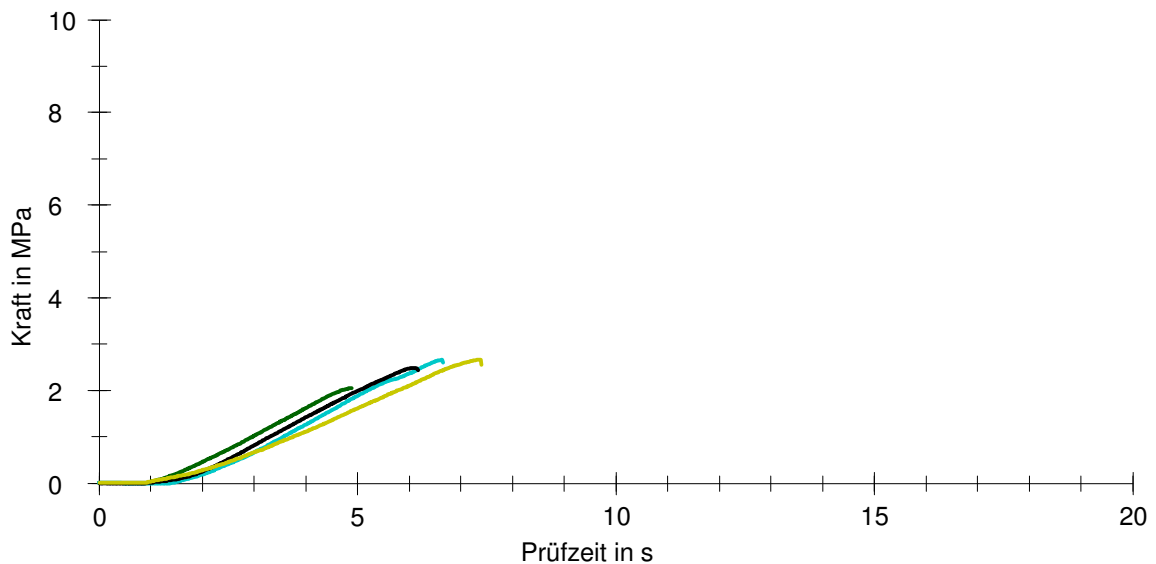
Parametertabelle:

Kunde : Pfinder KG
 Prüfer : kunz
 Prüfnorm :
 Material : Prüfblech AP 2090 ohne Belastung
 Kraftaufnehmer : 50 kN
 Wegaufnehmer : Traversenweg
 Probenhalter : Stirnabzug
 Geschwindigkeit für alle Stufen: 2 mm/min
 Maschinendaten :

Ergebnisse:

Legende	Nr	Haftfestigkeit MPa	F-Pla MPa	F_Max MPa	Bruchfläche
	⊕1	1,95	-0,03	1,92	A/B
	2	2,02	0,03	2,05	A/B
	⊕3	0,99	-0,01	0,98	A/B
	4	2,66	-0,00	2,66	A/B
	5	2,48	0,01	2,48	A/B
	⊕6	1,86	0,00	1,87	A/B
	7	2,63	0,03	2,66	A/B

Seriengrafik:



Statistik:

AP 2090 ohne Belastung n = 4	Haftfestigkeit MPa	F-Pla MPa	F_Max MPa
\bar{x}	2,45	0,02	2,46
s	0,30	0,02	0,29
v	12,12	-	11,76

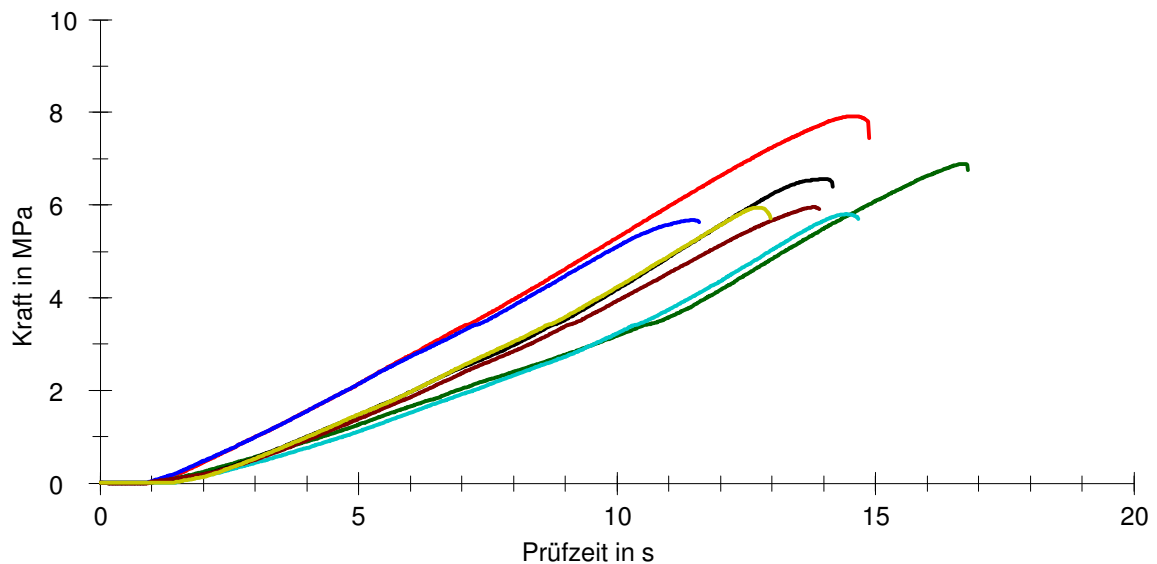
Parametertabelle:

Kunde : Pfinder KG
 Prüfer : kunz
 Prüfnorm :
 Material : Prüfblech AP2091 ohne Belastung
 Kraftaufnehmer : 50 kN
 Wegaufnehmer : Traversenweg
 Probenhalter : Stirnabzug
 Geschwindigkeit für alle Stufen: 2 mm/min
 Maschinendaten :

Ergebnisse:

Legende	Nr	Haftfestigkeit MPa	F-Pla MPa	F_Max MPa	Bruchfläche
█	1	7,90	0,01	7,91	70%B;30%A/B
█	2	6,87	0,02	6,89	60%B;40%A/B
█	3	5,63	0,04	5,67	B
█	4	5,79	0,01	5,80	60%B;40%A/B
█	5	6,54	0,01	6,56	70%B;30%A/B
█	6	5,92	0,02	5,95	60%B;40%A/B
█	7	5,94	0,01	5,94	70%B;30%A/B

Seriengrafik:



Statistik:

AP 2091 ohne Belastung n = 7	Haftfestigkeit MPa	F-Pla MPa	F_Max MPa
\bar{x}	6,37	0,02	6,39
s	0,80	0,01	0,80
v	12,61	58,16	12,54

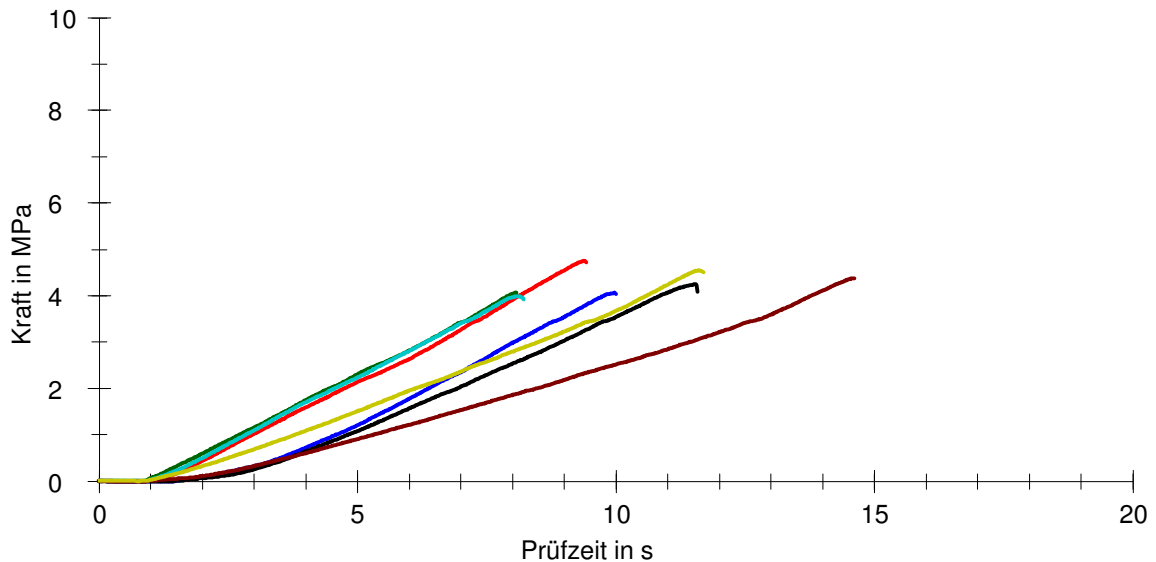
Parametertabelle:

Kunde : Pfinder KG
 Prüfer : kunz
 Prüfnorm :
 Material : Prüfblech AP 2091 nach 240h SST
 Kraftaufnehmer : 50 kN
 Wegaufnehmer : Traversenweg
 Probenhalter : Stirnabzug
 Geschwindigkeit für alle Stufen: 2 mm/min
 Maschinendaten :

Ergebnisse:

Legende	Nr	Haftfestigkeit MPa	F-Pla MPa	F_Max MPa	Bruchfläche
█	1	4,73	0,01	4,75	A/B
█	2	4,00	0,06	4,06	A/B
█	3	4,06	-0,01	4,06	A/B
█	4	3,95	0,03	3,98	A/B
█	5	4,25	-0,01	4,24	A/B
█	6	4,37	0,01	4,37	A/B
█	7	4,52	0,02	4,55	A/B

Seriengrafik:



Statistik:

AP 2091 nach 240h SST n = 7	Haftfestigkeit MPa	F-Pla MPa	F_Max MPa
\bar{x}	4,27	0,02	4,29
s	0,29	0,02	0,28
v	6,79	-	6,65

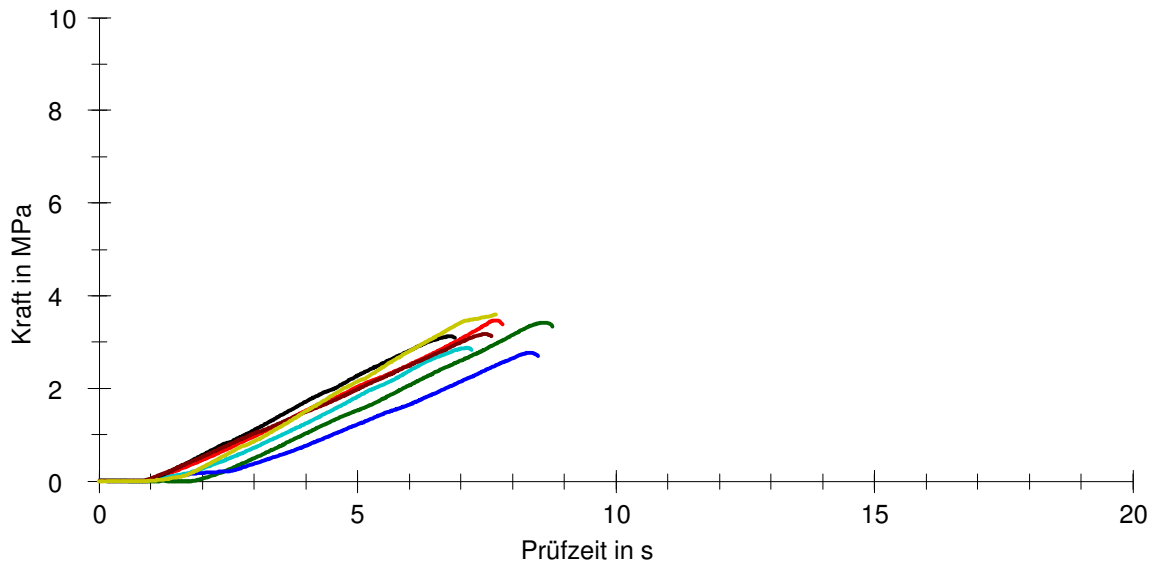
Parametertabelle:

Kunde : Pfinder KG
 Prüfer : kunz
 Prüfnorm :
 Material : Prüfblech S-H 15 ohne Belastung
 Kraftaufnehmer : 50 kN
 Wegaufnehmer : Traversenweg
 Probenhalter : Stirnabzug
 Geschwindigkeit für alle Stufen: 2 mm/min
 Maschinendaten :

Ergebnisse:

Legende	Nr	Hafffestigkeit MPa	F-Pla MPa	F_Max MPa	Bruchfläche
█	1	3,42	0,04	3,46	A/B
█	2	3,41	-0,00	3,41	A/B
█	3	2,75	0,01	2,76	A/B
█	4	2,85	0,02	2,87	A/B
█	5	3,08	0,04	3,12	A/B
█	6	3,11	0,05	3,17	A/B
█	7	3,58	0,01	3,59	A/B

Seriengrafik:



Statistik:

S-H 15 ohne Belastung n = 7	Hafffestigkeit MPa	F-Pla MPa	F_Max MPa
\bar{x}	3,17	0,02	3,20
s	0,31	0,02	0,31
v	9,79	-	9,66

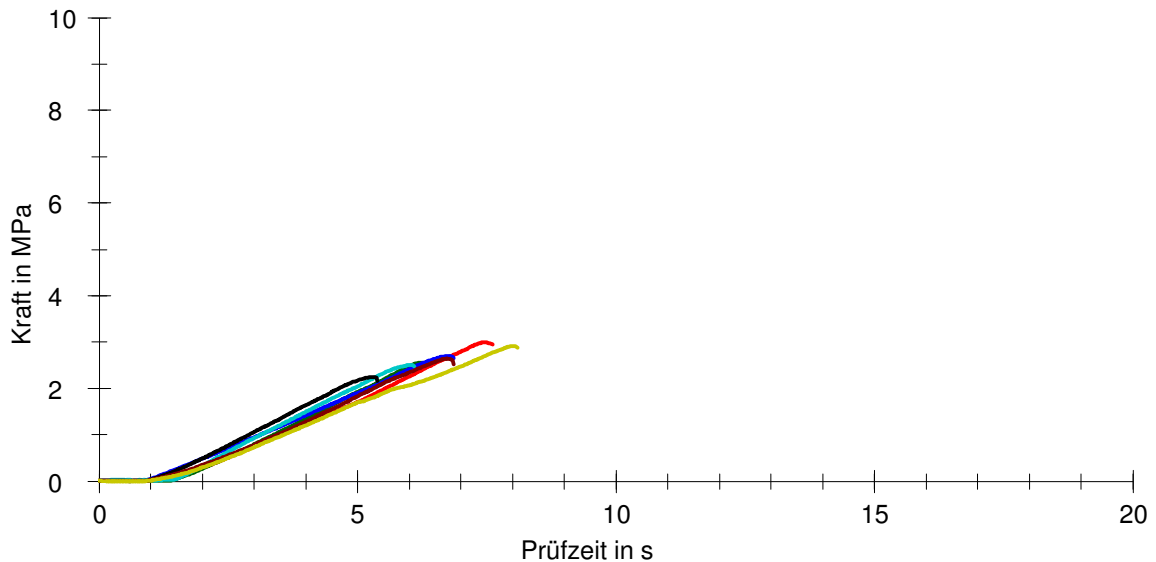
Parametertabelle:

Kunde : Pfinder KG
 Prüfer : kunz
 Prüfnorm :
 Material : Prüfblech S-H 15 nach 240h SST
 Kraftaufnehmer : 50 kN
 Wegaufnehmer : Traversenweg
 Probenhalter : Stirnabzug
 Geschwindigkeit für alle Stufen: 2 mm/min
 Maschinendaten :

Ergebnisse:

Legende	Nr	Hafffestigkeit MPa	F-Pla MPa	F_Max MPa	Bruchfläche
█	1	2,97	0,02	2,99	A/B
█	2	2,54	0,01	2,55	A/B
█	3	2,65	0,04	2,69	A/B
█	4	2,49	0,02	2,51	A/B
█	5	2,21	0,03	2,24	A/B
█	6	2,62	0,02	2,64	A/B
█	7	2,89	0,01	2,91	A/B

Seriengrafik:



Statistik:

S-H 15 nach 240h SST n = 7	Hafffestigkeit MPa	F-Pla MPa	F_Max MPa
\bar{x}	2,62	0,02	2,65
s	0,26	0,01	0,25
v	9,75	57,97	9,56