

Korrosionsverhalten von Konstruktionselementen aus handverzinkten Feiblechen an der Atmosphäre

Von Heinrich Wiegand und Karl Heinz Kloos in Darmstadt

[Bericht Nr. 61 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V.]

Einfluß der Bandverzinkungsverfahren auf die Weiterverarbeitungseigenschaften beim Kaltumformen und Punktschweißen. Oberflächenvorgänge im Zinküberzug beim Punktschweißen, Biegen, Schneiden und Tiefziehen. Korrosionsverhalten von Punktschweißverbindungen elektrolytisch verzinkter und feuerverzinkter Feibleche in Stadt- und Industrieluft. Erläuterung der Kontaktkorrosionsbedingungen an Schweißpunktflächen und Schnittkanten. Anwendung von Mikrosonde, Raster-Elektronenmikroskop und Röntgenfeinstrukturverfahren zur Deutung des Korrosionsmechanismus.

Corrosion behaviour in the atmosphere of structural components made of continuously galvanized sheets. Effect of the continuous galvanizing processes on the processing characteristics during cold shaping and spot welding. Surface changes in the zinc coat during spot welding, bending, cutting and deep drawing. Corrosion behaviour of spot-welded joints of electrolytically and hot-galvanized sheets in urban and industrial atmospheres. Explanation of the conditions of contact corrosion on weld spot surfaces and cutting edges. Use of the microprobe, electron screen microscope and X-ray microstructure methods for the interpretation of the corrosion mechanism.

Comportement à la corrosion atmosphérique d'éléments de construction en tôles minces provenant de bandes galvanisées. Influence du procédé de galvanisation de la bande sur les propriétés ultérieures lors de la déformation à froid et le soudage par points. Phénomènes superficiels dans le revêtement de zinc lors du soudage par points, du pliage, de la coupe et de l'emboutissage profond. Comportement à la corrosion des soudures par points de tôles minces galvanisées électrolytiquement ou par trempé, en atmosphère urbaine et industrielle. Discussion des conditions de corrosion par contact de la surface des soudures par points et des rives coupées. Emploi de la microsonde, du microscope électronique à balayage et de l'examen de la microstructure aux rayons X pour expliquer le mécanisme de corrosion.

Seit Jahrzehnten werden elektrolytisch und im Schmelztauchverfahren erzeugte Zinküberzüge als wirkungsvoller und zugleich wirtschaftlicher Korrosionsschutz an der Atmosphäre sowie in Trink- und Brauchwässern eingesetzt. Die verschärften Korrosionsbedingungen in Industrie- und Stadtluft haben in den letzten Jahren zu einer ständig steigenden Anwendungsbreite kalt gewalzter feuerverzinkter und elektrolytisch verzinkter Feibleche geführt, wobei insbesondere der Anteil handverzinkter Feibleche beträchtlich zugenommen hat.

Die Vorverlegung der Verzinkung auf die Halbzeugstufe hat für die blechverarbeitende Industrie eine Reihe fertigungstechnischer Probleme ausgelöst, die weniger eine Folge veränderter Grundwerkstoffeigenschaften als vielmehr unmittelbar durch Aufbau und Schichtdicke des Zinküberzuges bedingt sind. Der in kontinuierlich arbeitenden Breitband-Verzinkungsanlagen durch geeignete Wärmebehandlung der Bänder, kurze Tauchzeiten und gesteuerte Badzusammensetzung erzielte Zinkschichtaufbau mit behinderter Eisen-Zink-Legierungsbildung ermöglicht eine nahezu vollständige Ausnutzung des plastischen Formänderungsvermögens des Grundwerkstoffes, ohne daß die Haftung des Zinküberzuges mit dem Grundwerkstoff verlorengeht¹⁾ bis ³⁾. Eisen-Zink-Legierungsschichten $>1 \mu\text{m}$ führen dagegen bereits zu einer erheblich schlechteren Verformungsfähigkeit des gesamten Zinküberzuges, so daß durch partielles Abblättern des Überzuges in Zonen erhöhten Umformgrades die Korrosionsschutzwirkung beeinträchtigt werden kann⁴⁾.

Größere Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung feuerverzinkter Feibleche bereitet nach wie vor das Punktschweißen wegen der notwendigen Einstellgenauigkeit sämtlicher Schweißparameter. Während die Punktschweißbarkeit von elektrolytisch verzinkten Feiblechen (Zinkschichtdicke $<5 \mu\text{m}$) bei Anwendung von Kupfer-Chrom- oder Kupfer-Chrom-Zirkon-Elektroden ohne Nacharbeit der Elektrodenpotenzial- und konstanten Schweißdaten bis über

10000 Schweißpunkte gewährleistet ist, ergeben sich beim Punktschweißen handverzinkter Feibleche ohne Eisen-Zink-Legierungsschicht bei Zinkschichtdicken $>20 \mu\text{m}$ mit den gleichen Elektrodenwerkstoffen nur Standzeitwerte zwischen 500 und 5000 Schweißpunkten⁵⁾ ⁶⁾. Erheblich höhere Standzeitwerte konnten bei Anwendung von Kupferelektroden mit Wolframeinsätzen erreicht werden, allerdings nur mit Punktschweißmaschinen einer bestimmten „Nachsetzcharakteristik“ der Elektroden während der Schweißzeit⁷⁾ ⁸⁾. Neben der Anwendung neuer Elektrodenwerkstoffe wurden in jüngster Zeit auch von den Schweißmaschinenherstellern erhebliche Anstrengungen unternommen, die von der Maschinencharakteristik eindeutig beeinflusste Elektrodenstandzeit von Kupfer-Chrom- und Wolfram-Elektroden durch gezielte Nachsetzbewegungen der Elektroden zu verbessern⁵⁾.

Neben diesen rein fertigungstechnischen Fragen ergeben sich durch die Vorverlegung der Verzinkung auf die Halbzeugstufe gegenüber der Stückverzinkung eine ganze Reihe von Einflußgrößen, die für die korrosive Schutzfunktion des Zinküberzuges von großer Bedeutung sind. Während beim Kaltumformen verzinkter Feibleche (Tiefziehen, Biegen, Abkanten) durch Schichtdickenänderungen sowie Mikroribbildungen in der Zinkschicht der Korrosionsschutzwert nur geringfügig beeinflusst wird, vollzieht sich beim Punktschweißen unter der Einwirkung der Schweißwärme auf den Schweißpunkt-Oberflächen ein nahezu vollständiges Abschmelzen des Zinküberzuges. Auch beim Schneiden von Feiblechen sind die Schnittkanten nahezu vollständig zinkfrei, so daß auch in diesem Fall eine Beeinträchtigung des Korrosionsschutzes unter bestimmten Klimabedingungen zu erwarten ist.

Um die Vielzahl der durch die jeweiligen Klimabedingungen in Verbindung mit unterschiedlicher Benetzungsdauer gegebenen Korrosionseinflüsse abschätzen zu können,

¹⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 82 (1962) S. 338/47.

²⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 83 (1963) S. 1467/77.

³⁾ Kloos, K. H.: Bänder Bleche Rohre 4 (1963) S. 165/73.

⁴⁾ Wiegand, H., K. H. Kloos u. G. Zech: Metalloberfläche 20 (1966) S. 399/405.

⁵⁾ Glage, W.: Bänder Bleche Rohre 10 (1969) S. 103/08.

⁶⁾ Wiegand, H., u. K. H. Kloos: Bänder Bleche Rohre 9 (1968) S. 291/98 u. 321/26.

⁷⁾ Krüger, U.: Wege zur Erhöhung der Elektrodenstandzeit beim Punktschweißen verzinkter Feibleche unter Berücksichtigung ihres Korrosionsverhaltens. Dr.-Ing.-Diss. Techn. Hochsch. Hannover 1967.

⁸⁾ Matting, A., u. U. Krüger: Bänder Bleche Rohre 8 (1967) S. 277/82 u. 371/80.

wurden vor über zwei Jahren Freibewitterungsversuche in Industrieluft (Oberhausen) und Stadtluft (Darmstadt) mit einigen aus bandverzinkten Feinblechen hergestellten Proben begonnen⁶⁾. Die Untersuchungen, über deren erste

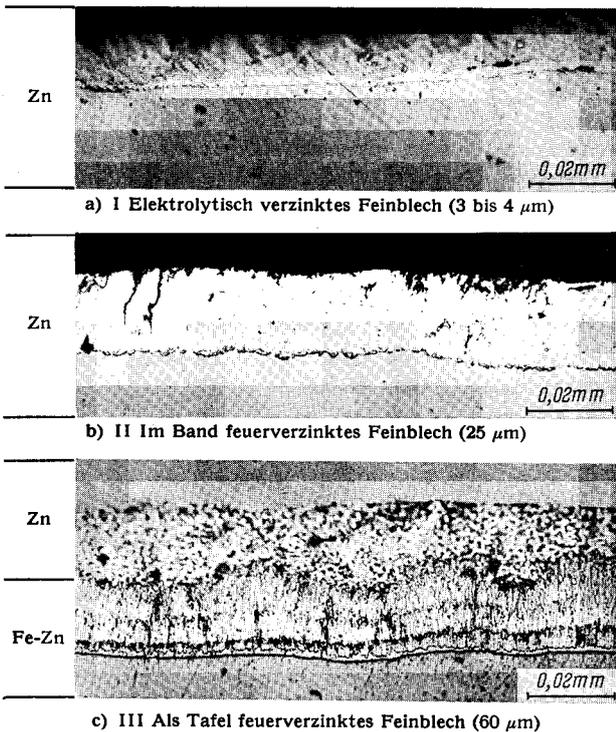


Bild 1. Zinkschichtdicke und Aufbau der untersuchten Feinbleche

Zwischenergebnisse im folgenden berichtet wird, verfolgen das Ziel, den Einfluß der Fertigungsverfahren des Tiefziehens, Biegens, Schneidens und Punktschweißens auf das Korrosionsverhalten bandverzinkter Feinbleche mit unterschiedlichem Zinkschichtaufbau und verschiedener Schichtdicke des Überzuges zu untersuchen.

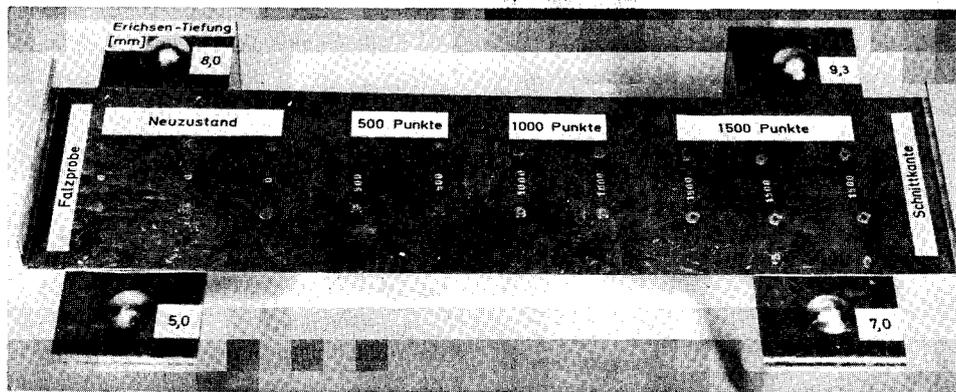


Bild 2. Korrosionsprobe zur Langzeitprüfung von Konstruktionselementen bandverzinkter Feinbleche in Stadt- und Industrieluft

Versuchsbedingungen, Werkstoffe, Erläuterung der Oberflächenvorgänge

Die Freibewitterungsversuche wurden an Proben aus bandverzinkten und tafelfverzinkten Feinblechen mit unterschiedlichem Zinkschichtaufbau sowie verschiedenen Zinkschichtdicken durchgeführt. Hierfür wurden elektrolytisch verzinkte Feinbleche (Schichtdicke 3 bis 4 μm), band-feuerverzinkte Feinbleche (Schichtdicke 20 μm) und tafelf-feuerverzinkte Feinbleche mit dicken Eisen-Zink-Legierungsschichten (Gesamtschichtdicke 60 μm) mit einer Blechdicke von $S_0 = 0,8$ mm ausgewählt, deren Zinkschichtaufbau in Bild 1 dargestellt ist. Bild 2 zeigt ein

Muster der einheitlich hergestellten Korrosionsproben, die folgende Konstruktionselemente verschiedener Weiterverarbeitungsverfahren aufweisen:

- Punktschweißverbindungen mit unterschiedlicher Punktzahl,
- Falzprobe
Biegewinkel: 180°
äußerer Biegeradius: $R_a = 1,5 \cdot S_0$,
- Schnittkante: $S_0 = 0,8$ mm,
- Tiefungswerte nach Erichsen: $h = 5; 7; 8; 9,3$ mm.

Die Punktschweißversuche wurden mit zwei verschiedenen Elektrodenwerkstoffen durchgeführt. Die Festlegung der Schweißdaten (Elektrodenanpreßkraft, Schweißstrom, Schweißzeit) erfolgte in einer Vorversuchsreihe und mußte den gewählten Elektrodenwerkstoffen (Cu-Cr-Elek-

Tafel 1. Schweißdaten der Punktschweißversuche

Feinblech	Elektrodenwerkstoff	Elektrodenform	Anpreßkraft kg	Schweißstrom kA	Schweißzeit Perioden
Blech I, elektrolytisch verzinkt (3 bis 4 μm)	Cu Cr		240	11	10
Blech II, feuerverzinkt (25 μm)	Cu Cr		240	11	20
Blech II, feuerverzinkt (25 μm)	Wolframeinsatz	Ballige Arbeitsfläche $R = 25$ mm, weitere Angaben in *)	350	10	10
Blech III, feuerverzinkt (60 μm)	Cu Cr 99,48 Cu 0,49 Cr	Kegelige Elektrode mit 90° Kegelwinkel und flacher Arbeitsfläche 7 mm, Abstand der Kühlbohrung zur Arbeitsfläche 10 mm	240	12,6	16

troden, Kupferelektroden mit Wolframeinsätzen) sowie den jeweiligen Zinkschichtdicken angepaßt werden, um einerseits Überhitzung der Punktoberflächen zu vermeiden und andererseits ausreichende Zugscherkräfte der Punktschweißverbindungen zu gewährleisten.

Tafel 1 zeigt in einer Übersicht die zur Herstellung der Korrosionsproben gewählten Schweißparameter in Abhängigkeit von Zinkschichtdicke und Elektrodenwerkstoff.

Unter der Einwirkung des über die Elektroden spitzen eingeleiteten Schweißstromes wird im Bereich der Elektrodenflächen der Zinküberzug nahezu vollständig abgeschmolzen oder verdampft. Hierbei vollziehen sich zwischen

Kupferelektroden und Zinküberzug metallurgische Reaktionen, wobei im Neuzustand der Elektrode auf den Punkt-oberflächen eine dünne Messingschicht gebildet wird. Durch Eindiffusion von Eisen in die Elektrodenrandzone entsteht in Abhängigkeit von der Punktzahl eine Dreistofflegierung mit

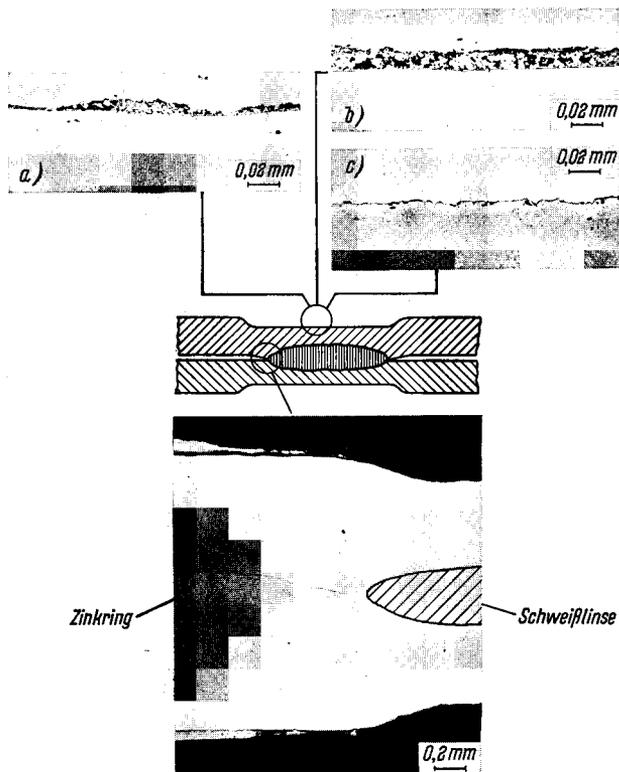


Bild 3. Schichtenbildung auf den Schweißpunktoberflächen nach 1000 Schweißpunkten
a) Blech II, im Band feuerverzinkt; Cu-Cr-Elektrode; b) Blech III, als Tafel feuerverzinkt; Cu-Cr-Elektrode; c) Blech II, im Band feuerverzinkt; Wolframeinsatz

ständig variabler Zusammensetzung der Elemente Cu, Zn, Fe⁴⁾. Im Unterschied zu Kupferelektroden kann bei Anwendung von Wolframelektroden jede metallurgische Reaktion mit dem Zinküberzug ausgeschlossen werden⁵⁾.

Bild 3 zeigt Querschnitte durch die Oberflächenzone verschiedener Schweißpunkte bei unterschiedlichen Elektrodenwerkstoffen und Zinkschichtdicken des Ausgangszustandes, deren Ausbildung für die Beurteilung des Korrosionsverhaltens von Bedeutung ist. Während beim Punktschweißen tafelfeuerverzinkter Feinbleche mit relativ dicken Eisen-Zink-Legierungsschichten (Blech III) ein Teil der δ_1 -Phase über der gesamten Punkt-oberfläche erhalten bleibt, ist bei bandfeuerverzinkten Feinblechen (Blech II) die Punkt-oberfläche nahezu zinkfrei. Bei höheren Punktzahlen können infolge fortschreitender Grübchenbildung von Cu-Cr-Elektroden auf den Punkt-oberflächen einige Zinkpartikel (Zn, ZnO) verbleiben, während beim Schweißen mit balligen Wolframelektroden infolge höherer Oberflächentemperaturen mit metallographischen Mitteln kein Zink nachgewiesen werden kann.

Beim Biegen mit kleinen Biegeradien oder beim Falzen treten infolge der niedrigen Bruchdehnungswerte von Zink in der Biegezone Mikrorisse vorzugsweise senkrecht zur Beanspruchungsrichtung auf, wobei in Bereichen $< 0,1$ mm die Eisenoberfläche des Grundwerkstoffes freigelegt wird.

In Bild 4 sind die beim Biegen bandfeuerverzinkter Feinbleche aus raster-elektronenoptischen Untersuchungen ermittelten Flächenverhältnisse $F_{\text{Eisen}}/F_{\text{Zink}}$ für verschiedene Biegeparameter dargestellt. Für die gewählte Blechdicke

von 0,8 mm beträgt im vorliegenden Fall beim Falzen mit einem äußeren Biegeradius von $R_a = S_0$ der Grenzwert des Flächenverhältnisses 0,4.

Mikroanalytische Untersuchungen von Schnittkanten bandfeuerverzinkter Feinbleche haben ergeben, daß im Bereich der Scherzone Spuren von Zink nachzuweisen sind, dagegen der Bereich der Bruchzone keine Zinkpartikel aufweist. Das Zinkangebot in der Scherzone ist allerdings derart gering, daß hieraus keine länger andauernde Korrosionsschutzfunktion abgeleitet werden kann⁶⁾.

Beim Tiefziehen verzinkter Feinbleche können zwei verschiedene Oberflächenvorgänge für die Bewertung des Korrosionsschutzes von Bedeutung sein. Je nach Wahl des Ziehverhältnisses und der Ziehspaltweite können einmal an der Napfaußenseite Schichtdickenänderungen entstehen, zum anderen treten ebenfalls an der Napfaußenseite im Bereich der Ziehstempelabrundung Mikrorisse im Zinküberzug auf, die dem Oberflächenvorgang des freien Biegens ähnlich sind.

Die an den bandverzinkten Feinblechen durchgeführten Tiefungsversuche nach Erichsen mit unterschiedlichen Kugeldrucktieftiefen bewirken an den Außenseiten der eingebulnten

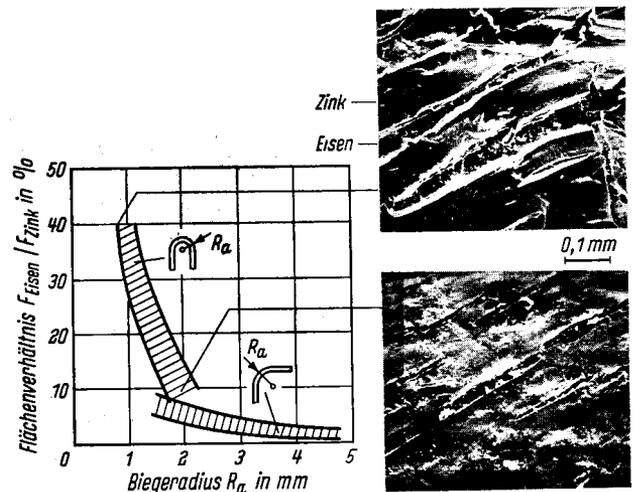


Bild 4. Bestimmung des Flächenverhältnisses Eisen/Zink im Biegeversuch im Band feuerverzinkter Bleche

Blechdicke: $s_0 = 0,8$ mm; $\sigma_B = 40$ kg/mm²; $\delta_0 = 28\%$. Als Band feuerverzinkt (Zinkdicke 23 μ m)

Flächen keine Schichtdickenänderungen, sondern lediglich Mikrorißbildungen im Zinküberzug, wobei das Flächenverhältnis $F_{\text{Eisen}}/F_{\text{Zink}}$ mit größeren Tiefungswerten zunimmt.

V Versuchsergebnisse

Unter Berücksichtigung der im Schrifttum mehrfach erläuterten Korrosionsmechanismen von Zinküberzügen an der Atmosphäre^{7) 8) bis 11)} sowie aus der näheren Untersuchung der Oberflächenvorgänge einiger Fertigungsverfahren beziehen sich die hier mitgeteilten Untersuchungsergebnisse vorzugsweise auf das Korrosionsverhalten von Punktschweißverbindungen und Schnittkanten. In beiden Fertigungsverfahren werden größere Oberflächenbereiche des Grundwerkstoffes freigelegt, so daß die zinkfreien Flächenanteile nur durch Kontakt-Korrosionsbedingungen — dies setzt die Anwesenheit eines Elektrolyten mit ausreichender Leitfähigkeit voraus — geschützt werden können.

⁷⁾ Schikorr, G.: Korrosionsverhalten von Zink. Bd. 1: Verhalten von Zink an der Atmosphäre. Berlin-Grünwald 1964.

⁸⁾ Wiederholt, W.: Korrosionsverhalten von Zink. Bd. 2: Verhalten von Zink in Wässern. Berlin-Grünwald 1965.

¹¹⁾ Haarmann, R.: Metalloberfläche 20 (1966) S. 377/85.

Verhalten von Punktschweißverbindungen in Stadt- und Industrieluft

Bild 5 zeigt in einer Gegenüberstellung das Aussehen der Schweißpunktoberflächen nach zweijähriger Lagerung der Korrosionsproben in Stadtluft.

Sämtliche Punktoberflächen der mit Wolframeinsätzen (a), mit Cu-Cr-Elektroden (b) geschweißten band-feuer-

flächen wurde in keinem Einzelfall die Saumbildung beobachtet.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Bild 6) haben bestätigt, daß in einem konzentrischen Abstand um die Punktoberfläche der durch den Schweißprozeß nicht mehr abgeschmolzene Zinküberzug einer erhöhten Auflösungs-, d. h. Korrosionsgeschwindigkeit unterliegt im Ver-

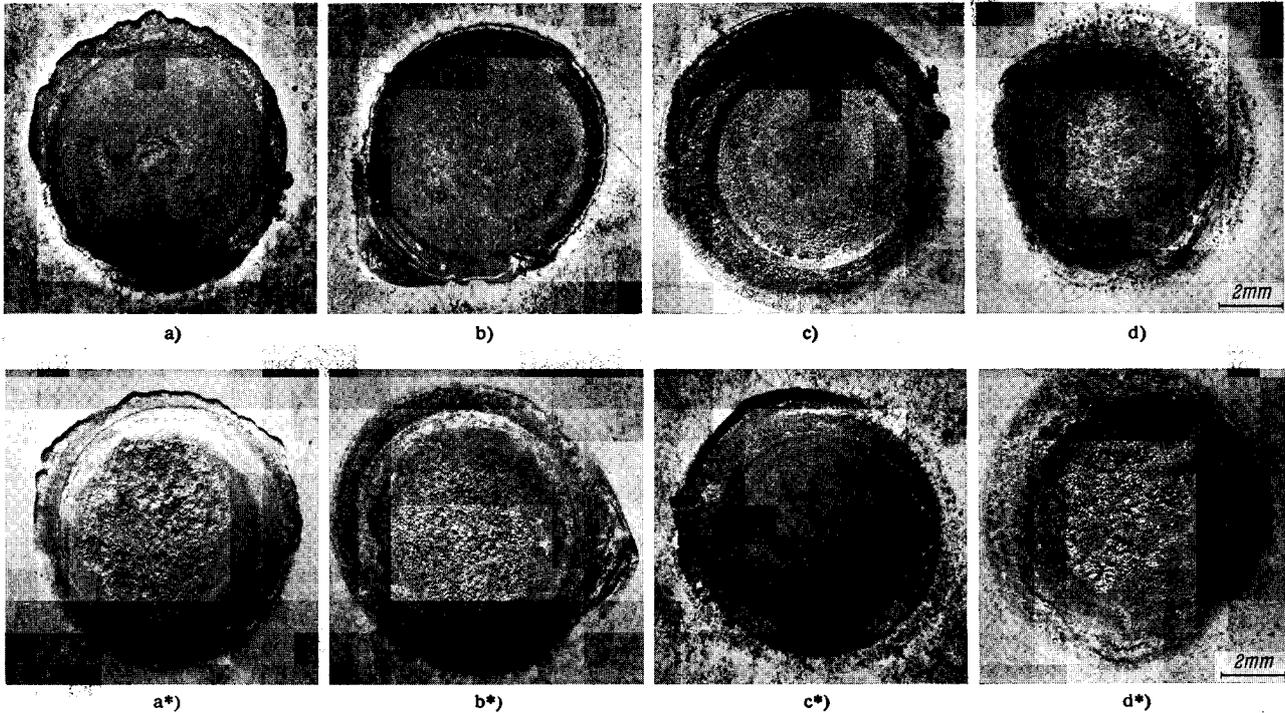


Bild 5. Schweißpunktoberflächen nach zweijähriger Lagerung in Stadtluft

Schweißpunktoberseiten: a) band-feuerverzinktes Feinblech II, Wolframelektrode; b) band-feuerverzinktes Feinblech II, Cu-Cr-Elektrode; c) tafelfeuerverzinktes Feinblech III, Cu-Cr-Elektrode; d) elektrolytisch verzinktes Feinblech I, Cu-Cr-Elektrode
Schweißpunktunterseiten: a*), b*), c*), d*)

verzinkten Feinbleche sowie die mit Cu-Cr-Elektroden geschweißten tafelfeuerverzinkten Feinbleche mit dicken Eisen-Zink-Legierungsschichten (c) zeigten an den Probenoberseiten keinerlei Korrosionserscheinungen. Lediglich die Schweißpunktoberflächen der elektrolytisch verzinkten Feinbleche (d) wiesen in einigen Fällen im Bereich der Punktmitte Korrosionsprodukte auf. Im Unterschied hierzu waren auf der Unterseite der Freibewitterungsproben nur die mit Cu-Cr-Elektroden geschweißten tafelfeuerverzinkten Feinbleche (c*) an sämtlichen Schweißpunktoberflächen frei von Korrosionsprodukten. Etwa 10 bis 20% der mit bandfeuerverzinkten und elektrolytisch verzinkten Feinblechen hergestellten Schweißpunkte zeigten auf der Probenunterseite deutliche Rosterscheinungen vorzugsweise im mittleren Flächenbereich der Punktoberflächen. Nähere Untersuchungen haben ergeben, daß auf den Unterseiten der Korrosionsproben insbesondere die im Neuzustand der Elektroden erzeugten Schweißpunkte sowie die mit Cu-Cr-Elektroden hergestellten Schweißverbindungen der in Oberhausen gelagerten Proben verstärkt angegriffen wurden.

Die Gegenüberstellung der Schweißpunktoberflächen in Bild 5 läßt darüber hinaus an den aus bandfeuerverzinkten und elektrolytisch verzinkten Feinblechen hergestellten Schweißpunkten einen deutlich sichtbaren hellen Saum auf den Oberseiten der Korrosionsproben erkennen. Bei den elektrolytisch verzinkten Feinblechen ist dieser ringförmige helle Flächenanteil besonders ausgeprägt, dagegen fehlt er vollständig bei den tafelfeuerverzinkten Feinblechen (Bild 5c). Auf den Unterseiten aller Schweißpunktober-

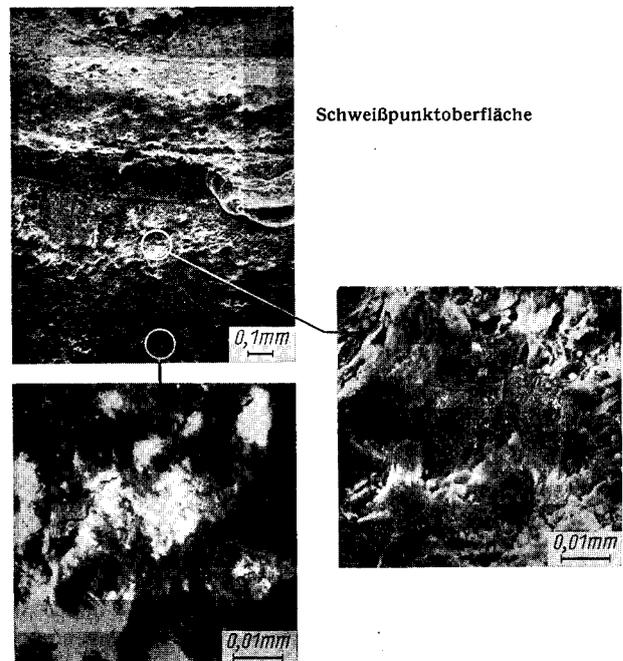


Bild 6. Rasterelektronenoptische Aufnahmen des Zinküberzuges im Bereich der Saumbildung sowie außerhalb (Oberseite einer mit Wolframelektroden erzeugten Schweißpunktoberfläche)

gleich zu den mildereren Angriffsbedingungen auf den Zinküberzug außerhalb des Saumes.

Zur näheren Identifizierung des Korrosionsmediums wurde mit einer Mikrosonde quer über die Punktoberfläche

die Elementverteilung von Zink, Schwefel und Eisen an einer mit Wolframelektroden hergestellten Schweißpunkt-oberfläche (Oberseite der Korrosionsprobe) bestimmt.

Bild 7a zeigt die relative Elementkonzentration von Zn, S und Fe der zweijährig in Stadtklima gelagerten Proben im Vergleich zur Elementverteilung des Ausgangszustandes (s. Bild 7b). Die schwächere Zink- und Eisen-

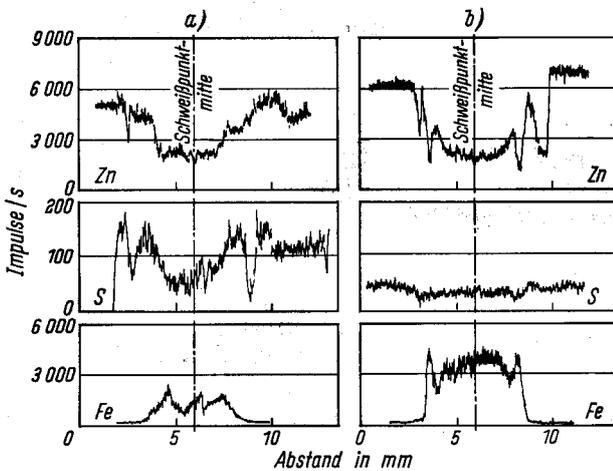


Bild 7. Relative Elementkonzentration von Zn, S und F über der Schweißpunkt-oberfläche (mit Wolframelektrode geschweißt)
a) nach zweijähriger Lagerung in Stadtluft; b) im Neuzustand des Schweißpunktes)

intensität der im Stadtklima gelagerten Probe sowie der gleichartige Verlauf der Zink-Schwefel-Intensität deuten auf eine Zink-Schwefel-Verbindung auf der Punkt-oberfläche hin.

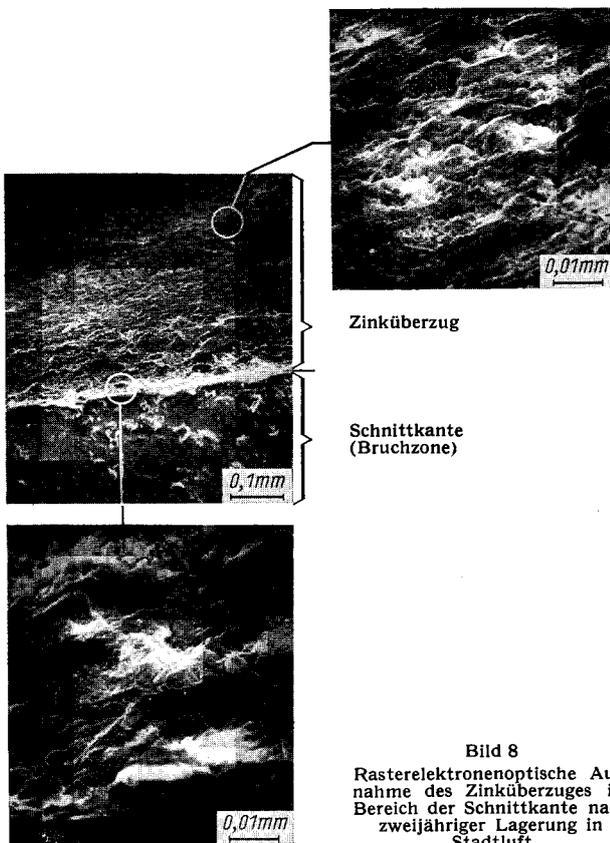


Bild 8
Rasterelektronenoptische Aufnahme des Zinküberzuges im Bereich der Schnittkante nach zweijähriger Lagerung in Stadtluft

Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an abgeschabten Oberflächenpartikeln im Bereich des Schweißpunktes haben ergeben, daß es sich hierbei um basisches Zinksulfat der Zusammensetzung $ZnSO_4 \cdot 3 Zn(OH)_2 \cdot 4 H_2O$ handelt.

Schwefelbestimmungen, die mit der Mikrosonde an den Unterseiten der Punkt-oberflächen vorgenommen wurden, haben im Vergleich zu den Oberseiten teilweise deutlich niedrigere Werte ergeben.

Verhalten von Schnittkanten in Stadt- und Industrieluft

Die an Punktschweißverbindungen nach zweijähriger Lagerung in Stadt- und Industrieluft nachgewiesene kathodische Schutzwirkung des Zinküberzuges trifft auch für die Schnittkanten der verzinkten Feinbleche zu, d. h., sämtliche untersuchten Schnittkanten zeigten keinerlei Korrosionserscheinungen.

Bild 8 zeigt einen Ausschnitt aus der Bruchzone der Schnittkante eines band-feuerverzinkten Feinbleches sowie Einzelvergrößerungen der Zinkoberfläche nahe der Schnittkante. Ähnlich wie bei den Schweißpunkt-oberflächen unterliegt der Zinküberzug unmittelbar nahe der Schnittkante einer erhöhten Auflösungs-geschwindigkeit. Es ist zu erwarten, daß die auf den elektronenoptischen Aufnahmen abgebildeten hellen Flächenanteile ebenfalls aus basischem Zinksulfat bestehen.

Erörterung der Versuchsergebnisse

Die korrosionsschützende Wirkung von Zinküberzügen an der Atmosphäre kann im Falle völlig geschlossener Zinküberzüge im wesentlichen auf drei Angriffsmechanismen zurückgeführt werden^{9) 12)}.

- Deckschichtenbildung in sauberer Luft,
- Schwitzwasserkorrosion bei unvollständiger Belüftung,
- Korrosion durch verunreinigte Luft.

Alle drei Korrosionsarten setzen die Anwesenheit eines Elektrolyten, d. h. eine längere Benetzungszeit voraus. Die im Falle c durch Chlorionen (Meeresluft) oder SO_2 -Ionen (verunreinigte Stadt- und Industrieluft) mehrfach nachgewiesenen jährlichen Abtragungswerte ermöglichen eine ungefähre Abschätzung der Lebensdauer eines Zinküberzuges¹¹⁾.

Bei der Weiterverarbeitung bandverzinkter Feinbleche wird sowohl bei der Anwendung von Kaltumformverfahren als auch insbesondere beim Punktschweißen ein unterschiedlicher Flächenanteil des Stahlgrundwerkstoffes freigelegt, so daß – konstante Elektrolytkonzentration vorausgesetzt – unter der Wirkung der Lokalelementbildung der unedlere Zinküberzug im Vergleich zu geschlossenen Zinküberzügen einer erhöhten Korrosionsgeschwindigkeit unterliegt. Der anodische Vorgang der Metallauf-lösung ist mit einem kathodischen Schutz des freigelegten Eisens verbunden, wobei der Schutzwirkungsbereich um so größer ist, je höher die Elektrolytleitfähigkeit ist.

Für eine Abschätzung der Lebensdauer eines Zinküberzuges unter derartigen Korrosionsbedingungen ist es von Bedeutung, welche Oberflächenbereiche des Zinküberzuges für den Vorgang der anodischen Metallauf-lösung herangezogen werden.

Die beim Biegen, Abkanten und Tiefziehen in Mikrobereichen $< 0,1$ mm freigelegten Eisenoberflächen können bereits durch Elektrolyte geringer Leitfähigkeit ausreichend geschützt werden. Die kathodische Schutzwirkung von Punktschweiß-oberflächen setzt dagegen ein schärferes Korrosionsklima voraus. Somit kann das unterschiedliche Korrosionsverhalten der Punkt-oberflächen auf den Oberseiten und Unterseiten der Korrosionsproben auf eine unterschiedliche Elektrolytkonzentration zurückgeführt werden, d. h., die den atmosphärischen Niederschlägen direkt aus-

¹¹⁾ Räddeker, W.: Ind.-Anz. 83 (1961) S. 1851/54.

gesetzten Oberflächen werden eindeutig besser kathodisch geschützt als die vorzugsweise unter Kondenswassereinfluß stehenden Probenunterseiten¹³⁾.

Die Langzeitbewitterungsversuche haben gezeigt, daß an den Schnittkanten sowie an den Rändern der Schweißpunktoberflächen nach zweijähriger Lagerung nur etwa 0,5 bis 1 mm breite Flächenanteile des Zinküberzuges einer erhöhten Auflösungsgeschwindigkeit unterliegen, was auf Flächenverhältnisse > 1 und somit hohe anodische Stromdichtewerte hinweist.

Bild 9 zeigt eine schematische Darstellung dieser Zusammenhänge am Beispiel idealisierter Kontaktkorro-

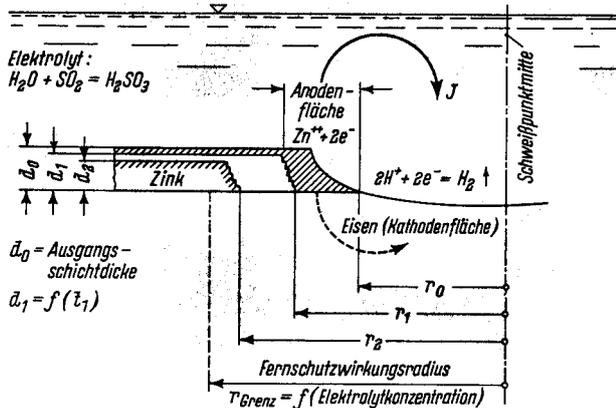


Bild 9. Mechanismus des Kontaktkorrosionsvorganges an einer Schweißpunktoberfläche

sionsbedingungen einer Schweißpunktoberfläche. Im Zeitraum t_1 unterliegt die unmittelbar der Punkt oberfläche benachbarte Zinkfläche einer erhöhten Auflösungsgeschwindigkeit. Nach der vollständigen Auflösung der ersten Ringfläche wird der Radius der freigelegten Eisenoberfläche von r_0 auf r_1 erhöht, was einer Zunahme des Flächenverhältnisses und einer Erhöhung der anodischen Stromdichte entspricht. Die ständig fortschreitende Vergrößerung der Eisenoberfläche führt schließlich zu einem Grenzzadius r_{Grenz} , der dem Schutzwirkungsradius einer bestimmten Elektrolytkonzentration entspricht. Nach Erreichen dieses Grenzwertes ist in Punktmitte die kathodische Schutzwirkung beendet, und der Angriff auf die Eisenoberfläche beginnt.

Infolge der geringen Zinkschichtdicken elektrolytisch verzinkter Feinbleche ist diese Grenzbedingung für Schichtdicken $< 5 \mu\text{m}$ bereits nach zweijähriger Bewitterungszeit

¹³⁾ Schikorr, G.: Metall 21 (1967) S. 804/06.

in Stadtluft nahezu erfüllt. Die Zone erhöhter Auflösungs geschwindigkeit des Zinküberzuges hat bereits größere Durchmesser erfaßt, so daß der Korrosionsangriff auf den mittleren Punktbereich beginnt.

Im Unterschied hierzu unterliegen Schweißpunktoberflächen tafelfeuerverzinkter Feinbleche mit dicken Eisen-Zink-Legierungsschichten keinen Kontaktkorrosionsbedingungen. Trotz des im Vergleich zu Reinzink edleren Korrosionspotentials der Eisen-Zink-Schichten wurde keine erhöhte Auflösungsgeschwindigkeit des Zinküberzuges in der Nähe der Schweißpunktoberfläche festgestellt.

* * *

Dem Hessischen Ministerium für Wirtschaft und Technik in Wiesbaden sowie der Deutschen Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung und Oberflächenbehandlung e. V., Düsseldorf, wird für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen herzlich gedankt.

Zusammenfassung

Durch die Vorverlegung der Verzinkung auf die Halbzeugstufe werden neben fertigungstechnischen Problemstellungen einige Oberflächenvorgänge im Zinküberzug gelöst, die für die korrosive Schutzfunktion von großer Bedeutung sind. Neben Schichtdickenänderungen und Mikrorissen, die beim Kaltumformen verzinkter Feinbleche entstehen, wird beim Punktschweißen elektrolytisch verzinkter sowie bandfeuerverzinkter Feinbleche unter den Elektrodenflächen der Zinküberzug nahezu vollständig abgeschmolzen. Derartige zinkfreie Oberflächenbereiche, die auch bei Schnittkanten gegeben sind, können nur unter Kontaktkorrosionsbedingungen kathodisch geschützt werden.

Freibewitterungsversuche an Korrosionsproben, die verschiedene Konstruktionselemente von Feinblechen aufwiesen, haben gezeigt, daß im Falle ausreichender Benetzung in Stadt- und Industrieluft Punktschweißoberflächen (7 mm Dmr.) und Schnittkanten ausreichend geschützt werden. Es wurde nachgewiesen, daß die Zinkanodenflächen, die infolge Kontakt-Korrosionsbedingungen einer erhöhten Auflösungsgeschwindigkeit unterliegen, nur eine Breite von etwa 0,5 bis 1 mm aufweisen, was auf relativ hohe Werte des Flächenverhältnisses $F_{\text{Eisen}}/F_{\text{Zink}}$ hindeutet.

Aus mikroanalytischen Untersuchungen sowie Röntgenfeinstrukturuntersuchungen wurde als Reaktionsprodukt auf zinkfreien Oberflächen basisches Zinksulfat nachgewiesen, was auf eine Zink- und Sulfationwanderung unter Kontaktkorrosionsbedingungen hindeutet.

Umschau

Das Düsen-Abstreifverfahren —

Ein neues Verfahren für die Regelung der Zinkauflage in Bandverzinkungsanlagen

Die Bedeutung und Verbreitung der Bandverzinkungsanlagen ist besonders seit 1950 ständig gestiegen. Es gibt verschiedene Verfahren und Patente auf diesem Gebiet; im wesentlichen sind alle Anlagen aber nach dem gleichen Schema aufgebaut.

1. Einlaufteil, in dem die Bunde abgewickelt werden,
2. Vorbereitungsteil, in dem das Band gesäubert und vielfach gegläht wird,
3. Verzinkungsteil, in dem geschmolzenes Zink auf das Band aufgebracht wird,
4. Auslaufteil, in dem das Band gerichtet, chemisch nachbehandelt und aufgewickelt oder zerteilt wird.

Alle Anlagen waren früher zur Regelung der Zinkauflage mit Verzinkungsrollen im Zinkbad ausgerüstet. Mit diesen Verzinkungsrollen, in die in einem bestimmten Abstand Nuten eingedreht sind, konnte die Zinkauflage in den gewünschten Grenzen genau geregelt werden. Im Laufe der Zeit wurden jedoch die An-

sprüche an eine gleichmäßige Oberfläche und an eine genaue Zinkauflage über die Bandbreite und Bandlänge immer größer. Außerdem führte die Entwicklung neuer Anlagen zu immer größeren Geschwindigkeiten. Dabei stellten sich dann mehrere Nachteile der Verzinkungsrollen heraus:

- a) Bei der Durchführung eines Produktionsprogrammes dürfen bestimmte Breiten- und Dickenänderungen nicht überschritten werden.
- b) Die Arbeit mit Verzinkungsrollen ist sehr stark an die Geschicklichkeit und an die Kenntnisse des dort eingesetzten Arbeiters gebunden.
- c) Es gibt verschiedene, genau bekannte Grenzen der Bandgeschwindigkeit, bis zu denen ein Arbeiten mit Verzinkungsrollen noch sinnvoll ist. Außerdem ist sowohl eine bestimmte obere wie auch eine untere Grenze für die Zinkauflage gegeben. Unterhalb bestimmter Dicken kann die mögliche Anlagen geschwindigkeit nicht mehr ausgenutzt werden, da dann ein gleichmäßiges Auflagenprofil nur schwer erzielbar ist und die Gefahr von Bandreißen und Wulstbildungen sehr groß wird.

Aus diesem Grunde wurde etwa seit 1965 die Entwicklung neuer Verfahren für die Regelung der Zinkauflage in Band-