

## Wasseraufnahme von Beschichtungen

### **Sorptionsisothermen für Wasser in organischen Beschichtungen und deren Einfluss auf die Beschichtungseigenschaften.**

W. Philipp Öchsner, Berndt Bergk, Erika Fischer und Karin Gaszner, Stuttgart.

Wassereinwirkung - durch Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit flüssigem Wasser - hat erheblichen Einfluss auf Beschichtungen; wichtig ist dieser Einfluss insbesondere im Korrosionsschutz. Bei genauerer Untersuchung zeigt sich aber, dass zwischen der Wasseraufnahme einer Beschichtung und der Haftfestigkeit bzw. dem Korrosionsschutzverhalten kein einfacher, sondern ein komplexer Zusammenhang besteht.

Organische Beschichtungen sind im praktischen Gebrauch verschieden hohen Luftfeuchten sowie (flüssigem) Wasser ausgesetzt. Dabei nehmen sie unterschiedliche Mengen an Wasser auf. Feuchtigkeit und Wasser gehören zu den wichtigsten schädlichen Einflüssen, denen organische Beschichtungen ausgesetzt sind. Es gibt zahlreiche Arbeiten und Veröffentlichungen über die nachteilige Wirkung von flüssigem Wasser vor allem auf Beschichtungseigenschaften, die mit dem Korrosionsschutz zusammenhängen. Das sind beispielsweise Wasseraufnahme und Quellung, Haftfestigkeit und Wasserdurchlässigkeit.

Weniger bekannt sind diese Zusammenhänge, wenn unterschiedlich hohe Luftfeuchten an Stelle von flüssigem Wasser einwirken. Dazu müssen die Sorptionsisothermen und deren Auswirkung auf Korrosionsschutzeigenschaften bekannt sein.

Zudem wurden bei älteren Untersuchungen meist Beschichtungssysteme verwendet, die mit den aktuellen Korrosionsschutzbeschichtungen wenig gemein haben außer dass sie wirkungsvoll schützen sollen. Bewährte Korrosionsschutzpigmente, wie Mennige oder Zinkchromat, können heute nicht mehr verwendet werden. Darüber hinaus werden organisch gelöste Beschichtungsstoffe auch beim Korrosionsschutz bereits teilweise durch wässrige Systeme ersetzt. Diese sollen wegen der Verwendung von Wasser als Löse- oder Dispergiermittel eine geringere Schutzwirkung aufweisen.

In dem Forschungsvorhaben sollte deshalb der Zusammenhang der Wassersorption von neuzeitlichen Korrosionsschutzbeschichtungen mit der Haftfestigkeit und dem Korrosionsschutz geklärt werden. Es wurden aktuelle Korrosionsschutzbeschichtungen auf Basis von wässrigen und lösemittelhaltigen Epoxidharz- und Polyurethanbindemitteln sowie von Acrylharzdispersionen einbezogen.

### **Wassergehalt in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit messen**

Organische Beschichtungen, wie Fassadenanstriche, Korrosionsschutzbeschichtungen oder Autolackierungen werden regelmäßig durch Feuchtigkeit belastet. Dabei nehmen diese Beschichtungen unterschiedliche Mengen an Wasser auf. Bisher wurde die Wasseraufnahme vor allem bei Einwirkung von flüssigem Wasser untersucht [1-8]. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Aufnahme von flüssigem Wasser gravierend auswirkt auf:

- die mechanischen Eigenschaften [5, 7],
- die Haftfestigkeit [2, 3, 5-10],
- die inneren Spannungen [11],
- die Glasübergangstemperatur [5, 7, 12],
- die Wetterbeständigkeit [5] und

- die Korrosionsschutzeigenschaften [5, 6, 8, 10] der Beschichtungen.

Da in der Vergangenheit organisch gelöste Beschichtungsstoffe dominierten, wurden die untersuchten Beschichtungen fast ausschließlich aus solchen Beschichtungsstoffen hergestellt. Der Trend geht jedoch in Richtung lösemittelarmer und vor allem wässriger Beschichtungsstoffe.

Doch im praktischen Einsatz sind Beschichtungen meistens nicht flüssigem Wasser, sondern verschieden hohen Luftfeuchten ausgesetzt. Bei konstanter relativer Luftfeuchte und Temperatur erreicht der Wassergehalt einer Beschichtung oder eines Baustoffes bei der Lagerung einen Gleichgewichtswert.

Den Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt, der relativen Luftfeuchte und der Temperatur zeigen die Sorptionsisothermen. H. Klopfer und andere [13-15] haben die Sorptionsisothermen der wichtigsten porösen Baustoffe bestimmt. Dagegen sind die Sorptionsisothermen von organischen Bindemitteln und organischen Beschichtungen nur in Einzelfällen bekannt und fehlen vor allem bei den aktuellen Beschichtungstypen. Abb. 1 zeigt die Sorptionsisothermen einiger klassischer Bindemittel für Beschichtungen.

### **Sorptionsisothermen erklären das Bindemittelverhalten**

Der Verlauf der Sorptionsisothermen erlaubt eine ganze Reihe von Rückschlüssen auf den Aufbau eines bestimmten Bindemittels und auf sein Verhalten bei Feuchteeinwirkung [13, 16]. Der flache und weitgehend lineare Anstieg bei Bitumen weist beispielsweise darauf hin, dass in diesem Fall näherungsweise das Henry'sche Gesetz gilt [16, 17]. Das Wasser liegt hier gelöst und molekular verteilt vor.

Die Sorptionsisothermen der anderen Polymerbindemittel (Abb. 1) steigen bei höherer relativer Luftfeuchte überproportional an. Nach Brunauer et al. [13, 16] gehören solche Sorptionskurven zum Typ III ihrer Klassifizierung. Die Kurven treten dann auf, wenn sich mit zunehmender relativer Luftfeuchte das aufgenommene Wasser in einem Stoff überproportional anreichert, wenn es also zu einer Clusterbildung bis hin zu einer kapillaren Einlagerung im Porengefüge poröser Stoffe kommt.

Beschichtungen haben prinzipiell zwar ähnliche Sorptionsisothermen wie reine organische Polymere. Aber die in Beschichtungen enthaltenen Pigmente, Füllstoffe, Additive und Restlösemittel beeinflussen den Verlauf der Sorptionsisotherme zusätzlich.

### **Pigmentierung hat Einfluss auf die Wasseraufnahme**

In den Abb. 2a und 2b sind die Sorptionsisothermen von verschiedenen Epoxidharz- und Bitumenfilmen einander gegenübergestellt [13]. Hier zeigt sich der Einfluss der Verfüllung beziehungsweise Pigmentierung auf die Sorptionsisotherme. Bei den Epoxidharzfilmen nimmt die Wasseraufnahme mit zunehmender Pigmentierung ab (effektive Reduzierung des Bindemittelanteils). Bei den Bitumenfilmen nimmt die Wasseraufnahme bis zu einer bestimmten Pigmentierungshöhe zu, was einer Wassereinlagerung zwischen Bindemittelmatrix und Füllstoffen zugeschrieben wird.

W. Funke [18] hat die Wasseraufnahme von unpigmentierten Beschichtungsfilmen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte ebenfalls untersucht. Die in Abb. 3 dargestellten Kurven steigen bei hohen relativen Luftfeuchten steil an, was auf eine Einlagerung von Wasser zurückgeführt werden kann.

Die Frage stellt sich, ob und wie der Verlauf der Sorptionsisothermen mit wichtigen Materialeigenschaften der Beschichtungen, wie der Haftfestigkeit, dem Korrosionsschutz oder der Glasübergangstemperatur zusammenhängt. P. Walker hat 1965 die Haftfestigkeit verschiedener Beschichtungen auf Stahlblechen untersucht (Abb. 4) und dabei festgestellt, dass die Haftfestigkeit dieser Beschichtungen stark von der relativen Luftfeuchte abhängt, bei der sie zuvor gelagert worden waren [2, 10].

Aus Arbeits- und Umweltschutzgründen hat in den letzten Jahren eine erhebliche Verschiebung zu lösemittelärmeren Beschichtungsstoffen stattgefunden. Das gilt insbesondere für wasserverdünnbare Beschichtungsstoffe [19].

#### Hydrophile Strukturen nehmen mehr Wasser auf

Es ist zu vermuten, dass Beschichtungen auf Basis von Wasserlack- oder wässrigen Dispersionsbindemitteln wegen ihrer hydrophilen Struktur bei hoher Luftfeuchte oder bei Wassereinwirkung mehr Wasser aufnehmen als vergleichbare herkömmliche, lösemittelbasierte Beschichtungen [20-25]. Es stellt sich die Frage, ob die chemische Struktur der wässrigen Bindemittel beziehungsweise die Zusammensetzung der wässrigen Beschichtungsstoffe direkt mit dem Verlauf der Sorptionsisothermen der Beschichtungen zusammenhängt.

Weitere Fragen sind:

- wie stark wichtige Beschichtungseigenschaften solcher Stoffe und
- wie die Haftfestigkeit, mechanische Eigenschaften und die Korrosionsschutz-wirkung bei Einwirkung unterschiedlicher Luftfeuchtigkeiten bis hin zu flüssigem Wasser verändert bzw. beeinflusst werden.

#### Experimentelles

Bei den Untersuchungen wurden aktuelle Beschichtungsstoffe auf Basis folgender Bindemittel verwendet (Tab. 1):

- 2-Komponenten-Polyurethane, lösemittelhaltig
- 2-Komponenten-Polyurethane, wasserverdünnsbar
- 2-Komponenten-Epoxidharze, lösemittelhaltig
- 2-Komponenten-Epoxidharze, wasserverdünnsbar
- Styrol/Acrylat-bzw. Reinacrylat-Dispersionen, wasserverdünnsbar

Zum Vergleich wurden auch die unpigmentierten Beschichtungen mitgeprüft. Die Pigmentierung wurde so ausgewählt, dass die PVK und die Art der Pigmentierung konstant blieb. Die pigmentierten Beschichtungsstoffe aus Epoxidharzen und aus Dispersionen enthielten Korrosionsschutzpigmente (Zinkphosphat), die aus Polyurethanen wegen der Verträglichkeit dagegen keine. Bei den Beschichtungsstoffen Nr. 8 und 10 wurde zusätzlich die Wirkung eines Silan-Haftvermittlers untersucht. Die Trockenschichtdicken betragen ca. 2 x 50 µm bei den 2K-Beschichtungsstoffen und 2 x 70 µm bei den Dispersionen auf Stahluntergrund. Die Beschichtungen wurden bei Raumklima vor Beginn der Prüfungen mindestens 6 Wochen gelagert.

#### Prüfbleche

Die Prüfbleche für die Haftfestigkeits- und Korrosionsschutz-Prüfungen wurden wie folgt ausgewählt:

- Stahlblechqualität: DC 04 B (ST 1405) in einer Dicke von 2,0 mm
- Oberflächenvorbereitung:
  - a) entfettet
  - b) sweepgestrahlt gemäß DIN EN ISO 12944-4, Rautiefe Rz = 13 µm

#### Freie Filme

Zur Herstellung freier Filme für die Sorptions- und DMA-Messungen wurden die Beschichtungsstoffe auf Polypropylenplatten aufgetragen, getrocknet und vom Substrat mechanisch abgelöst. Zur vollständigen Trocknung wurden diese Filme nochmals 3 Tage bei 50° C forciert gelagert.

Die Schichtdicken der freien Filme aus 2K-Beschichtungsstoffen betragen ca. 50 µm und die der freien Filme aus Dispersionen 70 µm. [Von den Beschichtungen Nr. 14 und 15 konnten aus verschiedenen Gründen keine freien Filme hergestellt werden; deshalb wurde hier die Wasseraufnahme von beschichteten Proben auf Aluminium bestimmt].

#### Sorptionsisothermen

Die Wasseraufnahme aus den Beschichtungsstoffen hergestellter freier Filme wurde, ausgehend von 0 % relativer Luftfeuchte bei 50, 75, 95 % relativer Luftfeuchte und nach Lagerung in Wasser bei 23°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Wasserlösliche Bestandteile, die bei der Wasserlagerung ausgewaschen wurden, wurden aus der Massenabnahme der wieder getrockneten Filme ermittelt und bei der Berechnung der Wasseraufnahme berücksichtigt.

#### Haftfestigkeit

Zur Prüfung der Haftfestigkeit wurden Gitterschnittprüfungen (DIN EN ISO 2409) und Abreissversuche (DIN EN ISO 4624) durchgeführt. Die Prüfungen erfolgten zum einen unmittelbar nach der Lagerung der Beschichtungen bei 50 % und 95 % relativer Luftfeuchte und zum anderen nach 1 Stunde und 24 Stunden nach Beendigung der Kondenswasserbelastung.

#### Korrosion

Mit den Beschichtungen auf Stahl wurden folgende Belastungen und anschließende Prüfungen zur Prüfung des Korrosionsschutzes durchgeführt:

- Salzsprühnebelbelastung DIN 50021 SS (720 Stunden) mit anschließender Beurteilung von Blasengrad (DIN EN ISO 4628-2), Rostgrad (DIN EN ISO 4628-3), Unterwanderung (DIN EN ISO 4628-8) und Haftfestigkeit (Gitterschnitt DIN EN ISO 4624) und Abreissversuch (DIN EN ISO 4624)
- Kondenswasserbelastung DIN 50017 KK (480 Stunden) mit anschließender Beurteilung von Blasengrad, Haftfestigkeit (Gitterschnitt, Abreissversuch)

#### Glasübergangstemperaturen

Die Glasübergangstemperatur der freien Filme wurden durch Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) im Zugmodus bei Lagerung im Normklima, bei 23°C und 93 % relativer Luftfeuchte sowie bei Lagerung in Wasser bestimmt.

#### Prüfergebnisse

##### Sorptionsisothermen

In Tab. 2 ist die Wasseraufnahme von freien Filmen angegeben, die aus den Beschichtungsstoffen 1 bis 20 hergestellt worden sind. Die Werte wurden aus jeweils drei Einzelmessungen (Gleichgewichtswerte) gemittelt.

Abb. 5a zeigt die Sorptionsisotherme der Polyurethanbeschichtung Probe Nr. 4 aus Tab. 2 sowohl bei Lagerung in 100 % relativer Luftfeuchte als auch bei Wasserlagerung (rot markiert). In den Abb. 5b, c und d sind die Sorptionsisothermen der untersuchten Polyurethan-, Epoxidharz- und Dispersionsbeschichtungsfilme zusammengefasst. Für die Massenzunahmen wurden unterschiedliche Maßstäbe verwendet.

### Keine Korrelation zwischen Haftfestigkeit und Wasser-Sorptionsverhalten

Abb. 6 zeigt die Ergebnisse der Gitterschnitt-Haftfestigkeitsprüfungen auf entfettetem bzw. sweepgestrahltem Stahlblech. Es ergab sich kein Zusammenhang zwischen den Gitterschnittkennwerten und der Wassersorption der einzelnen Proben.

Durch Zusatz von Glycidylpropyltrimethoxysilan (Glymo) verbesserte sich die Haftfestigkeit auf entfettetem Stahl bei der wasserverdünnbaren 2K-PUR-Beschichtung Nr. 8H gegenüber der unmodifizierten Beschichtung Nr. 8 ganz erheblich. Beim System 10, das ohnehin schon gute Gitterschnittwerte aufwies, konnte die Haftfestigkeit durch diesen Haftvermittler (Nr. 10H) noch verbessert werden.

Die durch Abreissversuche ermittelte Haftfestigkeit zeigt ähnliche Ergebnisse (Abb. 7).

### Wesentlich bessere Haftfestigkeit auf sweepgestrahltem Stahl

Abb. 6 und 7 zeigen, dass die meisten Beschichtungen auf sweepgestrahltem Stahlblech deutlich besser als auf nur entfetteten Blechen haften. Das gilt besonders für die Proben Nr. 2 und 12, aus lösemittelhaltigen Bindemitteln.

### Korrosionsschutztests

#### Kondenswasserbelastung: Großer Einfluss der Vorbehandlung

Die pigmentierten Beschichtungen auf Stahl wurden 480 Stunden der Einwirkung von Kondenswasser ausgesetzt. Die Haftfestigkeit der belasteten Beschichtungen wurde bereits weiter oben besprochen.

Tab. 3 zeigt anhand von einigen ausgewählten Beispielen, dass die Vorbehandlung des Stahls einen großen Einfluss auf den Blasengrad und die Gitterschnittkennwerte und damit auch auf die Korrosionsbeständigkeit hat. Die Beschichtungen auf nur entfettetem Untergrund weisen bei den meisten Systemen stärkere Blasenbildung auf als auf gestrahltem Untergrund.

Blasenfrei auf allen Substraten blieb das wasserverdünnbare 2K-Polyurethan Nr. 8H mit Silanzusatz, während das vergleichbare System 8 ohne Silanzusatz zum Teil Blasen aufwies.

Die wässrige Dispersion Nr. 20 war auf beiden Substraten völlig blasenfrei geblieben.

#### Salzsprühtest: Epoxide schneiden am besten ab

Bei der Salzsprühhbelastung nach ISO 7253 wurden nur pigmentierte Beschichtungen auf sweepgestrahltem Stahlblech geprüft. Blasengrad, Rostgrad, Unterwanderung sowie die Haftfestigkeit (Gitterschnitt, Abreissversuch) wurde nach 720 Stunden beurteilt.

Es fällt auf, dass die Dispersionsbeschichtungen Nr. 18 und 20 im Gegensatz zu allen anderen Beschichtungen starke Blasen in der Fläche bildeten sowie großflächig unterrosteten (Tab. 4).

Am besten schnitten bei diesem Test die 2K-Epoxidharzbeschichtungen (Nr. 12, 14, 16) ab. Die 2-K-Polyurethanbeschichtungen (2, 4, 6, 8, 8H, 10, 10H), die allerdings kein Korrosionsschutzpigment enthielten, wiesen eine stärkere Unterwanderung bzw. Blasenbildung an der Verletzungsstelle auf (Tab. 4) als die mit Zinkphosphat pigmentierten Epoxidharzbeschichtungen.

Im Gegensatz zu den anderen Beschichtungen korrelierte die Höhe der Wasseraufnahme nur bei den Dispersionen mit der bei der Salznebelbelastung festgestellten, niedrigen Korrosionsbeständigkeit. Mit Abstand am schlechtesten schnitten bei diesen Prüfungen die Beschichtungen Nr. 18

und 20 aus Dispersionsbindemitteln (Richtrezepturen!) ab. Hohe Wasseraufnahme bei Wasserbelastung und schlechtes Abschneiden nach Salzsprühhbelastung hängen hier offensichtlich miteinander zusammen.

### Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen

#### Wasser wirkt als Weichmacher

Die Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) wurden mittels Dynamisch-Mechanischer-Analyse (DMA, Zugmodus, Heizrate: 5° C/min, Frequenz: 1 Hz) an freien Filmen der pigmentierten und unpigmentierten Beschichtungsstoffe in trockenem und durchfeuchtetem Zustand aus dem Maximum des Verlustwinkels  $\tan \delta$  bestimmt.

Bei der Lagerung der Beschichtungsfilme bei 93 % relativer Luftfeuchte sowie in Wasser erniedrigten sich die Glasübergangstemperaturen im Vergleich zu den im Normklima gelagerten Proben zu niedrigeren Temperaturen (vgl. Abb. 8). Wasser wirkt hier offensichtlich wie ein Weichmacher plastifizierend.

Auffällig ist, dass sich die  $T_g$  der Proben Nr. 4 und 8 (auf Basis wasserverdünnter 2K-PUR Bindemittel) im feuchten Zustand stärker erniedrigt als die Probe 2 (auf Basis eines lösemittelhaltigen 2K-PUR Bindemittels). Die Probe 20 aus einem Dispersionsbindemittel wird bei der Feuchtebelastung vergleichsweise weniger erweicht, obwohl sie bei Wasserbelastung über 25 Gewichtsteile Wasser aufnahm.

#### Sorption und Schutzwirkung: ein komplexer Zusammenhang

Bekanntlich ist Wasser für die Korrosion von Eisen und Stahl ein unabdingbarer Reaktionspartner und für die Haftfestigkeit einer Beschichtung auf solchen Substraten schädlich. Eine Beschichtung, die auf dem Substrat nicht haftet, kann auch nicht schützen. Demzufolge sollte man annehmen, dass der Korrosionsschutz durch organische Beschichtungen mit zunehmender Belastung durch Wasser immer stärker beeinträchtigt wird, dass also die Schutzwirkung direkt mit der Wassersorption einer Beschichtung zusammenhängt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen belegen jedoch, dass die Beziehungen zwischen der Wassersorption eines Beschichtungsfilms und der Schutzwirkung der entsprechenden Beschichtung komplizierter sind.

So zeigte sich, dass Dispersionsanstriche, die viel Wasser aufnehmen, bei Wassereinwirkung besonders gut haften, aber bei der Einwirkung von Salznebel beim Korrosionsschutz gegenüber den anderen untersuchten Beschichtungen schlecht abschnitten. Wasser wirkt auf organische Beschichtungen im allgemeinen plastifizierend, was sich in einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) niederschlägt.

Auch hier verhielten sich Beschichtungen aus Dispersionsbindemitteln anders. Trotz hoher Wasseraufnahme wurde die Glasübergangstemperatur nur wenig erniedrigt und mechanische Eigenschaften geringer beeinflusst als zu erwarten war.

Warum aber können Beschichtungen aus Polymerdispersionen trotz hoher Wasseraufnahme gut haften? Und warum wirkt Wasser bei diesen Beschichtungen nur wenig plastifizierend?

#### Wassercluster innerhalb des Lackfilms

Offenbar werden Wassermoleküle beim Eindringen in eine Beschichtung nicht nur molekular verteilt - "quellen" also das Bindemittel -, sondern können sich an bestimmten Stellen in größeren Verbänden, so genannten Clustern, einlagern. Wassermoleküle in solchen Clustern beeinflussen die Haftfestigkeit auslösenden Wechselwirkungen zwischen

Beschichtung und Substrat nicht notwendigerweise. Sie tragen auch nicht zur Plastifizierung bei.

Die Wassereinlagerungen können bei organischen Beschichtungen aber auch an der Grenze zwischen Pigmentteilchen und umgebendem Bindemittel und an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat erfolgen. Selbstverständlich werden dadurch die mechanische Festigkeit und die Haftfestigkeit von Beschichtungen vermindert.

Durch eine Wassereinlagerung in innere Grenzflächen lässt sich auch die besonders stark steigende Wassersorption von Dispersionsbeschichtungen bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit oder bei Einwirkung von flüssigem Wasser erklären.

#### **Sweepstrahlen und Epoxysilan verbessern die Haftfestigkeit**

Auffällig ist weiter, dass die Haftfestigkeit der Beschichtungen aus organisch gelösten Bindemitteln (Abb. 7a, Proben Nr. 2 und 12) auf nur entfettetem Stahlblech trotz geringer Wasseraufnahme (Tab. 2, Stoffe Nr. 2 und 12) niedrig ist. Dagegen ist die Haftfestigkeit der Beschichtungen auf der Basis von wässrigen PUR-Bindemitteln (Abb. 7a, Proben Nr. 8 und 10) vergleichsweise hoch, obwohl sie erheblich mehr Wasser aufnehmen. Es ist zu vermuten, dass diese Unterschiede mit inneren Spannungen und Relaxationsvorgängen zusammenhängen.

Diese Unterschiede wurden allerdings bei sweepgestrahlten Stahlblechen nicht beobachtet. Auf sweepgestrahltem Stahlblech schneidet die Beschichtungsprobe Nr. 12 besonders gut ab. Das ist auch zu erwarten, da diese Beschichtung auf dem praxisbewährten Bindemittel gemäß Blatt 87 der TL/TP Stahlbauten [26] basiert (Bindemittelbasis: Epoxidfestharz gehärtet mit einem Polyaminoamidaddukt-Härter).

Schließlich konnte in den Untersuchungen bestätigt werden, dass generell eine mechanische Vorbehandlung der Substratoberfläche durch Sweepstrahlen und der Zusatz von Epoxysilan als Haftvermittler die Nasshaftfestigkeit einer Beschichtung deutlich verbessert. Die Wirkung des Sweepstrahlens wird durch eine "Reinigung" und eine Aufrauung der Metalloberfläche und die Wirkung des Haftvermittlers durch eine "verbesserte Bindung der Beschichtung an die Metalloberfläche" erklärt. Diese Erklärungen leuchten zwar ein, sind aber noch nicht bewiesen.

#### **Weitere Untersuchungsmöglichkeiten**

##### **Art der Wassereinlagerung bestimmen**

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens haben gezeigt: Die besonders bei hoher Feuchtigkeit und Einwirkung von flüssigem Wasser mögliche Wassereinlagerung in die Grenzflächen einer Beschichtung kann für die Unstimmigkeiten bei der Korrelation von Wassersorption und Beschichtungseigenschaften verantwortlich sein. Es ist daher wichtig, die homogene Wasseraufnahme durch Quellung und die Wassersorption an verschiedenen Grenzflächen experimentell getrennt zu bestimmen. So könnte die Wassersorption an der Grenzfläche Beschichtung/Substrat durch einen Vergleich von (freien) Beschichtungsfilmen mit solchen auf dem Substrat ermittelt werden. Die Wassereinlagerung in die Grenzfläche Pigment/Bindemittel kann durch einen Vergleich der Wassersorption von unpigmentierten und pigmentierten Beschichtungsfilmen festgestellt werden.

Es wäre hilfreich, für die Bestimmungen der Wassersorption andere als die relativ zeitraubende gravimetrische Methode

- beispielsweise die Impedanzspektroskopie - zu verwenden. Dabei sollte die Korrelation mit der gravimetrischen Methode geprüft werden. Eine gravimetrische Bestimmung der Clusterbildung im Bindemittel von Beschichtungen ist schwierig. Doch wäre es möglich, den Beginn der Einlagerung mit dem Steilanstieg der Sorptionsisotherme in Verbindung zu bringen. Hier - und zur Bestimmung der Clusterbildung - wären optische oder spektroskopische Methoden nützlich.

##### **Haftvermittler optimieren**

Beim Zusatz von Haftvermittlern stellen sich die Fragen, - wieviel von der zugesetzten Menge an der Grenzfläche zur Wirkung kommt, - wie andere Beschichtungseigenschaften durch einen solchen Haftvermittler beeinflusst werden, - nach welchen Kriterien sich die zugesetzte Menge richtet und - ob eine unabhängige Vorbehandlung der Substratoberfläche mit dem Haftvermittler zu gleicher, besserer oder schlechterer Haftfestigkeit und Nasshaftfestigkeit führt.

##### **Ionendurchlässigkeit untersuchen**

Es wäre zudem wichtig, die Durchlässigkeit solcher modernen Korrosionsschutzbeschichtungen vor allem für die bekannten, korrosionstimulierenden Ionen zu kennen. Solche Ionen werden für den Ladungstransport von Lokalkorrosionselementen benötigt. Dabei sollte auch der Einfluss der Schichtdicke geprüft werden. Mit diesen Erkenntnissen wird es möglich sein, neben praxisüblichen Beurteilungsmethoden die Korrosionsschutzwirkung von Beschichtungen durch genaue physikalische Kennwerte zu bestimmen.

[1] W. Funke, Über die Einwirkung von Wasser auf Anstrichfilme, Werkstoffe und Korrosion 20 (1969), S. 12

[2] P. Walker, Effect of water upon the adhesion of surface coatings, Paint Technology 31 (1967), 108, S. 22

[3] M. Hemmelrath, Über die Bestimmung der Naßhaftfestigkeit organischer Beschichtungen und der sie beeinflussenden Parameter, Dissertation Universität Stuttgart (1987)

[4] W. Bosch, W. Funke, Die Plastifizierung organischer Beschichtungsfilme durch Wasser Farbe & Lack 98 (1992), S. 589

[5] E.V. Schmid, Aussenanstriche im Hochbau: Lebensdauer unter Umwelteinflüssen Bauverlag Wiesbaden, Berlin 1994, Abschnitt 6.5

[6] W.D. Kaiser, A. Rudolf, S. Pietsch, Naßhaftfestigkeit organischer Beschichtungen, Farbe & Lack 103 (1997), S. 80

[7] E. Klinke, C.D. Eisenbach, Viskoelastische Kenngrößen und Naßhaftfestigkeit, Farbe & Lack 106 (2000), S. 112

[8] W.Ph. Öchsner, Beschichtungssysteme für den Stahlwasserbau, Weka-Verlag, 1998, S. 5-7

[9] W. Funke, E. Fischer, Haftfestigkeit organischer Beschichtungen auf Metallen bei Einwirkung von Wasser, Farbe & Lack 95 (1989) S. 2623

[10] H. Leidheiser, W. Funke, Water disbondment and wet adhesion of organic coatings on metals, JOCCA 70 (1987) S. 121

[11] O. Negele, W. Funke, Internal stress and wet adhesion of organic coatings, Progr. Org. Coat. (1996), S. 285

[12] W. Bosch, W. Funke, Über den Einfluß von Wasser auf die Glasumwandlungstemperatur von organischen Beschichtungen, XX. FATIPEC Kongress 1990, Kongressbuch S. 131

[13] H. Klopfer, Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen, Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin 1974,

S. 23 ff

[14] H. Klopfer, Lehrbuch der Bauphysik, Teubner Stuttgart 1997, S. 331 ff

[15] F.H. Wittmann, Porosität und Feuchtigkeitsgehalt, WTA-Schriftenreihe 3 1992, S.1-22

[16] G.K. van der Wel et al, Moisture in organic coatings - a review, Progress in organic Coatings 37 (1999), S. 1-14

[17] Fachlexikon a, b, c der Physik, Verlag Harri Deutsch Thun, Frankfurt, 1982 Bd. 1, S. 21

[18] W. Funke, U. Zorll, W. Elser, Über den Zusammenhang zwischen der Pigment/Bindemittel-Wechselwirkung und der Wasseraufnahme fester Anstrichfilme, Farbe & Lack 72 (1966), S. 311

[19] Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie 1993/13/EG über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (am 24.08.01 im Bundesgesetzblatt Nr. 44/2001 veröffentlicht und am 25.08.01 in Kraft getreten)

[20] Dören, Freitag, Stoye, Wasserlacke: Umweltschonende Alternative für Beschichtungen Verlag TÜV Rheinland Köln, 1992 (Abschnitte 6-8)

[21] C. Godau, B. Stengel-Rutkowski, Filmbildung wäßriger Zweikomponenten-Epoxid-Systeme, Farbe & Lack, 99 (1993), S. 340

[22] W.Ph. Öchsner, Leistungsvergleich zwischen lösemittelhaltigen und wäßrigen Lacksystemen für Schienenfahrzeuge, Vortrag auf der Jahresfachtagung "Praxis Forum" Bad Nauheim 09./10. Februar 1995

[23] M. Bock, Polyurethane für Lacke und Beschichtungen, Vincentz-Verlag Hannover, 1999, S. 52

[24] R. Schmidt, Hydro-Beschichtungen für den Stahlbau, Vortrag TA Eßlingen 21.02.01

[25] S. Nysteen, Practical experience with air-drying waterborne paints for the protection of structural steelwork and freight containers, Paper presented at the 4th congress of the Federation of Scandinavian Paint and Varnish Technologists 1993

[26] TL/TP Stahlbauten, Anhang E, Blatt 87, Bundesanstalt für Straßenwesen, Verkehrsblatt Verlag, Dortmund 2002

Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. AiF gefördert. Dafür danken wir. Unser Dank gilt auch Herrn Professor W. Funke für wertvolle Hinweise und Anregungen.

#### **Dr. W. Philipp Öchsner,**

studierte in Stuttgart, Hamburg und München Chemie und Wirtschaftswissenschaften. Von 1976 bis 1999 war er Forschungs- und Entwicklungsleiter in der Bautenschutz- und Lackindustrie. Seit 2000 ist er Geschäftsführer im Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.

#### **Dr. Berndt Bergk,**

kehrte nach langjähriger Industrietätigkeit in der Lackindustrie als Leiter Forschung, Entwicklung und Anwendungstechnik an das Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V. zurück, wo er die Abteilung Anwendungstechnik leitet.

#### **Erika Fischer,**

ist als Chemotechnikerin seit vielen Jahren am Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V. tätig. In der letzten Zeit führte sie der Abteilung Anwendungstechnik Messreihen zu verschiedenen Forschungsprojekten durch.

#### **Dipl.-Ing. (FH) Karin Gaszner,**

geboren 1956, studierte im Studiengang Farbe (Chemie) an der Fachhochschule für Druck in Stuttgart. Seit 1986 ist sie in der Anwendungstechnischen Abteilung des Forschungsinstituts für Pigmente und Lacke e. V. (FPL) in Stuttgart tätig.

#### **Ergebnisse auf einen Blick**

- Die Wasseraufnahme verschiedener organischer Korrosionsschutzbeschichtungen wurde anhand von Sorptionsisothermen in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit gemessen und mit der Haftfestigkeit, dem Korrosionsschutzverhalten und der Glasübergangstemperatur der Lacke in Beziehung gesetzt.

- Der Verlauf der Sorptionsisothermen zeigt bis zu 95 % relativer Luftfeuchte einen flachen und gleichmäßigen Anstieg. Erst oberhalb von 95 % relativer Luftfeuchte zeigen sich in der Wasseraufnahme gravierende Unterschiede zwischen den einzelnen Beschichtungen.

- Die Wasseraufnahme der Beschichtungsfilme hängt nicht mit der Haftfestigkeit der Beschichtungen und nur zum Teil mit deren Korrosionsschutzeigenschaften zusammen.

- Die Nasshaftfestigkeit von Beschichtungen konnte durch eine mechanische Vorbehandlung der Substratoberfläche durch Sweepstrahlen und den Zusatz von Epoxisilan als Haftvermittler erheblich verbessert werden.

- Mögliche Cluster-Wassereinlagerungen in die Grenzflächen einer Beschichtung können für die Unstimmigkeiten bei der Korrelation von Wassersorption und Beschichtungseigenschaften verantwortlich sein. Deshalb sollte die homogene Wasseraufnahme durch Quellung und die Wassersorption an verschiedenen Grenzflächen experimentell getrennt bestimmt werden.

#### **Danksagung**

Dieses Forschungsvorhaben (AiF-Vorhaben 13304 N, Bewilligungszeitraum 01.05.02 - 30.04.04) wurde aus

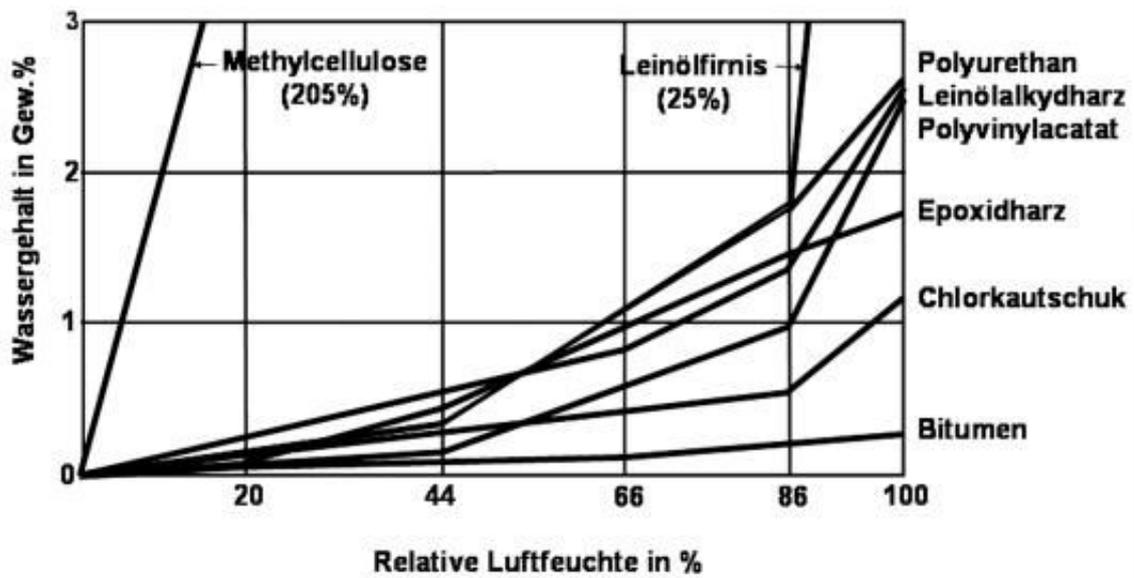
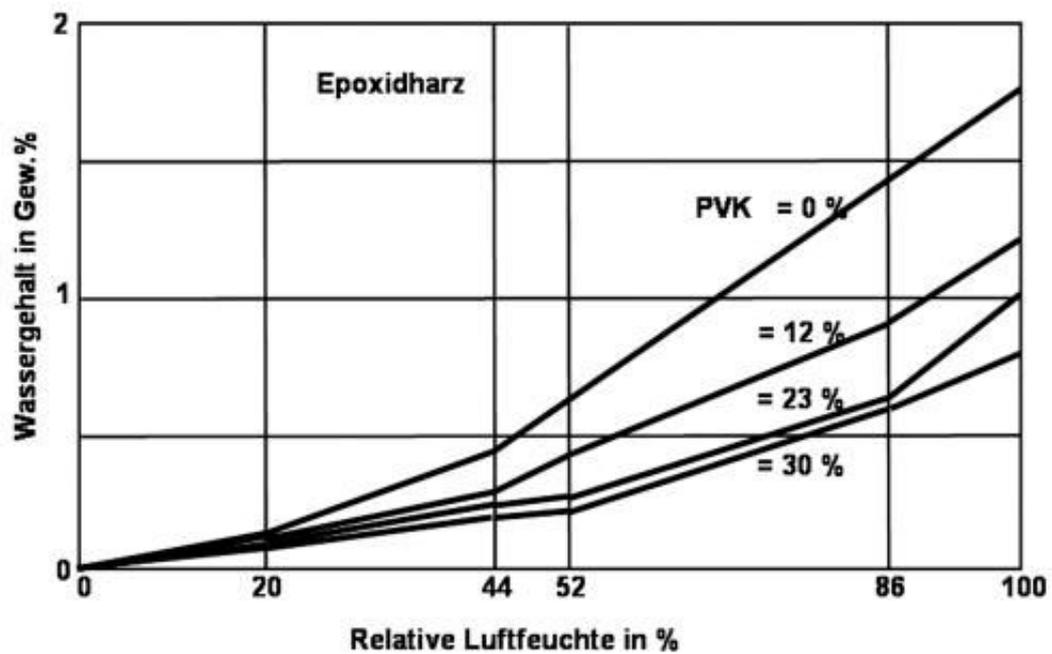


Abb. 1: Sorptionsisothermen von im Bautenschutz gebräuchlichen klassischen organischen Bindemitteln [13]



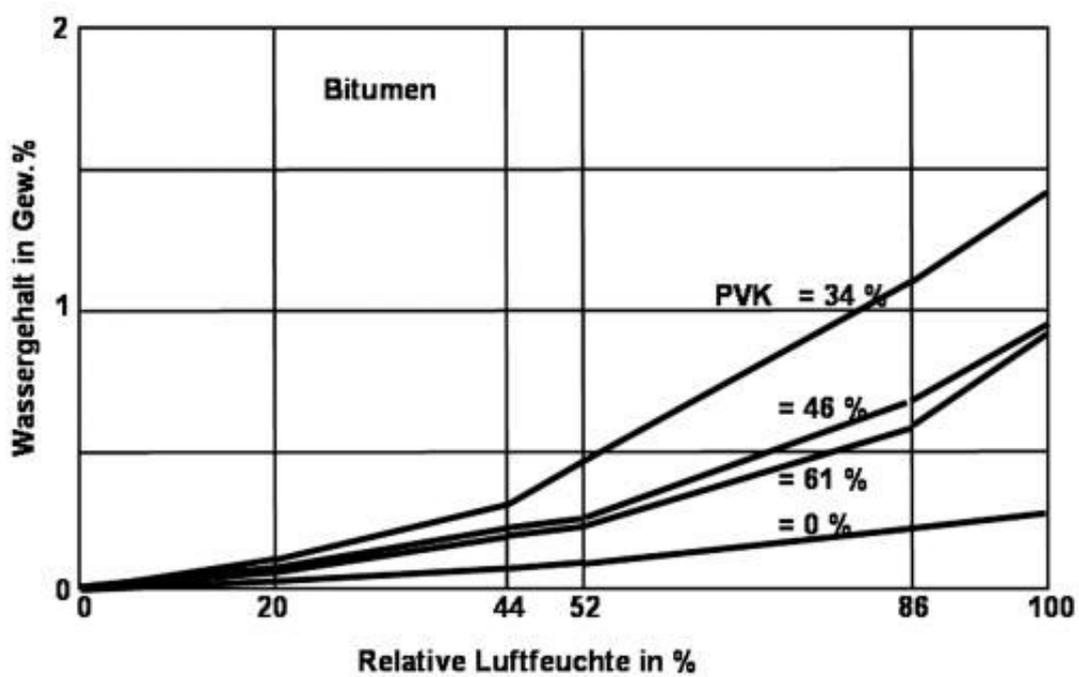


Abb. 2: Sorptionsisothermen bei variabler Pigmentierung [13]: a) Epoxidharzfilme, b) Bitumenfilme

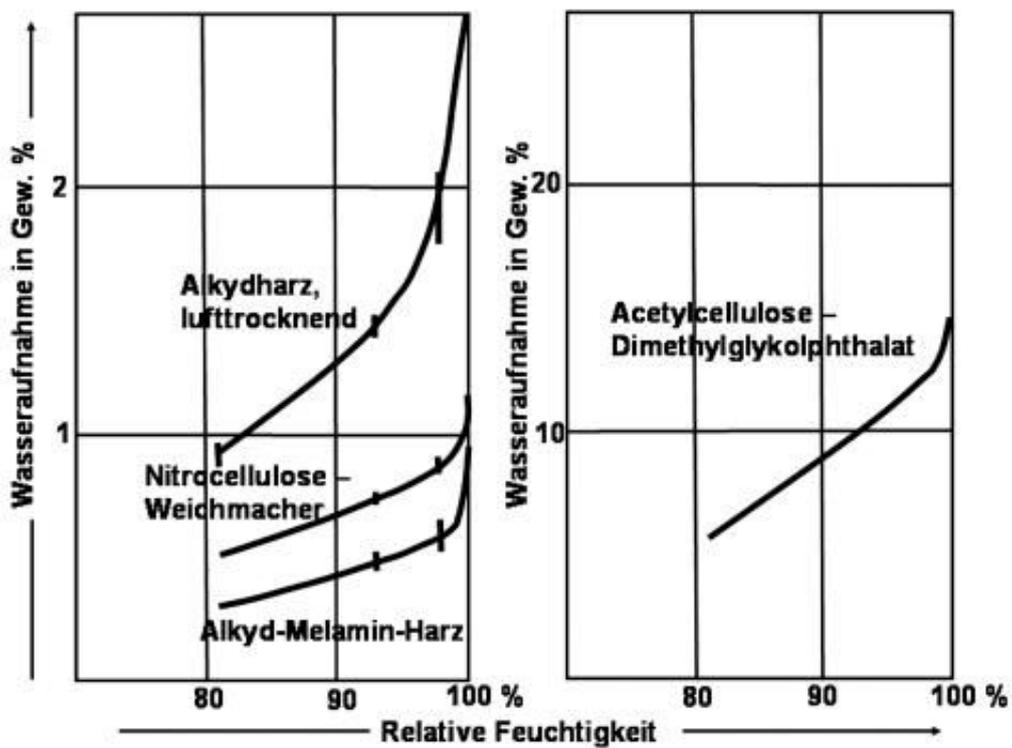


Abb. 3: Sorptionsisothermen verschiedener Beschichtungsfilme bei hoher relativer Luftfeuchte [18]

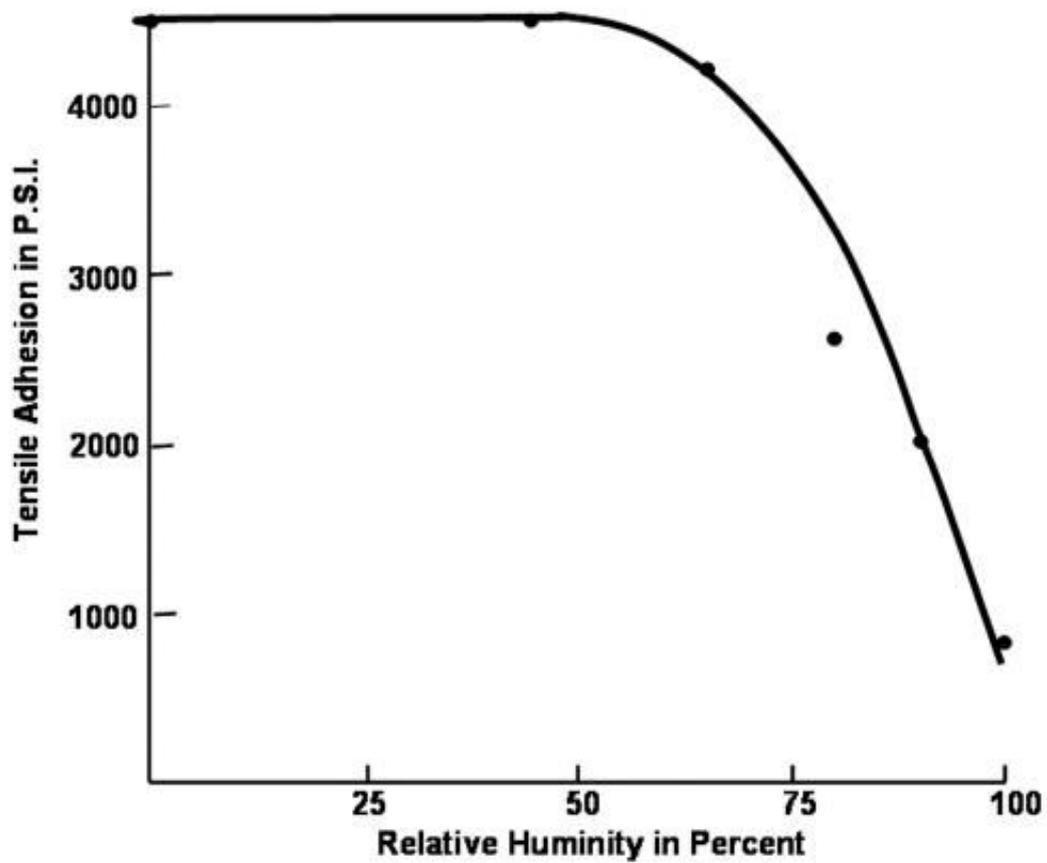
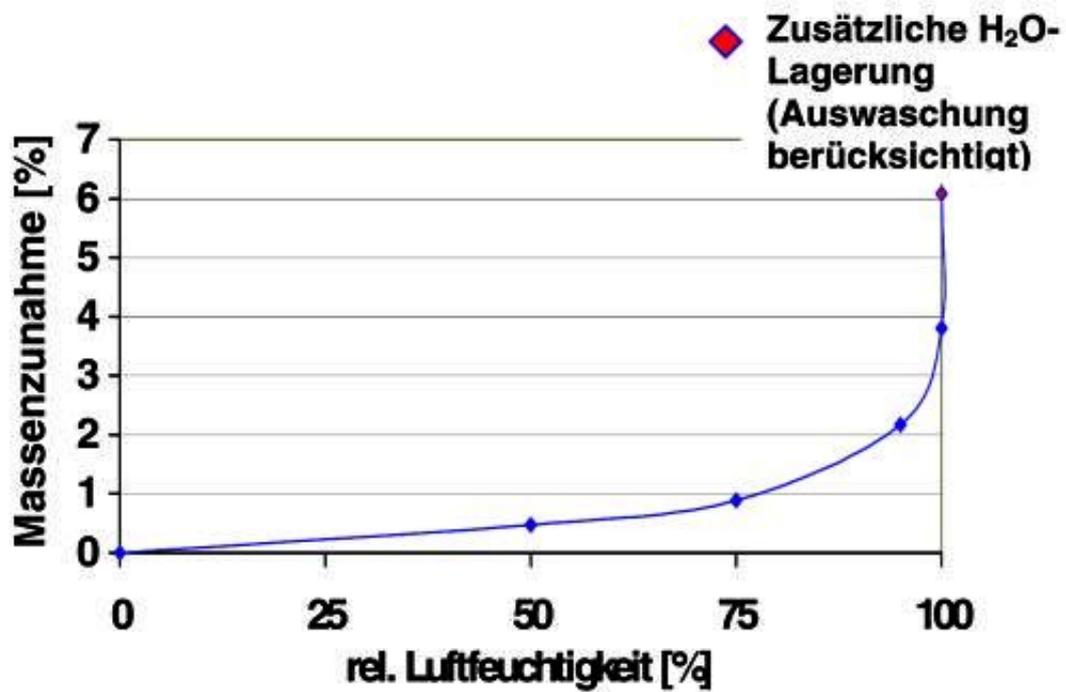
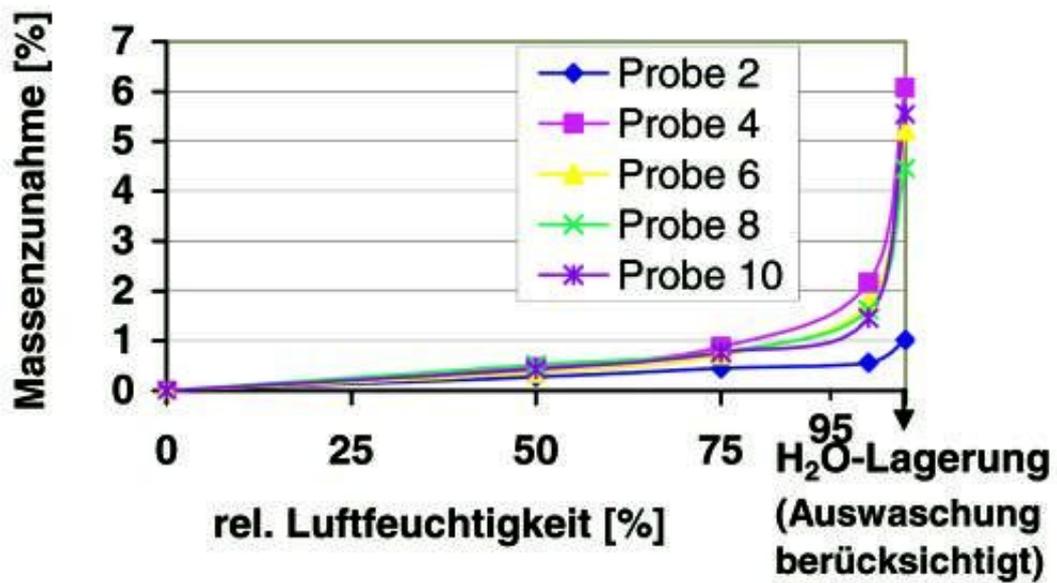
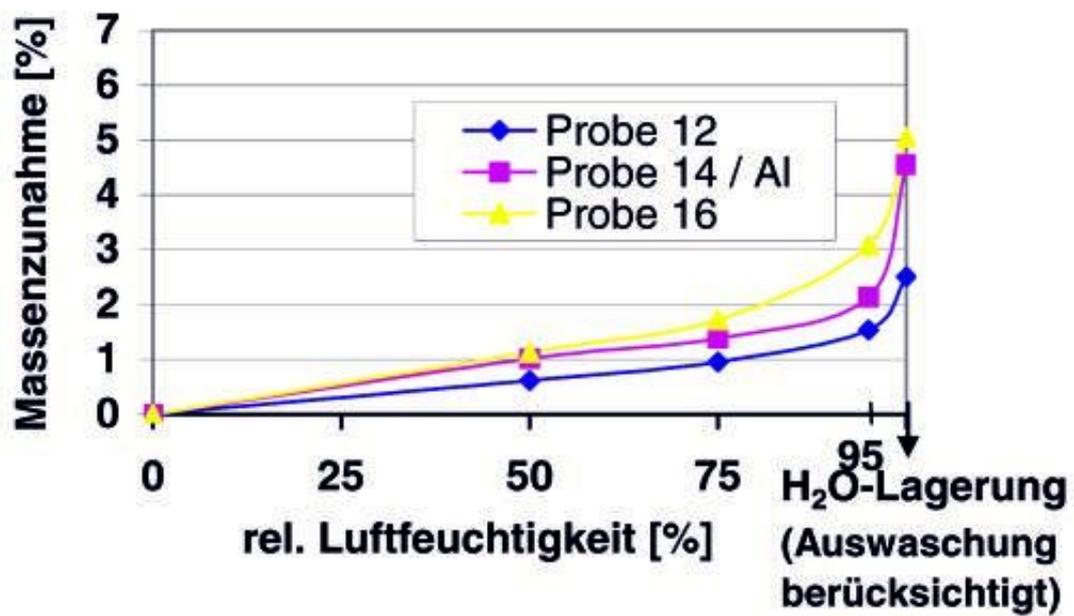


Abb. 4: Verlust der Haftfestigkeit bei der Stirnabzugsprüfung einer Epoxidesterbeschichtung nach einer 600-stündigen Einwirkung hoher relativer Luftfeuchte (nach Walker [2])







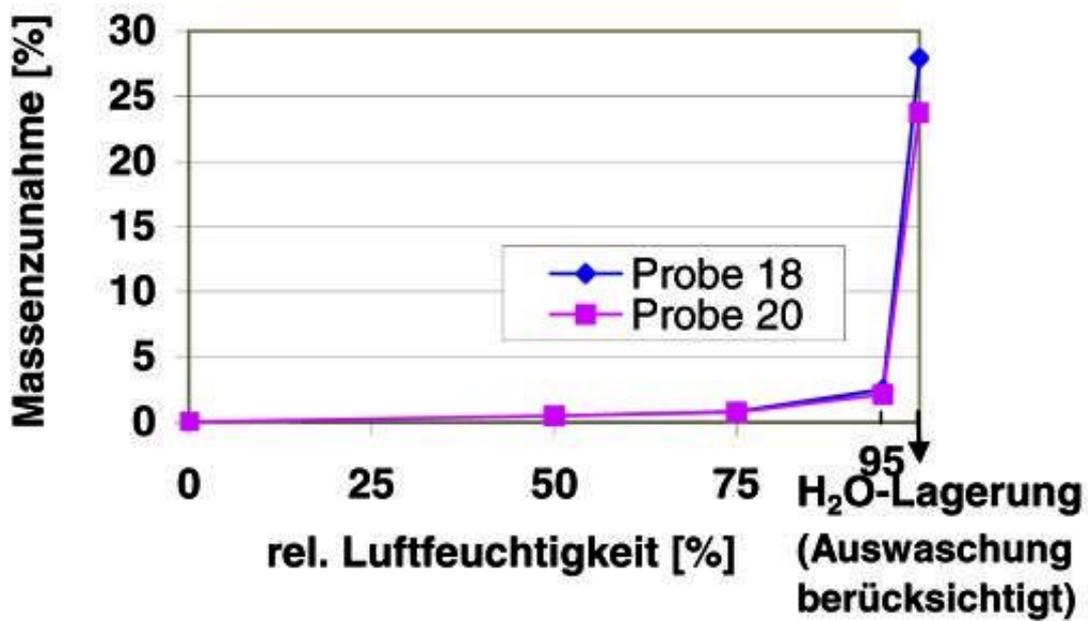
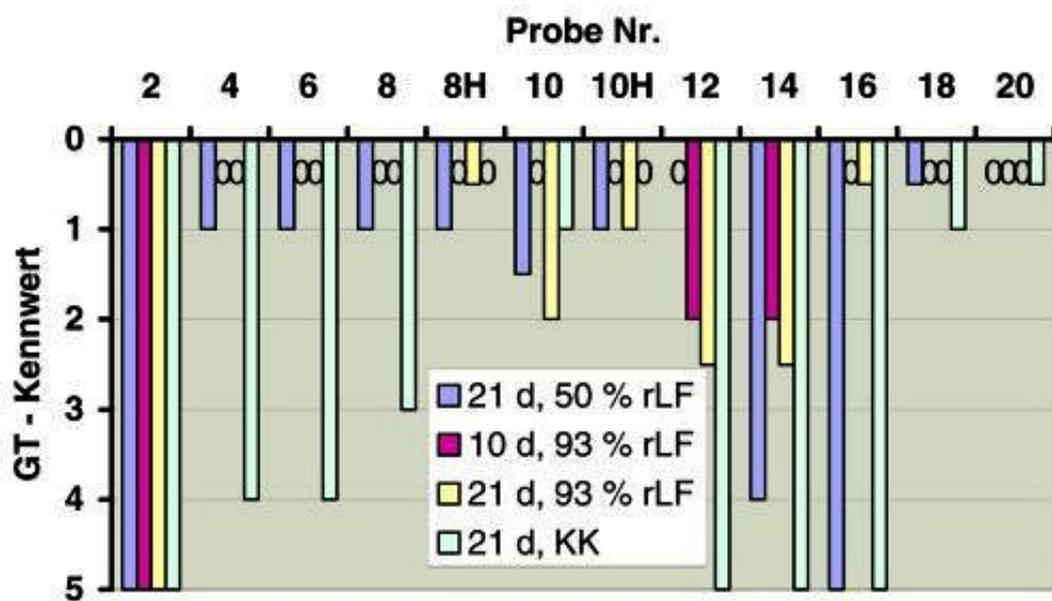


Abb. 5: Sorptionsisothermen bei 23°C: a) Probe 4; b) PUR-Beschichtungsfilme; c) Epoxidharz-Beschichtungsfilme; d) Dispersions-Beschichtungsfilme



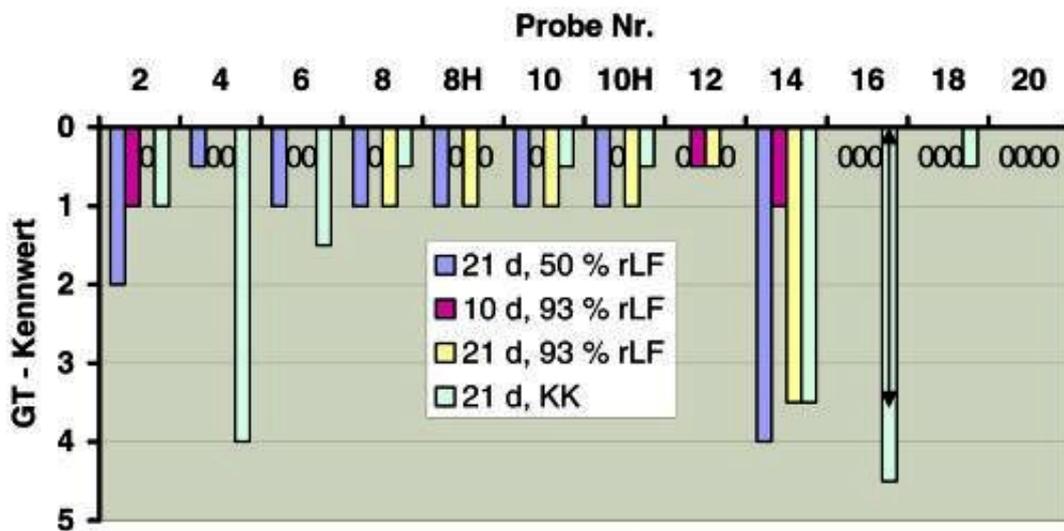
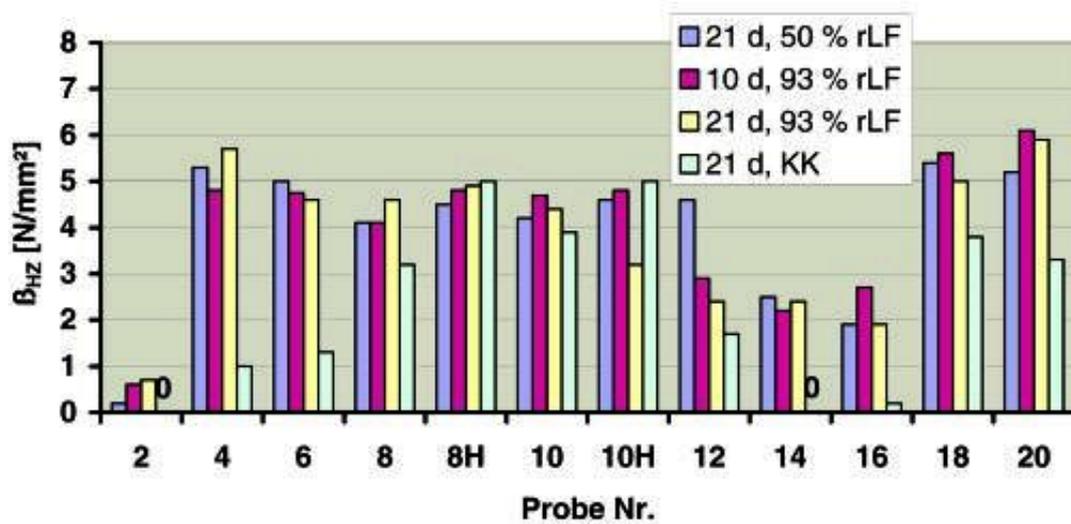


Abb. 6: Gitterschnittkennwerte verschiedener Proben in Abhängigkeit von der Feuchtebelastung (KK = Kondenswasser-Konstantklima): a) auf entfettetem Stahlblech; b) auf sweepgestrahltem Stahlblech



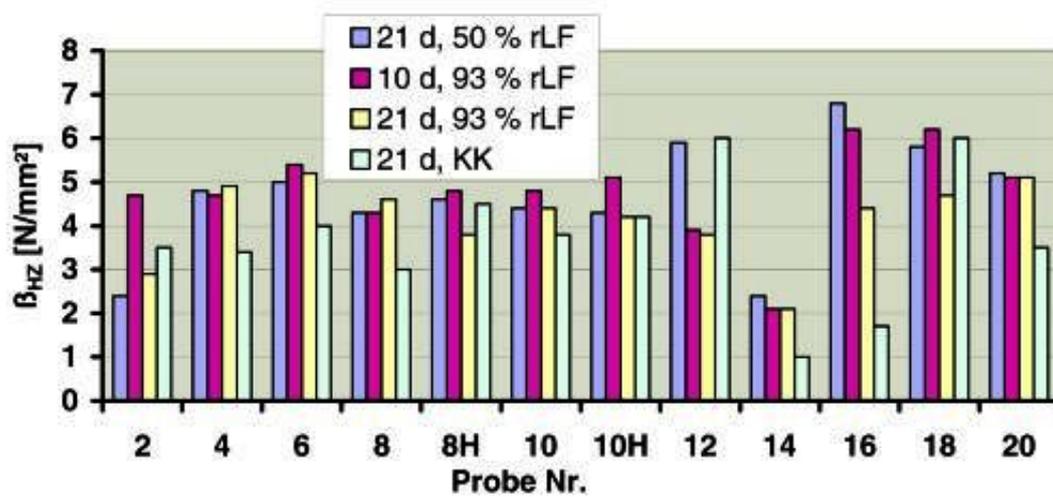


Abb. 7: Abreissfestigkeit der Proben in Abhängigkeit von der Feuchtebelastung (KK = Kondenswasser-Konstantklima): a) auf entfettetem Stahlblech; b) auf sweepgestrahltem Stahlblech

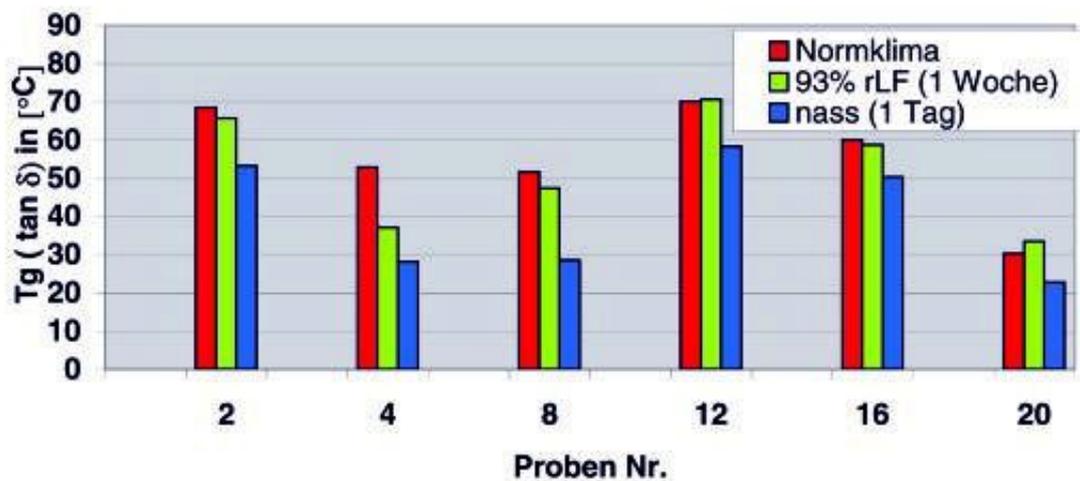


Abb. 8: Einfluss einer Feuchtebelastung auf die Glasübergangstemperatur einiger Beschichtungen (siehe Tab. 2)

► Tab. 1: Untersuchte Beschichtungsstoffe für Beschichtungen auf Stahl

Nr.	Beschichtungsstoff	Pigmentierung
1	2K Polyurethan auf Acrylatbasis, lösemittelhaltig	Klarlack
2	2K Polyurethan auf Acrylatbasis, lösemittelhaltig	pigmentiert
3	2K Polyurethan, Polyester/Acrylat, wasserverdünbar, hydrophiler Härter	Klarlack
4	2K Polyurethan, Polyester/Acrylat, wasserverdünbar, hydrophiler Härter	pigmentiert
5	2K Polyurethan, Polyester/Acrylat, wasserverdünbar, hydrophober Härter	Klarlack
6	2K Polyurethan, Polyester/Acrylat, wasserverdünbar, hydrophober Härter	pigmentiert
7	2K Polyurethan, Acrylat- basis, wasserverdünbar, hydrophiler Härter	Klarlack
8	2K Polyurethan, Acrylat- basis, wasserverdünbar, hydrophiler Härter	pigmentiert
9	2K Polyurethan, Acrylat- basis, wasserverdünbar, hydrophober Härter	Klarlack
10	2K Polyurethan, Acrylat- basis, wasserverdünbar, hydrophober Härter	pigmentiert
11	2K Epoxidharz (EP 1001 und Härter 423), lösemittelhaltig	Klarlack
12	2K Epoxidharz (EP 1001 und Härter 423), lösemittelhaltig	pigmentiert
13	2K Epoxidharz (EP 384 und Härter Polypox 860, ionisch) wasserverdünbar	Klarlack
14	2K Epoxidharz (EP 384 und Härter Polypox 860, ionisch) wasserverdünbar	pigmentiert
15	2K Epoxidharz (EP 384 und Härter EH 623, nichtionisch) wasserverdünbar	Klarlack
16	2K Epoxidharz (EP 384 und Härter EH 623, nichtionisch) wasserverdünbar	pigmentiert
17	Styrolacrylatdispersion, wasserverdünbar, S 760,	Klarlack
18	Styrolacrylatdispersion, wasserverdünbar, S 760,	pigmentiert
19	Reinacrylatdispersion, wasserverdünbar DS 6058	Klarlack
20	Reinacrylatdispersion, wasserverdünbar DS 6058	pigmentiert

► Tab. 2: Wasseraufnahme der Beschichtungen bei 23 °C und unterschiedlicher Feuchtebelastung

Beschichtungs- stoff - Nr.	Wasseraufnahme (in Masse %) der Proben nach Lagerung bei			
	50% r. F.	75% r. F.	95% r. F.	Wasserlagerung
<b>2K-Polyurethan</b>				
1	0,49 (±0,22)	0,76 (±0,17)	1,04 (±0,05)	
2	0,28 (±0,13)	0,45 (±0,18)	0,56 (±0,10)	1,02 (±0,04)
3	0,93 (±0,15)	1,9 (±0,13)	4,17 (±0,53)	
4	0,47 (±0,10)	0,88 (±0,09)	2,17 (±0,30)	6,08 (±0,12)
5	0,86 (±0,20)	1,61 (±0,18)	3,45 (±0,14)	
6	0,36 (±0,09)	0,72 (±0,14)	1,76 (±0,13)	5,23 (±0,56)
7	0,88 (±0,21)	1,67 (±0,17)	3,57 (±0,12)	
8	0,52 (±0,27)	0,77 (±0,19)	1,62 (±0,17)	4,45 (±0,53)
9	0,88 (±0,34)	1,64 (±0,44)	3,19 (±0,27)	
10	0,43 (±0,15)	0,77 (±0,19)	1,46 (±0,15)	5,55 (±1,48)
<b>2K-Epoxidharze</b>				
11	0,43 (±0,05)	0,71 (±0,09)	1,35 (±0,11)	
12	0,62 (±0,02)	0,95 (±0,05)	1,54 (±0,05)	2,51 (±0,02)
13	1,25 (±0,03)	2,05 (±0,06)	3,65 (±0,14)	
14*	1,02 (±0,05)	1,38 (±0,04)	2,14 (±0,02)	4,55 (±0,81)
15*	1,14 (±0,03)	1,88 (±0,08)	3,09 (±0,27)	
16	1,13 (±0,06)	1,72 (±0,11)	3,08 (±0,07)	5,06 (±0,81)
<b>Dispersionen</b>				
17	0,85 (±0,11)	1,45 (±0,09)	4,94 (±0,21)	
18	0,48 (±0,03)	0,8 (±0,06)	2,53 (±0,15)	27,93 (±0,23)
19	0,78 (±0,15)	1,44 (±0,07)	5,05 (±0,34)	
20	0,49 (±0,01)	0,77 (±0,04)	2,11 (±0,16)	23,73 (±0,21)

\* auf Alu-Folie als Trägermaterial

► Tab. 3: Kondenswassertest nach DIN 50017 [Rostgrad immer Ri 0]

Probe-Nr.	Vorbehandlung der Stahlplatten	Blasengrad DIN 53 209	Gitterschnitt DIN 2409	
			nach 1 h	nach 24 h
2	sweepgestrahlt	m0g0	0	1
	glatt	m4g4(-5)	5	5
8	sweepgestrahlt	m2g1	0-1	0-1
	glatt	m5g3	4(-5)	3
8H	sweepgestrahlt	m0g0	0	0
	glatt	m0g0	1(-2)	0
12	sweepgestrahlt	m0g0	0	0
	glatt	m3g2(-3)	5	5
14	sweepgestrahlt	50% m3g3	5	3-4
	glatt	50% m4g3-4	-	5+
18	sweepgestrahlt	m0g0	1	0-1
	glatt	m1g5	2	1
20	sweepgestrahlt	m0g0	0	0
	glatt	m0g0	(0-)1	0-1

► Tab. 4: Salzsprünstest nach ISO 7253

Proben Nr.	Rostgrad	Fläche	Blasengrad Schnitt Größe/Ausbr.[mm]	Rand	Unterwanderung [mm]
2	Ri 0	m0g0	–	m0g0	
	Ri 0	m0g0	m3g5 / 6	m0g0	0,5 - 3,0
4	Ri 0	m0g0	–	m3g4 / 10mm	
	Ri 0	m0g0	m4g5 / 9	m4g4(-5) / 10mm	1,0 - 9,0
6	Ri 0	m0g0	–	m0g0	
	Ri 0	m0g0	m4g5 / 5	m0g0	0,5 - 8,0
8	Ri 0	m0g0	–	m43g4-5 / 11mm	
	Ri 0	m0g0	m3g4(-5) / 7	m3g5 / 12 mm	1,0 - 5,5
8H	Ri 0	m0g0	–	m3g3-4 / 10 mm	
	Ri 0	m0g0	m4g4(-5) / 5	m3g3(-4) / 10 mm	0,5 - 4,5
10	Ri 0	m0g0	–	m0g0	
	Ri 0	m0g0	m4g4 / 5	m0g0	1,0 - 3,5
10H	Ri 0	m0g0	–	m0g0	
	Ri 0	m0g0	m3g3-4 / 4	m0g0	0,5 - 3,0
12	Ri 0	m0g0	–	m0g0	
	Ri 0	m0g0	m0g0	m0g0	0,0 - 0,5
14	Ri 0	m0g0	–	m0g0	
	Ri 0	m0g0	m0g0	m0g0	0,5 - 2,5
16	Ri 0	m0g0	–	m0g0	
	Ri 0	m0g0	m0g0	m0g0	0,0 - 1,0
18	Ri 2	80%m4g4(-5) /20%m0g0	–	80%m4g4(-5) /20%m0g0	
	Ri 2(-3)	überw. M4g4	m0g0	überw. M4g4	0,0 - 2,0
20	Ri 2	60%m4g4(-5) /40%m0g0	–	60%m4g4(-5) /40%m0g0	
	Ri 3	überw.m4g(4-)5	m0g0	überw. m4g(4-)5	0,0 - 2,5