

Prof. Dr. W. Schwenk

Mannesmann Forschungsinstitut GmbH, Duisburg

Korrosionsschutzwirkung von EP-Beschichtungen auf feuerverzinktem Stahl

Bericht Nr. 118
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

Sonderdruck aus farbe + lack 97 (1991) 5, Seiten 405–407

Korrosionsschutzwirkung von EP-Beschichtungen auf feuerverzinktem Stahl

Wilhelm Schwenk, Duisburg

1 Einleitung

Für den Korrosionsschutz im Stahlbau wird das Duplex-System „Feuerverzinkung + Beschichtung“ aufgrund synergetischer Schutzwirkungen als optimal wirksam angesehen [1–3]. Eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz dieses Systems ist die Beherrschung der erforderlichen Maßnahmen zur Vermeidung von Haftproblemen der Beschichtung auf der feuerverzinkten Oberfläche. Abblättrende Beschichtungen auf verzinkten Bauteilen sind leider nicht selten. Probleme bestehen besonders bei Beschichtungen aus Reaktionsharzen, insbesondere bei Epoxidharzen.

Probleme der Duplex-Beschichtung wurden in den letzten Jahren mehrfach beschrieben [4–8]. Dabei wird davon ausgegangen, daß nicht metallisches Zink, sondern letztlich oxidische Reaktionsprodukte des Zinks beschichtet werden, wobei u. a. undefinierte Bindungsprozesse zu erwarten sind. Die zur Haftungsminde- rung führenden Reaktionen treten im allgemeinen erst nach Wasserquellung auf. Der Reaktionsmechanismus unter Beteiligung des Bindemittels ist weitgehend unbekannt, wenn man von Hydrolyseprozessen bei chlorhaltigen Bindemitteln (z. B. PVC) absieht [9].

Als eine zur Verbesserung der Beschichtung sehr wirksame Maßnahme der Oberflächenvorbereitung hat sich das „Sweepen“ eingeführt [1, 6–8]. Dabei handelt es sich um ein schwaches Strahlen der Zinkoberflächen zur Beseitigung der Zinkreaktionsprodukte und zur Aufräuhung. Weiterhin wird angenommen, daß auch die kaltverformte Zinkoberfläche besonders reaktiv ist, die folglich dann auch umgehend zu beschichten ist [8].

Zur Prüfung der Korrosionsschutzwirkung von Duplex-Systemen ist nach den Untersuchungen in [4–8] die Messung der Naßfilmhaftung nach einer Belastung durch kondensiertes Wasser zweckmäßig, was letztlich einem Wasserdampftransport im Temperaturgefälle gleichkommt. Als Prüfverfahren stehen somit folgende Arten zur Verfügung, die weitgehend gleichartig sein sollten:

- a) Haagen-Test gemäß [4, 5]
- b) ΔT -Test gemäß Abschnitt 9.5 in [10]
- c) Kondensateinwirkung gemäß [11]

Vier verschiedene EP-Beschichtungen wurden auf feuerverzinktem Grobblech mit und ohne Vorbereitung durch Sweepen (mit Quarzsand) aufgebracht und mittels ΔT -Test und Haagen-Test nach dem AGK-Merkblatt B 1 geprüft. Für eine vergleichbare Beurteilung mußten unterschiedliche Grenzwerte der Naßfilmhaftung GT 2 für den ΔT -Test und GT 1 für den Haagen-Test berücksichtigt werden. Der ΔT -Test ist etwas empfindlicher und stärker differenzierend als der Haagen-Test. Das Sweepen führt bei den verschiedenen EP-Arten zu einer sehr unterschiedlichen Verbesserung der Beschichtung, so daß eine Beurteilung der Stoffgüten jeweils nur im Zusammenhang mit der Oberflächenvorbereitung erfolgen kann.

Prüfvorschläge sind in dem AGK-Arbeitsblatt B 1 [12] zusammengefaßt mit dem Hinweis, daß bei der Auswahl von Duplex-Systemen sowohl der Beschichtungsstoff als auch die Oberflächenvorbereitung nach diesem Arbeitsblatt geprüft werden sollen. Diese Empfehlung wurde später auch in [1, 2] berücksichtigt.

Die Arbeitsgemeinschaft Korrosion hatte sich zur Herausgabe des Arbeitsblattes B 1 trotz Fehlens einer sonst erwünschten, ausreichenden Erfahrung entschlossen, weil die erwarteten und erforderlichen Schlußfolgerungen,

Prof. Dr. Wilhelm Schwenk, geb. 1931, studierte in Marburg und in Aachen Chemie. Die Promotionsarbeit (1960) befaßte sich mit der Lochkorrosion nichtrostender Stähle. Die Metallkorrosion und Korrosionsschutzprobleme waren dann Schwerpunkt der Tätigkeit im Mannesmann Forschungsinstitut, wo er seit 1964 die Abteilung für Korrosion und Korrosionsschutz leitet. Seit 1970 besteht eine Lehrverpflichtung an der RWTH Aachen (Habilitation 1977). Ein Schwerpunkt seiner Arbeiten behandelte Wechselwirkungen zwischen Beschichtungen und kathodischen Schutz.

z. B. aus [5], zur Vermeidung weiterer Schäden in der Praxis nicht nachvollzogen wurden. Auf diese Weise sollte eine stärkere Beschäftigung mit der Prüfung von Duplex-Systemen angeregt werden mit dem Ziel, festzustellen, welche Beschichtungssysteme nun geeignet sind oder nicht. Als neuer Gesichtspunkt kam hinzu, daß der Beschichtungsstoff nicht allein, sondern nur zusammen mit einer angepaßten Oberflächenvorbereitung beurteilt werden sollte.

In diesem Bericht werden Ergebnisse zusammengestellt, die bei der Anwendung der Prüfungen nach [12] gewonnen wurden. Diese Ergebnisse sind für die Beurteilung sowohl der Beschichtungsstoffe als auch der Prüfverfahren zweckmäßig. Sie sollen mit dazu beitragen, Unterlagen für eine spätere Überarbeitung des AGK-Arbeitsblattes zu liefern.

2 Prüfverfahren

Bei den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden nur die vorgenannten Prüfmarten a) und b) eingesetzt. Beim Haagen-Test a) wird Wasserdampf von 40°C kondensiert. Man muß vermuten, daß die Umgebungstemperatur an der Kühlseite einen Einfluß hat. Aus diesem Grunde wurde für den vergleichbaren Test c) nach [11] auch eine Temperatur von $23 \pm 2^\circ\text{C}$ vorgeschrieben, was praktisch einen klimatisierten Prüfraum verlangt. Gezielte Vergleichsversuche des Autors haben jedoch gezeigt, daß auch bei wesentlich größeren Temperaturschwankungen Resultate erhalten werden, die wider Erwarten keinen Einfluß der Umgebungstemperatur erkennen lassen. Somit ist der Haagen-Test wegen seines geringeren Aufwandes recht nützlich, wenn er auch in [12] nur als „Vorprüfung“ angegeben wird.

Der ΔT -Test b) ist im Vergleich zu den anderen Prüfungen a) und c) wesentlich besser definiert. Die Temperaturlage 37/42°C wurde so ausgewählt, daß aufgrund von Oberflächentemperaturmessungen möglichst gleiche Verhältnisse bei allen Testarten vorliegen.

3 Vorversuche

In der Tabelle 1 sind Ergebnisse aus Vorversuchen zusammengestellt. Der Haagen-Test wurde mit 40°C Wasser, der ΔT -Test mit einem Temperaturgefälle 42/37°C entsprechend den Angaben in [12] durchgeführt. Die verzinkten

Blechproben hatten eine Dicke von etwa 8 mm. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß praktisch keine Unterschiede bei Prüfzeiten von 14 oder 28 Tagen bestehen. Eine deutliche Anfälligkeit kann bereits nach drei Tagen erkannt werden. Aus diesem Grunde wurden in [12] auch nur 14 Tage vorgesehen.

Für eine weitere Beurteilung der Untersuchungsergebnisse wurden Mittelwertbildungen durchgeführt. Dazu sind im Falle streuender Meßwerte jeweils der Mittelwert aus den angegebenen Mindest- und Maximalwerten berücksichtigt. Die Mittelungen sind in der *Tabelle 1* nach der Stoffart (horizontal) und nach der Prüfmart sowie Oberflächenvorbereitung (vertikal) durchgeführt. Während sich die Stoffarten in den Mittelwerten nicht wesentlich unterscheiden, liegt bei der Oberflächenvorbereitung ein deutlicher Unterschied vor.

Die beiden Prüfmarten zeigen im Bereich großer GT-Werte eine recht gute Übereinstimmung. Bei kleinen GT-Werten bestehen jedoch Unterschiede. Demnach ist hier der ΔT -Test deutlich empfindlicher. Weiterhin fällt bei diesem Prüfverfahren auf, daß es zu stärkeren Streuungen der GT-Werte führt als der Haagen-Test. Wenn man jedoch im Falle streuender Werte jeweils nur die kleinsten GT-Werte berücksichtigt, wird die Übereinstimmung besser (siehe die Mittelwerte in Klammern). Man kann vermuten, daß beim ΔT -Test ein zusätzlicher Enthäftungsmechanismus wirksam wird, der beim Haagen-Test noch nicht bemerkbar ist und der die zu prüfende Eigenschaft nicht betrifft. Als solcher Effekt wäre eine beginnende Blasenbildung zu vermuten. Nach den Auswertungen in [7] besteht aber keine Korrelation zwischen der Blasenbildung und der Naßfilmauftrennung.

In einigen Fällen wird auch angezeigt, daß die GT-Werte mit zunehmender Prüfdauer besser werden. Diese Fälle sind zahlreicher, als daß nur Streuung als Ursache vermutet werden kann. Dieser Effekt ist wenig verständlich. Man kann annehmen, daß er mit Aushärtungsvorgängen in Zusammenhang steht. Der Einfluß der Aushärtung der EP-Beschichtung wurde in den Vorversuchen nicht untersucht. Er ist u. a. Gegenstand der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen.

4 Untersuchungen über den Einfluß der Beschichtungsqualität

4.1 Probenmaterial und Versuchsdurchführung

Für diese Untersuchungen wurden wieder nur die vorgenannten Verfahren a) und b) herangezogen mit einer Prüfdauer von 14 Tagen entsprechend [12] bzw. den Vorversuchen. Substrat waren Proben der Abmessungen 80×80×10 mm aus einem feuerverzinkten Grobblech mit blumiger Oberfläche. Die Zinkoberfläche wurde im unbehandelten Zustand

und nach Sweepen eingesetzt. Die Beschichtung erfolgte manuell einschichtig. Die Trokensichtdicken lagen zwischen 70 und 100 µm. Die Aushärtedauer bei Normalklima war ebenso wie die Herkunft der EP-Beschichtungsstoffe A, B, C und D Prüfvariable. Die Stoffarten A und B (2. Lieferung) waren bereits bei den Vorversuchen (1. Lieferung *Tabelle 1*) eingesetzt. Es wurden stets Doppelproben verwendet.

Nach Ablauf der Aushärtedauer wurden die Proben den beiden Tests über 14 Tage unterworfen und anschließend untersucht auf

- Naßfilmauftrennung, GT-Note nach DIN 53151, Klebeband-Abriß entsprechend [12] und
- Blasenbildung, Bewertung nach DIN 53209

Beim Haagen-Test konnten in keinem Falle Blasen erkannt werden. Die Bestimmung der GT-Note war somit unproblematisch. Beim ΔT -Test dagegen traten im Gegensatz zu den Erfahrungen bei den Vorversuchen zuweilen Blasen auf, die eine Bestimmung der GT-Noten erschwerten. In solchen Fällen blieben Abplat-

zungen an Blasen für die Beurteilung unberücksichtigt. Bei großen oder sehr zahlreichen Blasen ist jedoch eine unbeeinflusste GT-Benotung nicht möglich, d. h., es ist eine Identität mit GT 4 oder GT 5 gegeben.

4.2 Untersuchungsergebnisse

Die Ergebnisse des Haagen-Tests sind in der *Tabelle 2* zusammengestellt. Die Befunde bei den Doppelproben streuen zum Teil sehr und können bei den Proben ohne Sweepen um bis zu vier Einheiten abweichen. Bei den Proben mit Sweepen sind die Benotungen wesentlich besser, so daß eine Streuung nicht auffallen kann. Für einen weiteren Vergleich sind entsprechend den Angaben zu *Tabelle 1* Mittelwertbildungen angegeben. Dabei fällt auf, daß die Aushärtedauer sowohl bei den einzelnen Proben als auch in der Mittelung nicht zu auswertbaren Veränderungen führt. Es ist somit gerechtfertigt, alle Werte einer Beschichtungsart zu mitteln. Dabei zeigt sich, daß nach [12] folgende Proben als ungeeignet zu bewerten sind:

- ▷ ohne Sweepen: A und D
- ▷ mit Sweepen: D

Tabelle 1: Ergebnisse von Vorversuchen mit etwa 100 µm dicken EP-Beschichtungen auf verzinktem Stahlblech

EP/Stoffart* (Hersteller)	Prüfdauer d	Oberflächenvorbereitung**				Mittelwert aller Versuche
		keine	Sweepen			
		a)	b)	a)	b)	
A/1	3	4-5	5	0	0-1	3,8
	14	n. b.	5	n. b.	5	
	28	2-4	5	5	5	
B/1	3	5	5	0	0-3	4,0
	14	n. b.	5	n. b.	1-5	
	28	5	5	5	5	
E	3	5	3-4	0	0-2	2,8
	14	n. b.	5	n. b.	4-5	
	28	3	2	0	2-5	
F	3	5	5	0-3	5	3,8
	14	n. b.	5	n. b.	2-5	
	28	5	5	0	0-5	
G	3	5	5	0	0	2,3
	14	5	5	0	0	
	28	2-5	4	0	0	
H	3	5	5	2-3	5	4,5
	14	n. b.	5	n. b.	2-4	
	28	5	5	5	4-5	
Mittelwerte für alle Stoffe (nur GT-Mindestwerte)		4,5	4,7	1,5 (1,3)	2,9 (2,2)	

n. b. = nicht bestimmt

* Aushärtung 7 Tage im Normalklima

** Zahlenwerte: GT-Note nach DIN 53151; a) nach Haagen-Test und b) nach ΔT -Test

Tabelle 2: Untersuchungsergebnisse des Haagen-Tests

Beschichtung	Sweepen	Aushärtedauer in Tagen							Mittelwerte 7 bis 224 Tage
		7	14	28	56	112	224	365	
A/2	nein	0,4	0,0-1	1-2,5	2,5	0,0	4,5	5,5	2,25
B/2	nein	0,0-1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0		0,13
C	nein	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,1		0,42
D	nein	3,4	1,3	3,5	2,5	2,5	2,5		3,33
A/2	ja	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00
B/2	ja	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0		0,08
C	ja	0,0	0,0	0,0	0,2	2,2	0,1		0,58
D	ja	0,2	0-1,1	3,4	3,4	0,1	0,1		1,63
Mittelwerte		0,84	0,38	1,34	1,56	1,00	1,94		

Zahlenwerte: GT-Noten, Doppelprobe

Den größten Einfluß hat das Sweepen beim Beschichtungsstoff A. Bei den Stoffen B und C hat das Sweepen praktisch keinen Einfluß. Die Ergebnisse des ΔT -Tests sind in der *Tabelle 3* zusammengestellt. Proben mit Blasenbildung sind bei den GT-Noten durch Unterstreichen gekennzeichnet. Auch bei diesen Untersuchungsergebnissen fällt eine sehr starke Streuung bei den Doppelproben auf. Die Aushärtedauer hat wie beim Haagen-Test auf die GT-Benotung praktisch keinen Einfluß, wenn man vom ersten Wert für 7 Tage absieht. Dagegen besteht ein deutlicher Einfluß bei der Blasenbildung, deren Neigung mit zunehmender Aushärtedauer abnimmt. Einen Zusammenhang zwischen GT-Note und Blasenbildung zeigt die Zuordnung in *Tabelle 4*.

Demnach besteht erwartungsgemäß eine Korrelation nur bei den sehr großen GT-Noten 4 und 5. Bei den kleineren GT-Werten besteht in Übereinstimmung mit früheren Befunden [7] kein Zusammenhang, wenn man berücksichtigt, daß GT 0 in Gegenwart von Blasen nicht meßbar sein kann. Die Beurteilungsgrößen m/g nach DIN 53209 geben keine auswertbaren Informationen und werden hier nicht weiter behandelt.

Für einen weiteren Vergleich wurden entsprechend den *Tabellen 1* und *2* Mittelwertbildungen durchgeführt. Demnach geben die Mittelwerte bei einer Anhebung des Grenzwertes für

den ΔT -Test auf GT 2 folgende Information: Als ungeeignet sind zu bewerten

- ▷ ohne Sweepen: A, B und D
- ▷ mit Sweepen: D

Diese Bewertung entspricht der des Haagen-Tests mit der Ausnahme, daß nunmehr ohne Sweepen auch Stoff B herausfällt. Im Detail sind die Mittelwerte der Proben B und C bei den beiden Testarten in der Rangfolge getauscht. Stoff B fällt auch durch eine erhöhte Blasenanfälligkeit auf. Der günstigste Einfluß des Sweepens liegt wiederum beim Stoff A vor, während ein solcher beim Stoff C gar nicht besteht und beim Stoff D in Übereinstimmung mit dem Haagen-Test nur unzureichend wirkt. Gleichsinnig wirkt sich das Sweepen auch auf die Neigung zur Blasenbildung aus.

4.3 Erörterung der Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß mit beiden Testarten nennenswerte Streuungen zu erwarten sind, so daß für eine Beurteilung nur die Ergebnisse mehrerer Proben und deren

Tabelle 4: Zusammenhang zwischen GT-Note und Blasenbildung beim ΔT -Test

GT-Note	0	1	2	3	4	5
Anzahl Proben mit Blasen in %	0	31	9	31	66	91

Mittelwerte herangezogen werden können. Offensichtlich hat die Aushärtedauer keinen erkennbaren Einfluß. Aus *Tabelle 3* ist aber zu folgern, daß diese möglichst 14 Tage betragen soll.

Beim Δ -Test können Blasen auftreten, die bei der GT-Benotung Probleme aufwerfen. Dennoch ließen sich GT-Noten im Bereich 1 bis 3 gut bestimmen. Probleme bei GT 4 und 5 haben für die Auswertung keine Bedeutung. Der Grenzwert für die Beurteilung nach dem ΔT -Test muß aber von GT 1 auf GT 2 angehoben werden, um eine Vergleichbarkeit mit dem Haagen-Test zu sichern.

Eine Gegenüberstellung der Mittelwerte erfolgt mit *Tabelle 5*. Hier ist deutlich der Einfluß des Sweepens zu erkennen, das bei den verschiedenen Stoffarten unterschiedlich wirkt. Weiterhin zeigt der Vergleich, daß der ΔT -Test wesentlich besser differenziert als der Haagen-Test. Dabei fällt auch auf, daß die Veränderungen der GT-Mittelwerte (Kolonnen der Δ -Werte) durch das Sweepen bei beiden Testarten gleichsinnig erfolgt und daß er beim Stoff A am größten ist. Stoff A ist ohne Sweepen völlig ungeeignet und mit Sweepen am besten. Dies erfordert bei der praktischen Anwendung naturgemäß eine erhöhte Sorgfalt. Auf das Sweepen kann man beim Stoff C verzichten. Die unterschiedliche Bewertung des Stoffes B ohne Sweepen durch die beiden Testarten wirft noch Fragen auf. Dabei ist aber zu bedenken, daß die Vorlieferung gemäß Befund in *Tabelle 1* ungeeignet war. Somit wäre dem ΔT -Test entsprechend den Angaben in [12] der Vorzug zu geben mit dem hier vorgeschlagenen Grenzwert bei GT 2, wohingegen als Vorprüfung mittels Haagen-Test die Grenze GT 1 beizubehalten ist. In allen Fällen sollten aber nicht Einzelwerte, sondern Mittelwerte der Beurteilung zugrundegelegt werden.

Literatur

- [1] DIN 55928 Teil 5: Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungen und Überzüge; Beschichtungstoffe und Schutz-Systeme (Entwurf 02.90); Norm im Druck
- [2] DIN 50976: Feuerverzinken von Einzelteilen (Stückverzinken); W. Friehe, Kommentar zu DIN 50976, Beuth Verlag, Berlin 1990
- [3] Merkblatt 329: Feuerverzinken + Beschichten = Duplexsystem, Stahl-Informations-Zentrum, Düsseldorf 1981
- [4] H. Haagen: I-Lack 50 (1982), S. 221-226, 281-285
- [5] Gemeinschaftsausschuß Verzinken, Vortragsveranstaltung Düsseldorf 1983, Vortragsband S. 57-78
- [6] H. Haagen, J. Zeh und D. Martinovic: „farbe+lack“ 90 (1984), S. 903-909
- [7] H. Haagen und W. Schwenk: „farbe+lack“ 92 (1986), S. 106-108
- [8] Gemeinschaftsausschuß Verzinken, Vortragsveranstaltung Düsseldorf 1987, Vortragsband
- [9] H. Haagen und D. Martinovic: „farbe+lack“ 95 (1989), S. 179-181
- [10] DIN 50928: Prüfung und Beurteilung des Korrosionsschutzes beschichteter metallischer Werkstoffe bei Korrosionsbelastung durch wäßrige Korrosionsmedien, Beuth Verlag, Berlin 1985
- [11] ISO 6270: paints and varnishes - Determination of resistance to humidity (continuous condensation), 1980
- [12] AGK-Arbeitsblatt B 1; Werkstoffe u. Korrosion 38 (1987), S. 135-136

Tabelle 3: Untersuchungsergebnisse des ΔT -Tests:

Beschichten	Sweepen	Aushärtedauer in Tagen*						Mittelwerte GT	Blasenbefall	
		7	14	28	56	112	224	365		7 bis 224 Tage
A/2	nein	<u>5, 5</u>	<u>2, 5</u>	<u>1, 5</u>	<u>4, 5</u>	<u>2, 5</u>	0, 3	<u>5, 5</u>	3,50	83%
B/2	nein	<u>5, 4</u>	<u>1, 5</u>	<u>0, 3</u>	1, 2	3, 3	0, 5		2,67	33%
C	nein	0, 0	2, 2	0, 0	1, 3	2, 2	2, 2		1,33	0%
D	nein	<u>3, 5</u>	<u>5, 5</u>	<u>5, 5</u>	0, 3	0, 5	<u>2, 5</u>		3,58	50%
A/2	ja	<u>0, 1</u>	<u>0, 1</u>	<u>0, 1</u>	<u>0, 1</u>	0, 0	0, 0	2, 2	0,33	25%
B/2	ja	<u>3, 5</u>	0, 2	0, 0	1, 2	2, 2	2, 3		1,83	17%
C	ja	3, 3	0, 0	0, 1	2, 2	2, 2	1, 2		1,50	0%
D	ja	<u>5, 5</u>	<u>1, 5</u>	<u>1, 1</u>	<u>0, 3</u>	<u>1, 3</u>	1, 4		2,50	50%
Mittelwerte GT		3,25	2,25	1,44	1,88	2,13	2,00			
Blasenbefall		56%	44%	44%	25%	19%	6%			

Zahlenwerte: GT-Noten, Doppelprobe

* Blasenbefall ist durch Unterstreichen gekennzeichnet

Tabelle 5: Zusammenfassung der GT-Mittelwerte aus den Tabellen 2 und 3

Beschichtung	Sweepen		Haagen-Test		Sweepen		ΔT -Test	
	nein	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja
A/2	2,25	0,00	-2,25	3,50	0,33	-3,17		
B/2	0,13	0,08	-0,05	2,67	1,83	-0,84		
C	0,42	0,58	+0,16	1,33	1,50	+0,17		
D	3,33	1,63	-1,70	3,58	2,50	-1,08		

Rangfolge**:

ohne Sweepen
mit Sweepen

B < C | A < D
A < B < C | D

C | B < A < D
A < C < B | D

* Δ = Differenz der GT-Mittelwerte ohne/mit Sweepen

** Der senkrechte Strich gibt die Beurteilung gut (links) bzw. schlecht (rechts) wieder