

Zur Braunfärbung feuerverzinkten Stahls bei atmosphärischer Korrosionsbelastung

Bericht Nr. 112 des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

Vorbemerkung

Die in diesem Bericht beschriebenen Untersuchungen am Objekt und im Labor wurden von der Thyssen Stahl AG/Forschung, Duisburg, durchgeführt (siehe /14/) und durch Laboruntersuchungen im Mannesmann Forschungsinstitut, Duisburg, ergänzt (siehe /15/).

Dieser Bericht enthält die Untersuchungsergebnisse beider Forschungsstellen in gekürzter Form.

Die Betreuung dieser FuE-Arbeit lag beim Forschungsbeirat des GAV.

Für die Durchführung der Untersuchungen sowie für die Auswertung und die Diskussion der Ergebnisse sei allen Beteiligten herzlich gedankt.

Düsseldorf, März 1989

GEMEINSCHAFTSAUSSCHUSS VERZINKEN E.V. (GAV)

ZUR BRAUNFÄRBUNG FEUERVERZINKTEN STAHLS BEI ATMOSPHERISCHER KORROSIONSBELASTUNG

Problemstellung

Braunfärbung an feuerverzinktem Stahl kann auftreten durch

- (a) Fremdrost (z.B. durch Bohrspäne, Eisenpartikel von Schleif- oder Trennarbeiten, Korrosionsprodukte von unzureichend geschützten Anbauteilen oder Verbindungselementen), s. Bilder 1 und 2.
- (b) Fehlstellen im Zinküberzug und Korrosion des freiliegenden Stahls oder Eisens (z.B. durch örtlich abgeplatzte Überzugbereiche, Schweiß- und Schleifarbeiten nach der Verzinkung), s. Bild 3.
- (c) Korrosion des Stahls oder Eisens, nachdem der Zinküberzug örtlich abgewittert ist.
- (d) Korrosion der Eisen-Zink-Legierungsphasen des intakten Zinküberzuges, s. Bild 4.

Die beiden Möglichkeiten (a) und (b) der Braunfärbung resultieren aus Mängeln in der Planung und/oder in der Ausführung. Sie sind also bei sachgerechter Arbeit leicht zu vermeiden.

Die Möglichkeit (c) läßt sich dadurch verhindern, daß vor Beginn der Korrosion des Grundwerkstoffes eine organische Beschichtung aufgebracht wird. Zur Ermittlung des zweckmäßigen Zeitpunktes hierfür sind Kontrollen in Zeitabständen (mit zerstörungsfreier Messung der Überzugdicke) anzuraten.

Braunfärbung gemäß (d) tritt manchmal nach langjähriger Bewitterung auf und vermittelt dann leicht den Eindruck, daß die Feuerverzinkung ihren Zweck nicht mehr erfüllen würde, d.h. abgewittert ist. Messungen der verbliebenen Überzugdicke ergeben jedoch meist Werte zwischen 50 und $> 200 \mu\text{m}$, wodurch belegt ist, daß der Zustand gemäß (c) noch längst nicht erreicht ist.

Mit dieser Art der Braunfärbung befaßt sich der vorliegende Bericht.

Der Zinküberzug und sein Korrosionsverhalten

Beim Aufbringen von Zinküberzügen im Schmelztauchverfahren (bei rd. 450°C) laufen Reaktionen zwischen dem Grundwerkstoff und der Zinkschmelze ab, die zur Bildung von Eisen-Zink-Legierungsphasen führen. Art und Intensität dieser Reaktionen werden von den Legierungs- und Begleitelementen sowohl im Eisen bzw. Stahl als auch in der Zinkschmelze und ferner durch die Verzinkungsbedingungen beeinflußt.

Verfahrensbedingt sind diese Eisen-Zink-Legierungsphasen bei stückverzinkten Werkstücken am stärksten ausgeprägt.

Bild 5 zeigt schematisch den Aufbau eines durch Stückverzinken hergestellten Überzuges, die Bilder 6 und 7 zeigen zwei typische Praxisbeispiele.

Eisen-Zink-Legierungsphasen weisen eine hohe Härte auf. Sie sind damit äußerst beständig gegen Abrieb, aber empfindlich gegen Schlagbeanspruchung und Verformung /1,2/. In bezug auf den Massenverlust bei atmosphärischer Korrosionsbelastung sind sie dem Verhalten von Reinzink vergleichbar /3,4/, bei Belastung durch Industrieatmosphäre sogar geringfügig besser als diese /5,6/.

Bei bandverzinktem Flachzeug gibt es die Variante, daß der gesamte - zunächst nahezu vollständig aus Reinzink bestehende - Überzug durch eine Wärmebehandlung gezielt in Eisen-Zink-Legierung umgewandelt wird (sogen. Galvannealing). Der Vorteil von Flachzeug mit derartigen Überzügen liegt darin, daß es eine verbesserte Schweißbarkeit aufweist und problemloser beschichtet werden kann. Wird derartiges Material der Bewitterung ausgesetzt, erfolgt - auch nach mehreren Jahren - keine Braunfärbung /7/. Ebenso wenig erzielt man eine Braunfärbung, wenn man im Verzinkungskessel aufgeschwommene Stücke aus Eisen-Zink-Legierung, was in Sonderfällen vorkommen kann, wenn sich bei der wechselseitigen Diffusion Hohlräume bilden, einer Salznebelprüfung unterzieht /8/.

Elektrolytisch abgeschiedene Eisen-Zink-Überzüge hingegen führen zur Braunfärbung, wenn sie im Kondenswasser-Wechselklima korrosionsbelastet werden /9,10/.

Hypothesen zur Braunfärbung

Im Bericht /11/ werden aufgrund von Praxis- und Laboruntersuchungen folgende Feststellungen getroffen:

- (1) Es gibt keinen Zusammenhang zwischen der Standzeit des Objektes bis zum ersten Auftreten von Braunfärbung und der Verunreinigung der Atmosphäre.
- (2) Zinküberzüge auf Si-beruhigten Stählen sind empfindlicher gegenüber Braunfärbung als Zinküberzüge auf Stählen mit niedrigen Si-Gehalten.
- (3) Braunfärbung tritt erst dann auf, wenn die Eta-Phase (Reinzink-Phase), auch das Reinzink zwischen den Zeta-Kristallen, abgewittert ist. Dies bedeutet, daß das Reinzink die Eisen-Zink-Legierungsphasen kathodisch schützt.
- (4) Die Braunfärbung wird nicht durch Korrosionsprodukte der Zeta-Phase verursacht, sondern durch Korrosion der Delta-Phase und/oder des Stahluntergrundes.

- (5) Die Legierungsphasen scheinen nicht in der Lage zu sein, sich gegenseitig oder den Stahluntergrund kathodisch zu schützen.
- (6) Die Legierungsphasen sind korrosionsbeständiger als die Reinzinkphase und ihr endgültiges Versagen scheint eher von der mechanischen als von der chemischen Belastung abzuhängen.

Diese Feststellungen können nur teilweise bestätigt werden. Sicherlich ist es zutreffend, daß Si-beruhigte Stähle, bei denen der Zinküberzug vollständig oder nahezu vollständig aus Legierungsphasen besteht, eher zur Braunfärbung neigen als Überzüge mit Reinzinkphase. Andererseits aber bedarf es zur Braunfärbung keineswegs einer Korrosion der Delta-Phase oder des Grundwerkstoffes, wie mehrere Untersuchungen von Praxisfällen belegen konnten, bei denen rd. 200 µm dicke Überzüge mit ausgeprägter Zetaphase - und dennoch mit starker Braunfärbung - vorlagen.

In /12/ wird die Hypothese vertreten, daß die Braunfärbung durch Korrosion von nicht gebundenen Eisenatomen entsteht, die sich bei den wechselseitigen Diffusionsvorgängen während der Entstehung der Legierungsphasen an den Korngrenzen der Zetaphase ablagern. Auch in /13/ wird auf "Spuren von Eisen" in den Legierungsphasen als Verursacher für die Braunfärbung hingewiesen.

Ob tatsächlich freie Eisenatome vorliegen oder Eisen nur in Form von Eisen-Zink-Mischkristallen anwesend ist, soll hier nicht erörtert werden.

Durchgeführte Untersuchungen

Um zu den Ursachen für die Braunfärbung und den dabei gegebenen Zusammenhängen weitere Informationen zu erhalten, wurden Untersuchungen an zwei stückverzinkten Peitschenmasten durchgeführt, die im Jahre 1973 in einem Werksgelände in Duisburg aufgestellt worden waren (Bild 8). Die Untersuchungen begannen im Jahre 1981, nachdem auf der Wetterseite der Masten deutliche Braunfärbung erkennbar war.

An markierten Bereichen wurden in den Jahren 1981 bis 1985 zerstörungsfreie Messungen der Überzugdicke vorgenommen. Lose anhaftende Korrosionsprodukte und Staub wurden vor den Messungen durch leichtes Abbürsten entfernt. Die Bilder 9a und b zeigen die Meßbereiche 1 bis 6 am Prüfmast A im Jahre 1981, Bild 10 zeigt denselben Mast mit den Prüfbereichen 3 und 4 im Jahre 1984. Die Meßergebnisse sind in Bild 11 dargestellt. Wie hieraus zu ersehen ist, gab es während der 4-jährigen Meßdauer nur unwesentliche Veränderungen der Überzugdicken. Anzumerken ist, daß die Überzugdicken der Meßbereiche ohne Braunfärbung zu Beginn der Untersuchungen deutlich höher als die in Bereichen mit einer Eisenoxidbelegung lagen. Ferner veränderte sich die Oberflächentopographie während des Untersuchungszeitraumes infolge Braunfärbung und Rostbelegung derart, daß eine genaue Messung erschwert wurde. So ist zu vermuten, daß - zumindest teilweise - trotz der Reinigung jeweils vor den Messungen neben der Zinküberzugdicke auch Schichten von Korrosionsprodukten mitgemessen wurden (z.B. Meßstelle 4).

Aufgrund dieser Erkenntnis wurden im Jahre 1984 neben den Routinemessungen noch zusätzliche Messungen in Prüfbereichen durchgeführt, die direkt neben den bisherigen lagen und ein vergleichbares Aussehen aufwiesen (z.B. 3a und 4a in Bild 10). In diesen Bereichen wurden nach der routinemäßigen Messung mittels Feinschlichtfeile die festhaftenden Oxidschichten entfernt, bis die Prüfstellen ein metallisches Aussehen aufwiesen. Die danach durchgeführten Messungen ergaben dann deutlich verminderte Überzugdicken; sie betrugen etwa zwischen 6 und 80 % der vorher gemessenen Werte. Eine eindeutige Bestimmung des metallischen Anteils der Überzugdicken in Bereichen mit Braunfärbung durch magnetinduktive Meßmethoden ist also nicht möglich.

Ende 1985 wurde der Mast A demontiert und im Labor makroskopisch, analytisch und metallographisch untersucht. Er wies auf der Innenoberfläche einen mattgrauen, großblumigen Zinküberzug von etwa 110 µm Dicke auf (Bild 12). Es ist davon auszugehen, daß der Zinküberzug auf der Außenseite ähnlich aufgebaut und bei der Aufstellung von vergleichbarer Dicke war.

An der Meßstelle 1 (Aussehen 1985: hellbraun und glatt) auf der wetterabgewandten Mastseite war nach nun 13 Jahren zu erkennen, daß die Braunfärbung im Übergang zwischen der grau-bläulich gefärbten und der hellbraun erscheinenden Oberfläche entlang von Zinkblumengrenzen einsetzt. Der Querschliff aus diesem Bereich läßt einen leichten Korrosionsangriff der Eisen-Zink-Legierungsphase (hier: Zeta-Phase) erkennen. Zu beiden Seiten der Zinkblumengrenze liegt noch mehr oder weniger Reinzink (Eta-Phase) vor (Bild 13a bis c).

Der metallographische Querschliff an der Meßstelle 2 (Aussehen 1985: dunkelbraun und glatt) zeigt eine Dicke der verbliebenen Eisen-Zink-Legierungsphasen von etwa 10 bis 30 µm. Darüber befindet sich ein oxidischer Belag von etwa 30 bis 60 µm Dicke (Bild 14).

Im Meßbereich 3 (Aussehen 1985: braun und rauh) sind die Eisen-Zink-Legierungsphasen örtlich vollständig durch Korrosion aufgezehrt worden (Bilder 15a und b). Ein nennenswerter Angriff des Grundmaterials ist jedoch noch nicht eingetreten.

Der Meßbereich 4 (Wetterseite; Aussehen 1985: dunkelbraun und narbig) weist keine Reste des Zinküberzuges mehr auf. Der Stahl ist bis zu einer Tiefe von 150 µm korrodiert und mit schichtenartig aufgebauten Korrosionsprodukten abgedeckt (Bild 16).

Der Meßbereich 5 (Aussehen 1985: braun und rauh; im Bereich der Meßstelle 6 hellbraun und glatt) läßt einen schwachen (große Teile der Reinzinkphase sind noch erhalten) bis starken Korrosionsangriff (örtlich freigelegtes Grundmaterial) erkennen (Bilder 17a bis c).

Die Schliffbilder zeigen auf den braun verfärbten Überzügen Oxidbeläge von teilweise beträchtlicher Dicke. Diese dürften bei den eingangs erwähnten Messungen der Überzugdicke die Ergebnisse - trotz des vorherigen Abbürstens - z.T. merklich verfälscht haben.

Zur Untersuchung der Korrosionsprodukte wurden Proben mit unterschiedlicher Braunfärbung ausgewählt und auf die Massenanteile der Elemente Zn, Fe, C, O, S und Cl mit Hilfe der wellenlängendispersiven Elektronenstrahlmikroanalyse in 30 senkrecht zur Grenze Stahl/Überzug verlaufenden Profilen gemessen. Der Abstand zwischen den Profilen betrug 2 µm und der gleiche Abstand lag auch zwischen 50 Analysen eines jeden Profils. Die Bilder 18a bis f zeigen die Verteilung der vorgenannten Elemente im Bereich der Meßstelle 2, die Bilder 19a und b den Querschliff dieses Überzugbereiches.

Aus den Bildern 18 und 19 geht hervor, daß die Eisen-Zink-Legierungsphasen noch eine Dicke von rd. 45 µm aufweisen. Über der Zetaphase gibt es einen mit Kohlenstoff - wohl als Bestandteil der Zinkcarbonat-Deckschicht - angereicherten Bereich von etwa 5 µm Dicke. Ferner findet man an der Oberfläche Anreicherungen von Eisen und Sauerstoff (in Form der Verbindungen Verursacher für die Braunfärbung) sowie Chlor und Schwefel. In Bereichen ohne bzw. mit nur minimaler Braunfärbung (z.B. Meßbereich 1) fehlt diese Eisen-Anreicherung an der Oberfläche, während die Verteilung der übrigen Elemente dort ähnlich aussieht.

Aus Bild 19 ist erkennbar, daß die entstandene Schicht aus Korrosionsprodukten eine Dicke von rd. 45 µm aufweist, also ebenso dick ist wie der verbliebene Zinküberzug. Im Gegensatz dazu ist die Schicht aus Korrosionsprodukten im Meßbereich 1 etwa 10 bis 15 µm dick bei einer Dicke des Rest-Zinküberzuges von 45 bis 60 µm. Im Meßbereich 1 ist also bisher im wesentlichen nur die Reinzinkphase abgewittert und die Legierungsphasen sind erst wenig angegriffen worden (s. zum Vergleich Bild 12).

Aus Bild 19 ist erkennbar, daß die Schicht aus Korrosionsprodukten unterschiedlich aussieht und über dem Rest-Zinküberzug einen dunkleren Saum aufweist (Schicht 1, darüber Schicht 2). Tabelle 1 zeigt, daß sich diese beiden Bereiche auch in bezug auf die Zusammensetzung deutlich unterscheiden.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Schichten aus Korrosionsprodukten im Meßbereich 2 nach der Berechnung des Sauerstoffgehaltes und Normierung auf 100 % /14/

| Element | Schicht 1 | Schicht 2 |
|-------------|----------------------|-----------|
| | Anteile in Masse - % | |
| Zink | 66 | 14 |
| Eisen | 7 | 43 |
| Sauerstoff | 23 | 41 |
| Schwefel | 2,9 | 0,9 |
| Chlor | 0,4 | 0,1 |
| Kohlenstoff | 0,2 | 0,5 |
| Summe | 99,5 | 99,5 |

Frühere Überlegungen zur Braunfärbung hatten zu folgenden Annahmen geführt.

- (1) Braunfärbung tritt nur in solchen Bereichen auf, in denen die Eisen-Zink-Legierungsphasen als Folge der Korrosion Eisen abgeben. Die Reinzinkphase ist weitgehend abgewittert.
- (2) Die Korrosionsprodukte der Legierungsphasen enthalten Zink und Eisen. Nur die dreiwertigen Eisenverbindungen sind dunkel (braun).
- (3) Bei elektrolytischem Kontakt zwischen Zink und Eisen(III) muß ungefärbtes Eisen(II) entstehen:

$$2 \text{FeOOH} + \text{Zn} = 2 \text{FeO} + \text{Zn(OH)}_2$$
 Folglich kann eine Braunfärbung nur dann auftreten, wenn dieser elektrolytische Kontakt ausbleibt.
- (4) Koexistenz von Zink oder Eisen-Zink-Legierung mit Eisen(III) ist nur möglich, wenn hochohmige Zwischenschichten aus Korrosionsprodukten vorliegen. Diese müßten sich durch Messungen des Polarisationswiderstandes bestimmen lassen.

Zur Durchführung derartiger Messungen wurde eine Meßelektrode gebaut, die aus einem zylinderförmigen textilen Filz bestand, der in einer Kunststoffhülse von 20 mm Durchmesser gehalten wurde. Am Boden dieser Hülse befand sich als Elektrode ein Stück Anodenzink mit Kabel. Der Filz wurde jeweils vor der Durchführung von Messungen mit 0,1 M NaHCO₃ getränkt. Die erhaltenen Meßwerte waren die Potentialdifferenz U (hochohmig gemessen) und die Kurzschlußstromdichte I (niederohmig gemessen; $< 10 \Omega$); hieraus wurde der Polarisationswiderstand r_p errechnet.

Vorversuche im Labor ergaben die in Tabelle 2 dargestellten Werte. Zusätzliche Polarisationsversuche wurden mit einer externen Spannung in

Tabelle 2: Spezifische Polarisationswiderstände von Proben mit unterschiedlichen Zinküberzügen /15/

| Probenart und Überzugdicke | U/V | I/ $\mu\text{A cm}^{-2}$ | $r_p/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ |
|---|------|--------------------------|-----------------------------------|
| - bandverzinkt (sauber), 17 μm | 0,10 | 130 | 0,8 |
| - sherardisiert, 40 μm | 0,16 | 29,2 | 5,5 |
| - stückverzinkt und bewittert, dunkelbraun gefärbt, rd. 200 μm | 0,36 | 1,9 | 190 |

Höhe von $\pm 0,1$ V durchgeführt und erbrachten die in Tabelle 3 enthaltenen Werte.

Tabelle 3: Anodische und kathodische spezifische Polarisationswiderstände von Proben mit unterschiedlichen Zinküberzügen /15/

| Probenart und Überzugdicke | $r_p / k\Omega \text{ cm}^2$ | |
|---|------------------------------|------------|
| | anodisch | kathodisch |
| - sherardisiert 40 μm | 70 | 240 ; 280 |
| - stückverzinkt und bewittert, dunkelbraun gefärbt, rd. 200 μm | 0,3 ; 6 | 6 ; 6 |

Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß die stückverzinkte Probe mit Braunfärbung einen deutlich erhöhten r_p -Wert aufweist. Aus dem Vergleich der bandverzinkten (fast ausschließlich Reinzinkphase) und der sherardisierten Proben (nur Eisen-Zink-Legierungsphasen) kann geschlossen werden, daß die Legierungsphasen für dieses unterschiedliche Verhalten nicht verantwortlich sind. Vielmehr ist davon auszugehen, daß sich auf der stückverzinkten Probe mit Braunfärbung eine hochohmige Schicht aus Korrosionsprodukten befunden hat.

Anschließend durchgeführte Messungen an Realobjekten erbrachten r_p -Werte zwischen 10 und 95 $k\Omega \text{ cm}^2$, wobei zwischen unverfärbten und braungefärbten Zinküberzügen keine systematische Differenzierung möglich war. Dies bedeutet, daß offenbar auf allen Oberflächen mehr oder weniger ausgeprägte hochohmige Schichten aus Korrosionsprodukten vorlagen. Ferner sind Fehler infolge möglicher Oberflächenströme nicht auszuschließen, was sich aus dem Umstand ergibt, daß spätere Messungen an den beiden Prüfmasten und im Labor an herausgetrennten Rohrabschnitten deutlich niedrigere Polarisationswiderstände ergaben (s. Tabelle 4).

Nach diesen Zahlen läßt sich ein Zusammenhang zwischen dem Oberflächenzustand und der Potentialdifferenz U erkennen. Letztere steigt von Flächen mit Reinzink (-resten) über die zunehmende Braunfärbung auf den Bereichen mit noch intakten Legierungsphasen zum Rost hin an. Im gleichen Sinne, jedoch augenfälliger in der Größenordnung, steigt die Kurzschlußstromdichte I auf sehr hohe Werte an, während der Polarisationswiderstand r_p als Folge davon auf sehr niedrige Werte absinkt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Potential- und Strommessungen an einem herausgetrennten Rohrstück von Mast A (Meßstellen gleichmäßig über den Umfang verteilt) /15/

| Oberflächenzustand und Restdicke des Zinküberzuges **) | U/V | I/μA cm ⁻² | r _p /kΩ cm ² | Meßverfahren *) |
|--|---------|-----------------------|------------------------------------|-----------------|
| hellgrau | + 0,054 | 33,3 | 1,62 | a |
| 55 μm | + 0,015 | 2,7 | 5,6 | b |
| mittelbraun | + 0,24 | 33,3 | 7,2 | a |
| 20 ... 40 μm | + 0,24 | 33,3 | 7,2 | b |
| dunkelbraun | + 0,54 | 60 | 9 | a |
| 0 ... 35 μm | + 0,5 | 43,3 | 11,5 | b |
| dunkelbraun | + 0,33 | 100 | 3,3 | a |
| 0 ... 40 μm | + 0,4 | 61,7 | 6,5 | b |
| Rost | + 0,8 | 1333,3 | 0,6 | a |
| 0 μm | + 0,65 | 800 | 0,8 | b |
| hellbraun | + 0,15 | 83,3 | 1,8 | a |
| 20 ... 70 μm | + 0,07 | 13,3 | 5,2 | b |
| grau/hellbraun | + 0,14 | 46,7 | 3 | a |
| 75 ... 125 μm | + 0,115 | 20 | 5,8 | b |
| grau/hellbraun | + 0,13 | 23,3 | 5,6 | a |
| 40 μm | + 0,06 | 12,3 | 4,9 | b |
| mittelbraun | + 0,4 | 66,7 | 6 | a |
| 15 ... 30 μm | + 0,4 | 33,3 | 12 | b |

- *) Meßverfahren a: Höchstwerte unmittelbar nach Aufsetzen der Tamponelektrode
 *) Meßverfahren b: nach Einstellen einer gewissen Potentialkonstanz (etwa 1 min nach a)

**) Messung am Querschliff

Die Bereiche mit starker Braunfärbung sind insgesamt durch hohe Anfangswiderstände (Verfahren a) über 3 kΩ cm² gekennzeichnet. Reinzinkphasen liegen hier nicht mehr vor. Hellere Bereiche zeigen geringere Polarisationswiderstände, die aber mit der Zeit (Verfahren b) auch zunehmen. Hier sind Reinzinkphasen noch zugegen. Bereiche mit völliger Abzehrung des Zinküberzuges sind durch zeitlich konstante sehr kleine Polarisationswiderstände gekennzeichnet.

Aus diesen Befunden ist zu schließen, daß die Braunfärbung nicht durch Fremdrost bewirkt wird, der auf dem betreffenden Zinküberzug wegen zu hoher Deckschichtwiderstände nicht durch Reduktion zu Eisen(II) "entfärbt" werden kann. Die Braunfärbung ist vielmehr auf Eisenkorrosionsprodukte zurückzuführen, die aus den Legierungsphasen des Zinküberzuges selbst stammen, der seinerseits aber noch beliebig dick sein kann. Zwischen völlig abgezehrten Bereichen und den nur noch mit Legierungsphasen bedeckten Teilflächen kann aufgrund der Färbung allein nur schwer unterschieden werden. Hier geben aber die elektrochemischen Messungen sofort eine sichere Information.

Zusammenfassung

Feuerverzinkte Teile erfahren nach mehrjähriger atmosphärischer Korrosionsbelastung manchmal eine Braunfärbung, die fälschlich als Korrosion des Grundwerkstoffes und damit als Versagen des Korrosionsschutzes gedeutet wird. Untersuchungen an zwei stückverzinkten Peitschenmasten in einem Werksgelände in Duisburg, später an Teilen eines demontierten Peitschenmastes im Labor, sollten der Aufklärung der Zusammenhänge dienen. Hierfür wurden vor Ort vom 8. bis zum 13. Jahr der Standzeit regelmäßige zerstörungsfreie Messungen der Überzugdicken in markierten Bereichen, mehrfach elektrochemische Messungen sowie nach Demontage eines Mastes im Labor metallographische und elektrochemische Untersuchungen sowie Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalysen durchgeführt.

Die magnetinduktiv durchgeführten Schichtdickenmessungen vor Ort haben - im Vergleich zu den später erstellten metallographischen Schliffen - gezeigt, daß diese nicht problemlos sind. Es besteht die Gefahr, daß die Meßergebnisse durch das Mitmessen von Deckschichtsubstanzen verfälscht werden, d.h. man mißt zu hohe Werte.

Die metallographischen Untersuchungen konnten zeigen, daß die Braunfärbung dann beginnt, wenn die Reinzinkphase abgewittert ist. Das zur Braunfärbung erforderliche Eisen kann nicht - wie in /11/ vermutet - von der Deltaphase oder vom Grundwerkstoff stammen, da bei Beginn der Braunfärbung noch geschlossene Delta- und Zetaphasen vorliegen.

Die Reinzinkphase ist nach mehrjähriger atmosphärischer Korrosionsbelastung mit einer Deckschicht belegt, die ein graues Aussehen aufweist und in die nach Erreichen der Zeta-Phase zunehmend Eisen eingebaut wird. Hiermit ist, nicht zuletzt als Folge der hohen Farbintensität bereits geringer Eisen(III)-Mengen, eine Braunfärbung verbunden, die sich mit der weiteren Umsetzung der Legierungsphasen verstärkt. Die braungefärbte Schicht aus Korrosionsprodukten nimmt an Dicke zu und weist zwei verschiedenartig zusammengesetzte Bereiche auf: einen inneren Bereich mit hohem Zink- (66 Masse-%) und niedrigem Eisengehalt (7 Masse-%) sowie einen äußeren Bereich mit niedrigem Zink- (14 Masse-%) und hohem Eisengehalt (43 Masse-%). Ferner weist diese Schicht einen hohen Gehalt an Sauerstoff sowie geringere Gehalte an Schwefel, Chlor und Kohlenstoff auf, die der Reaktion mit Bestandteilen der Atmosphäre entstammen.

Elektrochemische Untersuchungen haben gezeigt, daß der Polarisationswiderstand der Überzüge bzw. der Schicht aus Korrosionsprodukten zunächst recht hoch ist und mit Erreichen des Grundwerkstoffes auf sehr kleine Werte absinkt, womit sich dieser Zustand eindeutig identifizieren läßt. Optisch ist dies hingegen nur schwer möglich. Eine Reduktion von Eisen(III) zum nicht braun färbenden Eisen(II) während der Abwitterung der Eisen-Zink-Legierungsphasen erfolgt nicht, da die Deckschichtwiderstände hierfür ganz offensichtlich zu hoch sind. Offen bleibt vorerst, ob dies grundsätzlich gilt oder ob in Abhängigkeit von der Korrosionsbelastung und/oder vom Aufbau der Zinküberzüge auch andere Verhältnisse möglich sind. Das Verhalten von Galvannealing-Überzügen, von sherardiisierten Teilen oder von aufgeschwommenem Kesselhartzink bei Korrosionsbelastung läßt diesbezüglich die Existenz auch anderer Korrosionsabläufe vermuten.

Zurückkommend auf die eingangs erwähnten Hypothesen kann folgendes festgehalten werden:

Aussage (1) gemäß /11/:

Ein Zusammenhang zwischen der Standzeit des Objektes, dem ersten Auftreten von Braunfärbung und der Verunreinigung der Atmosphäre muß gegeben sein, da die Korrosionsbelastung für das Abwitterungsverhalten der Reinzinkphase maßgeblich ist.

Aussage (2) gemäß /11/:

Die Erfahrung zeigt, daß dies zutrifft.

Aussage (3) gemäß /11/:

Diese Aussage kann durch die vorstehend dargelegten Untersuchungsergebnisse bestätigt werden.

Aussage (4) gemäß /11/:

Diese Aussage kann durch die vorstehend dargelegten Untersuchungsergebnisse nicht bestätigt werden.

Aussage (5) gemäß /11/:

Wenn die Eisen-Zink-Legierungsphasen örtlich abgewittert sind, erfolgt zwischen den inselförmig vorliegenden Resten der Legierungsphasen kein oder nur ein minimaler Korrosionsangriff (s. Bild 15a). Dies spricht für eine kathodische Schutzwirkung der Legierungsphasen gegenüber dem Grundwerkstoff.

Aussage (6) gemäß /11/:

Das Korrosionsverhalten von Eisen-Zink-Legierungsphasen ist, wie zahlreiche Untersuchungen bestätigt haben, dem der Reinzinkphase vergleichbar. Bei Versuchen mit atmosphärischer Korrosionsbelastung gibt es bezüglich der Massenverlusten keine merkliche Veränderung, wenn Phasengrenzen erreicht bzw. überschritten werden /3 bis 5/. Mechanische Einflüsse dürften nur in Sonderfällen eine Rolle spielen.

Zur Hypothese gemäß /12/:

Diese Frage bleibt vorerst offen. Theoretische Überlegungen lassen das Vorliegen freier Eisenatome jedoch als unwahrscheinlich gelten.

Fazit aus den Untersuchungen: Beginnende Braunfärbung an feuerverzinkten Teilen sagt nichts aus über die durch den Rest-Zinküberzug noch gegebene Schutzdauer. Die real vorliegenden Verhältnisse sollten durch zerstörungsfreie Messung der Überzugdicken (nach örtlicher Entfernung der Deckschichtsubstanzen) ermittelt werden. Eine Beschichtung der verbliebenen Eisen-Zink-Legierungsphasen ist anzuraten, wenn etwa 40 µm Restdicke erreicht sind. Diese Kombination ergibt immer noch ein ausgezeichnetes Duplex-System mit langzeitigem Korrosionsschutz.

Schrifttum

- / 1/ Nieth, F.: Abriebverhalten von Eisen-Zink-Legierungsschichten und Reinzinkschichten. Metalloberfläche 22 (1968) 6, S. 175/177
- / 2/ Nieth, F.: Die Haftfestigkeit feuerverzinkter Überzüge. Bänder Bleche Rohre 14 (1973) 3, S. 95/102
- / 3/ Rädiker, W., und W. Friehe: Beobachtungen bei der atmosphärischen Korrosion feuerverzinkter Oberflächen. Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 4, S. 263/266
- / 4/ Korrosionsverhalten von feuerverzinktem Stahl. Merkblatt 400 der Beratungsstelle für Stahlverwendung, Düsseldorf 1983
- / 5/ Rädiker, W.: Das Korrosionsverhalten künstlich erzeugter Hartzinkschichten. Metalloberfläche 12 (1958) 4, S. 102/104
- / 6/ Haarmann, R.: Die Ursachen einer blumenlosen, matten und grauen Feuerverzinkung. Maschinenmarkt 72 (1966) 89, S. 26/27
- / 7/ Selige, A.: persönliche Mitteilung
- / 8/ Sjoukes, F.: persönliche Mitteilung
- / 9/ Pöttschke, M.: persönliche Mitteilung
- /10/ Burgmann, G., und W. Schwenk: Vergleichende Untersuchungen über die Korrosionsbeständigkeit verzinkter und aluminierter Stahlbleche. Arch. Eisenhüttenwesen 39 (1968) 8, S. 623/628
- /11/ Guttman, H.: Premature Staining of Galvanized Steel. Unveröffentlichter Forschungsbericht der ILZRO, New York (Projekt ZE-110)
- /12/ Sjoukes, F.: Der beschleunigte Angriff durch Zink auf siliziumhaltigen Stählen; Eine Hypothese. Draht 31 (1980) 12, S. 915/921

- /13/ Eijnsbergen, J.F.H. van: Rostfleckenbildung auf feuerverzinkten Stahlteilen. Industrie-Anzeiger 90 (1968) 79, S. 15/16
- /14/ Hachtel, L., R. Lind und A. Selige: Untersuchung der Braunfärbung von stückverzinkten Peitschenmasten im Werksgelände der Thyssen Stahl AG. Unveröffentlichter Bericht der Thyssen Stahl AG/Forschung vom 18.12.1986
- /15/ Friehe, W., H. Hildebrand und W. Schwenk: Beitrag zur Klärung der Ursache für die Braunfärbung von Feuerverzinkungsüberzügen bei atmosphärischer Korrosionsbelastung. Unveröffentlichter Bericht 17/86 der Mannesmann Forschungsinstitut GmbH vom 22.01.1986

Bildquellen

VDF Verband der Deutschen Feuerverzinkungsindustrie e.V., Düsseldorf (Bilder 1 und 3)

K.-A. van Oeteren, Mülheim/Ruhr (Bild 2)

GAV Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V., Düsseldorf (Bilder 4, 6 und 7)

F. Nieth, Darmstadt (Bild 5)

Thyssen Stahl AG/Forschung, Duisburg (Bilder 8 bis 19)



Bild 1: Fremdrost an einem feuerverzinkten Mast durch Anbau einer ungeschützten Leinen-Halterung

Bild 2: Fremdrost an einer feuerverzinkten Treppenkonstruktion als Folge der Montage mit ungeschützten Schrauben

Bild 1

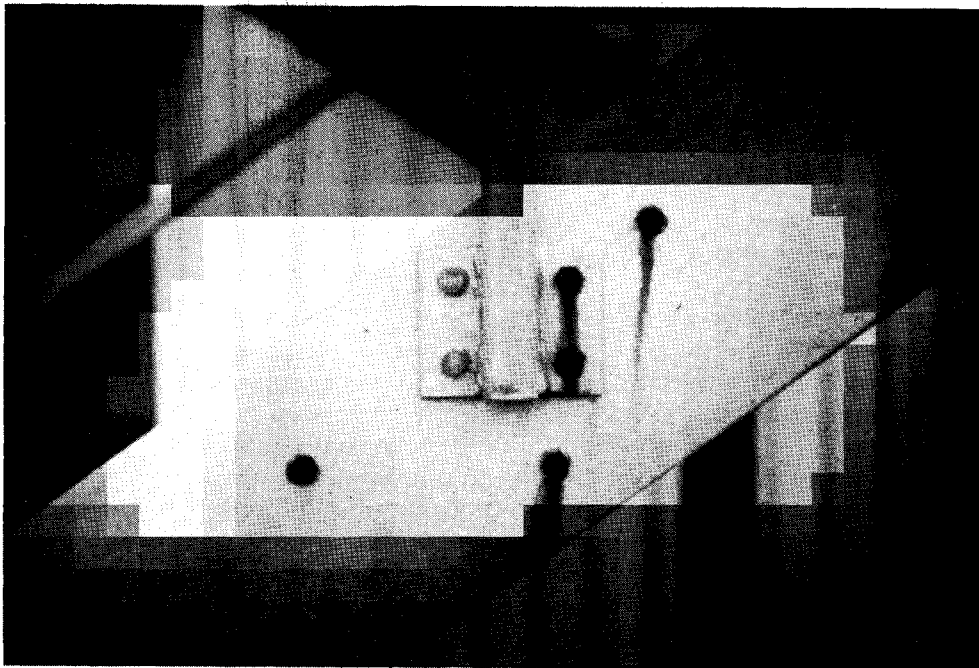


Bild 2

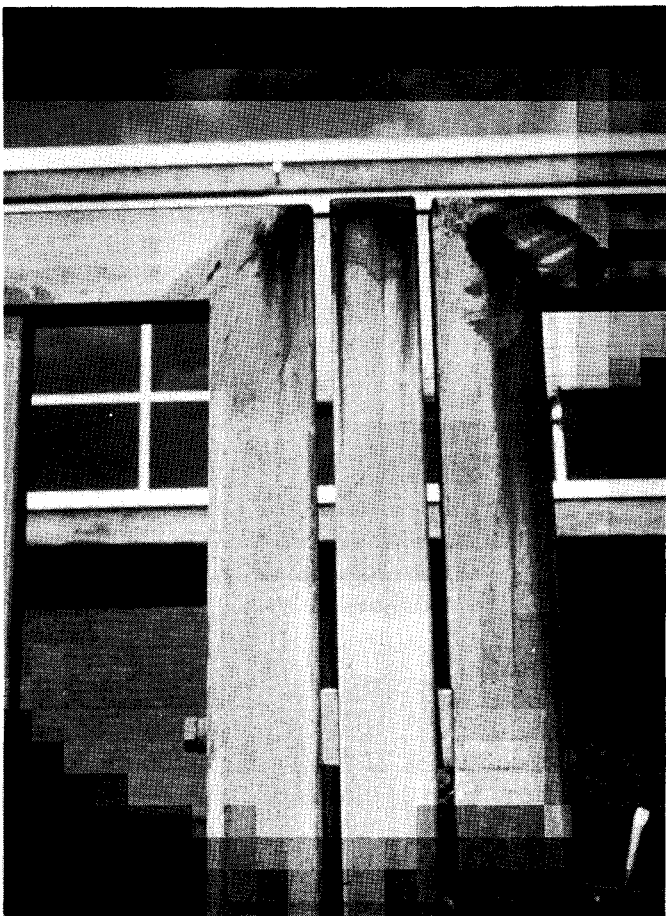


Bild 3: Korrosion des Stahls durch Schweiß- und Schleifarbeiten nach dem Feuerverzinken (nicht sachgerechte Ausbesserung)

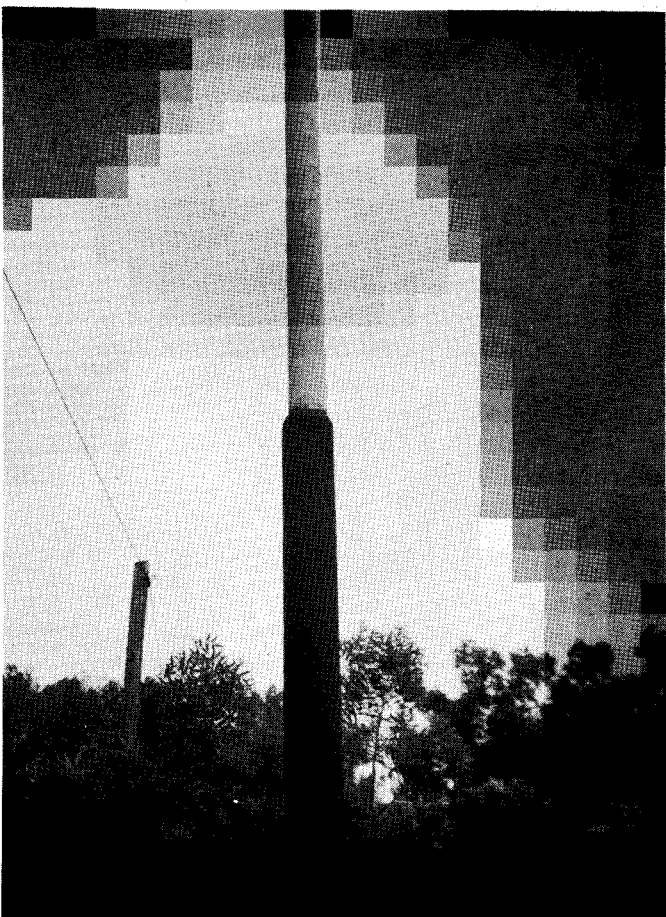


Bild 4: Mast mit intensiver Braunfärbung (nur unterer Mastschuß) infolge Korrosion der Eisen-Zink-Legierungsphasen des Zinküberzuges.

Phasen bei Raumtemperatur
 $\eta = 0,08 \% \text{ Fe}$
 $\zeta = 6,0 - 6,2 \% \text{ Fe}$
 $\delta_1 = 7,0 - 11,5 \% \text{ Fe}$
 $r = 21 - 28 \% \text{ Fe}$

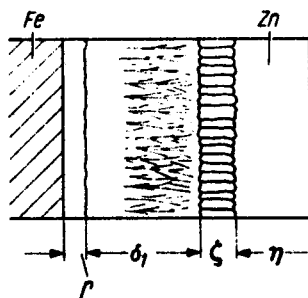


Bild 5: Schematische Darstellung des Aufbaues eines im Schmelztauchverfahren hergestellten Zinküberzuges (Stückverzinkung) in Anlehnung an /1/

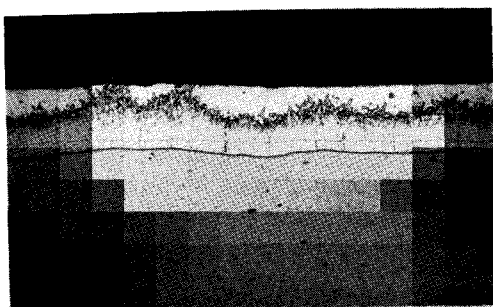


Bild 6

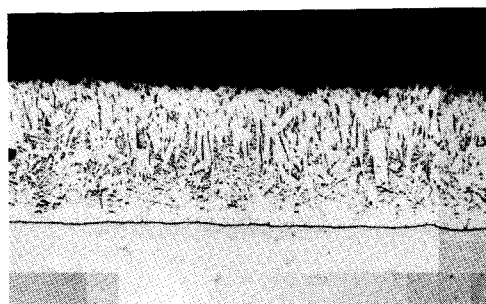


Bild 7

Bild 6: Querschliff durch einen stückverzinkten Stahl mit Eisen-Zink-Legierungsphasen und Reinzinkphase; Überzugdicke rd. 90 μm

Bild 7: Querschliff durch einen stückverzinkten Stahl mit durchwachse-
 nen Eisen-Zink-Legierungsphasen (typisch für einen Si-beruhig-
 ten St 52-3); Überzugdicke rd. 180 μm

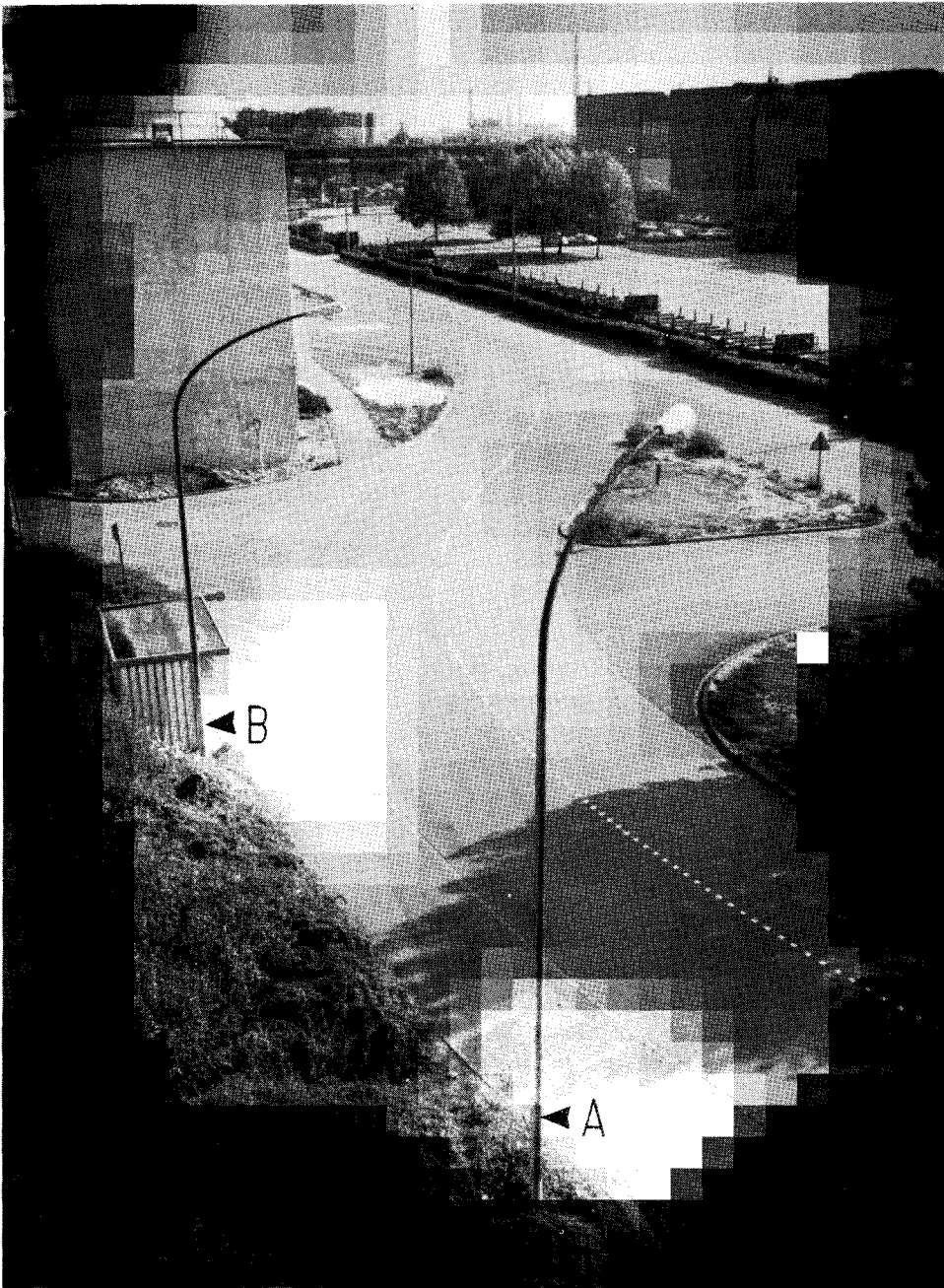
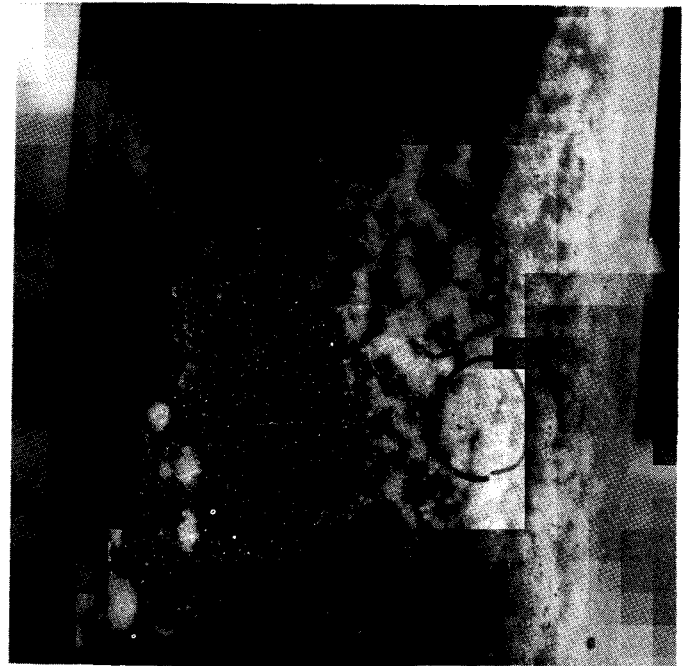
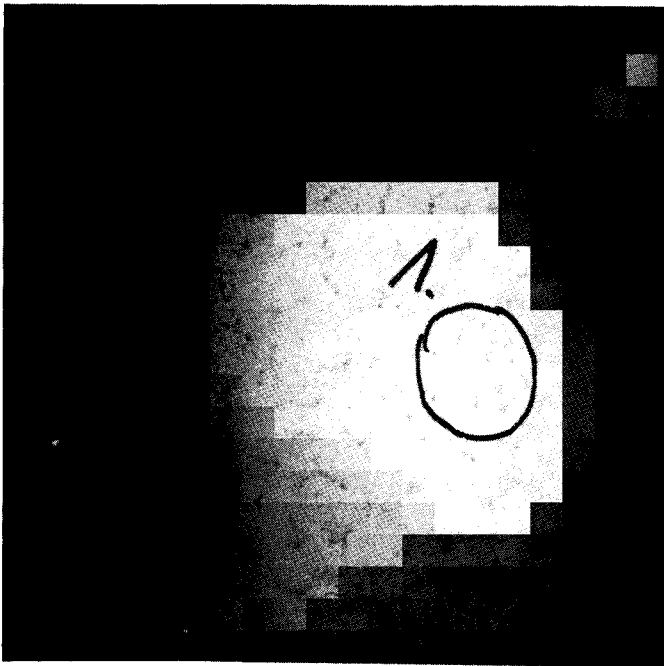


Bild 8: Im Jahre 1973 aufgestellte Peitschenmaste, die in den Jahren 1981 bis 1985 durchgemessen worden sind. Mast A wurde Ende 1985 demontiert und im Labor weiter untersucht /14/



Bilder

9 a und b: Nahansicht des Mastes A mit den Meßbereichen 1 und 2 (links) sowie 3 bis 6 (rechts; Bereich 6 innerhalb des Bereiches 5) im Jahre 1981 /14/

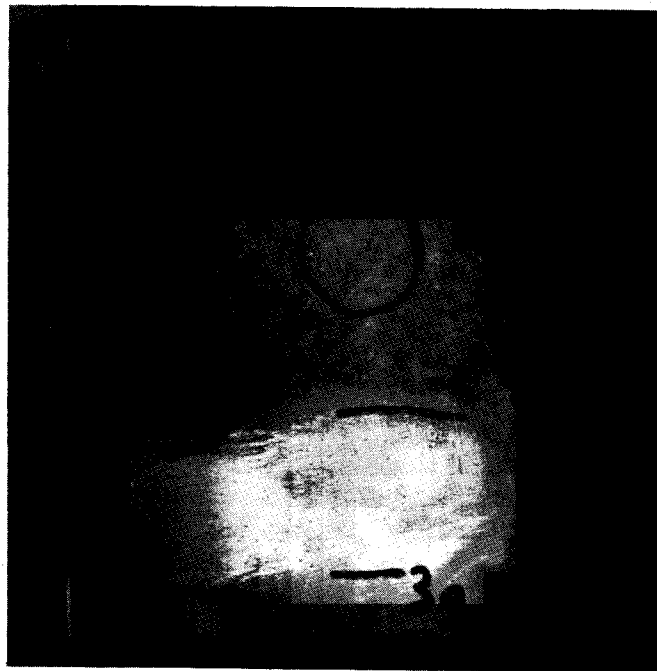


Bild 10: Aussehen der Meßbereiche 3 und 4 am Mast A im Jahre 1984 /14/

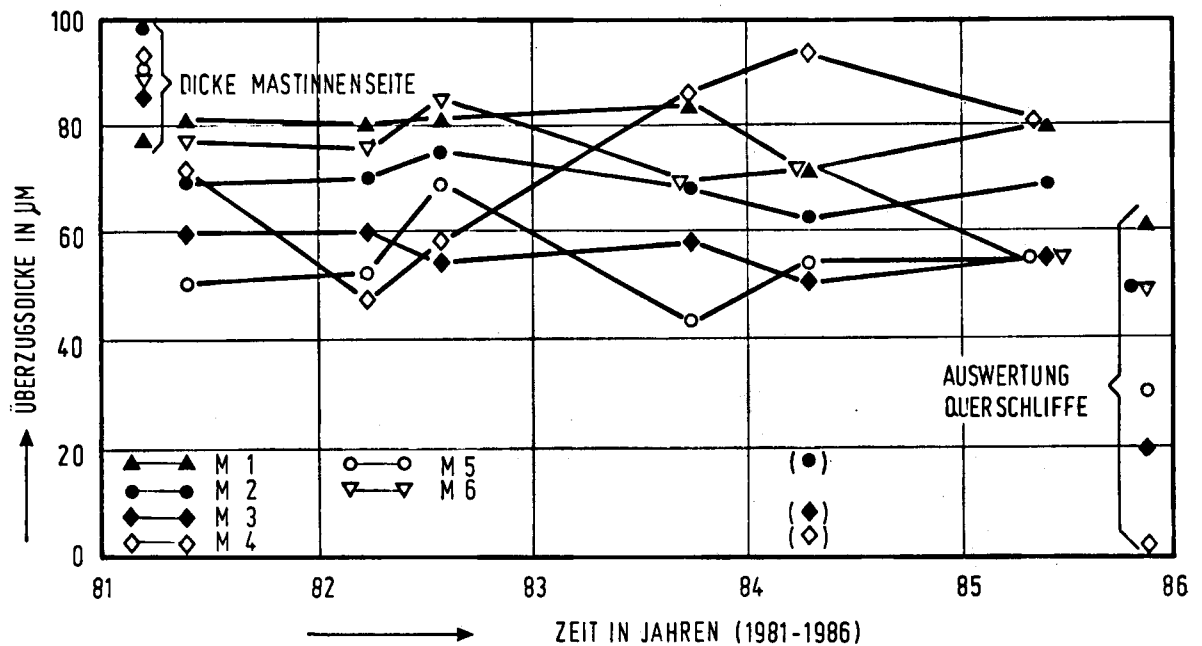
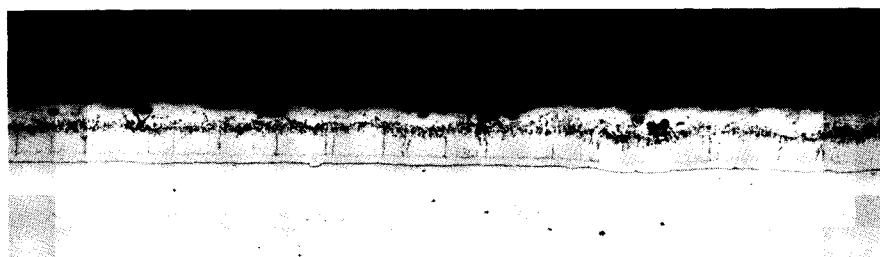


Bild 11: Ergebnisse der zerstörungsfrei gemessenen Überzugdicken am Mast A im Untersuchungszeitraum einschließlich Auswertung der Querschliffe nach der Demontage an der Mastinnenseite sowie in den Meßbereichen 1 bis 6 außen /14/

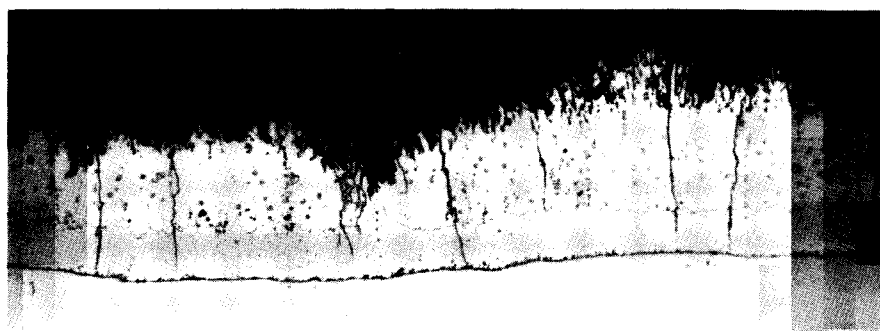


Bild 12: Querschliff durch den Zinküberzug im Inneren des Mastes A (Maßstab 100 : 1) /14/



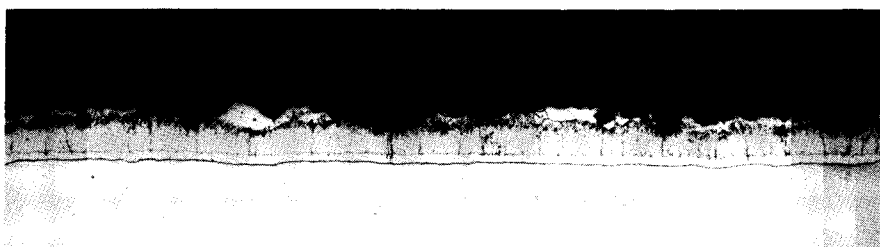
a

links neben der
Blumengrenze



b

an der
Blumengrenze



c

rechts neben der
Blumengrenze

Bilder

13 a bis c: Querschliff im Meßbereich 1 im Bereich einer Zinkblumengrenze (Maßstab Bilder a und c 100 : 1, Bild b 500 : 1) mit beginnender Braunfärbung an der Blumengrenze (Teilbild b)
/14/



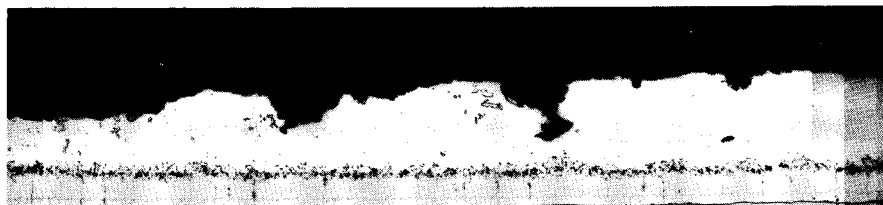
Bild 16: Querschliff im Meßbereich 4 (Maßstab 100 : 1) /14/



a



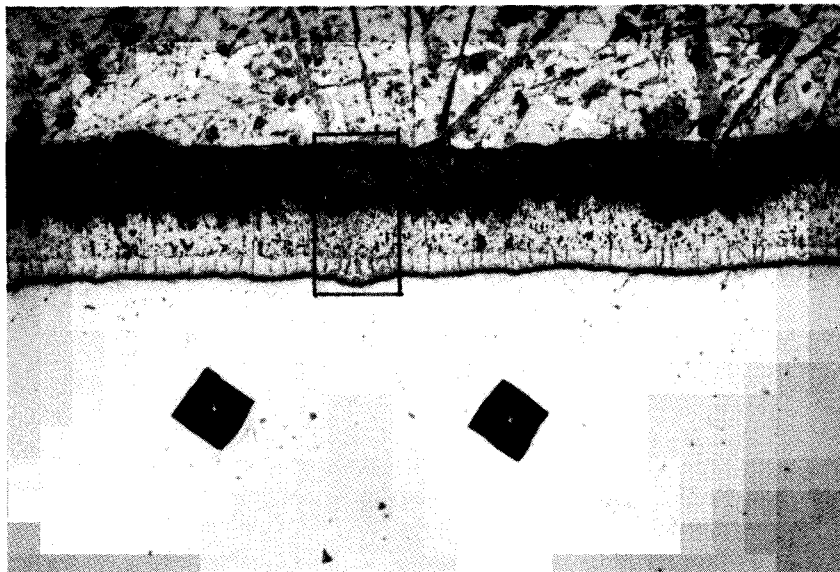
b



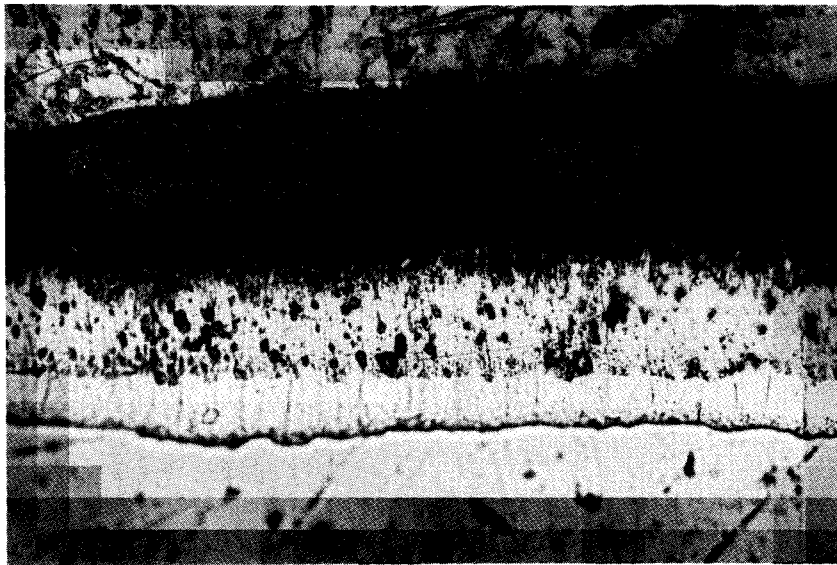
c

Bilder

17 a bis c: Querschliffe im Meßbereich 5 (Maßstab Bilder a und b 200 : 1,
Bild c 100 : 1) /14/



a



b

Schicht 2

Schicht 1

Bilder

19 a und b: Querschliffe im Meßbereich 2. Im Teilbild a ist der Bereich gekennzeichnet, in dem die Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse mit den Ergebnissen gemäß Bild 18 durchgeführt worden ist. Teilbild b zeigt einen benachbarten Bereich (Maßstab Bild a 200 : 1, Bild b 500 : 1) /14/