

Dr. H. Haagen

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart

Prof. Dr. W. Schwenk

Mannesmann Forschungsinstitut GmbH, Duisburg

Haftvermögen und Blasenbildung von Beschichtungen auf feuerverzinktem Stahl

Bericht Nr. 100
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

Sonderdruck aus farbe + lack 92 (1986) 2, S. 106/108

Haftvermögen und Blasenbildung von Beschichtungen auf feuerverzinktem Stahl

Von Dr. H. Haagen* und Prof. Dr. W. Schwenk**

In der vorliegenden Arbeit wurden statistische Methoden als sinnvolle Möglichkeit mit dem Ziel angewendet, die aus einer Vielzahl von Untersuchungen gewonnenen zahlreichen Einzelwerte und Zusammenhänge zu quantifizieren, um die festgestellten Trendrichtungen zu überprüfen.

Diese statistischen Auswertungen wurden auf die in „farbe und lack“ 90 (1984), Nr. 11, erfolgte Veröffentlichung „Einfluß der Feuerverzinkungsart und der Teilelagerung auf die Beschichtbarkeit“ angewendet.

Die erhaltenen Ergebnisse stehen im wesentlichen im Einklang mit den in der zitierten Originalarbeit angegebenen Schlußfolgerungen, sie geben aber einen besseren quantitativen Überblick.

1 Einleitung

Die Kombination der Korrosionsschutzmaßnahmen durch Feuerverzinken und Beschichten mit organischen Anstrichstoffen ist als eine optimale Schutzmaßnahme für den Korrosionsschutz von Stahl gegen atmosphärische Korrosion bekannt [1]. Nachteilig bei derartigen „Duplex“-beschichteten Stahlteilen sind Schwierigkeiten, die hinsichtlich der Haftung der Beschichtung auf der Feuerverzinkung auftreten können, wobei die Einflußgrößen nicht immer leicht zu erkennen sind und Fragen aufwerfen. Zu diesem Thema wurde eine umfangreiche Untersuchung durchgeführt [2], die die Einflußgrößen der Verzinkung einschließlich der Qualität der Stahlblechunterlage, der Oberflächenvorbereitung und der Beschichtung umfaßte. Die Korrosionsbelastung erfolgte praxisnah in Form einer Luft-Wasser-Wechselbelastung mit nachfolgender Lagerung in Warmwasser. Als Korrosionsmerkmal wurden das Haftvermögen nach dem Klebeband-Abreißtest und die Blasenbildung in der Beschichtung ermittelt. Details der Probenvarianten und der Versuchsdurchführung sind der Veröffentlichung [2] zu entnehmen.

2 Allgemeine Hinweise zu den Auswertungen

Die Untersuchungsergebnisse der insgesamt 492 Proben (82 Varianten der vorbereiteten verzinkten Stahlbleche und 6 Beschichtungssysteme) sind in der Tabelle 1 der früheren Arbeit [2] in Form von Benotungen wiedergegeben***. Die Wertung dieser Noten allein anhand dieser tabellarischen Übersicht ist schwierig und wenig über-

sichtlich. Durch Summenbildungen lassen sich aber statistische Aussagen gewinnen, die die Erörterungen in [2] unterstützen und darüber hinaus weitere Zusammenhänge erkennen lassen.

Für die Auswertung werden z. T. dieselben Symbole verwendet, wie sie auch in der früheren Arbeit [2] genannt sind.

Die Stahlbleche hatten unterschiedliche Siliziumgehalte: *Si-frei* und *Si-haltig*. Beim Verzinken wurde normales (n-FM) oder qualmarmes (qa-FM) Flußmittel eingesetzt. Zum Vergleich wurden wenige Versuche auch mit bandverzinktem Material durchgeführt. Nach dem Verzinken wurden die Bleche an Luft (L) oder mit Wasser (W) abgekühlt. Die Oberflächenvorbereitung erfolgte nach folgenden Methoden:

- o = keine Vorbereitung,
- NH₃ = Ammoniak-Netzmittel-Wäsche
- s = leichtes Sandstrahlen
- A = saure Beizpaste

Die Beschichtung erfolgte: sofort, nach einer Woche (n. 1 W.) oder nach einem Jahr Freibewitterung in Stuttgart (S) oder Duisburg (D).

3 Auswertung der unterschiedlichen Beschichtungssysteme

Tabelle 1 enthält Summenbildungen der Noten geordnet nach der Art der Oberflächenvorbereitung und getrennt nach der Beurteilung für Haftung bzw. Blasenbildung. Die Notensummen der einzelnen Beschichtungssysteme wurden mit Rangzahlen versehen. Dann ist es mit Hilfe dieser rechnerisch möglich, auf eine Rangkorrelation zu prüfen. Dazu dient der Spearmansche Rangkorrelationskoeffizient [3]. Tabelle 2 enthält das Ergebnis einer solchen Korrelationsrechnung. Hierbei ist zu bedenken, daß ein Vergleich mit „s“ eigentlich nicht erfolgen darf, da bei 43 % der Versuche die Variable s nicht berücksichtigt war. Die Korrelationsrechnung mit der Variablen s ist dennoch sinnvoll, wenn der Einfluß des

* Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart

** Mannesmann Forschungsinstitut GmbH, Duisburg

*** Für das Beschichtungssystem IV wird im folgenden nur die obere Note (Metall/Grundbeschichtung) übernommen.

Beschichtungssystem	Haftung					Blasenbildung				
	o	NH ₃	s	A	Summe	o	NH ₃	s	A	Summe
I	3,5	0	0	0	3,5	30	7	22	15	74
II	3	0	0	0,5	3,5	28,5	13,5	10	13	65
III	40	0	0	3	43	2,5	0	0	0	2,5
IV	46	4,5	0	19,5	70	73,5	59,5	26	52	211
V	6	0	0	2	8	18	16,5	13	31,5	79
VI	7,5	0,5	0	1,5	9,5	11,5	0	0	2	13,5
Summe	106	5	0	26,5	137,5	164	96,5	71	113,5	445

Tabelle 1: Notensummen der Beschichtungssysteme I bis VI für Haftung und Blasenbildung nach den Untersuchungsergebnissen in [2]

Beschichtungssysteme durch die übrigen Probenparameter nicht tendenzmäßig gestört wird. Das ist hier anzunehmen.

Die Ergebnisse der Tabelle 2 besagen sehr eindeutig, daß es zwischen den Einflußgrößen für die Haftung und denen für die Blasenbildung keine Korrelation gibt. Unter den Arten der Oberflächenvorbereitung korrelieren o und A sowohl bei „Haftung“ als auch bei „Blasenbildung“. Nach der Tabelle 1 führen beide Vorbereitungsarten auch zu den schlechtesten Noten. Somit ist es trivial, daß diese beiden Gruppen auch mit der Notensumme aller Vorbereitungsarten gut korrelieren. Dagegen zeigt die Vorbereitungsart „NH₃“ keine Korrelation mit den anderen beiden Arten (o und A).

Bei „Haftung“ trat bei allen Beschichtungssystemen für „s“ die Note 0 auf, so daß hier eine Korrelationsrechnung entfällt. Bei „Blasenbildung“ dagegen zeigte sich keine wesentliche Überlegenheit der Vorbereitungsmethode s. Obwohl die Notensummen der Methoden „s“ und „NH₃“ nur wenig voneinander abweichen, ist die Korrelation zwischen beiden schlecht, wohingegen die Korrelation zwischen „s“ und „o“ sowie „A“ recht gut ist. Hierbei ist aber anzumerken, daß bei der geringen Anzahl der Beschichtungssysteme (N = 6) die Korrelationsprüfung nicht sehr gesichert ist. Das heißt, bei einer Wiederholung ähnlicher Untersuchungen mit einer größeren Anzahl der Beschichtungssysteme dürfte eine gleich gute Korrelation auch mit „NH₃“ nicht auszuschließen sein.

Tabelle 2: Rangkorrelationskoeffizienten (Spearman $R_s = 1 - \frac{6 \sum D^2}{N(N^2-1)}$; D: Rangzahldifferenz) für die Notensumme der Haftung und Blasenbildung bei unterschiedlicher Probenvorbereitung aufgrund der Daten in Tabelle 1.

Unterstrichene Ziffern zeigen Korrelationen an.

(Bei N = 6 besagen: $R > 0,83$: > 95% Sicherheitswahrscheinlichkeit für Korrelation und $R > 0,94$: > 99% Sicherheitswahrscheinlichkeit für Korrelation [3]).

Blasenbildung	Haftung				Blasenbildung			
	o	NH ₃	A	Σ	o	NH ₃	(s)	Σ
o	—	0,71	<u>0,89</u>	<u>0,99</u>	-0,09	-0,04	0,07	0,09
NH ₃	0,71	—	0,57	<u>0,73</u>	0,43	0,37	0,37	0,43
A	<u>0,89</u>	0,57	—	<u>0,93</u>	-0,09	0,21	0,10	0,20
Σ	<u>0,99</u>	0,73	0,93	—	-0,10	0,03	0,03	0,07
Haftung	o	-0,09	0,43	-0,09	-0,10	—	0,81	0,93
	NH ₃	-0,04	0,37	0,21	0,03	0,81	—	0,77
	(s)	0,07	0,37	0,10	0,03	0,77	—	0,93
	A	0,09	0,43	0,20	0,07	<u>0,83</u>	0,81	<u>0,93</u>
	Σ	0,09	0,43	0,20	0,07	<u>0,83</u>	0,81	<u>0,93</u>

5 Vergleich der Vorbehandlungsparameter

5.1 Einfluß der Vorlagerung

Wegen fehlender Partnerproben wurden unterschiedliche Auswertegruppen zusammengefaßt (Tabelle 3). Bei allen fehlen die bandverzinkten Proben.

- nur n-FM und Si-frei: 8 Varianten je Art und Beschichtungssystem
- nur n-FM ohne „s“ und „D“: 12 Varianten je Art und Beschichtungssystem
- mit Ausnahme „s“ sowie „D und S“: 24 Varianten je Art und Beschichtungssystem

Gruppe	Art	Haftung	Blasenbildung
a)	sofort	14,5 (29%)	40 (25%)
	n. 1 W	20 (40%)	60 (37%)
	S	5 (10%)	43,5 (27%)
	D	10,5 (21%)	17,5 (11%)
b)	sofort	19,5 (30%)	44 (31%)
	n. 1 W	36 (55%)	58,5 (41%)
	S	9,5 (15%)	41,5 (29%)
c)	sofort	45,5 (40%)	130 (46%)
	n. 1 W	67,5 (60%)	151 (54%)

Tabelle 3: Einfluß der Vorlagerung

5.2 Einfluß der Probenvorbereitung

Wegen fehlender Partnerproben zu „s“ werden wieder Auswertegruppen zusammengefaßt (Tabelle 4). Die bandverzinkten Proben sind hierbei berücksichtigt.

- nur n-FM, mit Ausnahme „Si-haltig“ bei „S“: 13 Varianten je Art und Beschichtungssystem
- alle Proben ohne „s“: 23 Varianten je Art und Beschichtungssystem

Gruppe	Art	Haftung	Blasenbildung
a)	o	59,9 (79%)	78,5 (30%)
	NH ₃	3 (4%)	54 (21%)
	s	0 (0%)	71 (28%)
	A	13 (17%)	54,5 (21%)
b)	o	106 (77%)	164 (44%)
	NH ₃	5 (4%)	96,5 (26%)
	A	26,5 (19%)	113,5 (30%)

Tabelle 4: Einfluß der Probenvorbereitung

6 Erläuterungen und Zusammenfassung der Ergebnisse

6.1 Korrelation Haftung und Blasenbildung

Nach den Angaben in der Tabelle 1 zeigt das Beschichtungssystem IV (Epoxid-Alkydharz, siehe [2]) bei allen Vorbereitungsmaßnahmen sowohl für Haftung als auch für Blasenbildung die schlechtesten Noten. Bei allen anderen Systemen bestehen aber keine Korrelationen für die Benotungen. Dies ist durch die Rangkorrelationskoeffizienten in Tabelle 2 objektiv belegt. Somit müssen die beschichtungsseitigen Einflußgrößen für Haftung und Blasenbildung unterschiedlich sein, was auf verschiedenartige Mechanismen hindeutet (vgl. auch [4]).

6.2 Einflußgrößen der Verzinkungsparameter

Erhöhter Si-Gehalt führt zu dickeren Zinküberzügen, die eine erhöhte Rauheit und einen erhöhten Fe-Gehalt an der Oberfläche haben können [2]. Dadurch ist eine geringfügig bessere Haftung (um 27%) zu verstehen. Der wesentlich größere Unterschied bei der Blasenbildung (63%) kann aber nicht auf eine erhöhte Rauheit, sondern nur auf eine geringere Inaktivität der Verzinkung auf Si-haltigem Blech zurückgeführt werden. An diesem Beispiel wird die Nichtkorrelation von Haftung und Blasenbildung besonders deutlich.

Hinsichtlich des Flußmitteleinflusses kann man vermuten, daß mögliche Alkalirückstände eine Beschichtung beeinträchtigen (vgl. [4]). Dies macht sich bei der Haftung (4%) kaum, bei der Blasenbildung (74%) aber bemerkbar.

Die Abkühlart kann einen Einfluß ausüben, wenn die Oberfläche in unterschiedlicher Weise kontaminiert wird, z. B. durch Wasserinhaltsstoffe. Dies macht sich nicht bei der Haftung (-7%) und bei der Blasenbildung (21%) nur wenig bemerkbar.

Insgesamt zeigen die Auswertungen der Verzinkungsparameter nur einen geringen Einfluß (d. h. weniger als den Faktor 2).

6.3 Einflußgrößen der Vorbehandlung

Bei der Vorlagerung verhalten sich die Notensummen für die verschiedenen Gruppen untereinander wie in Tabelle 5.

Gruppe	sofort: n. 1 W:S:D	
	Haftung	Blasenbildung
a)	1:1,38:0,34:0,72	1:1,5 :1,09:0,44
b)	1:1,85:0,49 -	1:1,33:0,94 -
c)	1:1,48 - -	1:1,16 - -

Tabelle 5: Einfluß der Vorlagerung

Offensichtlich besteht in diesem Falle eine Korrelation für Haftung und Blasenbildung mit den Einflußgrößen der Vorlagerung. Allgemein führt die langzeitige Freilagerung zu günstigen, eine einwöchige Lagerung dagegen zu ungünstigen Ergebnissen. Die Unterschiede sind insgesamt aber nicht groß. Als Deutung können gegenläufige Effekte durch Kontamination und Inaktivierung des Zinks durch Korrosion in Frage kommen.

Bei der Oberflächenvorbereitung verhalten sich die Notensummen bei den verschiedenen Gruppen untereinander wie in Tabelle 6.

Tabelle 6: Einfluß der Vorbehandlung

Gruppe	o:NH ₃ :s:A	
	Haftung	Blasenbildung
a)	1:0,05:0,00:0,22	1:0,69:0,90:0,69
b)	1:0,05: - :0,25	1:0,59: - :0,69

In Übereinstimmung mit den Angaben in Tabelle 2 besteht hier keine Korrelation zwischen Haftung und Blasenbildung. Zwar haben alle Maßnahmen gegenüber „o“ eine günstige Wirkung, jedoch ist diese bei der Blasenbildung im Gegensatz zur Haftung völlig unbedeutend.

Hinsichtlich der Haftung allein ist die Strahlbehandlung „s“ optimal. Dabei ist zu bedenken, daß nur 57% der Probengruppen mit „s“ verglichen werden konnte, während 100% der Gruppen einen Vergleich mit „NH₃“ zuließ, welche Behandlung nur geringfügig weniger gut ist. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung auch der Blasenbildung ist die Ammoniak-Netzmittel-Wäsche (NH₃) allen anderen Vorbereitungsverfahren überlegen. Als Deutung für die günstige Wirkung dieser Behandlung

kommen eine Dekontaminierung und eine Inaktivierung durch alkalische Korrosion bei der NH₃-Behandlung in Frage, während die Strahlbehandlung im wesentlichen nur über die erhöhte Rauheit wirksam ist. Da hierbei eine Dekontaminierung von Blasenbildung fördernden Stoffen weniger gut erfolgt und weiterhin eine chemisch sehr aktive Oberfläche erzeugt wird, bleibt eine entsprechende Wirkung mit Minderung der Blasenanfälligkeit aus.

Literatur

- [1] Merkblatt 329 der Beratungsstelle für Stahlverwendung, Düsseldorf 1981 (6. Auflage)
- [2] H. Haagen, J. Zeh und D. Martinović, farbe + lack 90 (1984), S. 903-909
- [3] J. Pfanzagl, Allgemeine Methodenlehre der Statistik II, 4. Auflage, S. 276-280 und 297, Sammlung Göschen, Band 7047, W. de Gruyter & Co., Berlin 1974
- [4] W. Schwenk, farbe + lack 90 (1984), S. 350 bis 355