

# **Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben 15507 N**

**Quervernetzte ultradünne Polymerfilme**

**als Zwischenschicht für den**

**Korrosionsschutz**

**verzinkter Stahloberflächen**

# **Inhaltsverzeichnis**

- 1 Abkürzungsverzeichnis**
- 2 Einleitung und Zielsetzung**
- 3 Phosphonsäuresynthesen**
- 4 Untersuchungen zur SAM – Bildung im Tauchprozess**
- 5 Korrosionstests mit unlackierten verzinkten Stahlblechen**
- 6 Korrosionstests mit Tauchversiegelung**
- 7 Korrosionstests mit Lackierungen**
- 8 Zusammenfassung und Diskussion**
- 9 Ausblick, wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen**
- 10 Veröffentlichungen**
- 11 Literaturverzeichnis**

# 1 Abkürzungsverzeichnis

<b>BBPS</b>	<b>4,4'-Bis-Benzylphosphonsäure (Biphenyl-4,4'-bis-methylphosphonsäure) [ <math>\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2</math> ]</b>
<b>BBPS-K</b>	<b>Monokaliumsalz der Diphosphonsäure BBPS</b>
<b>BOPS</b>	<b><math>\omega</math> – Bromoctanphosphonsäure [ <math>\text{Br} - (\text{CH}_2)_8 - \text{PO}_3\text{H}_2</math> ]</b>
<b>DPS</b>	<b>Dodecanphosphonsäure [ <math>\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} - \text{PO}_3\text{H}_2</math> ]</b>
<b>DDPS</b>	<b>1,12 – Dodecandiphosphonsäure [ <math>\text{H}_2\text{O}_3\text{P} - (\text{CH}_2)_{12} - \text{PO}_3\text{H}_2</math> ]</b>
<b>DDPS – K</b>	<b>Monokaliumsalz der Dodecandiphosphonsäure DDPS</b>
<b>DETPMPS oder DET</b>	<b>Diethylentriamin-pantakis(methylphosphonsäure) ; Dequest<sup>®</sup> 2060 ; (Struktur vgl. Abb. 1)</b>
<b>DMP</b>	<b>2,3–Dimercapto-1-propanol [ <math>\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2-\text{SH}</math> ] ; (Struktur vgl. Abb. 2)</b>
<b>DTOA</b>	<b>Dithiooxamid [ <math>\text{H}_2\text{N} - \text{CS} - \text{CS} - \text{NH}_2</math> ] (vgl. Abb. 2)</b>
<b>ETS</b>	<b>Etidronsäure bzw. 1-Hydroxy-ethylidendiphosphonsäure (Struktur vgl. Abb. 1)</b>
<b>HEPS</b>	<b>5-Hexenylphosphonsäure [ <math>\text{H}_2\text{C}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{PO}_3\text{H}_2</math> ]</b>
<b>OTEPS</b>	<b>Gemisch aus Oligothiophenethanphosphonsäuren (Synthese und Struktur vgl. Reaktionsschema 1 in Kap. 3)</b>
<b>PPPS</b>	<b>3–Phenylpropenphosphonsäure (Struktur vgl. Abb. 1)</b>
<b>PS</b>	<b>Phytinsäure (Struktur vgl. Abb. 1)</b>
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-B.</b>	<b>Saure Vorbeize für verzinkte Stahloberflächen durch 10 Sekunden Tauchen in Gemisch aus <math>10^{-3}</math> M (bzw. <math>10^{-2}</math> M) <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> und 0.5 % <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> bei Raumtemperatur.</b>
<b>UDPS</b>	<b>10-Undecenylphosphonsäure [ <math>\text{H}_2\text{C}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_9 - \text{PO}_3\text{H}_2</math> ]</b>
<b>VPS</b>	<b>Vinylphosphonsäure [ <math>\text{H}_2\text{C}=\text{CH} - \text{PO}_3\text{H}_2</math> ]</b>

## 2 Einleitung und Zielsetzung

### 2.1 Vorbemerkungen

Die wichtigste Methode, um Gebrauchsgegenstände aus unedlen Metallen wie Eisen, Stahl, Zink, Aluminium oder Magnesium vor Korrosion zu schützen, besteht im Aufbringen von Korrosionsschutzbeschichtungen. Dabei hängen die Anforderungen für den Korrosionsschutz solcher Metalle stark vom vorgesehenen Einsatzgebiet ab, also von den korrosiven Umgebungsbedingungen und von der vorgesehenen Einsatzdauer. So müssen Gegenstände, die lange Zeit im Freien der Einwirkung von Sonne, Feuchtigkeit, grossen Temperaturunterschieden und korrosiven Atmosphären ausgesetzt sind, eine sehr effektive Korrosionsschutzbeschichtung erhalten. Im Gegensatz dazu genügen für Gegenstände in beheizten trockenen Innenräumen mit deutlich kleineren Temperaturunterschieden und ohne die UV – Strahlung der Sonne meist deutlich einfachere und billigere Schutzbeschichtungen.

Seit einigen Jahren werden nun ultradünne Schichten aus organischen Molekülen, sogenannte SAMs (Self-assembled Monolayers) als neue vorteilhafte Methode zum Korrosionsschutz von Metallen, besonders auch als Vorbeschichtung für nachfolgende Lackierungen untersucht [1 - 24].

Neben einer verbesserten Lackhaftung können durch geeignete SAM – Beschichtungen weitere korrosionsinhibierende Effekte erreicht werden, wie die Hemmung der anodischen Metallauflösung und eine Barrierewirkung für den Zutritt von aggressiven Salzen zur Metalloberfläche, was auch einen gesteigerten Schutz vor Unterwanderung der Lackschichten zur Folge hat.

Im Falle von Aluminiumoberflächen wie z.B. Felgen, wurde dieses Verfahren bereits in die industrielle Praxis eingeführt [17, 18]. Wegen des sehr geringen Chemikalieneinsatzes, der einfachen Anwendung im Tauch- oder Spritzverfahren, der Umweltfreundlichkeit und geringen Anforderungen an den Arbeitsschutz besitzen solche Verfahren im Vergleich zu konventionellen Vorbeschichtungen erhebliche Vorteile.

In früheren Untersuchungen konnten wir bereits zeigen, dass SAM – Beschichtungen auf passivierten Stahloberflächen korrosionsinhibierende Effekte zeigen [1-5].

Eine Vernetzung der verwendeten SAM - Kopfgruppen aus Monomeren leitfähiger Polymere konnte zunächst durch eine Elektropolymerisation in organischen Lösungsmitteln erzielt werden. Dies ist jedoch für die technische Nutzung zu aufwendig und auf die weniger geeigneten halbleitenden (oxidischen) Passivschichten beschränkt. Ausserdem führte diese Methode der Vernetzung wegen der notwendigen anodischen Polarisierung zu einer Vorschädigung der erzeugten Passivschicht (transpassive Eisenauflösungen) [1-3].

So wurde nach geeigneteren Methoden zur Herstellung vernetzter SAM – Schichten mit leitfähigen Polymeren gesucht. Dies führte zu Versuchen mit kommerziell erhältlicher Mehrfachphosphonsäuren (z.B. Phytinsäure) und zur Synthese von SAM – Molekülen, die Oligomere leitfähiger Polymere als Kopfgruppen und mehrere Alkylphosphonsäure – Ankerketten enthalten (Oligo-Phosphonsäuren). Für diese bereits teilvernetzten Strukturen ist nach erfolgter SAM – Bildung eine Polymerisation von Kopfgruppen nicht mehr nötig, was das gesamte Verfahren zur Herstellung vernetzter SAM – Schichten wesentlich vereinfacht.

Vorversuche hatten ausserdem ergeben, dass sich SAM – Beschichtungen nicht nur auf der Stahloberfläche selbst, sondern auch auf technisch wichtigen Konversionsschichten wie den Eisen- oder Zinkphosphatierungen aufbringen lassen [1, 2]. Dies eröffnet die Möglichkeit, den Korrosionsschutz von Konversionsschichten durch SAM-Schichten weiter zu erhöhen. Aus zahlreichen Gesprächen mit den projektbegleitenden Unternehmen dieses abgeschlossenen Projektes war bereits deutlich geworden, dass auch ein dringender Bedarf für den Einsatz solcher SAM – Beschichtungen zur Vorbehandlung von verzinkten Oberflächen besteht.

Nach dem Wegfall der hocheffektiven Chromatierungen für verzinkten Stahl wird noch immer nach kostengünstigen und effektiven Ersatzlösungen gesucht. So erreichen die derzeit gängigen chromfreien Vorbeschichtungen verzinkter Oberflächen nicht den Korrosionsschutz früherer Chromatierungen und sind zudem mit erheblichem Chemikalieneinsatz und Kostenaufwand verbunden.

Das Gleiche gilt für die Nachbehandlung von Zinkphosphatierungen auf verzinkten Stahlteilen. Die heute eingesetzten sogenannten chromfreien Nachpassivierungen, wie z.B. die verwendeten Spülen mit komplexen Zirkon- oder Titanfluoriden, erfordern einigen Aufwand für den Arbeitsschutz, sind mit nicht unerheblichem Kosten- und

Chemikalieneinsatz verbunden und erreichen nicht den Schutzeffekt der bislang eingesetzten Chrom (VI) – Spülen. So besteht z.B. das Problem, dass kritische Zonen von Automobilteilen wie Schnittkanten heute nach der chromfreien Nachpassivierung der Zinkphosphatierung ( Zirkonfluoridspüle ) zusätzlich noch mit einem kathodischen Tauchlack ( KTL ) beschichtet werden müssen, um den hohen Korrosionsschutzanforderungen zu genügen. Diese aufwändigen Mehrfachbeschichtungen führen zu erheblichen Kostensteigerungen, so dass in vielen Fällen grosses Interesse besteht, als Alternative zu bisherigen Nachpassivierungen solcher Zinkphosphatierungen SAM – Verfahren zu entwickeln. Dies würde im Vergleich mit den jetzt anwendbaren Verfahren mehrere Vorteile wie den geringeren Chemikalieneinsatz, die einfache Anwendung im Tauch- oder Spritzverfahren sowie die Reduzierung von Problemen im Arbeits- und Umweltschutz in sich vereinigen.

## **2.2 Stand der Forschung**

Wie verschiedene Forschungs- und Entwicklungsvorhaben der letzten Jahre gezeigt haben, lassen sich die Metalloberflächen von Aluminium, Magnesium, Zink, Eisen und Stahl nach geeigneter Passivierung und Vorbehandlung durch Einwirkung wässriger Phosphonsäurelösung mit einer ultradünnen, fest haftenden Schicht organischer Moleküle belegen [1-20].

Im Extremfall handelt es sich dabei nur um eine Monoschicht, wobei es im Falle längerer Alkyl- oder Arylketten zur Selbstorganisation der Ketten mit paralleler Anordnung kommt, was im Endeffekt eine weitere energetische Stabilisierung der Schichten zur Folge hat. Die Phosphonsäure – Ankergruppe dieser Moleküle bindet dabei kovalent an aktive OH – Gruppen der Metalloberfläche an.

In den letzten Jahren konnte für solche SAM – Beschichtungen in verschiedenen Forschungsprojekten gezeigt werden, dass sich durch Variation der Kopfgruppe die Oberflächeneigenschaften (wie z.B. die Benetzbarkeit) der behandelten Metalle gezielt einstellen lassen [1-6, 12, 20] .

Vielfach konnte auch gezeigt werden, dass sich durch solche Schichten der Korrosionsschutz und die Lackhaftung wesentlich verbessern lässt [1-20]. Zur Vorbeschichtung von Aluminiumoberflächen ist ein derartiges SAM – Verfahren bereits seit Jahren

im technischen Einsatz [12, 13]; für andere technisch wichtige Oberflächen wie Stahl oder verzinkter Stahl ist dies hingegen bislang noch nicht der Fall. Dies hat vor allem technische Gründe:

Trotz zahlreicher vielversprechender Grundlagenuntersuchungen an reinem Eisen [8, 11] ist im Falle von unlegiertem Stahl eine direkte SAM – Beschichtung oft deswegen nicht effektiv, weil die Defekte, Einschlüsse und Verunreinigungen von Stahloberflächen in der Regel dazu führen, dass die Oberfläche nicht vollständig mit SAM bedeckt wird und es zu verstärkter Eisenauflösung / Korrosion im Bereich der Defekte kommt. Dies geht aus verschiedenen elektrochemischen- und Korrosionsuntersuchungen unseres Institutes hervor [1, 2]. Zur Lösung dieses Problems bietet es sich an, auf der Stahloberfläche zunächst einen geeigneten metallischen oder nichtmetallisch-anorganischen Überzug aufzubringen, welcher die Defekte der Stahloberfläche überdeckt. Das entspricht auch der derzeitigen industriellen Praxis, bei der unlegierter Stahl meist durch Verzinnen (Weissblech), Verzinken oder durch Konversionsschichten wie die bekannten Eisen- oder Zinkphosphatierungen geschützt wird.

#### *SAMs auf Zink oder verzinktem Stahl*

Nach weitgehendem Wegfall der früher üblichen Chromatierungen besteht für den Korrosionsschutz auf verzinkten Oberflächen nach wie vor ein dringender Bedarf, kostengünstige und zugleich effektive Vorbehandlungsmethoden zu entwickeln.

Bei Oberflächen von frisch feuerverzinktem Stahl besteht weiterhin das Problem, dass ohne besondere Vorbehandlungen eine schlechte Lackhaftung besteht.

Für Zink oder verzinkte Oberflächen (Feuerzink oder galvanisch verzinkter Stahl) gibt es bereits eine Reihe von Untersuchungen, die zeigen, dass eine SAM – Bildung mit Phosphonsäuren möglich ist und dass bereits unvernetzte SAM – Schichten korrosionsinhibierende Effekte für den temporären Korrosionsschutz (ohne Lackierung) bewirken können [3, 12-16].

Im Rahmen eines BMBF – Verbundprojektes, bei dem die Entwicklung eines SAM – Verfahrens für Aluminiumlegierungen im Vordergrund stand, wurden in den 90er Jahren erste Untersuchungen mit unvernetzten SAMs auf Feuerzink mit und ohne an-

schliessende Lackierung durchgeführt [6]. Ergebnis war, dass die erzeugten SAM – Schichten den Korrosionsschutz und die Lackhaftung allgemein verbessern und die Unterwanderung von Lackierungen reduzieren. Dennoch blieb der Korrosionsschutzeffekt noch deutlich hinter dem der damals üblichen Chromatierung zurück und auch die Performance von einzelnen chromfreien kommerziellen Nachpassivierungen wurde damals nicht erreicht. In der Folgezeit wurden daher SAM – Verfahren für den industriellen Einsatz auf verzinkten Oberflächen nicht weiter verfolgt trotz des industriellen Erfolges auf Aluminium [6, 7, 17, 18].

So bestand eine wesentliche Aufgabe dieses Projektes darin, verbesserte SAM – Schichten als Vorbehandlung feuerverzinkter und galvanisch verzinkter Stahlteile für den industriellen Einsatz zu entwickeln. Dazu sollten optimierte Bedingungen für das Tauch- oder Spritzverfahren sowie der angestrebte Einsatz von oligomeren Phosphonsäuren oder anderer vernetzter SAM – Schichten wesentlich beitragen (vgl. [2]).

#### *SAMs auf Konversionsschichten*

Ausser den nachfolgend beschriebenen Arbeiten sind Untersuchungen von SAM – Beschichtungen auf technischen Konversionsschichten für Stahl oder verzinkten Stahl wie den üblichen technischen Eisen- und Zinkphosphatierungen in der Literatur noch kaum bekannt.

In unserer Arbeitsgruppe konnte mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen bereits gezeigt werden, dass sich Phosphonsäure – SAMs einfach, schnell und effektiv auch auf Konversionsschichten wie den technischen Eisen- und Zinkphosphatierungen bilden [1,2]. Dies sollte auch auf verzinkte Stahlbleche übertragbar sein. Auf galvanisch verzinkten Stahlteilen wird zur weiteren Verbesserung des Korrosionsschutzes häufig eine zusätzliche Zinkphosphatierung aufgebracht, die in den meisten Fällen durch verschiedene Nachpassivierungen weiter optimiert wird. Die Nachpassivierung als weitere Schicht verstärkt die Wirkung der Zinkphosphatschicht und deckt noch vorhandene Defekte der Phosphatschicht ab, was den Schutzeffekt nochmals deutlich erhöht [33, 34]. In der Vergangenheit diente meist die sehr effektive Spüle mit Chrom (VI) – haltigen Lösungen als Nachpassivierung, was aber aus Umweltschutzgründen in den letzten Jahren immer mehr durch anorganische chromfreie Formulierungen oder spezielle



organische Polymere ersetzt wurde. In der Automobilindustrie werden heute üblicherweise Spülen mit komplexen Zirkon- oder Titanfluoridlösungen zu diesem Zweck eingesetzt. Dabei muss bei kritischen Teilen oder Bereichen wie Schnittkanten oft noch eine zusätzliche KTL – Beschichtung durchgeführt werden.

So wird hier immer noch nach effektiven und kostengünstigen Alternativen gesucht. Dazu bietet sich die Entwicklung eines entsprechenden SAM – Verfahrens zur Nachpassivierung von Zinkphosphatierungen an.

Dass SAM-Beschichtungen zur Nachpassivierung von Konversionsschichten effektiv sein können, zeigt auch die aktuelle Arbeit einer japanischen Forschergruppe. Es wurde hier gezeigt, dass ein zusätzlicher SAM mit Phosphorsäure – Monoalkylestern auf einer Cer – basierten Konversionsschicht für verzinkten Stahl deren Effektivität im Korrosionsschutz deutlich verbessern kann [20]. Hier ist die Zielrichtung der Forschungen, die Chromatierung verzinkter Oberflächen durch ein kostengünstiges Verfahren zu ersetzen, das in der Kombination aus einer leicht aufzubringenden Konversionsschicht (Cer – Verfahren) und einer nachfolgenden SAM – Beschichtung besteht.

#### *Vernetzte SAM – Schichten*

Die Vernetzung von SAM – Schichten durch eine Elektropolymerisation spezieller Kopfgruppen auf Eisen- und Stahloberflächen konnte in bereits abgeschlossenen Forschungsprojekten erstmals gezeigt werden [1-5].

Bis dahin war nur eine Arbeit mit Grundlagenuntersuchungen zur SAM-Bildung von Thiolen auf Gold bekannt, in der die N-Pyrrol – Kopfgruppen elektropolymerisiert werden konnten [25, 26]. Im Jahre 1993 wurde auch durch eine japanische Arbeitsgruppe gezeigt, dass eine Vernetzung von SAMs auf Kupferoberflächen den Korrosionsschutzeffekt weiter verbessert [35].

Für die erwähnte Vernetzung geeigneter Kopfgruppen ( Thiophen – Derivate ) durch Elektropolymerisation konnte verfahrensbedingt keine zusätzliche Steigerung des Korrosionsschutzes erreicht werden. Ausserdem war wegen des zu hohen technischen Aufwandes das Verfahren für die industrielle Nutzung noch nicht geeignet [1,2]. Dies hat im wesentlichen folgende Gründe :

- Die Elektropolymerisation von Bi- oder Terthiophen-Kopfgruppen musste in Propylencarbonat mit organischem Leitsalz durchgeführt werden. Dies machte das Verfahren zu teuer und zu aufwändig für eine technische Nutzung.
- Die Elektropolymerisation von Terthiophen – Kopfgruppen führte wegen der notwendigen anodischen Polarisierung zu unerwünschten Eisenaufösungen und damit auch zu einer Vorschädigung der Passivschicht.
- Ein weiterer Nachteil der Elektropolymerisation besteht darin, dass sie auf oxidische Passivschichten des Stahls beschränkt ist und auf den technisch vorteilhaften Phosphatschichten wegen des zu hohen elektrischen Widerstandes nicht durchführbar ist.

Versuche zur Beschichtung von Stahloberflächen mit SAMs, deren Kopfgruppen, die sich in wässrigen Elektrolytlösungen unter milden Bedingungen ( niedrige anodische Polarisierung ) polymerisieren lassen ( N-Pyrrol und Anilin – Kopfgruppen ), führten nicht zu einer nachweisbaren Elektropolymerisation. Ausserdem würden die oben beschriebenen Nachteile dieses Verfahrens grösstenteils weiter bestehen bleiben.

Als Folge davon wurden besser geeignete Möglichkeiten der Herstellung vernetzter SAM-Schichten als die bisherige Elektropolymerisation angestrebt.

Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung von Oligomeren (leitfähiger Polymere) als Kopfgruppen mit zwei oder mehreren Phosphonsäure – Ankerketten. Zu diesem Zweck wurden bereits erstmals Oligo – Phosphonsäuren (mit Anilin – Trimer oder mit einem Oligothiophengerüst als Kopfgruppe plus Alkylphosphonsäure - Ankerketten) in kleinen Mengen synthetisiert und erste Korrosionsuntersuchungen auf passivierten Stahloberflächen durchgeführt [1]. Solche bereits teilvernetzten Moleküle brauchen nach erfolgter SAM – Bildung nicht weiter polymerisiert werden, was diesen aufwändigen Verfahrensschritt komplett einspart und auch die oben beschriebenen Nachteile einer Elektropolymerisation weitgehend vermeidet.

Ausser der Verwendung von Oligomeren gibt es noch weitere aussichtsreiche Ansätze wie die thermische, chemische oder photochemische Vernetzung von speziellen SAM-Kopfgruppen auf Metalloberflächen ( bzw. Konversionsschichten ).

Dies erfordert die Synthese geeigneter Alkylphosphonsäuren, deren Kopfgruppen sich bereits durch Erwärmen, mit Hilfe von chemischen Zusätzen (z.B. Radikalbildnern) in der Nachspüle oder durch UV – Bestrahlung vernetzen lassen ( Polyaddition, Polykondensation ).

Beispiele für diesbezüglich geeignete Kopfgruppen sind aus der Polymerchemie von Kunststoffen, Lacken, Klebern etc. seit langem gut bekannt ( z.B. Olefine, Acrylsäure-derivate, Butadien, Styrol-derivate ).

Neben verzinkten Oberflächen sollten auch technische Konversionsschichten ( z.B. Zinkphosphatierungen oder die neuartigen nanokeramischen Vorbeschichtungen) als Substrat in die Untersuchungen mit einbezogen werden.

Der Aufwand für die Wärmebehandlung, die Einwirkung katalytischer Mengen von Radikalbildnern (oder anderer chemischer Zusätze) oder eine UV – Bestrahlung erscheint relativ gering, sodass zu prüfen war, ob sich auch auf diese Weise einfach und kostengünstig vernetzte SAM – Beschichtungen zum Korrosionsschutz verzinkter Oberflächen herstellen lassen.

## Experimenteller Teil

### 3 Phosphonsäuresynthesen

Zusätzlich zu den in früheren Projekten (IGF – Vorhaben 13474 N und 14391 N) bereits synthetisierten Verbindungen, welche in den Abschlussberichten [1,2] beschrieben sind, wurden im Rahmen dieses Projektes noch einzelne weitere benötigte Phosphonsäuren synthetisiert.

Um eine Verwechslung dieser Verbindungen mit den in den früheren Projekten beschriebenen Verbindungen auszuschliessen, wurde die begonnene Nummerierung der jeweiligen Verbindungen [1,2] hier fortlaufend weitergeführt.

Es wurden handelsübliche Chemikalien und Lösungsmittel der Firmen Aldrich, Fluka GmbH und Merck Eurolab GmbH eingesetzt.

Für die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden DC – Fertigplatten ( 0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator ; 8 cm x 4 cm ) der Firma Macherey-Nagel mit der Bezeichnung POLYGRAM<sup>R</sup> SIL G/UV<sub>254</sub> verwendet.

### **5-Hexenphosphonsäure ( HEPS ) 51**

Um für Testzwecke auf verzinkten Oberflächen auch noch eine einfache Phosphonsäure mit mittellangem Alkylspacer und reaktiver Kopfgruppe zur Verfügung zu haben, wurde zunächst die 5-Hexenphosphonsäure (HEPS) mittels einer modifizierten Michaelis-Arbuzov Reaktion (vgl. [1,2]), ausgehend von 6-Brom-1-hexen und Tris-trimethylsilylphosphit hergestellt.

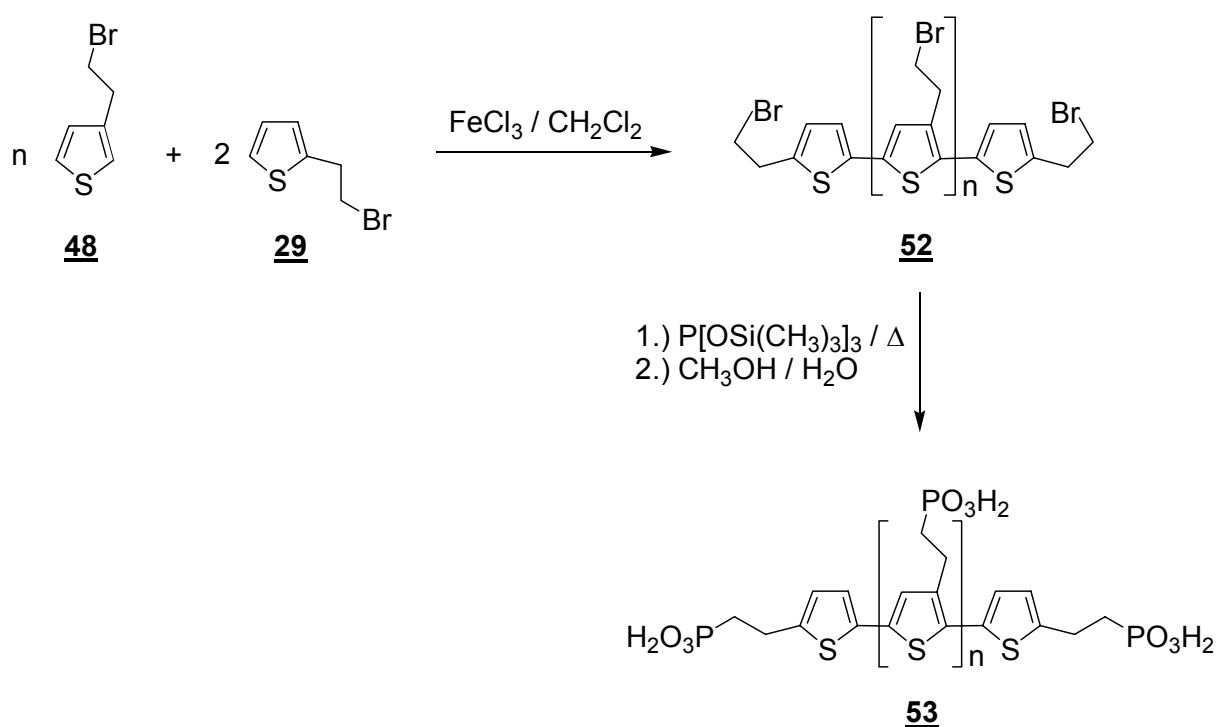
**Versuch 1** : Im 150 ml – Kolben wurden unter Argon 7.4 ml [55 mol] 6-Brom-1-hexen (95% / Fa. Fluka) mit 22 ml [66 mmol] Tris-trimethylsilylphosphit (Fa. Fluka) versetzt und das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren 5 h auf 150<sup>0</sup> C erhitzt (Argonballon). Nach Zugabe von 100 ml 80% igem Methanol bei Raumtemperatur wurde noch 16 h ohne Erwärmen und dann noch 2 h bei 50<sup>0</sup> C gerührt.

Bei Raumtemperatur wurden nun 100 ml t-Butylmethylether sowie 300 ml verdünnte Natronlauge (12 g NaOH in 300 ml Wasser) zugegeben und ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde dann nochmals mit je 50 ml t-Butylmethylether und schliesslich n-Pentan ausgeschüttelt und anschliessend wurde die wässrige Phase unter Rühren mit verdünnter Schwefelsäure (25 ml 96% iger Schwefelsäure in 100 ml Wasser) angesäuert. Nach zweimaligem Extrahieren mit je 100 ml t-Butylmethylether wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum konnte zunächst ein öliges Rohprodukt erhalten werden, aus dem durch warmes Digerieren mit 200 ml Hexan / Cyclohexan (1 : 1) und anschliessendem Kühlen auf ca. 5<sup>0</sup> C (Kühlschrank) schliesslich 1.40 g [16 %] 5-Hexenphosphonsäure **51** in Form farbloser Kristalle mit Fp = 107-109<sup>0</sup>C erhalten (nach Trocknen im Ölpumpenvakuum).

### Syntheseweg zum Oligothiophenethanphosphonsäure - Gemisch **53**

Analog zur Synthese des Oligothiophenethanphosphonsäure - Gemisches **50**; das bereits in einem früheren Abschlussbericht ausführlich beschrieben wurde, wurde nun eine neue Oligothiophenethanphosphonsäure – Gemisch **53** auf folgendem Wege synthetisiert:

#### Reaktionsschema 1:



Dies war zum einen nötig, weil die noch vorhandenen geringen Mengen des Oligomergemisches **50** für die geplanten weiteren Versuchsreihen nicht mehr ausreichten. Zum anderen schien es sinnvoll, das zuvor bei der Synthese des Oligomergemisches **50** eingesetzte 2-Methylthiophen durch das 2-( $\omega$ -Bromomethylthiophen) **29** (Synthese vgl. [2a]) zu ersetzen, um so alle Thiopheneinheiten der Oligomerenmoleküle mit Ethylphosphonsäure – Ankerketten zu versehen (Optimierung des angestrebten Vernetzungseffektes durch die entsprechenden SAM – Beschichtungen).

Die Synthese der beiden eingesetzten Vorstufen 2-( $\omega$ -Bromomethylthiophen) **29** (vgl. [2a]) und 3-( $\omega$ -Bromomethylthiophen) **48** (vgl. [2b]) erfolgte erneut gemäss den ausführlichen Versuchbeschreibungen dieser Abschlussberichte [1,2].

Aus diesen Monomeren **29** und **48** erfolgte dann die Synthese des Oligomerengemisches **52** gemäss obigem Reaktionsschema 1 :

### Oligomerengemisch **52**

Versuch 2 : Im 100 ml – Kolben wurden 3.0 g [15.7 mmol] 2-Bromethylthiophen **29** und 9.01 g [47.1 mmol] 3-Bromethylthiophen **48** in 80 ml trockenem Dichlormethan gelöst und nach Entlüften mit Argon im Ultraschallbad wurden portionsweise innerhalb von 2 h unter Rühren 17.8 g [110 mmol] wasserfreies Eisen (III)-chlorid (Pulver ; Fa. Fluka) zugegeben (Argonballon). Nach weiteren 16 h Rühren bei Raumtemperatur (Argonballon) wurden 2 ml Wasser zugegeben und nach weiteren 5 Minuten Rühren noch 5 g wasserfreies Natriumsulfat. Anschliessend wurde durch eine 3 cm Natriumsulfatschicht filtriert, um unlösliche Bestandteile (dunkelgrüne Eisen (II)-Salze) abzutrennen. Anschliessend wurde noch durch eine 4 cm Kieselgel-60 Schicht filtriert (Nacheluieren mit trockenem Dichlormethan), worauf eine orangerote Lösung erhalten wurde. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte 1,40 g [12 % Ausbeute, bezogen auf die eingesetzten Monomere] in Form eines tiefroten Öles. Dieses Rohprodukt des Oligomerengemisches **52** ist nicht sehr lange lagerstabil und sollte nach kurzer Zwischenlagerung (wenige Tage) im Kühlschrank weiter umgesetzt werden (vgl. Versuch 3).

DC – Test [Kieselgel / Cyclohexan] :

Intensiver Startfleck ( $R_f = 0.0$  ; fluoreszierend) und ein schwacher Fleck bei  $R_f = 0.10$ .

Referenz (Edukte) : 2 - Bromethylthiophen :  $R_f = 0.16$

3 – Bromethylthiophen :  $R_f = 0.30$

Dieser Test zeigte, dass in dem Oligomerengemisch **52** fast keine monomeren Bromethylthiophene mehr enthalten sind.

## Oligothiophenethanphosphonsäure - Gemisch (OTEPS) 53

Versuch 3 : Im 50 ml – Kolben wurden 0.60 g [ entspricht ca. 3.4 mmol der monomeren Bromethylthiophene] Oligomerengemisch 52 mit 1.3 ml [3.9 mmol] Tris-trimethylsilylphosphit ( Fa. Fluka ) versetzt und nach Entlüften im Argonstrom ( Ultraschallbad ) wurde das Reaktionsgemisch 5 h auf 150<sup>0</sup> C ( Ölbad 160<sup>0</sup> C ) erhitzt, wobei mehrfach gebildete gasförmige Produkte ( Trimethylsilylbromid etc. ) im Argonstrom entfernt wurden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter Rühren mit 20 ml 90% Methanol versetzt und es wurde noch 20 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Nun wurde mit einer Lösung versetzt, die aus 150 ml 3 %iger NaCl und 3.0 g KOH hergestellt wurde. Nach Ausschütteln mit 50 ml t-Butylmethylether wurde die verbleibende wässrige Phase mit 5 N Schwefelsäure angesäuert und es wurde wieder mit 50 ml t-Butylmethylether ausgeschüttelt, worauf nach Abtrennen (Dekantieren) der organischen Phase (enthält in Ether lösliche u.a. Mono-, Bi- und Terthiophen-Derivate) ein öliges Rohprodukt erhalten wurde. Dieses wurde nach Vereinigen mit der wässrigen Phase zweimal mit je 100 ml Ethylacetat / Isopropanol (8:2) ausgeschüttelt, wobei eine tiefrote organische Phase erhalten wurde. Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte dann 0.50 g [83 %] des Gemisches von Oligothiophenethanphosphonsäuren 53 in Form eines hochviskosen tiefdunkelroten Öles.

Da diese ersten Synthesen von Oligo-Thiophenethanphosphonsäuren zunächst nur als ein Vorversuch gesehen wurden, die Effektivität entsprechender gebildeter teilvernetzter SAM – Schichten auf verzinktem Stahl für den Korrosionsschutz zu testen, wurde auf eine weitere Trennung und Reinigung sowie auf eine spektroskopische Charakterisierung dieser Oligomerengemische verzichtet.

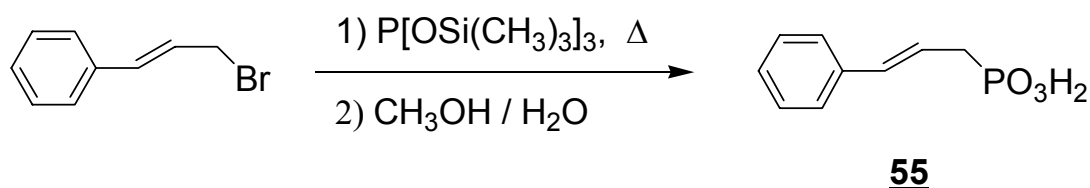
Für die später durchgeführten ersten Korrosionstests mit diesen neuartigen SAM – Molekülen wurden eine  $1.25 \times 10^{-4}$  M Lösung dieses Gemisches 53 in 15 % Ethanol hergestellt, wobei diese Lösung mit KOH auf pH 4,5 eingestellt wurde.

Die Ergebnisse von Korrosionstests mit diesen neuartigen SAM – Beschichtungen auf verzinkten Stahloberflächen sind in den Kapiteln 5 bis 7 beschrieben.

### 3 – Phenylpropenphosphonsäure (PPPS) 55

Analog einem bereits mehrfach benutzten Standardverfahren wurde die 3-Phenylpropenylphosphonsäure 55 durch Umsetzung 1-Brom-3-Phenylpropen mit Tris-trimethylsilylphosphit dargestellt :

#### Reaktionsschema 3 :



Versuch 5 : Im 50 ml-Kolben wurden unter Argonatmosphäre 6.01 g [30.4 mmol] 1-Brom-3-phenylpropen (98% ; Fa. Fluka) mit 12.0 ml [36 mmol] Trimethylsilylphosphit (Fa. Fluka) versetzt und der Ansatz wurde 5 h bei  $140^\circ\text{C}$  gerührt (Argonballon).

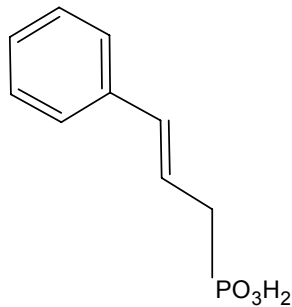
Nun wurden nach Abkühlen auf ca.  $30^\circ\text{C}$  noch 30 ml 90% iges Methanol zugegeben und man liess den Ansatz noch 20 h bei Raumtemperatur rühren.

Nach Zugabe einer Lösung von 4.0 g NaOH in 150 ml Wasser und 50 ml t-Butylmethylether wurde ausgeschüttelt und die wässrige Phase wurde anschliessend mit 20% iger Schwefelsäure angesäuert. Darauf setzte in der noch leicht warmen Lösung bald die Fällung eines kristallinen Rohproduktes ein. Dieses wurde zur weiteren Reinigung noch aus 20 % Ethanol umkristallisiert (Vervollständigen der Kristallisation im Kühlschrank). Nach Absaugen und Trocknen im Vakuum wurden so schliesslich 1.23 g [20.4%] 3-Phenylpropenphosphonsäure (PPPS) 55 in Form farbloser Kristalle mit  $F_p = 173\text{-}174^\circ\text{C}$  erhalten.

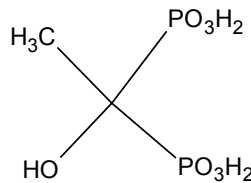
Neben den Verbindungen aus den hier beschriebenen Synthesen wurden zur (Vor-) Beschichtung der verzinkten Oberflächen noch eine Reihe weiterer Phosphonsäuren und Thioverbindungen verwendet, sowohl bereits früher synthetisierte Verbindungen [1,2] als auch einige kommerziell erhältliche Verbindungen.



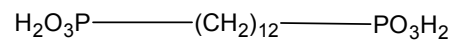
Die Struktur einiger wichtiger dieser Verbindungen ist in den beiden nachfolgenden Abbildungen 1 und 2 angegeben :



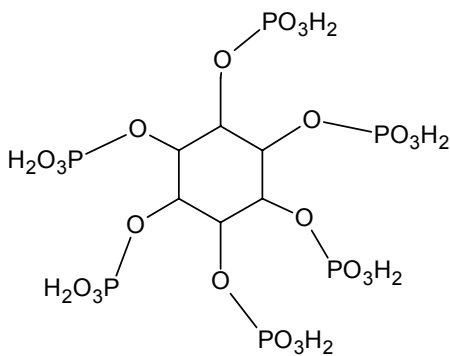
**3-Phenylpropenphosphonsäure (PPPS)**



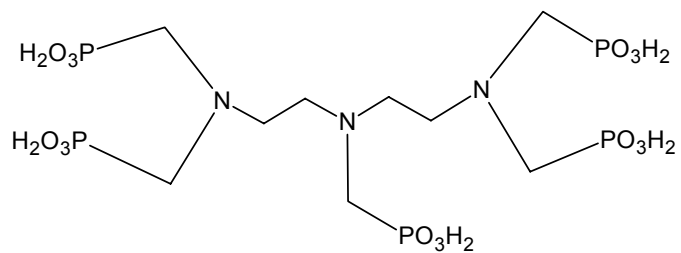
**Etidronsäure ( SurTec 581 )**



**Dodecandiphosphonsäure (DDPS)**



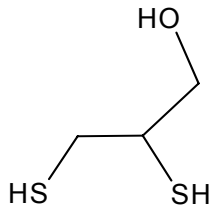
**Phytinsäure ( PS )**



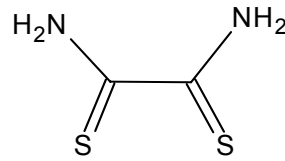
**DETPMPS [Dequest 2060]**

**Abb. 1 : Strukturen einiger wichtiger zur Beschichtung verwendeter Phosphonsäuren**

Ausserdem wurden im Verlauf des Projektes noch die beiden Thioverbindungen Dimercaptopropanol (DMP) und Dithiooxamid (DTOA) in die Untersuchungen aufgenommen (Abb. 2). Sie führten allein oder in Kombination mit geeigneten Phosphonsäuren zu guten Erfolgen bei der Inhibierung der Weissrostbildung auf verzinkten Oberflächen.



**Dimercaptopropanol (DMP)**



**Dithiooxamid (DTOA)**

Abb. 2: Strukturen von 2,3-Dimercapto-1-propanol (DMP) und Dithiooxamid (DTOA)

## 4 Untersuchungen zur SAM – Bildung im Tauchprozess

### 4.1 SAM – Bildung im Tauchprozess auf galvanisch verzinkten Stahlblechen

Bereits wenige Tauchversuche in Dodecanphosphonsäurelösung (DPS) zeigten, dass der Kontaktwinkel mit aufgetragenen kleinen Wassertropfen ( ca. 2-5  $\mu\text{l}$ ) durch den SAM – Tauchgang stark ansteigt (hydrophobisierte Oberfläche durch die langkettigen Alkylketten der SAM – Moleküle an der Oberfläche) was ein deutliches Indiz für eine erfolgreiche SAM - Bildung darstellt (vgl. auch analoge Versuche auf unverzinkten Stahloberflächen bei [1-5]).

Folgende Tabelle 1 fasst diese Vorversuche mittels Kontaktwinkelmessungen zusammen :

Tabelle 1 : Kontaktwinkelmessungen (KW) auf galvanisch verzinkten Stahlblechen vor und nach der SAM – Bildung mit Dodecanphosphonsäure (DPS)

<b>Vorbehandlung ( Abspülen mit Wasser und Aceton)</b>	<b>KW [ ° ] (ohne SAM)</b>	<b>Aussehen</b>	<b>SAM</b>	<b>KW [ ° ] (mit SAM)</b>
Ohne weitere Behandlung mit Gardobond G – Blechen (mild- alkalisch ent- fettet)	<b>40 – 60</b>	silbergrau (leicht gekörnt)	<b>DPS</b> ( $10^{-3}$ M ; 60% EtOH / 1 Min. / 45 <sup>0</sup> C ; anschliessend Spüle mit EtOH und mit VE- Wasser	<b>100 – 120</b>
Ohne weitere Behandlung ( Bleche Fa. Leist )	<b>90 – 100</b>	mittelgrau	<b>DPS</b> ( $10^{-3}$ M ; 60% EtOH / 1 Min. / 50 <sup>0</sup> C ; anschliessend Spüle mit EtOH und Wasser	<b>130 – 140 !</b> ( für SAM - Bildung geeignet )
Ohne weitere Behandlung ( Bleche Fa. Leist )	<b>90 – 100</b>	mittelgrau	<b>DPS</b> ( $10^{-3}$ M ; 60% EtOH / 3 Min. / 50 <sup>0</sup> C ; anschliessend Spüle mit EtOH und mit VE- Wasser	<b>140 – 150 !</b>

Optisch waren mit dem Auge oder mit der Lupe (7-fache Vergrösserung) keine Veränderungen der Oberfläche durch eine Ätzwirkung beim Tauchprozess erkennbar, so dass bei Wahl geeigneter Tauchbedingungen (pH – Wert, Tauchzeit, Temperatur, Zusatz von Alkoholen etc. ) kaum Probleme durch eine starke Säureätzung der verzinkten Oberflächen zu erwarten sind.

## 4.2 SAM – Bildung auf feuerverzinkten Stahlblechen

Analog zu den beschriebenen Kontaktwinkelmessungen auf galvanisch verzinkten Oberflächen wurden auch Versuche zur SAM – Bildung mit DPS und anderen Phosphonsäuren auf feuerverzinkten Oberflächen durchgeführt.

Für diese Versuchsreihen wurden technisch feuerverzinkte Bleche verwendet, welche von den Firmen Alufinish GmbH oder Chemetall zur Verfügung gestellt wurden. Es zeigte sich hier, dass die feuerverzinkten Bleche ohne Vorbehandlung zur SAM – Bildung mit Phosphonsäuren nicht geeignet sind. Zunächst ergaben Versuche zur SAM – Bildung mit DPS analog zuvor, dass die bereits wenig polare Feuerzink – Oberfläche (mittlere Kontaktwinkel im Bereich  $50^{\circ}$  -  $80^{\circ}$ ) sich in der Benetzbarkeit mit Wasser kaum veränderte (keine signifikante Erhöhung des Kontaktwinkels, siehe Tabelle 2 unten).

Um sicherzugehen, dass das Problem nicht in den relativ geringen Polaritätsunterschieden zwischen der Feuerzink-Oberfläche ohne und mit DPS – SAM liegt, wurde noch ein SAM-Tauchversuch mit der Diphosphonsäure BBPS (4,4'-Bis-benzylphosphonsäure) durchgeführt. Hier sollte bei erfolgreicher SAM-Bildung eine stark polare Oberfläche (Kontaktwinkel  $< 30^{\circ}$ ) entstehen, da bei diesem fast starren Stäbchenmolekül eine Phosphonsäuregruppe nach aussen (von der Metalloberfläche weg) zeigt. Dies war aber nicht der Fall (siehe Tabelle 2, Zeile 2 unten), was nur den Schluss zulässt, dass die unbehandelte Feuerzink-Oberfläche zur Anbindung von Phosphonsäuren kaum befähigt ist. Es sind hier also offenbar keine oder nur sehr wenige reaktive OH - Gruppen zur chemischen Anbindung von SAM – Molekülen vorhanden. Diese Annahme wird durch den relativ hohen Kontaktwinkel nach Tauchen in BBPS – Lösung belegt und deckt sich ausserdem mit der Erfahrung, dass die meisten Lacke auf dieser Oberfläche schlecht anbinden / haften.

So muss es hier also das Ziel geeigneter Vorbehandlungen sein, diese Oberfläche zunächst einmal durch die Ausbildung bindungsfähiger OH – Gruppen zu aktivieren. Dies geschieht in der industriellen Praxis in der Regel neben den bekannten Phosphatierungen meist durch eine mehr oder weniger aggressive hochalkalische Beize ( $\text{pH} > 12$ ), welche neben dieser Aktivierung gleichzeitig auch der Reinigung und Entfettung dieser Oberflächen dient und dabei auch schon oxidische Schichten abträgt (Auflö-

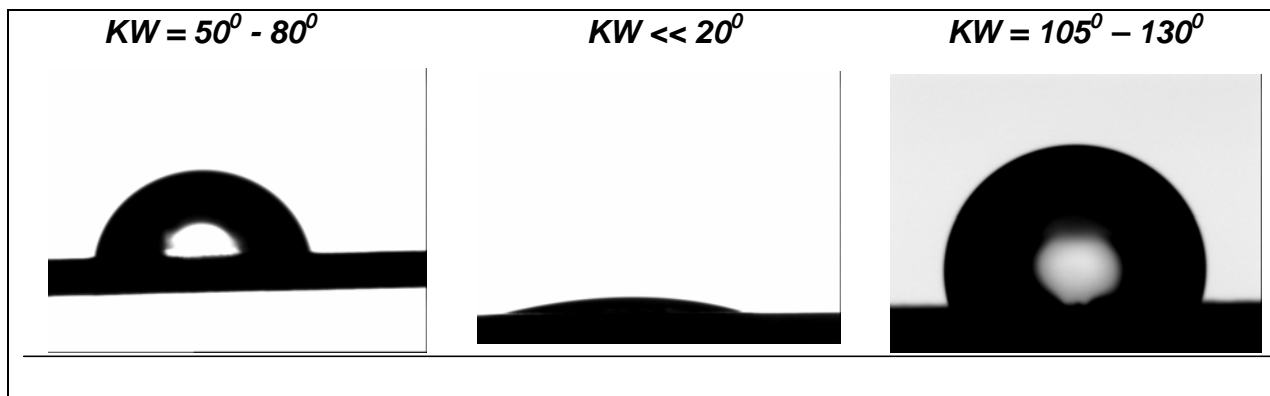
sung unter Bildung von löslichem Zinkat). Zur weiteren Aktivierung und Reinigung der Oberfläche wird im Anschluss daran meist noch ein saures Dekapieren durchgeführt. Diese zur technischen Vorbehandlung von Feuerzink bereits bewährten Verfahren wurden nun auch für die Vorbereitung auf einen nachfolgenden SAM – Tauchgang untersucht (vgl. Tabelle 2 unten). Zur heissalkalischen Beize wurde dazu eine technische Ferroclean – Lösung der Firma Alufinish GmbH & Co. KG verwendet (6 ml Ferroclean 7411 und 5 ml Ferroclean 7412 für 500 ml gebrauchsfertige wässrige Lösung). Diese Beizlösungen bestehen im wesentlichen aus verdünnter Natronlauge (pH  $\geq 12$ ) und speziellen Tensiden.

Tabelle 2 : Kontaktwinkelmessungen (KW) auf unbehandelten oder vorbehandelten feuerverzinken Stahlblechen (Fa. Alufinish) vor und nach einem SAM – Tauchgang.

<b>F-Zink - Bleche (Fa. Alufinish GmbH )</b>	<b>KW [ ° ] (ohne SAM)</b>	<b>Aussehen</b>	<b>SAM</b>	<b>KW [ ° ] (mit SAM) + Kommentar</b>
Ohne weitere Behandlung (nur Spüle mit Aceton und mit VE-Wasser)	<b>50 – 80</b>	Für Feuerzink typisch metallisch-glänzend mit sichtbarer Zinkblume	<b>DPS</b> ( $10^{-3}$ M ; 60% EtOH) 2 Min. / $50^{\circ}$ C	<b>70 – 90</b>  (fast unverändert )
Ohne weitere Behandlung wie vor	<b>50 – 80</b>	"	<b>BBPS-K</b> ( $10^{-3}$ M;10% EtOH/ 2 Min. / $50^{\circ}$ C	<b>50 – 80</b>  (unverändert )
Alkalische Ferroclean-Beize $50^{\circ}$ C / 5 Min.	<b>30 - 50</b>	Fast unverändert / blank	<b>BBPS-K</b> ( $10^{-3}$ M ; 10% EtOH) 1 Min. / $50^{\circ}$ C	<b>&lt; 20 !</b> optisch deutlich geätzte Oberfläche
Alkalische Ferroclean-Beize $50^{\circ}$ C / 5 Min.	<b>30 - 50</b>	Fast unverändert / blank	<b>DPS</b> ( $10^{-3}$ M; 60% EtOH/ 1 Min./ $50^{\circ}$ C)	<b>70 – 90</b> (schwache Ätzung)

1.) Ferroclean-Beize wie vor; 2.) 10 Sek. Dekapieren 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>&lt; 20</b>	Optisch schwach angeätzt ( dünner Grau-schleier )	<b>DPS</b> ( 10 <sup>-3</sup> M ; 60% EtOH) 1 Min. / 45 <sup>0</sup> C	<b>100-120</b> (sehr effektive SAM-Bildung)
Ferroclean-Beize 50 <sup>0</sup> C / 5 Min.	<b>30 - 50</b>	Fast unverändert / blank	<b>BBPS-K</b> ( 10 <sup>-3</sup> M ; 10% EtOH) 30 sec. /50 <sup>0</sup> C	<b>&lt; 20 !</b> <b>optisch leicht geätzte matte Oberfläche</b>

Folgende Abb. 3 zeigt Bilder von Kontaktwinkelmessungen bei feuerverzinkten Stahlblechen mit spezieller Vorbehandlung und nachfolgender SAM – Beschichtung unter Verwendung von Dodecanphosphonsäuren (DPS).



**Abb 3:** Links : Wassertropfen (2 - 5 µL) zur Kontaktwinkelmessung auf entfettetem Feuerzink - Blech (Fa. Alufinish). Mitte : Feuerzink-Blech nach hochalkalischer Beize und saurem Dekapieren (10 Sek. Tauchen in 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit 1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Rechts : alkalisch – saure Vorbehandlung wie vor mit nachfolgend aufgebrachtem DPS – SAM.

Weiter wurden auch noch kommerziell erhältliche entfettete Feuerzinkbleche (Bandverzinkung ; Gardobond HDG / 4) getestet. Diese Bleche werden bereits mit erfolgter mild-alkalischen Vorbehandlung / Beize (heisse Tensidlösung bei pH 10-10.5) geliefert, sodass vermutlich eine eigene alkalische Beize entfallen kann. Hier wurde auch ohne weitere Behandlung (nur VE – Wasserspüle und Spüle mit wenig Ethanol) eine

schnelle SAM – Bildung durch Tauchen in Phosphonsäurelösung beobachtet, wie die nachfolgend angegebenen Kontaktwinkel belegen (Tabelle 3). Möglicherweise entstehen allerdings hier keine dichten SAM – Schichten, d.h. mehr oder weniger zahlreiche Lücken unterschiedlicher Grösse zwischen den aufgetragenen SAM – Molekülen. Diese Frage kann nicht mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht werden, sondern bedarf weiterer Untersuchungsmethoden wie z.B. elektrochemische Messungen oder verschiedenen Korrosionstests.

Tabelle 3 : Kontaktwinkel auf Gardobond HDG – Blechen ohne und mit DPS - SAM

<b>Vorbehandlung Gardobond OE HDG nach mild-alkalischer Reinigung/Entfettung ( Spüle mit VE-Wasser und Aceton)</b>	<b>KW [ ° ] (ohne SAM)</b>	<b>Aussehen</b>	<b>SAM</b>	<b>KW [ ° ] (mit SAM) / Kommentar</b>
Ohne SAM	20 - 40 <sup>0</sup>	Mittelgraue dünne Phosphat-schicht	<b>DPS</b> ( 10 <sup>-3</sup> M DPS ; 60% EtOH) 1 Min. / 45 <sup>0</sup> C	80 - 100 <sup>0</sup>

#### **4.3 SAM – Bildung auf galvanisch verzinkten Stahlblechen mit Zink- oder Zinkmanganphosphatierung**

Analog zu den beschriebenen Versuchen wurden auch Kontaktwinkel (KW) auf zusätzlich phosphatierten Blechen ohne und mit DPS – SAM bestimmt um sicherzugehen, dass auch hier eine einfache und schnelle SAM – Bildung durch Tauchen in verdünnte Phosphonsäurelösungen möglich ist.

Diese Versuche bestätigten aufgrund der deutlichen Änderung des Kontaktwinkels die schnelle und erfolgreiche SAM – Bildung beim Tauchen in Phosphonsäurelösungen (pH 4-5) sowohl auf der reinen Zinkphosphatierung als auch auf der höherwertigen Zinkmanganphosphatierung (vgl. Tab. 4 + 5).

Tabelle 4 : Kontaktwinkel (KW) auf Gardobond G – Blechen mit zusätzlicher Zinkphosphatierung ohne und mit DPS - SAM

<b>Gardobond G/ 28S/ W42/ OG ( Abspülen mit Wasser und Ethanol)</b>	<b>KW [ ° ] (ohne SAM)</b>	<b>Aussehen</b>	<b>SAM</b>	<b>KW [ ° ] (mit SAM) / Kommentar</b>
Ohne SAM	< 20°	Mittelgraue dünne Phosphatschicht	<b>DPS</b> ( 10 <sup>-3</sup> M DPS ; 60% EtOH) 1 Min. / 45° C	100 - 120°

Tabelle 5 : Kontaktwinkel auf Gardobond G – Blechen mit zusätzlicher Zinkmanganphosphatierung ohne und mit DPS - SAM

<b>Gardobond G/ 26S/ W 42/ OG ( Abspülen mit VE- Wasser und EtOH)</b>	<b>KW [ ° ] (ohne SAM)</b>	<b>Aussehen</b>	<b>SAM</b>	<b>KW [ ° ] (mit SAM) / Kommentar</b>
Ohne SAM	< 20°	dunkelgraue Phosphatschicht	<b>DPS</b> ( 10 <sup>-3</sup> M DPS ; 60% EtOH) 1 Min. / 45° C	110 – 130°

## 5 Korrosionstests mit unlackierten verzinkten Stahlblechen

Eine Korrosionsinhibierung von Metalloberflächen durch SAM – Schichten kann auch ohne zusätzliche Lackierung wirksam sein (vgl. Kap. Zusammenfassung u. Diskussion). Die Wirkung der SAM – Schichten beruht auf der Inhibierung der anodischen Metallauflösung und der Abschirmung der Metalloberfläche vor korrosiven Lösungsbestandteilen (z.B. Chloridionen).

Im Falle hochwertiger Passivschichten bzw. Konversionsschichten kommt noch die Möglichkeit hinzu, mit der Herstellung von (teilweise) vernetzten SAMs (z.B. bei der Verwendung von Oligomeren / Mehrfachphosphonsäuren ) auch noch eine zusätzliche



mechanische Stabilisierung der mit dieser SAM – Schicht verbundenen Passiv- oder Konversionsschicht zu erreichen (Verklammerungseffekt) oder auch noch offene Poren zu verschliessen.

Um die Wirksamkeit dieser Mechanismen der Korrosionsinhibierung bei den verschiedenen möglichen SAM – Beschichtungen auf den jeweiligen verzinkten Substraten zu untersuchen, wurden einige Blankkorrosionsversuche durchgeführt, in der Regel durch einfache Dauertauchversuche in einer 1 %igen belüfteten NaCl – Lösung oder durch Auslagerung in einer Salzsprühnebelkammer (35<sup>0</sup> C / 1% NaCl).

### **5.1 Dauertauchversuche in 1 % NaCl mit galvanisch verzinktem Stahl**

Die Tests mit galvanisch verzinkten Stahlblechen wurden unter Verwendung kommerziell erhältlicher Gardobond G – Testbleche (bereits beim Hersteller mild-alkalisch entfettet) der Grösse 10.5 cm x 19 cm durchgeführt.

Beurteilt wurde das Ausmass der Korrosion / Weissrostbildung ( Sichtprüfung mit Auge und Lupe ) nach der jeweiligen Tauchzeit in 1% iger NaCl.

Die folgende Abb. 4 zeigt ein Beispiel eines solchen Dauertauchversuches durch 16 h Tauchen in 1% NaCl mit Gardobond G – Blechen und SAM – Beschichtung. Man kann hier eine stark verminderte Weissrostbildung der SAM – beschichteten Bleche (mitte und rechts) im Vergleich zu einem Referenzblech ohne SAM erkennen. Die SAM – Beschichtung erfolgte hier jeweils durch 30 Sekunden Tauchen (45<sup>0</sup> C) in 5 x 10<sup>-4</sup> M Phytinsäure (mit KOH auf pH 4 eingestellt) unter Zusatz von 10<sup>-3</sup> M ZnSO<sub>4</sub> [mittleres Blech] und 7.5 x 10<sup>-4</sup> M Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [rechtes Blech].



**Abb 4 :** Galvanisch verzinkte Bleche (Gardobond G / entfettet) ohne SAM (links) und mit SAM-Beschichtungen auf Basis von Phytinsäure (mitte und rechts) nach 16 h Dauertauchversuch in belüfteter 1 % iger NaCl.



**Abb 5:** Galvanisch verzinkte Bleche (Gardobond OE / elektrolytisch verzinkt / entfettet) ohne SAM (links) und mit PPPS – SAM (nach saurer Vorbeize mit Schwefelsäure/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) nach 16 h Dauertauchversuch in belüfteter 1% -iger NaCl.

Mit einer Kombination aus schwefelsaurer Vorbeize und einem zweifachen Tauchgang mit PPPS (Struktur vgl. Abb. 1) gelang es erstmals, die Weissrostbildung auf galvanisch verzinktem Stahl unter Verwendung einer Mono- oder Diphosphonsäure signifikant zu inhibieren. Beim mit PPPS vorbeschichteten Blech sind nur noch wenige kleine Areale mit leichter Weissrostbildung erkennbar (insbesondere im Randbereich) im

Gegensatz zu der starken grossflächigen Weissrostbildung beim Referenzblech ohne SAM (vgl. Tabelle 6 unten).

In den nachfolgenden Tabellen 6 bis 8 sind dann qualitativ die wichtigsten Ergebnisse dieser Dauertauchversuche in 1 % NaCl (Inhibierung der Weissrostbildung) mit den verschiedenen SAM – Beschichtungen auf elektrolytisch verzinkten Stahlblechen (Gardobond G – Bleche / entfettet/ ohne Lackierung) zusammengefasst.

Tabelle 6: Ergebnisse nach 16 h Dauertauchversuch in 1 % NaCl mit verschiedenen Phosphonsäure – SAM (Gardobond G)

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G / Degreased (Elektrolytisch verzinkte Karosseriestahlbleche)</b>	<b>Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	
<b>BOPS-SAM</b> ( $\omega$ -Bromooctanphosphonsäure ; 1 Min. T. in $10^{-3}$ M BOPS + $7.5 \times 10^{-4}$ M KOH/ 5 % Glycol/ pH 4.5/ $45^{\circ}$ C)	<b>0</b>	Keine signifikante Verbesserung durch SAM.
<b>2xBOPS-SAM</b> wie vor mit 24 h Zwischenlagern an Luft zwischen den Tauchgängen.	<b>0</b>	Keine signifikante Verbesserung durch SAM.
<b>2xBOPS-SAM</b> wie vor, anschliessend 1 Min. T. in $10^{-4}$ M <b>Oligoethylenimin-Gemisch</b> (Fa. Aldrich)/ 1% EtOH/ $45^{\circ}$ C; anschliessend 10 Min. Erwärmen auf $100^{\circ}$ C .	<b>0</b>	Versuch zur Vernetzung der $\omega$ -Brom-Kopfgruppen mit Polyaminoverbindung führt zu keiner reduzierten Weissrostbildung.
<b>2xBOPS-SAM</b> wie vor, anschliessend Spüle mit $10^{-5}$ M <b>Oligoethylenimin-Gemisch</b> , anschliessend 10 Min. Erwärmen auf $100^{\circ}$ C.	<b>0</b>	Versuch zur Vernetzung der $\omega$ -Brom-Kopfgruppen mit Polyaminoverbindung führt zu keiner reduzierten Weissrostbildung.
<b>5 Sek. Beize in <math>10^{-2}</math> M <math>\text{HNO}_3</math> bei RT; anschliessend 2x BBPS45 – Tauchgang</b> (je 45 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ BBPS-K bei $45^{\circ}$ C mit 20 Zwischenlagern an Luft)	<b>0</b>	

<b>10 Sek. Beize in <math>10^{-2}</math> M <math>H_2SO_4</math> / 0.5 % <math>H_2O_2</math> bei RT; anschliessend 2xBBPS45 – Tauchgang wie vor.</b>	<b>0</b>	
<b>DET_15 TG (15 Sek. Tauchen in <math>5 \times 10^{-4}</math> M DETPMPs (m. KOH auf pH 4.5 / <math>45^0</math> C)</b>	<b>+ 1</b>	Signifikant reduzierte Weissrostbildung (Blech und Lösung). Im Bereich von Rändern und Aufhängelöchern scheint Oberfläche optisch leicht geätzt (Säureätzung).
<b>DET_Zn 15 TG wie vor unter Zusatz von <math>7.5 \times 10^{-4}</math> M <math>ZnSO_4</math></b>	<b>+ 1</b>	Signifikant reduzierte Weissrostbildung (Blech und Lösung). Im Bereich von Rändern und Aufhängelöchern scheint Oberfläche weniger geätzt als zuvor mit DET_15 – SAM
<b>DET_Cr 20 – TG</b> (20 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M DETPMPs- $Na_7$ + $4 \times 10^{-3}$ M $HNO_3$ (pH 2-3) + $7.5 \times 10^{-4}$ M $Cr(NO_3)_3$ / $45^0$ C)	<b>+ 1</b>	
<b>DDPS – SAM</b> (1 Min. T. in $0.5 \times 10^{-3}$ M DDPS-K / 20% EtOH/ $45^0$ C)	<b>0</b>	Keine klar erkennbar reduzierte Weissrostbildung auf Blech bzw. in Lsg. / Becherglasboden.
<b>2 x DDPS-SAM</b> DDPS – SAM wie vor mit 50 Sek. Tauchzeit, 20 h Lagern an Luft und dann 2. identischer Tauchgang mit DDPS	<b>0</b>	Keine erkennbar reduzierte Weissrostbildung auf Blech bzw. in Lsg. / Becherglasboden im Vergleich zur Referenz ohne SAM.
<b>UDPS – SAM</b> (60 Sek. T. in $10^{-3}$ M UDPS [ + $5 \times 10^{-4}$ M KOH ] / 15 % Ethanol / $45^0$ C.	<b>0</b>	Keine deutlich erkennbar reduzierte Weissrostbildung auf Blech bzw. in Lsg. / Becherglasboden.
<b>Oligothiophenethan-PS SAM</b> (60 Sec. Tauchen in $1.25 \times 10^{-4}$ M Oligothiophen-EPS / 10% EtOH ; KOH -> pH 4,5 – 5 / $45^0$ C)	<b>0</b>	
<b>Oligothiophenethan-PS SAM</b> wie vor, nach 1-2 h Zwischenlagern an Luft : 2. Tauchgang : 60 Sek. Tauchen in $10^{-3}$ M PPS (mit KOH auf pH 4,5) / 15 % EtOH / $45^0$ C.	<b>0</b>	
<b>Oligothiophenethan-PS</b> wie vor; nach 5 h Lagern an Luft : 2. Tauchgang 45 Sek. mit $10^{-3}$ M	<b>0</b>	

<b>Vinylphosphonsäure (VPS) + 5</b> x 10 <sup>-4</sup> M KOH / pH 4,5 / 15 % EtOH / 45 <sup>0</sup> C.		
<b>PPPS_60 – Tauchgang (TG)</b> (3-Phenyl-propen-PS) : 60 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M PPPS (m. KOH auf pH 4-4,5 ; 1 % EtOH / 45 <sup>0</sup> C	<b>0</b>	Keine signifikante Verbesserung im Vergleich zur Referenz ohne SAM.
<b>2 x PPPS 45 – SAM wie vor mit je 45 Sek. Tauchen ; 48 h Zwischenlag. an Luft) :</b>	<b>0 – 1</b>	Einzelne Areale der Oberfläche zeigen deutlich weniger Weiss- rost, anderer Areale scheinen dagegen deutlich korrodiert.
<b>2 x PPPS – SAM wie vor mit je 60 Sek. Tauchen (15 % EtOH); 48 h Zwischenlag. an Luft) ; anschliessend 10 Min. Erhitzen im Trockenschrank auf 100<sup>0</sup> C.</b>	<b>0</b>	Keine klar erkennbare Reduktion der Weissrostbildung.
<b>10 Sek. saure Vorbeize in 10<sup>-2</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 0.5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / RT ; anschl. 2xPPPS45 – TG (5x10<sup>-4</sup> M PPPS / m. KOH auf pH 4.5/ 45<sup>0</sup> C/ 48 h Zwischen-lag. an Luft vor 2. Tauchgang)</b>	<b>+ 1 !</b>	Erstes Ergebnis mit signifikanter Verbesserung unter Verwendung einer Monophosphonsäure ! => Nur noch schwache Korro- sion / Weissrostbildung in einzelnen kleineren Randberei- chen.
<b>PS_15 – Tauchgang</b> (15 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M Phytin- säure (PS)/ m. KOH auf pH 4.5/ 45 <sup>0</sup> C/ 1% EtOH)	<b>0 – 1</b>	Leicht reduzierte Blankkorrosion / Weissrostbildung
<b>PS20_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – TG</b> (20 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M PS / pH 3 / 0.5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 45 <sup>0</sup> C )	<b>+ 1</b>	Leicht reduzierte Blankkorrosion / Weissrostbildung nach 16 h erkennbar).
<b>PS_Zn 40 – SAM</b> (40 Sek. T. in PS-Lsg. wie vor unter Zusatz von 5x10 <sup>-4</sup> M ZnSO <sub>4</sub> / pH 4 / 45 <sup>0</sup> C/ 1% EtOH)	<b>+ 1</b>	Leicht reduzierte Blankkorrosion / Weissrostbildung nach 16 h erkennbar).
<b>PS_Zn<sub>2</sub> 30(60) – SAM</b> (30 Sek. [bzw. 60 Sek.] T. in PS-Lsg. wie vor unter Zusatz von 10 <sup>-3</sup> M ZnSO <sub>4</sub> / pH 4 / 45 <sup>0</sup> C/ 1% EtOH)	<b>1 – 2</b>	Erheblich reduzierte Blankkorro- sion / Weissrostbildung (nach 16 h Tauchen noch kaum Weissrost erkennbar). Im Vergleich zum vorhergehenden Versuch mit PS_ZN 40-SAM ist hier optisch eine reduzierte Säureätzung an Rändern, Stanzlöchern etc. erkennbar.
<b>PS_Cr_30 SAM</b> (30 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M PS/ m. KOH auf pH 4.5/ + 7.5x10 <sup>-4</sup> M Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / 45 <sup>0</sup> C)	<b>1 – 2</b>	Erheblich reduzierte Blankkorro- sion / Weissrostbildung (nach 16 h Tauchen noch kaum Weissrost erkennbar).

<b>PS_Mn 30 – SAM</b> (30 Sek. T. in PS-Lsg. wie vor unter Zusatz von $7.5 \times 10^{-4}$ M $MnSO_4$ / pH 4 / $45^\circ$ C/ 1% EtOH)	<b>0 – 1</b>	Leicht reduzierte Blankkorrosion / Weissrostbildung nach 16 h erkennbar).
<b>2 x HEPS – SAM</b> (1 Min. Tauchen in $10^{-3}$ M Hexenylphosphonsäure / mit KOH auf pH 4,5 / 15 % EtOH) ; nach 24 h Lagern an Luft 2. Tauchgang mit HEPS wie vor.	<b>0</b>	
<b>Vinyl-PS-SAM</b> (40 Sek. T. in $10^{-3}$ M VPS / m. KOH auf pH 4)	<b>0</b>	
<b>Vinyl-PS-SAM</b> (20 Sek. T. in $10^{-3}$ M VPS / m. KOH auf pH 4)	<b>0</b>	

Legende : **0** = keine optisch erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = signifikant erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung  
**+2** = stark reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Die besten Ergebnisse wurden hier durch die Anwendung einiger kommerziell erhältlicher, komplexierend wirkender Mehrfachphosphonsäuren (Phytinsäure , DETPMPs) erzielt, insbesondere bei Zugabe kleinerer Mengen an Zink-, Mangan (II)- oder Chrom (III) – Salzen. Es besteht hier die Vermutung, dass sich unter diesen Bedingungen Multilayer als Vorbeschichtung ausbilden, welche aus Phosphonsäure – Molekülen (DETPMPs oder Phytinsäure) aufgebaut sind, welche über die jeweiligen Metall – Kationen ( $Zn^{2+}$  ,  $Mn^{2+}$  oder  $Cr^{3+}$ ) miteinander verbrückt sind und so eine gewisse Ähnlichkeit zu den heutigen modernen hybridartigen Nanokomposit – Beschichtungen besitzen. Im Falle von Phytinsäure gibt es hierzu auch bereits einige Hinweise in der Literatur [27, 28]. Hier wurde bereits mehrfach beschrieben, dass Phytinsäure an Metalloberflächen (Magnesium oder Zink) in Gegenwart von  $Mg^{2+}$  - oder  $Ce^{3+}$  - Ionen korrosionsinhibierende Schichten ausbildet, welche in der Zukunft eine Alternative zu bisherigen Typen von Konversionsschichten darstellen könnten.

Weiterhin wurden Versuche unternommen, PPS - SAMs (Styrol – Kopfgruppen) chemisch oder thermisch zu vernetzen mit anschliessendem Korrosionstest. Hier konnte jedoch keine reduzierte Weissrostbildung beobachtet werden.

Die wichtigsten diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7 : Ergebnisse nach 16 h Dauertauchversuch in 1 % NaCl mit verschiedenen PPPS – SAMs (Styrol – Kopfgruppe) und nachfolgenden Polymerisationsversuchen

SAM – Beschichtung auf Gardobond G – Blechen	Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM	Kommentar
<b>PPPS 60 – TG</b> (3-Phenylpropen-PS) : 60 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M PPPS (m. KOH auf pH 4 - 4,5 ; 1 % EtOH / 45 <sup>0</sup> C	<b>0</b>	Keine signifikante Verbesserung im Vergleich zur Referenz ohne SAM.
<b>2 x PPPS 45 – TG wie vor</b> mit je 45 Sek. Tauchen ; 48 h Zwischenlag. an Luft) :	<b>0 – 1</b>	Einzelne Areale der Oberfläche zeigen deutlich weniger Weissrost, anderer Areale scheinen dagegen deutlich korrodiert. => unklar, ob wirklich deutliche Verbesserung erreicht.
<b>2 x PPPS 60 – TG wie vor</b> mit je 60 Sek. Tauchen (15 % EtOH); 48 h Zwischenlag. an Luft) ; anschliessend 10 Min. Erhitzen im Trockenschrank auf 100 <sup>0</sup> C.	<b>0</b>	Keine klar erkennbare Reduktion der Weissrostbildung.
<b>2 x PPPS 60 – TG wie vor</b> mit je 60 Sek. Tauchen (1 % EtOH); 48 h Zwischenlag. an Luft) ; anschliessend Spüle mit 10 <sup>-6</sup> M PPPS (5 % Glycol) und 10 Min. Erhitzen im Trockenschrank auf 100 <sup>0</sup> C.	<b>0 – 1</b>	Einzelne Areale der Oberfläche zeigen deutlich weniger Korrosion / weissrost, anderer Areale scheinen dagegen deutlich korrodiert. => unklar, ob wirklich deutliche Verbesserung erreicht.
<b>2 x PPPS 60 – TG wie vor</b> mit je 60 Sek. Tauchen (1 % EtOH); 48 h Zwischenlag. an Luft) ; anschliessend <b>Spüle mit 10<sup>-5</sup> M Acrylsäure</b> (pH 5-6); anschl. 10 Min. Erhitzen im Trockenschrank auf 100 <sup>0</sup> C.	<b>0 – 1</b>	Einzelne Areale der Oberfläche zeigen deutlich weniger Korrosion / weissrost, anderer Areale scheinen dagegen deutlich korrodiert. => unklar, ob wirklich deutliche Verbesserung erreicht.
<b>PPPS-45 SAM</b> (45 Sek. Tauchen bei 55 <sup>0</sup> C, anschl. nach 24 h Lagern an Luft <b>VPS-20 – Tauchgang</b> (vgl. unten)	<b>0</b>	



Erste Industrie – Korrosionstests mit hochwertigen Lackierungen konnten nicht klar belegen, dass mit SAMs auf der Basis verschiedener kommerzieller Phosphonsäuren (DETPMPS / Dequest 2060, Phytinsäure, DDPS etc.) eine deutliche Inhibierung der Lackunterwanderung (z.B. am Ritz und an Schnittkanten) erreicht wird [vgl. Kap. 6 + 7]. Daher wurden für weitere Korrosionstests auch noch 2,3 – Dimercapto-1-propanol (DMP) und Dithiooxamid (DTOA) als spezielle Thioverbindungen zur Vorbeschichtung von verzinktem Stahl in die Untersuchungen mit einbezogen (Molekülstrukturen vgl. Abb. 2). Beide Moleküle sind ausreichend wasserlöslich und in der Lage, stabile Chelatkomplexe mit Schwermetallionen (auch mit  $Zn^{2+}$  oder  $Mn^{2+}$ ) zu bilden. Ausserdem besitzen sie lackreaktive Kopfgruppen, sodass sie neben allgemein korrosionsinhibierenden Effekten auch gute Voraussetzungen mitbringen, eine verbesserte Lackhaftung auf verzinkten Oberflächen zu vermitteln.

Es war seit längerem aus der Literatur bekannt, dass verschiedene langkettige Thiole in der Lage sind, den Korrosionsschutz verzinkter Oberflächen zu verbessern [30-32]. Im Falle von Beschichtungen mit Dithiooxamid (DTOA) auf Feuerzink gibt es bereits frühere Untersuchungen, welche gezeigt haben, dass sich mit DTOA die Korrosion von verzinkten Oberflächen deutlich inhibieren lässt, einschliesslich einer Reduzierung der Lackunterwanderung am Ritz [30].

So schien es sinnvoll, diese Thioverbindungen sowohl als alleinige Vorbeschichtung (einfacher Tauchgang mit DTOA oder DMP) als auch als Nachbehandlung von zuvor aufgetragenen Phosphonsäure – Vorbeschichtungen zu untersuchen.

Die nachfolgende Tabelle 8 fasst die wichtigsten Ergebnisse von Dauertauchversuchen mit galvanisch verzinkten Stahlblechen, welche mit diesen Thioverbindungen (DMP und DTOA) vorbeschichtet wurden, zusammen.

Tabelle 8 : Ergebnisse nach 16 h Dauertauchversuch in 1 % NaCl mit verschiedenen SAMs auf der Basis spezieller Thioverbindungen (DMP und DTOA)

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G - Blechen</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	
<b>DMP 60 / 120 / 600 – Tauchgang (TG)</b> (60, 120 oder 600 Sek. Tauchen in $10^{-3}$ M DMP / 10% EtOH / $45^{\circ}$ C )	<b>+ 1</b>	Deutlich reduzierte Weissrostbildung auf Blech und in Lsg. bzw. Becherglasboden.
<b><u>DDPS – SAM + DMP 60 / 600</u></b> <b>(1 Min. T. in <math>0.5 \times 10^{-3}</math> M DDPS-K / 20% EtOH/ <math>45^{\circ}</math> C) ;</b> <b>nach 20 h Stehen an Luft</b> <b>1Min. bzw. 10 Min. Tauchen in <math>10^{-3}</math> M DMP (Dimercapto- propanol) / 10 EtOH.</b>	<b>+ 1</b>	Kein sichtbarer Weissrost mehr in Lsg. und auf Becherglasboden. Blechoberfläche teilweise mit bläulicher Färbung ohne erkennbaren Weissrostbelag. Blech mit 10 Min. Tauchen in DMP-Lsg.
<b><u>2 x DDPS-SAM plus DMP</u></b> 2 x DDPS – SAM wie vor, anschliessend 120 Sek. Tauchen in $10^{-3}$ M DMP /10% EtOH/ $45^{\circ}$ C.	<b>+ 1</b>	Deutlich reduzierte Weissrostbildung auf Blech und in Lsg. bzw. Becherglasboden.
<b>DET_15 TG</b> (15 Sek. Tauchen in $5 \times 10^{-4}$ M DETPMPS (m. KOH auf pH 4.5 / $45^{\circ}$ C ), anschl. <b>DMP 120 - Tauchgang</b>	<b>+ 1</b>	Deutlich reduzierte Weissrostbildung auf Blech und in Lösung.
<b>DETPMPS_Zn15-TG</b> (15 Sek. Tauchen in $5 \times 10^{-4}$ M DETPMPS (m. KOH auf pH 4.5 / + $7.5 \times 10^{-4}$ M $ZnSO_4$ / $45^{\circ}$ C ), anschl. <b>DMP 60 - TG</b>	<b>+ 1</b>	Deutlich reduzierte Weissrostbildung auf Blech und in Lösung.
<b>PS_Zn<sub>2</sub>_30 SAM</b> (30 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M PS /auf pH 4.5 m. KOH/ 1% EtOH/ $45^{\circ}$ C) ; anschliessend <b>DMP 60 - TG</b>	<b>1 – 2</b>	Stark reduzierte Weissrostbildung auf Blech und in Lösung.
<b>PS_Mn_30 SAM</b> (30 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M PS + $7.5 \times 10^{-4}$ M $MnSO_4$ / 1% EtOH / $45^{\circ}$ C); anschliessend <b>DMP 60 – TG</b>	<b>1 - 2</b>	Stark reduzierte Weissrostbildung auf Blech und in Lösung.

<b>PPPS – SAM wie vor mit 60 Sek. Tauchen / 15 % EtOH ; nach 48 h Lagern an Luft DMP 60 - Tauchgang</b>	<b>+ 1</b>	Deutlich reduzierte Weissrostbildung auf Blech und in Lösung.
<b>2 x PPPS – SAM wie vor (15 % EtOH) mit je 45 Sek. Tauchen ; 24 h Zwischenlag. an Luft) ; anschliessend DMP 60 – Tauchgang :</b>	<b>1 – 2</b>	Blech optisch noch etwas besser als DMP 60 – Blech, aber leichte Trübung der Lösung durch Weissrost).

Legende :    **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = signifikant erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung  
**+2** = stark reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Die nachfolgende Abb. 6 zeigt zwei Beispiele von galvanisch verzinkten Blechen mit und ohne DMP – Tauchgang nach erfolgtem Dauertauchversuch in 1 % iger NaCl im Vergleich zu einem Referenzblech ohne SAM. Die gute Inhibierung der Weissrostbildung durch die Behandlung bzw. Nachbehandlung mit der DMP – Lösung ist klar zu erkennen. Das mittlere Blech mit DDPS 60 – Tauchgang und nachfolgendem DMP 600 – Tauchgang zeigte eine leicht bläuliche Verfärbung der Oberfläche.



**Abb 6 :** Galvanisch verzinkte Bleche (Gardobond G / entfettet). Rechts : ohne weitere Behandlung. Links : Vorbeschichtung durch 10 Min. Tauchen in  $10^{-3}$  M DMP (10% Ethanol;  $45^{\circ}$  C); Links : Vorbeschichtung mit DDPS – Tauchgang und anschließendem analogen DMP – Tauchgang. Alle Bleche waren nach der Vorbeschichtung 16 h in belüftete 1 % ige NaCl getaucht worden.

## 5.2 Dauertauchversuche in 1% NaCl mit galvanisch verzinkten Blechen und Zinkphosphatierung

Analog zu den oben beschriebenen Untersuchungen wurden auch Dauertauchversuche in 1 % NaCl unter Verwendung von kommerziell erhältlichen Gardobond G – Testblechen (10.5 cm x 19 cm) mit Zinkphosphatierung (Niedrigzinkverfahren) durchgeführt.

Abb. 7 zeigt ein Beispiel von zwei galvanisch verzinkten Stahlblechen mit Zinkphosphatierung (Gardobond G / 28 S) nach 40 h Dauertauchversuch in 1 % NaCl (Blankkorrosion). Beim rechten Blech ohne SAM zeigt sich bereits ein deutlicher Be-

ginn der Weissrostbildung, beim linken Blech mit Phytinsäure – SAM ist bislang noch kaum ein sichtbarer Beginn der Blankkorrosion / Weissrostbildung erkennbar.



**Abb 7 : Galvanisch verzinkte Bleche mit Zinkphosphatierung (Gardobond G / 28 S) ohne SAM (rechts) und mit SAM – Beschichtungen auf Basis von Phytinsäure (links) nach 40 h Dauertauchversuch in belüfteter 1 % NaCl.**

In der nachfolgenden Tabelle 9 sind die Ergebnisse von Dauertauchversuchen in 1% NaCl für galvanisch verzinkte Bleche mit Zinkphosphatierung angegeben (Inhibierung der Weissrostbildung bei optischer Beurteilung).

Tabelle 9 : Ergebnisse nach 40 h (bzw. 48 h / 96 h) Dauertauchversuch in 1% NaCl

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G /28S/OC (E-Zink + Zn-Phosphat.)</b>	<b>Korrosion / Weissrostbil- dung im Ver- gleich zu Refe- renz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	Bereits nach 40 h Tauchen starke Weissrostbildung erkennbar
<b>Etidronsäure – TG</b> (30 Sek. Tauchen in $5 \times 10^{-4}$ M ETS-K / $45^{\circ}$ C)	<b>0</b>	Nicht wesentlich verbesserter Blankkorrosionsschutz im Vergleich zur Referenz ohne SAM
<b>DDPS – SAM</b> (1 Min. T. in $10^{-3}$ M DDPS-K / 15% EtOH/ $45^{\circ}$ C)	<b>0 bis -1</b>	Keine Verbesserung ggü. Referenz ohne SAM ; etwas häufiger punktuelle Weissrostbildung an Defekten und Blechrändern.
<b>DDPS-TG + UDPS-TG</b> DDPS – SAM wie vor, 20 h Lagern an Luft und dann 2. Tauchgang mit UDPS (50 Sek. Tauchen ; sonst analog Beschreibung unten)	<b>- 1</b>	Eher Verschlechterung ggü. Referenz ohne SAM, besonders an Rändern u. Fehlstellen starke Weissrostbildung mit teilweise Zerstörung der Passivschicht ! (=> Hinweis auf Lücken / Fehlstellenproblematik)
<b>UDPS – SAM</b> (60 Sek. T. in $10^{-3}$ M UDPS [ + $5 \times 10^{-4}$ M KOH ] / 15 % Ethanol / $45^{\circ}$ C.)	<b>0 bis -1</b>	Nach 48 h keine Verbesserung ggü. Referenz ohne SAM erkennbar, stellenweise vermehrte Flächen- Weissrostbildung.
<b>PPPS 60 – TG [2 Bleche]</b> (60 Sek. Tauchen in $10^{-3}$ M PPPS / mit KOH auf pH 4.5 / 15% EtOH/ $45^{\circ}$ C )	<b>0</b>	Keine signifikante Verbesserung ggü. Referenz ohne SAM
<b>2 x PPPS 60 – TG [2 Bleche]:</b> PPPS – Tauchgang wie vor und nach 48 h Zwischenlagern an Luft 2. identischer Tauchgang	<b>0 - 1</b>	In einigen grossen Flächenarealen deutliche Verbesserung, in anderen Abschnitten der Bleche keine reduzierte Korrosion / Weissrostbildung.
<b>Phytinsäure – TG</b> (20 Sek. Tauchen in $10^{-3}$ M Phytinsäure / mit KOH auf pH 4 eingestellt / $45^{\circ}$ C )	<b>+2</b>	Nach 40 h noch praktisch keine erkennbare Weissrostbildung, weder auf Blechen noch in Lsg. . Gute Korrosionsinhibierung !
<b>DET_40 – TG [Dequest 2060]</b> (40 Sek. Tauchen in $5 \times 10^{-4}$ M DETPMPs / mit KOH auf pH 4,5 eingestellt / 15% Ethanol / $45^{\circ}$ C)	<b>+2</b>	Nach 40 h und auch noch nach 96 h Dauertauchversuch ebenfalls noch keine erkennbare Weissrostbildung, weder auf Blechen noch in Lsg. !

- Legende : 0 = keine signifikant veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
 -1 = signifikant erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
 +1 = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung  
 +2 = stark reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

### 5.3 Dauertauchversuche in 1% NaCl mit galvanisch verzinkten Blechen und Zinkmanganphosphatierung (Gardobond G / 26S / OC)

Ähnlich zuvor wurden Dauertauchversuche in 1 % NaCl unter Verwendung von kommerziell erhältlichen Gardobond G – Testblechen (10.5 cm x 19 cm) mit Zinkmanganphosphatierung durchgeführt. Die Ergebnisse der optischen Beurteilung der Korrosion / Weissrostbildung sind in nachfolgender Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Ergebnisse nach 72 h (bzw. 96 h) Dauertauchversuch in 1% NaCl

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G /26S/OC (E-Zink + Zinkmanganphosphatierung)</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	Deutlicher Beginn der Weissrostbildung nach 48 h. Nach 72 h starke Weissrostbildung, besonders in d. Nähe von Rändern / Aufhängelöchern
<b>Etidronsäure – Tauchgang</b> ( $5 \times 10^{-4}$ M ETS-K // $45^{\circ}$ C / 30 Sek. T. )	<b>0 bis -1</b>	Kein Vorteil ggü. Blechen ohne SAM erkennbar, in der Tendenz sogar eher noch stärkere Weissrostbildung an Rändern / Aufhängelöchern / Defekten.
<b>Phytinsäure – Tauchgang</b> ( 20 Sek. Tauchen in $10^{-3}$ M Phytinsäure / mit KOH auf pH 4 eingestellt / $45^{\circ}$ C )	<b>+ 1</b>	Nach 72 h Tauchen noch keine erkennbare Weissrostbildung, auch nicht an Rändern, Aufhängelöchern etc. !
<b>DMP 60 – Tauchgang</b> (1 Min. Tauchen in $10^{-3}$ M DMP / 10% EtOH / $45^{\circ}$ C )	<b>0 bis +1</b>	Evtl. leichte Verbesserung an Rändern, Aufhängelöchern etc. (weitere Tests mit Lacken nötig)

- Legende : 0 = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
 -1 = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
 +1 = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Zusammengefasst kann man zur SAM – Beschichtung von galvanisch verzinkten Blechen mit Phosphatierungen (ohne Lackierung) sagen, dass sich hier die Korrosion / Weissrostbildung durch Nachpassivierungen unter Verwendung von kommerziell / kostengünstig erhältlichen Mehrfachphosphonsäuren wie Phytinsäure oder DETPMPS (Dequest 2060) deutlich reduzieren lässt.

Dies konnte auch in Verbindung mit der organischen Tauchversiegelung SurTec 555 in ähnlicher Form beobachtet werden (vgl. Kap. 6).

Auch in der Patentliteratur gibt es Beispiele von ähnlichen Nachbehandlungen mit diesen Phosphonsäuren, welche zu deutlichen korrosionsinhibierenden Effekten geführt haben [33, 34].

#### **5.4 Dauertauchversuche in 1% NaCl mit feuerverzinkten Stahlblechen (Bandverzinkung ; Gardobond OE / HDG/4 Degreased)**

Zunächst erfolgten Versuche mit SAM – Beschichtungen auf feuerverzinkten Blechen (Gardobond HDG – mildalkalisch gereinigt / entfettet beim Hersteller) ohne weitere Vorbehandlung der Oberfläche (vgl. Tabelle 11 unten).

Kontaktwinkelmessungen bei einem Tauchgang in DPS-Lösung (Dodecanphosphonsäure) hatten gezeigt, dass die SAM-Bildung mit Phosphonsäuren auch hier grundsätzlich möglich ist nach geeigneter Vorbehandlung (vgl. Kap. 3.2).

Mit keiner der hier untersuchten SAM-Beschichtungen konnte jedoch ein signifikant verbesserter Blankkorrosionsschutz beim Tauchversuch in 1 % NaCl beobachtet werden. Deshalb wurde später noch eine saure Beize (Alfideox 72) als zusätzliche Vorbehandlung getestet, womit deutlich bessere Ergebnisse bei einigen SAM-Schichten erzielt wurden (vgl. Tabelle 12 und 13).

Tabelle 11 : Ergebnisse nach 20 h Dauertauchversuch in 1% NaCl

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG /4 (nur mildalkalisch entfettet)</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	Nach 20 h Dauertauchversuch deutliche Korrosion / Weissrostbildung an Oberfläche sichtbar (30-50% der Fläche Weissrost).



<b>DMP – 60</b> (60 Sek. Tauchen in $10^{-3}$ M DMP / 10% EtOH/ $45^{\circ}$ C)	<b>0</b>	Keine erkennbare Verbesserung
<b>DMP – 120 ( " )</b>	<b>0 – 1</b>	Geringfügige, aber nicht signifikante Reduzierung der Blankkorrosion
<b>DMP – 600 ( " )</b>	<b>0 – 1</b>	Geringfügige, aber nicht signifikante Reduzierung der Blankkorrosion
<b>DDPS – SAM</b> (60 Sek. Tauchen in $5 \times 10^{-4}$ M DDPS-K / 15 % EtOH / $45^{\circ}$ C)	<b>0</b>	Keine erkennbare Verbesserung
<b>DDPS – SAM wie vor</b> , anschliessend <b>DMP 300 – Tauchgang ( " )</b>	<b>0 – 1</b>	Geringfügige, aber nicht signifikante Reduzierung der Blankkorrosion
<b>DDPS – SAM wie vor</b> , anschliessend <b>DMP 120 – Tauchgang ( " )</b>	<b>0 – 1</b>	Geringfügige, aber nicht signifikante Reduzierung der Blankkorrosion
<b>2 x DDPS-Tauchgang</b> wie vor, mit 20 h Zwischenlagern an Luft.	<b>0</b>	Keine erkennbare Verbesserung
<b>2 x DDPS-Tauchgang</b> wie vor, anschliessend <b>DMP – 120 – Tauchgang</b>	<b>0 – 1</b>	Geringfügige, aber nicht signifikante Reduzierung der Blankkorrosion
<b>2 Bleche mit PPPS – SAM</b> (60 Sek. Tauchen in $10^{-3}$ M PPPS / mit KOH auf pH 4.5 / 15% EtOH/ $45^{\circ}$ C )	<b>0</b>	Keine signifikante Verbesserung ggü. Referenz ohne SAM
<b>2 x PPPS (2 Bleche): PPPS – Tauchgang wie vor und nach 48 h Zwischenlagern an Luft 2. identischer Tauchgang</b>	<b>0</b>	Keine Verbesserung
<b>2 x PPPS</b> wie vor, anschliessend <b>DMP – 120 Tauchgang</b>	<b>0</b>	Keine Verbesserung
<b>2 x PPPS</b> wie vor, anschliessend Spüle mit $2 \times 10^{-6}$ M Butadiencarbonsäure und Trocknen im Warmluftstrom	<b>0</b>	"
<b>PPPS – SAM wie vor</b> , anschliessend <b>DMP – 120 Tauchgang )</b>	<b>0</b>	"

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Tabelle 12 : Ergebnisse nach 20 h Dauertauchversuch in 1% NaCl, wobei die feuerverzinkten Bleche als Vorbehandlung nun zusätzlich sauer gebeizt wurden (20 Sek. Tauchen in Alfideox 72 [50 g/L / Fa. Alufinish GmbH] bei 45<sup>0</sup> C .

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG /4 mildalkalisch entfettet und saure Beize mit Alfideox 72 (100 g / L ; 20 Sek. / 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz) ohne saure Beize mit Alfideox 72</b>	<b>0</b>	Nach 20 h Dauertauchversuch deutliche Korrosion / Weissrostbildung an Oberfläche sichtbar (30-50% der Fläche mit Weissrost) belegt.
<b>Ohne SAM</b>	<b>0</b>	Keine signifikante Verbesserung im Vergleich zur Referenz ohne saure Beize.
<b>DDPS-50 SAM</b> (50 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M DDPS-K / 15 % Ethanol / 45 <sup>0</sup> C)	<b>0</b>	Keine klare Verbesserung
<b>2 x DDPS-50 SAM wie vor</b> (24 h Zwischenlag. a. Luft)	<b>0</b>	Keine klare Verbesserung
<b>DMP 120</b> (120 Sek. Tauchen in 10 <sup>-3</sup> M DMP / 10% EtOH/ 45 <sup>0</sup> C)	<b>0 - 1</b>	Leicht reduzierte Weissrostbildung / Blankkorrosion, aber ebenfalls kleine Punktdefekte (<1 mm), teilweise mit erkennbarem Braunrost.
<b>2 x DDPS-50 SAM wie vor (20 h Zwischenlagern an Luft), dann DMP 120 - Tauchgang</b>	<b>0 - 1</b>	Leicht reduzierte Blankkorrosion/ Weissrostbildung in der Fläche, aber viele kleine Punktdefekte (< 1 mm Durchmesser)
<b>DDPS-60 SAM , anschliessend DMP 120 wie vor.</b>	<b>0 - 1</b>	Leicht reduzierte Blankkorrosion/ Weissrostbildung in der Fläche, aber viele kleine Punktdefekte (< 1 mm Durchmesser, teilweise mit erkennbarem Braunrost), also vermutlich wieder lochfrassähnlicher Angriff
<b>DMP 300</b> (300 Sek. Tauchen, sonst wie vor)	<b>0 – 1</b>	Leicht reduzierte Weissrostbildung / Blankkorrosion teilweise mit erkennbarem Braunrost; nicht besser als mit 120 Sek. Tauchzeit (DMP)
<b>DETPMPS 20 SAM + DMP 120 Tauchgang</b>	<b>0 – 1</b>	Signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung ohne Punktdefekte auf Fläche einschliesslich Ränder / Aufhängelöcher.
<b>PPPS-60 SAM , anschliessend DMP 120 wie vor.</b>	<b>0 – 1</b>	Leicht reduzierte Blankkorrosion/ Weissrostbildung in der Fläche, aber viele kleine Punktdefekte (< 1 mm Durchmesser), also vermutlich wieder lochfrassähnlicher Angriff

**Legende :** 0 = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
 -1 = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
 +1 = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

**Tabelle 13 :** Ergebnisse nach 20 h Dauertauchversuch in 1% NaCl, wobei die entfetteten feuerverzinkten Bleche als Vorbehandlung sauer gebeizt wurden (25 Sek. Tauchen in Alfideox 72 [50 g/L / Fa. Alufinish GmbH] bei 25<sup>0</sup> C .

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG /4 mildalkalisch entfettet und saure Beize mit Alfideox 72 (25 Sek. bei 25<sup>0</sup> C)</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	Starke Korrosion / Weissrostbildung grossflächig erkennbar
<b>Ohne saure Beize [Al 72] Ohne SAM</b>	<b>0</b>	
<b>DET_20 TG (20 Sek. T. in 5 x 10<sup>-4</sup> M DETPMPS / m. KOH auf pH 4.5 eingestellt/ 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>0</b>	Keine erkennbare Verbesserung ggü. Referenz ohne SAM.
<b>DET_Mn<sub>2</sub> 20 – TG (wie vor mit Zusatz von 10<sup>-3</sup> M MnSO<sub>4</sub>) + DMP 120 - Tauchgang</b>	<b>+ 1</b>	Deutlich sichtbare Inhibierung der Korrosion / Weissrostbildung, aber noch Beginn der Weissrostbildung erkennbar !
<b>DETPMPS 20 SAM + DMP 120 - TG</b>	<b>+ 1</b>	Deutlich sichtbare Inhibierung der Korrosion / Weissrostbildung, aber noch Beginn der Weissrostbildung erkennbar !
<b>PS_Mn 30 - TG + DMP 120-TG</b>	<b>+ 1</b>	Keine sichtbare Korrosion / Weissrostbildung !
<b>DET_Mn 20 SAM</b>	<b>0</b>	Keine erkennbare Verbesserung ggü. Referenz ohne SAM.

**Legende :** 0 = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
 -1 = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
 +1 = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

In nachfolgender Abb. 8 ist das Beispiel zweier Gardobond HDG – Bleche nach erfolgtem Dauertauchversuch in 1 % NaCl (20 h) gezeigt. Das rechte Blech hatte keine Vorbehandlung erhalten (Referenzblech ohne SAM) und das linke Blech war vor dem Korrosionsversuch zunächst sauer dekapiert worden mit nachfolgendem DET 20 – TG

und anschliessendem DMP 120 – Tauchgang (vgl. oben in Tabelle 13). Man sieht deutlich die Inhibierung der Weissrostbildung bei dem vorbehandelten linken Blech.



**Abb 8 :** Feuerverzinkte Testbleche (Gardobond HDG / entfettet) ohne Vorbehandlung [rechts] und nach saurem Dekapieren (Alfideox 72) mit DET\_20 TG und nachfolgendem DMP 120 – Tauchgang [links]. Beide Bleche waren 20 h in einer belüfteten 1% igen NaCl getaucht worden.

Anschliessend wurden mehrere ähnliche Serien von Dauertauchversuchen in 1% NaCl durchgeführt, bei denen die feuerverzinkten Bleche in anderer Weise sauer vorbehandelt wurden, meist auf Basis von Phytinsäure mit unterschiedlichen Zusätzen (vgl. Tabellen 14 – 21). Schliesslich wurde auch noch die Wirkung einer hochalkalischen Vorbeize untersucht (vgl. Tabelle 22).

Tabelle 14 : Ergebnisse nach 20 h Dauertauchversuch in 1% NaCl, wobei die feuerverzinkten Bleche als Vorbehandlung nun zusätzlich in Phytinsäure / MnSO<sub>4</sub> – Lsg. sauer gebeizt wurden (30 Sek. Tauchen in 5x10<sup>-4</sup> M Phytinsäure / 10<sup>-3</sup> M MnSO<sub>4</sub> / 45<sup>0</sup> C ; pH 3 ).

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG /4 mildalkalisch entfettet und PS_Mn 30 Beize</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM</b>	<b>0</b>	Starke Korrosion / Weissrostbildung grossflächig erkennbar
<b>DET 20 TG</b>	<b>0 bis -1</b>	Starke Flächenkorrosion und viele kleine Punktdefekte (=> Lochfrassähnlicher Angriff !)
<b>DMP 120 TG</b>	<b>1 – 2</b>	Deutlich reduzierte Weissrostbildung
<b>DTOA 120 (10<sup>-3</sup> M DTOA / 10% n-Propanol / 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>1 – 2</b>	Deutlich reduzierte Weissrostbildung
<b>DTOA 300 (10<sup>-3</sup> M DTOA / 10% n-Propanol / 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>1 – 2</b>	Deutlich reduzierte Weissrostbildung

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung  
**+2** = stark reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Tabelle 15 : Ergebnisse nach 20 h Dauertauchversuch in 1% NaCl, wobei die feuerverzinkten Bleche als Vorbehandlung nun zusätzlich in Phytinsäure / Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – Lsg. sauer gebeizt wurden (30 Sek. Tauchen in 5x10<sup>-4</sup> M Phytinsäure / 10<sup>-3</sup> M Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / 45<sup>0</sup> C ; pH 3 ).

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG /4 mildalkalisch entfettet und PS_Cr 30 Beize</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM</b>	<b>0</b>	Starke Korrosion / Weissrostbildung grossflächig erkennbar

<b>DET 20 – TG</b> (20 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M DETPMPS- $\text{Na}_7$ / m. $\text{H}_2\text{SO}_4$ auf pH 4.5/ $45^\circ \text{C}$ )	<b>0 bis -1</b>	Starke Flächenkorrosion und viele kleine Punktdefekte (=> Lochfrassähnlicher Angriff !)
<b>DMP 120 – TG</b>	<b>1</b>	Signifikant reduzierte Weissrostbildung
<b>DTOA 300 (<math>10^{-3}</math> M DTOA / 10% n-Propanol / <math>45^\circ \text{C}</math>)</b>	<b>1 – 2</b>	Stark reduzierte Weissrostbildung

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung

**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung

**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

**+2** = stark reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Tabelle 16 : Ergebnisse nach 20 h Dauertauchversuch in 1% NaCl, wobei die feuer-  
verzinkten Bleche als Vorbehandlung nun zusätzlich in Phytinsäure – Lsg. sauer ge-  
beizt wurden (30 Sek. Tauchen in  $5 \times 10^{-4}$  M Phytinsäure /  $45^\circ \text{C}$  ; pH 3).

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG /4 mildalkalisch entfettet und PS_30 Beize</b>	<b>Korrosion / Weissrost- bildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM</b>	<b>0</b>	Starke Korrosion / Weissrostbildung grossflächig erkennbar
<b>DMP 120 TG</b>	<b>1 – 2</b>	Gute Inhibierung der Weissrostbildung
<b>DTOA 120 TG (120 Sek. Tauchen in <math>10^{-3}</math> M DTOA in 10% n-Propanol)</b>	<b>1 – 2</b>	Gute Inhibierung der Weissrostbildung
<b>DTOA 20 – TG (wie vor mit 20 Sek. Tauchzeit)</b>	<b>1 – 2</b>	Gute Inhibierung der Weissrostbildung

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung

**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung

**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

**+2** = stark reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Tabelle 17 : Ergebnisse nach 20 h Dauertauchversuch in 1% NaCl, wobei die feuerverzinkten Bleche als Vorbehandlung nun zusätzlich in Phytinsäure/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sauer gebeizt wurden (15 Sek. T. in 5x10<sup>-4</sup> M Phytinsäure / 0.5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 45<sup>0</sup> C ; pH 3 ).

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG /4 mildalkalisch entfettet und PS15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM</b>	<b>+ 1</b>	Deutlich sichtbar reduzierte Blankkorrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Blechen ohne saure Beize bzw. zu sauren Beizen ohne H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Zusatz (vgl. Tabellen 8-10). Evtl. Gefahr von lochfrass-ähnlichem Angriff (etliche Punktdefekte << 1 mm).
<b>PS30_ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize ohne SAM (wie vor mit 30 Sek. Tauchzeit).</b>	<b>+ 1</b>	Wie zuvor (vgl. oben)
<b>DET 20 TG</b>	<b>0 - 1</b>	Leichte Inhibierung der Weißrostbildung in der Fläche, aber viele Punktdefekte (< 1 mm).
<b>DET_Mn 30</b>	<b>+ 1</b>	Etwas besser als Variante ohne Manganzusatz.
<b>UDPS 60 SAM</b>	<b>- 1</b>	Blankkorrosion eher verstärkt !
<b>DET_Cr 30 SAM</b> (30Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> DET-PMPS-Na <sub>7</sub> / m. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 4.5/ + 7.5x10 <sup>-4</sup> M Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /45 <sup>0</sup> C)	<b>1 – 2</b>	Gute Inhibierung der Weissrostbildung !
<b>DMP 120</b>	<b>+ 1</b>	
<b>DTOA 120 TG</b>	<b>2 !</b>	Insgesamt sehr gute Inhibierung der Blankkorrosion (praktisch kein sichtbarer Weissrost mehr) !

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung  
**+2** = stark reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Tabelle 18 : Ergebnisse nach 20 h Dauertauchversuch in 1% NaCl, wobei die feuerverzinkten Bleche als Vorbehandlung nun zusätzlich in einer Phytinsäure-MnSO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Lösung sauer gebeizt wurden (15 Sek. T. in 5x10<sup>-4</sup> M Phytinsäure + 10<sup>-3</sup> MnSO<sub>4</sub> / 0.5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 45<sup>0</sup> C ; pH 3).

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG /4 mildalkalisch entfettet und PS_Mn15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Beize</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne weiteren SAM</b>	<b>+ 1</b>	Wegen grösserer Zahl an Punktdefekten (< 1mm) unklar, ob Schicht geeignet.
<b>DTOA 120 – TG</b>	<b>1 – 2</b>	Gute Inhibierung der Weissrostbildung
<b>DET_Cr 30 SAM</b> (wie vor in Tab. 17)	<b>+ 1</b>	Moderate Inhibierung der Weissrostbildung
<b>DET_Mn20_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – TG</b> (20 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M DETPMPS-Na <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 4.5 / 10 <sup>-3</sup> M MnSO <sub>4</sub> / 0.5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 45 <sup>0</sup> C.)	<b>+ 1</b>	Moderate Inhibierung der Weissrostbildung

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung  
**+2** = stark reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Tabelle 19 : Ergebnisse nach 20 h Dauertauchversuch in 1% NaCl, wobei die feuerverzinkten Bleche als Vorbehandlung nun 15 Sek. in 5x10<sup>-4</sup> M DETPMPS / + 4x10<sup>-3</sup> M HNO<sub>3</sub> / 45<sup>0</sup> C / pH 3 getaucht wurden .

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG /4 mildalkalisch entfettet und DET15 – Beize</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM</b>	<b>0 – 1</b>	Geringfügige reduzierte Weißrostbildung im Vergleich zu Blechen ohne saure Vorbehandlung
<b>DET_Mn_30 TG</b>	<b>0 – 1</b>	Geringfügig reduzierte Weißrostbildung in der Fläche, aber häufige Punkdeefekte (< 1mm).
<b>DET_Cr 30 SAM</b> (30Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> DET-PMPS-Na <sub>7</sub> / m. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 4.5/ + 7.5x10 <sup>-4</sup> M Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /45 <sup>0</sup> C)	<b>0 – 1</b>	Geringfügig reduzierte Weißrostbildung in der Fläche, aber häufige Punkdeefekte (< 1mm). => Scheint daher eher ungeeignet.



<b>DTOA 120 TG</b>	<b>+ 1</b>	Insgesamt gute Inhibierung der Weißrostbildung in der Fläche, aber einzelne Punktdefekte (< 1mm).
--------------------	------------	---

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Tabelle 20 : Ergebnisse nach 20 h Dauertauchversuch in 1% NaCl, wobei die feuerverzinkten Bleche als Vorbehandlung nun 15 Sek. in  $5 \times 10^{-4}$  M DETPMPS- $\text{Na}_7$  / +  $2 \times 10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 0.5 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $45^\circ\text{C}$  / pH 3 getaucht wurden .

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG /4 mildalkalisch entfettet und DET15_<math>\text{H}_2\text{O}_2</math> – Beize</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM</b>	<b>+ 1</b>	Signifikante Inhibierung der Weißrostbildung im Vergleich zu Blechen ohne Vorbehandlung. Unklar, ob Punktdefekte (<< 1 mm) bereits zuvor vorhanden waren oder erst durch Korrosion entstanden.
<b>DMP 60 TG (<math>10^{-3}</math> M DMP / 5 % n-PrOH)</b>	<b>+ 1</b>	wie oben
<b>DTOA 120 – TG</b>	<b>+ 1</b>	wie oben

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Tabelle 21 : Ergebnisse nach 20 h Dauertauchversuch in 1% NaCl, wobei die feuerverzinkten Bleche als Vorbehandlung nun 15 Sek. in  $5 \times 10^{-4}$  M DETPMPS- $\text{Na}_7$  / +  $2 \times 10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $10^{-3}$  M  $\text{MnSO}_4$  / 0.5 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $45^\circ\text{C}$  / pH 3 getaucht wurden .

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG /4 mildalkalisch entfettet und DET_Mn15_<math>\text{H}_2\text{O}_2</math> – Beize</b>	<b>Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM</b>	<b>+ 1</b>	Signifikante Inhibierung der Weißrostbildung im Vergleich zu Blechen ohne Vorbehandlung. Unklar, ob Punktdefekte (<< 1 mm) bereits zuvor vorhanden waren oder erst durch Korrosion entstanden.

<b>DMP 60 TG (5 % n-PrOH)</b>	<b>+ 1</b>	wie oben
<b>DTOA 120 – TG</b>	<b>+ 1</b>	wie oben

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Tabelle 22 : Ergebnisse nach 20 h Dauertauchversuch in 1% NaCl, wobei die feuerverzinkten Bleche (Fa. Alufinish GmbH) als Vorbehandlung zunächst hochalkalisch gebeizt wurden : 5 Min. Tauchen in Ferroclean – Beize (Fa. Alufinish GmbH) bei 50<sup>0</sup> C [12 ml Ferroclean 7411 und 10 ml Ferroclean 7412 / L].

<b>SAM – Beschichtung auf Feuerzink – Blechen (Fa. Alufinish GmbH) hochalkalisch entfettet mit Ferroclean - Beize</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne jegliche Vorbehandlung (auch ohne alkalische Beize) als Referenz</b>	<b>0</b>	Deutliche grossflächige Weissrostbildung.
<b>10 Sek. Tauchen in 0.60 % HNO<sub>3</sub> + VE-Wasserspüle</b>	<b>0</b>	Deutliche grossflächige Weissrostbildung.
<b>DET_Cr30 SAM</b> (30 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M DETPMPs-Na <sub>7</sub> + 2x10 <sup>-3</sup> M HNO <sub>3</sub> + 7.5x10 <sup>-4</sup> M Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> bei 45 <sup>0</sup> C)	<b>+ 1</b>	Signifikante Inhibierung der Weissrostbildung. Leichte Anätzung der Oberfläche durch aggressive Vorbehandlung.
<b>PS_Mn30_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> TG</b>	<b>+ 1</b>	Signifikante Inhibierung der Weissrostbildung. Leichte Anätzung der Oberfläche durch aggressive Vorbehandlung.
<b>PS_Mn15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize + DTOA 120</b>	<b>+ 1</b>	Signifikante Inhibierung der Weissrostbildung. Leichte Anätzung der Oberfläche durch aggressive Vorbehandlung.
<b>DET20_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>0 – 1</b>	Geringfügige Inhibierung der Weissrostbildung. Leichte Anätzung der Oberfläche durch aggressive Vorbehandlung.

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

## 5.5 Versuche zu außenstromlosen Verkupferung von galvanisch verzinkten Stahlblechen (Gardobond G / Entfettet)

Zur Überprüfung der Wirksamkeit der ultradünnen Beschichtungen wurden die oben beschriebenen Korrosionsversuche durch Versuche mit einer außenstromlosen Verkupferung ergänzt. Auf galvanisch verzinkten Probeblechen kommt es aufgrund der Unterschiede der Standardpotentiale von Zink und Kupfer zur Abscheidung von Kupfer auf der Zinkschicht. Dieser Effekt ist auch an Stellen zu erwarten, die wenig effektiv oder nicht vollständig beschichtet sind. Somit eignet sich dieses Experiment auch zur Erkennung von Defekten und Löchern in der Beschichtung.

Galvanisch verzinkte Stahlbleche (Gardobond G / entfettet) wurden mit unterschiedlichen Vorbeschichtungen durch 15 Sekunden Tauchen in 0.004 M CuSO<sub>4</sub> – Lösung (jeweils untere Blechhälfte) untersucht. Es wurde die Verfärbung durch die beginnende feinkristalline Kupferabscheidung (Verfärbung nach Dunkelgrau) qualitativ untersucht. Wie in nachfolgender Tabelle 23 und den Abb. 9 + 10 erkennbar, konnten einzelne Vorbeschichtungen mit Mehrfachphosphonsäuren wie Phytinsäure oder DETPMPS die Verkupferungsgeschwindigkeit signifikant reduzieren.

Tabelle 23 : Ergebnisse der Verkupferungsversuche durch 15 Sek. Tauchen der Gardobond G – Bleche in 0.004 M CuSO<sub>4</sub> – Lösung.

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G mildalkalisch entfettet</b>	<b>Stärke der Verfärbung nach Dunkelgrau</b>	<b>Ergebnis / Kommentar</b>
<b>Ohne weitere Behandlung (Referenz 1)</b>	<b>-1</b>	Starke dunkelgraue Verfärbung erkennbar (=>Verkupferung)
<b>SB 10 - Beize</b> (10 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei 45 <sup>0</sup> C) als weitere Referenz )	<b>0</b>	Mittelstarke Verfärbung nach Dunkelgrau (Verkupferung) erkennbar.
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 2 x DDPS 50 - TG</b> (10 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0.5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / RT) + 2 x DDPS 50 - Tauchgang	<b>0</b>	Keine reduzierte Verfärbung nach Dunkelgrau im Vergleich zu nur sauer gebeizten Testblechen (vgl. oben).
<b>PS_Mn15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize</b>	<b>0</b>	Analog zuvor.
<b>PS_Mn15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize + DMP 120</b>	<b>+ 1</b>	Gut erkennbare Reduzierung der Verfärbung (Inhibierung der Verkupferung) !

<p><b>Keine saure Vorbeize / DET_Cr 30 – Tauchgang</b> (30 Sek. Tauchen in <math>5 \times 10^{-4}</math> M DETPMPS-<math>\text{Na}_7</math> + <math>2 \times 10^{-3}</math> M <math>\text{HNO}_3</math> + <math>7.5 \times 10^{-4}</math> M <math>\text{Cr}(\text{NO}_3)_3</math> / pH 3-4/ <math>45^\circ</math> C)</p>	<p><b>+ 1</b></p>	<p>Gut erkennbare Reduzierung der Verfärbung (Inhibierung der Verkupferung) ! Schwache Blauverfärbung der Oberfläche nach DET_Cr 30 – TG optisch erkennbar. Bislang unklar, welche Zusammensetzung und Struktur die entstandene Beschichtung hat.</p>
<p><b>SB10_<math>\text{H}_2\text{O}_2</math> – Beize wie vor, anschl. DET_Cr 60 - Tauchgang</b> (wie vor mit 60 Sek. Tauchzeit)</p>	<p><b>1 – 2</b></p>	<p>Deutlich erkennbare Reduzierung der Verfärbung (Inhibierung der Verkupferung) ! Schwache Blauverfärbung der Oberfläche durch DET_Cr 30 – TG optisch auch hier erkennbar.</p>



**Abb 9:** Elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (Gardobond OG / elektrolytisch verzinkt/ entfettet) nach 15 Sek. Tauchen des jeweils unteren Abschnittes in 0.004 M  $\text{CuSO}_4$ , was zur Verfärbung nach Dunkelgrau (beginnende Verkupferung) führte. Linkes Blech : ohne weitere Vorbehandlung / Beschichtung  
Rechtes Blech : DET\_Cr 30 – Tauchgang (vgl. Tabelle 23 oben).



**Abb 10 :** Elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (entfettet und mit Schwefelsäure /  $H_2O_2$  sauer dekapiert) nach 15 Sek. Tauchen der unteren Blechhälfte in 0.004 M  $CuSO_4$ . Linkes Blech : ohne Vorbeschichtung ; Rechtes Blech : vorbeschichtet mit DET\_Cr 60 – Tauchgang (vgl. Tabelle oben). Hier ist eine schwache bläuliche Verfärbung der Oberfläche durch den DET\_Cr 60 – Tauchgang erkennbar.

Insgesamt weisen die Versuche zur aussenstromlosen Verkupferung von Gardobond G – und Gardobond HDG – Blechen darauf hin, dass einzelne Vorbeschichtungen mit Mehrfachphosphonsäuren (Phytinsäure oder DETPMPS) unter Zusatz von Mangan- oder Chrom (III)-Salzen eine signifikante Reduzierung der Verkupferungsgeschwindigkeit ermöglichen. Beschichtungen mit einfachen Mono- oder Diphosphonsäuren (z.B. 1,2-Dodecandiphosphonsäure DDPS) brachten hingegen bislang keine klar erkennbare Inhibierung der Verkupferungsgeschwindigkeit.

## 5.6 Salzsprühnebeltests an elektrolytisch verzinkten Stahlblechen ohne Lackierung

Elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (Gardobond OG / E-Zink/ Entfettet) wurden mit verschiedenen Vorbehandlungen / SAM – Beschichtungen versehen und die resultierende Inhibierung der Weissrostbildung wurde auch durch Tests in einer Salzsprühnebelkammer [Erichsen / Corrotherm Korrosionsprüfgerät/ Modell 610] untersucht. Die Bleche wurden dabei für 2h bzw. 6h einem Salzsprühnebel (1 % NaCl / 35<sup>0</sup> C) ausgesetzt. Anschliessend wurde durch optischen Vergleich der Grad der Weissrostbildung qualitativ ermittelt (Forderseite der Bleche). Die wichtigsten Ergebnisse dieser Versuche sind in nachfolgenden Tabellen 24 – 26 und den Abbildungen 11+12 dargestellt, woraus hervorgeht, dass einige Beschichtungsvarianten mit Phosphonsäuren und DTOA zu einer sehr effektiven Inhibierung der Weissrostbildung führen.

Tabelle 24 : Ergebnisse des Salzsprühnebeltests (2h/ 1% NaCl/ 35<sup>0</sup> C) mit elektrolytisch verzinkten Stahlblechen (alkalisch entfettet).

<b>NSS - Test (2h / 1% NaCl) Elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (entfettet)</b>	<b>Inhibierung der Weissrostbildung (SS-Test) (optischer Vergleich)</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne weitere Behandlung (Referenz 1)</b>	<b>0</b>	Starke flächendeckende Weissrostbildung
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize*</b> (10 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / RT)	<b>0</b>	
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize*</b> (10 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / RT) <b>+ DTOA 30 – TG</b> (30 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M DTOA / 10 % n- Propanol / 50 <sup>0</sup> C)	<b>+ 1</b>	Signifikante Inhibierung der Weissrostbildung. Nur noch vereinzelt Stellen mit erkennbarem Weissrost.
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wie vor* + DTOA_H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 30 TG</b> (30 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M DTOA / 10 % n-Propanol / +10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / pH 3/ 50 <sup>0</sup> C)	<b>1 – 2</b>	Nur leichte Weissrostbildung an Schnittkanten, sonst kein sichtbarer Weissrost !

<b>PS_Mn20_H2O2 Beize</b> (20 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M PS / pH 3/ $10^{-3}$ M $MnSO_4$ / 0.5% $H_2O_2$ / $45^0$ C)	<b>+ 1</b>	Signifikante Inhibierung der Weissrostbildung in der gesamten Fläche (Blech-Vorderseite)
<b>PS15_H2O2 Beize</b> (15 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M PS / pH 3/ 0.5% $H_2O_2$ / $45^0$ C)	<b>0 – 1</b>	Geringfügige Inhibierung der Weissrostbildung
<b>PS_Mn15_H2O2 Beize</b> (analog zuvor mit 15 Sek. Tauchzeit) <b>+ DMP 60 – TG</b> (60 Sek. T. in $10^{-3}$ M DMP / 10% EtOH/ $45^0$ C)	<b>1 – 2</b>	Starke Inhibierung der Weissrostbildung ! Kaum noch sichtbarer Weissrost.
<b>SB10_H2O2 – B. wie vor* + PS_Cr20 TG</b> (30 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M PS / $7.5 \times 10^{-4}$ M $Cr(NO_3)_3$ / 10% n-Propanol/ pH 3 / $45^0$ C) <b>+ DTOA 30 – TG</b> (wie vor)	<b>1 – 2</b>	Starke Inhibierung der Weissrostbildung ! Kaum noch sichtbarer Weissrost.
<b>SB10_H2O2 – B. wie vor + PS_Cr30 TG</b> (wie vor mit 30 Sek. Tauchzeit)	<b>0 – 1</b>	
<b>PS_Mn15_H2O2 – Beize wie vor ; + DTOA 30 – TG</b> (wie vor)	<b>+ 1</b>	Signifikante Inhibierung der Weissrostbildung (deutlich sichtbar nur noch an Fehlstellen durch Beschriftung etc. )
<b>SB10_H2O2 Beize wie vor + PS_Mn30.DTOA – TG</b> (30 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M PS/ $10^{-3}$ M $MnSO_4$ / $10^{-3}$ M DTOA/ pH 3/ 10% n-Propanol/ $45^0$ C)	<b>1 – 2</b>	Optisch sichtbare Schutzschicht (heller Grauschleier).
<b>2xPPPS 45 – TG</b> ( 2 x 45 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M PPS / pH 4/ $45^0$ mit 20 h Zwischenlagern an Luft)	<b>0</b>	
<b>SB10_H2O2 – B.* (<math>10^{-3}</math> M <math>H_2SO_4</math> / 0.5 % <math>H_2O_2</math>) + 2xPPPS-45 TG</b>	<b>0</b>	
<b>SB10_H2O2 wie vor* + PPS_Cr 45 TG</b>	<b>0</b>	
<b>DMP 60 – TG</b>	<b>0 – 1</b>	Geringfügige Inhibierung der Weissrostbildung
<b>SB10_H2O2 – Beize + DET_Cr 30 TG</b> (30 Sek. Tauchen in $5 \times 10^{-4}$ M DETPMS-Na <sub>7</sub> + $2 \times 10^{-3}$ M $HNO_3$ + $7.5 \times 10^{-4}$ M $Cr(NO_3)_3$ / pH 4/ $45^0$ C)	<b>+ 1</b>	Signifikante Inhibierung der Weissrostbildung in der gesamten Fläche (Blech-Vorderseite)



<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize* + DET_Cr 30 TG (wie vor) + DTOA 30 – TG</b>	<b>1 – 2</b>	Sehr gute Inhibierung der Weissrostbildung in der gesamten Fläche (Blech-Vorderseite)
<b>DET_Mn15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize</b> (15 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M DETPMPS-Na <sub>7</sub> + 4x10 <sup>-3</sup> M HNO <sub>3</sub> + 10 <sup>-3</sup> M MnSO <sub>4</sub> / pH 3/ 45 <sup>0</sup> C) <b>+ DTOA 30 – TG</b>	<b>+ 1</b>	Signifikante Inhibierung der Weissrostbildung. Nur im Bereich von Schnittkanten leichte Weissrostbildung.
<b>DET_Mn20_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize</b> (wie vor mit 20 Sek. T-Zeit)	<b>0 – 1</b>	
<b>PS20_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize</b> (5x10 <sup>-4</sup> M PS / 0.5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 20 Sek. T. ) <b>+ DTOA 30 – TG</b>	<b>+ 1</b>	
<b>PS20_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize + DET_Cr 30 – TG (wie vor)</b>	<b>1 – 2</b>	



**Abb 11 :** Elektrolytisch verzinkte Testbleche (Gardobond OG / Elektrolytisch verzinkt/ Entfettet) mit verschiedenen Vorbehandlungen nach 2 h Standzeit in der Salzsprühnebelkammer (35<sup>0</sup> C / 1% NaCl). Linkes Blech : ohne SAM ; mittleres Blech : modifizierter Phytinsäure – SAM (PS\_Mn20\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + DMP 60; vgl. Tabelle oben); rechtes Blech : modifizierter DETPMPS - SAM (SB10\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + DET\_Cr30 TG + DTOA 30 TG ; vgl. Tabelle 24 oben)

**Tabelle 25 :** Ergebnisse des Salzsprühnebeltests (2h/ 1% NaCl/ 35<sup>0</sup> C) mit elektrolytisch verzinkten Stahlblechen (entfettet und mit 0.01 M Schwefelsäure / 0.5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stärker sauer vorgebeizt).

<b>NSS – Test (2h / 1% NaCl) Elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (entfettet / Säurebeize mit 10<sup>-2</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 0.5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 25<sup>0</sup> C)</b>	<b>Inhibierung der Weissrostbildung (SS-Test) (optischer Vergleich)</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne weitere Behandlung (Referenz 1)</b>	<b>0</b>	Starke flächendeckende Weissrostbildung
<b>2xBBPS 45 TG</b> (10 <sup>-3</sup> M BBPS-K / 20% Ethanol/ 45 <sup>0</sup> C/ 45 Sek. T.)	<b>0</b>	Keine deutliche Verbesserung ggü. Referenz.
<b>BBPS 45 TG wie vor, anschl. Cr_30 – TG</b> (30 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) + VE-Spüle.	<b>0</b>	
<b>BBPS 45 TG (20 h Lag. an Luft) + Cr_30 – TG</b> wie vor, anschl. zweiter <b>BBPS 45 – TG.</b>	<b>0</b>	
<b>2xDDPS 50 TG</b> (10 <sup>-3</sup> M DDPS-K / 15% Ethanol/ 45 <sup>0</sup> C/ 50 Sek. T.)	<b>0</b>	
<b>2xPPPS 45 TG</b> (20 h Zwischenlag. an Luft)	<b>0</b>	
<b>DET_Cr 30 – TG</b> (30 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M DETPMPS-Na <sub>7</sub> + 2x10 <sup>-3</sup> M HNO <sub>3</sub> + 7.5x10 <sup>-4</sup> M Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / pH 4/ 45 <sup>0</sup> C)	<b>+ 1</b>	

Neben der kurzen Standzeit von 2h wurden mit einigen besonders effektiven Vorbeschichtungen auch noch entsprechende Salzsprühnebelprüfungen mit 6 h Standzeit

durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse hierzu sind in nachfolgender Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26 : Ergebnisse des Salzsprühtests (6h/ 1% NaCl/ 35° C) mit elektrolytisch verzinkten Stahlblechen (entfettet).

<b>NSS – Test (6 h / 1% NaCl) Elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (Entfettet)</b>	<b>Inhibierung der Weissrostbildung (optischer Vergleich)</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne weitere Behandlung (Referenz 1)</b>	<b>0</b>	Starke flächendeckende Weissrostbildung auf Vorderseite der Testbleche
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Beize</b> (10 Sek. T. in 10 <sup>-2</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bei 45 <sup>0</sup> C)	<b>0</b>	Keine Verbesserung.
<b>PS15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize</b> (15 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M Phytinsäure [PS] / pH 3/ 0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 45 <sup>0</sup> C)	<b>0</b>	
<b>PS_Mn20_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize</b> (20 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M Phytinsäure [PS]/ pH 3/ 10 <sup>-3</sup> M MnSO <sub>4</sub> / 0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 45 <sup>0</sup> C)	<b>0</b>	
<b>PS15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize wie vor</b> (15 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M PS / pH 3/ 0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 45 <sup>0</sup> C) ; <b>danach DTOA 30 - TG</b>	<b>+ 1</b>	Signifikante Inhibierung der Weissrostbildung.
<b>PS_Mn20_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> B. swie vor + DTOA 30 - TG</b>	<b>+ 1</b>	Signifikante Inhibierung der Weissrostbildung !
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize + PS_Cr20 – TG (pH 3) + DTOA 30 – TG (wie vor)</b>	<b>+ 1</b>	In der Fläche deutlich verminderte Weissrostbildung, aber an Schnittkanten / Aufhängelöchern etc. kein guter Schutz.
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – B. wie vor; anschl. DTOA_H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>_30 - TG (30 Sek. T. in 10<sup>-3</sup> M DTOA / 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 5 % n-Propanol / 50<sup>0</sup> C)</b>	<b>0</b>	
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> B. (s.o.) + PS_Mn30_DTOA – TG</b> (30 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M PS / 10 <sup>-3</sup> M MnSO <sub>4</sub> / 10 <sup>-3</sup> DTOA/ 5 % n-Propanol / 45 <sup>0</sup> C )	<b>+ 1</b>	Schutzschicht bildet optisch sichtbaren Grauschleier ; In der Fläche deutlich verminderte Weissrostbildung, aber an Schnittkanten etc.kein überzeugender Schutz.
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> B. (s.o.) + PS30_DTOA – TG (30 s T. in 5x10<sup>-4</sup> M PS/10<sup>-3</sup> M DTOA</b>	<b>+ 1</b>	In der Fläche deutlich verminderte Weissrostbildung, aber an Schnittkanten / Aufhängelö-

/5% n-Propanol / pH 3/ 45 <sup>0</sup> C)		chern etc. kein guter Schutz.
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> B. (s.o.) + PS_Cr30_DTOA – TG</b> (30 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M Phytinsäure/ 7.5x10 <sup>-4</sup> M Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /10 <sup>-3</sup> M DTOA/ 5 % n-Propanol / pH 3 / 45 <sup>0</sup> C)	<b>1 – 2</b>	Schutzschicht bildet optisch sichtbaren Grauschleier ; Insgesamt bislang beste Inhibierung der Weissrostbildung inkl. Schnittkanten ! Kaum noch sichtbarer Weissrost.
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize + DET_Cr 30 – TG</b> (30 Sek. Tauchen in 5x10 <sup>-4</sup> M DETPMPS-Na <sub>7</sub> + 2x10 <sup>-3</sup> M HNO <sub>3</sub> + 7.5x10 <sup>-4</sup> M Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / pH 4/ 45 <sup>0</sup> C)	<b>0 – 1</b>	Leichte Inhibierung der Weissrostbildung in der Fläche
<b>SB10_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize + DET_Cr 30 – TG + DTOA 30 - TG</b>	<b>+ 1</b>	In der Fläche deutlich verminderte Weissrostbildung, aber an Schnittkantenetc. kein guter Schutz.

Die bislang effektivste Beschichtung zur Inhibierung der Weissrostbildung (E-Zink – Bleche / SB10\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize + PS\_Cr30\_DTOA - TG) ist im Vergleich zum Referenzblech ohne weitere Vorbeschichtung in nachfolgender Abb. 12 gezeigt.

Im Gegensatz zu den stark und flächendeckend mit Weissrost belegten Referenzblechen ohne SAM ist bei dieser Vorbeschichtung nach 6 h Standzeit in der Salzsprühnebelkammer noch fast kein sichtbarer Weissrost entstanden. Selbst die kritischen Randbereiche an Schnittkanten und Aufhängelöchern (mit Übergang von unverzinktem Stahl zur verzinkten Oberfläche) wurden hiermit gut geschützt.

Auch diese aufgebrauchte Vorbeschichtung unter Verwendung von Mehrfachphosphonsäuren (Phytinsäure, DETPMPS etc.) zeigte eine bereits mit dem Auge erkennbare Farbveränderung der Oberfläche sowie einen sichtbaren Film (ähnlich einem "Grauschleier"), sodass die Ausbildung von hybridischen Multilayern angenommen wird, welche aus Phytinsäure – Molekülen (sowie evtl. DTOA – Molekülen) aufgebaut sind, die durch die entsprechenden Metallkationen (z.B. Mn<sup>2+</sup> oder wie hier Cr<sup>3+</sup>) miteinander verbrückt sind (Bindung der Kationen an die verschiedene Phosphonat - Ankergruppen).

Die Ausbildung von Bi- oder Multilayern als Beschichtung unter Verwendung von Phosphonsäuren wurde bereits an verschiedenen Stellen in der Literatur beschrieben. Insbesondere Mehrfachphosphonsäuren wie Phytinsäure scheinen sich für die Ausbildung derartiger Konversionsschichten mit guten korrosionsschützenden Eigenschaften

auf einzelnen Gebrauchsmetallen (z.B. Zink oder Magnesium) zu eignen, wie aktuelle Veröffentlichungen zeigen [27, 28].



**Abb 12:** Elektrolytisch verzinkte Testbleche (Gardobond OG / Elektrolytisch verzinkt / entfettet) nach 6 h in der Salzsprühnebelkammer (35° C/1% NaCl).

**Rechts:** Nur entfettet ohne SAM als Vorbehandlung; **Links:** Modifizierter Phytinsäure – SAM (saures Aktivieren mit SB10\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und anschließend PS\_Cr30\_DTOA – Tauchgang (vgl. Tabelle 26 oben).

## 6 Korrosionstests mit Tauchversiegelung

### 6.1 Vorbemerkungen

In Ergänzung zu den einfachen Korrosionsversuchen ohne Lackierung wurden noch Korrosionstests (Dauertauchversuche, Salzsprühtests) durchgeführt, bei denen die verzinkten Testbleche im Anschluss an die SAM – Beschichtung noch mit der Tauchversiegelung SurTec 555 versehen wurden. Diese Tauchversiegelung besteht aus einer wässrigen Polymerdispersion (Polyethylen / Polyacrylat), welche beim Aushärten noch weiter vernetzt und so einen dünnen transparenten Lackfilm bildet. Dieser hat zwar bei weitem noch nicht die Leistungsfähigkeit hochwertiger Industrielackierungen, bringt aber doch schon eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu entsprechenden Proben ohne Lack. Auch wird so die unmittelbare Metallauflösung im Kontakt mit der Elektrolytlösung verhindert und der dünne Lackfilm stellt auch einen gewissen Schutz vor Beschädigungen für die darunterliegenden SAM-Schichten dar. Insgesamt kommt man so den Verhältnissen, wie sie bei Blechen mit nachfolgender Industrielackierung vorliegen, schon deutlich näher. Der grosse Vorteil dieser Beschichtung ist, dass sie keine technischen Lackieranlagen benötigt, sondern sich mit Labormitteln durch einen einfachen Tauchgang auf die Testbleche aufbringen lässt mit nachfolgender Aushärtung im Trockenschrank. Günstig für den hier angestrebten Zweck ist ausserdem, dass der dünne Lackfilm transparent ist, so dass Korrosionsvorgänge an der Metalloberfläche (Weissrostbildung etc. ) bzw. im Bereich der Konversionsschicht gut optisch verfolgt und beurteilt werden können.

Aus diesen Gründen wurde diese einfache Beschichtung im Vorfeld von Standard-Korrosionstests nach Industrielackierung eingesetzt, um in Korrosionstests erste Anhaltspunkte zu der wichtigen Frage zu erhalten, welche Art der SAM – Beschichtung auf dem jeweiligen Substrat vorraussichtlich am effektivsten sein könnte. Einschränkend muss hier allerdings gesagt werden, dass diese Korrosionsergebnisse mit dieser Tauchversiegelung nicht in jedem Fall wirklich vergleichbar sind mit den Standard-Korrosionstests in Verbindung mit einer hochwertigen Industrielackierung (wo dann auch meist nur noch die Lackunterwanderung am Ritz oder an Schnittkanten im Vordergrund steht, vgl. Kap. 7).

Das Aufbringen der Tauchversiegelung SurTec 555 auf die Testbleche, von denen einige zuvor mit SAM beschichtet wurden, erfolgte in allen Fällen auf folgende Weise :

1. 30 Sekunden Tauchen (unter leichter Bewegung der Bleche, um eine vollständige Benetzung der Oberfläche zu erreichen) in die SurTec 555 - Lösung (25%ig durch Verdünnen mit VE – Wasser ; ca. pH 9).
2. Nach ca. 5 Minuten Abtropfen wurden die Bleche dann (nach Aufstellen in 2L - Bechergläsern) im Trockenschrank 12 Minuten bei 75<sup>0</sup> C ausgehärtet.

## 6.2 Dauertauchversuche in 1 % NaCl mit Tauchversiegelung SurTec 555

Analog zu den entsprechenden Blankkorrosionstests wurden Dauertauchversuche in 1% NaCl durchgeführt. Wie dort wurde hier die entstandene Korrosion / Weissrostbildung durch eine optische Prüfung mit Auge und Lupe beurteilt.

### 6.2.1 Dauertauchversuche in 1 % NaCl mit galvanisch verzinkten Stahlblechen und Tauchversiegelung SurTec 555

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Dauertauchversuche sind in nachfolgender Tabelle 27 dargestellt :

Tabelle 27 : Ergebnisse der Dauertauchversuche (64 h / 1% NaCl) mit elektrolytisch verzinkten Stahlblechen und Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G (entfettet) und Tauchversiegelung SurTec 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	Nach 64 h Tauchen deutlich erkennbarer Beginn der Weissrostbildung mit teilweise Ablösung des Lackfilmes, besonders ausgehend von Rändern / Aufhängelöchern (Schnittkanten).
<b>DETPMPS 15 (30) – TG [Dequest 2060] (15 Sek. bzw. 30 Sek. Tauchen in 5 x 10<sup>-4</sup> M DETPMPS / mit KOH auf pH 4,5 eingestellt / 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>0</b>	Keine klare Reduzierung der Weissrostbildung an Rändern / Schnittkanten, aber bereits mehr beginnende Flächenkorrosion

<b>DET_Cr 20 TG</b> (20 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M DETPMPS- $\text{Na}_7$ / m. $\text{H}_2\text{SO}_4$ auf pH 4.5 / + $7.5 \times 10^{-4}$ M $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ / $45^\circ \text{C}$ )	<b>0 – 1</b>	
<b>DDPS – SAM</b> (1 Min. T. in $5 \times 10^{-4}$ M DDPS- K / 20% EtOH/ $45^\circ \text{C}$ )	<b>0</b>	Keine erkennbar reduzierte Weissrostbildung ggü. Referenz ohne SAM
<b>2 mal DDPS – Tauchgang wie vor mit 20 h Zwischenlagern an Luft</b> (jeweils 1 Min. T. in $5 \times 10^{-4}$ M DDPS-K / 20% EtOH/ $45^\circ \text{C}$ )	<b>0</b>	Ebenfalls keine Reduzierung der Korrosion / Weissrostbildung erkennbar.
<b>1xPPPS 45 – SAM (analog zuvor ohne Lack)</b>	<b>0</b>	
<b>2xPPPS 45 – SAM wie vor (2 h Zwischenlagern an Luft)</b>	<b>0</b>	
<b>DETPMPS_Zn15 TG</b> (15 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M DETPMPS/ m. KOH auf pH 4.5/ + $7.5 \times 10^{-4}$ M $\text{ZnSO}_4$ / $45^\circ \text{C}$ )	<b>0</b>	
<b>DETPMPS_Zn 30 TG</b> (30 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M DETPMPS/ m. KOH auf pH 4.5/ + $7.5 \times 10^{-4}$ M $\text{ZnSO}_4$ / $45^\circ \text{C}$ )	<b>0</b>	
<b>PS_Zn<sub>2</sub> 30 TG</b> (30 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M PS/ m. KOH auf pH 4.5/ + $10^{-3}$ M $\text{ZnSO}_4$ / $45^\circ \text{C}$ )	<b>0</b>	
<b>PS_Cr 30 TG</b> (30 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M PS/ m. KOH auf pH 4.5/ + $7.5 \times 10^{-4}$ M $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ / $45^\circ \text{C}$ )	<b>0</b>	
<b>OTEPS_Mn 40 TG</b> ( 40 Sek. T. in $1.25 \times 10^{-4}$ M OTEPS + $2 \times$ $10^{-4}$ M $\text{MnSO}_4$ / m. KOH auf pH 4.5 / 15 % EtOH / $45^\circ \text{C}$ )	<b>0</b>	
<b>Beschichtungen mit Thio- verbindungen DMP und DTOA</b>		
<b>DET_Cr 20 TG</b> wie vor, anschliessend <b>DTOA 120 (<math>50^\circ \text{C}</math>)</b>	<b>0 - 1</b>	Leichte Verbesserung.
<b>PS_Mn 30 TG</b> (30 Sek. T. in $5 \times 10^{-4}$ M PS/ m. KOH auf pH 4.5/ + $7.5 \times 10^{-4}$ M $\text{MnSO}_4$ / $45^\circ$ C) + <b>DMP 60</b> –Tauchgang	<b>+ 1</b>	Scheint weniger effektiv als DMP 60 – Tauchgang allein (vgl. un- ten).



<b>1xPPPS 45 – SAM (analog zuvor ohne Lack) + DMP 60</b>	<b>0</b>	
<b>2xPPPS 45 – SAM wie vor (2 h Zwischenlagern an Luft) + anschl. DMP 60 - Tauchgang</b>	<b>0</b>	
<b>1 x DDPS – Tauchgang wie vor; nach 20 h Lagern an Luft 600 Sek. Tauchen in 10<sup>-3</sup> M DMP / 10 % EtOH / 45<sup>0</sup> C</b>	<b>1 – 2</b>	Deutlich reduzierte Korrosion / Weissrostbildung ; auch an Rändern / Schnittkanten deutlich weniger Korrosion.
<b>600 Sek. Tauchen in 10<sup>-3</sup> M DMP / 10 % EtOH / 45<sup>0</sup> C</b>	<b>1 – 2</b>	Deutlich reduzierte Korrosion / Weissrostbildung ; auch an Rändern / Schnittkanten deutlich weniger Korrosion.
<b>300 Sek. Tauchen in 10<sup>-3</sup> M DMP / 10 % EtOH / 45<sup>0</sup> C</b>	<b>1 – 2</b>	Analog zuvor
<b>60 Sek. Tauchen in 10<sup>-3</sup> M DMP / 10 % EtOH / 45<sup>0</sup> C</b>	<b>+ 1</b>	Signifikant verringerte Korrosion/Weissrostbildung ; nicht unerhebliche Streuung der Performance bei verschiedenen Versuchen.
<b>60 Sek. Tauchen in 10<sup>-3</sup> M DMP / 45<sup>0</sup> C (ohne Ethanolzusatz)</b>	<b>0 – 1</b>	Leicht verringerte Korrosion/Weissrostbildung ; nicht unerhebliche Streuung der Performance bei verschiedenen Versuchen.
<b>120 Sek. T. in 10<sup>-3</sup> M Dithiooxamid DTOA (10 % EtOH / 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>0 – 1</b>	Leicht reduzierte Weissrostbildung in der Fläche, Ränder/Schnittkanten zeigen aber weiterhin deutliche Korrosion / Weissrostbildung
<b>600 Sek. T. in 10<sup>-3</sup> M Dithiooxamid DTOA (10 % EtOH / 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>+ 1</b>	Deutlich reduzierte Weissrostbildung in der Fläche, Ränder/Schnittkanten zeigen aber starke Korrosion / Weissrostbildung
<b>30 Sek. T. in 10<sup>-2</sup> M Dithiooxamid DTOA in Ethanol bei RT (ohne Nachspüle)</b>	<b>0 – 1</b>	Leicht reduzierte Weissrostbildung in der Fläche, Ränder/Schnittkanten zeigen aber starke Korrosion / Weissrostbildung

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung  
**+2** = stark reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Ergebnisse mit Gardobond G – Testblechen und phosphorsaurem Beize (50 ml Alfideox 72 / L und 15 Sek. Tauchen bei RT) mit Tauchversiegelung SurTec 555 nach 64 h Dauertauchversuch in 1 % NaCl :

Tabelle 28a: Ergebnisse der Dauertauchversuche (64 h / 1% NaCl) mit elektrolytisch verzinkten Stahlblechen mit phosphorsaurem Vorbeize und Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G mit Alfideox (15 Sek.) Beize und Versiegelung SurTec 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	Nach 64 h Tauchen deutlich erkennbarer Beginn der Weissrostbildung mit teilweise Ablösung des Lackfilmes, besonders ausgehend von Rädern / Aufhängelöchern (Schnittkanten).
<b>DETPMPS_Zn30 SAM wie vor (vgl. oben)</b>	<b>0</b>	Keine klare Verbesserung.
<b>DET_Mn 30 SAM wie vor (vgl. oben)</b>	<b>0</b>	Keine klare Verbesserung.
<b>2 x PAHME 60 – Tauchgang</b> ( $10^{-3}$ M PAHME/ m. KOH auf pH 4.5/ 45 <sup>0</sup> C ; 5 h Zwischenlag. an Luft)	<b>0</b>	Keine klare Verbesserung; starke Korrosion an Rändern / Aufhängelöchern. Viele Punkdefekte (< 1 mm) weisen auf Fehlstellenproblematik hin.
<b>PS_Cr<sub>2</sub> 30 TG</b> (30 Sek. T. in $2 \times 10^{-4}$ M PS /m. KOH auf pH 4.5 / + $4 \times 10^{-4}$ M Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	<b>0</b>	
<b>PS_Cr<sub>2</sub> 30 TG wie vor, anschliessend PAHME 60 – Tauchgang wie vor (s.o.)</b>	<b>0</b>	

Tabelle 28b : Analoge Dauertauchversuche (64h / 1% NaCl), wobei zur Beschichtung nun auch die beiden Thioverbindungen DMP und DTOA mit eingesetzt wurden.

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G mit Alfideox (15 Sek.) Beize und Versiegelung SurTec 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	Nach 64 h Tauchen in 1% NaCl deutlich erkennbarer Beginn der Weissrostbildung mit teilweise Ablösung des Lackfilmes, besonders ausgehend von Schnittkanten/ Aufhängelöchern.
<b>DETPMPS_Zn30 TG wie vor; anschliessend DMP 120 – Tauchgang wie vor</b>	<b>0 – 1</b>	Nur geringfügige Verbesserung
<b>DETPMPS_Mn<sub>2</sub> 20 TG; anschliessend DMP 120 – TG</b>	<b>0</b>	Keine Verbesserung
<b>DETPMPS_Mn<sub>2</sub> 40 TG; anschliessend DMP 120 - TG</b>	<b>0</b>	Keine Verbesserung
<b>120 Sek. T. in 10<sup>-3</sup> M Dithiooxamid (DTOA) / 10 % EtOH/ 55<sup>0</sup> C.</b>	<b>0</b>	Keine Verbesserung
<b>600 Sek. T. in 10<sup>-3</sup> M Dithiooxamid (DTOA) / 10 % EtOH/ 55<sup>0</sup> C.</b>	<b>0 - 1</b>	Nur sehr geringfügige Verbesserung (nicht signifikant).
<b>DMP 300 Tauchgang (300 Sek. T. in 10<sup>-3</sup> M DMP / 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>0</b>	Keine Verbesserung, im Gegensatz zu früherem Versuch ohne saure Beize als Vorbehandlung !
<b>PS_Mn_30 TG wie vor, anschliessend DMP 120 - TG</b>	<b>+ 1</b>	Signifikante Verbesserung, aber etwas weniger effektiv als DMP 60 (bzw. 300) Tauchgang ohne saure Beize (vgl. oben).
<b>PS_Cr<sub>2</sub> 30 TG wie vor (oben), anschliessend DMP 120 – TG</b>	<b>0</b>	

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Die Ergebnisse mit Gardobond G – Testblechen und schwach phosphorsaurer Beize (1 ml Alfideox 72 / L [+1% EtOH / pH 3] und 10 Sek. Tauchen bei RT) nach Dauertauchversuch in 1 % NaCl sind in Tabelle 29 dargestellt :

Tabelle 29 : Ergebnisse der Dauertauchversuche (64 h / 1% NaCl) mit elektrolytisch verzinkten Stahlblechen und schwach phosphorsaurer Beize und Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G mit schwacher Alfideox (0.1% / 10 Sek.) Beize und Versiegelung SurTec 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	Flächendeckend deutlicher Beginn der Weissrostbildung, besonders im Bereich von Schnittkanten / Aufhängelöchern etc.
<b>PS_Mn_15 SAM (15 Sek. Tauchen in <math>5 \times 10^{-4}</math> M PS + <math>7.5 \times 10^{-4}</math> M <math>MnSO_4</math> // m. KOH auf pH 4.5)</b>	<b>0</b>	Keine Verbesserung ggü. Referenz ohne SAM
<b>Beschichtung mit Thioverbindungen DMP und DTOA</b>		
<b>PS_Mn_10 SAM wie vor, anschliessend DMP 120 - TG</b>	<b>0</b>	Signifikante Verbesserung, aber etwas weniger effektiv als DMP 60 (bzw. 300) Tauchgang ohne saure Beize (vgl. oben).
<b>PS_Mn_30 SAM wie vor, anschliessend DMP 120 - TG</b>	<b>0 – 1</b>	Nur geringe Verbesserung ggü. Referenz ohne SAM.
<b>DMP 60 Tauchgang (60 Sek. T. in <math>10^{-3}</math> M DMP / <math>45^0</math> C)</b>	<b>0</b>	Keine Verbesserung, im Gegensatz zu früherem Versuch ohne saure Beize als Vorbehandlung !
<b>DMP 300 Tauchgang (300 Sek. T. in <math>10^{-3}</math> M DMP / <math>45^0</math> C)</b>	<b>0</b>	Keine Verbesserung, im Gegensatz zu früherem Versuch ohne saure Beize als Vorbehandlung !

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Die Ergebnisse mit Gardobond G – Testblechen und schwefelsaurer Beize ( $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  / 0.5 %  $H_2O_2$  / pH 3 / 10 Sek. / RT] und 10 Sek. Tauchen bei RT) nach 64 h Dauertauchversuch in 1 % NaCl sind in Tabelle 30 zusammengefasst :

Tabelle 30 : Ergebnisse der Dauertauchversuche (64 h / 1% NaCl) mit elektrolytisch verzinkten Stahlblechen und schwefelsaurer Beize nach Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G mit schwefelsaurer Beize und Versiegelung SurTec 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM</b>	<b>0</b>	Grossflächig starke Weissrostbildung erkennbar
<b>DMP 60 [ 50<sup>0</sup> C ]</b>	<b>0 – 1</b>	
<b>DET_Mn 20 TG</b>	<b>0</b>	
<b>DET_Mn 30 TG</b>	<b>0</b>	
<b>DTOA 120 (50<sup>0</sup> C)</b>	<b>0 – 1</b>	
<b>PS_Mn_30 TG</b>	<b>0</b>	
<b>PS_Mn_30 TG wie vor, anschliessend DMP 120 - TG</b>	<b>0 – 1</b>	

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Ergebnisse mit Gardobond G – Testblechen und Phytinsäure - Beize (10<sup>-3</sup> M Phytinsäure / L [+1% EtOH / pH 2.5 - 3] und 20 Sek. Tauchen bei RT) nach Dauertauchversuch in 1 % NaCl :

Tabelle 31 : Ergebnisse der Dauertauchversuche (64 h / 1% NaCl) mit elektrolytisch verzinkten Stahlblechen und Phytinsäure - Beize mit Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G mit Phytinsäure Beize (30 Sek. / RT / pH 3) und Versiegelung SurTec 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	Nach 64 h Dauertauchversuch bereits in der Fläche deutlich Beginn der Weissrostbildung erkennbar ; an Rändern/ Schnittkanten starke Korrosion/Weissrostbildung.
<b>DET_Mn<sub>2</sub> 30 TG</b> (30 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M DETPMPS-Na <sub>7</sub> / m. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 4.5/ 10 <sup>-3</sup> M MnSO <sub>4</sub> / 45 <sup>0</sup> C) <b>+ DMP 120 - TG</b>	<b>0 – 1</b>	Leichte Verbesserung ggü. Referenz erkennbar
<b>DET_Mn<sub>2</sub> 30 TG</b> (wie vor ohne weitere Behandlung)	<b>0</b>	Keine klare Verbesserung ggü. Referenz erkennbar
<b>PS_Mn 30 TG</b> (5x10 <sup>-4</sup> M PS/ m. KOH auf pH 4.5 / 10 <sup>-3</sup> M MnSO <sub>4</sub> / 45 <sup>0</sup> C) <b>+ DMP - 120 TG</b>	<b>0</b>	Keine klare Verbesserung ggü. Referenz erkennbar

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Die Ergebnisse mit Gardobond G – Testblechen und Phytinsäure – Cr(III) -Beize (10<sup>-3</sup> M Phytinsäure + 2 x 10<sup>-3</sup> M Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / 30 Sek. Tauchen bei RT) nach 64 h Dauertauchversuch in 1 % NaCl sind in Tabelle 32 zusammengefasst :

**Tabelle 32 :** Ergebnisse der Dauertauchversuche (64 h / 1% NaCl) mit elektrolytisch verzinkten Stahlblechen und Phytinsäure – Chrom(III)-nitrat - Beize mit Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G mit Phytinsäure-Cr(III) - Beize (30 Sek. / RT / pH 3) und Versiegelung SurTec 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	Nach 64 h Dauertauchversuch keine erkennbar reduzierte Weissrostbildung im Vergleich zu Blechen ohne Vorbehandlung.
<b>120 Sek. Tauchen in 10<sup>-3</sup> M Dithiooxamid (DTOA) / 10% EtOH / 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>+ 1</b>	Signifikant reduzierte Weissrostbildung in der Fläche, aber noch kein überzeugender Schutzeffekt an Rändern/ Schnittkanten etc.
<b>DET_Cr 30 TG (5x10<sup>-4</sup> M DETPMPS-Na<sub>7</sub> + 2x10<sup>-3</sup> M HNO<sub>3</sub> + 7.5x10<sup>-4</sup> M Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / pH 3-4/ 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>0 – 1</b>	Keine signifikante Verbesserung

**Legende :** **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Die Ergebnisse mit Gardobond G – Testblechen und Phytinsäure – Mn<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize (10<sup>-3</sup> M Phytinsäure + 2 x 10<sup>-3</sup> M MnSO<sub>4</sub> + 0.5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 15 Sek. T. bei RT) nach 64 h Dauertauchversuch in 1 % NaCl sind in Tabelle 33 beschrieben :

**Tabelle 33 :** Ergebnisse der Dauertauchversuche (64 h / 1% NaCl) mit elektrolytisch verzinkten Stahlblechen und Phytinsäure-Mangansulfat - Beize mit Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G mit PS_Mn_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Beize (15 Sek. / RT / pH 3.5) und Versiegelung SurTec 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne weiteren SAM</b>	<b>0</b>	Grossflächig mittelstarke Korrosion / Weissrostbildung nach 64 h Dauertauchversuch.
<b>DMP – 60 TG (10<sup>-3</sup> M DMP / 10% EtOH / 50<sup>0</sup> C)</b>	<b>+1</b>	Signifikante Verbesserung; nur noch wenige kleine Randstellen mit Korrosion / Weissrostbildung.

<b>DTOA 120 TG</b> (120 Sek. Tauchen in $10^{-3}$ M Dithiooxamid (DTOA) / 10% n-Propanol / $50^{\circ}$ C)	<b>1 – 2</b>	Deutliche Verbesserung in der Fläche und an den Rändern
--	--------------	---

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung  
**+2** = stark reduzierte Blankkorrosion / Weissrostbildung

Die Ergebnisse mit Gardobond G – Testblechen und VPS\_Mn15\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Beize ( $2 \times 10^{-3}$  M Vinylphosphonsäure VPS // pH 3 / +  $10^{-3}$  M MnSO<sub>4</sub> + 0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 15 Sek. / RT] nach 64 h Dauertauchversuch in 1 % NaCl sind in Tabelle 34 dargestellt :

Tabelle 34 : Ergebnisse der Dauertauchversuche (64 h / 1% NaCl) mit elektrolytisch verzinkten Stahlblechen und Vinylphosphonsäure-Mangansulfat - Beize mit Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G mit VPS_Mn15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize und Versiegelung SurTec 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne (weiteren) SAM</b>		
<b>DTOA 120 – TG (<math>50^{\circ}</math> C)</b>	<b>+1</b>	Deutlich weniger Korrosion/Weissrost in der Fläche, aber kein guter Schutz für (unverzinkte) Ränder / Schnittkanten
<b>DMP 60 – TG (<math>50^{\circ}</math> C)</b>	<b>0 – 1</b>	Leicht reduzierte Korrosion / Weissrostbildung
<b>DMP 60 TG (<math>50^{\circ}</math> C) ; anschl. 20 Min. bei <math>80^{\circ}</math> C Temperrn.</b>	<b>0 – 1</b>	Leicht reduzierte Korrosion / Weissrostbildung
<b>DET_Mn 20 TG</b>	<b>0</b>	Keine erkennbare Verbesserung

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung  
**+2** = stark reduzierte Blankkorrosion / Weissrostbildung



## 6.2.2 Dauertauchversuche in 1 % NaCl mit galvanisch verzinkten Stahlblechen sowie Zinkmanganphosphatierung und Tauchversiegelung SurTec 555

Die Ergebnisse nach 480 h Dauertauchversuch in 1% NaCl mit Zinkmanganphosphatierung im Spritzverfahren (Gardobond G /26S/ OC) und nachfolgender Tauchversiegelung SurTec 555 (ohne Ritz) sind in Tabelle 35 zusammengefasst :

Tabelle 35 : Ergebnisse der Dauertauchversuche (480 h / 1% NaCl) mit elektrolytisch verzinkten Stahlblechen / Zinkmanganphosphatierung mit Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond G /26S/OC (E-Zink + Zn-Mn-Phosphat.) mit Versiegelung SurTec 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>	<b>0</b>	Nach 480 h Tauchen deutlich sichtbarer Beginn der Weissrostbildung
<b>Etidronsäure – SAM (5 x 10<sup>-4</sup> M ETS-K // 45<sup>0</sup> C / 30 Sek. T. )</b>	<b>0</b>	Keine signifikant verringerte Korrosion / Weissrostbildung erkennbar im Vergleich zur Referenz ohne SAM
<b>Phytinsäure – SAM ( 20 Sek. Tauchen in 10<sup>-3</sup> M Phytinsäure / mit KOH auf pH 4 eingestellt / 45<sup>0</sup> C )</b>	<b>1 – 2</b>	Deutlich reduzierte Weissrostbildung, sowohl an Blechrändern als auch in der Fläche ggü. Referenz ohne SAM.
<b>DETPMPS(CI) – SAM [Dequest 2060] (20 Sek. Tauchen in 5 x 10<sup>-4</sup> M DETPMPS / mit KOH auf pH 4,5 eingestellt / 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>+ 2</b>	Stark reduzierte Weissrostbildung, sowohl an Blechrändern als auch in der Fläche im Vergleich zur Referenz ohne SAM.
<b>2 x DDPS 45 SAM</b>	<b>0 bis -1</b>	Keine Verbesserung, teilweise eher verstärkte Korrosion / Weissrostbildung erkennbar.

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung  
**+2** = stark reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

**6.2.3 Dauertauchversuche in 1 % NaCl mit feuerverzinkten Stahlblechen  
und Tauchversiegelung SurTec 555**

Vorbehandlung mit phosphorsaurer Beize  
(Alfideox 72 / Firma Alufinish GmbH)

Tabelle 36 : Ergebnisse der Dauertauchversuche (20 h / 1% NaCl) mit feuerverzinkten Stahlblechen und phosphorsaurer Beize / Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG mit phosphorsaurer Beize Alfideox 72 (50 g/L ; 25 Sek. T. bei 25<sup>0</sup> C) + Versiegelung SurTec 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbil- dung im Ver- gleich zu Refe- renz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne weitere Behandlung (Referenz)</b>	<b>0</b>	Deutlich sichtbare Korrosion / Weissrostbildung, besonders ausgehend von Rändern, Fehl- stellen etc.
<b>PS_Mn 30 TG</b> (30 Sek. T. in 5x10 <sup>-4</sup> M PS/ m. KOH auf pH 4.5/ 1% EtOH/ +7.5x10 <sup>-4</sup> M MnSO <sub>4</sub> / 45 <sup>0</sup> C)	<b>0</b>	
<b>PS_Mn 30 TG</b> wie vor <b>+ DMP 120 - TG</b>	<b>1</b>	Deutlich erkennbare Korrosions- inhibierung !
<b>DET 20 TG</b> (20 Sek. T. in 3x10 <sup>-4</sup> M DETPMPS-Na <sub>7</sub> / m. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 4.5 / 1% EtOH/ 45 <sup>0</sup> C)	<b>0</b>	
<b>DET 20 TG</b> wie vor; <b>anschl. DMP 120 TG</b>	<b>0</b>	
<b>DET_Cr 20 TG</b> (wie vor, jedoch mit Zusatz von 7.5x10 <sup>-4</sup> M Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	<b>0 – 1</b>	
<b>DET_Cr 40 TG</b> (wie vor mit 40 Sek. Tauchzeit)	<b>0</b>	
<b>DTOA 300 TG</b> (5 Min. Tauchen in 10 <sup>-3</sup> M DTOA/ 10 % n-Propanol/50 <sup>0</sup> C)	<b>0 – 1</b>	
<b>DET_Mn 20 TG</b>	<b>0</b>	
<b>DET_Mn 20 TG + DMP 120 TG</b>	<b>0</b>	
<b>DMP 120 TG</b>	<b>0 – 1</b>	

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

## Vorbehandlung mit schwefelsaurer Beize

Tabelle 37 : Ergebnisse der Dauertauchversuche (20 h / 1% NaCl) mit feuerverzinkten Stahlblechen und schwefelsaurer Beize / Tauchversiegelung SurTec 555

SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG mit schwefelsaurer Beize ( $10^{-3}$ M $H_2SO_4$ / pH 3/ 15 Sek. T. bei $45^{\circ}$ C) und Tauchversiegelung SurTec 555	Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM	Kommentar
Ohne SAM (Referenz)	<b>0</b>	Grossflächig sichtbarer Beginn der Korrosion/ Weissrostbildung, besonders stark ausgehend von Randbereichen. Nur wenig besser als entfettete HDG-Bleche
<b>DMP 120 TG</b>	<b>0</b>	Keine klare Verbesserung.
<b>DTOA 120 TG</b> ( $10^{-3}$ M DTOA / 10% Ethanol / $45^{\circ}$ C)	<b>0</b>	Keine klare Verbesserung.

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

## Vorbehandlung durch Beize mit Schwefelsäure - Peroxid

Der Zusatz von Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel führt zur Depolarisation der Metalloberfläche während der sauren Behandlung (Vermeidung einer störenden Wasserstoffentwicklung) und trägt möglicherweise auch zu einer verbesserten Aktivierung der Metalloberfläche bei (durch Ausbildung zusätzlicher reaktiver OH – Gruppen an der Oberfläche).

**Tabelle 38 :** Ergebnisse der Dauertauchversuche (20 h / 1% NaCl) mit feuerverzinkten Stahlblechen und Schwefelsäure / Peroxid - Beize / Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG mit schwefelsaurer Beize (10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 15 Sek. T. bei 45<sup>0</sup> C) Versiegelung SurTec 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>Ohne SAM (Referenz)</b>		Grossflächig sichtbarer Beginn der Korrosion/ Weissrostbildung, besonders stark ausgehend von Randbereichen. Nicht besser als entfettete HDG-Bleche ohne weitere Behandlung.
<b>DMP 120 TG</b>	<b>0</b>	Keine klare Verbesserung.
<b>DTOA 120 TG (10<sup>-3</sup> M DTOA / 10% Ethanol / 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>+1</b>	Signifikant reduzierte Weissrostbildung
<b>2xDDPS 50 TG (20 h Zwischenlag. an Luft)</b>	<b>0</b>	
<b>DET_Mn 30 TG (30 Sek. T. in 5x10<sup>-4</sup> M DETPMPS-Na<sub>7</sub> + 2x10<sup>-3</sup> M HNO<sub>3</sub> + 10<sup>-3</sup> M MnSO<sub>4</sub> / pH 4/ 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>0</b>	
<b>DET_Cr 30 TG (30 Sek. T. in 5x10<sup>-4</sup> M DETPMPS-Na<sub>7</sub> + 2x10<sup>-3</sup> M HNO<sub>3</sub> + 7.5x10<sup>-4</sup> M Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / pH 4/ 45<sup>0</sup> C)</b>	<b>0</b>	

**Legende :** **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

### **Vorbehandlung mit Phytinsäure – Beizen**

An Stelle einer Vorbehandlung der verzinkten Bleche mittels verdünnter Mineralsäuren wie Schwefel- oder Salpetersäure (pH 1 – 2) könnte auch eine Behandlung mit komplexierenden Mehrfachphosphonsäuren (Phytinsäure, DETPMPS etc. ) in moderat sauren Lösungen (pH 2.5 – 4.5) für diesen Zweck geeignet sein. Wegen der Bildung gut löslicher Chelatkomplexe des Zinks bei der Auflösung der oxidischen Deckschicht wird dieser Prozess so begünstigt, dass er auch unter diesen weniger stark sauren Bedingungen zügig und effektiv abläuft. Auf diese Weise kann nach bisherigen Erfah-

runge eine stärkere Wasserstoffentwicklung vermieden werden (deutlich geringere Konzentration von  $\text{H}_3\text{O}^+$  - Ionen an der Metalloberfläche). Nach dem Abtragen der oxidischen Deckschichten binden darüber hinaus weitere Moleküle dieser Mehrfachphosphonsäuren stabil an die Metalloberfläche an unter Ausbildung von Mono- und Multilayern, die zur Korrosionsinhibierung und als Haftvermittler für nachfolgende Lackierungen effektiv sein können.

Somit sollten die Prozessschritte einer saurer Vorbeize unter Abtragen oxidischer Deckschichten einerseits und das Aufbringen einer Vorbeschichtung mit diesen Mehrfachphosphonsäuren andererseits in einem einzigen Arbeitsschritt möglich sein, was natürlich eine für technische Anwendungen attraktive Möglichkeit darstellt.

Durch einen zweiten Tauchgang mit einer weiteren Phosphonsäure oder Thioverbindung konnte dann in einigen Fällen noch eine weiter verbesserte Inhibierung der Weissrostbildung mit diesen Vorbeschichtungen erreicht werden (Nachpassivierung von Defekten oder Löchern der zuerst gebildeten Phosphonsäure-Beschichtung).

### **Phytinsäure-Beize (mit / ohne $\text{MnSO}_4$ – Zusatz)**

Tabelle 39 : Ergebnisse der Dauertauchversuche (20 h / 1% NaCl) mit feuerverzinkten Stahlblechen und Phytinsäure - Beize / Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG mit PS_30 - Beize (ohne und mit Zusatz v. <math>\text{MnSO}_4</math>) und Tauchversiegelung S 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>PS 30 – Beize ohne SAM</b> (30 Sek. T. in $10^{-3}$ M Phytinsäure / pH 3/ 45 <sup>0</sup> C)	<b>0</b>	Keine deutliche Verbesserung ggü. nur entfetteten Feuerzink-Blechen
<b>PS_Mn 30 Beize ohne SAM</b> (wie vor mit Zusatz von $2 \times 10^{-3}$ M $\text{MnSO}_4$ )	<b>0</b>	
<b>PS 30 – Beize + DMP 120</b>	<b>0</b>	
<b>PS 30 Beize + DTOH 120</b>	<b>0</b>	
<b>PS_Mn 30 Beize + DMP 120</b>	<b>0</b>	
<b>PS_Mn 30 Beize + DTOA 120</b>	<b>0</b>	

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

## Phytinsäure-Beizen unter Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mit oder ohne Zusatz von MnSO<sub>4</sub>)

Ähnlich wie beim Zusatz von Wasserstoffperoxid bei den sauren Vorbeizen mit Mineralsäuren (vgl. Erläuterungen zu Tabelle 38) wurde nun auch hier versucht, durch Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine Störung durch gebildeten Wasserstoff an der Metalloberfläche zu vermeiden und ausserdem eine verbesserte Aktivierung der Metalloberfläche durch Erzeugung zusätzlicher OH – Gruppen zu erreichen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Korrosionstests zur Inhibierung der Weissrostbildung zeigten dann auch in einigen Fällen einen signifikant verbesserten Korrosionsschutz mit dieser Vorbehandlung im Vergleich zu analogen Vorbehandlungen ohne den Zusatz von Wasserstoffperoxid.

Tabelle 40 : Ergebnisse der Dauertauchversuche (20 h / 1% NaCl) mit feuerverzinkten Stahlblechen und Phytinsäure-Peroxid - Beize sowie Tauchversiegelung SurTec 555 :

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG mit PS_Mn_15 - Beize und Tauchversiegelung S 555</b> ( 10 <sup>-3</sup> M PS / 2x10 <sup>-3</sup> M MnSO <sub>4</sub> + 0.5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 15 Sek./ 45 <sup>0</sup> C )	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>PS 15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize</b>	<b>0</b>	
<b>PS_Mn 15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize</b>	<b>+ 1</b>	Signifikante Korrosionsinhibierung !
<b>PS_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize + DTOA120 TG</b>	<b>0 – 1</b>	
<b>PS_Mn 15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize + DMP 120 TG</b>	<b>1 – 2</b>	Gute Korrosionsinhibierung
<b>PS_Mn 15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Beize + DTOA 120 TG</b>	<b>1 – 2</b>	Bisher bestes Ergebnis mit Lackierung SurTec 555
<b>HEPS 60 SAM</b> (60 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M Hexenylphosphon-säure)	<b>0</b>	
<b>DET_Mn 20 TG</b> ( 20 Sek. T in 3x10 <sup>-4</sup> M DETPMPS-Na <sub>7</sub> / m. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 4.5 / + 5x10 <sup>-4</sup> M MnSO <sub>4</sub> / 45 <sup>0</sup> C)	<b>0</b>	
<b>VPS 40 SAM</b> (40 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M Vinylphosphonsäure / m. KOH auf pH 4.5 / 45 <sup>0</sup> C)	<b>0</b>	

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

### **Etidronsäure-Beizen unter Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mit oder ohne Zusatz von MnSO<sub>4</sub>)**

Tabelle 41 : Ergebnisse der Dauertauchversuche (20 h / 1% NaCl) mit feuerverzinkten Stahlblechen und saurer Beize mit einem Etidronsäure (ETS) – Wasserstoffperoxid – Gemisch sowie Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG mit ETS_Mn20_H2O2 - Beize und Tauchversiegelung S 555</b>	<b>Korrosion / Weissrostbil- dung im Ver- gleich zu Refe- renz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>ETS_Mn20_H2O2 Beize</b> (20 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M Etidron- säure / 10 <sup>-3</sup> M MnSO <sub>4</sub> / 0.5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 45 <sup>0</sup> C)	<b>0</b>	
<b>ETS_Mn 20_H2O2 Beize wie vor; anschliessend DMP 60 – TG</b> (60 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M DMP / 10% Ethanol/ 45 <sup>0</sup> C)	<b>0 – 1</b>	Nur geringe Korrosionsinhibie- rung.
<b>ETS_Mn20_H2O2 Beize + DTPA 120 – TG</b> (120 Sek. T. in 10 <sup>-3</sup> M DTPA / 10 % n-Propanol / 45 <sup>0</sup> C)	<b>0</b>	

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Insgesamt wurde mit diesen untersuchten sauren Vorbeizen keine signifikanten Inhibierungen der Weissrostbildung erzielt.

## Vinylphosphosphonsäure-Beizen unter Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mit oder ohne Zusatz von MnSO<sub>4</sub>)

Tabelle 42 : Ergebnisse der Dauertauchversuche (20 h / 1% NaCl) mit feuerverzinkten Stahlblechen und Vinylphosphosphonsäure (VPS) – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Beize sowie Tauchversiegelung SurTec 555

<b>SAM – Beschichtung auf Gardobond HDG mit VPS_Mn15_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Beize und Tauchversiegelung SurTec 555</b> ( 2x10 <sup>-3</sup> M VPS / 10 <sup>-3</sup> M MnSO <sub>4</sub> + 0.5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 15 Sek./ 45 <sup>0</sup> C )	<b>Korrosion / Weissrostbildung im Vergleich zu Referenz ohne SAM</b>	<b>Kommentar</b>
<b>VPS_Mn20_H2O2 Beize</b>	<b>0</b>	
<b>VPS_Mn 20_H2O2 Beize + DMP – TG</b>	<b>0 - 1</b>	Nur geringe Korrosionsinhibition.
<b>VPS_Mn20_H2O2 Beize + DTOA 120 – TG</b>	<b>0 – 1</b>	

Legende : **0** = keine erkennbar veränderte Korrosion / Weissrostbildung  
**-1** = deutlich erhöhte Korrosion / Weissrostbildung  
**+1** = signifikant reduzierte Korrosion / Weissrostbildung

Ergebnis der Versuche mit dieser sauren Vorbehandlung war, dass auf diesem Wege keine guten Inhibierungen der Weissrostbildung erzielt werden konnten.

### **6.3 Industrie – Salzsprühnebeltest auf galvanisch verzinktem Stahl und ZetaCoat - Konversionsschicht mit nachfolgender Tauchversiegelung**

Im Vorfeld von Standard-Korrosionstests der Industrie mit höherwertigen Lackierungen (Pulverlack, KTL) wurde mit einer Serie von 15 Testblechen mit ZetaCoat - Vorbeschichtung und nachfolgender Tauchversiegelung ein Salzsprühnebeltest bei einem Mitglied des projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt.

Je 5 Testbleche (Gardobond G / 10.5 cm x 19 cm mit ZetaCoat - Vorbeschichtung) wurden mit verschiedenen SAMs beschichtet und nach Aufbringen der Tauchversiegelung SurTec 555 wurde ein Standard-Salzsprühnebeltest bei einem Mitglied des projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt (144 h / 5% NaCl / 35<sup>0</sup> C; je 2 der 5 Bleche eines jeden Beschichtungstyps wurde mit einem kreuzförmigen Ritz versehen).



Tabelle 43 : Ergebnisse des Salzsprühnebeltests mit Galvanisch verzinkten Testblechen und ZetaCoat – Konversionsschicht mit Tauchversiegelung SurTec 555

SAM – Beschichtung auf Gardobond G / ZetaCoat (SurTec 609) mit nachfolgender Versiegelung SurTec 555	Flächenkorrosion / Weissrostbildung (Fläche u. Ränder)	Unterwanderung am Ritz / Kommentar
Ohne SAM (Referenz)	0	<p style="text-align: center;"><b>0</b></p> Deutlich sichtbare Unterwanderung am Ritz unter Weissrostbildung / Deutlich sichtbarer Beginn der Flächenkorrosion (Weissrost ; ca. 5 % der Fläche), besonders stark im Bereich der Schnittkanten.
<b>DDPS - SAM</b> (2 x Tauchen in 10 <sup>-3</sup> M DDPS-K / 20% EtOH/ 45 <sup>0</sup> C mit 20 h Zwischenlagern an Luft zwischen den Tauchgängen)	0 bis -1	<p style="text-align: center;"><b>0</b></p> Keine Verbesserung der Unterwanderung am Ritz / Eher verstärkte Korrosion in Randbereichen und in der Fläche
<b>OPEPS – TG + DET 20 TG</b> (1 Min. Tauchen in 1.25 x 10 <sup>-4</sup> M OPEPS / mit KOH auf pH 4.5 / 20% EtOH / 45 <sup>0</sup> C ; nach 1 h an Luft : <b>20 Sek. Tauchen in 5 x 10<sup>-4</sup> DETPMPS</b> / mit KOH auf pH 4.5 / 45 <sup>0</sup> C)	0	<p style="text-align: center;"><b>+ 1</b></p> Signifikante Verbesserung der Unterwanderung am Ritz (Andreakreuz) / Keine Verbesserung der Flächenkorrosion oder im Bereich der Ränder / Schnittkanten
<b>DETPMPS – TG</b> (20 Sek. Tauchen in 5 x 10 <sup>-4</sup> DETPMPS / mit KOH auf pH 4.5 / 45 <sup>0</sup> C)	0 bis -1	<p style="text-align: center;"><b>0 – 1</b></p> Leichte Verbesserung der Unterwanderung am Ritz / Eher verstärkte Korrosion in Randbereichen und in der Fläche

Insgesamt ergaben sich bei dieser Testserie also erste Hinweise, dass SAM - Beschichtungen mit Oligomeren bzw. Mehrfachphosphonsäuren (z.B. DETPMPS) die Lackunterwanderung am Ritz reduzieren können. Bezüglich der Flächenkorrosion (Weissrost) auf unbeschädigtem Lackfilm und im Bereich der Ränder / Schnittkanten (unverzinkte Stahloberfläche) ergab sich mit diesen SAMs jedoch keine Verbesserung.

Zusätzlich wurde ein analog aufgebauter Salzsprühnebeltest mit den Gardobond G - Testblechen ohne die ZetaCoat - Konversionsschicht und verschiedenen SAM – Beschichtungen durchgeführt. Hier waren aber nach 144 h Salzsprühtest alle Testbleche praktisch vollständig korrodiert (mit Weissrost belegt), sodass keine Beurteilung der Frage mehr möglich war, ob die Flächenkorrosion oder die Unterwanderung am Ritz durch die aufgetragenen SAMs verbessert werden konnte. Diese Fragen wurden dann später in analogen Korrosionstests mit höherwertigen Lackierungen näher untersucht (vgl. Kap. 6).

## **7 Korrosionstests mit Lackierungen**

### **7.1 Vorbemerkungen**

Um die Performance von SAM – Beschichtungen für die technischen Belange des Korrosionsschutzes in Verbindung mit hochwertigen Lackierungen zu untersuchen, wurden mehrere Standard-Korrosionsuntersuchungen (Salzsprühtests, Klimawechseltests, Gitterschnitttests) an SAM - beschichteten Testblechen nach erfolgter Pulverlackierung bzw. KTL – Beschichtung durchgeführt.

Diese hochwertigen Industrielackierungen auf verzinkten Stahlblechen haben ohne Beschädigung der Lackierung sehr hohe Standzeiten. So tritt hier selbst nach Jahren unter normalen atmosphärischen Bedingungen noch keine relevante Flächenkorrosion ein.

Das Hauptproblem beim Korrosionsschutz lackierter Stahlteile bzw. Bleche sind Beschädigungen der Lackbeschichtungen durch Steinschlag, Kratzer oder sonstige mechanische oder thermische Einwirkungen. Ausgehend von solchen Beschädigungen der Lackbeschichtung findet in einer korrosiven Umgebung schnell ein Korrosionsangriff auf das nun ungeschützte Metall im Bereich des Lackschadens statt, der dann hiervon ausgehend relativ leicht unterhalb der lackierten Flächen fortschreitet. Man spricht dabei von der Lackunterwanderung. Es ist daher eine der wichtigsten Anforderungen an die Vorbehandlung und Vorbeschichtung von Metalloberflächen, diese Lackunterwanderung zu inhibieren.

Ein anderes technisches Problem (z.B. in der Automobilindustrie) bei verzinkten Stahloberflächen sind häufig noch die sogenannten Schnittkanten. Diese entstehen beim Schneiden von verzinkten Stahlteilen- bzw. -Blechen. Nach dem Schneiden der Bleche besitzen diese Schnittkanten an ihrer Stirnfläche keine schützende Zinkschicht mehr. Später nach dem Aufbringen der Lackierungen beginnt an diesen weniger gut geschützten Stellen der Korrosionsangriff mit nachfolgender Lackunterwanderung, die sich dann auch auf den angrenzenden verzinkten Flächen ausbreitet, wenn Wasser, Sauerstoff und aggressive Substanzen (Salze etc.) Zutritt zur Metalloberfläche bekommen. So kommt es also hier darauf an, die Lackunterwanderung an den unverzinkten und verzinkten Oberflächen effektiv zu bremsen, um ein schnelles Ausbreiten der Korrosion ausgehend von solchen Schnittkanten zu vermeiden.

Daher steht bei den technischen Standard-Korrosionstests lackierter Stahlteile wie den üblichen Salzsprühtests (NSS) und Klimawechseltests immer die Untersuchung der Lackunterwanderung am Ritz (künstlicher Defekt der Lackierung) und an Schnittkanten im Mittelpunkt. An den unbeschädigten Lackschichten findet unter diesen Bedingungen meist noch keine wesentliche Korrosion in der Fläche statt.

Einige zentrale Mechanismen der Reduzierung der Weissrostbildung (ohne Lackierung) durch SAM – Schichten, wie die Inhibierung der Metallauflösung oder die Inhibierung der Wanderung aggressiver Teilchen (z.B. Chloridionen) zur Metalloberfläche, sind hier vermutlich nur noch von untergeordneter Bedeutung. Die hochwertigen technischen Lackschichten (unbeschädigt) haben in diesem Bereich eine um Zehnerpotenzen höhere Effektivität, als dies Monolagen von Molekülen haben können, sodass SAMs dabei kaum noch einen wesentlichen Zusatzbeitrag leisten können.

Auf der anderen Seite können hier andere Funktionen von SAM – Schichten ganz entscheidende Bedeutung erlangen. Hier sind besonders zu nennen :

- ⇒ Verbesserung der Lackhaftung durch polare bzw. lackreaktive Kopfgruppen
- ⇒ Zusätzliche mechanische Stabilisierung hochwertiger Passiv- oder Konversionsschichten durch vernetzte SAMs ("Verklammerungseffekt").
- ⇒ Inhibierung der Lackunterwanderung durch Verlangsamung der Ionenwanderung auf der Strecke von der Delaminationsfront zum Defekt / Lackschaden (vgl. [29]).

Über diese Mechanismen können SAMs dazu beitragen, die technisch relevanten Probleme für diesen Bereich lackierter verzinkter Stahlteile zu reduzieren.

## **7.2 Salzsprühtests mit verzinkten Stahlblechen, Zircobond-Konversionsschicht und KTL - Beschichtung**

Je 15 Gardobond G - und Gardobond HDG – Bleche, welche mit einer neuartigen Zircobond - Konversionsschicht (auf Basis  $ZrO_2$ ) vorbeschichtet waren, wurden wie folgt mit SAM beschichtet und von der Firma PPG Industries Lacke GmbH (Mitglied im projektbegleitenden Ausschuß) mit einer KTL-Beschichtung versehen und getestet. Der Industrie-Klimawechseltest (nach VDA 621-415) wurde über 10 Zyklen durchgeführt. Die Ergebnisse zur Lackunterwanderung am Ritz sind in nachfolgender Tabelle 44 zusammengefasst.

Tabelle 44 : Ergebnisse der Klimawechseltests mit Zircobond-beschichteten feuerverzinkten Stahlblechen

## **GARDOBOND HDG (Entfettet) + Zircobond<sup>®</sup> + KTL**

### **Ohne SAM als Referenz**

Blech-Nr.	1	2	3	<b>Ud (1+2+3)/3</b>
Max mm	6.5	7.3	7.6	
Durchschnitt mm	1.7+/-0.7	1.8+/-1.1	1.7+/-0.9	<b>1.73</b>
Blistering	Heterogeneous	Heterogeneous	Heterogeneous	

### **OTEPS60\_TG + DET15\_TG**

Blech-Nr.	4	5	6	<b>Ud (4+5+6)/3</b>
Max mm	5.3	5.3	6.2	
Durchschnitt mm	1.6+/-0.6	1.2+/-0.7	1.8+/-0.6	<b>1.53</b>
Blistering	Heterogeneous	Heterogeneous	Heterogeneous	

### **DET20 - TG**

Blech-Nr.	7	8	9	<b>Ud (7+8+9)/3</b>
Max mm	6.4	6.1	7.3	
Durchschnitt mm	1.8+/-0.5	1.5+/-0.7	1.3+/-0.9	<b>1.53</b>
Blistering	Heterogeneous	Heterogeneous	Heterogeneous	

### **DDPS60 – TG + DMP 600 - TG**

Blech-Nr.	10	11	12	<b>Ud (10+11+12)/3</b>
Max mm	8.5	5.9	4.5	
Durchschnitt mm	1.6+/-1.1	1.5+/-0.6	0.7+/-0.5	<b>1.27</b>
Blistering	Heterogeneous	Heterogeneous	Heterogeneous	

### **DMP 600 - TG**

Blech-Nr.	13	14	15	<b>Ud (13+14+15)/3</b>
Max mm	4.2	4.1	4	
Durchschnitt mm	1+/-0.4	0.9+/-0.4	1.1+/-0.2	<b>1</b>
Blistering	Heterogeneous	Heterogeneous	Heterogeneous	

### **Legende :**

OPEPS60-TG + DET15-TG : 60 Sek. Tauchen in  $1.25 \times 10^{-4}$  M OPEPS (m. KOH auf pH 4.5 / 20% Ethanol /  $45^{\circ}$  C), VE-Wasserspüle; anschliessend + 15 Sek. Tauchen in  $5 \times 10^{-4}$  M DETPMPS (m. KOH auf pH 4.5 /  $45^{\circ}$  C / 15% Ethanol).

DET 20 – TG : Wie zuvor, aber mit 20 Sek. Tauchzeit .

DMP 600 – TG : 10 Minuten Tauchen in  $10^{-3}$  M DMP (10% Ethanol /  $45^{\circ}$  C), anschliessend Trocknen im Warmluftstrom ohne Nachspüle.

DDPS60–TG + DMP 600–TG : 60 Sek. Tauchen in  $10^{-3}$  M DDPS-K (Monokaliumsalz)/ 15 % Ethanol /  $45^{\circ}$  C), VE-Wasserspüle und anschliessend DMP 600-TG wie vor.

Zusammengefasst lässt sich für die feuerverzinkten Bleche mit Zircobond – Vorbeschichtung sagen, dass mit den DDPS + DMP 600 - Tauchgängen und besondere mit den alleinigen DMP 600 – Tauchgängen eine signifikante Reduzierung der Lackunterwanderung am Ritz erzielt wurde.

## **GARDOBOND G (Entfettet) + Zircobond<sup>R</sup>**

Hier (galvanisch verzinkter Stahl + Zircobond) ergaben sich mit identischen Vorbeschichtungen sowie KTL-Beschichtung analog zuvor keinerlei Verbesserungen im Vergleich zu den Referenzblechen ohne SAM.

### **7.3 Salzprühtests mit galvanisch verzinkten Stahlblechen und Pulverlackierung**

#### **Erster Salzsprühnebeltest**

Gardobond G – Bleche (mildalkalisch entfettet) wurden wie im folgenden beschrieben mit SAM beschichtet und nach Aufbringen einer Industrie-Pulverlackierung bei der Firma SurTec Deutschland GmbH wurde dort auch ein Gitterschnitttest und ein Saltsprühnebeltest mit folgenden Ergebnissen durchgeführt :

Tabelle 45 : Ergebnisse des ersten Salzsprühnebeltests bei der Firma SurTec Deutschland GmbH auf elektrolytisch verzinkten Stahlblechen mit Pulverlack (Firma SurTec Deutschland GmbH)

Blech Nr.	Vorbehandlung	Gitterschnitttest	Salzsprühnebeltest (Lackunterwanderung am Ritz)		
			Kontrolle nach 60 h	Kontrolle nach 184 h	Kontrolle nach 255 h
1	Gardobond G ohne SAM (Referenz)	0	2-3 mm	5 mm	<b>25 mm</b>
2	Gardobond G ohne SAM (Referenz)	0	2 mm	4 mm	<b>15 mm</b>
5	OPEPS 40 Sam + DET_Mn 20 TG	0	3 mm	5 mm	<b>11 mm</b>
6	OPEPS 40 Sam + DET_Mn 20 TG	0	3 mm	5-8 mm	<b>10 mm</b>
9	PS_Mn 30 SAM + DMP 120	0	3-5 mm	6 mm	26 mm
10	PS_Mn 30 SAM + DMP 120	0	5 mm	10 mm	30 mm
13	DMP 120 TG	0	3 mm	5 mm	30 mm
14	DMP 120 TG	0	Blasen 1-2 mm	Blasen 3-4 mm	30 mm

**Legende :**

Bleche 5+6 : 40 Sek. Tauchen in  $1.25 \times 10^{-4}$  M OPEPS (m. KOH auf pH 4.5 / 15 % Ethanol/  $45^{\circ}$  C) ; VE-Wasserspüle und anschliessend 20 Sek. Tauchen in  $5 \times 10^{-4}$  M DETPMPS-Na<sub>7</sub> / m. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH 4.5 / 1 % Ethanol/  $45^{\circ}$  C) mit abschliessender VE-Wasserspüle.

Bleche 9 und 10 : 30 Sek. Tauchen in  $5 \times 10^{-4}$  M Phytinsäure (m. KOH auf pH 4.5) / +  $10^{-3}$  M MnSO<sub>4</sub> /  $45^{\circ}$  C); VE-Wasserspüle und anschliessend 2 Min. Tauchen in  $10^{-3}$  M 2,3-Dimercapto-1-propanol (DMP) bei  $45^{\circ}$  C ohne Nachspüle; abschliessend Trocknen im Warmluftstrom.

Bleche 13 und 14 : Nur Tauchgang in  $10^{-3}$  M DMP wie oben.

Zusammenfassend kann man zu diesem ersten Ergebnis mit Pulverlack sagen, dass nur die Bleche 5 und 6 (OPEPS 40 – SAM + DET\_Mn 20 – Tauchgang) eine leichte Inhibierung der Lackunterwanderung am Ritz im Vergleich zu den Referenzblechen ohne SAM zeigten (vgl. Werte nach 255 h Testdauer).

Zweiter Salzsprühnebeltest (SurTec Deutschland GmbH)

Später wurde eine zweite ähnliche Versuchsserie mit Gardobond G - Blechen bei der Firma SurTec Deutschland GmbH mit einer Pulverlackierung versehen mit anschließendem Korrosionstest (mit Ritz in der Salzsprühnebelkammer).

Die Ergebnisse für galvanisch verzinkte Bleche (Gardobond G / entfettet) mit verschiedenen SAM – Beschichtungen sind in nachfolgender Tabelle 46 zusammengefasst :

Tabelle 46 : Ergebnisse des zweiten Salzsprühnebeltests auf galvanisch verzinkten Stahlblechen mit Pulverlack (Firma SurTec Deutschland GmbH)

Blech Nr.	Vorbehandlung	Salzsprühnebeltest 186 h	
		Max. Tiefe einer Blase auf einer Seite [mm]	Max. Tiefe beidseitig – Ritzbreite [mm]
1 2	Gardobond G ohne SAM ( Referenz )	2 4	3 8
3 4	PS_Mn15_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize + DMP 60	3 7	5 13
5 6	PS_Mn15_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize + DTOA 120	1 3	2 5
7 8	PS_Mn15_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize	9 10	14 21
9 10	OEPS_Mn 40 SAM	2 1	3 2

**Legende :**

Bleche 3+4 : 15 Sek. Tauchen in 10<sup>-3</sup> M Phytinsäure / 2x10<sup>-3</sup> M MnSO<sub>4</sub> / 0.5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / RT , VE – Wasserspüle und anschliessend 60 Sek. Tauchen in 10<sup>-3</sup> M 2.3 - Dimercaptopropanol / 10% Ethanol / 45<sup>0</sup> C.

Bleche 5 + 6 : Phytinsäure – Beize wie zuvor, anschliessend 2 Min. Tauchen in 10<sup>-3</sup> M Dithiooxamid / 10% Ethanol / 50<sup>0</sup> C.



Bleche 9 + 10 : 40 Sek. Tauchen in  $1.25 \times 10^{-4}$  M OTEPS /m. KOH auf pH 4 /  $2 \times 10^{-4}$  M  $\text{MnSO}_4$ / 15% Ethanol /  $45^\circ\text{C}$  und VE-Wasserspüle.

Dieser Test deutete ebenso wie schon frühere Korrosionstests mit Industrielackierungen darauf hin, dass SAMs auf der Basis von Oligothiophenethanphosphonsäuren (OTEPS ; Bleche 9 + 10) die Lackunterwanderung hemmen könnten.

Auch die SAM – Beschichtung bei Blech 5 zeigte eine leichte Verbesserung. Die anderen untersuchten Vorbeschichtungen führten zu keinen verbesserten Inhibierungen der Lackunterwanderung.

### Dritter Salzsprühnebeltest

In einem dritten analogen Salzsprühnebeltest mit Pulverlack bei der Firma SurTec Deutschland GmbH wurden folgende Vorbeschichtungen (je 4 Testbleche) auf galvanisch verzinkten Stahloberflächen (Gardobond G / entfettet) untersucht :

- A) Referenzbleche ohne SAM
- B) OTEPS 50 – SAM (50 Sek. T. in  $1.25 \times 10^{-4}$  M OTEPS / 15 % Ethanol /  $45^\circ\text{C}$ )
- C) OTEPS\_Mn 40 SAM (wie vor mit 40 Sek. Tauchzeit und Zusatz von  $10^{-4}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $2 \times 10^{-4}$  M  $\text{MnSO}_4$  )
- D) DTOA 300 (5 Min. Tauchen in  $10^{-3}$  M Dithiooxamid / 10 % n-Propanol /  $50^\circ\text{C}$  )
- E) 2xPPPS 50 SAM (2 Tauchgänge mit 50 Sek. Tauchen in  $5 \times 10^{-4}$  M PPPS (pH 4) mit 20 h Zwischenlagerung an Luft.

Nach Pulverlackierung (Polyester Pulverlack ; ca.  $60 \mu\text{m}$ ) wurde hier 216 h in der Salzsprühnebelkammer (mit Ritz) getestet. Der Normalklima-Salzsprühnebeltest [NSS] wurde gemäss den Angaben (Versuchsaufbau + Durchführung) der DIN EN ISO 9227 ausgeführt .

Insgesamt konnte hier mit keiner der beschriebenen Vorbeschichtungen eine deutliche Inhibierung der Lackunterwanderung am Ritz erzielt werden.

Dies führte nun zu der Frage, ob zur Vorbeschichtung von galvanisch verzinkten Oberflächen nicht eine saure Vorbeize (saurer Dekapieren) mit (stark) verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure sinnvoll ist, um zunächst oxidische Deckschichten von der

Zinkoberfläche weitgehend abzutragen, bevor im Anschluss (nach VE-Wasserspüle) die Vorbeschichtung mit Phosphonsäuren erfolgt.

Zur sauren Vorbehandlung von Zinkoberflächen gibt es bereits zahlreiche kommerzielle Produkte, meist auf Basis von verdünnter Schwefel- oder Phosphorsäure (z.B. auch die im Rahmen dieses Projektes zur Vorbehandlung von Feuerzink-Oberflächen mit verwendeten phosphorsauren Alfideox 72 – Lösungen der Firma Alufinish GmbH). Auch in der Literatur gibt es verschiedene beschriebene Vorbehandlungslösungen, z.B. das saure Dekapieren in einem Gemisch aus verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid zur Vorbehandlung von Feuerzink – Oberflächen für nachfolgende SAM - Beschichtungen [6, 30] oder ein kurzes Tauchen in 0.6 % -iger Salpetersäure [20].

Die Vorbehandlung durch saures Dekapieren (verdünnte Schwefelsäure / Wasserstoffperoxid) wurde in einem vierten Salzsprühnebeltest bei der Firma SurTec mit anderen Vorbehandlungen bzw. Vorbeschichtungen verglichen.

Vierter Salzsprühnebeltest :

Tabelle 47 : Ergebnisse zur Lackunterwanderung am Ritz beim vierten Salzsprühnebeltest auf galvanisch verzinkten Stahlblechen mit Pulverlack

Blech Nr.	Vorbehandlung	Salzsprühnebeltest (NSS) – 312 h (SurTec Deutschland GmbH)	
		Max. Unterwanderung senkrecht [mm]	Max. Unterwanderung waagrecht [mm]
1 2	<u>Referenz 1</u> : Gardobond OG / Elektrolytisch verzinkt / (mild-alkalisch) Entfettet	<b>21</b> <b>18</b>	<b>Rand</b> <b>Rand</b>
17	Alkalische Beize (SurTec GmbH ; Referenz 2)	<b>8</b>	<b>19</b>
18	Alkalische Beize + saure Aktivierung (SurTec GmbH ; Referenz 3)	<b>5</b>	<b>2</b>
19	Alkalische Beize + SurTec 609 (ZetaCoat ; Referenz 4)	<b>4</b>	<b>3,5</b>
20	Alkalische Beize + saure Aktivierung + SurTec 609 (ZetaCoat ; Referenz 5)	<b>7</b>	<b>2</b>

3 4	Entfettet mit SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize (Referenz 6)	<b>Rand 17</b>	<b>Rand 18</b>
5 6	Wie vor mit SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize ; PPPS 60 – SAM	<b>6 7</b>	<b>11 13</b>
7 8	Wie vor mit SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize ; DET_Cr 30 – TG	<b>Rand 6</b>	<b>Rand 20</b>
9 10	Wie vor mit SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize ; PS_Cr 20 – TG + DTOA 30 - TG	<b>9 4</b>	<b>10 9</b>
11 12	Wie vor mit SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize ; DET_20 – TG	<b>Rand 11</b>	<b>9 12</b>
13 14	Wie vor mit SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize ; OTEPS 50 - TG	<b>6 4</b>	<b>7 6</b>
15 16	Wie vor mit SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize ; PS_Cr 15 – TG	<b>6 6</b>	<b>7 15</b>

**Legende :**

**SB10\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize (saures Dekapieren) :**

10 Sek. Tauchen in 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 0.5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 25<sup>0</sup> C.

**PPPS 60 – TG :** 60 Sek. Tauchen in 5x10<sup>-4</sup> M PPPS (vgl. Abb. 1) / 1% Ethanol / pH 4 / 45<sup>0</sup> C .

**DET\_Cr 30 – TG :** 30 Sek. Tauchen in 5x10<sup>-4</sup> M DETPMPS-Na<sub>7</sub> / +2x10<sup>-3</sup> M HNO<sub>3</sub> / + 7.5x10<sup>-4</sup> M Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / pH 3-4 / 45<sup>0</sup> C.

**PS\_Cr 15 – TG :** 15 Sek. Tauchen in 5x10<sup>-4</sup> M Phytinsäure (pH 3) + 7.5x10<sup>-4</sup> M Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / 45<sup>0</sup> C .

**PS\_Cr 20 – TG + DTOA 30 :** 20 Sek. Phytinsäure – Tauchgang wie vor; anschließend 30 Sek. Tauchen in 10<sup>-3</sup> M Dithiooxamid / 10 % n-Propanol / 50<sup>0</sup> C.

Dieser Test deutet ebenso wie schon frühere Korrosionstests mit Industrielackierungen darauf hin, dass verschiedene Phosphonsäuren, die nach geeigneter Vorbehandlung der verzinkten Oberfläche (Entfettung / saures Dekapieren) aufgebracht werden, in der

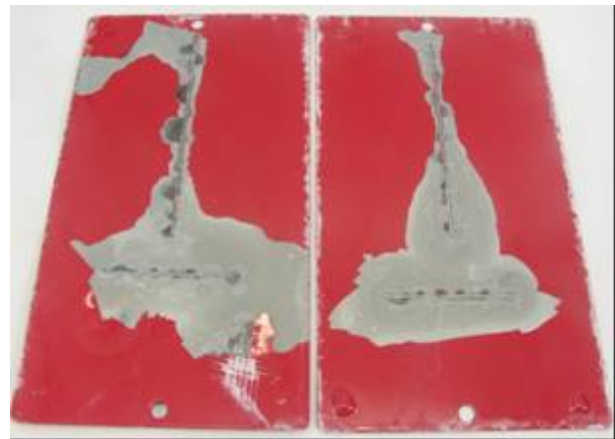
Lage sind, die Lackunterwanderung am Ritz signifikant zu inhibieren (im Vergleich zu verzinkten Blechen ohne Vorbeschichtung).

Im Vergleich zu hochwertig vorbehandelten bzw. vorbeschichteten Blechen (Bleche 18 – 20 in Tabelle 47 oben) liessen sich durch die Phosphonsäure – Vorbeschichtungen (auf verzinkter Oberfläche) jedoch keine Vorteile erzielen (Lackunterwanderung am Ritz). Es zeigt sich somit, dass eine einfache mild-alkalische Entfettung (pH 10-11 / ohne NaOH) als erste Vorbehandlung oft nicht genügt und deutlich schlechtere Resultate liefert als eine (hoch-) alkalische Beize (pH > 12 / mit NaOH) als erstem Behandlungsschritt. Die unterschiedliche Vorbehandlung der verzinkten Oberfläche scheint eine grössere Rolle zu spielen als der Effekt einer zusätzlichen SAM – Beschichtung (vgl. auch Abb. 13 + 14 unten).

Nachfolgende Abb. 13 zeigt einige Referenzbleche ohne SAM nach dem durchgeführten Salzsprühnebeltest (siehe oben) :



**01-02 Ohne SAM (mild-alkalisch entfettet mit VE-Spüle)**



**04-05 Mild-alkalisch entfettet + saures Dekapieren (SB10\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize)**



**4<sub>1</sub> Hochalkalische Beize / Reinigung**



**2<sub>1</sub> Hochalkalische Beize + saures Dekapieren (SB10\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize)**

**Abb 13 : Elektrolytisch verzinkte Testbleche mit unterschiedlichen Vorbehandlungen nach Pulverlackierung und durchgeführtem Salzsprühnebeltest.**

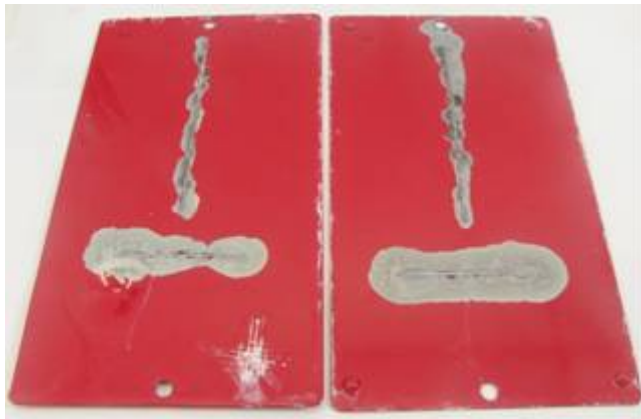
Abb. 14 zeigt entsprechende elektrolytisch verzinkte Stahlbleche mit unterschiedlichen Vorbeschichtungen (ZetaCoat / SurTec 609 oder Phosphonsäure – Vorbeschichtungen) nach dem durchgeführten Salzsprühnebeltest.



**3<sub>1</sub> Hochalkalische Beize + SurTec 609**



**1<sub>10</sub> Hochalkalische Beize + saures Dekapieren + SurTec 609**



**07-08 Mild-alkalisch entfettet + saures Dekapieren (SB10\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize) + PPSP\_60 - SAM**



**13-14 Mild-alkalisch entfettet + saures Dekapieren (SB10\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize) + PS\_Cr20 – Tauchgang + DTOA\_30 - TG**

**Abb 14 : Elektrolytisch verzinkte Testbleche mit unterschiedlichen Vorbeschichtungen und Pulverlackierung nach durchgeführtem Salzsprühnebeltest.**

Klimawechseltest (SurTec Deutschland GmbH) :

Zusätzlich zu diesem vierten Salzsprühtest wurde mit jeweils einem Testblech pro Beschichtungsvariante wurde noch ein entsprechender zyklischer Wechseltest nach VDA 621-415 durchgeführt mit folgenden Ergebnissen :

Tabelle 48 : Ergebnis zyklischer Wechseltest nach VDA 621-415 (6 Wochen)

Blech Nr.	Vorbehandlung	Zyklischer Wechseltest (6 Wochen) (SurTec Deutschland GmbH)	
		Max. Unterwanderung senkrecht [mm]	Max. Unterwanderung waagrecht [mm]
3	Referenz 1 : Gardobond OG / Elektrolytisch verzinkt / Entfettet (mild-alkalisch bei pH 10-11)	13	21.5
6	Mild-alkalisch entfettet + saures Dekapieren (SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize /Referenz 6)	12.5	20
S-4	Hochalkalische Reinigung [pH > 12] (SurTec GmbH ; Referenz 2)	11	12
S-2	Hochalkalische Reinigung (pH > 12) + saures Dekapieren (SurTec GmbH ; Referenz 3)	6.5 !	5 !
9	SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize + PPS 60 – SAM	10.5	12.5
15	Wie vor mit SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize ; PS_Cr 20 – TG + DTOA 30 - TG	5	10
18	Wie vor mit SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize ; DET_20 – TG	17	16
21	Wie vor mit SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize ; OTEPS 50 - TG	14	12
24	Wie vor mit SB10_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Beize ; PS_Cr 15 – TG	4	12

Auch diese Ergebnisse zeigen, dass verschiedene Phosphonsäure - Vorbeschichtungen (z.B. Bleche 15 und 24 oben) leichte Verbesserungen bei der Lackenthaftung im Vergleich zu Referenzblechen ohne Vorbeschichtung (nur entfettete E-Zinkbleche) erzielen können. Jedoch scheint der Einfluss der Vorbehandlung mit hochalkalischer Reinigung plus saurer Aktivierung (SB10\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize) grösser zu sein als der für die Phosphonsäure – Vorbeschichtungen (vgl. Blech S-2, das insgesamt am besten ab-

schnitt). Dies war auch schon zuvor beim entsprechenden Salzprühtest beobachtet worden.

Nachfolgende Abb. 15 + 16 zeigen ausgewählte galvanisch verzinkten Testbleche nach durchgeführtem Klimawechseltest (siehe oben) :



Blech 3 : Ohne Vorbehandlung  
(nur mild-alkalisch entfettet)



Blech S-4 : Hochalkalische Beize  
(pH >12)

**Abb. 15 : Elektrolytisch verzinkte Stahlbleche mit unterschiedlicher Vorbehandlung nach 6 Wochen Klimawechseltest (VDA 621-415)**





Blech S-2 : Hochalkalische Beize  
+ saures Dekapieren (SB10\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



Blech 15 : mild-alkalisch entfettet + saures Dekapieren (SB10\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Beize) + PS\_Cr20-TG + DTOA 30 - TG

**Abb. 16 : Elektrolytisch verzinkte Stahlbleche mit unterschiedlicher Vorbehandlung/  
Vorbeschichtung nach 6 Wochen Klimawechseltest (VDA 621-415)**

#### **7.4 Salzsprühtests mit galvanisch verzinkten Stahlblechen und ZetaCoat - Konversionsschicht**

Es erfolgten weitere Salzsprühtests mit Gardobond G – Blechen, welche mit der neu entwickelten ZetaCoat – Konversionsschicht (SurTec 609) versehen worden waren. Sie wurden ebenfalls einschliesslich der Pulverlackierung bei der Firma SurTec Deutschland GmbH durchgeführt.

Erster Salzsprühnebeltest mit ZetaCoat – beschichteten Testblechen

Tabelle 49 : Ergebnisse des ersten Salzsprühnebeltests auf elektrolytisch verzinkten Stahlblechen und ZetaCoat – Konversionsschicht mit Pulverlack

Blech Nr.	Vorbehandlung	Gitterschnitttest	Salzsprühnebeltest		
			Kontrolle nach_60_h	Kontrolle nach_184_h	Kontrolle nach_255_h
	Gardobond G (entfettet) + ZetaCoat				
Referenz	Ohne SAM	0	0,5 mm	2 mm	<b>6 mm</b>
Referenz	Ohne SAM	0	0,5 mm	2-3 mm	<b>6 mm</b>
17	OPEPS 40 + DET_Cr 20	0	< 0,5 mm	Blasen 1 mm	7 mm
18	OPEPS 40 + DET_Cr 20	0	0,5 mm	Blasen 1-2 mm	5 mm
19	PS_Mn 30 SAM + DMP 120	0	< 0,5 mm	Blasen 3 mm	15 mm
20	PS_Mn 30 SAM + DMP 120	0	0,5-1 mm	Blasen 2-3 mm	10 mm
21	DET_Cr 20 SAM	0	0,5 mm	Blasen 2-3 mm	6 mm
22	DET_Cr 20 SAM	0	2 Blasen 1-2 mm	Blasen 3-4 mm	6 mm

Legende :

Bleche 21+22 : 20 Sek. Tauchen in  $5 \times 10^{-4}$  M DETPMPS-Na<sub>7</sub> /  $+10^{-3}$  M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [pH 4] +  $7.5 \times 10^{-4}$  M Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / 45<sup>0</sup> C ; die anderen Bleche analog zuvor (vgl. oben).

Ergebnis :

Bei der ZetaCoat – Konversionsschicht konnten durch die Aufbringung von SAM – Beschichtungen keine Verbesserungen der Lackunterwanderung am Ritz erzielt werden.

Vor dem Aufbringen der ZetaCoat – Konversionsschicht war bei diesen Versuchen allerdings keine saure Aktivierung (z.B. Schwefelsäure-Peroxid-Beize) vorgenommen worden, was nach den obigen Testergebnissen mit galvanisch verzinkten Testblechen (vgl. Tabellen 47 und 48) weniger günstig ist.

Somit bleibt noch unklar, ob ZetaCoat – Konversionsschichten bei optimaler Vorbereitung der Zinkoberfläche (hochalkalische Beize plus saures Dekapieren) durch zusätzliche Phosphonsäure – Behandlungen (zur Nachpassivierung) weiter verbessert werden

können. Ein solcher Prozess hätte allerdings eine relativ hohe Anzahl von Sprüh- bzw. Tauchgängen zur Folge, was höhere Kosten verursachen würde.

## **7.5 Klimawechseltest und Salzsprühnebeltest mit galvanisch verzinkten Stahlblechen und KTL - Beschichtung**

Bei der Firma Leist Oberflächentechnik (Mitglied im projektbegleitenden Ausschuß) wurden mit galvanisch verzinkten Stahlblechen (10 cm x 10 cm mit Aufhängeloch) nach Aufbringen verschiedener SAM - Beschichtungen und nachfolgender KTL – Beschichtung verschiedene Korrosionstests durchgeführt, deren wichtigste Ergebnisse hier zusammenfassend dargestellt werden.

### **A) Klimawechseltest (je 1 Blech pro Vorbeschichtungsvariante) :**

- 1) 4h Salzsprühnebelprüfung (ISO 9227 NSS)
- 2) 4h Lagerung bei Normalklima (DIN 50014-2 einschl. Abkühlphase)
- 3) 16 h Feucht-Wärmelagerung (ISO 6270-2 – CH)
- 4) 5 Zyklen der Phasen 1 – 3
- 5) 48 h Normalklima (DIN 50014-23/50-2)
- 6) Testende nach 6 Wochen (30 Zyklen)

### **Wertung der Oberfläche :**

- Zinkkorrosion und Eisenkorrosion in % ausschliesslich Schnittkanten u. Ritzspur
- Blasenbildung gemäß ISO 4628-2

### **Wertung der Ritzspur :**

- 1) Eisenkorrosion in %
- 2) Grad der Enthftung d in mm gemäß ISO 4628-8 (Abschnitt 6.1 (2) für ungleichmässige Enthftung

## Ergebnisse Klimawechseltest

### Zinkkorrosion und Eisenkorrosion in der Fläche

Bei keinem der untersuchten Testbleche trat nach den 30 Zyklen (6 Wochen, siehe oben) im Klimawechseltest Zinkkorrosion oder Eisenkorrosion in der Fläche auf.

### Blasenbildung

Deutliche Blasenbildung auf der Fläche wurde nach 30 Zyklen beim Referenzblech ohne SAM sowie bei folgenden Vorbeschichtungen beobachtet :

- ⇒ PPS – SAM (2-fach Tauchgang / Styrol-Kopfgruppe / Struktur vgl. Abb. 1)
- ⇒ Tauchgang in  $10^{-3}$  M Dithiooxamid DTOA (10 Min. /  $50^{\circ}$  C / 10 % n-Propanol)

### Lackenthaftung am Ritz und an Schnittkanten

Im Vergleich zu den Referenzblechen ohne SAM zeigten die meisten der untersuchten Vorbeschichtungen keine stärkere Inhibierung der Enthftung an Ritz und Schnittkanten, wie in nachfolgender Aufzählung beschrieben :

- SAM – Beschichtungen auf der Basis von Oligothiophenethanphosphonsäuren OTEPS
- Vorbeschichtungen auf der Basis von Dimercaptopropanol DMP oder Dithiooxamid DTOA
- Nachbehandlungen mit DMP- oder DTOA – Tauchgängen nach vorhergehenden Vorbeschichtungen mit Dodecandiphosphonsäure (DDPS) oder Phytinsäure (PS).
- PPS – SAM (Styrol – Kopfgruppe)
- DETPMPS – Tauchgang unter Zusatz von Chrom (III) – nitrat.

Lediglich bei zwei Vorbeschichtungsvarianten auf der Basis einiger kommerzieller Di- oder Mehrfachphosphonsäuren (Etidronsäure ETS, DETPMPS [DEQUEST 2060]) konnten nach den 30 Zyklen Klimawechseltest signifikante Inhibierungen der Lackunterwanderung an Ritz und / oder Schnittkanten beobachtet werden, was in nachfol-

gender Tabelle 50 zusammengefasst ist. Eine Enthftung von 0 mm nach 15 Zyklen, welche derzeit eine Anforderung für den industriellen Standard ist, wurde jedoch auch mit diesen Phosphonsäure – Vorbehandlungen nicht erreicht (vgl. Tab. 50 unten). Neben der Standard – Referenz von galvanisch verzinkten Stahlblechen ohne Vorbeschichtung wurden als weitere Referenz auch noch analoge Bleche mit zusätzlicher industriell gebräuchlicher Phosphatierung (Triktionenphosphatierung) sowie entsprechende Bleche mit zusätzlicher kommerzieller Nachpassivierung (derzeit im industriellen Einsatz) getestet.

Tabelle 50 : Enthftung an Schnittkanten und neben der Ritzspur [mm]

<b>E – Zink Bleche mit folgenden Vorbeschichtungen</b>	<b>Referenzbleche ohne Vorbeschichtung (Zn + KTL)</b>	<b>Referenzbleche mit Industriephosphatierung (Zn + P + KTL)</b>	<b>Referenzbleche mit Phosphat. + Nachpassivierung (Zn + P + Pass + KTL)</b>	<b>Galv. Zn + ETS 50 - TG</b>	<b>Galv. Zn + DET 20 - TG</b>
Enthftung an Schnittkanten nach 15 Zyklen	<b>0.016</b>	<b>0.001</b>	<b>0.000</b>	<b>0.001</b>	<b>0.001</b>
Enthftung an Schnittkanten nach 30 Zyklen	<b>0.037</b> ( Blasen !)	<b>0.020</b>	<b>0.850</b>	<b>0.021</b>	<b>0.023</b>
Enthftung am Ritz nach 15 Zyklen	<b>0.42</b>	<b>0.85</b>	<b>0.00</b>	<b>0.60</b>	<b>0.60</b>
Enthftung am Ritz nach 30 Zyklen	<b>0.95</b> ( Blasen !)	<b>1.40</b>	<b>0.85</b>	<b>0.73</b>	<b>0.72</b>

**Legende :**

ETS 50 – Tauchgang : 50 Sek. Tauchen in  $5 \times 10^{-4}$  M Etidronsäure ; mit KOH auf pH 4.5 / 1 % Ethanol / 45<sup>0</sup> C.

DET 20 – Tauchgang : 20 Sek. Tauchen in  $3 \times 10^{-4}$  M DETPMPS- $\text{Na}_7$  / m.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf pH 4.5 / 1% Ethanol /  $45^\circ \text{C}$ .

Die ermittelten Werte nach 30 Zyklen zeigen, dass die zwei angeführten Vorbeschichtungen auf Basis von Etidronsäure oder DETPMPS (Strukturen vgl. Abb. 1) in den meisten Bereichen zu leichten Verbesserungen im Vergleich zu den angeführten Referenzblechen (Verzinkung ohne und mit Industriephosphatierung) führen. Im Vergleich zu entfetteten verzinkten Testblechen wurde durch die Phosphonsäure - Vorbeschichtungen ausserdem auch die unerwünschte Blasenbildung der KTL – Beschichtung vermieden.

#### **B) Salzsprühnebeltest nach ISO 9227 NSS (je 1 Blech pro Vorbeschichtung) :**

Weiter wurde mit anlagen Testblechen nach KTL – Beschichtung ein Salzsprühnebeltest nach ISO 9227 durchgeführt, bei dem nach verschiedenen Standzeiten (bis zu 1008 h) die Zinkkorrosion in der Ritzspur und an den Schnittkanten beurteilt wurde. Als Referenz dienten hier wieder verzinkte Stahlbleche ohne Vorbeschichtung (=> Zn + KTL), analoge Bleche mit zusätzlicher Industriephosphatierung [P] : (=> Zn + P + KTL) sowie Bleche mit zusätzlicher Industriephosphatierung und kommerzieller Nachpassivierung [Pass.] : (=> Zn + P + Pass. + KTL).

### **Wichtige Ergebnisse des Salzsprühnebeltests**

Bei diesem Test führten nur Vorbeschichtungen auf Basis von DETPMPS und Phytinsäure zu signifikanten Verbesserungen (im Vergleich zu den Referenzblechen). Die wichtigsten Ergebnisse mit diesen Vorbeschichtungen sind in nachfolgender Tabelle 51 zusammengefasst :

Tabelle 51 : Zinkkorrosion an Schnittkanten und Ritzspur bei Salzsprühnebeltest

<b>Elektrolyt. verzinkte Stahlbleche mit folgenden Vorbeschichtungen</b>	<b>Referenzbleche ohne Vorbeschichtung (Zn + KTL)</b>	<b>Referenzbleche mit Industriephosphatierung (Zn + P + KTL)</b>	<b>Referenzbleche mit Phosphat. + Nachpassivierung (Zn + P + Pass + KTL)</b>	<b>Galv. Zn + PS 20 - TG</b>	<b>Galv. Zn + DET 20 - TG</b>
Zinkkorrosion an Schnittkanten nach 144 h	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
Zinkkorrosion an Schnittkanten nach 240 h	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Zinkkorrosion an Schnittkanten nach 480 h	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Zinkkorrosion in Ritzspur nach 144 h	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2</b>
Zinkkorrosion in Ritzspur nach 240 h	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3</b>
Zinkkorrosion in Ritzspur nach 480 h	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>

Beurteilungswerte :

- ⇒ **0** bedeutet: keine erkennbare Zinkkorrosion
- ⇒ **1** bedeutet: Schleier (schwache Zinkkorrosion)
- ⇒ **2** bedeutet: Anzeichen (beginnender) Zinkkorrosion erkennbar
- ⇒ **3** bedeutet: über 5 % der Fläche zeigt deutliche Zinkkorrosion (Weissrost)

### Legende :

PS 20 – Tauchgang : 20 Sek. Tauchen in  $5 \times 10^{-4}$  M Phytinsäure ; mit KOH auf pH 4.5 / 1 % Ethanol /  $45^{\circ}$  C.

DET 20 – Tauchgang : 20 Sek. Tauchen in  $3 \times 10^{-4}$  M DETPMPs- $\text{Na}_7$  / m.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf pH 4.5 / 1% Ethanol /  $45^{\circ}$  C.

Nach 1008 h Normalklima-Salzsprühtest (NSS) zeigten alle Bleche starke Zinkkorrosion in Ritzspur und an Schnittkanten (Wert 3; entspricht  $> 5\%$  d. Fläche Weissrost), sodass hier keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Vorbeschichtungen mehr erkennbar sind.

Zusammengefasst lässt sich zu den Ergebnissen der Salzsprühnebeltests folgendes sagen :

Im Vergleich zur Referenz ohne Vorbeschichtung (Zn + KTL) führten die beiden angegebenen Vorbeschichtungen (PS 20 –TG und DET 20 – TG) zu einer signifikanten Reduzierung der Zinkkorrosion an den Schnittkanten und im Falle des DET 20 – Tauchganges auch noch zu einer leichten Reduzierung der Zinkkorrosion in der Ritzspur.

Im Vergleich zu Referenzblechen mit Industriephosphatierung (Zn + P + KTL oder Zn + P + Pass + KTL) führten die angeführten Phosphonsäure - Vorbeschichtungen ebenfalls zu einer Reduzierung der Zinkkorrosion an den Schnittkanten. Dies kann mit einer verbesserten Lackhaftung auf der verzinkten Oberfläche durch die Vorbehandlung mit Phosphonsäuren erklärt werden. In Bezug auf die Zinkkorrosion in der Ritzspur konnten hier keine klaren Verbesserungen beobachtet werden.

## **8 Zusammenfassung und Diskussion**

Im Verlauf der Projektarbeiten konnte gemäss den Zielsetzungen des Forschungsantrages gezeigt werden, dass verschiedene korrosionsschützende Vorbeschichtungen auf der Basis einiger Phosphonsäuren und zweier spezieller Thioverbindungen (DMP und DTOA) unter technisch vorteilhaften Bedingungen (kostengünstige Tauchverfah-



ren mit verdünnten wässrigen Lösungen, geringer Chemikalieneinsatz, umweltfreundlich und toxikologisch unbedenklich) auf verzinkten Stahloberflächen aufgebracht werden können. Dies gilt sowohl für galvanisch verzinkte wie auch für feuerverzinkte Oberflächen und ausserdem in einigen Fällen auch für die Nachpassivierung von bereits aufgetragenen Konversionsschichten (verzinkter Stahl).

### **8.1 Korrosionsschutz verzinkter Oberflächen ohne Lackierung**

Wie in der Einleitung bereits beschrieben, gibt es bereits verschiedene Arbeiten, die gezeigt haben, dass SAM – Beschichtungen mit Phosphonsäuren auf verzinkten Stahloberflächen korrosionsschützende Wirkungen erzielen können [6-8 und 12-16]. Dies gilt bei unlackierten Oberflächen sowohl für die Hemmung der anodischen Zinkauflösung als auch für die Inhibierung der Wanderung aggressiver Teilchen (z.B. Chloridionen) aus der Lösung zur Metalloberfläche.

In den hier durchgeführten Untersuchungen gelang es, verschiedene Vorbeschichtungen auf der Basis von Phosphonsäuren und zweier Thioverbindungen (DMP und DTOA) zu entwickeln und zu optimieren, welche die Weissrostbildung auf galvanisch verzinktem oder feuerverzinktem Stahl unter Korrosionsbedingungen deutlich inhibieren (vgl. auch [30-32]). Dies wurde in mehreren Serien von Dauertauchversuchen (Tauchen in 1% iger NaCl) sowohl für galvanisch verzinkte als auch für feuerverzinkte Stahlbleche gezeigt (siehe Kap. 5 und 6).

Im Falle von galvanisch verzinkten Oberflächen wurde dies zusätzlich noch in einigen Salzsprühnebeltests (1% NaCl / 35<sup>0</sup> C/ 2h bzw. 6h Standzeit) untersucht und gezeigt (vgl. Kap. 5.6).

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich auch, dass mit klassischen SAM - Beschichtungen, die bei der Behandlung mit wässrigen Lösungen von Mono- oder Diphosphonsäuren im Idealfall als Monolagen entstehen, nach bisherigen Erkenntnissen keine starke Inhibierung der Weissrostbildung erzielt werden kann. In den hier durchgeführten Tests gelang nur mit der Monophosphonsäure PPS (Styrol-Kopfgruppe) nach saurer Aktivierung der Oberfläche eine moderate Inhibierung der Weissrostbildung (vgl. Kap. 5 / Abb. 5/ Tabelle 6), und auch dies nur im Dauertauchversuch (1% NaCl). Schon beim etwas aggressiveren Salzsprühnebeltest (1% NaCl / 2h / 35<sup>0</sup> C) konnte

auch mit dieser SAM – Beschichtung keine deutliche Inhibierung der Weissrostbildung mehr beobachtet werden (vgl. Kap. 5.6).

Gute Erfolge konnten erst durch die Verwendung von Mehrfachphosphonsäuren wie DETPMPS oder Phytinsäure erreicht werden, besonders nach Optimierung durch den Zusatz von Metallsalzen (z.B. 0.1 – 2 mmol Mangan(II) - sulfat oder Chrom(III) – nitrat) sowie durch Kombinationen mit den beiden Thioverbindungen Dimercaptopropanol [DMP] oder Dithiooxamid [DTOA] (vgl. Kap. 5 und 6).

Bei Verwendung von Mehrfachphosphonsäuren unter Zusatz spezieller Metallsalze kann man die Ausbildung von Bi- oder Multilayern annehmen, welche aus Phosphonsäuremolekülen bestehen, welche über die Metallkationen durch noch vorhandene freie Phosphonsäure-Gruppen (welche nicht an die Metalloberfläche gebunden sind) miteinander vernetzt sind. Dies würde bei dickeren Multilayern schliesslich zu einem neuartigen Typus von hybridischen Konversionsschichten führen. Dies ist im Falle der hier besonders effektiven Phytinsäure bereits prinzipiell literaturbekannt; man spricht in diesem Falle von "phytic acid conversion coatings" [27, 28]. Es wurde auch bereits gezeigt, dass durch den Zusatz von Metallkationen wie Cer (III) – Salzen der korrosionsschützende Effekt solcher Konversionsschichten auf Phytinsäure – Basis wesentlich verbessert werden kann [27].

Auf galvanisch verzinkten Oberflächen führte schon ein einfacher Tauchgang in DMP-Lösung (ohne Nachspüle) zu einer deutlichen Abnahme der Weissrostbildung in Dauertauchversuchen (vgl. Tabelle 8).

Meist wurden die Thioverbindungen jedoch zur Nachbehandlung von bereits aufgetragenen Phosphonsäure – Vorbeschichtungen verwendet. In einem Fall wurde DTOA auch als Zusatz zur verwendeten Phosphonsäurelösung eingesetzt, was zu einer sehr guten Inhibierung der Weissrostbildung im Salzsprühnebeltest geführt hat (vgl. Tabelle 26 und Abb. 12).

Einzelne dieser Vorbeschichtungen (Kombinationen von Phosphonsäuren mit DTOA oder DMP) waren sogar in der Lage, eine deutliche Inhibierung der Weissrostbildung auf Feuerzink zu erzielen (Dauertauchversuche), was mit Vorbeschichtungen auf Basis von Phosphonsäuren oder Thioverbindungen allein nicht gelang (vgl. Kap 5.4).

In vielen Fällen erwies es sich als notwendig oder zumindest günstig, die verzinkten Oberflächen (nach alkalischer Entfettung) mit einer sauren Aktivierung vorzubereiten,

wobei sich hier Gemische aus verdünnter Schwefelsäure (1 - 10 mmol / L) und Wasserstoffperoxid (0.5 %) bislang am besten bewährt haben. In einigen Fällen konnte auf galvanisch verzinkten Testblechen bei einer Vorbeschichtung mit stärker sauren DETPMPS – oder Phytinsäurelösungen (z.B.  $10^{-3}$  M Phytinsäure / pH 2-3 ; am besten unter Zusatz von Wasserstoffperoxid) auf eine Vorbeize mit Mineralsäuren verzichtet werden. Diese komplexierenden Mehrfachphosphonsäuren sind unter moderat sauren Bedingungen (pH 2 – 4) vermutlich bereits in der Lage, dünnere oxidischen Deckschichten auf der Zinkoberfläche weitgehend zu entfernen. Dabei werden die Zinkionen von den Mehrfachphosphonsäuren unter Bildung wasserlöslicher Chelat-Komplexe in Lösung gebracht.

Mit einer Reihe von so optimierten Vorbeschichtungen auf Basis von DETPMPS oder Phytinsäure, meist unter Zusatz von  $MnSO_4$  oder  $Cr(NO_3)_3$  und in Kombination mit Dithiooxamid (DTOA), gelang es so auch, eine starke Inhibierung der Korrosion auf galvanisch verzinkten Blechen zu erzielen, sodass selbst nach 2h oder 6h Standzeit in der Salzsprühnebelkammer ( $35^{\circ}C$  / 1% NaCl) fast kein sichtbarer Weissrost entstanden war (vgl. Kap. 5.6). Ob diese hocheffektiven Beschichtungen (vermutlich durch Metallkationen verbrückte Multilayer) auch in der Lage sind, die Lackunterwanderung (z.B. an Ritz und Schnittkanten) deutlich zu inhibieren, konnte aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieses Projektes nicht mehr untersucht werden.

## **8.2 Korrosionsschutz galvanisch verzinkter Oberflächen mit Industrielackierung**

In mehreren Standard-Korrosionstests (Salzsprühtests / Klimawechseltests) der Industrie an pulverlackierten oder KTL – beschichteten Proben konnten Vorbeschichtungen auf Basis der Mehrfachphosphonsäuren DETPMPS oder Phytinsäure auf galvanisch verzinkten Blechen moderate Inhibierungen der Lackunterwanderung an Ritz und Schnittkanten erzielen (vgl. Kap. 7).

Bei einigen am Ende des Projektes durchgeführten Salzsprüh- und Klimawechseltests mit galvanisch verzinkten Testblechen und Pulverlackierung wurde deutlich, dass für gute Erfolge bei der Inhibierung der Lackunterwanderung eine optimale Oberflächenvorbehandlung, bestehend aus einer hochalkalischen Beize (pH > 12) und einer nachfolgenden sauren Aktivierung (z.B. durch Tauchen in Gemisch aus verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid) essentiell ist (vgl. Kap. 7.3 / Tabellen 47 und 48

sowie Abb. 13-16). Diese Vorbehandlung allein erzielte bereits eine starke Inhibierung der Lackunterwanderung an Ritz und Schnittkanten. Sie war dabei sogar verschiedenen Phosphonsäure - Vorbeschichtungen überlegen, bei denen die verzinkten Testbleche nur mit einer mild – alkalischen Entfettung und nachfolgendem saurem Aktivieren vorbehandelt worden waren.

Aus zeitlichen Gründen war es am Ende dieses Projektes nicht mehr möglich, weitere geeignete Standard-Korrosionstests mit galvanisch verzinkten Testblechen und Industrielackierung durchzuführen, bei denen die Vorbehandlung in einer hochalkalischen Beize mit nachfolgendem sauren Aktivieren und einer weiteren Phosphonsäure – Behandlung bestand.

So liess sich die Frage nicht mehr abschliessend klären, welche maximale Performance bei der Inhibierung der Lackunterwanderung mit Hilfe geeigneter Phosphonsäure – Vorbeschichtungen (nach optimaler Vorbehandlung der Oberfläche) möglich ist.

Allerdings ist eine solche Kaskade mit einer ganzen Reihe verschiedener Vorbehandlungsschritte (jeweils mit VE-Wasser - Nachspüle) technisch mit einigem Aufwand verbunden, sodass es fraglich ist, ob ein solches Verfahren für die Industrie wirklich attraktiv werden kann. Ein ähnliches Verfahren für Feuerzink auf Basis der Dodecandiphosphonsäure [DDPS] wurde bereits früher entwickelt [6, 7, 30], kam aber bis heute für den Bereich von verzinktem Stahl nie zum technischen Einsatz, vermutlich auch aufgrund der hohen Anzahl an Vorbehandlungsschritten.

## **9 Ausblick, wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen**

Die Anwendung (nach weiterer Optimierung) der bereits erfolgreich untersuchten Phosphonsäure – Vorbeschichtungen (sowie auch Kombinationen mit DTOA) zur Inhibierung der Weissrostbildung auf galvanisch verzinktem oder feuerverzinktem Stahl (temporärer Korrosionsschutz) könnte in verschiedenen Industriebereichen von Nutzen sein. Sie könnte z.B. die Weissrostbildung bei der Zwischenlagerung von Teilen nach den Verzinkungen bis zur Weiterverarbeitung / Lackierung wirksam inhibiert werden unter Vermeidung der daraus entstehenden Probleme.

Für den Einsatz als Primer vor dem Aufbringen weiterer Beschichtungen wie Lackierungen haben insbesondere Vorbeschichtungen mit den bereits kostengünstig technisch verfügbaren Mehrfachphosphonsäuren DETPMPs und Phytinsäure (Molekülstrukturen vgl. Abb. 1) das Potential, sich zu einer Alternative zu den heute gängigen Konversionsschichten (z.B. Phosphatierungen, nanokeramische Konversionsschichten, Oxysilan – Verfahren) entwickeln zu können (vgl. Kap. 5 – 7).

Dazu bedarf es noch weiterer Optimierungen, sowohl im Bereich der Vorbehandlungen als auch in der Verbesserung der Phosphonsäure - Vorbeschichtungen selbst. Im Bereich der Vorbehandlungen weisen die zuletzt durchgeführten Standard-Korrosionstests mit Pulverlackierung darauf hin, dass eine hochalkalische Beize, gefolgt von einer sauren Aktivierung der verzinkten Oberflächen am besten geeignet ist, um eine hohe Performance für die Inhibierung der Lackunterwanderung zu erreichen (vgl. Kap. 7.3 / Tabellen 47 + 48). Dabei kann möglicherweise auf den Schritt einer sauren Aktivierung mit Hilfe von Mineralsäuren verzichtet werden, wenn ausreichend stark saure Lösungen (pH 2-4) dieser komplexierenden Mehrfachphosphonsäuren mit einem Zusatz geeigneter Oxidationsmittel (z.B. kleinen Mengen Wasserstoffperoxid, vgl. Kap. 5 - 7) verwendet werden. Bezüglich der Beschichtungen mit Mehrfachphosphonsäuren wäre weiter zu untersuchen, ob mit dem Zusatz geringer Mengen spezieller geeigneter Metallsalze (z.B. Mangan(II)-, Chrom(III)- oder Cer(III)- Salze) weitere Verbesserungen im Bereich der Inhibierung der Lackunterwanderung möglich sind. Für die Inhibierung der Weissrostbildung ohne Lack wurde dies in der vorliegenden Arbeit bereits gezeigt (vgl. Kap. 5 und 6). Bei der hier angenommenen Ausbildung von Multilayern (mit Verbrückung durch die Metall-kationen wie Mangan (II), Chrom (III), Cer (III) etc. ; siehe oben) bedarf es noch eingehender Grundlagenuntersuchungen zur Charakterisierung der entstehenden Schichten durch elektrochemische Messungen (z.B. EIS), spektroskopische Methoden (z.B. Reflexions – IR Messungen) oder durch moderne hochauflösende Methoden (z.B. REM/ EDX oder AFM).

Das Gleiche gilt für Nachbehandlungen mit Dithiooxamid (DTOA) – Lösungen oder für den Zusatz von DTOA zu den verwendeten Phosphonsäurelösungen (vgl. Kap. 5 und 6). Ein besseres Verständnis der Zusammensetzung und des Aufbaues dieser Schichten sollte weitere gezielte Verbesserungen und Weiterentwicklungen ermöglichen.

Bei einem Erfolg solcher hybridischen Multilayer als neuem Typus von Schutzschichten (bzw. Konversionsschichten) für verzinkte Oberflächen könnte es auch nahe liegen, ähnlich aufgebaute Multilayer-Schichten zum Korrosionsschutz anderer Gebrauchsmetalle wie z.B. Magnesium- und Aluminiumlegierungen oder Eisen und Stahl zu entwickeln. Am Ende könnte vielleicht sogar eine vielseitig anwendbare Multimetall – Vorbehandlung stehen, wie sie heute zunehmend für einzelne industrielle Anwendungsbereiche gewünscht wird (z.B. im Automobilbau).

Im Falle von Magnesium wurde bereits eine einfache Phytinsäure – Konversionsschicht in der Literatur beschrieben [28]. Hier erfolgte allerdings noch kein Zusatz weiterer Metallkationen (z.B. Mangan (II)- oder Cer (III) – Salze) zur Phytinsäurelösung, so dass nur die an der Metalloberfläche in Lösung gehenden Magnesium – Ionen (Säureeinwirkung auf das Metall) zur Verbrückung der Phytinsäure – Moleküle verwendet werden, was vermutlich aber noch nicht zu einer optimalen Performance führt.

## **10 Veröffentlichungen**

In einer Internetpräsentation auf der DECHEMA – Homepage (Karl-Winnacker Institut) <http://kwi.dechema.de> ist das Projekt in einer Übersicht mit Zielsetzungen und einer Zusammenfassung der Ergebnisse veröffentlicht, derzeit unter folgendem Link bei der Arbeitsgruppe Elektrochemie :

<http://kwi.dechema.de/kwi/Chemische+Technik/Elektrochemie/Projekte/SAM+auf+Zink.html>

### **Weitere Veröffentlichungen :**

U. Harm, K.-M. Mangold, W. Fürbeth, Jahrbuch Oberflächentechnik 2010 (Leuze Verlag), Band 66, 149.

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] Abschlussbericht zum AiF – Vorhaben 14391 N (2007) :  
Neuartiger Korrosionsschutz durch Self-assembled Monolayers aus  
derivatisierten leitfähigen Polymeren ; veröffentlicht durch TIB Hannover
- [2] Abschlussbericht zum AiF – Vorhaben 13474 N (2005) :  
Neuartiger Korrosionsschutz durch Self-assembled Monolayers aus  
derivatisierten leitfähigen Polymeren ; veröffentlicht durch TIB Hannover  
Für beide Abschlussberichte besteht auch die Möglichkeit zum Download auf  
der DECHEMA-Homepage (Karl-Winnacker-Institut ; Chemische Technik / Abt.  
Elektrochemie / Projekte / Projektarchiv) :  
[http://kwi.dechema.de/kwi/Chemische+Technik/Elektrochemie/Projekte/  
Projektarchiv/Monolagen.html](http://kwi.dechema.de/kwi/Chemische+Technik/Elektrochemie/Projekte/Projektarchiv/Monolagen.html)
- [3] U. Harm, R. Bürgler, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner,  
Macromol. Symp. , **187** (2002) 65.
- [4] U. Harm, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, H.Q. Nguyen, M. Schütze,  
GDCh-Monographie, Bd. 29, ISBN 3-936028-23-0 (2004) 145.
- [5] U. Harm, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner,  
Galvanotechnik ( Leuze Verlag ) **3** (2006) 676.
- [6] Abschlussbericht BMBF – Verbundprojekt Nr. 03N8005 (1998) :  
Entwicklung molekularer Haftvermittler für reaktive Gebrauchsmetalle ;  
veröffentlicht bei UB/TIB Hannover.
- [7] Patent WO 98/29580 ; Int. Anmeldedatum : 18.12.1997 ;  
Anmelder : Metallgesellschaft Aktiengesellschaft ( Frankfurt am Main ).
- [8] E. Kalman, Electrochimica Acta **46** (2001) 3607.
- [9] Y. Yamamoto, H. Nishihara, K. Aramaki,  
J. Electrochem. Soc., **140** No. 2 (1993) 436.

- [10] R. Feser, EUROCORR 1999 : A New Environmental Friendly Corrosion Protection System for Magnesium.
- [11] I. Felhosi, E. Kalman, Science Direct (2004) :  
Corrosion protection of iron by diphosphonic acid layers.
- [12] R. Feser, M. Bütfehr, Entwicklung eines Verfahrens gegen Weissrostbildung auf Zink mit Hilfe selbstorganisierender Moleküle ( temporärer Blankkorrosionsschutz / AiF – Vorhaben 12604 N/1 ; Laufzeit : 01.09.2000 – 30.11.2002 ) .  
vgl. auch Tagungsband „Kuratorium Korrosionsforschung, Gemeinsame Forschung im Korrosionsschutz – Problemlösungen für den metallischen Leichtbau“, Frankfurt; 28.01.2003.
- [13] R. Feser, M. Bütfehr, Corrosion Protection of Zinc by Self Assembling Molecules, Proceedings Eurocorr 2003, Budapest , 29.09. – 02.10.2003 .
- [14] A. Pilbath, I. Felhösi, G. Tolnai, E. Kalman,  
Journal of Solid State Electrochemistry, **10** (2006) 721.
- [15] A. Pilbath, I. Bertoti, I. Sajo, L. Nyikos, E. Kalman  
Applied Surface Science **255** (2008) 1841-1849
- [16] A. Pilbath, L. Nyikos, I. Bertoti, E. Kalman  
Corrosion Science **50** (2008) 3314-3321.
- [17] D. Pfaff ( Afotek GmbH ), SAM bewährt sich in der Praxis,  
JOT, **1** (2003) 22.
- [18] L. Sebralla, Galvanotechnik **98** (2007) 1615.
- [19] W. Wichelhaus, L. Bütfering, Galvanotechnik **11** (2005) 2712  
Eugen Leuze Verlag.
- [20] Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, Electrochemical and Solid State Letters, **9** (3)  
(2006) B15 - B18.



- [21] H.-J. P. Adler, E. Jaehne, A. Henke, L. Yan, A. Pich  
Macromol. Symp. , **187** (2002) 53.
- [22] E. Jaehne, D. Ferse, H.-J. P: Adler, R. K.. I. K. Varma, M. Wolter. N.  
Hebestreit, W. Plieth, Macromol. Symp., **164** (2001) 133.
- [23] U. Rammelt, N. Hebestreit, A. Fikus, W. Plieth,  
Electrochim. Acta **46** (2001) 2363.
- [24] U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth,  
Electrochim. Acta **48** (2003) 1257.
- [25] R. J. Willicut, R. L. McCarley, J. Am. Chem. Soc., **116** (1994) 10823.
- [26] R. J. Willicut, R.L. McCarley, Adv. Mater., **7** (1995) 759.
- [27] G. M. Liu, L. Yang, F. Yu, J.H. Tian, S.W. Duo, N. Du,  
Key Engineering Materials **373-374** (2008) 228.
- [28] X. Cui, Q. Li, Y. Li, F. Wang, G. Jin, M. Ding,  
Applied Surface Science **255** (2008) 2098.
- [29] M. Stratmann, M. Rohwerder, Galvanotechnik **7** (2005) 1646.  
Eugen Leuze Verlag.
- [30] Peter Mottner, Ralf Feser, Jörg Freitag, Zinkguss - Arbeitshefte des Bayerischen  
Landesamtes für Denkmalpflege, (2003) 150.
- [31] P. Lang, C. Nogues, Surface Science **602** (2008) 2137. (Thiole auf Zn)
- [32] F. Berger, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Electrochimica Acta, **54** (2009) 6464.
- [33] Y. Matsushima, K. Yashiro, H. Kaneko, M. Suzuki,  
US-Patent 4110129 (Anmeldedatum : 03.02.1977).
- [34] W. S. Carey, D. W. Reichgott, US-Patent 4917737 (Anmeldedatum: 13.03.1989)

[35] Y, Yamamoto, H. Nishihara, K. Aramaki, J. Electrochem. Soc., **140** No. 2, (1993) 436.

### **Danksagung**

Das Forschungsprojekt (IGF-Vorhaben 15507 N) wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) gefördert.

Franfurt am Main, den 09.09.2010

Projektbearbeiter : Dr. Ulrich Harm