

Lankwitzer Lackfabrik GmbH (LLF), Osterwieck

Institut für Lacke und Farben Magdeburg gGmbH (iLF), Magdeburg

**Temporäre, pigmentierte, UV-härtende
Korrosionsschutzlacke zur industriellen Anwendung
auf öligen Untergründen**

Abschlussbericht über ein gemeinschaftliches Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 30361/02 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Michael Kraft (LLF) & Dr.-Ing. Susanne Bender (iLF)

Juni 2018

Lankwitzer Lackfabrik GmbH (LLF), Osterwieck

Institut für Lacke und Farben Magdeburg gGmbH (iLF), Magdeburg

**Temporäre, pigmentierte, UV-härtende
Korrosionsschutzlacke zur industriellen Anwendung
auf öligen Untergründen**

Abschlussbericht über ein gemeinschaftliches Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 30361/02 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Michael Kraft (LLF) & Dr.-Ing. Susanne Bender (iLF)

Juni 2018

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	30361/02	Referat	21/2	Fördersumme	270.000 €
----	----------	---------	------	-------------	------------------

Antragstitel **Temporäre, pigmentierte, UV-härtende Korrosionsschutzlacke zur industriellen Anwendung auf öligen Untergründen**

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
3 Jahre	16.03.2015	15.03.2018	

Zwischenberichte: alle 6 Monate Kurzbericht

Bewilligungsempfänger **Lankwitzer Lackfabrik GmbH**
Hoppenstedter Straße 2
38835 Osterwieck

Tel. **+49 30 768887 303**

Fax **+49 30 768887 380**

Projektleitung
Herr Michael Kraft

Bearbeiter
Heike Zilm

Kooperationspartner **Institut für Lacke und Farben Magdeburg gGmbH**
Fichtestraße 29
39112 Magdeburg

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Das Ziel dieses Projektes bestand in der Entwicklung von lösemittelfreien, UV-härtenden Beschichtungen, die auf restverschmutzten Metallbauteilen trotz geringer Schichtdicken (20-50 µm) einen effektiven temporären Korrosionsschutz leisten können. In einem einjährigen Vorgängerprojekt konnten bereits vielversprechende Ansätze für Klarlacke entwickelt werden. Diese sollten nun die Grundlage bilden für Weiterentwicklungen zu lösemittelfreien, schwarz pigmentierten Systemen für industrielle Anwendungen.

Dabei mussten angemessene Reaktivitäts- und Beständigkeitseigenschaften sowie eine hervorragende Substrathaftung auch auf restverschmutzten oder leicht korrodierten Rohren gewährleistet werden.

Weiterhin werden erhöhte Anforderungen an die mechanischen und chemischen Eigenschaften gestellt.

Aufgrund des weltweiten Einsatzes werden die Teile auch mittels Schiff transportiert, so dass ein temporärer Korrosionsschutz von mind. 6 Monaten auch unter seeklimatischen Bedingungen gewährleistet sein muss.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Der erste Schritt umfasste die Entwicklung anwendungsnaher Lackformulierungen.

Dazu waren unter der Nutzung der Klarlackformulierungen des Vorgängerprojektes schwarz pigmentierte, lasierende (nicht deckende) Beschichtungen herzustellen. Zusätzlich sollen diese Formulierungen mit Korrosionsschutzpigmenten und Inhibitoren erweitert werden.

Erste Bewertungskriterien für die Formulierungen, die bei einer Trockenschichtdicke von 30 µm geprüft wurden, waren die mechanischen Eigenschaften (Flexibilität und Haftung) sowie die Korrosionsschutzbeständigkeit im Salzsprühtest und Kondenswassertest.

Im zweiten Schritt sollten die entwickelten Lackformulierungen die Basis für eine Übertragung auf definiert verschmutzte Bleche bzw. Ölbohrrohre bilden.

Dabei wurden die Untergründe gezielt mit 2-3 Schneidemulsionen verunreinigt und die Einflüsse auf Haftung und Korrosionsschutz überprüft.

Als Charakterisierung des Korrosionsschutzes wurden, neben herkömmlichen Korrosionsschutzprüfungen wie 240 h Salzsprühtest, 240 h Kondenswassertest und dem VDA-233-102-Wechseltest, auch elektrochemische Korrosionsschutzprüfungen mittels Impedanzmessung durchgeführt.

Zwecks Übertragung auf die Praxis sollten UV-lackierte Untergründe einer seeklimatischen Freibewitterung auf Helgoland unterzogen werden.

Zum Ende des Projektes waren ausgewählte Lacksysteme unter großtechnischen Bedingungen beim Endkunden zu applizieren, um die Überführung in die Praxis zu gewährleisten.

Ergebnisse und Diskussion

Aus dem Projekt sind aussichtsreiche Formulierungen für lösemittelfreie, farblose und schwarz pigmentierte Formulierungen hervorgegangen, die sowohl gute Haftung auf restverschmutztem Stahluntergrund als auch hohe Flexibilität, hohe Reaktivität und hohe Korrosionsschutzbeständigkeiten in Form von 240 h Salzsprühtest und 3 Zyklen VDA-Wechseltest erfüllen.

Während des Projektes konnten Abhängigkeiten der Haftung von den verwendeten Acrylat-Bindemitteln und Haftharzen festgestellt werden.

Auch Bindemittel, welche anfänglich keinerlei Haftung auf Metallsubstrat aufwiesen, zeigten nach Kombination mit Haftharzen eine ausgezeichnete Haftung.

Dabei zeigte sich auch, dass sich der Einsatz von monofunktionellen Monomeren gegenüber bifunktionellen Monomere positiv auf die Lackhaftung auswirkt.

Die Erprobung neuerer Haftvermittler waren im Hinblick auf Haftung und Korrosionsschutz nicht erfolgreich.

Die in diesem Zusammenhang geprüften Korrosionsinhibitoren zeigten durchweg schlechte Ergebnisse im Hinblick auf die Korrosionsschutzbeständigkeit im Salzsprühtest. Bei einigen Produkten verschlechterte sich zudem die Haftung gravierend.

Der Einsatz von funktionellen Füllstoffen wirkt sich entgegen den Erwartungen nicht positiv aus, da es hier teilweise zum Haftungsverlust bzw. zur Verschlechterung der Haftung kam. Lediglich Talkum hatte positiven Einfluss auf die Lackhaftung, ohne Einfluss auf die Lagerstabilität. Nachteilig war jedoch eine deutliche Viskositätserhöhung und Absetzneigung bei Lagerung und Transport.

Beim Screening der verschiedenen Schwarzpigmente für die Herstellung von schwarzen UV-Lacken zeigte sich, dass Farbruß hinsichtlich Haftung, Korrosionsschutz und Lagerstabilität die besten Eigenschaften aufwies. Generell ist es jedoch notwendig, Fotoinitiatorkombinationen zu verwenden, um eine optimale Durchhärtung der schwarz pigmentierten UV-Lacke zu gewährleisten.

Leider schlägt sich dies wiederum preislich nieder, da speziell die für die Tiefenhärtung notwendigen Initiatoren hochpreisig sind.

Nach der gezielten Verunreinigung der Prüfbleche mit Bohrölemulsion zeigten sich bei der anschließenden Haftungsprüfung mittels Gitterschnitt keinerlei Gesetzmäßigkeiten bzw. Abhängigkeiten von der Art des verwendeten Bindemittels. Lediglich bei der Verwendung der Monomere konnten Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden. Dabei ergaben monofunktionelle Monomere immer eine bessere Haftung als bifunktionelle Monomere.

Die im Rahmen des Scale-Up durchgeführten Versuche bei zwei Endkunden waren hinsichtlich Verarbeitung und Haftung erfolgreich. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse im Labor auf die Produktion des Kunden konnte bestätigt werden. Auf restverschmutzten Rohren wurde eine gute Haftung erzielt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Mit den im Scale-Up erprobten, schwarzen UV-Lacken sind für September 2018 sind weiter gehende Versuche bei einem Großkunden geplant, um die Endanpassung auf einer UV-Rohrlackieranlage durchzuführen. Hierbei soll sowohl Haftung auf „kritischen“ Rohren als auch die Recyclingfähigkeit in der Praxis erprobt werden.

Fazit

Das im Projektantrag gestellte Ziel, der Entwicklung schwarz pigmentierter UV-Lacke, die mit einer Trockenschichtdicke von 30- 50 µm auf restverschmutzten Metallbauteilen sowohl gute Haftung als auch effektiven Korrosionsschutz erfüllen, wurde erreicht.

Aus der Entwicklung resultieren 1-2 aussichtsreiche Formulierungen, mit denen sowohl eine gute Haftung auf restverschmutzten Metallbauteilen wie Rohren als auch gute Korrosionsschutzbeständigkeit in Form von 240 h Kondenswasser- sowie Salzsprühtestbeständigkeit und 3 Runden VDA-233-102-Wechseltest erfüllt werden.

Diese Eigenschaften werden bei hoher Reaktivität, guten chemischen Beständigkeit und hoher Flexibilität erreicht.

Weiteres Potential bietet der Einsatz als „schwarze Ware“ im Autozuliefererbereich und im allgemeinen Industriebereich.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	2
2.1	Allgemeines	2
2.2	Atmosphärische Korrosion von Metallen	3
2.3	Korrosionsschutz durch organische Beschichtungen	3
3	Hauptteil	7
3.1	Vorbereitende Maßnahmen (AP 0)	7
3.2	Lackformulierung (AP 1)	7
3.3	Applikation, UV-Härtung und Ausprüfung (AP 2)	8
3.4	Gezielte Verunreinigung von Blechen (AP3).....	11
3.5	Korrosionsuntersuchungen (AP4).....	14
3.6	Korrosionsprüfungen (AP5)	20
3.7	Freibewitterung auf Helgoland unter maritimen Bedingungen (AP6)	23
3.8	Energievergleichsbilanz (AP7).....	25
3.9	Überführung in die Praxis (AP8)	28
4	Fazit	31
5	Literaturverzeichnis	32

Verzeichnis von Abbildungen

Abbildung 1: Darstellung der Pigmentanordnung in einer organischen Beschichtung nach [4].....	5
Abbildung 2: Schematische Darstellung des synergistischen Effekts bei Kombination von Korrosionsschutzpigment und Korrosionsinhibitor nach [7]	6
Abbildung 3: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit von ausgewählten Formulierungen ohne vorangegangene Verschmutzung mit Schneidemulsion (vor Messung Bleche bis zu 3 Wochen im lackierten Zustand gelagert).....	15
Abbildung 4: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit von ausgewählten Formulierungen ohne vorangegangene Verschmutzung mit Schneidemulsion (Messung 24 h nach Beschichtung)	15
Abbildung 5: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit von ausgewählten Formulierungen mit vorangegangener Verschmutzung mit Schneidemulsion (Messung 24 h nach Beschichtung)	16
Abbildung 6: Beschichtete Rohrabschnitte für Impedanzmessungen.....	17
Abbildung 7: Beschichtete Rohrabschnitte für Impedanzmessungen (Detailaufnahme)	18
Abbildung 8: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit von ausgewählten Formulierungen mit und ohne vorangegangener Verschmutzung mit Schneidemulsion (Messung direkt auf Rohrabschnitt).....	19
Abbildung 9: Freibewitterungsstand auf der Insel Helgoland.....	23
Abbildung 10: Prüfbleche auf Freibewitterungsstand auf der Insel Helgoland.....	24
Abbildung 11: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen an der Grenzschicht Rohr und Lack.....	29
Abbildung 12: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen an der Grenzschicht Rohr und Lack.....	30

Verzeichnis von Tabellen

Tab. 7: Übersicht zu Aufzieh- und Härtingsbedingungen.....	8
Tab. 8: Erste Bewertungskriterien für Modellformulierungen auf Standardprüfblechen.....	8
Tab. 9: Prüfergebnisse der Klarlackformulierungen auf blanken Prüfblechen (Mittelwertangaben aus mind. 3 Einzelmessungen).....	9
Tab. 1: Prüfergebnisse der Klarlackformulierungen auf mit Öl verunreinigten Prüfblechen (Mittelwertangaben aus mind. 3 Einzelmessungen).....	10
Tab. 2: Prüfergebnisse der Serien UV-Rohrlacke auf mit Öl verunreinigten Prüfblechen	11
Tab. 3: Ermittlung der Ölaufgabemenge	12
Tab. 7: Bewertungskriterium zu Korrosionseigenschaften für Modellformulierungen	19
Tab. 4: Korrosionsschutz Prüfergebnisse verschiedener Bindemittelkombinationen	20
Tab. 9: Haftungs- und Korrosionsschutz Prüfergebnisse verschiedener Monomerkombinationen	20
Tab. 10: Haftungs- und Prüfergebnisse verschiedener funktioneller Füllstoffe.....	21
Tab. 11: Zielvorgabe für Freibewitterung	23
Tab. 5: Eigenschaften der zu vergleichenden Lacksysteme.....	24
Tab. 13: Eigenschaften der zu vergleichenden Lacksysteme.....	25
Tab. 6: Ergebnisse der Gitterschnitt-Prüfung an den Rohrabschnitten.....	27

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

keine

1 Zusammenfassung

Zielsetzung:

Das Ziel dieses Projektes bestand in der Entwicklung von lösemittelfreien, schwarz pigmentierten, UV-härtenden Lacksystemen, die auf restverschmutzten Metallbauteilen trotz geringer Schichtdicken einen effektiven, temporären Korrosionsschutz leisten können. In einem vorangegangenen, einjährigen Projekt konnten anhand von Voruntersuchungen erste Modellformulierungen für lösemittelfreie, nicht pigmentierte UV-Korrosionsschutzlacke auf Q-Panel-Stahlprüfblechen entwickelt werden. Auf dieser Grundlage sollten nun die schwarz pigmentierten Beschichtungssysteme entwickelt werden.

Durchgeführte Untersuchungen:

Im Rahmen einer dreijährigen Förderung wurden entsprechend der Zielsetzung umweltfreundliche, lösemittelfreie, UV-härtende Lacksysteme mit guten mechanischen und korrosionstechnischen Eigenschaften entwickelt. So wurde mittels Gitterschnitttest die Haftung der Beschichtung zur Metalloberfläche, mittels Pendelhärte nach König die Härte der Beschichtung, mittels Impact- und Reverse-Impact-Test das Verhalten der Beschichtung bei stoßartiger Belastung geprüft. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde zur Charakterisierung von Korrosionsprozessen an beschichteten Stahlsubstraten in Form von Blechen, aber auch an industrienahen Objekten, wie z.B. Rohren genutzt. Zudem wurden Salzsprühnebeltests und Auslagerungsversuche in Wasser und in 3 %iger NaCl-Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle Prüfungen wurden an metallisch reinen und an mit Öl verschmutzten Oberflächen durchgeführt.

Erzielte Ergebnisse:

Aus dem Projekt sind 1-2 aussichtsreiche Formulierungen für lösemittelfreie, schwarz pigmentierte, UV-härtende Lacksysteme für industrielle Anwendungen hervorgegangen, die trotz dünner Schichtdicke eine gute Korrosionsbeständigkeit, Haftung und Flexibilität aufweisen.

Diese Forschungs- und Entwicklungsarbeiten wurden gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Az: 30361/02).

2 Einleitung

2.1 Allgemeines

Da unlegierte und niedrig legierte Stahlbauteile unter atmosphärischen Bedingungen eine hohe Korrosionsneigung besitzen, ist ein geeigneter Korrosionsschutz notwendig, der darüber hinaus auch gute mechanische Eigenschaften aufweist. Diesen Anforderungen können organische Beschichtungen in besonderem Maße gerecht werden.

Aufgrund aktueller umwelt- und gesundheitspolitischer Erfordernisse (VOC-Verordnung von 2002) ist die Reduzierung von Emissionen an flüchtigen organischen Lösemitteln ein zentrales Anliegen von Lackrohstoffanbietern, Lackherstellern und industriellen Lackanwendern. Die großen Vorteile der konventionellen, lösemittelhaltigen Lacke wie höchste Qualität, universelle Applikationseigenschaften sowie gute Korrosionsbeständigkeit müssen durch die Entwicklung innovativer Lösungen für umweltfreundlichere Produkte und Technologien kompensiert und übertroffen werden. Zusätzlich wird eine spürbare Reduzierung des Energieverbrauchs für die Aushärtung von Farb- und Lackbeschichtungen, die Steigerung von Fertigungseffizienz und Durchsatzgeschwindigkeit sowie die Schonung von Ressourcen und ein weitgehendes Materialrecycling angestrebt. Eine Technologie, die den angestrebten Zielen bereits weit entgegenkommt bzw. sie in einigen Bereichen bereits erfüllt, ist die UV-basierte Härtung von Beschichtungen.

Die UV-Härtungstechnologie zeichnet sich vor allem durch folgende Vorteile aus:

- Einsatz von lösemittelfreien und damit emissionsfreien UV-Lacksystemen
- niedriger Energieverbrauch, da die Werkstücke nicht aufgeheizt und anschließend abgekühlt werden müssen sowie die dadurch bedingte Minimierung der CO₂-Emissionen
- geringer Materialverbrauch durch Reduzierung der Lackschichtdicke > 50 % (40 - 60 µm)
- 100 % Recyclingfähigkeit durch Wiederverwendbarkeit des Overspray-Materials
- schnelle Aushärtung in 0,5 – 20 s, danach kann das Produkt weiter verarbeitet werden
- kein zusätzliches Aufheizen des zu lackierenden Werkstücks durch die UV-Härtung

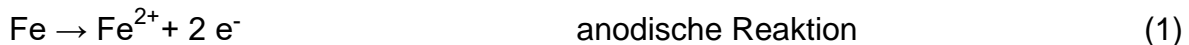
Dies spart Zeit und Energie; andererseits können dadurch auch temperatursensible Substrate, wie z. B. Folien, Kunststoffe, usw. problemlos beschichtet werden. Für die konvektive, thermische Härtung von Lacken ist ein Energieaufwand von 3,0 kWh/m² erforderlich. Bei Anwendung der IR-Trocknung beträgt der Energieaufwand immerhin noch 1,5 kWh/m². Dagegen kann durch Einsatz der aktuell verfügbaren UV-

Härtungstechnologie der Energieaufwand im Vergleich zur konvektiven Trocknung um den Faktor 7 bzw. zur IR-Trocknung um den Faktor 3 auf 0,5 kWh/m² reduziert werden.

2.2 Atmosphärische Korrosion von Metallen

Die Korrosion an unlegierten und niedrig legierten Stählen unter atmosphärischen Bedingungen erfolgt nach dem Sauerstoffkorrosionstyp.

Für die Oxidation des Eisens sind dabei Sauerstoff und Wasser notwendig. Sauerstoff befindet sich ausreichend in der Atmosphäre. Luft kann, abhängig von der Temperatur, bestimmte Mengen an Wasser aufnehmen (relative Luftfeuchtigkeit). Durch Kondensation kommt es zur Ausbildung von Elektrolytfilmen. Somit werden elektrochemische Prozesse ermöglicht. Folgende Teilreaktionen finden statt:



Anschließend bilden sich Rostminerale in Form von Sekundärreaktionen:



Abhängig von verschiedenen Einflüssen, wie z. B. klimatischen Faktoren, bilden sich weitere Rostminerale aus, wobei aber keine fest haftenden Schutzschichten entstehen [1].

2.3 Korrosionsschutz durch organische Beschichtungen

Organische Beschichtungen sind eine effektive und wirtschaftliche Möglichkeit, um un- und niedriglegierte Stähle über einen langen Zeitraum vor Korrosion zu schützen. Als Bestandteile von organischen Beschichtungsstoffen sind neben dem Bindemittel und den Additiven sowie dem Lösemittel (organische Lösemittel oder ggf. Wasser) auch Pigmente, Füllstoffe etc. zu nennen. Im folgenden Textverlauf werden die einzelnen Beschichtungsbestandteile im Hinblick auf ihre korrosionsschützenden Eigenschaften genauer betrachtet.

Das *Bindemittel* bildet das Rückgrat einer organischen Beschichtung. Es sorgt für eine Verbindung zwischen den Pigmentteilchen (Kohäsion) sowie für eine Verbindung mit dem Substrat (Adhäsion), wodurch die Beschichtung gebildet wird. Von großer Bedeutung für die Trocknung und Vernetzung sind die organischen Bestandteile im Bindemittel, die Polymerketten. Weiterhin gibt die Beständigkeit der Bindemittelbestandteile die Grenzen der Anwendung der Beschichtung vor. Zu den derzeit

wichtigsten Bindemitteln für den Korrosionsschutz zählen unter anderem Öl-Kombinationen, Polyurethane, Epoxidharze, Alkydharze und Acrylatharz-Copolymerisate.

Derzeit werden aus der Bindemittelklasse *Oligomere* für die Formulierung von UV-Lacken im Rohrbereich Epoxyacrylate mit hoher Härte eingesetzt, da diese Produkte einen sehr guten Korrosionsschutz aufweisen. Die Produkte sind jedoch hinsichtlich ihrer Lagerstabilität bei höherem, freiem Epoxy-Anteil kritisch und somit die Auswahl eingeschränkt. Deshalb waren auch Versuche mit den Produktklassen der fettsäuremodifizierten Epoxyacrylate, Polyesteracrylate, elastischen Urethanacrylaten oder acrylierten Polyacrylaten (full acrylics) geplant, um sowohl die Haftung und Flexibilität als auch die Elastizität zu verbessern. Dadurch sollten positive Effekte hinsichtlich der Haftung auf restverschmutztem Untergrund und eine Verbesserung des weißen Markierungseffektes erzielt werden. Auch ein Einsatz von Tackifier-Bindemitteln aus dem Bereich der Klebstoffchemie wurde angestrebt, um die Haftung auf restverschmutztem Untergrund zu verbessern.

Reaktivverdünner (i.d.R. sog. Monomere) setzen die Viskosität der Oligomere bzw. der Formulierung insgesamt herab. Im Gegensatz zu einem Lösemittel sollen sie aber nicht in die Atmosphäre entweichen, sondern im Bindemittel mit einvernetzen. *Monofunktionelle Monomere* zeigen die besten Haftungseigenschaften und die höchste Flexibilität. Es sollten Produkte mit hoher Hydrophobie, hoher Glasübergangstemperatur (T_g) der entsprechenden Homopolymeren und starker Viskositätsniedrigung hinsichtlich des Einflusses auf den Korrosionsschutz verglichen werden. Es wurde davon ausgegangen, dass die besten Ergebnisse durch Produkte mit hoher Hydrophobie erzielt werden. Bifunktionelle Monomere sind bezüglich der chemischen Beständigkeit deutlich besser als die monofunktionellen, was sich teilweise auch in der Korrosionsbeständigkeit zeigt. Höhere Anteile an bifunktionellen Monomeren sind jedoch nicht möglich, da diese haftungsverschlechternd wirken. Auch hier sollten Produkte mit hoher Hydrophobie, hoher T_g und hohem Verdünnungsverhalten verglichen werden.

Als *Pigmente* werden feste unlösliche Substanzen bezeichnet, die als Farbmittel oder aufgrund ihrer korrosionshemmenden Eigenschaften zur Anwendung kommen. Sie können sowohl organisch als auch anorganisch sein. Den Korrosionsschutzpigmenten kommt dabei die größte Bedeutung zu. Dabei werden aktive Pigmente und Barrierepigmente (inaktiv) unterschieden. Die Wirkung aktiver Pigmente beruht auf der Inhibierung von Korrosionsvorgängen durch chemische (Eliminierung korrosionsaktiver Ionen) und elektrochemische (Inhibierung der anodischen bzw. kathodischen Reaktion) Vorgänge, während Barrierepigmente auf physikalischem Weg den Transport von Sauerstoff und Wasserstoff zur Substratoberfläche blockieren. Die Abbildung 1 gibt einen Überblick über die optimale Verteilung der verschiedenen Korrosionsschutzpigmente innerhalb der Beschichtung.

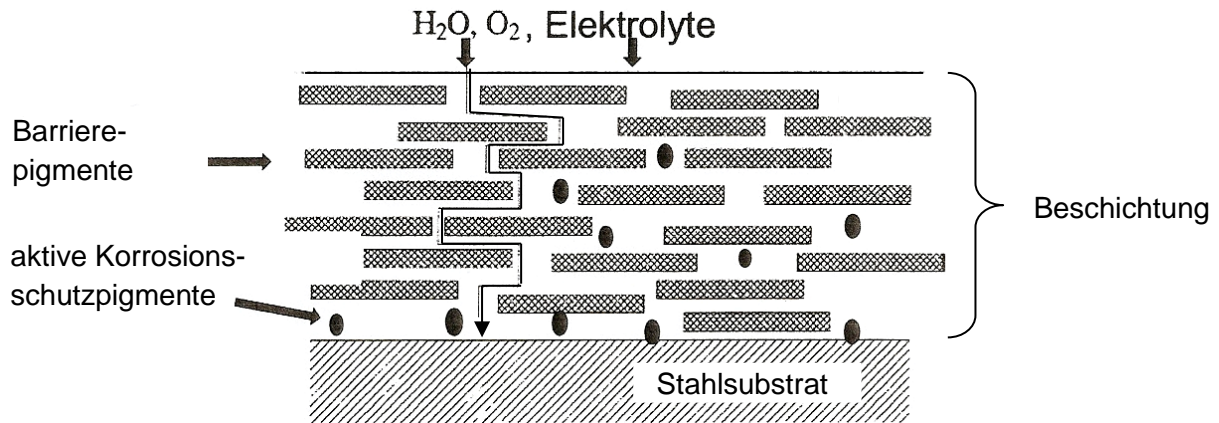


Abbildung 1: Darstellung der Pigmentanordnung in einer organischen Beschichtung nach [4]

Zu den klassischen Korrosionsschutzpigmenten zählen Bleimennige, Zinkchromate, Strontiumchromate sowie modifizierte Ortho- und Polyphosphatpigmente (z.B. Zinkphosphate). Zinkchromate waren aufgrund ihres breiten Anwendungsbereiches und ihrer sehr guten Korrosionsschutzeigenschaften lange Zeit die am meisten verwendeten Korrosionsschutzpigmente. Gegenwärtig werden jedoch fast nur Phosphatpigmente eingesetzt, da blei- und chromhaltige Lackbestandteile aus Toxizitätsgründen weitgehend verbannt worden sind.

Neben den üblichen Aktivpigmenten gibt es auch sogenannte Ionenaustauscher. Sie beinhalten eine bestimmte chemische Verbindung oder Kationen mit einem großen Oberflächenbereich, z.B. Calciumionen, die Chloridionen adsorbieren sollen. Eine elektrochemische Wirksamkeit zeigen sie dagegen nicht.

Füllstoffe sind unlösliche Substanzen, die zum Zweck einer Volumenvergrößerung oder einer Verbesserung der technischen Eigenschaften (Barrierebildung) beigemischt werden. Zu den wichtigsten Füllstoffen gehören Calcit, Kaolin und Talkum. Die Art der Anwendung entscheidet darüber, ob eine Substanz zu den Pigmenten oder zu den Füllstoffen gezählt wird [6, 8].

Das *Lösemittel* ist eine Flüssigkeit oder ein Flüssigkeitsgemisch, welches Bindemittel ohne chemische Umsetzung lösen kann [6, 8].

Additive sind wichtige Bestandteile in der Beschichtung. Sie werden nur in kleinen Mengen von 0,1% bis zu wenigen Prozenten zugegeben, um bestimmte Eigenschaften zu erzielen, die mit den anderen Lackbestandteilen nicht erreicht werden können. In [6] wird darauf hingewiesen, dass eine ungenaue Dosierung an Hilfsstoffen zu nachteiligen Auswirkungen auf die Beschichtung führen kann. Zu den Additiven zählen u.a. Verdicker, die für die richtige Viskosität sorgen, Verlaufsmittel und Oberflächenadditive für eine optimale Untergrundbenetzung, sowie Fotoinitiatoren, die bei einer UV-Härtung positiv wirken [3, 6]. Auch die *Inhibitoren* werden den Additiven zugeordnet. Sie tragen zum Korrosionsschutz bei. Dabei handelt es sich in den

meisten Fällen um organische Verbindungen mit korrosionsinhibierender Wirkung. Vor allem in Kombination mit Phosphatpigmenten kommen organische Inhibitoren zur Anwendung, da sie die verzögert einsetzende Wirkung der Phosphatpigmente kompensieren (synergistischer Effekt, s. Abbildung 2) [3], [7].

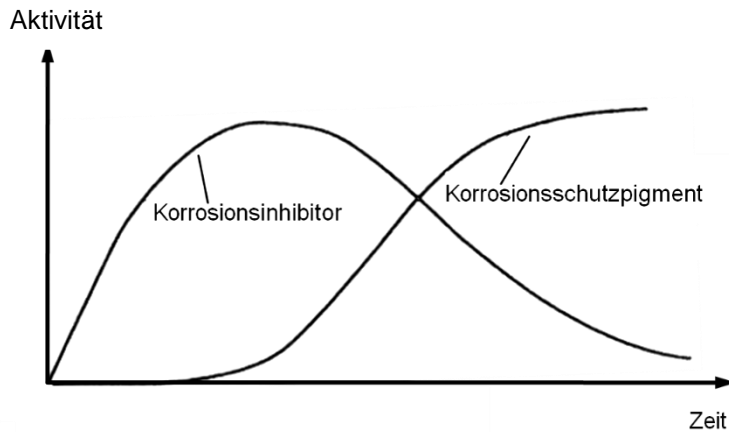


Abbildung 2: Schematische Darstellung des synergistischen Effekts bei Kombination von Korrosionsschutzpigment und Korrosionsinhibitor nach [7]

Dennoch weist Liu [9] darauf hin, dass der Mechanismus des Korrosionsschutzes durch organische Beschichtungen aufgrund des komplexen Aufbaus einer Beschichtung noch viele ungelöste Fragen aufwirft.

3 Hauptteil

Der Hauptteil enthält die Beschreibung der einzelnen Formulierungsmaßnahmen und Untersuchungen entsprechend den im Projektantrag festgelegten Arbeitspaketen (AP).

3.1 Vorbereitende Maßnahmen (AP 0)

In der Phase der vorbereitenden Maßnahmen wurde durch die Projektpartner die Vorauswahl von Lackrohstoffen, v.a. farbgebende Pigmente (schwarz, nicht deckend), neue Korrosionsschutzpigmente und Inhibitoren, Füllstoffe sowie Probebleche, Öle zur Verunreinigung als auch ölige und rostige Rohrabschnitte konkretisiert. So wurden als Probebleche die Normprüfbleche von Q-Panel R36 QD bzw. Gardobond OC gewählt.

3.2 Lackformulierung (AP 1)

Dieses Arbeitspaket umfasste die Entwicklung von anwendungsnahen Lackformulierungen auf der Basis von kommerziell verfügbaren Lackrohstoffen. Dazu waren zunächst Klarlacke und Klarlacke mit Korrosionsschutzpigment und Inhibitor herzustellen.

Da die UV-Lacke für diesen Anwendungsbereich mit hohen Bandgeschwindigkeiten von bis zu 150 m/min verarbeitet werden, besteht sehr wenig Zeit zwischen Applikation und Härtung, um ein glattes Verlaufen des Lackes auf der Oberfläche zu erzielen. Dem steuert man durch das Erwärmen des Lackmaterials mittels Durchlauferhitzer oder Thermoschläuche auf bis zu 60 °C entgegen. Dabei wird die Viskosität so stark reduziert, dass ein guter Verlauf erzielt werden kann. In der Praxis ist bei der Formulierung des UV-Rohrlackes eine Viskosität vor Erwärmung von max. 600 mPas zu erzielen, da höhere Viskositäten zu einem schlechten Verlauf auf den Stahlrohroberflächen führen, was wiederum Korrosionsbildung aufgrund "Berg- und Talbildung" fördert.

Die angestrebten Viskositäten können durch den Einsatz von niedrigviskosen Oligomeren und/oder durch einen höheren Reaktivverdünneranteil erzielt werden. Bei hohem Anteil an Oligomer bestimmt dieser die Primäreigenschaften der Formulierung, während bei einem hohen Reaktivverdünneranteil diese die Endeigenschaften maßgeblich mitbestimmen

Aufgrund der hohen Durchlaufgeschwindigkeiten ist bei den in Frage kommenden UV-Lacken eine hohe Reaktivität notwendig. In der Praxis bedeutet dies, dass die formulierten UV-Rohrlacke bei einer Dosis von 120 – 350 mJ/cm² aushärten müssen.

Danach müssen die Rohlacke mechanisch fest sein, da sie im Anschluss gebündelt, gelagert oder transportiert werden.

Die oben genannten Voraussetzungen werden mit den Formulierungen UE 01-0068, ZT UE-0686, ZT UE-0689, ZT UE-0692 und ZN UE-2314/0 erfüllt.

Es wurden zunächst Klarlack-Rezepturen auf Standardprüfblechen formuliert. Sie stellten die Grundlage für die später zu formulierenden, komplexeren Lacksysteme dar.

3.3 Applikation, UV-Härtung und Ausprüfung (AP 2)

Die Lackapplikation erfolgte zunächst unter Laborbedingungen auf definierten Prüfblechen Q-Panel R-36. Aufgrund der schlecht reproduzierbaren Prüfergebnisse wurde der Lieferant der Prüfbleche gewechselt. Für alle weiteren Untersuchungen wurden Gardobond OC Bleche als definiertes Untergrundmaterial verwendet. Die Modellformulierungen wurden mittels thermischen Spritzen auf die Stahlprüfbleche appliziert, siehe Tab. 7.

Tab. 7: Übersicht zu Aufzieh- und Härtingsbedingungen

	Spritzapplikation
Aufziehbedingungen	per Roboter T=50 °C, p=3,5 bar, 1,2 mm Düse
Trockenschichtdicke	30 - 50 µm
UV-Härtung	Anlage: Fusion, 120 mJ/cm ² , H-Strahler, v = 16,5 m/min

Es wurden zunächst Klarlack-Rezepturen für die ausschließliche UV-Härtung auf Standardprüfblechen formuliert mit dem Ziel, die Eignung der Bindemittelbestandteile zu differenzieren. Dies stellte die Grundlage für komplexere Lacksysteme dar. Es war deshalb unverzichtbar, zunächst Klarlacksysteme hinsichtlich ihrer Haftung auf Metall, ihrer Flexibilität und damit ihrer Eignung als Grundlage für spätere, pigmentierte Systeme zu untersuchen. Eine Auswahl von Knockout-Kriterien bzw. Zielvorgaben ist in Tab. 8 gegeben.

Tab. 8: Erste Bewertungskriterien für Modellformulierungen auf Standardprüfblechen

Prüfung	Zielvorgabe	Zielvorgabe
	ohne Verschmutzung	mit Verschmutzung
Messung der Schichtdicke nach DIN EN ISO 2808	TSD: ca. 30 - 40 µm	

Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409	Gt 0 – 1	Gt ≤ 2
Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522	keine Vorgabe [sec]	
Ericksen-Tiefung nach DIN EN ISO 1520	mind. 4 mm	
Kugelschlagprüfung, Impact und Reverse Impact	Fallhöhe: 70 cm, Fallgewicht: 1 kg keine Beschädigung der Beschichtung	

Die o.g. Prüfungen erfolgten ca. 24 h nach der Aushärtung. Systeme, die bereits dieses Entwicklungsstadium nicht überstanden (unzureichende Substrathaftung, zu hohe Sprödigkeit etc.), waren für komplexere, pigmentierte Systeme und für Korrosionsschutzanwendungen ungeeignet und sollten deshalb bereits hier ausgeschlossen werden. In Tab.9 sind die Ergebnisse der verschiedenen mechanischen Prüfungen dargestellt. Bei diesen Prüfungen wurden als Untergrundmaterial blanke Prüfbleche verwendet.

Tab. 9: Prüfergebnisse der Klarlackformulierungen auf blanken Prüfblechen (Mittelwertangaben aus mind. 3 Einzelmessungen)

Versuch	TSD	Gitterschnitt	PH	E-Tiefung	Impact	Reverse- Impact
	[µm]	vor/nach Klebeband- abriss	[sec]	[mm]	Fallhöhe: 70 cm	
					Fallgewicht: 1 kg	
UE 01-0068	29 - 41	0/0	93	6	kein Schaden	kein Schaden
ZT UE 0665/3	29 - 38	0/1	84	8	kein Schaden	kein Schaden
ZT UE 0689/4	30 - 39	1/2	96	8	kein Schaden	kein Schaden
ZT UE 0690/1	30 - 40	0/2	63	9	kein Schaden	kein Schaden
ZT UE 0692/1	32 - 41	1/2	28	8	kein Schaden	kein Schaden

Die Restmengen der Formulierungen wurden im Labor dunkel gelagert und alle zwei bis vier Wochen auf Vergelungseffekte geprüft. Weiterhin wurde die Lagerstabilität der entwickelten Lacke entsprechend ihrem weltweiten Einsatz geprüft. Die Forderung

war, dass sie bei einer Simulation von 60 °C über 8 Wochen stabil bleiben mussten. Dies konnte bei den Formulierungen erreicht werden.

Die Bestimmung der mechanischen Kennwerte erfolgte zudem auch an mit Öl verschmutzten Blechen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tab. 10 aufgelistet. Es ist zu ersehen, dass die Flexibilitätseigenschaften sowie die Härte bei allen Systemen vergleichbar geblieben sind. Eine Verschlechterung der Haftung war allerdings auch bei allen Systemen festzustellen. Da die Zielvorgabe für die Haftungsprüfung bei verschmutzten Blechen $G_t \leq 2$ ist, konnten bis auf ZT UE 0692/1 weitere Formulierungsarbeiten an allen Versuchen durchgeführt werden.

-

Tab. 10: Prüfergebnisse der Klarlackformulierungen auf mit Öl verunreinigten Prüfblechen (Mittelwertangaben aus mind. 3 Einzelmessungen)

Versuch	TSD	Gitter-schnitt	PH	E-Tiefung	Impact	Reverse-Impact
	[μm]	vor/nach Klebeband-abriss	[sec]	[mm]	Fallhöhe: 70 cm	
					Fallgewicht: 1 kg	
UE 01-0068	29 - 44	1/2	101	7	kein Schaden	kein Schaden
ZT UE 0665/3	26 - 44	0/2	65	6	kein Schaden	kein Schaden
ZT UE 0689/4	28 - 39	0/2	95	7	kein Schaden	kein Schaden
ZT UE 0690/1	26 - 42	0/1	87	8	kein Schaden	kein Schaden
ZT UE 0692/1	26 - 40	1/3	25	7	kein Schaden	kein Schaden

3.4 Gezielte Verunreinigung von Blechen (AP3)

Die Lankwitzer Lackfabrik GmbH hat gute Kontakte zu Rohrherstellern für industrielle Anwendungen. In Absprache mit den Rohrherstellern war es möglich, gemeinsam eine repräsentative Schneidemulsion auszuwählen.

Es erfolgte eine Auswahl dieser Schneidemulsion hinsichtlich ihrer Haftung, in Abhängigkeit zur Auftragsmenge, nach dem Überlackieren mit Standard UV-Rohrlacksystemen, siehe Tab. 11.

Zudem wurde überprüft, mit welchen Schneidemulsionen eine vollständige Benetzung des Prüfsubstrates erzielt wurde. Dies war notwendig, um eine punktuelle Aufkonzentration der Schneidemulsion auf dem Prüfblech zu vermeiden, die sich in Form von gravierenden Haftungsunterschieden äußerte.

Da die Schneidemulsionen noch einen beträchtlichen Anteil an Wasser enthalten, musste noch sichergestellt werden, dass, vor dem Überlackieren mit UV-Rohrlack, das Wasser vollständig aus dem Film entfernt ist.

Dies war für die Prüfung sehr wichtig, da ein Wasserfilm auf der Oberfläche zur Enthftung des Lackfilmes führt. In der Praxis wird bei allen gängigen Lacksystemen aus diesen Gründen auf Taupunktunterschreitung geachtet. Als repräsentative Schneidemulsion wurde das Schneidöl Besol 79, der Firma Brugarolas S.A gewählt.

Tab. 11: Prüfergebnisse der Serien UV-Rohrlacke auf mit Öl verunreinigten Prüfblechen

Versuch	TSD	Gitterschnitt	PH	E-Tiefung
	[μm]	vor/nach Klebeband-abriss	[sec]	[mm]
UE 01-0068	29 - 44	1/4	101	7
UE 01-0072	28 - 42	1/3	65	6
UE 01-0061	25 - 38	1/4	95	7
UE 01-0067	27 - 39	1/3	87	8
UE 01-0003	26 - 40	1/4	25	7

Um ein Maß für die Ölauflagemenge [mg/m²] zu erhalten, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

Aufgrund der hohen Viskosität wurde die Schneidemulsion im Verhältnis 1:2 mit Wasser verdünnt. Diese wurde dann durch Applikation mit dem Raket (Fa. Zenthner, NSD: 6 µm) auf die Normprüfbleche appliziert. Um ein Maß für die Ölauflage [mg/m²] zu erhalten, wurden zunächst Normprüfbleche im Ausgangszustand gewogen und im Anschluss nach der definierten Verschmutzung mit der Schneidemulsion erneut gewogen. Damit kann über die Differenzwägung ein Maß für die Ölauflage berechnet werden. Für die Versuche wurden Gardond QD Bleche genutzt. Die Bleche hatten eine Fläche von 112,5 cm², beschmutzt wurde eine Fläche von 81 cm². Somit ergibt sich eine Ölauflagemenge von ca. 1,2 g/m².

Tab. 12: Ermittlung der Ölauflagemenge

Probe	Leergewicht	Leergewicht + Öl-Wasserfilm	Öl-Wasserfilm	Öl-Wasserfilm
	[g]	[g]	[g]	[mg]
Blech 1	48,3171	48,3273	0,0102	10,2
Blech 2	48,5218	48,5298	0,0080	8,0
Blech 3	48,2864	48,2965	0,0101	10,1
Blech 4	48,3017	48,3094	0,0077	7,7
Blech 5	48,3213	48,3270	0,0057	5,7
Blech 6	48,3515	48,3589	0,0074	7,4
Blech 7	48,0619	48,0705	0,0086	8,6
Blech 8	48,2040	48,2100	0,0060	6,0
Blech 9	48,8260	48,8409	0,0117	11,7
Blech 10	48,0789	48,0913	0,0149	14,9
Blech 11	48,0984	48,1068	0,0124	12,4
Blech 12	48,1488	48,1658	0,0084	8,4
Blech 13	48,0698	48,0791	0,0170	17,0
Blech 14	48,9550	48,9639	0,0093	9,3
Blech 15	48,3017	48,3094	0,0089	8,9
Mittelwert:	48,323	48,332	0,0098	9,8
StabwN:	0,3	0,3	0,0030	3,0

Weiterhin war geplant, für aussichtsreiche Lacksysteme, die auf den definiert verunreinigten Substraten gut haften und eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen, die maximale Ölaufgabe zu bestimmen. Dies erfolgt durch Erzeugung von höheren Verunreinigungsstufen und anschließendem Beschichten und Ausprüfen. Da die Ergebnisse der elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen (AP4) und der Korrosionsprüfungen (AP5) bereits an der Zielvorgabe lagen bzw. diese überschritten wurde, wurde auf die Bestimmung der maximalen Ölaufgabe verzichtet.

3.5 Korrosionsuntersuchungen (AP4)

Zur Charakterisierung des Korrosionsverhaltens wurden elektrochemische Impedanzmessungen an ausgehärteten Filmoberflächen (von pigmentierten Formulierungen) ohne und mit vorangegangener Verschmutzung durchgeführt. Diese sollten erste Abschätzungen zum Korrosionswiderstand der Beschichtung erlauben. In Abhängigkeit von der Immersionsdauer in einem wässrigen Elektrolyten sollen diese Messungen Aussagen zur Beurteilung des Ausmaßes der Wasseraufnahme/ Wasserquellung und des Einflusses auf den Filmwiderstand und die Schichtkapazität liefern. Folgende Versuchsbedingungen wurden gewählt:

- Impedanz-Messsystem: IM6 der Firma Zahner Messtechnik GmbH
- Amplitude d. sinusförmigen Wechselspannung: 10 mV
- Elektrolyt: 0,05 M NaCl
- Immersionsdauer: 0, 2, 5, 8, 10, 30, 60 und 120 min
- Frequenzbereich: 100 mHz bis 100 KHz

In Abhängigkeit von der Immersionsdauer des wässrigen Elektrolyten wurde von den Systemen UE 01-0068/0, ZT UE-0689/4, ZT UE-0686/2, ZT UE-0692/0, ZT UE-0692/2 und ZN UE-2314/0 der Schichtwiderstand zur Beurteilung des Ausmaßes der Wasseraufnahme/ -quellung herangezogen. Diese Bleche wurden bei der Lankwitzer Lackfabrik GmbH lackiert, verschickt und am iLF ca. 3 Wochen im Raumklima vor der Impedanzmessung gelagert.

Abb. 3 stellt die an nicht verschmutzten, beschichteten und 3 Wochen gelagerten Blechen erhaltenen Ergebnisse grafisch dar. Es wird ersichtlich, dass das System UE 01-0068/0 in den ersten 5 Minuten des Messzeitraums den höchsten Schichtwiderstand besitzt. Bei allen Systemen sinkt der Schichtwiderstand in den ersten 10 - 30 Min. um bis zu 2 Zehnerpotenzen. Nach einer Immersionsdauer von 30 - 60 Min. steigt bei allen Systemen der Schichtwiderstand aufgrund von ersten Korrosionsprodukten auf der Messfläche wieder an.

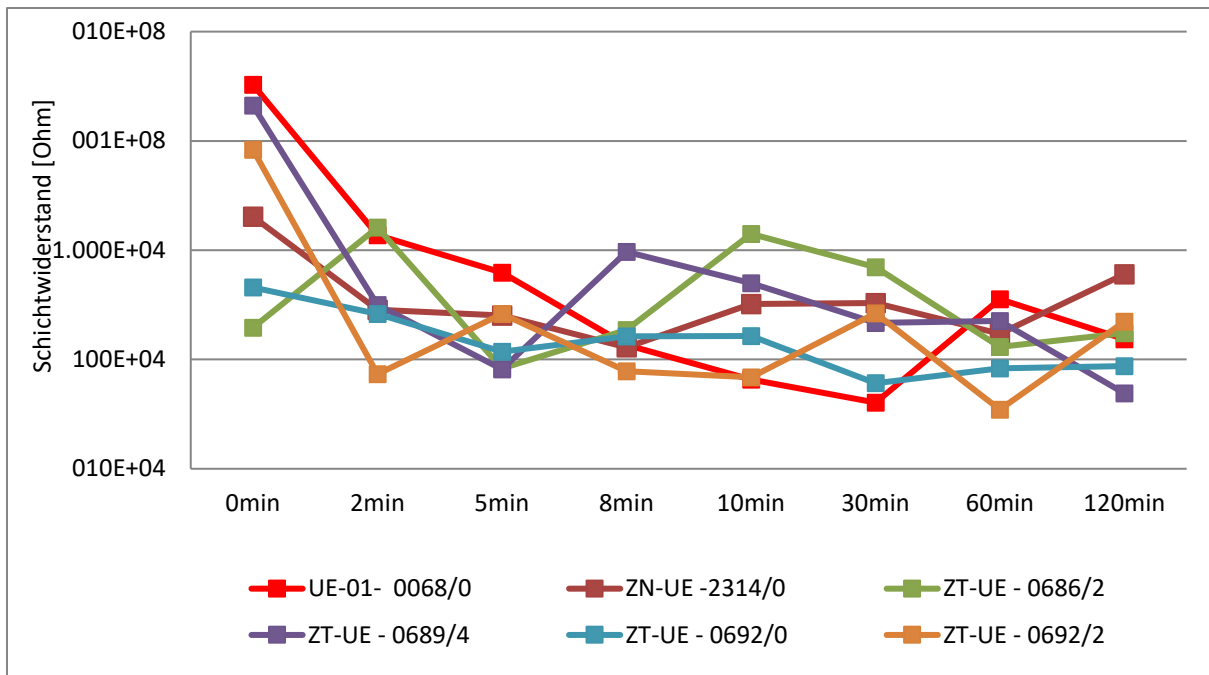


Abbildung 3: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit von ausgewählten Formulierungen ohne vorangegangene Verschmutzung mit Schneidemulsion (vor Messung Bleche bis zu 3 Wochen im lackierten Zustand gelagert)

Abb. 4 zeigt entsprechende Ergebnisse von nicht verschmutzten, beschichteten Proben, bei denen auf die dreiwöchige Lagerung verzichtet worden war.

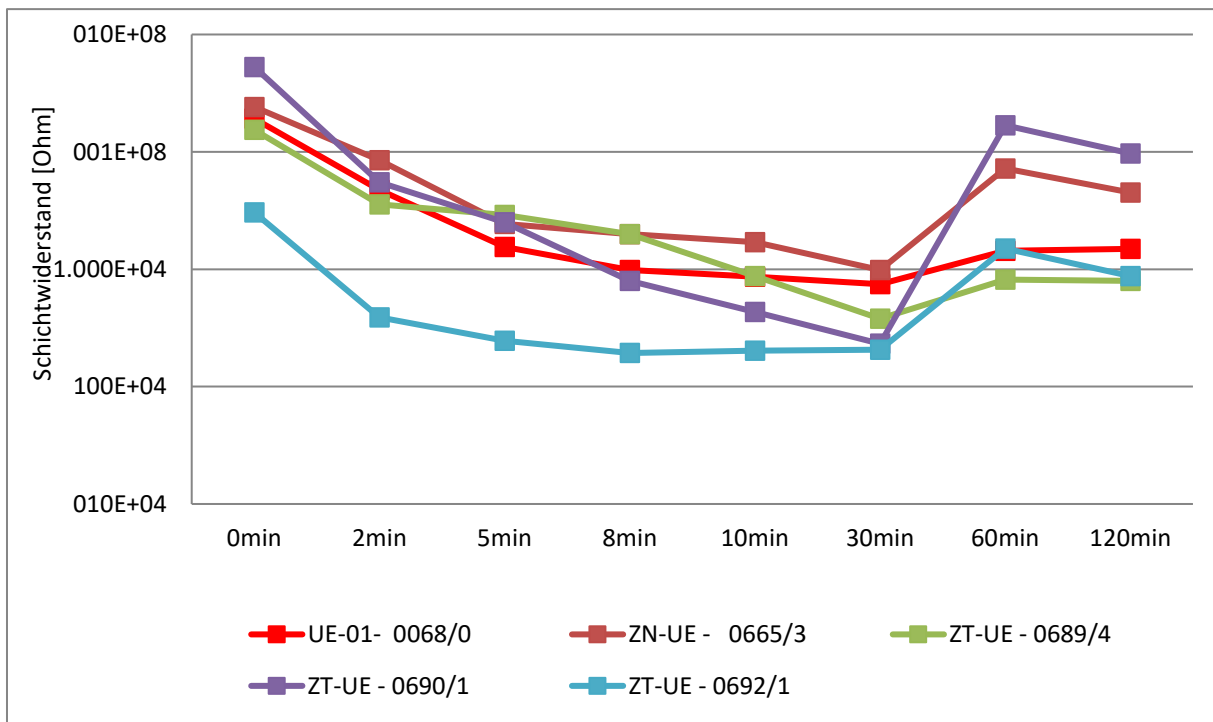


Abbildung 4: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit von ausgewählten Formulierungen ohne vorangegangene Verschmutzung mit Schneidemulsion (Messung 24 h nach Beschichtung)

Es wird ersichtlich, dass die Systeme UE 01-0068/0, ZT UE-0690/1, ZT UE-0665/3 und ZN UE-689/4 über den gesamten Messzeitraum den höchsten Schichtwiderstand besitzen. Bei allen Systemen sinkt der Schichtwiderstand in den ersten 30 Min. um bis zu 2 Zehnerpotenzen. Das System ZT UE-0692/1, welches bereits bei den mechanischen Kennwerten (Gt-Prüfung) die Zielvorlage nicht erfüllt hat, besitzt auch bei den Impedanzmessungen den geringsten Schichtwiderstand über den gesamten Messzeitraum. Nach einer Immersionsdauer von 30 Min. steigt bei allen Systemen der Schichtwiderstand aufgrund von Korrosionsprodukten auf der Messfläche wieder an.

In der nachfolgenden

Abbildung 5 sind die Schichtwiderstände in Abhängigkeit von der Zeit für die Formulierungen auf zuvor verschmutzten Blechen dargestellt. Es wird deutlich, dass durch die Verschmutzung mit Schneidemulsion die Schichtwiderstände der Beschichtungen nicht signifikant verändert sind. Die Streubreite nimmt zu, aber es wird keine Verschlechterung im Schichtwiderstand ersichtlich. Bei allen Formulierungen ist weiterhin eine starke Wasseraufnahme der Beschichtung in den ersten 30 Min. Immersionszeit zu beobachten.

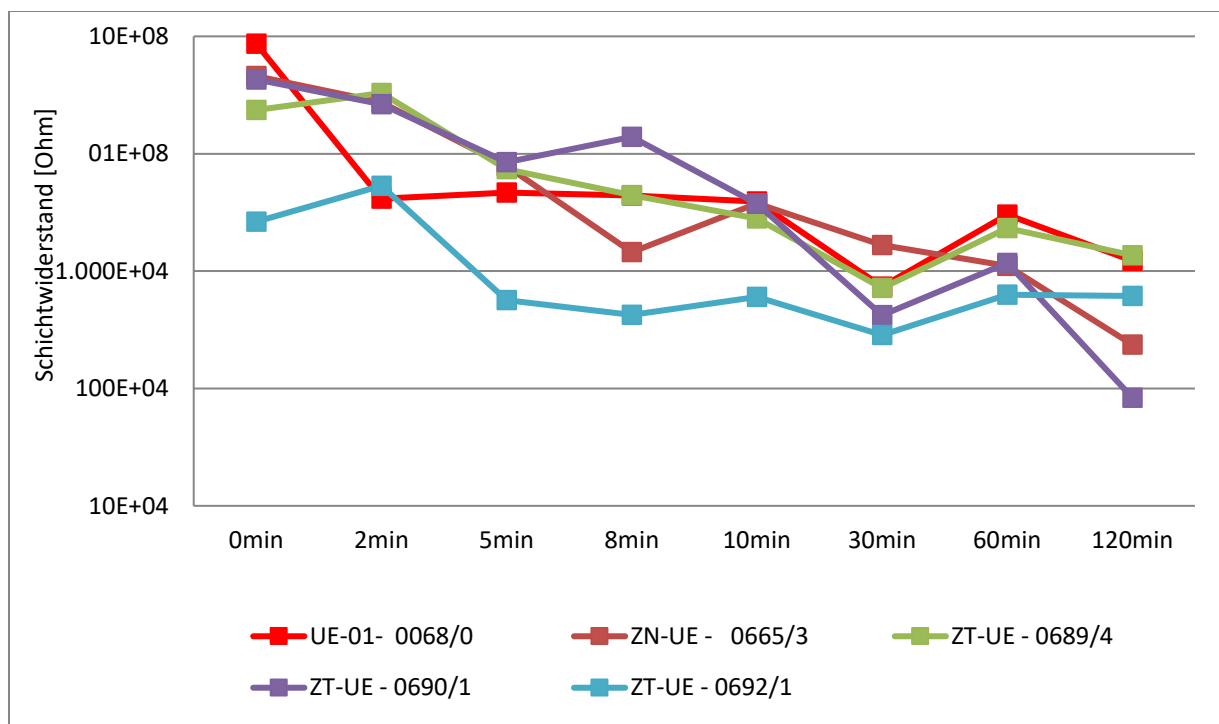


Abbildung 5: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit von ausgewählten Formulierungen mit vorangegangener Verschmutzung mit Schneidemulsion (Messung 24 h nach Beschichtung)

Ausgehend von den Ergebnissen der Impedanzmessungen auf Normprüfblechen wurden die Formulierungen weiter modifiziert und auf Rohrabschnitten großtechnisch appliziert. Dadurch erfolgten die Impedanzmessungen direkt auf den Rohrabschnitten, siehe Abbildung 6 und Abbildung 7. Dazu wurden Aufsatzmesszellen aus Kunststoffrohren (PVC-U) auf den Rohrabschnitt fixiert. Dies erfolgte mit der Silikon-Dichtungsmasse Dow Corning® 791, welche ideal für Dehnungs-, Anschluss- und andere Bewegungsfugen geeignet ist und Dehn- bzw. Stauchbewegungen bis $\pm 50\%$ der ursprünglichen Fugenbreite ausgleicht. Somit konnten die Spalten aufgrund der Radien der Rohre gut abgedichtet werden. Auch wurden keine Spaltkorrosionserscheinungen nach den Untersuchungen beobachtet.

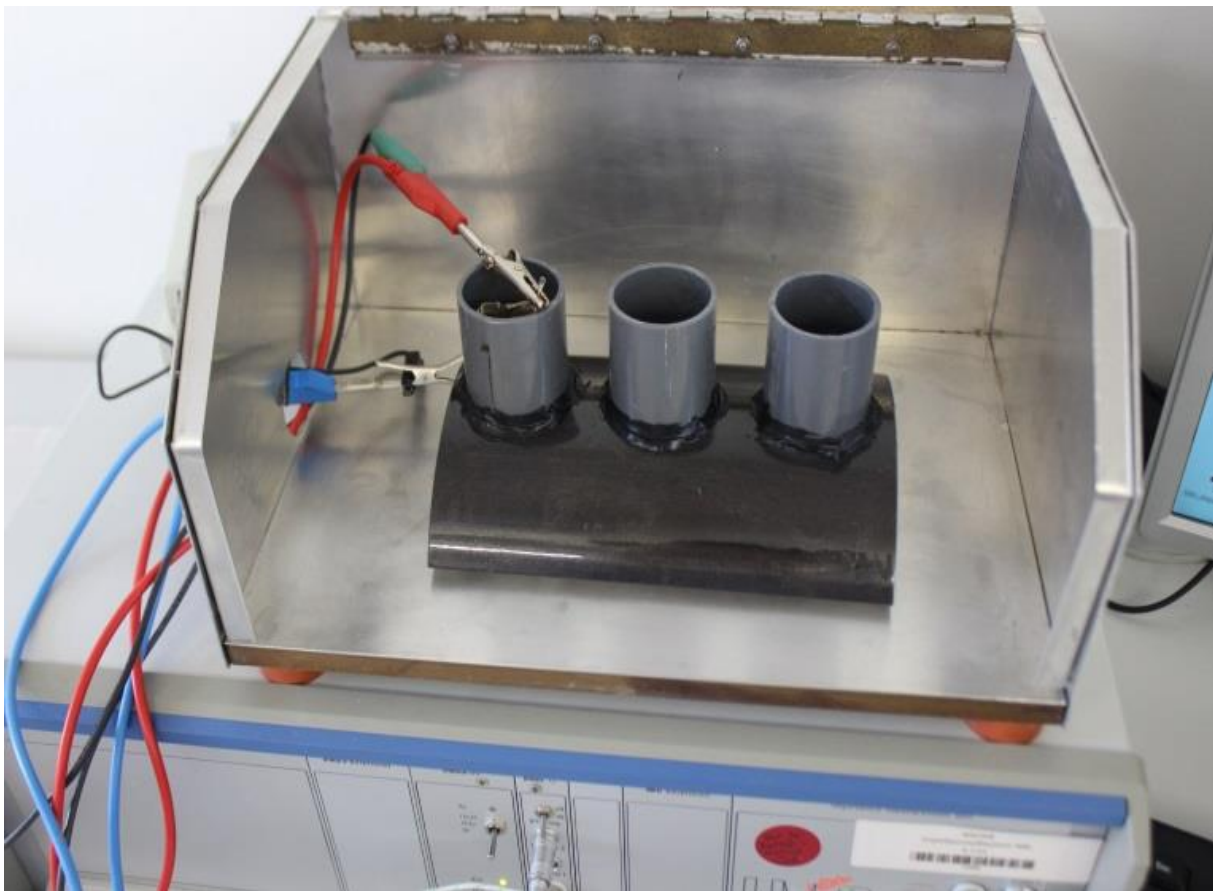


Abbildung 6: Beschichtete Rohrabschnitte für Impedanzmessungen

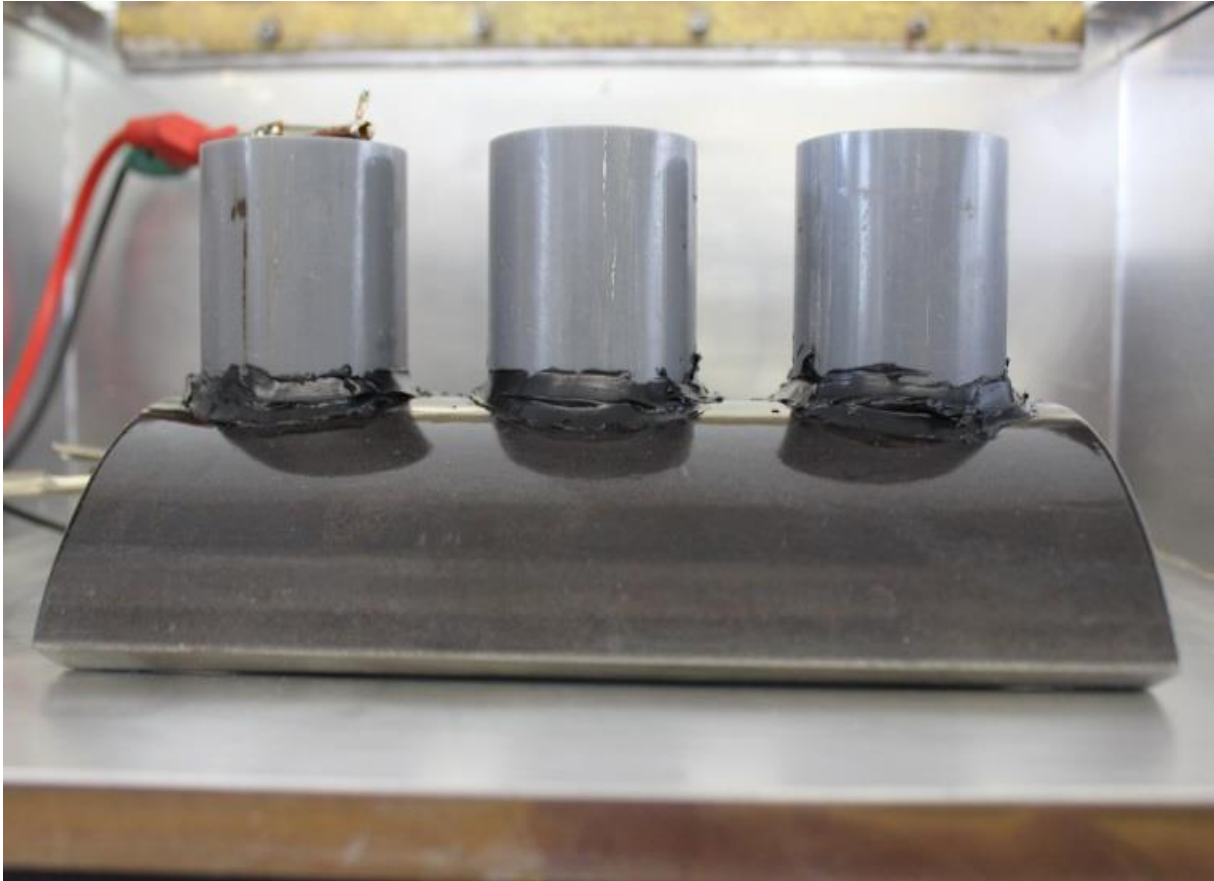


Abbildung 7: Beschichtete Rohrabschnitte für Impedanzmessungen (Detailaufnahme)

In Abbildung 8 ist der Schichtwiderstand in Abhängigkeit von der Immersionszeit für schwarze UV-Lacke, welche gleich direkt auf dem Rohrabschnitt appliziert wurden, dargestellt. Es ist zu ersehen, dass alle schwarzen UV-Lacke einen höheren Schichtwiderstand aufweisen als vorangegangene Formulierungen, welche noch auf Blechmaterial appliziert worden waren.

Bei den neuen Formulierungen weisen alle Formulierungen ohne Untergrund-Verschmutzung einen höheren Schichtwiderstand auf als die gleichen Formulierungen auf einem verschmutzten Untergrund appliziert. Die Formulierung ZT UE-689/4 besitzt den höchsten Schichtwiderstand über den gesamten Untersuchungszeitraum für den Zustand ohne und mit verschmutztem Untergrund. Der Schichtwiderstand nimmt für alle Formulierungen über den Messzeitraum geringfügig ab.

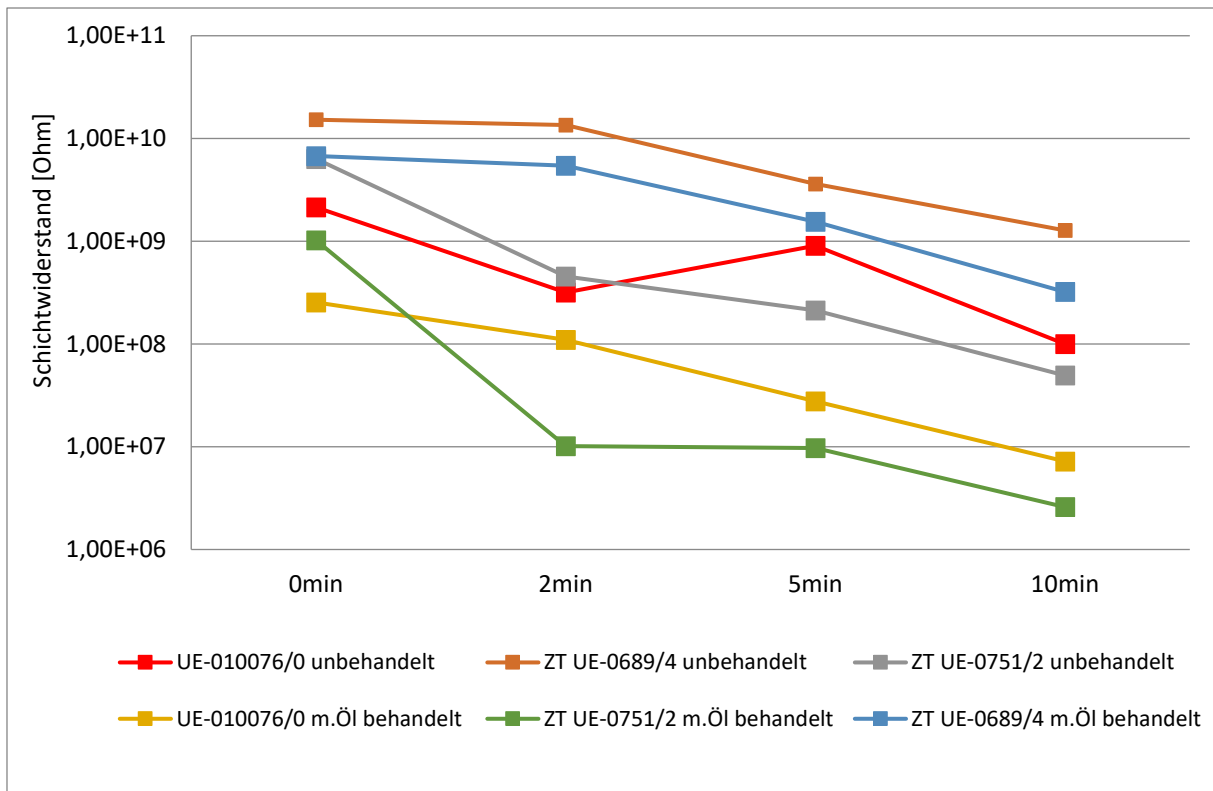


Abbildung 8: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit von ausgewählten Formulierungen mit und ohne vorangegangener Verschmutzung mit Schneidemulsion (Messung direkt auf Rohrabschnitt)

3.6 Korrosionsprüfungen (AP5)

Folgende Zielvorgabe galt bei den Korrosionsprüfungen als Mindestmaß, siehe Tab. 13.

Tab. 13: Bewertungskriterium zu Korrosionseigenschaften für Modellformulierungen

Prüfung	Zielvorgabe
Salzsprühnebeltest NSS nach DIN EN ISO 9227	nach 240 h, < 2 mm Unterwanderung am Ritz
Kondenswasser-Konstantklima-Test nach DIN EN ISO 6270-2	nach 240 h, Blasengrad max. 2 (s2)
VDA 233-102-Wechseltest	keine Vorgabe (max. 4 Zyklen für Vergleichszwecke)
Lagerung in 3 %-iger NaCl-Lösung	nach 240 h, keine Blasenbildung oder Korrosion

Im Rahmen des Projekts wurde Oligomerscreening durchgeführt, dass sich jedoch auf die Bindemittelgruppen der modifizierten Polyesteracrylate und der Haftharze beschränkte. Andere Bindemittelgruppen wie Epoxidacrylate, Urethanacrylate und Polyetheracrylate wurden nicht untersucht, da im Vorgängerprojekt hier generell keine besseren Ergebnisse erzielt werden konnten.

Dabei wurden Polyesteracrylate und Kombinationen von Polyesteracrylaten mit Haftharzen wie Full Acrylics kombiniert. Durch die Kombination mit Full Acrylics konnte bei einigen Polyesteracrylaten die Haftung soweit verbessert werden, dass weitergehende Prüfungen möglich wurden. Dieser Effekt konnte bei Haftharzen anderer Bindemittelbasis nicht festgestellt werden.

Mit der Kombination Polyesteracrylat + Full Acrylics konnten auch die Anforderungen an den Korrosionswechseltest nach VDA 233-102, 3 Runden, erfüllt werden, siehe Tab. 14.

Tab. 14: Korrosionsschutz-Prüfergebnisse verschiedener Bindemittelkombinationen

Versuch	TSD	Gitterschnitt	Salzsprühtest EN ISO 9227:212	Kondens- wassertest nach DIN EN ISO 6270-2	Korrosions- Wechseltest VDA 233-102
	(µm)	GT	240 h	240 h	3 Runden
PE Acrylat 1/ Full Acrylic 1	40	Gt 1	0,5 mm, Ri 0, 0(S0)	0(S0), Ri 0	1,5 mm, Ri 0, 0(S0)
PE Acrylat 2/ Full Acrylic 2	45	Gt 0	0,5 mm, Ri 0, 0(S0)	0(S0), Ri 0	1,5 mm, Ri 0, 0(S0)
ZT UE-0689/4	40 - 45	Gt 0	1,0 mm, Ri 0, 0(S0)	0(S0), Ri 0	2,0 mm, Ri 0, 0(S0)
ZT UE-0751/2	40 - 45	Gt 0	1,0 mm, Ri 0, 0(S0)	0(S0), Ri 0	2,0 mm, Ri 0, 0(S0)
<i>Unterwanderung</i>	<i>DIN EN ISO 4628-8</i>				
<i>Rostgrad</i>	<i>DIN EN ISO 4628-3</i>				
<i>Blasengrad</i>	<i>DIN EN ISO 4628-2</i>				

Weitergehende Versuche mit Monomeren beschränkten sich auf die monofunktionellen Produkte Phenoxethylacrylat (PHEA) und Isobornylacrylat (IBOA). Bei den bifunktionellen Produkten wurde Hexandioldiacrylat und Dipropylenglykoldiacrylat mit geprüft. Formulierungen basierend auf den beiden bifunktionellen Monomeren zeigten nur in Kombination mit monofunktionellen Monomeren eine ausreichende Haftung und Korrosionsschutzbeständigkeit, siehe Tab. 15.

Tab. 15: Haftungs- und Korrosionsschutz Prüfergebnisse verschiedener Monomerkombinationen

Versuch Basis PE Acrylat 2/Full Acrylic 2	TSD	Gitterschnitt	Salzsprühtest EN ISO 9227:212	Kondenswassertest nach DIN EN ISO 6270-2
	(µm)	GT	240 h	240 h
HDDA	40	Gt 5		
PHEA	45	Gt 0	0,5 mm, Ri 0, 0(S0)	0(S0), Ri 0
IBOA	40 - 45	Gt 0	2,5 mm, Ri 0, 0(S0)	0(S0), Ri 0
HDDA/PHEA 1:1	40 - 45	Gt 1	1,0 mm, Ri 0, 0(S0)	0(S0), Ri 0
<i>Unterwanderung</i>	<i>DIN EN ISO 4628-8</i>			
<i>Rostgrad</i>	<i>DIN EN ISO 4628-3</i>			
<i>Blasengrad</i>	<i>DIN EN ISO 4628-2</i>			

Im Rahmen des Projektes wurde noch eine Vielzahl an organischen Korrosionsinhibitoren und Korrosionsschutzpigmenten getestet.

Die geprüften organischen Korrosionsinhibitoren und Korrosionsschutzpigmente zeigten generell eine deutliche Verschlechterung der Korrosionsschutzbeständigkeit in Form von Rostbildung und eine Verschlechterung der Haftung im Salzsprühtest und Kondenswassertest, weshalb keine weiterführenden Tests erfolgten.

Ebenfalls durchgeführte Tests mit neuen Haftvermittlern waren im Salzsprühtest und im Kondenswassertest durchweg negativ.

Der Einfluss von funktionellen Füllstoffen auf die Korrosionsschutzbeständigkeit wurde ebenfalls überprüft. Dabei zeigte sich mit Ausnahme von Talkum eine deutliche Verschlechterung der Haftung und der Unterwanderung nach Salzsprühtestbelastung, siehe Tab. 16.

Tab. 16:: Haftungs- und Prüfergebnisse verschiedener funktioneller Füllstoffe

Versuch Basis PE Acrylat /Full Acrylic 1	TSD	Gitterschnitt
	(μm)	GT
Talkum 1	65	Gt 0
Plastorit 0000	65	Gt 5
Tremin 283	65	Gt 5
Silitin Z 89	65	Gt 3
ohne Füllstoff	65	Gt 1

Für die Herstellung eines schwarzen UV-Lackes wurde ein Screening verschiedener Schwarzpigmente durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass Farbruß gegenüber Eisenoxidschwarz, Spinellschwarz (Echtschwarz 100), Perylenschwarz und Anilinschwarz eine deutlich bessere Korrosionsschutzbeständigkeit aufweist.

Aus diesem Grunde wurden weitergehende Versuche im Farbton Schwarz mit Ruß als Pigment durchgeführt.

3.7 Freibewitterung auf Helgoland unter maritimen Bedingungen (AP6)

Es wurden 6 Lacksysteme (UE 01-0068/0, ZT UE-0686/2, ZT UE-0689/4, ZT UE-062/0, ZT UE-0692/2 und ZN UE-2314/0) mit jeweils 2 Blechen auf dem Freibewitterungsstand in Helgoland am 20.06.2017 ausgelagert, siehe Abbildung 9 und Abbildung 10.



Abbildung 9: Freibewitterungsstand auf der Insel Helgoland

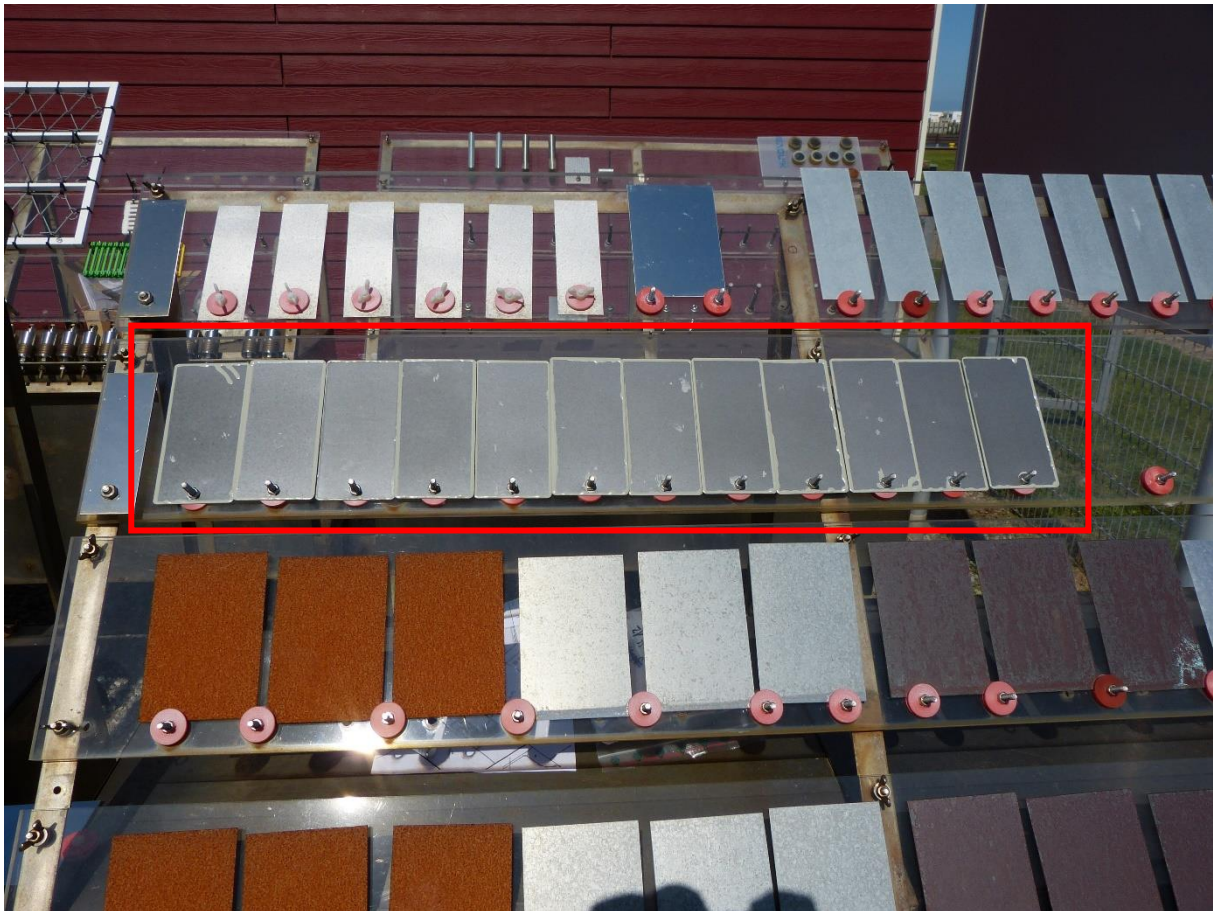


Abbildung 10: Prüfbleche auf Freibewitterungsstand auf der Insel Helgoland

Die Auslagerungsbedingungen entsprechen dem Standard, d.h. Probenausrichtung nach Südwest, Probenneigung: 45° und freibewittert (nicht überdacht). Vorort herrscht maritimes Klima, ohne Industrie (Korrosivitätskategorie C4/C5).

Als Zielvorgabe galt eine Auslagerungszeit von 6 Monaten. Danach sollte weder Blasenbildung noch Korrosion auf den lackierten Blechen vorhanden sein, siehe Tab. 17.

Tab. 17: Zielvorgabe für Freibewitterung

Prüfung	Zielvorgabe
Freibewitterung auf Helgoland	Alt: 6 Monate, keine Blasenbildung oder Korrosion Neu: 12 Monate, keine Blasenbildung oder Korrosion

Da die Insel Helgoland im Herbst-Winter nur einen stark eingeschränkten Zugang besitzt, wurde die Auslagerungszeit auf 12 Monate erhöht.

Die Proben werden in KW25/2018 wieder begutachtet und ausgewertet. Die Ergebnisse werden zeitgemäß nachgereicht.

3.8 Energievergleichsbilanz (AP7)

Im Rahmen des Projekts wurde eine Energievergleichsanalyse eines UV-Lacksystems im Vergleich zu einem Wasserlack- und einem Lösemittelsystem mit denselben Korrosionsschutzbeständigkeiten durchgeführt.

Im ersten Teil der Bilanz erfolgte ein Vergleich der 3 ausgewählten Systeme hinsichtlich ihrer Eigenschaften, siehe Tab. 18.

Tab. 18: Eigenschaften der zu vergleichenden Lacksysteme

Eigenschaften von UV Lacken vs. Wasserlack und Lösemittellack Kosten & Prozess			
Lack System	UV	Waterborne	Solvent
Lösemittelanteil	0%	3%	38%
Festkörper	100%	53%	62%
European Environmental Laws (VOC)	Ja	Ja	Nein
Dichte	1,11 g/cm ³	1,36 g/cm ³	1,37 g/cm ³
Lackpreis	7,95 €/kg	4,85 €/kg	4,28 €/kg
Festkörpervolumen	900 ml/kg	270 ml/kg	292 ml/kg
Theoretische Ergiebigkeit bei 35 µm Trockenschichtdicke	25,7 m ² /kg	7,7 m ² /kg	8,3 m ² /kg
Lackpreis €/m ² beschichtete Fläche	0,31 €/m ²	0,63 €/m ²	0,51 €/m ²
Auftragswirkungsgrad unter Berücksichtigung der Recyclingfähigkeit	95%	60%	60%
Lackpreis €/m ² beschichtete Fläche unter Berücksichtigung des Auftragswirkungsgrades	0,33 €/m ²	1,05 €/m ²	0,85 €/m ²
Salzsprühtests NSS nach DIN EN ISO 9227	240 h	240 h	240 h
Transport Sommer/Winter	Normal/Normal	Normal/Thermo	Normal/Normal
Flammpunkt	> 100 °C	> 100°C	23 °C

Im zweiten Teil wurden Preise, Anlagenbetrieb und Trocknung, sowie Materialkosten, Kosten für Lackentsorgung und die Gesamtkosten für die 3 Lacksysteme ermittelt. Dabei wurde auch die VOC Emission verglichen, siehe Tab. 19.

Tab. 19: Eigenschaften der zu vergleichenden Lacksysteme

	UV-Rohrlackieranlage	Rohrlackieranlage Wasserlack	Rohrlackieranlage Lösemittellack, wie angenommen, da heutzutage keine Lösemittelanlagen neu gebaut werden
Anlagenparameter			
Geschwindigkeit (m/min)	120	60	60
E-Anschluß (kW)	230	268	20
pn-Verbrauch (m³/h)	300	300	300
Abluft (m³/h)	8.600	10.200	10.200
Platzbedarf (Lackieren & Trocknen, L x B (m))	6 x 2,65	22 x 9	22 x 9
Erdgas (kW)	0	240	240
Auslastung bei Vollbetrieb	70%	70%	70%
1. Kosten Anlagenbetrieb, Trocknung			
Betriebslaufzeit h/Jahr	6.000	6.000	6.000
Strompreis €/kWh	0,19	0,19	0,19
Gaspreis €/kWh	0,05	0,05	0,05
Kosten Druckluft €/m3	0,02	0,02	0,02
Leistungsaufnahme Spritzkabine kW/h elektr	15	5	5
Trocknen elektr. kW/h	161	187	0
Trocknen Gas kW/h	0	168	168
Druckluft m3/Jahr	1,8 Mill.	1,8 Mill.	1,8 Mill.
Energiekosten € Strom/Gas/Druckluft	200.640 € Strom + 36.000 € Druckluft	220.020 € Strom + 50.400 € Gas + 36.000 € Druckluft	5.700 € Strom + 50.400 € Gas + 36.000 € Druckluft
Energiekosten €/Jahr Gesamt	236.640 €	306.420 €	92.100 €
Kosten für Verschleissteile Trocknungsanlage €/Jahr	2.000 €	2.000 €	2.000 €
Kosten für 14 UV-Ersatzlampen €/Jahr	5.306 €	0	0
Lebensdauer UV-Lampen	3.000 h		
Anlagenkosten €/Jahr	243.946 €	308.420 €	94.000 €

2. Materialkosten			
Lackpreis	7,95 €/kg	4,85 €/kg	4,28 €/kg
Lackbedarf in kg pro Jahr	20.414	108.000	92.770
Oversprayanteil in kg	1.000	43.200	37.108
Lackkosten pro Jahr	162.291 €	523.800 €	397.055 €
3. Kosten Lackentsorgung			
Menge Lackabfall in kg	1.000	43.200	37.108
Wasserlack Kosten Lackabfall 2,60 €/kg	2 600 €	112.320 €	96 408 €
4. Emission			
VOC/Lösemittlemission in kg	0	3.240	35.252
5. Gesamtkosten in €/Jahr	408.837 €	944.540 €	587.463 €

Als Basis für den Vergleich im 2. Teil dienten zwei Serienrohrlackieranlagen, eine UV-Rohrlackieranlage und eine Rohrlackieranlage für wässrige Systeme mit hohen Korrosionsschutzanforderungen. Demgegenüber wurde eine fiktive Rohrlackieranlage für Lösemittelsysteme gegenübergestellt, da aufgrund der VOC Emission, keine Neuanlagen mehr zur Anwendung kommen. Der Materialkostenvergleich erfolgte mit derselben Auslastung für alle 3 Anlagen.

Als Basis diene der Verbrauch der wässrigen Rohrlackieranlage, mit der pro Jahr 8415 m² Rohr beschichtet werden. Um einen aussagekräftigen Vergleich durchführen zu können, wurde diese zu beschichtende Fläche, ebenfalls für die Ermittlung der Materialkosten der beiden anderen Rohrlacksysteme, zugrunde gelegt.

Im Ergebnis zeigte sich, dass der UV-Rohrlack in Bezug auf die Kosten, Materialverbrauch, Lackabfallentsorgung und den Umweltaspekt gegenüber den anderen Lacksystemen deutliche Vorteile aufweist. Dies ist zum einen der hohen Ergiebigkeit des UV-Rohrlackes und zum anderen seiner guten Recyclingfähigkeit geschuldet. Auch hinsichtlich der VOC Emission schneidet der UV-Rohrlack am besten ab.

Bezüglich der Kosten für den Anlagenbetrieb liegt der UV-Rohrlack noch vor dem wässrigen Rohrlack. Nur der lösemittelhaltige Rohrlack schneidet hier besser ab, liegt jedoch mit einer VOC Emission von 35.252 kg mehr als das 10 fache höher als der wässrige Rohrlack.

Auch bei den ermittelten Gesamtkosten kommen die Vorteile des UV-Rohrlackes bzw. der UV-Rohrlackieranlage voll zur Geltung. Die Gesamtkosten für den UV-Rohrlack sind weniger als die Hälfte des wässrigen Rohrlackes.

Weitere Aspekte wie notwendiger Thermo-Transport der wässrigen Rohrlacke im Winter sowie notwendiger Ex-Schutz für Lösemittelrohrlacke wurden im Vergleich nicht berücksichtigt. Auch fand die maximale Bandgeschwindigkeit der UV-Rohrlackieranlage keine Berücksichtigung.

3.9 Überführung in die Praxis (AP8)

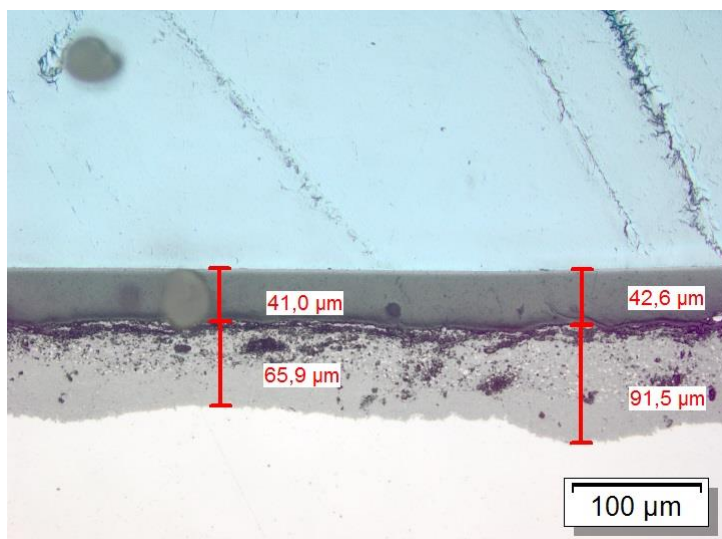
Zum Ende des Projektes wurden die ausgewählten Lacksysteme UE 01-0076/0, ZT UE-0689/4 und ZT UE-0751/2 unter großtechnischen Bedingungen beim Endkunden auf Rohrabschnitten appliziert, um die Überführung in der Praxis zu gewährleisten. Diese Rohrabschnitte wurden mechanisch hinsichtlich der Haftung der Beschichtung auf dem Untergrund und elektrochemisch hinsichtlich der korrosionstechnischen Eigenschaften untersucht. Die elektrochemischen Untersuchungen konnten vielversprechende Aussagen an allen drei applizierten Formulierungen liefern, siehe Abbildung 8.

Zur Überprüfung der Haftung wurde an den lackierten Rohrabschnitten die Gitterschnitt-Prüfung durchgeführt. Da die Schichtdicke $< 60 \mu\text{m}$ ist, betrug der Schnittabstand 1 mm. Die Gitterschnittkennwerte hatten alle den Wert 0, sodass von einer sehr guten Haftung des Lackes auf dem jeweiligen Untergrund ausgegangen werden kann, siehe Tab. 20.

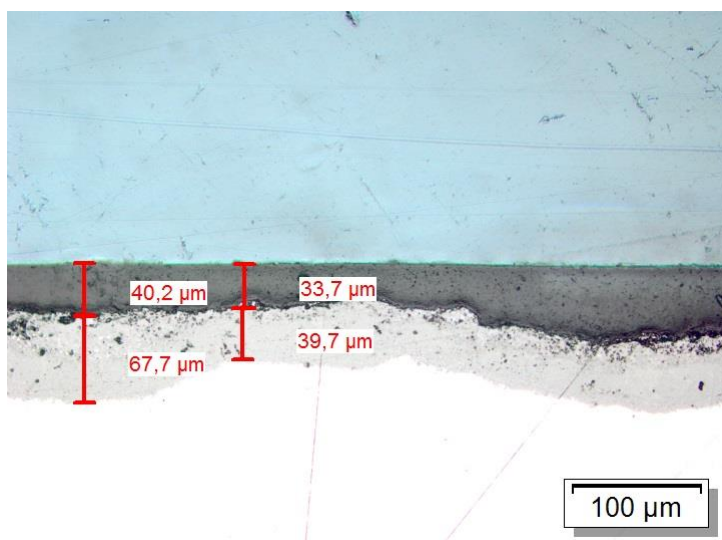
Tab. 20: Ergebnisse der Gitterschnitt-Prüfung an den Rohrabschnitten

		Gitterschnitt	
		Stelle 1	Stelle 2
UE 01-0076/0	unbehandelt	0	0
	behandelt m. Öl	0	0
ZT UE-0689/4	unbehandelt	0	0
	behandelt m. Öl	0	0
ZT UE-0751/2	unbehandelt	0	0
	behandelt m. Öl	0	0

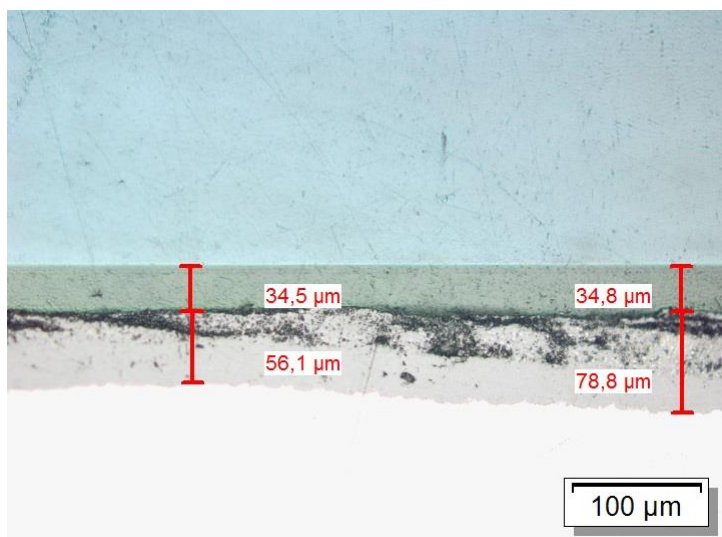
Lichtmikroskopisch wurde das Grenzschichtverhalten der Beschichtung im Vergleich zwischen dem blanken und dem zusätzlich mit Öl verschmutzten Rohr charakterisiert. In Abbildung 11 und Abbildung 12 sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Rohrabschnitte in der Grenzschicht zwischen Rohr und Lack dargestellt. Es können keine signifikanten Unterschiede gesehen werden.



UE01-0076/0, unbehandelt

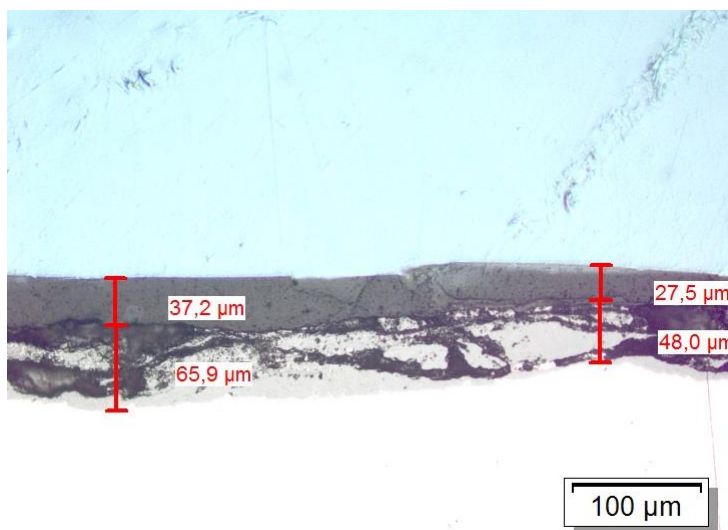


UE01-0076/0, behandelt m. Öl

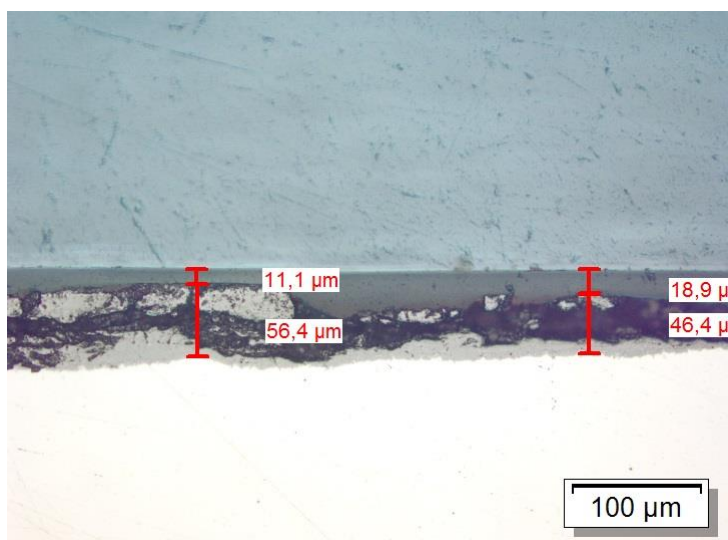


ZT UE-0689/4, unbehandelt

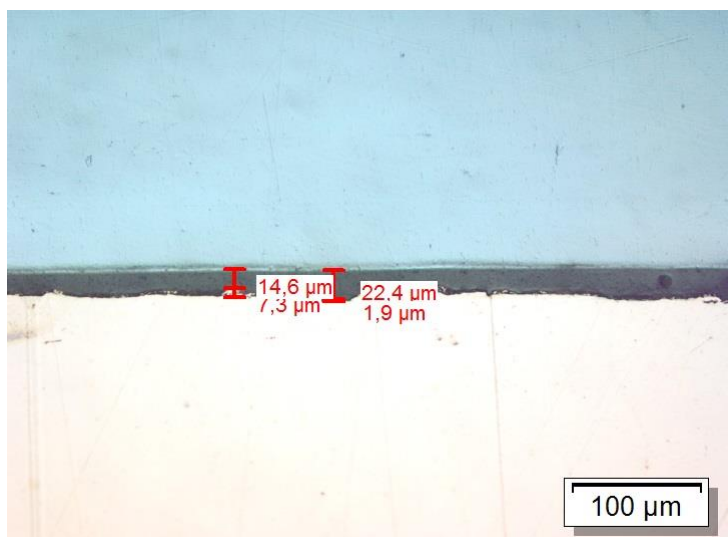
Abbildung 11: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen an der Grenzschicht Rohr und Lack



ZT UE-0689/4, behandelt m. Öl



ZT UE-0751/2, unbehandelt



ZT UE-0751/2, behandelt m. Öl

Abbildung 12: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen an der Grenzschicht Rohr und Lack

4 Fazit

Das Gesamtziel dieses Projektes bestand in der Entwicklung von pigmentierten, UV-härtenden Korrosionsschutzlacken zur industriellen Anwendung auf öligen Untergründen, die trotz geringer Schichtdicken einen temporären Korrosionsschutz auf verschmutzten Stahlbauteilen leisten können.

Aus dem Projekt sind lösemittelfreie UV-härtende Modellformulierungen für Korrosionsschutzlacke auf Basis von kommerziell verfügbaren Lackrohstoffen hervorgegangen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse hinsichtlich UV-Härtung, Haftung auf Metall, Flexibilität und Sprödigkeit sowie die elektrochemischen Impedanzmessungen und Korrosionsprüfungen haben gezeigt, dass temporärer Korrosionsschutz durch UV-härtende Beschichtungsmaterialien eine anspruchsvolle, aber lösbare Aufgabe ist.

Aufgrund der hohen Nachfrage nach lösemittelfreien, UV-härtenden Korrosionsschutzlacken erscheint es als großer Fortschritt, Modellformulierungen mit entsprechendem Eigenschaftsprofil für Stahlbleche und Rohrabschnitte entwickelt zu haben. Problematisch ist immer noch die Haftung dieser Lacksysteme nach Zugabe von Korrosionsschutzpigmenten bzw. Inhibitoren auf den Stahlblechen. Dies wird vor allem damit begründet, dass sich zahlreiche Pigmente häufig negativ auf den Vernetzungsgrad der Lackbindemittel auswirken können.

Der hierzu geleistete Aufwand war erforderlich und angemessen. Die durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen ermöglichten eine schnellere und effizientere Rohstoffauswahl. Hiermit konnte Mehraufwand bei der Ausarbeitung und Prüfung von Rezepturreihen wieder ausgeglichen werden.

Das Ziel des Projektvorhabens wurde erreicht.

5 Literaturverzeichnis

- [1] **Göllner, J.:** "Corrosion", aus: "Springer Handbook of Mechanical Engineering", Herausgeber: Grote, K.-H., Springer, Berlin Heidelberg, 2009, S. 141-157
- [2] "Richtlinie zur Deklaration von Inhaltsstoffen in Bautenlacken, Bautenfarben und verwandten Produkten „VdL-Richtlinie Bautenanstrichstoffe“, VdL-RL 01, 3. Revision Juni 2004
- [3] **Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P.:** "Lehrbuch der Lacktechnologie", Vincentz Verlag, Hannover, 1998
- [4] **Christ, U.:** "Kurzzeittests zur Prüfung des Korrosionsschutzvermögens von organischen Beschichtungen - Möglichkeiten und Grenzen", 4. Korrosionsschutz-Symposium, 25.-27. Mai 2011
- [5] **Schick, J.-P.:** "Korrosionsschutz mit wäßrigen Lacksystemen", Band 530, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1997
- [6] **Peters, U.:** "Korrosionsschutz durch organische Beschichtung - Ein praxisorientierter Leitfaden nach DIN 55928", Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1994
- [7] **Kirmaier, L.:** "Gemeinsam dem Rost getrotzt", Farbe und Lack, 115. Jahrgang (2009) 4, S. 120-123
- [8] **Kaiser, W.-D.; Schulz, W.-D.:** "Organische Beschichtungen", aus: "Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen Teil II: Korrosionsschutz", Herausgeber: TAW-Verlag, Wuppertal, 1997, S. 245-339
- [9] **Liu, W. M.:** "Beurteilung der Wirkungseffizienz von Korrosionsschutzpigmenten in Beschichtungen", Materials and Corrosion, 49 (1998) S. 576-584