

Wolf-Dieter Schulz und Dietmar Meyer
Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH

Grenzflächenverhalten von Duplexsystemen in Abhängigkeit vom CO₂-Angebot und der Permeabilität der Beschichtung

Sonderdruck aus »Metalloberfläche«, 52. Jahrgang 1998/3

Bericht Nr. 139
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

Grenzflächenverhalten von Duplexsystemen in Abhängigkeit vom CO₂-Angebot und der Permeabilität der Beschichtung

Duplex-Systeme, bestehend aus Zinküberzug und Beschichtung, spielen im Korrosionsschutz von Stahlbauwerken eine bedeutende Rolle. Untersucht werden die Vorgänge und Einflüsse an der Grenzfläche Zink/Beschichtung. Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen wird ermittelt, welche Parameter die Haltbarkeit von Duplex-Systemen verlängern.

Carbonatization. *A pretreatment process for zinc surface coating. Duplex systems, consisting of a zinc basecoat followed by a surface coating, play an important role in protecting steel structures against corrosion. Investigations are being made into the processes which occur in the area of contact between the zinc and the surface coating, and their effects. On the basis of the subsequent findings, it is possible to determine which parameters are capable of prolonging the effective life of duplex systems.*

Aus Sicht des Umweltschutzes sind Duplex-Systeme eine technisch praktikable und ökonomisch optimale Methode, die Instandhaltungsfristen von Stahlbauwerken signifikant zu erhöhen. Beispielsweise verringert sich das Aufkommen an abgestrahlten Produkten (Strahlenschutz), die meist aufwendig entsorgt werden müssen, stark.

Obwohl in der Vergangenheit umfangreiche Untersuchungen zur Eignung bestimmter Beschichtungen für Zink und seine Legierungen durchgeführt wurden [1], kann auch heute noch nicht immer mit Bestimmtheit davon ausgegangen werden, daß jeder dieser Beschichtungsstoffe auf Zink die erwünschten Resultate liefert. Schadensfälle in diesem Bereich der Technik sind deswegen relativ häufig. Wahrscheinlich könnte jedoch die bisher bekannte Schutzdauer von Beschichtungsstoffen auf Zink verlängert werden, wenn eine bessere Abstimmung zwischen der Schutzschichtbildung des Zinks, der Oberflächenvorbereitung und den Eigenschaften einer organischen Beschichtung erreicht werden würde. Im Rahmen dieses Beitrags sollen die Vorgänge und Einflüsse geklärt beziehungsweise erfaßt werden, die sich letztendlich an der Grenzfläche Zink/Beschichtung abspielen und die für die dauerhafte Haftfestigkeit von Beschichtungen auf Zinkoberflächen ausschlaggebend sind. Insbesondere wird untersucht, ob die Deckschichtbildung des Zinks infolge der Einwirkung von CO₂ und Feuchtigkeit (H₂O) auf die Zinkoberfläche zu einer deutlichen Verlängerung der Haltbarkeit von Duplex-Systemen führt.

Stand der bisherigen Forschung

Zink

Das Korrosionsverhalten von Zink und die Möglichkeiten der Deckschichtbildung sind hinreichend bekannt und erforscht. Entscheidend beeinflusst wird das Korrosionsverhalten des Zinks

durch die Bildung hydroxidischer, oxidischer und karbonatischer Deckschichten, insbesondere im neutralen Bereich.

Aus Versuchen zur atmosphärischen Korrosion von Zink und Zinklegierungen ist ferner die Wirkung einzelner Luftbestandteile auf die Korrosion von Zink (Weißrost) bekannt. Gilbert und Hadden [2] erbrachten bereits 1950 den analytischen Nachweis, daß mit steigendem Karbonatanteil im Weißrost der lose Anteil in festhaftenden und damit in korrosionsschützenden übergeht. Die chemische Zusammensetzung eines normalen Weißrostes geben die Autoren mit



an; mit steigendem CO₂-Gehalt nimmt die Zn(OH)₂-Komponente ab, und der Weißrost wird dicht und festhaftend. Dreulle und Dreulle [3] nehmen darüber hinausgehend prinzipiell zwei unterschiedliche Schichten Weißrost an: eine dichte kristalline, die im wesentlichen aus Karbonat besteht, und eine poröse, lockere Schicht mit hohem Zn(OH)₂-Anteil. Bei Verschiebung des relativen CO₂/H₂O-Angebots kommt es zur Ausbildung der jeweils begünstigten Weißrostphase.

Beschichtungen

Je nach ihrer chemischen Zusammensetzung sind die in der Praxis üblichen organischen Beschichtungen unterschiedlich durchlässig für CO₂ und H₂O. Diesen Umstand nutzt man beispielsweise bei der Betonbeschichtung aus. Dort wählt man zur Regulierung des Wasserhaushalts im Beton die Durchlässigkeit der organischen Beschichtung für H₂O-Dampf genügend hoch, zur Verhütung der Karbonatisierung des Betons die Durchlässigkeit gegenüber CO₂ aber möglichst klein.

Nichts bekannt ist bisher über den Einfluß einer definierten Vorbelegung der Zinkoberfläche mit CO₂ und über den Einfluß einer nachträglichen Belastung von Duplex-Systemen in CO₂-angereicherter Atmosphäre, wobei sich

Tabelle 1. Karbonatgehalte der verzinkten Proben nach Exponierung in CO₂- beziehungsweise CO₂/Luft-gesättigtem Wasser mit und ohne ZnO-Zusatz

Art der Beanspruchung		Karbonatgehalt [mg/m ²]								
		4 h			8 h			24 h		
		entfettet	gesweept	getempert	entfettet	gesweept	getempert	entfettet	gesweept	getempert
CO ₂	mit ZnO	0	84	605	0	80	2190	36	296	2340
	ohne ZnO	0	55	-	0	ca. 50	ca. 300	0	0	810
CO ₂ /Luft	mit ZnO	0	333	890	70	690	1595	0	415	3060
	ohne ZnO	0	≤ 100	-	0	ca. 160	ca. 415	160	78	1045

festen dichthaftenden oder porösen Deckschichten bilden können. Aus unseren Erfahrungen entwickelten wir die Theorie, daß, wenn es gelingt, statt poröser basischer Zinkdeckschichten dichte und festhaftende Zinkkarbonat-sperrschichten zu erzielen, sich die Adhäsion der Beschichtungen dauerhaft und wasserbeständig auf Zink verbessern müßte. Dies würde im Einklang mit dem Verhalten von Aluminium stehen, bei dem eine dichte und festhaftende Oxidschicht mit optimaler Dicke der langwährenden Adhäsion organischer Beschichtungen zuträglich ist.

Versuchsdurchführung

Um die oben genannten Probleme und Fragen befriedigend klären zu können, mußten im einzelnen folgende Fragen beantwortet werden: Wie beeinflusst eine CO₂-Beaufschlagung gereinigter beziehungsweise vorbereiteter Zinkoberflächen die Dauerhaftigkeit von Beschichtungen und welcher Grad der Reinigung ist für die Ausbildung einer dichten Karbonatschicht notwendig?

Als Substratwerkstoffe wurden untersucht: St37, St52 (beide nach DIN 50976 feuerverzinkt) sowie verzinkter Bandstahl (DIN EN 10147). Die festgelegten Substrate sind typische feuerverzinkte Materialien.

Oberflächenvorbereitung

Folgende Varianten der Oberflächenvorbereitung wurden untersucht:

- ohne Vorbereitung,
- Entfetten mit organischem Lösemittel und
- Sweepen der Zinkoberfläche.

CO₂-Beaufschlagung

Die CO₂-Beaufschlagung der unbeschichteten feuerverzinkten Proben erfolgte

- ohne Oberflächenvorbereitung mit anschließendem 5stündigen Belasten

in 10%iger CO₂-Atmosphäre (rel. Luftfeuchte 60%) bei Raumtemperatur.

- nach einer Entfettung mit anschließender fünfständiger Belastung in 10%iger CO₂-Atmosphäre (rel. Luftfeuchte 60%) bei Raumtemperatur,
- durch Sweepen mit anschließender fünfständiger Belastung in 10%iger CO₂-Atmosphäre (rel. Luftfeuchte 60%) bei Raumtemperatur sowie
- durch Beaufschlagung in einer mit CO₂ gesättigten zinkionenhaltigen HCO₃-Lösung.

Beschichtungen

Als Beschichtungsstoffe kamen lösemittelhaltiges Epoxidharz, Acrylatharz, PUR und PVC sowie wasserverdünnbares Acrylatharz jeweils mit niedrigen CO₂-Diffusionswiderstandszahlen zur Anwendung. Die Beschichtungen wurden einschichtig in Schichtdicken von etwa 60 µm angewendet.

Prüfung

Die Prüfungen wurden mit Hilfe der ISO 6270, nach DIN 50017 und nach dem ΔT-Test nach AGK-Arbeitsblatt B1, durchgeführt. Weiterhin erfolgte Freibewitterung nach DIN 50917 T.1.

Bestimmen des Karbonatgehaltes

Der Karbonatgehalt auf der Zinkoberfläche wurde durch thermische Zersetzung bei 350°C unter Stickstoff und anschließender IR-Detektion ermittelt.

Ergebnisse der Versuche

Zinkcarbonatisierung

Die verzinkten Proben wurden entsprechenden CO₂-haltigen Medien über die genannten Zeitdauern ausgesetzt. Es ergab sich, daß lediglich bei Belastung mittels zinkionenhaltiger HCO₃-Lösungen in absehbarer Zeit eine ausreichende, analytisch nachweisbare karbonatische Deckschicht auf Feuerzinkoberflächen erzielt werden konnte. Die insgesamt erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Eine besonders hohe Karbonatbelegung ergibt sich bei getemperten (galvannealten) Proben.

Die Untersuchungen bestätigen, daß größere Mengen an Hydrogenkarbonationen für die Ausbildung karbonathaltiger Deckschichten auf verzinkten Oberflächen notwendig sind, die aus chemischen Gründen allerdings erst mit zunehmender Zinkkorrosion gebildet werden. Das erklärt beispielsweise den verzögerten Beginn der Schichtbildung bei Exponierung in CO₂-gesättigten Lösungen.

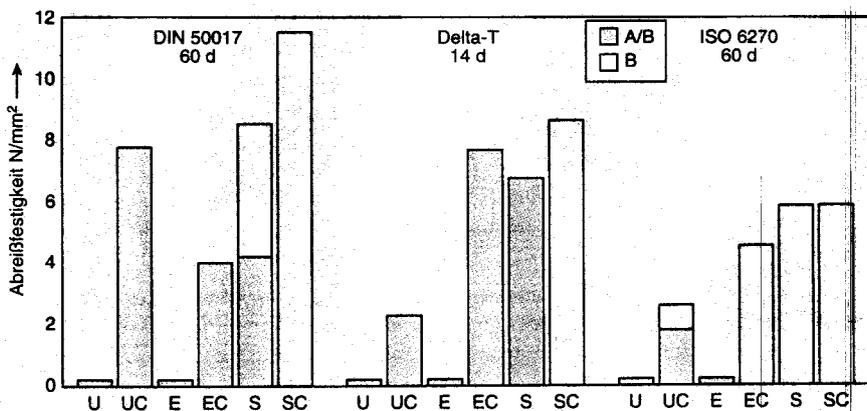


Bild 1. Haftfestigkeit korrosionsbelasteter epoxidharzbeschichteter verzinkter Proben mit (UC, EC, SC) und ohne CO₂-Vorbehandlung; U = unbehandelt; E = entfettet; S = gesweept

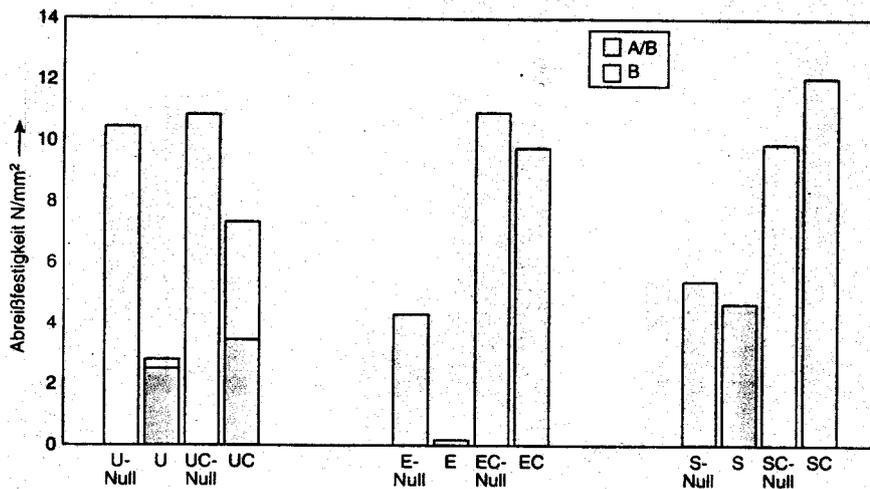


Bild 2. Haftfestigkeit korrosionsbelasteter polyurethanharzbeschichteter verzinkter Proben mit (UC, EC, SC) und ohne CO₂-Vorbehandlung; Beanspruchung nach DIN 50017 (60 Tage); U = unbehandelt; E = entfettet, S = gesweept, Null = Ausgangswert

So ist teilweise bereits nach vierstündiger Beaufschlagung deutlich Karbonat auf der Oberfläche nachweisbar, wenn dem Wasser festes ZnO zugesetzt wurde. Bei längerer Exponierung weisen die in Gegenwart von ZnO gebildeten Deckschichten ein Mehrfaches an Karbonat im Vergleich zu ZnO-freiem Wasser auf. Da auch Sauerstoff die Deckschichtbildung fördert, ist es günstig, die karbonathaltigen Deckschichten durch Belasten der verzinkten Proben in CO₂/Luft-gesättigtem Wasser in Gegenwart von ZnO zu erzeugen.

Haftfestigkeit von Beschichtungen

In Bild 1 ist die Haftfestigkeit korrosionsbelasteter epoxidharzbeschichteter

verzinkter Proben mit und ohne CO₂-Vorbehandlung dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die CO₂-vorbehandelten Proben ein deutlich besseres Verhalten zeigen als die unbehandelten.

Weder für Acrylatharze noch für PVC-Beschichtungen konnten irgendwelche Effekte einer CO₂-Vorbereitung auf die Haftfestigkeit und Dauerhaftigkeit von Beschichtungen festgestellt werden.

Eine CO₂-Vorbehandlung verbessert spürbar die Adhäsionseigenschaften der Polyurethanharz-Beschichtung (Bild 2).

Mit CO₂-vorbehandelte gesweept Zinkoberflächen ergeben im Vergleich zu karbonatfreien Oberflächen ein besseres Haftvermögen für Beschichtungen mit Alkydharz. Zum Teil werden Werte

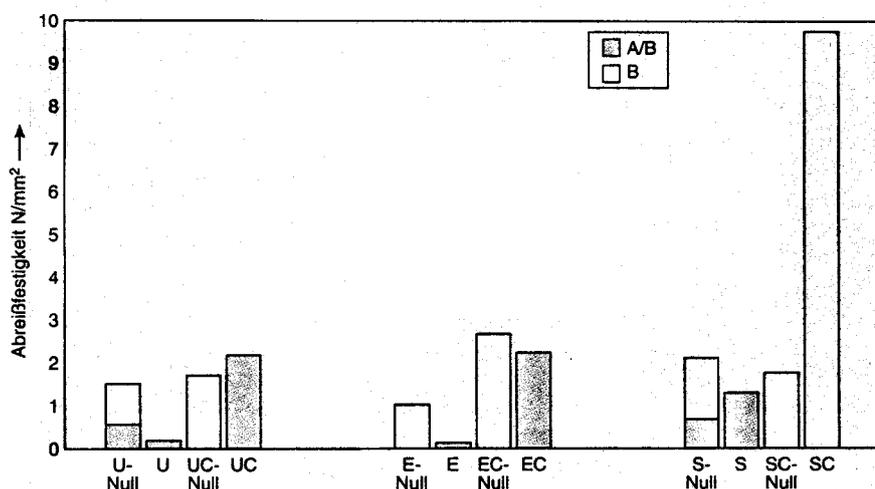


Bild 3. Haftfestigkeit korrosionsbelasteter alkydharzbeschichteter verzinkter Proben mit (UC, EC, SC) und ohne CO₂-Vorbehandlung; Beanspruchung nach EN ISO 6270 (14 Tage); U = unbehandelt; E = entfettet, S = gesweept

erhalten, die um den Faktor 10 erhöht sind (Bild 3).

Zusammenfassung

In zinkionenhaltigen wäßrigen hydrogencarbonathaltigen-Lösungen bilden sich auf feuerverzinkten Oberflächen karbonatische Deckschichten aus, die insbesondere für Epoxidharz-, Polyurethanharz- und teilweise Alkydharzbeschichtungen verbesserte Untergründe darstellen. Die geprüften Acrylatharz- und PVC-Beschichtungen waren dagegen unabhängig vom Untergrund über lange Zeiträume so befriedigend in ihrer Haftfestigkeit, daß eine Verbesserung durch eine Vorbehandlung mit CO₂ nicht mehr erfolgte. (Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft über die AiF und den Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V. im Rahmen des AiF-Themas 10243B gefördert.)

Dank

Die Autoren danken insbesondere Professor Schwenk, Herrn Marberg (GAV) und Herrn Schmidt (Geholit und Wiemer) für ihre Unterstützung der Arbeiten.

Literatur

- 1 Kaiser, W.-D.; Schulz, W.-D.; Industrielackierbetrieb 54 (1986), S. 495. und 55 (1987), S. 11
- 2 Gilbert, P. T.; Hadden, S. E.: Inst. Met. 78 (1950), S. 47
- 3 Dreulle, N.; Dreulle, P.: Corrosion. Treatments, Protection and Finition 18 (1970), p. 503

Die Autoren dieses Beitrags

Dr. Wolf-Dieter Schulz, geboren 1941, studierte Chemie an der Technischen Universität Dresden und promovierte 1969 unter G. Rienäcker an der Humboldt-Universität Berlin. Danach war er zunächst Mitarbeiter am Institut für Korrosionsschutz Dresden und ist seit 1991 dessen Geschäftsführer. Unter anderem zählen anorganische und metallische Überzüge sowie Schadensaufklärung zu seinen Arbeitsgebieten. Er ist öffentlich vereidigter Sachverständiger.

Dr. Dietmar Meyer, geboren 1941, studierte Chemie an der Technischen Universität Dresden, wo er auch promovierte. Seit über 25 Jahren ist er am Institut für Korrosionsschutz Dresden im Fachbereich Analytik tätig und seit 1991 dessen Leiter. Seine Arbeitsgebiete liegen auf dem Gebiet der Forschung und Industrieberatung. (100491)