

Prof. Dr. W. Schwenk, Duisburg

Untersuchungen zum Problem der "Randkorrosion" bei Duplex-Systemen

Korrosionsvorgänge im Übergangsbereich Beschichtung/Zinküberzug an teilbeschichteten, verzinkten Stahlkonstruktionen

Bericht Nr. 138
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V.

It is a good thing that the
 school has been held. A very im-
 portant thing has happened
 in the school. The school has
 been a very good school.

19

Die Vögel, die auf dem Gelände vor Ort (192. und 194. Jähr) leben, sind die oberen Pflanzungen (erhöhter) WERB (192. Jähr) und die unteren Pflanzungen (194. Jähr) beträgt 60 bis 90 cm.

Untersuchungen zum Problem "Randkorrosion" bei Duplex-Beschichtungen

Prof. W. Schwenk, Duisburg

Problemstellung

Bei Anwendung des Duplex-Systems (Feuerverzinken + Beschichten) wird normalerweise eine vollständige Beschichtung der bewitterten Oberflächenbereiche einer Stahlkonstruktion durchgeführt, nur in seltenen Fällen erfolgt eine teilweise Beschichtung. Unter besonderen Bedingungen trifft man jedoch hierbei auf spezielle Erscheinungen.

Bei Freibewitterungsversuchen eines Beschichtungsstoff-Herstellers wurden zur Prüfung des Korrosionsverhaltens feuerverzinkter Stahlbleche auch solche Proben untersucht, die teilweise zusätzlich mit einer organischen Beschichtung versehen waren. Bei Proben, die im oberen Bereich beschichtet und im unteren Bereich unbeschichtet waren, fiel auf, daß im Bereich des horizontalen Überganges zwischen beschichteten und unbeschichteten Teilflächen Braunfärbung durch Eisenkorrosionsprodukte auftritt. Die Braunfärbung am Beschichtungsrand konnte bereits nach 1,5 Jahren Freibewitterung bemerkt werden. Für sie wurde der Begriff "Randkorrosion" eingeführt.

Eine derartige "Randkorrosion" wurde bisher in der gängigen Fachliteratur nicht beschrieben. Zur Ursachenfindung wurden dem Übergangsbereich Probestücke für Schliffuntersuchungen entnommen. Nach 4,5 Jahren war der Zinküberzug in einem etwa 5 mm breiten Bereich wegkorrodiert. Die Beschichtung war aber völlig intakt. Zur Untersuchung dieses ungewöhnlichen Korrosionsverhaltens wurden vom GAV gezielt im Hinblick auf geometrische Einflußgrößen Freibewitterungsversuche durchgeführt, über die hier berichtet wird. Die Randkorrosion war bereits nach einem Jahr erkennbar. Nach fünf Jahren wurden die Versuche abgebrochen. Im Vergleich zu den teilbeschichteten verzinkten Proben zeigten bei gleicher Auslagerung Stahlblechproben mit gleicher, jedoch vollständiger Beschichtung keinerlei Veränderungen.

1 Proben und Auslagerung

Auf dem Korrosionsprüfstand (DIN 50 917-1) auf dem Dach des Mannesmann Forschungsinstitutes in Duisburg-Huckingen wurden in der Zeit von Okt. 1992 bis Okt. 1997, d. h. über fünf Jahre, neun Proben ausgelegt. Alle Proben haben die Bezeichnung GW 92 08017. Sechs Proben sind feuerverzinkt. Bei vier Proben sind die oberen Probenflächen beschichtet. Die Beschichtung hat die Bezeichnung (Geholit+Wiemer): WIEREGEN-ACU-Eisenglimmer blau DB 502 687.52, M8-5602. Die Trockenschichtdicke beträgt 60 bis 80 µm. Die übrigen zwei Proben sind unbeschichtet. Die nachfolgende Tabelle 1 enthält die Kennzeichnung der Proben und die Beschichtungsarten. Die unbeschichtete Teilfläche war jeweils unten.

Tabelle 1 Übersicht der untersuchten verzinkten Proben

Kennzeichnung	Verzinkung und Abmessung	beschichtete Fläche in %
...-1	bandverzinkt 20 x 30 cm	0
...-1.1		10
...-1.2		90
...-2	stückverzinkt, gesweeppt 10,5 x 26,5 cm	0
...-2.1		10
...-2.2		90

Weitere drei Proben mit der Bezeichnung ...-3 entfallen bei dieser Untersuchung, da sie keinen ortsabhängigen Korrosionsangriff zeigen. Es handelt sich bei diesen Proben um unverzinkte Stahlbleche mit Epoxidharz-Zinkstaub-Grundbeschichtung der Trockenschichtdicke um 80 µm.

2 Makroskopischer Befund

Die Farbbilder 1 bis 3 zeigen den makroskopischen Befund nach fünf Jahren Auslagerung. Dieses Aussehen hatte sich innerhalb der letzten drei Jahre nicht nennenswert verändert. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Proben bzw. Verzinkungsarten besteht nicht.

Ein Teilbereich der unbeschichteten Proben sind in den Farbbildern 1 und 2 jeweils links zu erkennen. Es liegt eine gleichmäßige Oberfläche ohne Rostfärbungen vor.

Die zu 10% der Fläche oben beschichteten Proben zeigen an der Grenzlinie Beschichtung/Zinküberzug einen schwachen rostfarbenen Saum, siehe hierzu die Detailvergrößerung im Farbbild 3 oben. Bereits etwa 1 cm von der Beschichtung entfernt gleicht die Zinkoberfläche der der unbeschichteten Proben.

Die zu 90% der Fläche oben beschichteten Proben zeigen im unbeschichteten Bereich starke Rostverfärbung, siehe auch Farbbild 3 unten.

3 Position von Schliffen für metallografische Auswertungen

Bei den sechs verzinkten Proben werden 4 bis 5 cm lange Prüfstücke aus den Blechproben für Schliffuntersuchungen entnommen. Aus den nachfolgenden Skizzen der Bilder 1 bis 3 werden die Schlifflagen und ihre Bezeichnungen dargelegt.

3.1 Unbeschichtete Proben

Es handelt sich um Proben der Kennzeichnung ...-1 und ...-2 nach Tabelle 1. Die Schlifflagen sind in Bild 1 angegeben. Die Bezeichnungen dieser Schliffe sind:

oben: 1-o bzw. 2-o;

unten: 1-u bzw. 2-u.

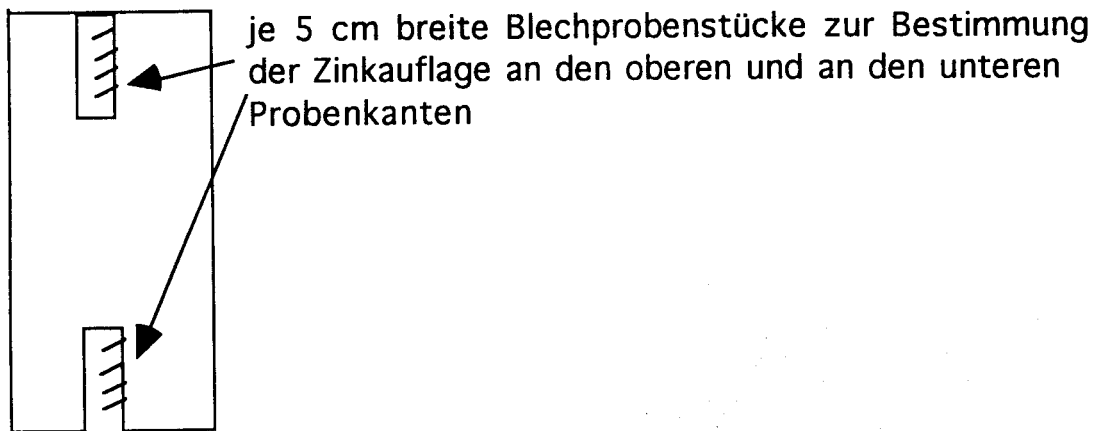


Bild 1 Schliffe der unbeschichteten Proben

3.2 Zu 10% der Fläche beschichtete Proben

Es handelt sich um Proben der Kennzeichnung ...-1.1 und ...-2.1 nach Tabelle 1. Die Schliff-lagen sind in **Bild 2** angegeben. Die Bezeichnungen dieser Schliffe sind:

oben: 1.1-oL,R bzw. 2.1-oL,R;

unten: 1.1-u bzw. 2.1-u.

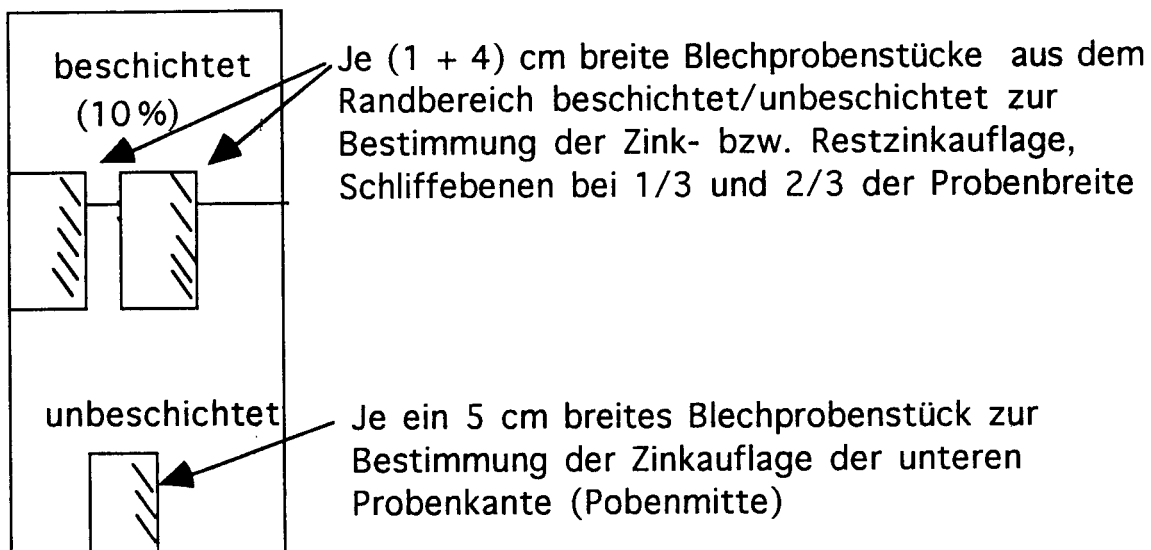
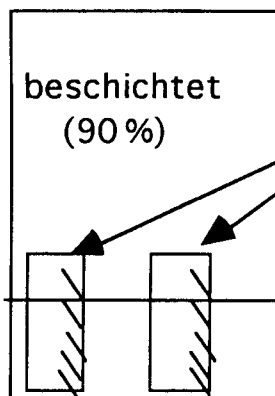


Bild 2 Schliffe der zu 10% der Fläche beschichteten Proben.

3.3 Zu 90% der Fläche beschichtete Proben

Es handelt sich um Proben der Kennzeichnung ...-1.2 und ...-2.2 nach Tabelle 1. Die Schliff-lagen sind in **Bild 3** angegeben. Die Bezeichnungen dieser Schliffe sind:

unten: 1.2-uL,R bzw. 2.2-uL,R;



Je (1 + 3) cm breite Blechprobenstücke aus dem Randbereich beschichtet/unbeschichtet zur Bestimmung der Zink- bzw. Restzinkauflage, Schliffebenen bei 1/3 und 2/3 der Probenbreite

Bild 3 Schliffe der zu 90% der Fläche beschichteten Proben.

Nach den Bildern 1 bis 3 gibt die Tabelle 2 eine Übersicht der Schliffe wieder:

Tabelle 2 Übersicht der Schliffe

Serie	Beschichtung in %	Kennzeichnung	Probenlage	Bild Nr.	Schliffbezeichnung
1	0	...-1	oben	1	1-o
1	0	...-1	unten	1	1-u
1	10	...-1.1	oben links	2	1.1-oL
1	10	...-1.1	oben rechts	2	1.1-oR
1	10	...-1.1	unten	2	1.1-u
1	90	...-1.2	unten links	3	1.2-uL
1	90	...-1.2	unten rechts	3	1.2-uR
2	0	...-2	oben	1	2-o
2	0	...-2	unten	1	2-u
2	10	...-2.1	oben links	2	2.1-oL
2	10	...-2.1	oben rechts	2	2.1-oR
2	10	...-2.1	unten	2	2.1-u
2	90	...-2.2	unten links	3	2.2-uL
2	90	...-2.2	unten rechts	4	2.2-uR

Die Untersuchungen an den unbeschichteten Kantenbereichen dienen zur Kontrolle des äußeren Befundes, daß die Korrosion der unbeschichteten Teile nicht ortsabhängig ist und daß der Zinkabtrag überall gleichmäßig erfolgt. Weiterhin kann festgestellt werden, ob bei den teilbeschichteten Proben der untere Kantenbereich verstärkt korrodiert oder nicht.

4 Ergebnisse der metallografischen Untersuchungen

4.1 Probenserie 1 mit bandverzinktem Stahlblech

Die Zinkschichtdicke im Ausgangszustand kann an den beschichteten Probenteilen unter der Beschichtung abgeschätzt werden. Sie liegt bei 20 bis 25 µm. Im Schliffbild ist eine Legierungsphase kaum erkennbar. Sie liegt sicherlich unter 5 µm.

Probe 1-o

Die Zinkoberfläche ist deutlich korrodiert, die Restzinkauflage ist örtlich unterschiedlich und liegt um 5 bis 20 µm. Ein Einfluß vom Abstand zur Oberkante kann nicht erkannt werden.

Probe 1-u

Der Befund entspricht dem der Probe 1-o; die Zinkkorrosion ist praktisch überall gleich stark und zeigt keinen Einfluß der Position.

Probe 1.1-oL

Bei dieser Probe ist ein Einfluß der Position auf die Zinkkorrosion erkennbar, der in der Tabelle 3 wiedergegeben wird.

Tabelle 3 Zinkabtrag in Abhängigkeit vom Abstand zum Beschichtungsende
(10% Fläche beschichtet, bandverzinkt)

Probenoberkante	Beschichtung über 25 µm Zink
0,5 cm von oben	unverändert
1 cm von oben	Beschichtungsrand, kein Zink
1,5 cm von oben	Zinkreste um 5 µm
2 cm von oben	Zinkreste nehmen zu, um 10 µm
4 cm von oben, Unterkante	Zinkreste etwa 5 bis 20 µm

Probe 1.1-oR

Die Probe hat den gleichen Befund wie Probe 1.1-oL, siehe Tabelle 3.

Probe 1.1-u

Der Befund entspricht dem der Probe 1-u bzw. 1-o.

Probe 1.2-uL

Der Einfluß der Position auf die Zinkkorrosion wird in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Probe 1.2-uR

Die Probe hat den gleichen Befund wie Probe 1.2-uL, siehe Tabelle 4.

Tabelle 4 Zinkabtrag in Abhängigkeit vom Abstand zum Beschichtungsende
(90% Fläche beschichtet, bandverzinkt)

Probenoberkante	Beschichtung über 25 µm Zink
0,5 cm von oben	unverändert
1 cm von oben	Beschichtungsrand, kein Zink
1,5 cm von oben	kein Zink
2 cm von oben	Zinkreste um 10 µm
4 cm von oben, Unterkante	Zinkreste etwa 5 bis 15 µm

4.2 Probenserie 2 mit stückverzinktem Stahlblech

Die Zinkschichtdicke im Ausgangszustand kann an den beschichteten Probenteilen unter der Beschichtung abgeschätzt werden. Sie liegt bei 50 bis 70 µm. Im Schliffbild ist ein normales Gefüge der Zinkschicht zu erkennen.

Probe 2-o

Die Zinkoberfläche ist deutlich korrodiert, wobei erwartungsgemäß die ζ -Phase die korrosionsbeständigere Phase ist. Es ist bekannt, daß dadurch bedingt der Zinkabtrag örtlich sehr stark streut. Die Restzinkschichtdicke liegt um 20 bis 50 μm . Ein Einfluß vom Abstand zur Oberkante kann nicht erkannt werden.

Probe 2-u

Der Befund entspricht dem der Probe 1-o; die Zinkkorrosion ist praktisch überall gleich stark und zeigt keinen Einfluß der Position.

Probe 2.1-oL

Bei dieser Probe ist wieder ein Einfluß der Position auf die Zinkkorrosion erkennbar, der in der Tabelle 5 wiedergegeben wird:

Tabelle 5 Zinkabtrag in Abhängigkeit vom Abstand zum Beschichtungsende
(10% Fläche beschichtet, stückverzinkt)

Probenoberkante	Beschichtung über 70 μm Zink
0,5 cm von oben	unverändert
1 cm von oben	Beschichtungsrand, 30-50 μm Zink
2 cm von oben	praktisch keine Änderung
5 cm von oben, Unterkante	praktisch keine Änderung

Probe 2.1-oR

Die Probe hat den gleichen Befund wie die Probe 2.1-oL, siehe Tabelle 5.

Probe 2.1-u

Der Befund entspricht dem der Probe 2-u bzw. 2-o.

Probe 2.2-uL

Der Einfluß der Position auf die Zinkkorrosion wird in der Tabelle 6 wiedergegeben:

Probe 2.2-uR

Die Probe hat den gleichen Befund wie Probe 2.2-uL, siehe Tabelle 6.

Tabelle 6 Zinkabtrag in Abhängigkeit vom Abstand zum Beschichtungsende
(90% Fläche beschichtet, stückverzinkt)

Probenoberkante	Beschichtung über 70 μm Zink
0,5 cm von oben	unverändert
1 cm von oben	Beschichtungsrand, kein Zink
1,5 cm von oben	Zinkreste um 30 μm
2 cm von oben	praktisch keine Änderung
4 cm von oben, Unterkante	praktisch keine Änderung

5 Erörterung der Ergebnisse

Die metallografischen Befunde decken sich erwartungsgemäß mit den makroskopischen Beobachtungen und können wie folgt zusammengefaßt werden:

Unbeschichtete verzinkte Stahlbleche zeigen einen gleichmäßigen Korrosionsabtrag, der bei

den untersuchten 30 cm langen Proben nicht von der Höhenposition abhängig ist. Besondere Einflüsse der Wirksamkeit strömender Wässer sollen an dieser Stelle nur erwähnt werden [1].

Verzinkte Stahlbleche, deren oberer Teil mit Ausbildung einer horizontalen Grenze Beschichtung/Zinküberzug beschichtet ist, erleiden einen bevorzugten Angriff an dieser Grenze.

Soweit erkennbar, erstreckt sich dieser Angriff nur auf die freie Metalloberfläche, wobei keine Unterwanderung der Beschichtung auftritt.

Der Angriff nimmt deutlich mit zunehmender Höhe der Beschichtung zu.

Dieses Verhalten wird im nächsten Abschnitt theoretisch gedeutet. Dabei ist es gleichgültig, ob oberhalb des unbeschichteten verzinkten Bereiches eine Beschichtung vorliegt oder ein anderer Baustoff, z. B. Aluminium, Edelstahl, Steinplatten, Ziegel etc. vorhanden ist.

6 Theoretische Deutung der Randkorrosion

Entsprechend den Bildern 2 und 3 gibt Bild 4 die Probenform wieder mit der beschichteten Fläche der Höhe L und den unbeschichteten Bereich, wobei x der Abstand von der Beschichtungsgrenze bedeutet.

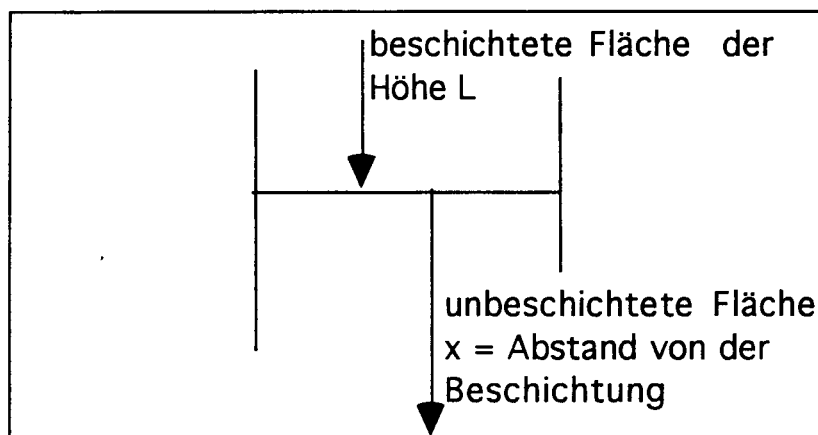


Bild 4 Modell der Probe und Bedeutung der Größen L und x

Für ein Zeitintervall Δt und für ein Flächendifferential des Abstandes x von der Beschichtung werden zur Berechnung der Korrosionsgeschwindigkeit $v(x, L)$ betrachtet:

$$\begin{aligned} \Delta V &= \text{Menge Wasser, das bei Regen auf der Fläche einwirkt:} \\ \Delta V / \Delta t &= A (L + x) \quad (\text{nur für } L > 0) \end{aligned} \quad (1)$$

ΔM = Menge Zink-Korrosionsprodukte, die im Bereich der unbeschichteten Fläche bis zum Abstand x entsteht:

$$\Delta M / \Delta t = B \int_0^x v \, dt. \quad (2)$$

Die Zinkkorrosion ist abhängig vom Gehalt an Zinkkorrosionsprodukten, für die die Kon-

zentration C angenommen wird, die unter einem Grenzwert C_0 liegt, wenn Korrosion stattfindet:

$$v = D(C_0 - C). \quad (3)$$

Demnach nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit des Zinks mit zunehmender Zinkkonzentration im Wasser ab. Die Richtigkeit dieser Annahme ist nach [2] experimentell nachgewiesen. (Zu dem gleichen Ergebnis kommt man auch mit der Annahme, daß mit der Zinkkorrosion in oberen Bereichen nicht nur die inhibierenden Zinkkorrosionsprodukte geschaffen, sondern auch korrosive Komponenten, wie Säuren im sauren Regen, verbraucht werden.)

Aus (1) und (2) folgt die Konzentration zu:

$$C = \frac{\Delta M}{\Delta V} = \frac{B}{A(L+x)} \int_0^x v \, dx \quad \text{bzw.} \quad CA(L+x) = B \int_0^x v \, dx. \quad (4)$$

Differenzieren führt mit Gl. (3) zu:

$$\frac{dC}{dx} A(L+x) + CA = Bv = BD(C_0 - C). \quad (5)$$

Separieren der Variablen führt zu den Integralen:

$$\int_0^C \frac{dC}{\alpha - \beta C} = \int_0^x \frac{dx}{L+x}. \quad (6)$$

Dabei sind folgende Konstanten zusammengefaßt zu:

$$\alpha = \frac{B D C_0}{A} \quad \beta = \frac{B D + A}{A} > 1 \quad \text{sowie} \quad \gamma = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{B D + A}{B D C_0}.$$

Die Konstanten haben z. B. folgende Dimensionen (in cgs-Einheiten)

A	B	D	C_0	α	β	γ
cm^2/s	cm	cm/s	g/cm^3	g/cm^3	1	cm^3/g

Die Integration der Gl. (6) führt zu einer Beziehung $C(x)$

$$\ln(1 - \gamma C) = -\beta \ln\left(1 + \frac{x}{L}\right) \quad \text{bzw.} \quad 1 - \gamma C = \left(1 + \frac{x}{L}\right)^{-\beta}. \quad (7)$$

Umformen zu $C = \frac{1}{\gamma} \left(1 - \left(1 + \frac{x}{L}\right)^{-\beta}\right)$ und Einsetzen in Gl. (3) ergibt das

gesuchte Ergebnis $v(x)$ für unterschiedliche Parameter L :

$$v = D C_0 \left[1 - \frac{B D}{B D + A} \left(1 + \frac{x}{L} \right)^{-\beta} \right]. \quad (8)$$

Bild 5 zeigt den Kurvenverlauf für die Funktion nach Gl. (8) mit den Beispielen:
 $DC_0 = 1$, $BD/(BD+A) = 0,8$ und $\beta = 10$.

$$v = 1 - 0,8 \left[1 - \left(1 + \frac{x}{L} \right)^{-10} \right]. \quad (8^*)$$

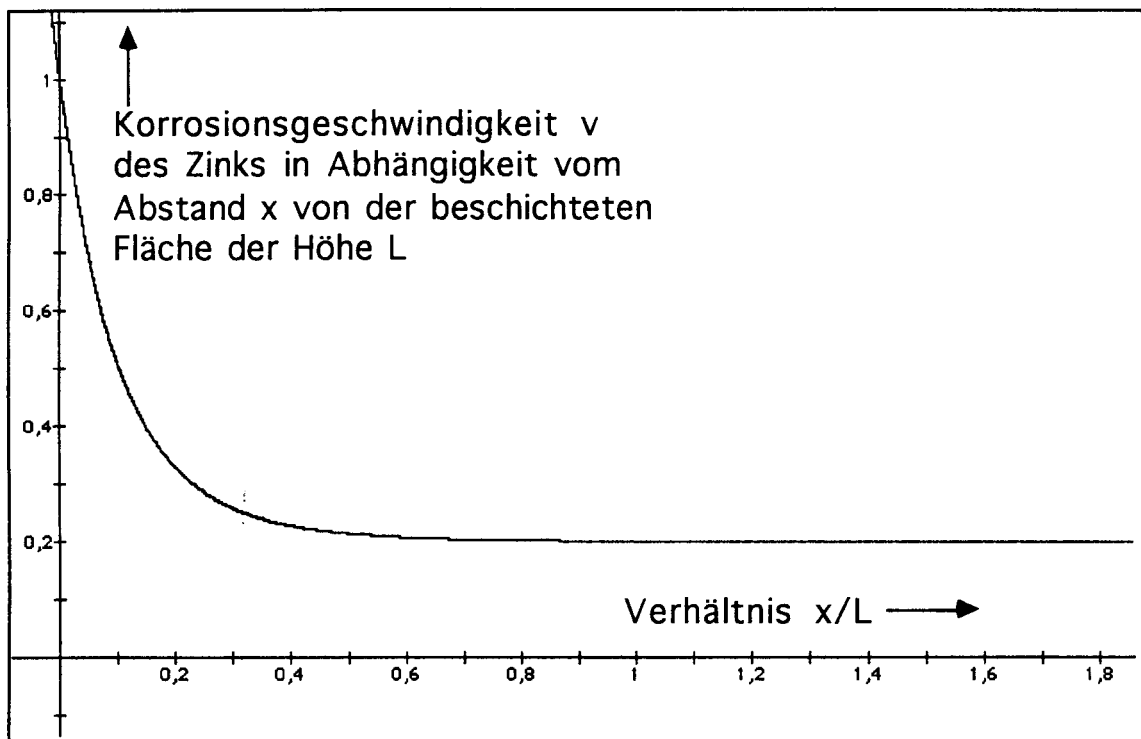


Bild 5 Darstellung der Funktion $v(x/L)$ nach Gl. (8*).

Dieser Kurvenverlauf zeigt die starke Korrosion unmittelbar an der Beschichtungsgrenze (kleine Werte für x). Weiterhin zeigt der Quotient in der Abszisse, daß bei einem gegebenem kleinen x , das Verhältnis x/L mit ansteigendem L noch weiter kleiner wird, was einer starken Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit entspricht. Damit sind alle experimentellen Befunde in ihrer Tendenz theoretisch nachvollzogen.

7 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse und Schlußfolgerungen für die Praxis

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, daß ein starker Korrosionsangriff am Beschichtungsrand stattfindet, dessen Intensität deutlich mit ansteigender Höhe der beschichteten Fläche zunimmt und auf der unbeschichteten Fläche mit zunehmendem Abstand von dem Beschichtungsrand wieder abnimmt. Als Deutung wird angenommen, daß

die Korrosivität des von der beschichteten Fläche aufgefangenen Regenwassers für die Randkorrosion verantwortlich ist. Nach Aufnahme von Korrosionsprodukten nimmt die Korrosivität des abwärts fließenden Wassers unter Ausbildung von Deckschichten wieder ab.

Diese Deutung wurde reaktionskinetisch formuliert, wobei die rechnerischen Ergebnisse sehr gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmen.

Die Befunde besagen, daß mit einer Randkorrosion immer dann zu rechnen ist, wenn das Wasser von der beschichteten Fläche auf den unbeschichteten Teil fließt. Mit einer Randkorrosion ist dagegen nicht zu rechnen, wenn die beschichteten Flächenteile unten oder seitlich liegen, wie dieses in Bild 6 angegeben ist.

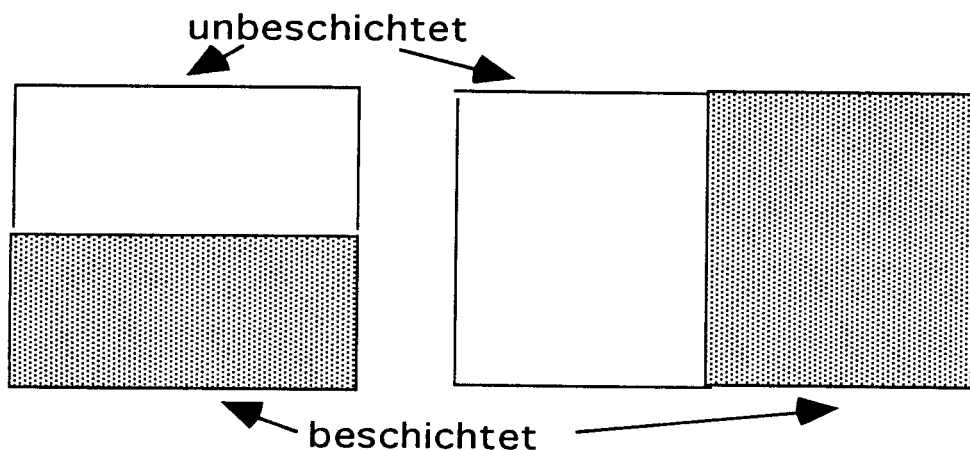


Bild 6 Beispiele für die Anordnung von beschichteten Teilen, bei denen keine Randkorrosion zu erwarten ist.

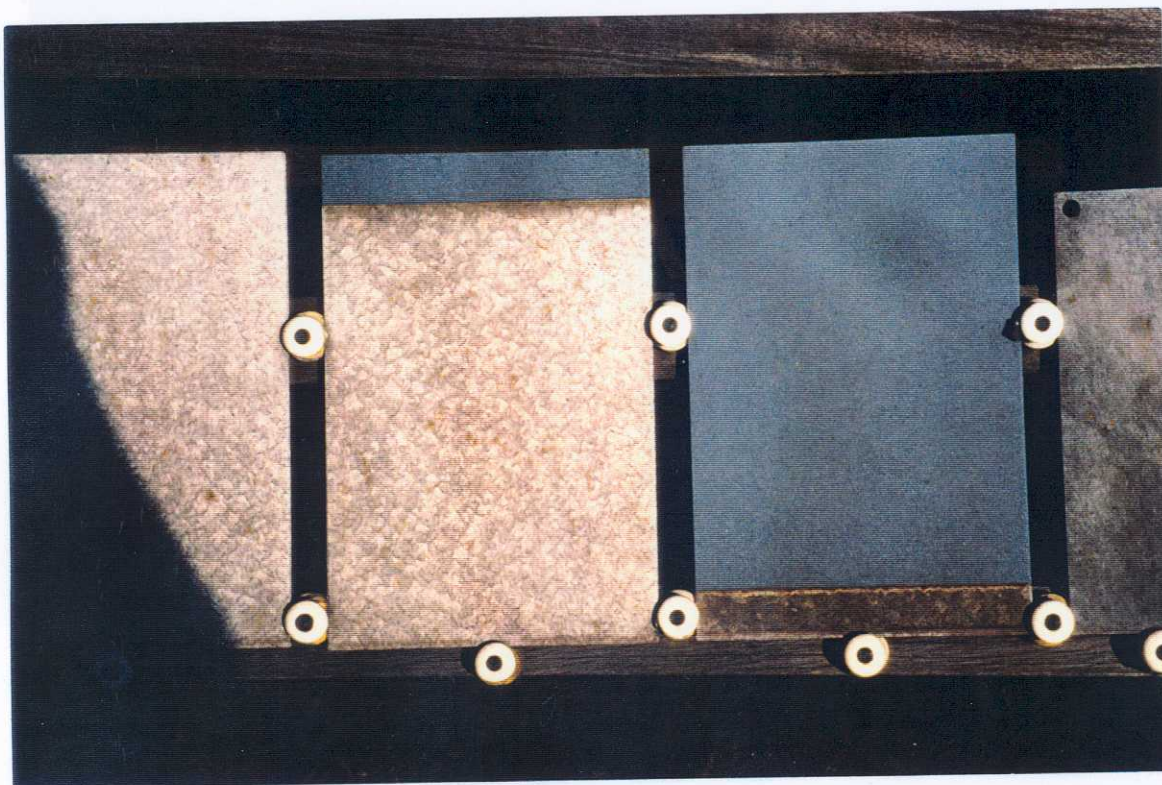
Für die Randkorrosion ist es unerheblich, welche Art Beschichtung oder welcher Konstruktionwerkstoff oberhalb der unbeschichteten Fläche vorliegt. So ist in gleicher Weise mit Randkorrosion zu rechnen, wenn oberhalb des feuerverzinkten Teils Konstruktionsteile aus Aluminium, Edelstahl, Kunststoff oder Dachpappe vorliegen.

Schrifttum

- [1] C.-L. Kruse, Vortrags- und Diskussionsveranstaltung 1974 des GAV, GAV-Schrift III, S. 35-52.
- [2] W. Schwenk, Werkstoffe u. Korrosion 27 (1976), S.157-159.

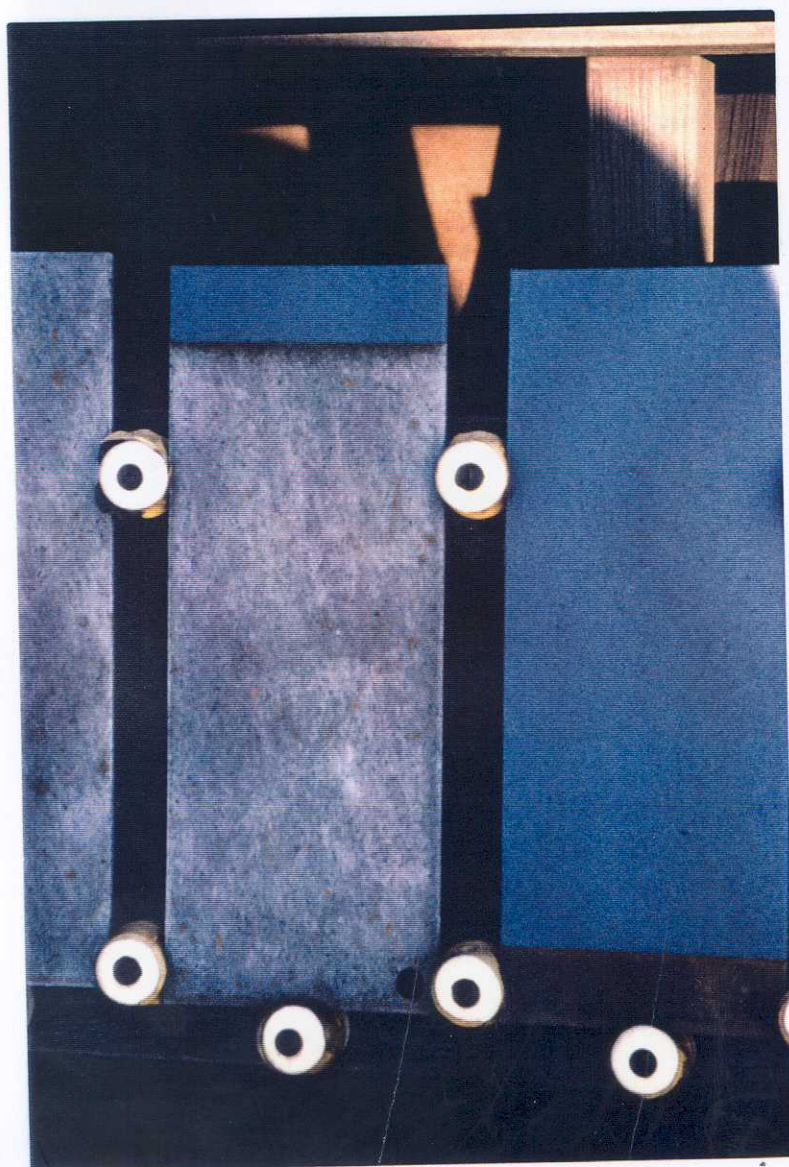
Anlage:

Farbbilder 1 bis 3



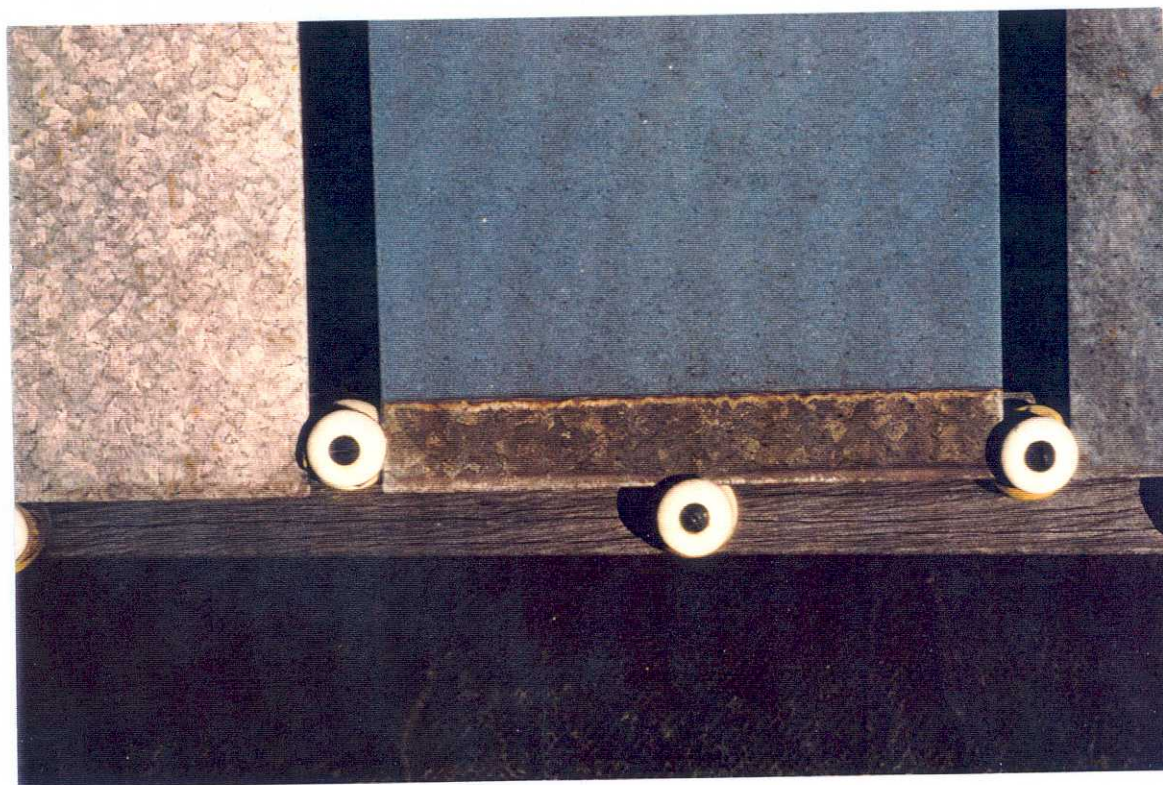
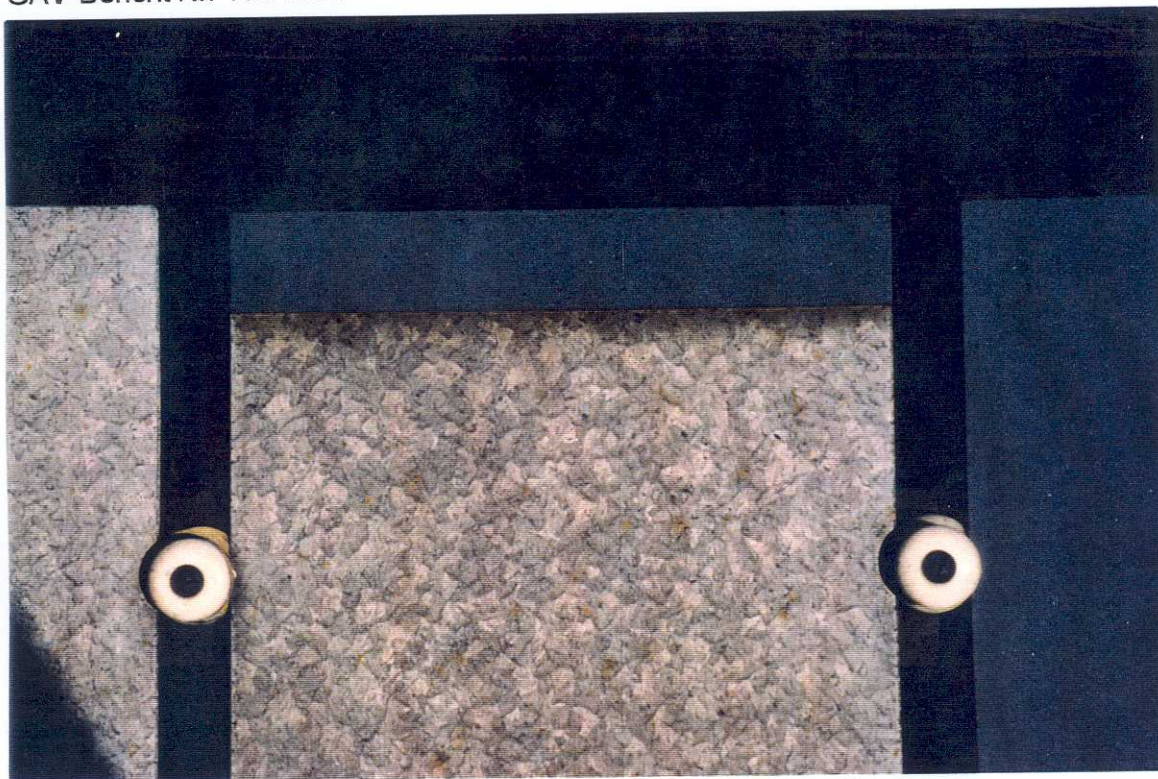
Farbbild 1 (oben)

bandverzinkte Proben
 "-1" zum Teil links
 "-1.1" mitte
 "-1.2" rechts



Farbbild 2 (links)

stückverzinkte
 Proben
 "-2" zum Teil links
 "-2.1" mitte
 "-2.2" rechts



Farbbild 3

Detailvergrößerung aus Farbbild 1 für den Kantenbereich
der bandverzinkten Proben