

Dr. H. Haagen, J. Zeh, D. Martinović,
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart

Einfluß der Feuerverzinkungsart und der Teilelagerung auf die Beschichtbarkeit

Bericht Nr. 93
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

Sonderdruck aus farbe + lack 90 (1984) 11, S. 903/909

Einfluß der Feuerverzinkungsart und der Teilelagerung auf die Beschichtbarkeit

Von Dr. H. Haagen, J. Zeh, D. Martinović,
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart

Ziel der Untersuchungen war, festzustellen, ob zwischen der Art der Verzinkungsverfahren (Stück- und Bandverzinkung), den verwendeten Stahlsorten (siliziumhaltig und siliziumfrei), den verwendeten Flußmitteln (normal, qualmarm), der Art der Abkühlung (Wasser, Luft) und den Eigenschaften bzw. der Zusammensetzung der sich ausbildenden Zinkoberflächen und der Haltbarkeit von Beschichtungen Zusammenhänge bestehen.

Des weiteren war abzuklären, wie solche unmittelbar nach dem Verzinken vorliegenden Oberflächen durch eine Lagerung in der Verzinkerei und/oder durch Freibewitterung beeinflusst werden.

Welche Auswirkung hat dies gegebenenfalls auf die Beschichtung?

1. Einführung

Durch die Kombination von feuerverzinktem Stahl mit Anstrichen, genannt „Duplex-System“, wird hervorragender Korrosionsschutz über lange Zeitperioden erreicht. Dies hat in der Vergangenheit zu einer steigenden Anwendung des Duplex-Systems geführt. Mit zunehmender Anwendung haben aber auch Fehlschläge, z. T. erheblich verstärkt, zugenommen. Sie äußerten sich dadurch, daß die Beschichtung entweder schon relativ kurz nach ihrer Aushärtung, oder auch erst nach einem Zeitraum von rund eineinhalb Jahren, die Haftung auf dem verzinkten Untergrund zum Teil vollständig verlor und dementsprechend großflächig abblätterte. Dies war häufig ohne erkennbare Ursachen und trotz Befolgung der anstrichtechnischen Regeln wie Oberflächenvorbereitung, sachgerechte Applikation und Aushärtung der Beschichtungsstoffe erfolgt.

Deshalb wurde der gesamte Fragenkomplex Verzinkung – Beschichtung, unterteilt in zwei Komplexe, untersucht. Der erste, bereits abgeschlossene und veröffentlichte [1] Komplex befaßte sich mit dem Einfluß der Oberflächenvorbereitung und mit den zwischen verzinkten Untergründen und Beschichtungen bzw. Beschichtungsbestandteilen möglichen Reaktionen.

Der zweite Komplex, den dieses Forschungsverfahren zum Thema hatte, befaßte sich mit dem im Vorspann umrissenen Fragenkomplex.

2. Durchgeführte Untersuchungen

Um die vorstehend aufgeführte Fragestellung abklären zu können, wurden die nach folgenden Verfahren verzinkten, verschiedenartig gelagerten Bleche, mittels verschiedener Verfahren vorbereitet, mit verschiedenen Anstrichstoffen beschichtet und nach Beanspruchungen geprüft.

2.1 Stückverzinkung – Si-freier Stahl

2.1.1 Normales Flußmittel

2.1.1.1 Luftabkühlung; Beschichtung sofort nach der Verzinkung; Beschichtung nach einer Woche Lagerung in der Verzinkerei; Beschichtung nach einem Jahr Freibewitterung

2.1.1.2 Wasserabkühlung, sonst wie 2.1.1.1

2.1.2 Qualmarmes Flußmittel

2.1.2.1 – wie 2.1.1.1

2.1.2.2 – wie 2.1.1.2

2.2 Stückverzinkung – Si-haltiger Stahl

2.2.2 bis 2.2.2.2, wie 2.1.1 bis 2.1.2.2

2.3 Bandverzinkung

2.3.1 nur Oberflächenvorbereitung gem. 2.4.1, 2.4.3 und 2.4.4

2.4 Oberflächenvorbereitung

für die nach 2.1.1 bis 2.2.2 verzinkten Bleche wurden folgende Oberflächenvorbereitungsverfahren gewählt:

2.4.1 Ammoniakalische Netzmittelwäsche [2]

2.4.2 Leichtes Sandstrahlen; Strahlmittel: Elektrokorund NK 1, Körnung 100; Strahldruck: 2,5 bis 2,8 bar; Abstand zum Werkstück: 5–10 cm; Strahlwinkel: 60°; erfolgter Abtrag: es wurde solange gestrahlt, bis die Zinkblumen gerade nicht mehr zu sehen waren.

2.4.3 Chemische Vorbehandlung (Beizpaste) und

2.4.4 ohne jegliche Vorbehandlung

2.5 Beschichtungsstoffe

Um den Einfluß der oben angegebenen Parameter (Verzinkungsart, Abkühlungsart, Flußmittelart, Lagerungsbedingungen, Oberflächenvorbereitung) auf das Verhalten – insbesondere Haftung und Blasenbildung – untersuchen zu können, wurden

auf sämtliche Substratproben, jeweils dreifach, folgende sechs Beschichtungssysteme airless aufgetragen:

2.5.1 Anstrichstoff I – PVC-Acrylatbasis ohne Eisenglimmer

2.5.2 Anstrichstoff II – PVC-Acrylatbasis mit Eisenglimmer

2.5.3 Anstrichstoff III – Epoxid/PUR-System

2.5.4 Anstrichstoff IV – Epoxid/Alkydharz-System

2.5.5 Anstrichstoff V – PVC-Mischpolymerisat

2.5.6 Anstrichstoff VI – Epoxid-Einschichter

Die Anstrichstoffe I, II und VI wurden als Einschichter mit etwa 40 µm Schichtdicke aufgetragen. Die zweischichtigen Systeme (Anstrichstoffe III, IV und V) hatten eine Gesamttrockenfilmschichtdicke von ca. 60 µm.

2.6 Übersichtsdarstellung

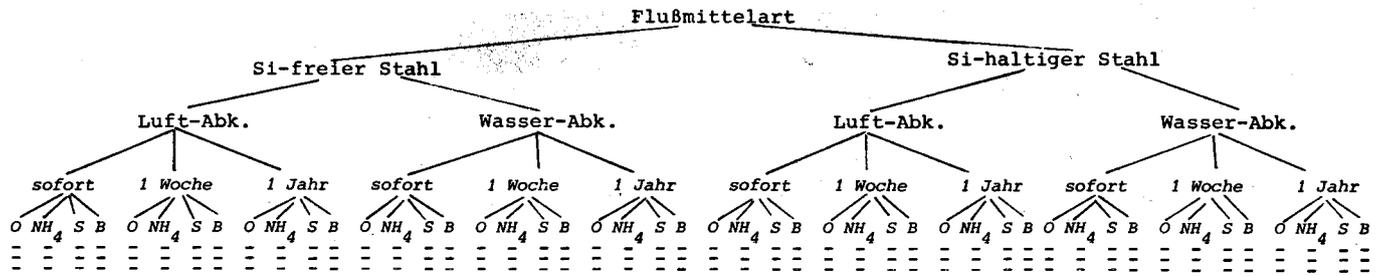
Aufgrund der Varianten (2.1 bis 2.5) ergeben sich 48 Parameterkombinationen je Flußmittelart. Diese Varianten sind für beide Flußmittelarten in *Tafel 1* dargestellt. Bei 6 Anstrichtypen und 3 Parallelproben ergeben sich je Flußmittelart 864 Proben, dazu kommen die 72 Bleche für die Bandverzinkung, das ergibt eine Gesamtzahl von 1800 Blechen.

Da bei der Bandverzinkung keine Verfahrensvarianten möglich waren, ergaben sich insgesamt 72 Probebleche, (4 Oberflächenvorbehandlungen × 6 Anstrichstoffe × 3 Parallelproben).

Zur Freibewitterung wurde jeweils eine Serie in Stuttgart und in Duisburg ausgelagert. Hierfür war siliziumfreier Stahl mit normalem Flußmittel verzinkt worden. *Tafel 2* zeigt die für normales und qualmarmes Flußmittel untersuchten Varianten. Der Umfang der ausgeführten Untersuchungen unterscheidet sich wie folgt von der geplanten Zahl: 972 Proben normales Flußmittel + 432 Proben qualmarmes Flußmittel + 72 Proben Bandverzinkung ergibt eine Probenkörperanzahl von 1476.

2.7 Anmerkung zu den Proben mit siliziumhaltigem Stahl

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß bei den 1 mm dicken Blechen aus siliziumhaltigen Stahl beim Verzinken kein Durchwachsen der Eisen/Zinklegierung bis in die Oberfläche erfolgte, wurde die Serie mit 2,5 mm dicken Blechen wiederholt. Aber auch hierbei entstanden keine gleichmäßig durchwachsenen Oberflächen, sondern es waren Bereiche mit schwachen, mittleren und normalen Durchwachsungen entstanden. Voraussetzung für eine exakte Vergleichbarkeit der Ergebnisse wären gleichmäßig grau durchwachsene Oberflächen gewesen.

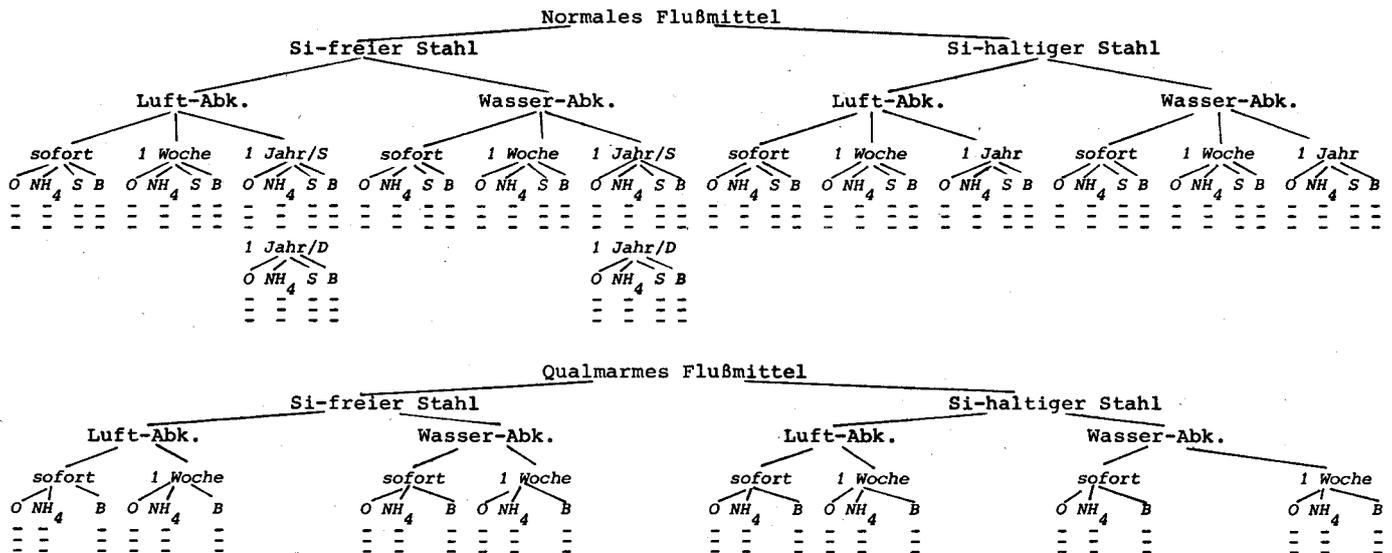


Tafel 1 (oben): Geplante Untersuchungen der 48 Varianten (s. Text)

Tafel 2 (unten): Ausgeführte Untersuchungen

Es bedeutet:
 O = ohne Vorbehandlung
 NH₄ = Ammoniakalische Netzmittelwäsche gemäß BFS-Merkblatt Nr. 5 [2]
 S = Sandstrahlen
 B = Beizen mit phosphorsäurehaltiger Beizpaste

Es bedeutet:
 O = ohne Vorbehandlung
 NH₄ = Ammoniakalische Netzmittelwäsche gemäß BFS-Merkblatt Nr. 5 [2]
 S = Sandstrahlen
 B = Beizen
 Bandverzinkung: 72 Probebleche wie bei *Tafel 1*



Um einigermaßen vergleichbare Testplatten zu erhalten, wurden die Bleche so geschnitten, daß die einzelnen Abschnitte in drei Gruppen eingeteilt werden konnten: wenig bzw. kaum durchwachsen, mittelmäßig durchwachsen und normal durchwachsen.

Die drei erforderlichen Parallelproben bestanden dann aus jeweils einem dieser unterschiedlich durchwachsenen Abschnitte. D. h., daß jeweils eine Parametervariation auf den, wie beschrieben, zusammengestellten Platten erfolgte. *Abb. 1* zeigt die für die einzelnen Parametervariationen und die sechs Beschichtungsstoffe zusammengestellten Plattenpaletten.

2.8 Aufteilung der Proben in verschiedene Chargen und Probenherstellung

Aufgrund der unterschiedlichen Verzinkungsarten und des großen Umfangs an Probeplatten war es nicht möglich, die Verzinkungen und die Tests parallel durchzuführen. Es war eine Aufteilung in 3 Chargen entsprechend des Einganges der verzinkten Platten wie folgt erforderlich:

- I. Charge (360 Stück):**
- bandverzinkte Stahlbleche (72 Stück)

- Si-freier Stahl, normales Flußmittel, Luft-/Wasserabkühlung, Beschichtung sofort nach der Verzinkung (144 Stück)
- Si-freier Stahl, normales Flußmittel, Luft-/Wasserabkühlung, Beschichtung nach 1 Woche Lagerung i. d. V. (144 Stück)

- II. Charge (576 Stück)**
- Si-haltiger Stahl, normales Flußmittel, Luft-/Wasserabkühlung, Beschichtung sofort nach der Verzinkung (144 Stück)
 - Si-haltiger Stahl, normales Flußmittel, Luft-/Wasserabkühlung, Beschichtung nach 1 Woche Lagerung i. d. V. (144 Stück)
 - Si-freier Stahl, normales Flußmittel, Luft-/Wasserabkühlung, Beschichtung nach 1 Jahr Freibewitterung - Stuttgart (144 Stück)
 - Si-freier Stahl, normales Flußmittel, Luft-/Wasserabkühlung, Beschichtung nach 1 Jahr Freibewitterung - Duisburg (144 Stück)

- III. Charge (540 Stück):**
- Si-freier Stahl, qualmarmes Flußmittel, Luft-/Wasserabkühlung, Beschichtung sofort nach der Verzinkung (108 Stück)
 - Si-freier Stahl, qualmarmes Flußmittel, Luft-/Wasserabkühlung, Be-

- schichtung nach 1 Woche Lagerung i. d. V. (108 Stück)
- Si-haltiger Stahl, qualmarmes Flußmittel, Luft-/Wasserabkühlung, Beschichtung sofort nach der Verzinkung (108 Stück)
- Si-haltiger Stahl, qualmarmes Flußmittel, Luft-/Wasserabkühlung, Beschichtung nach 1 Woche Lagerung i. d. V. (108 Stück)
- Si-haltiger Stahl, normales Flußmittel, Luft-/Wasserabkühlung, Beschichtung nach 1 Jahr Freibewitterung - Stuttgart (108 Stück).

Aus Platzgründen, vorgegeben durch die Größe der Tauchwannen, konnten bei der am umfangreichsten Charge Nr. III nicht alle Parameter berücksichtigt werden. Um jedoch die verzinkungstechnisch wichtigen Parameter alle erfassen zu können, wurden die Proben, bei welchen die Oberflächenvorbereitung durch leichtes Sandstrahlen erfolgt war, weggelassen. Dies war insofern auch gerechtfertigt, als sich bei den vorausgehend untersuchten Chargen gezeigt hatte, daß die Haftung auf gestrahlten Untergründen allgemein gut war und die Einflüsse der anderen Parameter bei gestrahlten Flächen praktisch nicht in Erscheinung traten. Damit während der Probenherstellung keine Veränderungen, vor allem

Abb. 1

Sortierte Probebleche aus dem mit normalem Flußmittel verzinkten Si-haltigen Stahl.

Jeweils die erste waagerechte Reihe gehört zu den luftabgekühlten, und die zweite zu den wasserabgekühlten Blechen. Sofort nach der Verzinkung steril eingepackt.

Die dritte bzw. vierte waagerechte Reihe gehören jeweils zu den luft- bzw. wasserabgekühlten, eine Woche lang in der Verzinkerei gelagerten Blechen.

Die senkrechten Reihen, je drei pro jeder der vier Oberflächenvorbereitungsarten (ohne Vorbereitung, ammoniakalische Netzmittelwäsche, Sandstrahlen, saure Beizpaste), stellen jeweils die drei Durchwachsensstufen dar (von links nach rechts = wenig, mittelmäßig, stark), wobei je drei nebeneinander liegende Probebleche als die drei Parallelproben fungierten.

Jeweils eine der 6 Probeblechpaletten diente für die zu applizierenden Anstrichstoffe I-VI.

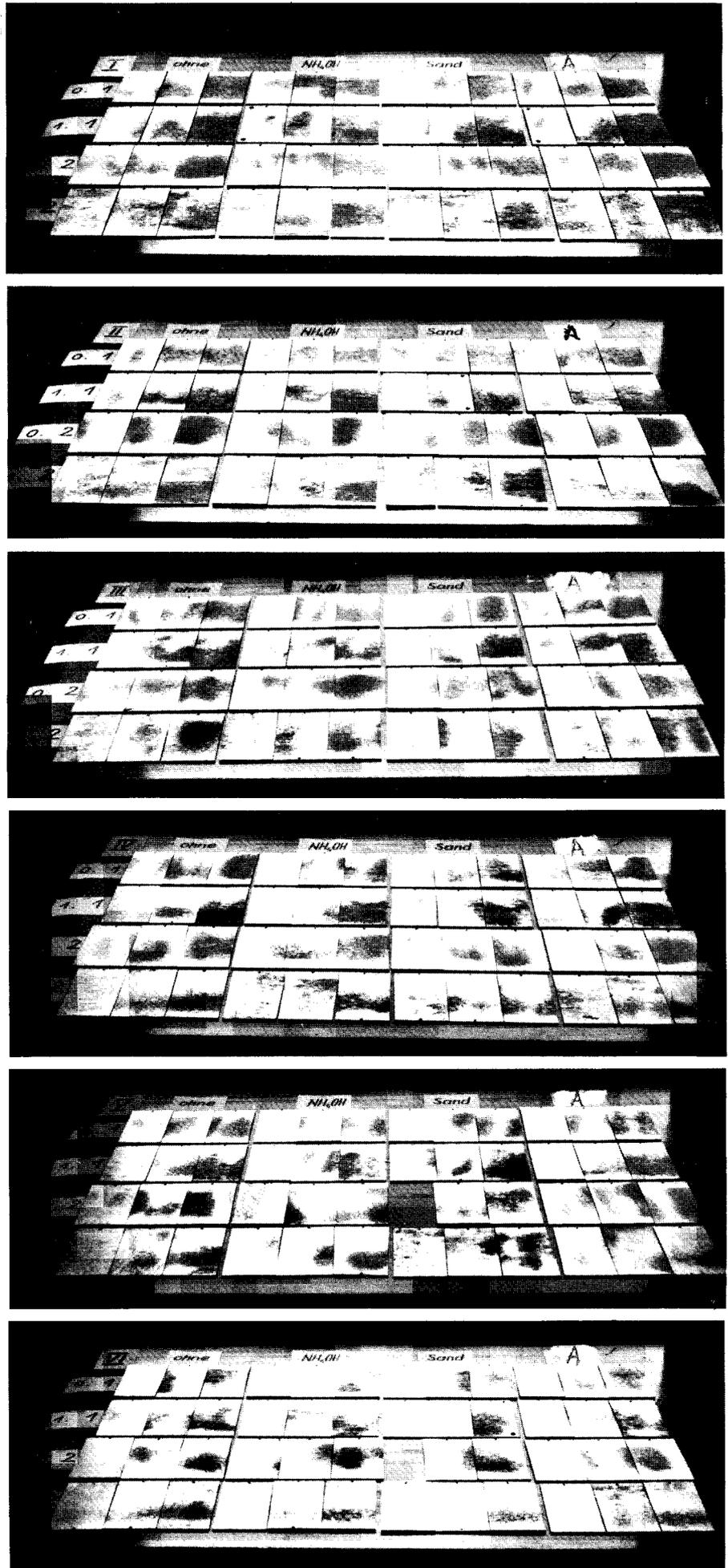
während der Phase Oberflächenvorbereitung/Beschichtung, eintreten konnten, wurden die vorbereiteten Bleche bis zur Lackierung in Exsikkatoren gelagert. Die Lackierung erfolgte dann in einem Zuge, um zwischen den zuerst und zuletzt lackierten Blechen keine zu langen Zeitspannen verstreichen lassen zu müssen. Im allgemeinen konnten die Serien in 2 Tagen fertig lackiert werden. Nach Fertigstellung verblieben die einzelnen Serien etwa 3 Wochen im Normklima (23°C, 50 % rel. Feuchte), um eine möglichst weitgehende Aushärtung zu erreichen. Dies war erforderlich, da im Programm keine Beschichtungsparameter (z. B. Einflüsse infolge von Beanspruchungen nach unterschiedlich langen Trockenzeiten) geprüft werden sollten, sondern von den Untergründen ausgehende Einflüsse.

2.9 Beanspruchung der Proben durch Luft-/Wasser-Wechselstest und Dauerwarmwasserbad

Eine manuelle Handhabung einer so großen Anzahl von Probekörpern wie in den einzelnen Chargen vorhanden, wäre weder reproduzierbar noch in vertretbaren Zeiträumen möglich gewesen. Deswegen mußte ein automatisch durchgeführtes Testverfahren gewählt werden, das automatisch steuerbar war, nicht auf flächenmäßiges Auslegen der Probekörper (enormer Platzbedarf) angewiesen war und den Feuchtigkeitseinwirkungen Rechnung trägt. Dazu bot sich ein Tauchverfahren an, welches gestattet, die Bleche in senkrechter Aufhängung mit relativ dichter Packung zu handhaben.

2.9.1 Luft-/Wasser-Wechselstest

Hierfür wurden 20 cm hohe Plastikwannen mit einer Grundfläche von etwa 125 x 70 cm geschweißt. Oberhalb der Wannen wurde für die Platten ein Gehäugerahmen an einem motorbetriebenen Seilzug mit entsprechender Hubhöhe angebracht. Der Motor tauchte dann das Gehänge mit den Platten nach vorgegebenen Schaltzeiten in die gefüllten Wan-



nen ein und aus. Die Wannen befanden sich in einem klimatisierten Raum, so daß die Wannenfüllung mit deionisiertem Wasser eine mittlere Temperatur von 22°C aufwies. Die Eintauchtiefe war so geregelt, daß die Platten über etwa $\frac{4}{5}$ ihrer Länge eintauchten. Die Tauchzeiten betragen jeweils 16 Stunden gefolgt von einer 8stündigen Austauschzeit (Trockenperiode). Die Laufzeit dieses Tests betrug 6 Monate.

2.9.2 Dauerwasserbad

Da der Wechseltauchtest kein differenziertes Bild über den Einfluß der einzelnen Parameter gab, schloß sich an die Wechseltauchbeanspruchung ein Dauerwasserbad (bei 40°C) mit dem Ziel an, evtl. vorliegende Parametereinflüsse zu verstärken. Die Verweilzeit betrug 4–5 Wochen. Dabei ergaben sich dann bei fast allen Anstrichen sichtbare Veränderungen durch Blasenbildungen etc.

3 Haftungsprüfung durch den Klebebandabreißtest

Der Klebebandabreißtest läßt als empirischer Test zwar keine exakten Aussagen zu, hat aber den Vorteil, daß er Veränderungen und Tendenzen erkennen läßt. Als weiterer Vorteil ergibt sich seine einfache und rasche Durchführbarkeit, was bei einer großen Probenzahl eine erhebliche Erleichterung ist.

Sofern, wie im vorliegenden Fall, auch die Naßfilmhafung geprüft werden soll, ist bei letzterer Prüfung wichtig, daß die Proben unmittelbar nach der Feuchtebeanspruchung trockengewischt, mit einem Schnitt versehen und im Schnittbereich geprüft werden. Man muß so bei allen Proben gleich verfahren. Auch die Art und Weise des Andrückens des Klebebandes muß beibehalten werden.

Ein Nachteil dieses Tests ist, daß das Klebeband nicht auf allen wassergequollenen Beschichtungen, auch wenn sie oberflächlich trockengewischt sind, gleich gut haftet. Sofern merkbare Haftungsstörungen vorliegen, ist dieser Test nicht aussagefähig.

4 Auger-Untersuchungen der Oberflächenschichten der verwendeten Zinküberzüge

Da über die Art der sich beim Feuerverzinken an der äußersten Oberfläche ausbildenden Schicht und ihre Veränderung bei einer Bewitterung des Zinküberzuges nichts bekannt ist, schien es angebracht zu sein, die hier vorliegenden Verhältnisse mit Hilfe einer Auger-Sonde näher zu untersuchen. Dabei sollte die Verteilung der in den äußersten Oberflächenschichten vorliegenden Elemente durch Aufnahme von Tiefenprofilen, die durch stufenweises Absputtern erhalten werden, näher bestimmt werden.

Für die Versuche wurden Streifen aus 1 und 2 mm dicken Feinblechen, und zwar aus einem unberuhigten Stahl (vgl. 2.1) mit einem Siliziumgehalt von 0,01 % und zwei beruhigten Stählen (vgl. 2.2 und 2.7) mit Siliziumgehalten von 0,40 und 0,54 % verwendet, um auf diese Weise Zinküberzüge mit einer durchgehenden äußeren Zinkschicht einerseits und Zinküberzüge mit durchgewachsenen Eisen-/Zink-Legierungsschichten andererseits herstellen zu können. Diese Blechstreifen wurden in zwei Verzinkereien feuerverzinkt, wobei zur Vorbehandlung in der ersten ein konventionelles Flußmittel auf Zink-Ammonium-Chlorid-Basis, in der zweiten ein höher alkalischchloridhaltiges qualmarmes Flußmittel verwendet wurde. Die Zinkschmelze enthielt im ersten Fall 1,28 % Pb, 0,08 % Fe, 0,008 % Al, und 0,008 % Sn. Im zweiten Fall ergab eine Analyse Gehalte von 1,16 % Pb, 0,07 % Fe, 0,007 % Al und 0,006 % Sn.

Nach dem Ausziehen der Probestreifen aus dem Verzinkungsbad wurde jeweils ein Teil dieser Streifen an Luft, ein anderer unmittelbar danach in Wasser abgekühlt. Das zum Abkühlen benutzte Wasser enthielt bei den Versuchen in der ersten Verzinkerei je Liter 225 mg CaO, 34 mg MgO, 135 mg Na₂O, 8 mg K₂O, 425 mg Cl⁻, 33 mg NO₃⁻ und 174 mg SO₄⁻. Eine Analyse des in der zweiten Verzinkerei zum Abkühlen verwendeten Wassers ergab Gehalte von 585 mg CaO, 152 mg MgO, 190 mg Na₂O, 389 mg K₂O, 1434 mg Cl⁻ und 150 mg SO₄⁻ je Liter.

Von den auf diese Weise feuerverzinkten und abgekühlten Probestreifen wurde (wie unter 2.0 erläutert) jeweils ein Teil sofort steril verpackt, um den unmittelbar nach dem Verzinken und Abkühlen vorliegenden Zustand festhalten zu können. Ein anderer Teil wurde eine Woche lang in der betreffenden Verzinkerei offen ausgelagert, um die durch eine solche Kurzlagerung entstehenden Veränderungen in der Zusammensetzung der äußersten Oberflächenschicht der Zinküberzüge beurteilen zu können. Weitere Probestreifen wurden jeweils ein Jahr lang in Duisburg und Stuttgart frei bewittert, um feststellen zu können, in welchem Ausmaß die Oberflächenschichten durch eine längere Bewitterung beeinflusst werden.

Nach dem Verzinken der Probestreifen stellte sich leider heraus, daß es nicht möglich war, auf den Probestreifen aus den beiden beruhigten Stählen vollständig durchgewachsene Eisen-/Zink-Legierungsschichten zu erzeugen, da die Blechstreifen während des Ausziehens aus dem Zinkbad infolge ihrer geringen Dicke zu schnell abkühlten (vgl. 2.7). Dieses Durchwachsen deutet sich zwar fleckenförmig an, doch war auch hier über den fast durchgewachsenen Eisen-/Zink-Legierungsschichten noch eine dünne Zinkschicht vorhanden, wie es die als Beispiele in den Abb. 2–4 wiedergegebenen Gefüge der Zinküberzüge zei-

gen. Daher wurde bei den Augeruntersuchungen bei allen Blechen nur diese äußere Zinkschicht erfaßt.

Neben diesen als Stücke in Form von Blechstreifen feuerverzinkten Proben wurde zum Vergleich eine Probe mit in die Untersuchungen einbezogen, die aus einem in Durchlauf nach dem Senzimir-Verfahren feuerverzinkten Band (vgl. 2.3) entnommen wurde. Diese Probe war eine unbestimmte Zeit im Lager der Bandverzinkerei gelagert worden. Die beim Verzinken des Bandes benutzte Zinkschmelze war hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht näher untersucht worden, doch durfte der Aluminiumgehalt dieser Schmelze zwischen etwa 0,15 und 0,20 % gelegen haben. Das Gefüge des Zinküberzuges dieser Probe bestand fast ausschließlich aus der äußeren Zinkschicht und einigen Kristallen von Eisen-/Zink-Verbindungen an der Oberfläche des Stahles (Abb. 5).

Aus den auf diese Weise feuerverzinkten, abgekühlten und ausgelagerten Probestreifen wurden etwa 10 × 10 mm² große Proben entnommen, deren Oberflächen in einer Auger-Sonde auf ihre Zusammensetzung untersucht wurde. Zur Bestimmung der Tiefenverteilung der dabei gefundenen Elemente wurden Auger-Tiefenprofile durch stufenweises Absputtern der Probenoberfläche mit Argonionen aufgenommen. Die einzelnen Tiefenprofile werden hier jedoch nicht in Form von Abbildungen wiedergegeben. Die erhaltenen Ergebnisse werden jedoch beschrieben.

Als Beispiel einer Auger-Analyse zeigte das Auger-Spektrogramm der äußersten Oberfläche einer sofort nach dem Feuerverzinken in Wasser abgeschreckten Probe neben den zu erwartenden Linien von Zink und Sauerstoff auch die von Schwefel, Chlor, Calcium, Magnesium und Aluminium, die mit Ausnahme des Aluminiums auf einen sehr dünnen Belag auf der Probenoberfläche herrühren, der sich beim Abkühlen im Wasser aus diesem auf dieser niedergeschlagen hat. Die in der äußersten Schicht bei allen untersuchten Proben gefundene starke Kohlenstoffanzeige ist auf Kontaminationskohlenstoff zurückzuführen; sie wurde bei der Auswertung der Tiefenprofile nicht berücksichtigt.

Wenn man nun die Ergebnisse der Auger-Untersuchungen im einzelnen betrachtet, so ergibt sich bei allen an Luft abgekühlten Proben das Tiefenprofil der in den äußersten Oberflächenschichten vorhandenen Elemente. Es zeigt sich, daß sich das Aluminium als Aluminiumoxid in der Oberflächenschicht stark anreichert.

Die Untersuchungen zeigten weiter, daß die Stahlvorbehandlung vor dem Feuerverzinken praktisch keine Rolle spielt, denn man findet die gleichen Elemente und die praktisch gleiche Verteilung sowohl bei einer Vorbehandlung mit

einem konventionellen Flußmittel auf Zink-/Ammonium-Basis als auch bei einer Vorbehandlung mit einem qualmarinen Flußmittel mit hohen Alkalichloridanteilen. Diese Befunde zeigen, daß sich auch bei sehr kleinen Aluminiumgehalten in der Zinkschmelze von etwa 0,007 bis 0,008 % unmittelbar nach dem Verzinken an der Oberfläche beim Abkühlen an Luft eine wenige nm dicke Schicht ausbildet, die im wesentlichen aus Aluminiumoxid besteht.

Während der Auslagerung von einer Woche in den Verzinkereien wird an der Oberfläche neben Kohlensäure, Schwefeldioxid aus der Atmosphäre in diese äußerste Schicht eingebaut, wie es als Beispiel die Tiefenprofile zu erkennen gaben. Die sich dabei aufbauende oxidische Schicht wächst dabei an und erreicht Dicken von etwa 15 bis 25 nm. Bei diesem Ergebnis fällt auf, daß sich zwar das Schwefeldioxid in der äußersten Oberflächenschicht anlagert, praktisch aber keine Chloride, die in der Atmosphäre einer Verzinkerei sicher vorhanden sind.

Nach dem Abkühlen in Wasser findet man, wie bereits erwähnt, auf der Oberfläche der Zinküberzüge einen sehr dünnen Belag, der Sulfate, Chloride und Calcium und bei höheren Kaliumgehalten auch dieses Element enthält. Nach dem Auslagern solcher Proben in den Verzinkereien nimmt der Schwefelgehalt, d. h., die Sulfatmenge in dieser Oberflächenschicht zu.

Bei einer einjährigen Bewitterung verzinkter Teile in einem Industrieklima, nämlich in Duisburg, bilden sich an der Oberfläche dickere oxidische Schichten aus. Das Tiefenprofil zeigt deutlich, wie hier der Schwefelgehalt in den äußersten Schichten zunimmt und sich offensichtlich auch Chloride in dieser Schicht anlagern. Bei den in Duisburg ausgelagerten Proben fällt außerdem auf, daß in den äußeren Schichten auch erhöhte Calciumgehalte vorhanden sind, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, daß sich oxidische calciumhaltige Flugstäube aus der Atmosphäre auf den Proben niedergeschlagen haben. Ähnliche Verhältnisse findet man auch nach einer Auslagerung in einer Stadtatmosphäre, wie in Stuttgart, nur sind hier die Schichten nicht so dick.

Bei der zum Vergleich mit in die Untersuchungen einbezogene Probe aus dem im Durchlauf nach dem Sendzimir-Verfahren verzinkten Band ist die Anreicherung des Aluminiums in der äußersten Oberflächenschicht besonders ausgeprägt, da hier der Aluminiumgehalt der Zinkschmelze deutlich höher war.

Neben den in den Tiefenprofilen angegebenen Elementen wurden bei einer Anzahl von Proben dicht unter der Oberfläche örtlich auch Blei gefunden, das als ausgeschiedene Tröpfchen im Zinküber-

Abb. 2: Gefüge des Zinküberzuges auf dem unberuhigten Stahl (100:1)

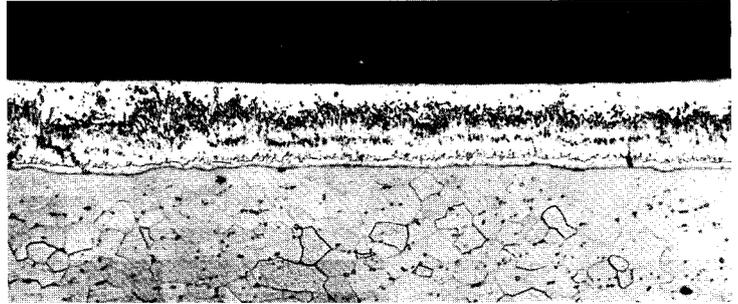


Abb. 3: Gefüge des Zinküberzuges auf dem beruhigten Stahl mit 0,40 % Si (100:1)

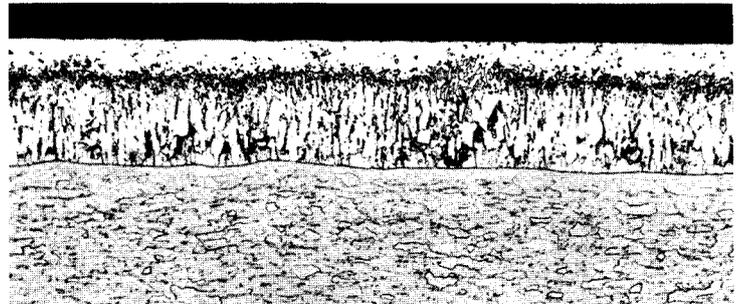
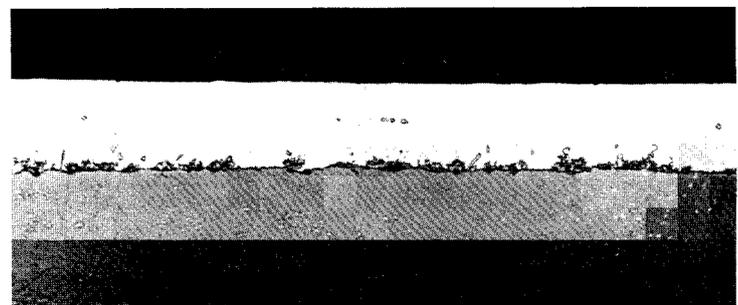


Abb. 4: Gefüge des Zinküberzuges auf dem beruhigten Stahl mit 0,54 % Si (100:1)



Abb. 5: Gefüge des Zinküberzuges der bandverzinkten Probe (500:1)



zug vorhanden ist. Gelegentlich wurden auch sehr geringe Zinngehalte festgestellt, wenn die Messung über eine Korngröße des Zinküberzuges erfolgte, da sich dieses Element bei der Erstarrung der Zinkschmelze dort leicht anreichert.

Wenn man nun die Ergebnisse der Auger-Untersuchungen zusammenfaßt, so ergibt sich, daß sich das in der Zinkschmelze in geringen Mengen vorhandene Aluminium an der Oberfläche des Zinküberzuges anreichert und dort zu einem dünnen, praktisch nur aus Aluminiumoxid bestehenden Film oxidiert. Beim Abkühlen verzinkter Teile in Wasser unmittelbar nach dem Feuerverzinken schlägt sich ein dünner Belag aus den im Wasser vorhandenen Salze auf der verzinkten Oberfläche nieder. Bei einer Bewitterung verzinkter Teile wird vor allem Schwefeldioxid neben der Luftkoh-

len säure abgeschieden und es bilden sich je nach Dauer der Bewitterung dickere oxidische Schichten auf dem Zinküberzug aus, deren Zusammensetzung von der einwirkenden Atmosphäre bestimmt wird.

Die in diesem Abschnitt vor allem im Hinblick auf die nicht erfolgte Wiedergabe der Tiefenprofilabbildungen gekürzt wiedergegebenen Untersuchungen wurden vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf, ausgeführt. Insbesondere Dr. Horstmann sei an dieser Stelle herzlich für diese wichtigen, ergänzenden Untersuchungen gedankt.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die für sämtliche Paramtervarianten erhaltenen Ergebnisse sind in *Tabelle 1* enthalten. Sie werden nachfolgend in

Normales Flußmittel
Si-freier Stahl

	Luft-Abkühlung												Wasser-Abkühlung																											
	sofort				n. 1 Woche				n. 1 Jahr/S				n. 1 Jahr/D				sofort				n. 1 Woche				n. 1 Jahr/S				n. 1 Jahr/D											
	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A				
Anstrich I	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0
Anstrich II	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0,5
Anstrich III	3	0	0	1	5	0	0	0	0,5	0	0	0	1	0	0	0	4	0	0	0,5	5	0	0	0	0,5	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0
Anstrich IV	1,5	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0,5	0	0,5	1	0,5	0	0,5	1	0	0	0	1	0	0	0	1,5	0	0	0,5	1,5	0	0,5	1
Anstrich V	0	0	0	0	1	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0				
Anstrich VI	0	0	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0	0	0	1	0	0	0	0,5	0	0	0	1	0,5	0	0,5	0,5	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0				
Anstrich I	0,5	0	4	1	3,5	0	4	3	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0,5	3	1	3	3	5	1	5	2	0,5	0	1	0,5	0	0	0,5	0,5	0	0	0,5	0,5				
Anstrich II	1	1,5	2	1	1,5	2	2	1	0,5	0	0	0,5	0	0	0	0,5	1	1	1	1	1	1	1	1	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0,5	0,5	0	0	0,5				
Anstrich III	0,5	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
Anstrich IV	0	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1	5	5	5	5	5	3	3	1,5	3	0,5	0,5	0	3	1	1	1	4	4	3,5	3,5	5	4	2	3	5	4	2	3				
Anstrich V	1	1	1	1	1,5	1,5	4	1	0,5	0	0	0	2	0,5	1,5	2	1	1,5	1	1	0,5	2	3	2	0,5	0,5	0,5	1,5	1	2	0,5	1,5	1	2	0,5	1,5				
Anstrich VI	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				

Si-haltiger Stahl

Anstrich I	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
Anstrich II	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
Anstrich III	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0					0,5	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0				
Anstrich IV	1	0	0	1	5	0,5	0	1	1,5	0,5	0	0,5					0,5	0,5	0	0,5	1,5	0,5	0	1	1	0,5	0	0,5	0,5	0	0	0,5
Anstrich V	0	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
Anstrich VI	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
Anstrich I	1	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0	0	0				
Anstrich II	1	0,5	0,5	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0					0	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0				
Anstrich III	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
Anstrich IV	3	2	1,5	1,5	3	2,5	2	1,5	0,5	0,5	1						3	2	2	2	3,5	2,5	1,5	1	1	1	1	1				
Anstrich V	0	0	0	0	0,5	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0,5						0,5	0	0	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0	1					
Anstrich VI	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0	0				

Qualmarmes Flußmittel
Si-freier Stahl

	Luft-Abkühlung												Wasser-Abkühlung												Band- verzinkung											
	sofort				n. 1 Woche				n. 1 Jahr				sofort				n. 1 Woche				n. 1 Jahr															
	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A	O	NH ₃	S	A				
Anstrich I	0	0	0	0	0,5	0	0	0					0	0	0	0	0,5	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0				
Anstrich II	0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0				
Anstrich III	0	0	0	0	0	0	0	0					0,5	0	0	0	4	0	0	0					1	0	0	1,5								
Anstrich IV	1,5	0	0	1	3,5	0	0,5						0,5	0,5	1		3,5	0	0,5						1	0	0	1	1	0	0	1				
Anstrich V	0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0				
Anstrich VI	0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	2,5	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0				
Anstrich I	0	0	0	0	0,5	0,5	1						3	0	0	0	3	2	2	2					1	1	4	1								
Anstrich II	2	1	1	1	3	0,5	0,5						2	0	0	0	3,5	0,5	0,5						2	3	3,5	2								
Anstrich III	0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0								
Anstrich IV	4	3,5	5	5	4,5	4,5	2						5	5	4,5		5	3,5	2						2	3	3	3								
Anstrich V	0	0	0,5	0	0	0	0,5						1	0	4		0	0,5	3						0	0,5	1	0								
Anstrich VI	0	0	0,5	0	0	0	0,5						3	0	0,5		3	0	0,5						0	0	0	0								
Si-haltiger Stahl																																				
Anstrich I	0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0																
Anstrich II	0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0																
Anstrich III	0,5	0	0	0	0,5	0	0					3	0	0	0	4	0	0	0																	
Anstrich IV	4,5	0	0	1	4,5	0,5	0,5					1	0	0,5		4	0	0,5																		
Anstrich V	0	0	0	0	0,5	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0																	
Anstrich VI	0	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0																
Anstrich I	0	0	0	0	2,5	0,5	0					4,5	0	0	0	1,5	0	0	0																	
Anstrich II	2,5	0	2	2	2	1	0,5					1	0,5	0,5	0	3	0,5	0,5																		
Anstrich III	0	0	0	0	0	0	0					0	0	0	0	0	0	0	0																	
Anstrich IV	4	4	3	3	1,5	2,5	3					4	3	2,5		4	2	3,5																		
Anstrich V	1	0,5	0,5	0,5	2,5	1	4,5					1	0,5	3,5		2	3	3																		
Anstrich VI	0	0	0	0	0	0	0					2	0	0	0	1	0	0	0																	

Tabelle 1
(vgl. Anmerkungen auf Seite 909)

Abhängigkeit der einzelnen Parametervarianten zusammenfassend erläutert.

5.1 Einfluß der Verzinkungsart

Stückverzinkung und Bandverzinkung

5.1.1 Haftung nach dem Luft-/Wasser-Wechseltest gemäß Pos. 2.9.1. Zwischen den beiden Verzinkungsverfahren konnten praktisch keine Unterschiede festgestellt werden. (Vgl. *Tabelle 1*, Spalte 1, Luftabkühlung sofort, normales Flußmittel mit Spalte Bandverzinkung.)

5.1.2 Blasenbildung nach dem Dauerwarmwasserbad gemäß Pos. 2.9.2. Hinsichtlich der Blasenbildung im Warmwasserbad ergaben sich keine nennenswerten Unterschiede zwischen Band- und Stückverzinkung, wobei die Bandverzinkung bei manchen Anstrichen eher eine etwas stärkere Tendenz zur Blasenbildung hatte (vgl. *Tabelle 1*, Spalten wie unter 4.1.1) als die Stückverzinkung.

5.2 Einfluß der Stahlsorte

Die Ergebnisse zeigten eindeutig, daß bei den Anstrichen, bei welchen überhaupt Schäden auftraten, sie unabhängig von der Flußmittelart, beim siliziumfreien Stahl am stärksten waren. Der siliziumhaltige Stahl mit der reaktionsträgeren Oberfläche aus Eisen-/Zink-Legierung zeigte weniger bzw. geringere Schäden.

zu *Tabelle 1*

Bewertungsstufen 0-5

Zur Bewertung des Haftverhaltens bzw. des Blasenbildungsgrades wurde eine Fünfstufenskala verwendet. Dabei steht „0“ für keinerlei Veränderungen (d. h. praktisch sehr gute Haftung, keinerlei Blasen) und die „5“ für die stärkste mögliche Beeinträchtigung (d. h. praktisch totaler Haftungsverlust, dichte Blasenbildung über die gesamte Fläche). Zwischenstufen, vor allem die Stufe 0,5, wurden dort angewendet, wo sich nur geringfügige Änderungen mehr in Form einer andeutungsweisen Tendenz als in Form einer echten Änderung ergaben.

Beim Anstrichsystem IV stellt die obere Zahl die Haftung der Grundierung am Substrat und die untere Zahl die Haftung des Decklackes an der Grundierung dar. Diese unterteilte Bewertung war hier nötig, da teilweise der Decklack von der Grundierung abriß. Blasenbildung trat bei diesem Beschichtungssystem in der Grenzfläche Grundierung/Decklack auf.

Bezüglich Aufteilung der *Tabelle 1* in die einzelnen Chargen entsprechend der Bearbeitungsreihenfolge siehe Pos. 2.8.

Es bedeutet:

- o = ohne Oberflächenvorbereitung
- NH₃ = Ammoniak-Netzmittel-Wäsche
- s = Sandstrahlen
- A = saure Beizpaste
- S = Freibewitterung - Stuttgart
- D = Freibewitterung - Duisburg
- x = Grundierung - Substrat
- y = Decklack - Grundierung

Das zeigte sich beim Abreißtest etwas deutlicher als beim Test im Warmwasserbad.

Interessant in diesem Zusammenhang ist, daß es bei den nach den Durchwachungsgrad der Eisen-/Zink-Legierung sortierten Untergründen (vgl. *Abb. 1*) bei den Anstrichen, insbesondere bei Anstrich IV, Abstufungen in der Blasenbildung gab. Die wenig bzw. weniger durchwachsenen Proben ergaben die meisten Blasen, während die gut durchwachsenen Proben am wenigsten Blasen hatten.

5.3 Einfluß der Flußmittelart

Sowohl in Bezug auf die Haftung als auch Blasenbildung konnten zwischen normalem und qualmarmem Flußmittel keine nennenswerten Unterschiede festgestellt werden. Die Abweichungen der in *Tabelle 1* angegebenen Zahlen sind bei einigen Anstrichen nur gradueller Art und können mit etwas unterschiedlicher, subjektiver Bewertung der Ergebnisse der zeitlich um Monate auseinander liegend geprüften Chargen zusammenhängen. Global kann man feststellen, daß das qualmarme Flußmittel gleichgute Ergebnisse gab wie das normale Flußmittel.

5.4 Einfluß der Abkühlungsart in Luft oder Wasser

Bei beiden Stahlsorten, jedoch beim siliziumhaltigen Stahl etwas weniger ausgeprägt, erwies sich die Wasserabkühlung sowohl als etwas haftungsstörend als auch als etwas blasenbildungsfördernd.

5.5 Einfluß des Beschichtungszeitpunktes

Bezüglich Haftung und Blasenbildung erwies sich, sofern Unterschiede auftraten, die einwöchige Lagerung in der Verzinkerei im Vergleich zur Sofortbeschichtung als schlechter, besonders bei der Blasenbildung.

Nach einem Jahr Freibewitterung ergab ein Vergleich der in Stuttgart ausgelagerten Bleche mit den sofort bzw. nach einwöchiger Lagerung in der Verzinkerei beschichteten Bleche keine besonderen Tendenzen, sondern nur einige Schwankungen.

Die in Duisburg ausgelagerten Bleche ergaben etwas schlechtere Ergebnisse als die in Stuttgart ausgelagerten.

5.6 Einfluß der Oberflächenvorbereitungsverfahren

Unabhängig von den anderen Parametern hat sich gezeigt, daß die Bleche ohne Oberflächenvorbereitung die schlechteste Haftung ergaben. Dies gilt im Großen und Ganzen auch für die Blasenbildung im Warmwasserbadtest. Bei einigen Anstrichen zeigte auch die Vorbehandlung mit saurer Beizpaste negativen Einfluß auf die Haftung. Dagegen ergab die ammoniakalische Netzmittelwäsche und

insbesondere Sandstrahlen bei allen Varianten und bei allen Anstrichen die beste Haftung.

In Bezug auf die Blasenbildung zeigte Sandstrahlen überraschenderweise bei einigen Beschichtungen schlechtere Ergebnisse als die anderen Vorbehandlungsarten, bzw. die gestrahlten Bleche verhielten sich ähnlich wie die nicht vorbehandelten Bleche, wobei die gestrahlten und nicht vorbehandelten Bleche im Ergebnis wechselten. Die gestrahlten bzw. nicht vorbehandelten Bleche waren jedoch in Bezug auf die Blasenbildung um eine Stufe schlechter einzuordnen, als die durch ammoniakalische Netzmittelwäsche bzw. saure Beizpasten vorbereiteten Bleche. Die Vorbehandlungsarten durch ammoniakalische Netzmittelwäsche und durch saure Beizpaste wechselten je nach Anstrich in Güte bzw. Rangfolge.

Diese Untersuchungen zeigten erneut, wie schon früher [1] festgestellt, daß der Anstrichstoff ebenfalls großen Einfluß darauf hat, welches Oberflächenvorbereitungsverfahren den besten Erfolg bringt. Das bedeutet, daß Oberflächenvorbereitungsverfahren und Beschichtung aufeinander abgestimmt sein müssen, da nicht jedes Verfahren bei jeder Beschichtung gleichgute Ergebnisse bringt.

Abschließend läßt sich sagen, daß bei optimal für verzinkte Untergründe formulierten Beschichtungen bzw. Beschichtungssystemen bei vorbereiteten Oberflächen alle untersuchten Parametervariationen keinen oder nur geringen Einfluß hatten. Somit stützt auch das Ergebnis dieser Untersuchungen die Forderung, verzinkte Untergründe nur mit speziell für diesen Untergrund entwickelten Beschichtungsstoffen zu beschichten.

Bei der Bewertung der vorstehend dargelegten Ergebnisse muß man allerdings berücksichtigen, daß die verzinkten Untergründe auf welche sich die vorstehenden Aussagen beziehen, in kontrollierten, d. h. überwachten Verzinkungsbädern dem Standard der Verzinkungstechnik entsprechend hergestellt wurden und nur unter diesen Voraussetzungen Gültigkeit haben.

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V., die das Forschungsvorhaben durch Bereitstellung von Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft förderte.

Literatur

- [1] H. Haagen, *Industrie-Lackierbetrieb 50* (1982) Nr. 6 und 7
- [2] *Beschichtungen auf Zink und verzinktem Stahl*, Merkblatt Nr. 5, Stand Jan. 1982, Herausgeber: Bundesausschuß Farbe und Sachwertschutz, 6000 Frankfurt