

Entwicklung von Versiegeln für den Korrosionsschutz basierend auf biogenen Rohstoffen

Development of Sealers for Corrosion Protection Based on Biogenic Raw Materials

Kurzfassung

Thermisch gespritzte Schichten sind aufgrund ihrer Porosität und Rauheit abdichtungsbedürftig und werden für wirksamen Korrosionsschutz gemäß DIN EN ISO 2063 mit Versiegeln behandelt. Da diese für gute Infiltration niedrigviskos sein müssen und häufig nur dünn, nicht vollständig deckend ausfilmen, ist eine Überbeschichtung im System nach DIN EN ISO 12944-5 üblich. Der Beitrag beschreibt die Entwicklung eines biobasierten 2K-PUR-Versieglers mit 34 % bio-basiertem Anteil, dessen Haftung und Überlackierbarkeit über geeignete Polyole, Vernetzer und Additive (Verlauf/Entschäumung) eingestellt werden. Prüfungen zur Haftung sowie Expositions- und Salzsprühprüfungen bestätigen eine gute Korrosionsschutzleistung; eine Einsetzbarkeit bis „C5-M High“ wird abgeleitet.

1. Einleitung

Thermisch gespritzte Oberflächen (Bild 1) weisen eine verfahrensbedingte hohe Porosität und Rauheit auf (Bild 2). Um Korrosion vorzubeugen, müssen sie deshalb nach DIN EN ISO 2063, versiegelt werden. Um eine gute Infiltration zu gewährleisten, müssen Versiegler niedrigviskos ausgelegt werden. Aus diesem Grund bilden sie an der Oberfläche nur eine geringe Schichtdicke aus, die oftmals auch nicht deckend ist. Deshalb wird nach dem Stand der Technik nach DIN EN ISO 12944-5 eine Überbeschichtung mit zwei bis drei weiteren Farb- und Lack-Schichten in einem Schichtsystem empfohlen.

2. Stand der Technik und Werkstoffgrundlagen

Die meisten Beschichtungen bestehen aus organischen Polymeren. Diese können als lineare Makro-



Dr. rer. nat. Ingolf Scharf

Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Fachgebiet Beschichtungstechnik am Institut für Werkzeugmaschinen und Fabrikbetrieb
Research associate, Coating Technology Department at the Institute for Machine Tools and Factory Management

Technische Universität Berlin,
scharf@tu-berlin.de



Prof. Dr.-Ing. habil. Christian Rupprecht

Leiter des Fachgebiets Beschichtungstechnik am Institut für Werkzeugmaschinen und Fabrikbetrieb
Head of the Coating Technology Department at the Institute for Machine Tools and Factory Management

Technische Universität Berlin
rupprecht@tu-berlin.de



Dr. Dimitri Wilms

Chemiker im Bereich Forschung und Entwicklung
Chemist in research and development

Diamant Polymer GmbH



Carsten Kunde

Unternehmensinhaber
Company owner

Diamant Polymer GmbH

Mehr Informationen zu den Autoren auf www.thermal-spray-bulletin.info/de/autoren
More information on the authors at <https://www.thermal-spray-bulletin.info/en/authors>

moleküle mit thermoplastischen Eigenschaften (eine Komponente, 1K) oder durch die Reaktion zweier Komponenten (2K) als ein dreidimensionales Netzwerk mit duroplastischen Eigenschaften vorliegen. In 1K-Systemen wird das Polymer (Thermoplast) in einem Lösungsmittel gelöst. Durch das Auftragen dieser Lösung auf ein Bauteil, entsteht anschließend durch Verdunstung des Lösungsmittels die Schicht. In 2K-Systemen werden zwei Komponenten durch Mischen miteinander zur Reaktion gebracht. In dieser Zeit wird ein dreidimensionales Netzwerk (Duroplast) gebildet. Die Viskosität der Mischung steigt dadurch an, bis sie erstarrt und aushärtet. Innerhalb dieser Zeit (bis zum Erstarren, Topfzeit) muss die Mi-

Abstract

Due to their porosity and roughness, thermally sprayed coatings require sealing and are treated with sealants for effective corrosion protection in accordance with DIN EN ISO 2063. Since these sealants must be low-viscosity for good infiltration and often form only a thin, not completely covering film, overcoating in the system is common practice in accordance with DIN EN ISO 12944-5. The article describes the development of a bio-based 2K-PUR sealer with a 34 % bio-based content, whose adhesion and paintability are adjusted using suitable polyols, crosslinkers and additives (leveling/defoaming). Adhesion tests as well as exposure and salt spray tests confirm good corrosion protection performance; applicability up to "C5-M High" is derived.

molecules with thermoplastic properties (single-component, 1K) or, via the reaction of two components (2K), as a three-dimensional network with thermoset properties. In 1K systems, the polymer (thermoplastic) is dissolved in a solvent. By applying this solution to a component, the coating film then forms as the solvent evaporates. In 2K systems, two components are mixed to react with each other. During this time, a three-dimensional network (thermoset) is formed. The viscosity of the mixture increases until it gels and cures. Within this time (until gelation, pot life), the mixture must be applied to the component. Depending on reactivity, pot life can range from a few minutes to several hours. Thermoplastics, due to their material structure, exhibit high water absorption of up to 10 % and are therefore unsuitable for corrosion protection.

1. Introduction

Thermally sprayed surfaces (Fig. 1) exhibit process-related high porosity and roughness (Fig. 2). To prevent corrosion, they must therefore be sealed in accordance with DIN EN ISO 2063. To ensure good infiltration, sealers must be designed with low viscosity. For this reason, they form only a small film thickness on the surface, which is often not fully covering. Therefore, according to the state of the art per DIN EN ISO 12944-5, overcoating with two to three additional paint and coating layers in a coating system is recommended.

2. State of the Art and Material Fundamentals

Most coatings consist of organic polymers. These can exist as linear macro-

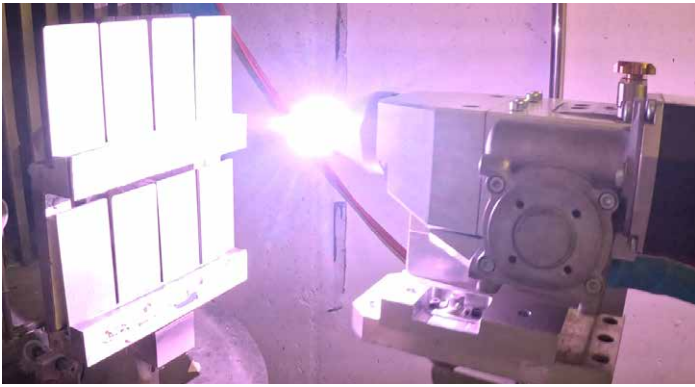


Bild 1: Thermische Beschichtung von Proben für metallographische Untersuchungen mittels Lichtbogenspritzens: Das Metall (Massiv- oder Fülldraht) wird durch einen Lichtbogen abgeschmolzen und durch das Trägergas (Druckluft oder Stickstoff) mit hoher Geschwindigkeit auf die Bauteiloberfläche aufgebracht.

Fig. 1: Thermal coating of specimens for metallographic examinations using arc spraying: The metal (solid or cored wire) is melted by an electric arc and applied to the component surface at high speed by the carrier gas (compressed air or nitrogen).

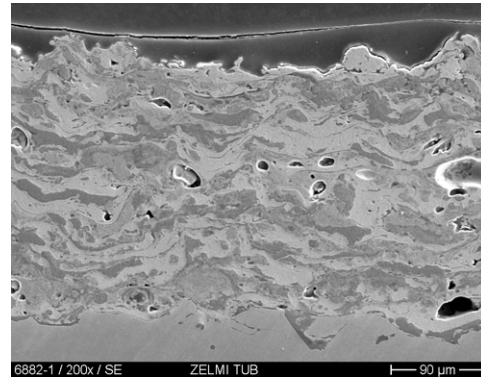


Bild 2: Versiegelte thermisch gespritzte Schicht im spritzrauen Zustand

Fig. 2: Sealed thermally sprayed coating in the as-sprayed condition

schung auf das Bauteil aufgetragen werden. Je nach Reaktivität kann die Topfzeit von wenigen Minuten bis zu einigen Stunden betragen. Thermoplaste weisen aufgrund Ihrer Materialstruktur eine hohe Wasserauf-

nahme von bis zu 10 % auf und sind daher zum Korrosionsschutz ungeeignet. Wasser kann dadurch bis zum Metall diffundieren und Unterrostungen verursachen, die sich beispielsweise in Rostblasen zeigen. Duroplaste neh-

Water can diffuse through to the metal and cause under corrosion, which may manifest, for example, as rust blisters. Thermosets absorb far less water due to their denser network, typically well below 3 %. Thermoset protective layers are therefore better suited for corrosion protection. Nevertheless, primarily due to lower cost and easier application (no mixing), thermoplastic systems have become established for low corrosion-protection requirements. In addition to high-

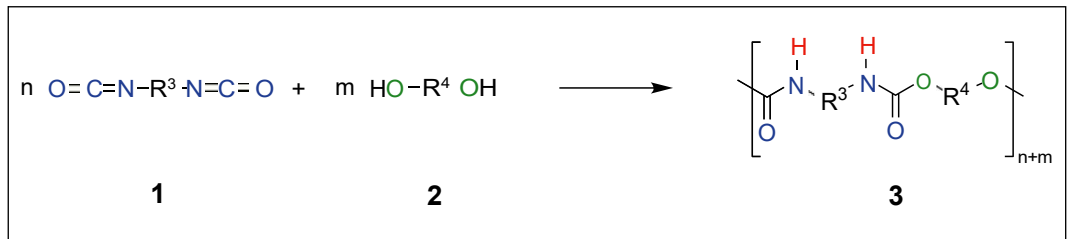
er corrosion protection, 2K systems offer the possibility of dispensing with solvents. While water-soluble 1K systems also exist, their corrosion protection is even lower due to the strong affinity to water [1]. For increased corrosion protection, only thermoset systems are therefore considered. In addition to the structural aspect, the polarity of the macromolecule presents a challenge. Thermoset polyolefins such as crosslinked polyethylene (PE-X) show extremely low swelling in water

men aufgrund ihres dichteren Netzwerks sehr viel weniger Wasser auf, gewöhnlich deutlich unter 3 %. Duroplastische Schutzschichten eignen sich daher besser zum Korrosionsschutz. Vor allem durch den geringeren Preis und die einfachere Applikation (kein Mischen) haben sich thermoplastische Systeme dennoch für geringe Korrosionsschutzanforderungen etabliert. Für 2K-Systeme spricht neben dem höheren Korrosionsschutz, die Möglichkeit des Verzichts auf Lösungsmittel. Zwar gibt es auch wasserlösliche 1K-Systeme, jedoch ist deren Korrosionsschutz, aufgrund der großen Affinität zu Wasser nochmals geringer. [1] Für erhöhten Korrosionsschutz, kommen deshalb nur duroplastische Systeme in Betracht.

Neben der strukturellen Frage ergibt sich die Problemstellung der Polarität des Makromoleküls. Duroplastische Polyolefine, wie vernetztes Polyethylen (PE-X) zeigen zwar eine äußerst geringe Quellung mit Wasser von <0,03 % [2], eignen sich jedoch aufgrund fehlender Möglichkeiten zur Wechselwirkung nicht zum Überschichten mit Lacken. Polare Duroplaste, wie Epoxidharze, zeigen ein

Tabelle 1: Auswahl kommerziell verfügbarer, biogener Diole unterschiedlichen Ursprungs
Table 1: Selection of commercially available bio-based diols from different origins

Produzent Producer	Produktlinie Product line	Standort Location	Biogene Quelle Bio-based source
BASF	Pluracol balance	DE	verschiedene various
DOW	Renuva	USA	Soya Soy
Emery Oleochemicals	Emerox	USA	Palmöl/Tierfett palm oil/animal fat
Elmira	Exaphen	DE	Cardanol Cardanol (Cashewnusschalenflüssigkeit, CNSL) Cardanol (cashew nut shell liquid, CNSL)
Arkema	Chempol	GR	Rizinusöl Castor oil
Oleon	Radianol	BE/FR	Rapsöl Rapeseed oil



Scheme 1: Addition eines Diisocyanats (1) mit einem Diol (2) unter Bildung eines Polyurethans (3). Rot dargestellt sind freie Valenzen zur kovalenten Anbindung von Lacken.

Scheme 1: Addition reaction of a diisocyanate (1) with a diol (2) to form a polyurethane (3). Free valences for covalent bonding of coating materials are shown in red.

etwas höheres Quellvermögen und eine moderate Überschichtbarkeit. Makromoleküle, an denen Lacke (2K-Lacke) durch chemische Reaktion anbinden können, stellen bezüglich der Haftfestigkeit das beste mögliche Ergebnis dar. Polyurethane bieten die-

etwas höheres Quellvermögen und eine moderate Überschichtbarkeit. Makromoleküle, an denen Lacke (2K-Lacke) durch chemische Reaktion anbinden können, stellen bezüglich der Haftfestigkeit das beste mögliche Ergebnis dar. Polyurethane bieten die-

can bond via chemical reaction provide the best possible result in terms of adhesion strength. Polyurethanes offer this option of reactive bonding of the coating to the sealer. They are already recommended for use in coating systems in DIN EN ISO 12944-5. Nevertheless, the market for this application is dominated by epoxy resins.

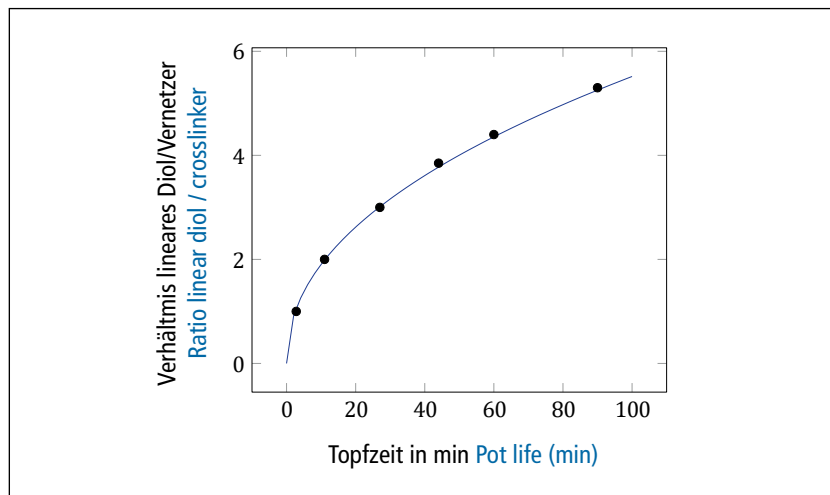
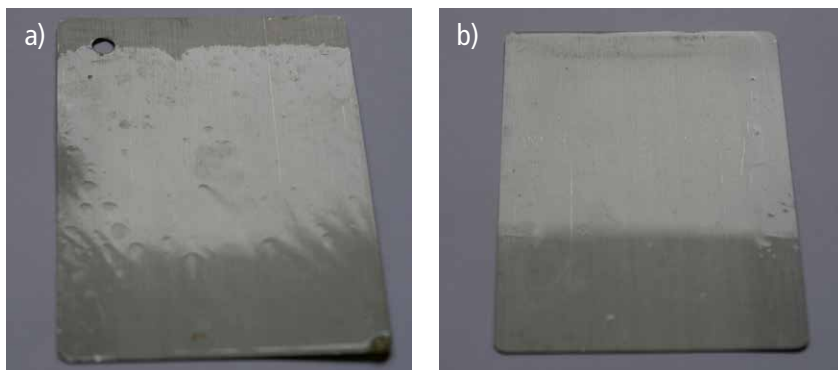


Bild 3: Unterschied zweier PUR-Beschichtungen mit Verlaufsadditiv auf verzinkten Stahlblechen: PU-Versiegler auf verzinktem Stahlblech ohne Verlaufs-Hilfsmittel (a) und mit Verlaufs-Hilfsmittel (b)

Fig. 3: Comparison of two PUR (polyurethane) coatings on galvanized steel sheets with flow additive: PUR sealer on galvanized steel sheet, without flow additive (a) and with flow additive (b)



3. Development Concept: Bio-Based 2K PUR Sealer

Due to the excellent possibilities for subsequent painting, the bio-based sealer was developed on the basis of polyurethanes (2K PUR). These are formed according to Reaction Scheme 1.

Polyurethanes are formed by the reaction of diisocyanates with diols and polyols. The latter component in particular is suitable for substitution with bio-based alcohols. A number of commercial feedstocks of animal and plant origin are available (Table 1). For ethical reasons, animal-based raw materials are excluded, even if they are co-products or by-products. Furthermore, no raw materials were favored whose cultivation has involved the clearing of natural habitats (rainforests) within the last 100 years. A central criterion in development is the so-called pot life. It determines how long the reaction mixture remains flowable, i.e., processable. This

se Möglichkeit einer reaktiven Anbindung des Lacks an den Versiegler. Diese werden schon in DIN EN ISO 12944-5 zur Verwendung in Schichtsystemen empfohlen. Dennoch wird der Markt für diese Anwendung von Epoxidharzen dominiert.

3. Entwicklungskonzept: bio-basierter 2K-PUR-Versiegler

Aufgrund der hervorragenden Möglichkeiten zum nachträglichen Lackieren, erfolgte die Entwicklung des biogenen Versieglers auf Basis von Polyurethanen (2K-PUR). Diese werden nach dem Reaktionsschema 11 gebildet.

Polyurethane werden durch die Reaktion von Diisocyanaten mit Di- und Polyolen gebildet. Besonders letztere Komponente eignet sich zur Substitution gegen biogene Alkohole. Hier sind eine Reihe kommerzieller Ausgangsstoffe auf tierischer und pflanzlicher Basis verfügbar (Tabelle 1). Aus ethischen Aspekten scheiden tierische Rohstoffe aus, auch wenn sie Koppel- und Nebenprodukte darstel-

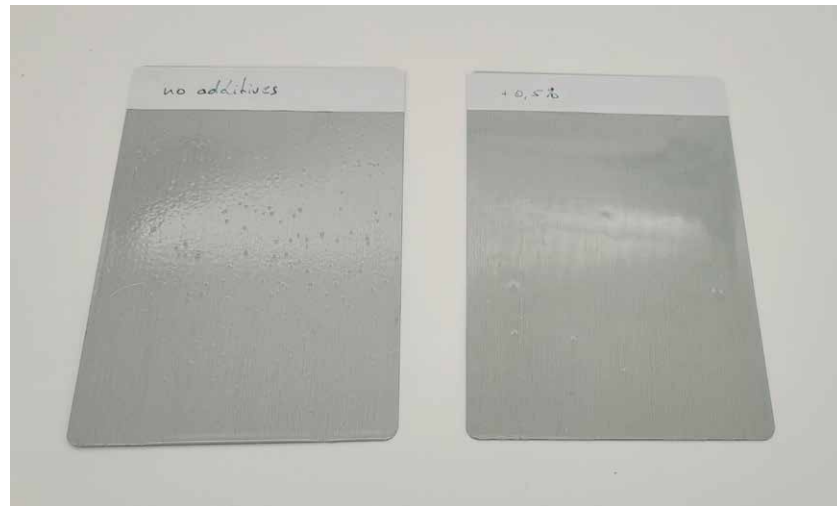


Bild 4: Wirkungsweise eines Entschäumers im PUR-Versiegler auf verzinkten Stahlblechen. In der linken nicht additivierten Mischung sind deutlich Gasblasen zu sehen, die mit eingebaut werden.

Fig. 4: Mechanism of action of a defoamer in a PUR sealer on galvanized steel sheets. In the non-additivated mixture on the left, gas bubbles are clearly visible and are incorporated into the coating.

len. Weiterhin wurden keine Rohstoffe favorisiert, für deren Anbau in den letzten 100 Jahren natürliche Habitate gerodet wurden (Regenwälder). Ein zentrales Kriterium bei der Entwicklung ist die sogenannte Topfzeit. Sie bestimmt, wie lange die Reaktionsmischung fließfähig, also verarbeitbar bleibt. Dies kann durch die Zugabe eines Vernetzers in weiten Bereichen eingestellt werden. Neben

can be adjusted over a wide range by adding a crosslinker. In addition to the chemical nature, the amount of crosslinker added is decisive. The goal is a compromise between processability and further processability, such as overcoating with paints.

To adjust additional service properties, further additives are incorporated. These, for example, produce a smooth surface (flow additive, Fig. 3)

or prevent the formation of gas bubbles (defoamer, Fig. 4).

4. Results and Validation

In collaboration with Diamant Polymer GmbH, a sealer was developed based on this approach that has a bio-based content of 34 %. Various adhesion tests, such as different bend tests and cross-cut tests, showed good adhesion of the developed sealer (Fig. 5). Further-

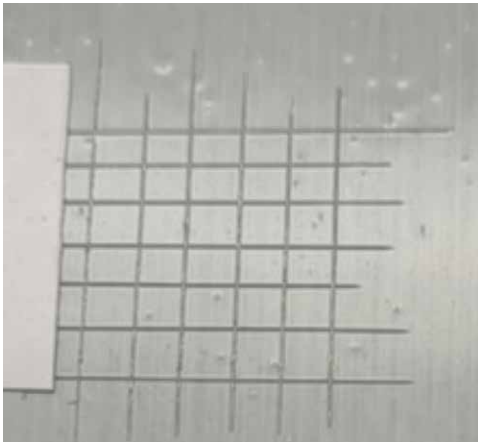


Bild 5: Gitterschnittversuche zur Beurteilung der Schichthaftung von PU-Versiegler mit biogenem Anteil

Fig. 5: Cross-cut tests for assessing the adhesion strength of PUR sealers with bio-based content

der chemischen Natur ist die Menge des zugegebenen Vernetzers entscheidend. Hier wird ein Kompromiss aus Verarbeitbarkeit und Weiterverarbeitbarkeit, etwa einer Überschichtung mit Lacken angestrebt.

Um weitere Gebrauchseigenschaften einzustellen, erfolgt eine Zugabe weiterer Additive. Diese bewirken beispielsweise eine glatte Oberfläche (Verlaufhilfsmittel, Bild 3) oder verhindern die Bildung von Gasblasen (Entschäumer, Bild 4).

4. Ergebnisse

Mit der Firma Diamant Polymer GmbH konnte darauf basierend ein Versiegler entwickelt werden, der einen biogenen Anteil von 34 % aufweist. Verschiedene Prüfungen zur Haftfestigkeit, wie beispielsweise unterschiedliche Biege- und Gitterschnittversuche zeigten eine gute Haftung des entwickelten Versieglers (Bild 5). Weiterhin wurde der Versiegler in einem Schichtsystem aus verzinktem, unlegiertem Stahl (TS-Lichtbogen) und ein bzw. zwei fol-

genden Beschichtungen im Auslagerungsversuch (5 % NaCl-Lösung, 4 Wochen, Bild 6) und in der neutralen Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 7253 und 12944-4 über 1440 h getestet. Dadurch konnten der Versiegler zur Verwendung in Schichtsystemen für eine Korrosionskategorie von C5-M High spezifiziert werden.

Danksagung

Dieses Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWE) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.



Bild 6: Auslagerungsversuche in 5 %iger NaCl-Lösung bei 25 °C nach 4 Wochen: Stahlblech mit (a) großen und (b) geringen Korrosionsschäden



Fig. 6: Exposure tests in 5% NaCl solution at 25 °C after 4 weeks: Steel sheet with (a) severe and (b) minor corrosion damage

more, the sealer was tested in a coating system consisting of galvanized, unalloyed steel (thermal spray - arc wire) and one or two subsequent coatings, both in an outdoor exposure test (5 % NaCl solution, 4 weeks, Fig. 6) and in the neutral salt spray test according to DIN EN ISO 7253 and 12944-4 over 1440 h. As a result, the sealer could be specified for use in coating systems for a corrosion category of C5-M High.

Acknowledgement

The project is being promoted by the Federal Ministry for Economic Affairs and Energy (BMWE) on the basis of a resolution of the German Bundestag.



Literatur References

- [1] Öchsner, W. P., Bergk, B., Fischer, E., Gaszner, K.: Corrosion protection. Water absorption of coatings. Sorption isotherms for water in organic coatings and their influence on the coating properties. Farbe und Lack 111, pp. 42/51, 2005.
- [2] Atkinson, J. R.; Cicek, R. Z.: Silane crosslinked polyethylene for prosthetic applications. Part I. Certain physical and mechanical properties related to the nature of the material. In: Biomaterials (Guildford, Engl.) 4 (4), p. 267, 1983. DOI: 10.1016/0142-9612(83)90026-1.