

Mit „grünem“ Zink gegen braunen Rost

Foto: Vlastimil Šesták - stock.adobe.com

KORROSIONSSCHUTZPIGMENTE // ZINKLAMELLEN-PIGMENTE KÖNNEN DURCH HOCHKINETISCHE PROZESSTECHNIK NACHHALTIG UND KOSTENEFFIZIENT HERGESTELLT WERDEN. IN DIESEM EINSTUFIGEN HERSTELLUNGSPROZESS WERDEN DIE BEKANNTEN EIGENSCHAFTEN VON ZINKLAMELLEN-PIGMENTEN ERREICHT ODER JE NACH ADDITIV SOGAR VERBESSERT. EPOXIDHARZBASIERTE LACKSYSTEME WURDEN BEREITS ERFOLGREICH GETESTET, WASSERBASIERENDE SYSTEME SIND IM VIELVERSPRECHENDEN ENTWICKLUNGSPROZESS.

Henning Zoz, Zoz Group

Korrosion verursachte 2011 bis zu 3,3 Milliarden US-Dollar Kosten. Das sind mehr als 4 % des weltweiten Bruttoinlandsprodukts [1]! Zink wird seit Langem im Korrosionsschutz genutzt. Jährlich werden weltweit über 10 Mio. t Zink verarbeitet – davon ca. die Hälfte im Korrosionsschutz. Demgegenüber steht ein geschätzter Schaden durch Korrosion von ca. 157 Mio. t pro Jahr [2]. Speziell Zinklamellen als Korrosionsschutz- und Effektpigmente erweisen sich dabei aus verschiedenen Gründen vorteilhaft gegenüber sphärischen oder sphäroiden Zinkpigmenten. Neben der Pigmentform spielt auch die Dispergierbarkeit der Pigmente im Lacksystem eine entscheidende Rolle. Diese wiederum ist von der Oberflächenbeschaffenheit der Pigmente, der mittleren Pigmentgröße, deren Additivierung sowie der Lackadditivierung selbst abhängig [3].

Zinklamellenpigmente (ZFP) werden im Herstellungsprozess in konventionellen Kugelmøhlen oder Stampfmaschinen geformt und additiviert. Dabei kommen verschiedene Additive zum Einsatz, wie z.B. Stearinsäure als unpolares Mahlhilfsmittel. Die Wahl des Additivs ist auch für die spätere Verwendung im Lack wichtig. Bei Fettsäuren und Fettsäurederivaten wird zwischen den Leafing- und Non-Leafing-Typen unterschieden [4–6]. Die Leafing-Typen bilden durch das Aufschwimmen der ZFP metallisch glänzende Oberflächen, die meistens nicht abrieb- und kratzfest sind (*Abb. 1a*). Dagegen werden bei den Non-Leafing-Typen die ZFP im gesamten System dispergiert und bieten somit einen kratzsicheren grauen Korrosionsschutz unter Verlust des metallischen Glanzes (*Abb. 1b*). Die Basis des Lacks ist demnach ausschlaggebend für die Wahl der Additive.

Hochkinetische Prozesstechnik für duktile Metallflakes

Ende der 1990er-Jahre wurde die Bedeutung der „hochkinetischen Prozesstechnik“ (HKP) mittels „Simoloyer“ für die Herstellung von duktilen Metallflakes deutlich [7–10] (*Abb. 2b*). Der „Simoloyer“ bietet eine große Vielfalt an verfahrenstechnischen Möglichkeiten, da ihm ein rotorgestütztes Prozess-System zugrunde liegt.

Hier zeigte sich, dass durch Hochenergiemahlung (HEM), die Flakes bis zu 1000-fach schneller hergestellt werden können als auf herkömmlichem Weg (*Abb. 2a*). Neben den einfachen ZFP können auch Zink-Aluminium-Lamellen hergestellt werden sowie andere Legierungen [11–12]. Ein Einsatz von Lösemitteln ist für den Prozess nicht

Ergebnisse auf einen Blick

- Entwicklung eines einstufigen trockenen Prozess zur Herstellung von ZFP
- Erprobung verschiedener Additivierungen zur Anwendung der ZFP in lösemittel- und wasserbasierten Lacksystemen
- Skalierung des HKP vom Labormaßstab bis zu 100 l Prozessvolumen
- Verzicht auf Lösemittel während der Herstellung: signifikante Reduktion der VOC
- Darstellung von Stir-in-Pigmenten zur besseren Dispergierbarkeit
- Erste Tests zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit von ZFP in Hydrolacken

notwendig, da die HKP mittels „Simoloyer“ ein trockener Prozess ist. Dadurch ist der Herstellungsprozess ein „grüner“ Prozess.

Zielprodukt: ZFP

Über Versuche mit Silber- und Kupferflakes [9–10] wurden auch andere Verbindungen hergestellt (Metall, Metall-Polymer-Komposite, Metall-Keramik-Verbindungen, ...). Neben Silber und Kupfer als Ausgangsmaterial für die Flakes wurden auch Lamellen aus Aluminium hergestellt [11]. Um jedoch eine Zulassung für Effektlacke für die Automobilbranche zu bekommen, sind hier zeitaufwendige Zulassungsverfahren zu durchlaufen. Dieses führte zur Fokussierung auf den reinen Umformungsprozess von sphärischen zu rein funktionalen lamellenförmigen Pigmenten, die nicht optisch wirksam sein müssen, also

Abb. 1 // a) Leafing- und b) Non-Leafing System in Lösemittelbasis (wasserbasiert: umgekehrt) [4].

Abb. 3 // a) Zinkreicher Lack und b) Zinklamellen-Lack mit Korrosionsmittel-Diffusion und REM-Aufnahmen der Pigmente.

keine Effektpigmente sind. Dieser Prozess ist am besten mit Zink zu realisieren, da hier eine kostengünstige Umformung bei gleichzeitiger Beschichtung bei gleichbleibenden oder verbesserten elektrochemischen Schutzeigenschaften technisch möglich ist. Dadurch können zinkreiche Korrosionsschutzlacke durch effizientere ZFP-Lacke ersetzt werden [13].

Zinklack ist nicht gleich Zinklack

Heute verwendete Zinklacke mit hohem Zinkanteil basieren auf sphärischen oder sphäroiden Zn-Partikeln. Der verwendete Zinkstaub ist hierbei von Interesse, da er aufgrund seiner Herstellung preiswerter ist als ZFP.

Im Vergleich von sphärischem mit lamellenförmigem Zink zeigen sich aber die Vorteile des ZFP-Lacks. ZFP können im Gegensatz zu Zinkstaub in wesentlich dünneren Schichten aufgetragen werden (Abb. 3b). Dadurch ist der Materialbedarf geringer. Die im Vergleich zu ZFP-Beschichtungen hohe Diffusionsrate von wässrigen Medien durch die stärker mit Hohlräumen versehenen Schichten bei sphärischen Pigmenten führt ebenfalls zu einem geringeren Korrosionsschutz (Abb. 3a).

Zinklamellen im „grünen“ Prozess herstellen

Mittels HKP können in sehr kurzer Prozesszeit und in einem damit vergleichsweise kostengünstigen Verfahren ZFP gewonnen werden. Durch HKP ist einerseits eine effektive Herstellung von ZFP möglich, andererseits werden durch die Zugabe von Polymeradditiven als prozessunterstützende Mahl- und Dispergieradditive kombinierte ZFP-Compounds (HKP-ZFP) erhalten, deren antikorrosive Eigenschaften unterstützt und deren Stabilität im wässrigen Medium verbessert werden. Dabei ist die Wahl des Zusatzmittels essenziell für die spätere Anwendung. Beim Prozess wird durch die HKP in einem Schritt die Zinkpartikelgröße verringert und diese werden zu lamellenförmigen Partikeln umgeformt. Gleichzeitig erhöht sich auch die angereicherte intrinsische Spannungsenergie in deren Mikrostruktur. Diese Spannung wird in der hexagonalen Gitterverformung und den nanoskaligen Eigenschaften des ZFP aus HKP deutlich. Durch die elektrochemischen Eigenschaften der Zinkpartikel agiert die lamellare Mikrostruktur des Zinks, das neben dem Polymer vorliegt, als Opferanode, was das Substratmetall oder die Substratlegierung vor Korrosion schützt.

Abb. 4 // Herstellung von HKP-ZFP im technischen Maßstab durch HKP im a) „Simoloyer“ CM100a; b) Beladen des „Simoloyer“ CM100a.

Aus dem hohen Energieeintrag durch den „Simoloyer“ in das Mahlgut resultieren deutlich kürzere Prozesszeiten und eine bessere Dispergierung und Stabilisierung der hergestellten ZFP. Durch den direkten Einsatz der Additive im trockenen Prozess kann der Anteil VOC-haltiger Zusätze während des Prozesses signifikant reduziert werden. Der Ein-Stufen-Prozess wurde bereits erfolgreich auf den technischen und halb-industriellen Maßstab in einem Batch-Prozess mit 100 l Volumen skaliert (Abb. 4a und 4b). Der „Simoloyer“ kann bis zu 900 l Prozessvolumen skaliert werden, sodass bis zu 1000 t/a ZFP produziert werden können. Daher ist die Herstellung optimierter ZFP mittels HKP ein flexibles Verfahren und ökonomisch und ökologisch sinnvoll.

Stir-in-Pigmente

Die Dispergierung von ZFP im Lacksystem ist problematisch, da aufgrund deren hohen Oberfläche und Struktur hohe Scherenergien zur Desagglomeration und Dispersion notwendig sind. Geeignete Rührwerke sind im handwerklichen Bereich in der Regel nicht üblich und für den privaten Gebrauch nicht verfügbar. Daher bieten Lackhersteller sogenannte „Stir-in-Pigmente“ an, die in entsprechend eingefärbte oder farblose Lacksysteme eingerührt werden. Stir-in Pigmente sind mit polymeren Additiven belegt, die das Dispergieren vereinfachen, indem die Pigmentagglomerate beim Einrühren zerfallen. Damit ist der Einsatz von speziellen hochtourigen Rührwerken für die Farbeinstellung von Buntlacken nicht notwendig. Durch die HKP wird aufgrund der direkten Belegung mit Polymeradditiven eine erhöhte Dispersions- und Lagerstabilität in Lösemittel- und Hydrolacksystemen erreicht. Aufgrund dessen können die ZFP mit einem normalen Rührgerät oder manuell in den fertig formulierten Lack eingearbeitet werden (Abb. 5). Je nach Additiv ist hier auch eine erhöhte Lagerbeständigkeit in wässrigen Systemen möglich, was neue Bereiche auch im Heimwerkerbereich eröffnet. Durch die Einarbeitung der Stir-in-Pigmente in den Hydrolack nach Bedarf, wird die Bildung von Wasserstoff vermieden, die ansonsten bei der Lagerung von wässrigen zinkhaltigen Systemen auftritt.

Korrosionsschutz

Die HKP-ZFP wurden zunächst in einer Epoxidharz-Grundierung getestet und waren mit der gleichen Basisgrundierung im Salzsprüh-test und im Kondensklimatest einem Standard-Zn-Phosphatpigment überlegen: Die Blasengradprüfung zeigte bei HKP-ZFP nach 720 h Belastung weder im Salzsprüh-test noch im Kondensklimatest Blasen, während bei den Phosphat-Pigmenten im Salzsprüh-test bereits nach 48 h und im Kondensklimatest nach 240 h Blasen auftraten (Abb. 6). Der Rostgrad stagnierte bei den HKP-ZFP enthaltenden Beschichtungen bis zur Belastungszeit von 720 h im Kondensklimatest und 480 h im Salzsprüh-test bei Ri 0 (Abb. 7a und 7b). Demnach wäre diese HKP-ZFP enthaltende Grundierung für eine lange Schutzdauer nach Korrosivitätskategorie C3 geeignet. Die Werte im Kondensklimatest entsprechen sogar den Anforderungen für eine lange Schutzdauer nach Korrosivitätskategorie C4. Insgesamt erfüllt die geprüfte Grundierung mit HKP-ZFP die Anforderungen, die für den privaten Bereich gelten, sehr gut. Weitere Tests mit der gleichen Grundierung führten im Vergleich zu konventionellen ZFP zu vergleichbaren Ergebnissen.

Hydrolacke

Zink reagiert in wässrigen Lacksystemen unter H_2 -Entwicklung. Deshalb werden nur wässrige Systeme mit einer relativ geringen Lagerstabilität von wenigen Wochen bis Tagen hergestellt. Daher werden in manchen Systemen Amine als Neutralisatoren eingesetzt. Die Zn-Pigmente reagieren allerdings innerhalb weniger Stunden bis Tage mit dem Wasser und den Aminen und bilden H_2 . Deshalb besitzen wäss-

Abb. 5 // HKP-ZFP: manuelles Einrühren der HKP-ZFP ohne spezielle Mischaggregat zu Zox Zink-Flake Lack „ZN-CP301“.

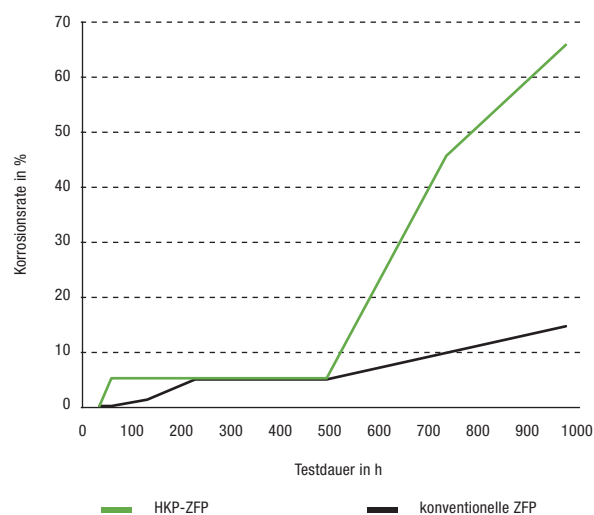


Abb. 6 // Korrosionsrate im Salzsprüh-test von konventionellen Zn-Pigmenten und HKP-ZFP.

Abb. 7 // Bleche nach Salzsprüh-test: a) HKP-ZFP; b) konventionelle ZFP.

Abb. 8 // a) Konventionell belegte und b) für Hydrolacke belegte HKP-ZFP.

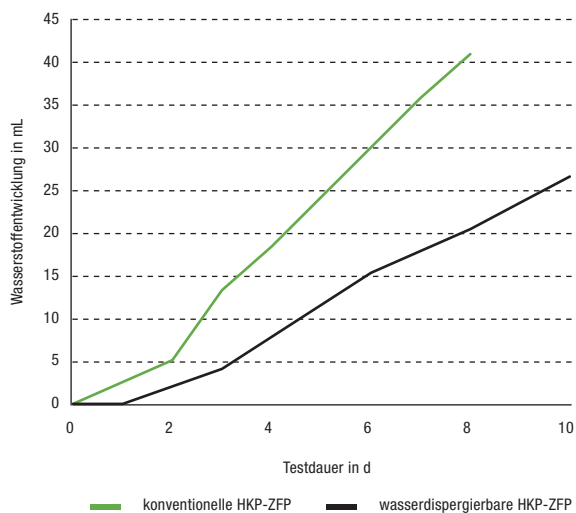


Abb. 9 // Gasungsverhalten konventionell belegter und speziell für Hydrolacke belegter HKP-ZFP.

rige Lacke mit Zn-Pigmenten nur eine geringe Lagerstabilität, was wiederum die Anwendung im Heimwerker-Bereich erschwert. Daher werden hier häufig Zweikomponenten-Systeme oder lösemittelbasierte Systeme verwendet. Die getrennte Lagerung der ZFP und des Hydrolacks bis zum Zeitpunkt des Anmischens ist in diesem Fall die beste Möglichkeit, um die Lagerbeständigkeit der wasserbasierenden ZFP-Korrosionsschutzsysteme deutlich zu erhöhen.

Es wurden HKP-ZFP mit einem wasserstabilen Additiv-System hergestellt (Abb. 8a und 8b). Tests der HKP-ZFP sind bereits in Epoxidharzbasierten, sowie in wasserbasierten Acrylat-Systemen durchgeführt worden. Dabei zeigen die HKP-ZFP in Abhängigkeit der Belegung ein unterschiedliches Gasungsverhalten im Acrylat-System (Abb. 9). Demnach führt die Trockenbelegung der HKP-ZFP mit entsprechenden Additiven zu einer höheren Stabilität in Hydrolacken, was eine zukünftige Anwendung der HKP-ZFP in Hydrolacken bei gleichzeitiger Einsparung von VOC, Lösemitteln, Transportwegen und vor allem Prozesskosten ermöglicht.

Literatur

- [1] Günter Schmitt: WCO Whitepaper: Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control (DECHEMA), 2009
- [2] HTWK Leipzig/Deutschland, 2015 (Skripte)
- [3] Kipfmüller, O.; Lederer, V.: Pigmente für echte Hingucker. Farbe und Lack, 10, 2015, 54–59
- [4] Brock; Groteklaes; Mischke: European Coatings Handbook. C. R. Vincentz Verlag, 2000
- [5] H. Kittel, J. Spille: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen. Band V: Pigmente, Füllstoffe und Farbmeterik. Hirzel, Stuttgart 2003, S. 130ff.
- [6] Arthur Goldschmidt, Hans-Joachim Streitberger: BASF Handbuch Lackiertechnik. Vincentz Network, 2002, S. 164
- [7] Huang, J.: Manufacturing of Zinc and Silver flakes by High Energy Milling. Vortrag, 3rd German-Japanese Symposium on Nanostructures, 2010, Wenden/Olpe, Deutschland
- [8] Zoz, H.; Ren, H.; Reichardt, R.; Benz, H.U.; Nadkarni, A.; Wagner, G.: Ductile Metal Flakes based on [Au], [Ag], [Al], [Cu], [Ti], [Zn] and [Fe] Materials by High Energy Milling - Part I. Adv. Powder Metall Part. Mater., 1, 1999, 1.93–1.107
- [9] Zoz, H.; Ernst, D.; Mizutani, T.; Okouchi, H.: Simoloyer® CM100s, semi-continuously Mechanical Alloying in a production scale using Cycle Operation - Part I. Metall, 1997, 51(9), 568–572
- [10] Zoz, H.; Ernst, D.; Reichardt, R.; Mizutani, T.; Nishida, M.; Okouchi, H.: Simoloyer® CM100s, semi-continuously Mechanical Alloying in a production scale using Cycle Operation - Part II, Metall, 1998, 52(9), 521–527
- [11] Ren, H.; Benz, H.U.; Chimal V., O.; Corral G., M.S.; Zhang, Y.; Jaramillo V., D.; Zoz, H.: Highly Economic and High Quality Zinc-flake Manufacturing by High Kinetic Processing. Proceedings of 2006 POWDER METALLURGY World Congress Part 2, 2006, 975–997
- [12] Zoz, H.; Morales, D.; Jaramillo V.; D.: Solid-solution-formation by MM of the Ag-70at%Cu alloy, Powder Metallurgy - P. Ramakrishnan, New Age International Pvt Ltd. Publishers, 2008
- [13] Savin, R.: Zapping Corrosion with Zinc. PCI Magazine, 5, 2008

PROF. DR. HENNING ZOZ

Geschäftsführer der Zoz Group, Jahrgang 1964, erlangte seinen Doktorgrad am Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIITEC) in Mexico City. Er war bis 2014 Professor an der Ritsumeikan Universität in Kusatsu, Japan, und hat eine dauerhafte Gastprofessur am CIITEC. Seine Expertise ist in den Bereichen Anlagenbau, Korrosionsschutzpigmente, CMB-Werkstoffe, Magnetfiltersysteme, H₂-Speichertechnologie und Hochleistungs-Bau- und Werkstoffe. Er hält zahlreiche Patente und Marken, ist Autor von mehr als 50 Publikationen, lehrt weltweit an zahlreichen Universitäten und Instituten, ist Mitglied in zahlreichen Verbänden und mehrfacher Preisträger (z.B. MATERIALICA Design + Technology Award 2010 für Zentallium®).



PROF.
HENNING ZOZ
Zoz Group

Signifikant einsparen

INTERVIEW // ZINKLAMELLEN-PIGMENTE KÖNNEN DURCH HOCHKINETISCHE PROZESSTECHNIK NACHHALTIG UND KOSTENEFFIZIENT HERGESTELLT WERDEN.

Welche Bereiche sehen Sie als Hauptwendungsgebiete?

Wir setzen da an, wo aus Kostengründen Zinkstaubpigmente verwendet werden, da durch die hochkinetische Prozesstechnik preiswertere effizientere und in hohem Maße konkurrenzfähige Zinkflake-Pigmente möglich sind, die insofern den Anwendungsbereich deutlich erweitern können. Durch *in situ* Legieren entstehen zu dem neue, z.B. schwarze ZFP oder brillantere ZFP, für die bisher aufwändigere oder keine ausreichenden technischen Lösungen gegeben waren.

Um wieviel konnte die Prozesszeiten durch den hohen Energieeintrag durch den „Simoloyer“ gesenkt werden?

Nach Tests und auf Basis bereits bestehender Anwendungen z. B. bei Fukuda Metal Foil & Powder in Japan kann die Prozesszeit je nach Pigment und Additiv um das bis zu 1.000-Fache im Vergleich zu herkömmlichen Prozessen gesenkt werden. Solche Zeiteinsparungen bieten sich vornehmlich bei Kupfer, Silber und Gold, aber auch bei Zink ist die Einsparung signifikant.

Sind weitere Tests zur Verwendung in wasserbasierten Systemen geplant?

Aufgrund der vielversprechenden Resultate aus vorangegangener Forschung ist die Weiterentwicklung der Zinklamellen-Pigmente für wasserbasierte Lacksysteme seit geraumer Zeit ein Top-Thema bei uns. Ja, das läuft! Erfolg wird als sehr wahrscheinlich eingeschätzt.

// Kontakt: info@zoz.de

Das Interview führte Vanessa Bauersachs.

Mehr zum Thema!



120 Ergebnisse für Zink!
Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360

FARBEUNDLACK // LIVE

Kostenfrei
einloggen

Korrosionsschutzlacke

WWW.FARBEUNDLACK.DE/LIVE



14. Februar 2018 // 11.00 Uhr

Der Webcast zum Heft

- ✓ Profitieren Sie von detaillierten Zusatzinformationen zu dem aktuellen Leitartikel in Ihrer FARBE UND LACK.
- ✓ Jeden Monat neu, referiert und vertieft der Autor das Fokusthema der aktuellen Ausgabe. Live.

Einfach registrieren, zuhören und sich austauschen.

Ihr nächster Termin:

Additive

14. März 2018 // 11.00 Uhr

Ihr Kontakt:
Vincenz Network // Kristin Roubinek
Plathnerstr. 4c // 30175 Hannover
Tel: +49 511 9910-274
kristin.roubinek@vincenz.net

