

Eco-friendly corrosion protection

Protezione dalla corrosione in modo eco-compatibile

B. Bernhard Münzing - The Sixth Element (Changzhou) Materials Technology Co, Ltd
Bruno Tosi, Sarco Chemicals S.r.l.

The Sixth Element (Changzhou) Materials Technology is a leading manufacturer of graphene and graphene products with a current production size of 400 t/a and an available capacity of 1000 t/a as of April 2020. The graphene types and graphene oxide from The Sixth Element are REACH registered.

The Sixth Element holds an ISO 9001-2015 and an ISO 14001-2015 certification. The Sixth Element started to work on industrial eco-friendly corrosion protection coatings using graphene early 2012. In Italy the products of The Sixth Element are distributed by Sarco Chemicals.

GRAPHENE: AN INTRODUCTION

Graphite is known for its layered structures and scientists have theorized on the structures since decades. Beginning of 2000-ties American scientists invented a process to establish nano-scaled graphene platelets. 2004

Novoselov and Geim published a

paper describing and characterizing graphene in detail, using a scotch tape to exfoliate single layers from graphite. Today, these single layers are called graphene. Novoselov and Geim were fascinated by the electrical and thermal properties of this product, while others later determined the very high mechanical properties. For their research and discovery, Novoselov and Geim received the Nobel prize in 2010.

Any product consisting of more than one layer is called few layers graphene. According to ISO standard, all materials having more than 10 layers are part of nano-graphite. Properties, mainly electrical and mechanical properties going from few layers graphene to nano graphite are changing very gradually.

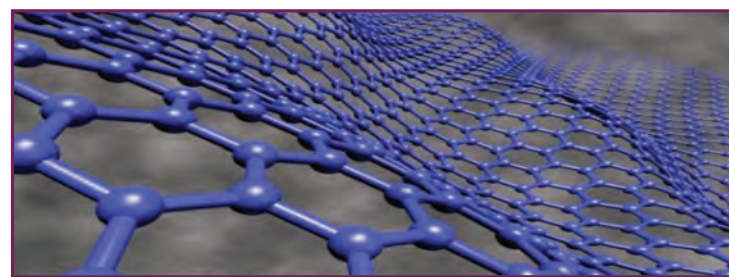


Fig. 1 Schematic drawing of the structure of graphene
Disegno schematico della struttura del grafene

La "The Sixth Element (Changzhou) Materials Technology" è un leader nella produzione di grafene e prodotti annessi, con una produzione attuale di 400 t/a e una capacità disponibile di 1000 t/a da aprile 2020. Sia i differenti tipi di grafene sia l'ossido di grafene prodotti dalla The Sixth Element sono registrati al REACH. La The Sixth Element è certificata ISO 9001-2015 e ISO 14001-2015. La The Sixth Element ha iniziato a lavorare su rivestimenti protettivi ecologici per la corrosione industriale utilizzando grafene sin dall'inizio del 2012. In Italia i prodotti della The Sixth Element sono distribuiti da Sarco Chemicals S.r.l.

GRAFENE: UN'INTRODUZIONE

La grafite è nota per le sue strutture a strati e molti scienziati hanno condotto ricerche su tali strutture da decenni. All'inizio del 2000, alcuni scienziati americani hanno inventato un processo volto a isolare lamine di grafene su scala nanometrica.

Nel 2004 Novoselov e Geim pubblicano un articolo che descrive e caratterizza in dettaglio il grafene, usando un nastro adesivo per esfoliare i singoli strati dalla grafite. Oggi, questi singoli strati sono chiamati grafene. Novoselov e Geim erano affascinati dalle proprietà elettriche e termiche di questo prodotto, mentre

altri ricercatori, in seguito, ne determinarono le proprietà meccaniche molto elevate. Per la loro ricerca e scoperta, Novoselov e Geim hanno ricevuto il premio Nobel nel 2010. Qualsiasi prodotto costituito da più di uno strato di grafene, è chiamato grafene a pochi strati. Secondo lo standard ISO, tutti i materiali con più di 10 strati sono detti nano-grafite. Le proprietà, principalmente le proprietà elettriche e meccaniche, che vanno dal grafene a pochi strati sino alla nano grafite, cambiano molto gradualmente.

Today two main routes exist to produce graphene and graphene products. One route uses chemical vapour deposition on different substrates starting from carbon rich atmosphere to get very large single layer products. First industrial products based on this production technique are sensors just being available as prototypes or in small series.

The other route starts from graphite and liquid exfoliation techniques are used. The most popular is a modified Hummers method, starting with oxidation of the all layers of graphite, separating them and eventually reduce the graphene oxide in inert atmosphere to get different graphene products. The modified Hummers method is either done in solvents or water.

Some use also electrical induced exfoliation techniques with water as the suspension media and some use special mechanical grinding technologies. These methods lead to few layers' graphene and partly nano-graphite and are well suited for very large production volumes at reasonable costs. Additionally, combinations of chemical vapour deposition and reduction methods exists, depending on

Oggi esistono due principali modi per produrre grafene ed affini. Un metodo utilizza la deposizione di vapore chimico su substrati diversi partendo da un'atmosfera ricca di carbonio per ottenere prodotti monostrato di grandi dimensioni. I primi prodotti industriali basati su questa tecnica di produzione sono stati dei prototipi o delle piccole serie di sensori.

L'altro metodo, parte dalla grafite e vengono utilizzate tecniche di esfoliazione liquida. Il più popolare è un metodo Hummers modificato, che inizia con l'ossidazione di tutti gli strati di grafite, separandoli e infine riducendo l'ossido di grafene in atmosfera inerte per ottenere diverse tipologie di grafene. Il metodo Hummers modificato viene eseguito sia in solventi sia in acqua. Alcuni usano anche tecniche di esfoliazione indotta elettricamente con acqua come mezzo di sospensione e altri usano speciali tecnologie di macinazione meccanica. Questi metodi forniscono grafene a pochi strati e in parte nano-grafite e sono adatti per volumi di produzione molto grandi a costi ragionevoli.

Inoltre, esistono combinazioni tra metodo di deposizione dei vapori chimici e riduzione, a seconda del precursore del carbonio utilizzato.

the carbon precursor used.

USAGE OF GRAPHENE

Based on the extra-ordinary properties of graphene, a lot of different industries are looking into graphene. The rubber industry has demonstrated that abrasion can be reduced, while maintaining other properties. Some thermoplastic demonstrators show, that e.g. mechanical properties can be enhanced by more than 40 %. In foam products flame retardancy is increased while insulation properties are going up.

With its high thermal conductivity graphene-based products are used for reducing the temperature of smart phones significantly when working with full power. Of course, in batteries graphene plays as an additive an important role.

Last not least, in coatings graphene enhances thermal and electrical conductivity, raises the barrier properties and enhances impact strength. In most cases only a small amount of graphene is needed to achieve the desired properties.

GRAPHENE AND CORROSION PROTECTION

For as long as steel structures have existed, the people who maintain them have had to worry about corrosion. According to the World Corrosion Organization, corrosion causes \$2.5tr in damage to steel structures every year – approximately 3-4% of the annual GDP of industrialized countries.

To reduce this damage and its associated costs, several options exists, like galvanisation with zinc, chromium, and other metals. Some of these metals are under heavy pressure due to their REACH classification.

For highly corrosive environments, defined in ISO 12944-2018 as CX environment, still the most used corrosion protection primer is based on zinc rich epoxy formulations, in some cases modified with either with highly sophisticated binder systems and/or further corrosion protection pigments. For lower corrosive environments, passive corrosion protection pigments like phosphates are in most cases sufficient.

Zinc is classified as highly fish toxic and will be released as zinc oxide, also highly fish toxic, in the final phase of the life cycle of a corrosion protection coating during a corrosive attack, which will lead to an environmental



Fig. 2 The primer described in the paper had been used in large scale in this application

Il primer descritto nell'articolo è stato utilizzato su larga scala in questa applicazione

USO DEL GRAFENE

Grazie alle proprietà straordinarie del grafene, un cospicuo numero di industrie stanno prendendo in considerazione questo prodotto. L'industria della gomma ha dimostrato che l'abrasione può essere ridotta, pur mantenendo altre proprietà. Alcune applicazioni nei termoplastici mostrano che ad esempio, le proprietà meccaniche possono essere migliorate di oltre il 40%. Nei prodotti schiumati, la resistenza alla fiamma aumenta così come le proprietà di isolamento. Con la sua elevata conduttività termica, i prodotti a base di grafene vengono utilizzati per ridurre significativamente la temperatura degli smartphone quando la batteria lavora a piena potenza. Naturalmente, anche nelle batterie, il grafene svolge un ruolo importante come additivo. Infine ma non meno importante, nel coating

il grafene migliora la conduttività termica ed elettrica, aumenta le proprietà di barriera e migliora la resistenza all'impatto. Nella maggior parte dei casi è necessaria solo una piccola quantità di grafene per ottenere le proprietà desiderate.

GRAFENE E LE PROPRIETÀ ANTICORROSIONE

Da quando esistono le strutture in acciaio, le persone addette al loro mantenimento devono preoccuparsi della corrosione. Secondo l'Organizzazione Mondiale della Corrosione, ogni anno la corrosione provoca danni alle strutture in acciaio per 2,5 miliardi di dollari, circa il 3-4% del PIL annuo dei paesi industrializzati. Per ridurre questo danno e i relativi costi, esistono diverse opzioni, come i processi galvanici a base di zinco, cromo e altri metalli. Alcuni di questi metalli sono entrati nell'occhio del ciclone a causa della loro classificazione REACH. Per ambienti altamente corrosivi, definiti nella norma ISO 12944-2018 come ambiente CX, il primer di protezione anti-corrosione più utilizzato si basa su formulazioni epossidiche ricche di zinco, in alcuni casi modificate o con leganti altamente sofisticati e/o ulteriori pigmenti anticorrosivi. Per ambienti corrosivi di natura inferiore, nella maggior parte dei casi sono sufficienti pigmenti passivi anticorrosivi come i fosfati.

Lo zinco è classificato come altamente tossico per i pesci e viene rilasciato sotto forma di ossido, anch'esso altamente tossico per i pesci, nella fase finale del ciclo di vita di un rivestimento anticorrosivo durante un attacco corrosivo, che porterà a una contaminazione ambientale in prossimità della costruzione in acciaio. Nel 2012 il governo Cinese ha emesso un mandato per ridurre lo zinco nei primer di protezione anticorrosivi, al fine

contamination in the vicinity of the steel construction.

In 2012 the Chinese government issued a mandate for reducing zinc in corrosion protection primers, in order to achieve a higher level of environmental protection when such systems are used.

At the same time, Kirkland (Kirkland, N.T., Schiller, T., Medhekar.N.; Birbilis, N (2012). „Exploring graphene as a corrosion protection”. Corrosion Science 56 (March 2012), 1 – 4) showed that graphene could be a candidate as corrosion protection agent.

This motivated The Sixth Element to take up the challenge from the Chinese government to develop a zinc reduced corrosion protection primer combining zinc powders with graphene for superior performance. Using a special developed



Fig. 3 Graphene used in a 2K water-based epoxy system having 48% of dry substance of zinc (D50: 13 μm) and 1 % dry substance of Graphene

Il grafene utilizzato in un sistema epossidico a base acquosa bicomponente con il 48% di sostanza secca di zinco (D50: 13 μm) e l'1% di sostanza secca di grafene

di raggiungere un livello più elevato di protezione ambientale quando vengono utilizzati tali sistemi.

Allo stesso tempo, Kirkland (Kirkland, NT, Schiller, T., Medhekar.N.; Birbilis, N (2012). "Esplorare il grafene come protezione dalla corrosione". Corrosion Science 56 (Marzo 2012), 1 - 4) ha mostrato che il grafene potrebbe essere un ottimo candidato come agente di protezione anticorrosivo. Ciò ha motivato The Sixth Element a raccogliere la sfida del governo cinese ed a sviluppare un primer di protezione contro la corrosione a ridotto contenuto di zinco, che combina polveri di zinco con grafene per ottenere prestazioni

superiori. Utilizzando uno speciale tipo di grafene e particelle di polvere di zinco di grandi dimensioni (D50 sopra 10 μm), la The Sixth Element è stata in grado di dimostrare che una

graphene type and very large zinc powder particles (D50 above 10 μm), The Sixth Element was able to show that a combination of 25 weight % zinc powder and 1 weight % of this graphene type, all based on dry film, leads in a 2k-epoxy primer to superior corrosion protection performance. 3000 hours could be achieved in standard salt spray testing conditions (50 \pm 5 g of sodium chloride per litre of water at 35°C + 2°C). This discovery is today protected by a patent granted in China and US.

The success of this performance can be explained by the following factors:

- Graphene has a large lateral size (in xy-direction some μm each) with very low thickness in nano-meter scale (< 3 nm). This type of particle leads to a high pigment volume concentration using the density of 2,200 kg/m³. For the calculation the volume of each particle needs to be calculated based on the dimensions. Traditional formulas are not suitable. The consequence of this high pigment volume concentration is that even with one weight % a very high number of particles is present, significantly increasing the barrier properties of the coating system.
- Due to its electrical conductivity graphene is also supporting zinc in its cathodic protection behaviour by building a denser electrical network. This helps also to bleed off the corrosion current more quickly.

In a further work, The Sixth Element switched to much smaller zinc particles (D50 between 3 μm and 7 μm). In such a case it was sufficient to combine 0.6 – 0.8 weight-% of graphene with 25 weight-% to 28 weight % of zinc powder (all based on dry film) to get again excellent results in corrosion protection.

The system developed by The Sixth Element was evaluated intensively by Chinese test organisations prior being used in marine environment. In 2016, an off-shore wind farm tower was primed with the system developed by The Sixth Element.

In Europe, one coating company has already put a primer on the market, containing a low amount of zinc combined with graphene from The Sixth Element. Other coating companies are evaluating the usage of graphene.

Some other companies have shown that the addition of another graphene product will lead also in none zinc powder-based product to significant enhanced corrosion properties of coatings. This effect is mainly based on the barrier properties of graphene products.

Research is continuing to further elaborate the full potential of graphene as corrosion protection agent in high demanding environments.

combinazione di 25% in peso di polvere di zinco e 1% in peso di questo tipo di grafene, tutto basato su film secco, porta il primer epossidico 2k a prestazioni anticorrosive con performance superiori. Potrebbero essere raggiunte in condizioni standard di prova con nebbia salina (50 \pm 5 g di cloruro di sodio per litro d'acqua a 35 ° C + 2 ° C) più di 3000 ore di esposizione. Questa scoperta è oggi protetta da un brevetto concesso in Cina e negli Stati Uniti.

Questo incredibile risultato può essere spiegato dai seguenti fattori:

- *Il grafene ha una grande dimensione laterale (in direzione xy di alcuni μm ciascuno) con uno spessore molto basso nella scala dei nanometri (<3 nm). Questo tipo di particelle porta ad un'alta concentrazione del volume di pigmento considerando la densità del grafene di 2.200 kg / m³. Per il calcolo, il volume di ciascuna particella deve essere calcolato in base alle dimensioni. Le formule tradizionali non sono adatte. La conseguenza di questa elevata concentrazione di volume di pigmento è che anche con una percentuale in peso minima, è presente un numero molto elevato di particelle, aumentando significativamente le proprietà barriera del sistema di rivestimento.*

- *Grazie alla sua conduttività elettrica, il grafene supporta anche lo zinco nel suo comportamento di protezione catodica costruendo una rete elettrica più densa. Questo aiuta anche a scaricare la corrente di corrosione più rapidamente.*

In un ulteriore lavoro, la The Sixth Element ha testato delle particelle di zinco molto più piccole (D50 tra 3 μm e 7 μm). In tal caso è stato sufficiente combinare lo 0,6 - 0,8% in peso di grafene con il 25% - 28% in peso di polvere di zinco (tutto basato su film secco) per ottenere ancora risultati eccellenti nella protezione dalla corrosione.

Il sistema sviluppato da The Sixth Element è stato valutato approfonditamente dalla Chinese Test Organisations prima di essere utilizzato in ambiente marino. Nel 2016, una prima torre eolica offshore è stata verniciata con il primer sviluppato da The Sixth Element.

In Europa, un produttore di vernici anticorrosive ha già immesso sul mercato un primer, contenente una bassa quantità di zinco combinata con il grafene di The Sixth Element. Altre aziende di coating, in questo momento, stanno valutando l'uso del grafene nelle loro formulazioni. Altre aziende ancora, hanno dimostrato che l'aggiunta di un prodotto a base di grafene può innalzare le proprietà anticorrosive dei rivestimenti ad un altissimo livello, anche in prodotti non a base di polvere di zinco. Questo effetto si basa principalmente sulle proprietà barriera dei prodotti di grafene. La ricerca sta continuando a sviluppare ulteriormente il pieno potenziale del grafene come agente di protezione dalla corrosione per ambienti ad alto profilo.