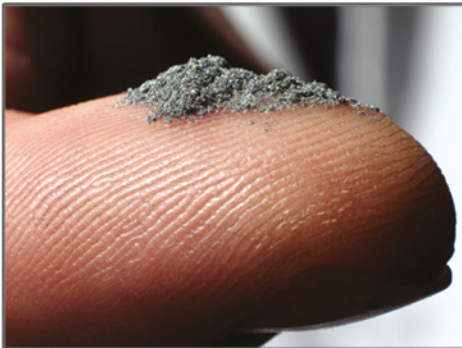


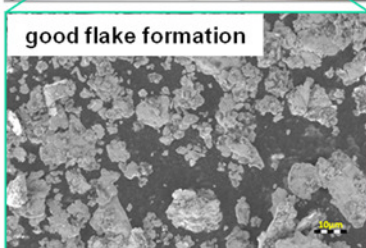


HKP-ZFP | Zink-Lack ZN-CP301

nanostrukturierte/r Zinkflake-Pigmente und Korrosionsschutz
hohe Korrosionsbeständigkeit, einfache Handhabung,
Einsparung von VOC, CO₂, Prozesszeit und Transportwegen



good flake formation



EVONIK
INDUSTRIES

Hochschule Niederrhein
University of Applied Sciences



Chemie
Faculty of Chemistry



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

impulse

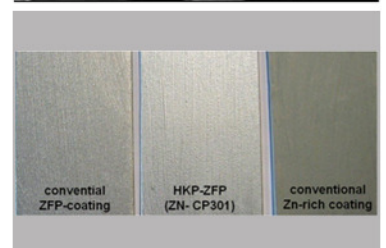
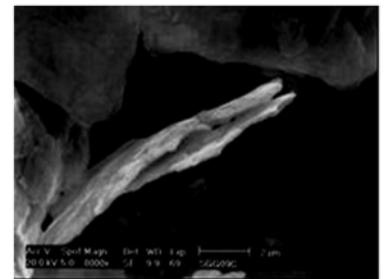


ZIM
Zentrales
Innovationsprogramm
Mittelstand

PRO INNO II-Projekt-Nr. 0078402WZ7
und ZIM-Projekt-Nr. 2435404SU2

kommt als Nächstes:

Wasser-basierende Korrosionsschutz
Systeme mit Zinkflake Pigmenten



kosteneffiziente Hochleistungs-stir-in-Zink-Flake Pigmente
(ZFP) durch Hochkinetische Prozesstechnik (HKP)

kommerzielle ZFP vor und nach Salzsprühtest



Zoz-ZFP ZN-CP301 vor und nach Salzsprühtest

www.zoz.de

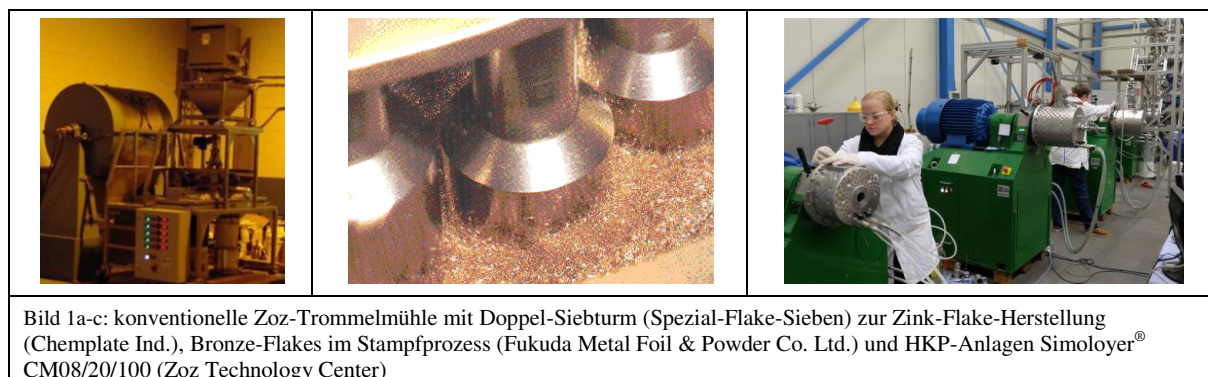
HKP-Zink-Flake Pigmente | Zink-Lack ZN-CP301

nanostrukturierte/r Zinkflake-Pigmente und Korrosionsschutz
hohe Korrosionsbeständigkeit, einfache Handhabung,
Einsparung von VOC, CO₂, Prozesszeit und Transportwegen

Einleitung

Ende der 1990er Jahre wurde Zoz von einem auch heute noch sehr wichtigen Kunden quasi darauf gestoßen, dass die "Hochkinetische Prozesstechnik" (HKP) in der Herstellung von duktilen Metallflakes oder Metallflocken (DMF), erstaunliche Ergebnisse liefert [1]-[4]. HKP ist dabei das Synonym für HochEnergieMahlen (HEM), Mechanisches Legieren (MA) und Reaktivmahlen (RM) und beschreibt das heutige Hauptgeschäftsfeld von Zoz. Das Potential, welches HKP für die Erzeugung von DMFs bietet, ist enorm.

Duktile Metallflakes können mittels "HEM-Effekt" aufgrund des hohen kinetischen Energieeintrages (im wesentlichen Kollision von Mahlkugeln) bis zu 1.000x schneller als auf herkömmlichem Wege (klassisches Kugelmahlen oder Stampfen) bei wesentlich geringerem Energieeintrag (Kugelmahlen: vorwiegend Scherung und Reibung durch Mahlkörper) hergestellt werden. Mittels "MA-Effekt" können ganze Bandbreiten an Legierungen in situ hergestellt und mittels "RM-Effekt" schließlich auch chemische Reaktionen gezielte Verwendung finden.



Das genannte "klassische Kugelmahlen" wurde und wird zwar von Zoz als quasi ältestes Geschäftsfeld (Bau von Trommel-Kugelmühlen, Rollen- und Labormühlen, Siebanlagen etc.) nach wie vor besetzt und bedient, jedoch hatte sich Zoz bis etwa 1990 auf den entsprechenden Maschinen- und Anlagenbau beschränkt. Durch Einstieg - und man darf wohl auch sagen, durch wesentliche Gestaltung des HKP mit der Zoz-Simoloyer®-Technologie in den vergangenen Jahrzehnten, wurde Zoz über den Anlagenbau hinaus zum Global-Player für nanostrukturierte Werkstoffe, wobei z. B. mittels Festkörpersynthese auch völlig neue Werkstoffe hergestellt werden können und werden.

Durch solche Festkörpersynthese kann z. B. aus Zinkstaub und einer geringen Fraktion Aluminiumpulver ein gegenüber einem herkömmlichen Zink-Flake helleres und glänzenderes Zn-Al Flake prozessiert werden [5]. Gezielte Farbveränderung kann auch in schwarzen Zink-Flakes [5], Funktionalisierung wie z. B. Zn-Ni oder Ag-Cu Flakes [6] in besserer Korrosionsbeständigkeit und/oder besserer Leitfähigkeit z. B. für EMI-Abschirmung oder Mikrolöten resultieren. Auch im Bereich Composite sind der Technologie kaum Grenzen gesetzt, so lassen sich z. B. Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT), keramischen Hartphasen und/oder Polymere nanoskalig einlagern und somit Verbundwerkstoffe wie z. B. Al-CNT, Cu-SiC, Al-PTFE herstellen [7]. Da HKP grundsätzlich ein "trockenes" Verfahren darstellt, sind i. d. R. keine Lösungsmittel für den Prozess selber nötig, so dass HKP auch als besonders umweltfreundlich gelten darf.

Warum Zink-Flakes, warum Zink ?

Die gezielte Herstellung von DMFs bei Zoz begann als ausgedehnte Kundendemonstration mit Ag- und dann mit Cu-Flakes [3]-[4]. Es folgte dann eine Flake-Erzeugung aller möglichen Metall-, Metall-Polymer und Metall-Keramik-Verbindungen. Nach Silber und Kupfer stand in der Reihe der optischen

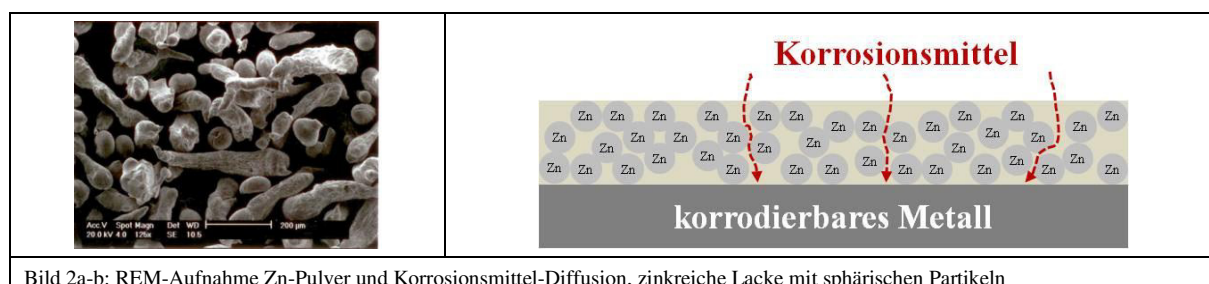
Funktionsträger/Pigmente Aluminium [5] in der Rangliste ganz oben. Bei extrem hohen Marktpreisen wurden res. werden hier jedoch auch extrem aufwändige und zeitraubende Zulassungsverfahren gefordert, z. B. wenn es um Metalllacke für die Automobilindustrie geht.

Obgleich sehr aussichtsreicher Al-Flake-Ergebnisse hatte Zoz zu realisieren, dass man sich als Neueinsteiger auf einen vergleichsweise monopolisierten Markt zubewegte und am Ende erschien es jedenfalls aussichtsreicher, sich nicht mit wie in diesem Fall hohen morphologischen Anforderungen an "optisch wirkende" Materialien zu stellen, sondern besser auf die massive und insbesondere rapide Geometrieänderung zu beschränken. Dann war jedenfalls der Weg zum Zink nicht weit, da hier eine kostengünstige Ver- und Ausformung von DMFs bei gleichbleibender oder besserer elektrochemischer Protektionseigenschaft den Ersatz von Zinkstaubschichten durch technisch leistungsfähigere Zink-Flakeschichten in Aussicht stellt [8].

Zink darf dabei als "super-large-volume-product" bezeichnet werden. Jährlich werden in der Welt über 10 Mio. Tonnen Zink verarbeitet und gut die Hälfte davon im Rost-/Stahl-/Bautenschutz. Demgegenüber steht ein geschätzter "Stahlverlust" durch "Verrosten" ca. 157 Mio Tonnen p. a. [15].

Zinklack, Stand der "kommerziellen" Technik und Potential

Auch im Bereich der Zinkflakes können mittels HKP in sehr kurzer Prozesszeit und damit in vergleichsweise kostengünstigem Verfahren Pigmente gewonnen werden, die sich zudem durch einfache Handhabung und hohe Korrosionsbeständigkeit im Lacksystem hervorheben.



Heute meistverwendete Zinklacke mit hohem Zinkanteil basieren auf sphärischen oder sphäroiden Partikeln, da der dazu verwendete Zinkstaub bisher den erheblich kostengünstigeren Rohstoff darstellt, da die konventionelle Herstellung von Zinkflakes i.d.R. aus Zinkstaub entsprechend zeit- und arbeitsintensiv ist. Zink-Flake basierende Lacke werden heute daher praktisch nur dann eingesetzt, wenn eine geforderte dünne Schichtdicke eine Lösung mittels Zinkstaublack bei notwendiger größerer Schichtdicke nicht zulässt (z. B. Schrauben und Muttern). Das Problem solcher Lacke ist allerdings die hohe Diffusionsrate von wässrigen Medien durch die packungsbedingten Hohlräume und damit einhergehend der verringerte Korrosionsschutz.

Dünne lamellenförmige Zinkpigmente (ZFP = Zink-Flake Pigmente) werden hauptsächlich in unterschiedlichen Anwendungen als korrosionsschützende Pigmente in lösemittelhaltigen Lacksystemen verwendet. Zinklamellenlacke hemmen aufgrund des dichten Schichtaufbaus die Diffusion von korrosiven Medien und bieten damit einen längeren Korrosionsschutz als herkömmliche zinkreiche Lacke mit sphärischen Partikeln.

Die hochkinetische Prozesstechnik (HKP) verringert nicht nur die Größe der Zinkpartikel und formt diese zu lamellenförmigen Partikeln, sondern sie erhöht auch das Ausmaß der angereicherten intrinsischen Spannungsenergie in der Mikrostruktur der Zinkpartikel. Die gespeicherte Spannung, die mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden konnte, wird offensichtlich in der hexagonalen Gitterverformung und den nanoskaligen Eigenschaften des Zinks aus HKP. Durch die elektronegative Natur der deformierten Zinkpartikel reagiert die dünne lamellare Mikrostruktur des Zinks, das neben dem Polymer vorliegt, zudem als Opferanode, was wiederum die Unversehrtheit des Substratmetalls oder der Substratlegierung gewährleistet.

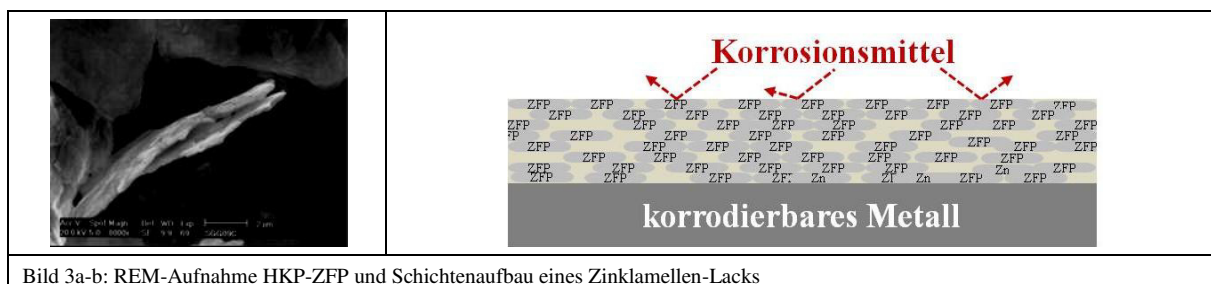


Bild 3a-b: REM-Aufnahme HKP-ZFP und Schichtenaufbau eines Zinklamellen-Lacks

Bisher kommerziell erhältliche qualitativ hochwertige Zinkflakes werden hauptsächlich in Trommelmühlen unter Verwendung eines Mahlhilfsmittels und organischen Lösemitteln hergestellt. Die Produktion mit dieser Methode bedeutet einen hohen Zeit- und Energieaufwand, der durch die Verwendung von Lösemitteln ebenfalls einen erhöhten Anteil an VOC (VOC = Volatile Organic Compound = flüchtige organische Verbindungen) bedeutet und langfristig ein Umweltrisiko darstellt. Die Verwendung von organischen Lösemitteln ist bisher großtechnisch unumgänglich, da eine Nassmahlung in wässriger Suspension die Herstellung stabiler Flakes verhindert. Es kann deshalb nicht in wässrigen Medien gearbeitet werden.

Innovation & Leistung

Bisher kommerziell erhältliche qualitativ hochwertige Zinkflakes werden hauptsächlich von einem Schweizer Hersteller angeboten, der weltweit marktführend ist.

Mit Hilfe der HKP ist es möglich, einerseits Zinkflakes effektiv herstellen zu können und andererseits durch die Zugabe von Polymeradditiven als prozessunterstützende Mahl- und Dispergieradditive, kombinierte ZFP-Compounds zu erhalten, was ein flexibles und wirtschaftliches Verfahren darstellt. Dadurch werden die antikorrosiven Eigenschaften der ZFP unterstützt und die Stabilität im wässrigen Medium verbessert. Aufgrund des enorm hohen Energieeintrags des Simoloyer® resultieren wesentlich kürzere Prozesszeiten und eine bessere Dispergierung und Stabilisierung der hergestellten ZFP. Dabei kann eine erhebliche Reduktion von VOC-haltigen Zusätzen während des Prozesses, wie diese besonders bei den konkurrierenden mechanischen Verfahrenstechniken verwendet werden, erzielt werden. Zudem lässt sich der Simoloyer® frei bis zu 900 Litern Prozessvolumen skalieren, wodurch der größte Anlagentyp – je nach Werkstoff – bis zu 1000 Jahrestonnen nanostrukturiertes Material produzieren kann. Daher bietet es sich an konzentriert an optimierten ZFP durch Anwendung der HKP zu arbeiten und den verfahrenstechnischen Schwerpunkt somit darauf zu legen.

Der Simoloyer® offeriert eine ganze Bandbreite von verfahrenstechnischen Möglichkeiten, da ein rotorgestütztes Prozess-System vorliegt.

Es werden sphärische oder sphäroide Zn-Partikel in einem Prozessschritt zu Zn-Flakes umgeformt und mit entsprechenden Additiven beschichtet. Dabei ist die Wahl des Additivs ausschlaggebend für die spätere Anwendung im Lacksystem. Der Herstellungsprozess der HKP-ZFP wurde im Labormaßstab entwickelt und bereits erfolgreich auf den technischen und halb-industriellen Maßstab hochskaliert. Dabei werden die Pigmente in einem Batch-Prozess mit 100 Liter Volumen geformt und belegt.



Beladen des Simoloyer® CM100a

HKP-Anlage (Simoloyer® CM100a)

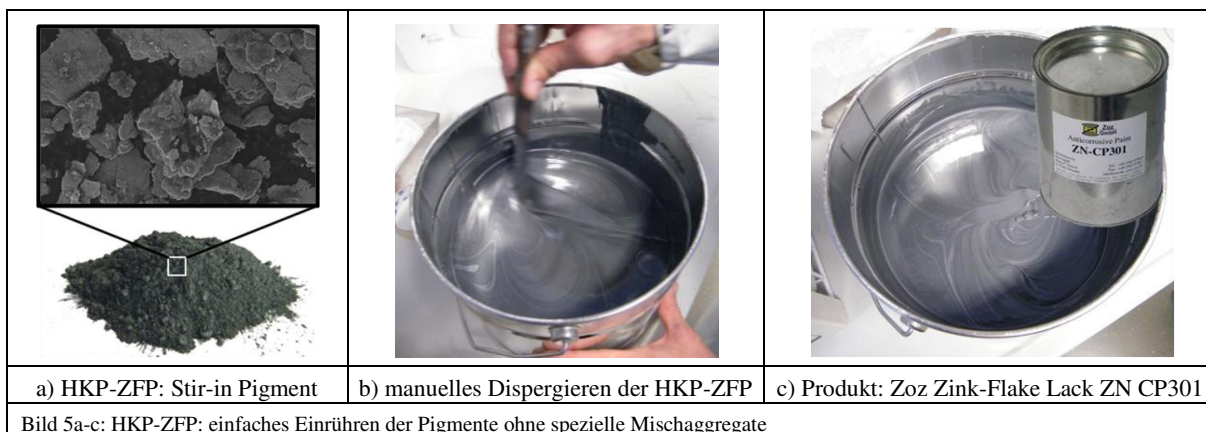
HKP-ZFP [1]

Bild 4a-c: Herstellung von HKP-ZFP im technischen Maßstab mittels Hochkinetischer Prozessanlage Simoloyer® CM100a (die Zoz GmbH baut solche Anlagen bis zu 9x größer).

Stir-in-Pigmente

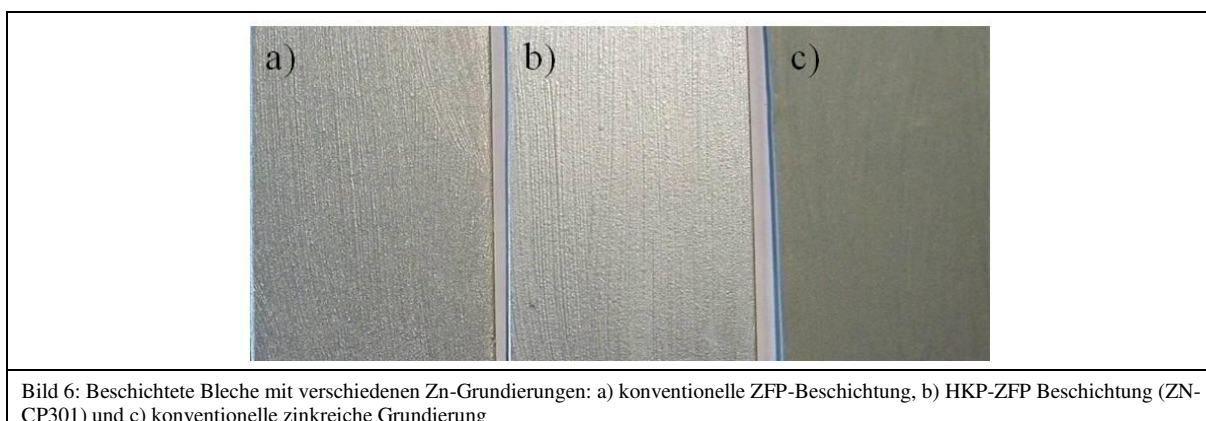
Die Einarbeitung von ZFP in das Lacksystem stellt ein Problem in lösemittelbasierten und noch mehr in wässrigen Lacken dar. Um die ZFP zu desagglomerieren und im entsprechenden System zu dispergieren sind hohe Scherenergien notwendig. Grund dafür sind die hohe Oberfläche und die Struktur der Zn-Flakes. Geeignete Dispergieraggregate, wie Dissolver, Schnellrührer oder ähnliches, sind für den handwerklichen Bereich in der Regel nicht üblich und für den DIY-Bereich nicht verfügbar. Lackhersteller bieten Buntpigmentzubereitungen an, bei denen durch das Einrühren der Pigmente in entsprechend eingefärbte oder farblose Lacksysteme die gewünschten Buntlacke vor Ort hergestellt werden können. Diese sogenannten „Stir-in-Pigmente“ sind Pigmente, die bei der Herstellung mit entsprechenden polymeren Additiven belegt werden, die dazu beitragen, dass die Pigmentagglomerate beim Einrühren zerfallen und die gewünschte Färbung des Lackes erzeugen. Dadurch wird eine aufwändige Dispergiertechnik für die Farbeinstellung von Lacken unnötig. Dieses Konzept wird in den ZFP verwirklicht, die durch HKP hergestellt werden. Diese erzielen hierbei durch das direkte Belegen mit Polymeradditiven eine erhöhte Dispersions- und Lagerungsstabilität in lösemittelbasierten Lacken und Hydrolacksystemen. Dadurch wird das Einarbeiten der ZFP mittels eines normalen Rührers oder eines anderen üblichen Mischaggregats in einen ansonsten fertig formulierten Korrosionsschutzlack ermöglicht. Eine solche Dispergierung der ZFP verlängert die Lagerbeständigkeit von wässrigen Lacksystemen auf Basis von ZFP, verringert die VOC-Emission durch den dadurch ermöglichten Einsatz wässriger Korrosionsschutzsysteme und erschließt neue Einsatzgebiete für die ZFP, die für den Korrosionsschutz hochwirksam sind (z. B. Heimwerkerbereich).

Das so formulierte Lacksystem besteht anschließend aus zwei Komponenten, einem vollständigen wässrigen Korrosionsschutzlack und den ZFP, die kurz vor der Applikation in den wässrigen Korrosionsschutzlack eingerührt werden. Mit dieser Methode wird dann die Bildung von gasförmigem Wasserstoff vermieden, wie er bei der Lagerung von wässrigen Lacksystemen mit ZFP sonst relativ schnell auftritt.



Korrosionsbeständigkeit

Die HKP-ZFP wurden in einer Epoxidharz-Grundierung getestet.

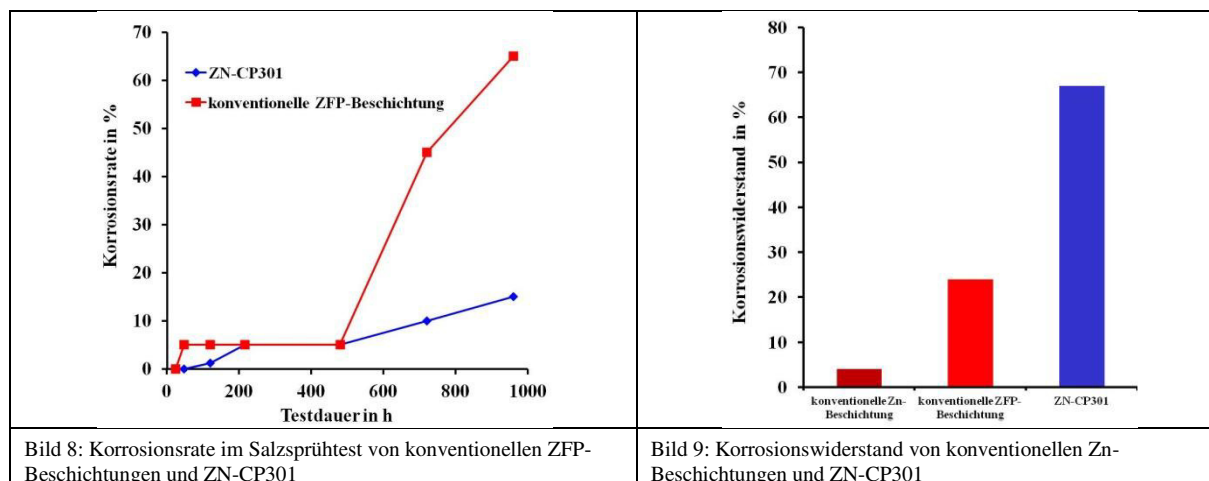
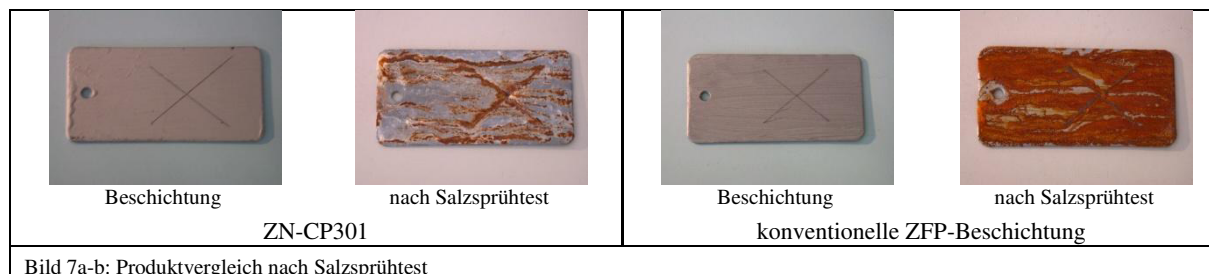


Sowohl im Salzsprühtest (ISO 7253) als auch im Kondensklimatest (ISO 6270) war die Grundierung mit HKP-ZFP dem mit einem Standard-Phosphatpigment überlegen. Bei der Blasengradprüfung (ISO 4628-2) zeigen sich bei den Blechen mit der HKP-ZFP-haltigen Grundierung nach 720 h Belastung weder beim Salzsprühtest noch im Kondensklimatest Blasen, während bei denen mit der Phosphat-Pigment enthaltenden Referenz sich im Salzsprühtest bereits nach 48 h und im Kondensklimatest nach 240 h Blasen zeigen. Der Rostgrad (ISO 4628-3) stagnierte bei den HKP-ZFP enthaltenden Beschichtungen bis zur Belastungszeit von 720 h im Kondensklimatest und 480 h im Salzsprühtest bei Ri 0.

Demnach wäre die HKP-ZFP enthaltende Grundierung für eine lange Schutzdauer (> 15 Jahre) bei einer Korrosivitätskategorie C3 geeignet. Die Werte im Kondensklimatest genügen sogar den Anforderungen für eine lange Schutzdauer bei einer Korrosivitätskategorie C4. Die Bestimmung der Haftfestigkeit nach ISO 4624 muss noch durchgeführt werden.

Insgesamt erfüllt die geprüfte Grundierung mit HKP-ZFP die Anforderungen, die man an sie im DIY-Bereich stellen kann, sehr gut.

Weitere Tests im Vergleich zu konventionellen ZFP-Lacken führten zu vergleichbaren Ergebnissen.



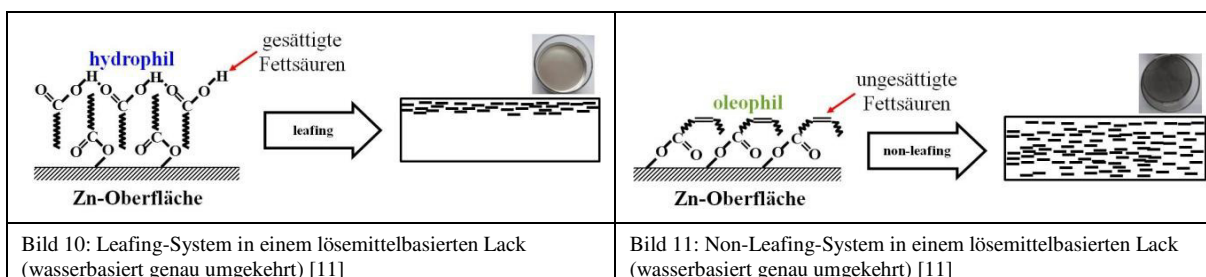
Wasserdispergierbare Lacke

Zink weist in wässrigen Lacksystemen eine hohe Reaktivität auf, weshalb derzeit nur entsprechend wässrige Systeme mit einer relativ geringen Lagerstabilität von wenigen Wochen bis Tagen herzustellen sind. In den wässrigen Systemen werden Amine als Neutralisatoren eingesetzt. Die Pigmente in den Lacken neigen dazu, innerhalb weniger Stunden bis Tagen mit dem Wasser und den Aminen zu reagieren und Wasserstoff zu bilden. Dies ist der Grund für die geringe Lagerstabilität.

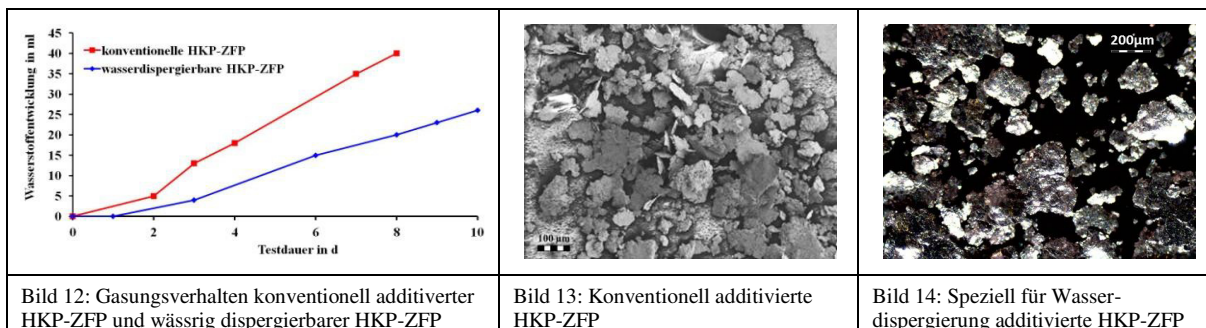
Die geringe Lagerstabilität wasserbasierender Korrosionsschutzlacke und -systeme erschwert eine Anwendung im Do-It-Yourself-Bereich (DIY-Bereich). Eine Lösung bietet die Anwendung von Korrosionsschutzsystem auf einer Zweikomponenten-Basis (2K). Die getrennte Lagerung von ZFP und des wässrigen Lacksystems bis zum Anmischen und zur Anwendung ist eine sehr gute Möglichkeit, um die Lagerbeständigkeit von ZFP-basierenden Korrosionsschutzsystemen deutlich zu erhöhen.

Das Lacksystem stellt durch seine Beschaffenheit auch ein Beitrag zum nachhaltigen Umweltschutz dar. Durch die höhere Lagerstabilität kann die langfristige Bevorratung gewährleistet werden, Abfall eingespart werden, da keine „ausgasenden“ überlagerten alten Lacke entsorgt werden müssen und die Anzahl an Transporten verringert werden, was zu einer geringeren CO₂-Belastung führt und zusätzlich Kosten einspart.

Die Wahl des Additivs spielt auch eine bedeutende Rolle in der späteren Verwendung in den Lacksystemen. Die Verwendung von Fettsäuren und Fettsäurederivaten ist bereits erprobt. Hierbei wird unterschieden zwischen den Leafing- und Non-Leafing-Typen [9],[10]. Die Leafing-Typen bilden hervorragend metallisch glänzende Oberflächen bedingt durch das oberflächliche Aufschwimmen der Lamellen, sind dabei aber meistens nicht abrieb- und kratzfest. Bei den Non-Leafing-Typen sind die Zinklamellen dabei im gesamten System verteilt und bieten somit einen kratzsicheren Korrosionsschutz. Der metallische Glanz weicht dabei allerdings einem eher grauen Farbton. Deshalb sind die Additive für die Belegung der ZFP entsprechend der Lackbasis zu wählen, da sich die Pigmente in wässrigen Systemen genau entgegengesetzt den lösemittelbasierten Systemen verhalten.



Tests der hergestellten HKP-ZFP sind bereits in Epoxidharz-basierten Systemen, sowie in wasserbasierten Acrylat-basierten Systemen durchgeführt worden. Dabei zeigen die ZFP je nach Wahl des Additivs im Acrylat-System ein geringeres Gasungsverhalten.



Demnach führt die Trockenbelegung der HKP-ZFP mit entsprechenden Additiven zu einer höheren Stabilität in wässrigen Medien, was eine zukünftige Anwendung der HKP-ZFP in Hydrolacken ermöglicht bei gleichzeitiger Einsparung von VOC, Lösemitteln, Transportwegen und vor allem Prozesskosten. Ein kleiner Nebeneffekt ist der verringerte Bedarf an Lagerraum, da hier die Menge an Rohstoffen, bzw. Prozessadditiven drastisch reduziert werden kann. Dieses verringert eine aufwendige Lagerung und damit auch Lagerkosten.

Emissions-Einsparung in Zahlen und Notwendigkeit von ZFP-Lacken

ZFP-Beschichtungen sind chromfrei und erfüllen ausnahmslos die RoHS- und EU-Altautorichtlinien. Einsatzgebiete sind hauptsächlich Verbindungselemente und hochfeste Bauteile der Automobil- und Bauindustrie. Die Beschichtungstechnologie eignet sich für den hochwertigen Korrosionsschutz auf Fahrwerks- und Strukturteilen. Dieser erhöhte Korrosionsschutz erlaubt dünnwandige Konstruktionen. Dies führt zu weiteren Gewichts- und CO₂-Reduzierungen. So beschichtet ein Unternehmen in einer modernen Anlage etwa Motorträger für die neue Mercedes-Benz E-Klasse mit einer Zink-Lamellenschicht. Durch dieses Verfahren poliert der Dienstleister die CO₂-Bilanz des Fahrzeugtyps auf: Alleine durch das im Vergleich zur bisherigen Beschichtung um 50 % geringere Schichtgewicht sinkt der Kraftstoffverbrauch und damit der CO₂-Ausstoß aller Fahrzeuge dieses Typs

um 352 t pro Jahr. Ein entsprechendes Bauteil aus Aluminium würde in der Herstellung 37 000 t CO₂-Emissionen zusätzlich verursachen vor. Somit führt der intelligente Einsatz von Stahl in Verbindung mit der ZFP-Beschichtung zur CO₂-Reduktion in Herstellung und Betrieb. [12]

Zinklamellenbeschichtungen finden auch Anwendung beim Korrosionsschutz des Eurotunnels. Ein weiterer Hinweis auf die Hochleistungseigenschaften von ZFP-Beschichtungen. Hier ist das Erdreich häufig feucht und die Schienen des Eurostars sind einer höheren Belastung durch aggressive Medien ausgesetzt. Daher werden hier ZFP-Beschichtungen verwendet. [13]

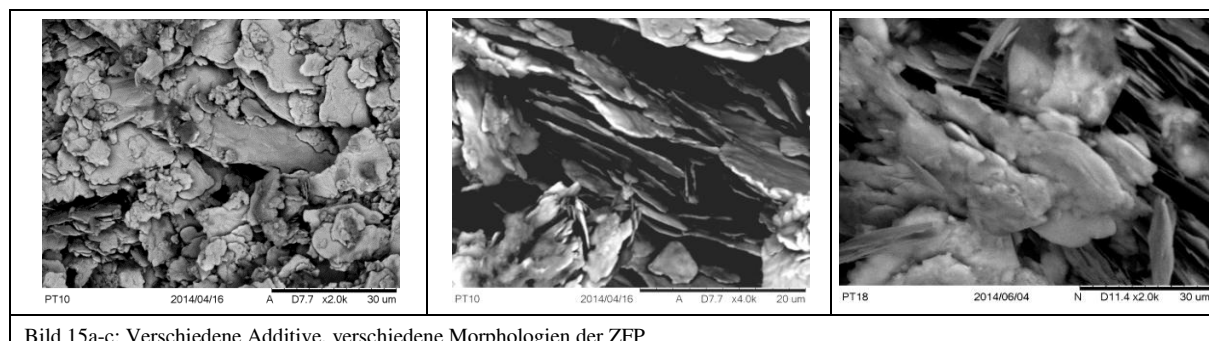
Die Kosten für Korrosionsschäden beliefen sich 2011 auf 3,3 Billionen (10¹²) US\$/a, was über 4% des weltweiten Bruttoinlandsprodukts ausmacht. [14] Die Kosten hierbei entstehen durch Wartung, Schutzmaßnahmen, Ersatz von korrodierten Teilen und Betriebsausfälle aufgrund von Korrosion. Weltweit werden, wie oben bereits erwähnt, 5 Tonnen Stahl pro Sekunde durch Korrosion zerstört [15]. Gesundheitsrisiken durch emittierte Schwermetallpartikel sind ebenfalls ein nicht zu vernachlässigender Fakt, ebenso wie die Sicherheitsrisiken durch zerstörte oder angegriffene Teile.

Realisierung & Planung

Die Weiterentwicklung der HKP-ZFP hin zu stabilen wasserdispergierbaren Pigmenten und den darauf basierenden Lacksystemen ist ein fortlaufender Prozess und wird auch in Zukunft weiter verfolgt. Die bisherigen Ergebnisse sind aber vielversprechend und weisen den Weg in eine Zukunft mit wasserbasierten ökonomisch und ökologisch sinnvollen Hochleistungs-„Stir-in Lacken“ für den Industrie-, Handwerks- und Heimwerksgebrauch.

Was wir anbieten

Zoz ist weder Pigment- noch Lackhersteller und soll, kann und will dazu auch nicht werden. Alle vorgenannten Aktivitäten zielen explizit darauf ab, die entsprechende Technologie liefern zu können. Auf dem Weg dorthin ist es sicher vorstellbar und auch bereits praktiziert, Kleinmengen HKP-ZFP und ZN-CP301 z. B. bis 6 kg anzubieten.



Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) für die finanzielle Unterstützung und wir danken allen Projektpartnern und ebenso allen Kooperationspartnern aus vorherigen und laufenden Gemeinschaftsarbeiten ohne deren Beitrag auch diese Arbeit nicht hätte zustande kommen können. Insbesondere und in Namen sind das:

Prof. Dr. Michael Groteklaes, Fr. Sonja Overmeyer und Hr. David Momper (Hochschule Niederrhein), Hr. Frank Kleinsteinberg (Evonik Industries AG, TEGO).

Quellenverzeichnis

- [1] J. Huang: Manufacturing of Zinc and Silver flakes by High Energy Milling, Vortrag, 3rd German-Japanese Symposium on Nanostructures | 3rd International Symposium on Nanostructures, 2010, Wenden/Olpe, Deutschland
- [2] H. Zoz, H. Ren, R. Reichardt, H.U. Benz, A.Nadkarni, G. Wagner: Ductile Metal Flakes based on [Au], [Ag], [Al], [Cu], [Ti], [Zn] and [Fe] Materials by High Energy Milling · Part I, http://gmbh.zoz.de/ AKTUELL/pdf_content/publications/v17.pdf

- [3] H. Zoz, D. Ernst, T. Mitzutani, H. Okouchi: Simoloyer® CM100s, semi-continuously Mechanical Alloying in a production scale using Cycle Operation – Part I; Metall, 1997, 51(9), 568-572
- [4] H. Zoz, D. Ernst, R. Reichardt, T. Mizutani, M. Nishida, H. Okouchi: Simoloyer® CM100s, semi-continuously Mechanical Alloying in a production scale using Cycle Operation – Part II; Metall, 1998, 52(9), 521-527
- [5] H. Ren, H.U. Benz, O. Chimal V., M.S. Corral G., Y. Zhang, D. Jaramillo V., H. Zoz: Highly Economic and High Quality Zinc-flake Manufacturing by High Kinetic Processing. In: „Korean Powder Metallurgy Institute“ 2006 (1), 2006
- [6] H. Zoz, S. Morales, D. Jaramillo V.: Solid-solution-formation by MM of the Ag-70at%Cu alloy, in: Powder Metallurgy - P. Ramakrishnan, New Age International Pvt Ltd Publishers, 2008, ISBN 978-8122420302
- [7] H. Adams, Bayer MaterialScience: Production of Baytubes® and Dispersion Hardening of Aluminium by High Energy Milling, OZ-09, 2nd German-Japanese Symposium on Nanostructures (2009), Kusatsu, Japan, proceedings vol. 2 p-no. V01
- [8] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Stephen M. Jasinski (2007)
- [9] H. Kittel, J. Spille: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen. Band V: Pigmente, Füllstoffe und Farbmeterik. 2. Auflage. Hirzel, Stuttgart 2003, ISBN 3-7776-1015-1, S. 130ff.
- [10] Arthur Goldschmidt, Hans-Joachim Streitberger: BASF Handbuch Lackiertechnik. Vincentz Network, Hannover 2002, ISBN 3-87870-324-4, S. 164
- [11] Fotos: Wikipedia: <https://de.wikipedia.org/wiki/Metalleffektpigment>
- [12] Industrieanzeiger (2010): Zinklamellenbeschichtung: Reduziert den CO2-Ausstoß - Grüner Korrosionsschutz, <http://www.industrieanzeiger.de/automation/-/article/32571342/35412854?returnToFullPageURL=back>
- [13] Industrieanzeiger (2010): Dacral schützt Eurotunnel vor Korrosion, <http://www.industrieanzeiger.de/automation/-/article/32571342/33379999?returnToFullPageURL=back>
- [14] Günter Schmitt: WCO Whitepaper: Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control (DECHEMA), 2009
- [15] HTWK Leipzig/Deutschland, 2015 (Skripte)
- [16] BMWi PRO INNO II -Forschungsprojekt “Zn Pigmente Entwicklung”, Projekt-Nr. KF0078402WZ7 (2007-2009)
- [17] BMWi ZIM-Forschungsprojekt Wasserstabile Zink-Flake Pigmente, Proj.-Nr. KF2435404SU2 (2012-2015)

