

A. Schütz; J. Triebert; I. Schubert

Duplex-Systeme – Moderne Vorbehandlungsalternativen für verzinkten Stahl

Bericht Nr. 156
Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V.
FB 11

1. Ausgangssituation und Ziele des F&E-Projektes

Circa 60 bis 70% der gegenwärtig verwendeten Baustähle weisen einen Silizium und Phosphorgehalt im sog. Sebisty Bereich auf. Beim Korrosionsschutz durch Verzinken führt diese Materialeigenschaft oft zu unnötig hohen Schichtdicken der Zinküberzüge (z. T. bis zu 600µm). Um Zinküberzüge mit geringeren Schichtdicken zu erzielen, wie dies bei siliziumarmen Stählen problemlos möglich ist, legieren viele Verzinkereien ihren Schmelzen u a. Zinn und Wismut erfolgreich zu. An diesen seit einigen Jahren im Einsatz befindlichen Zinküberzügen traten jedoch immer wieder scheinbar Probleme bei der Ausbildung von Konversionsschichten auf. In der Praxis führte dies zu Schadensfällen, auch infolge mangelnder Haftfestigkeit von z.B. (Pulver-)Beschichtungen auf dem Zinküberzug. Die entsprechenden Zusammenhänge waren jedoch noch weitestgehend unerforscht.

Im Rahmen des Forschungsprojektes sollte geklärt werden, welche Einflussgrößen bei der Zusammensetzung des Zinküberzuges/Zinkbades und der Art der Oberflächenvorbehandlung eine Rolle für die Haftfestigkeit der Beschichtungen spielen.

Die wesentlichen Fragestellungen dieser Untersuchung waren folgende:

- Welchen Einfluss hat die Zusammensetzung der Zinkschmelze auf die nachfolgende Oberflächenvorbehandlung und Ausbildung der Konversionsschichten bezüglich der einzelnen Verfahren?
- Welche Zusammenhänge bestehen zwischen der Art der Zinkschmelze, der Art und der Ausbildung der Konversionsschicht, der Art der Beschichtung und deren Haftfestigkeit und Korrosionsschutzwirkung?

2. Korrosion und Korrosionsschutz von Stahl

Der Werkstoff Stahl ist schmiedbares Eisen mit einem C-Gehalt < 1,7 %. Die Gehalte von Legierungselementen in unlegierten Stählen liegen unter einem Prozent. Dieser Stahl findet aus Kostengründen vor allem im Bausektor eine breite Anwendung. Die Geschwindigkeit und Art der ablaufenden Reaktion ist stark abhängig von den vorherrschenden Umgebungsbedingungen, denen der Werkstoff ausgesetzt ist. Nach DIN EN ISO 12944 „Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme“ werden daher verschiedene Korrosivitätskategorien definiert. Aus diesen Normen resultieren unterschiedliche Schutzmaßnahmen, die ergriffen werden müssen. Prinzipiell wird zwischen aktivem und passivem Korrosionsschutz unterschieden. Bei aktivem Schutz wird direkt in den Korrosionsprozess eingegriffen. Beispiele sind kathodischer Korrosionsschutz oder die Auswahl von hochlegierten (korrosionsträgen) Werkstoffen. Als passiver Korrosionsschutz wird eine Trennung zwischen Werkstoff und dessen Umgebung durch aufgebraute Überzüge oder Beschichtungen bezeichnet. Für Transport oder Lagerung von Werkstoffen und/oder Bauteilen kann ein temporärer Schutz durch leicht entfernbare Stoffe, wie Fette, Wachse oder VCI- Verpackungstoffe appliziert werden. Kommt der Werkstoff zum Einsatz, ist ein dauerhaft wirkender Schutz erforderlich. In diesem

Fall werden Schutzschichten aufgebracht, wobei man zwischen metallischen Überzügen und organischen Beschichtungen unterscheidet.

3. Duplexsysteme

3.1 Feuerverzinken

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden alle Probebleche nach DIN EN ISO 1461 stückverzinkt. Die Zusammensetzung des Stahlsubstrates hat einen Einfluss auf die Dicke des Zinküberzuges. Entsprechend der Summe der Gehalte an Silizium und Phosphor kann bekanntermaßen Baustahl klassifiziert werden. Baustähle mit Gehalten an Silizium + Phosphor $< 0,03$ Masse % sind Baustähle im Niedersilizium - Bereich. Liegen die Gehalte an Silizium + Phosphor im Bereich von $0,13$ bis $0,28$ Masse %, so spricht man von Baustahl im Sebisty - Bereich. Beim Einsatz von Zinkschmelzen, die im Wesentlichen nur geringe Mengen an Blei als Legierungsbestandteil aufweisen, ergeben sich besonders für Stahl im Sebisty - Bereich sehr hohe, oft zu hohe Zinküberzüge. Seit einiger Zeit ist davon auszugehen, dass v. a. im Bausektor etwa 60 bis 70 % solcher Stähle im Sebisty – Bereich eingesetzt werden. Seit geraumer Zeit wird den Zinkschmelzen vielfach Zinn und Wismut hinzulegiert, was einerseits zu geringeren Schichtdicken führt und zudem die oftmals erwünschte Zinkblumenbildung fördert.

Eingesetzt wurden die beschriebenen zwei Stahlsorten, Baustahl im Niedersilizium-Bereich und Baustahl im Sebisty-Bereich, sowie drei legierte Zinkschmelzen, mit unterschiedlichen Anteilen der Legierungselemente Zinn (Schmelze N1: $< 0,025$ Ma%, Schmelze N2: ca. $0,95$ Ma%, Schmelze N3: ca. $1,2$ Ma%) und Wismut (Schmelze N1: $< 0,002$ Ma%, Schmelze N2: ca. $0,08$ Ma%, Schmelze N3: ca. $0,1$ Ma%). Die Charakterisierung der Zinküberzüge erfolgte am metallographischen Querschliff mittels Lichtmikroskopie und REM/EDX.

Exemplarisch ist in Abbildung 1 die Querschliffaufnahme einschließlich Elementverteilung des Zinküberzuges auf Baustahl im Niedersilizium-Bereich dargestellt.

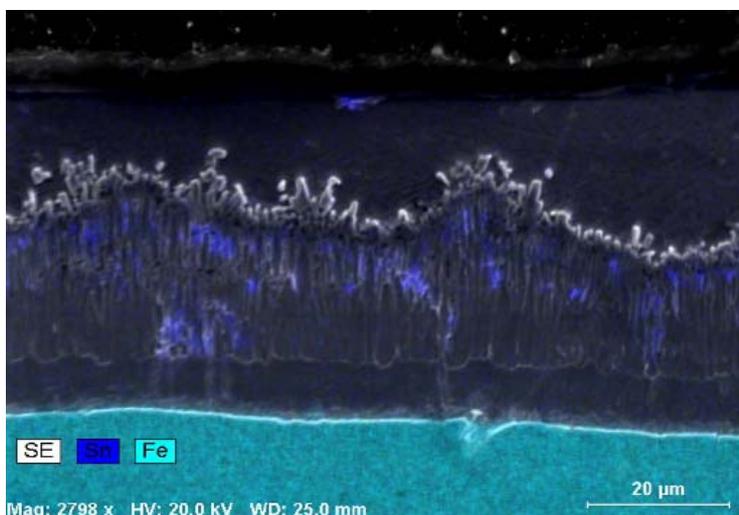


Abb. 1: REM /EDX Aufnahme

3.2 Oberflächenvorbehandlung von feuerverzinktem Stahl vor dem Beschichten

Werden verzinkte Bauteile organisch beschichtet, ist eine Vorbehandlung der Zinkoberfläche notwendig. Dies führt zur Verbesserung des Haftverbundes zwischen dem Zinküberzug und der Beschichtung, der entscheidend verantwortlich ist für die spätere Korrosionsschutzwirkung des Duplexsystems. Die Modifikation der Zinkoberfläche kann mechanisch oder chemisch erfolgen. Für die mechanische Oberflächenvorbereitung kommt das Sweepen zum Einsatz. Diese Vorbereitung ermöglicht eine gute Haftgrundlage für die nachfolgende organische Beschichtung. Eine Alternative ist in der Regel eine chemische Vorbehandlung, die im Spritz- oder Tauchverfahren erfolgen kann. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit kamen fünf verschiedene Oberflächenvorbehandlungen und eine Oberflächenvorbereitung zur Anwendung:

- Gelbchromatierung
- Zinkphosphatierung
- chromatfreie Vorbehandlung auf Silanbasis
- Titan- Zirkon- Fluorid- Polymer- Konversionsschicht
- Trikationen- Phosphatierung
- Sweepen

Die Gelbchromatierung, Trikationen-Phosphatierung sowie Titan-Zirkon-Fluorid-Polymer-Konversionsschicht wurden im Tauchverfahren am IKS Dresden ausgeführt. Die Oberflächenvorbereitung durch Sweepen erfolgte im Technikum des IKS. Um eine möglichst praxisnahe Oberflächenvorbehandlung zu erreichen, wurden die Zinkphosphatierung und die chromatfreie Vorbehandlung auf Silanbasis bei einem Unternehmen, welches auf dem Gebiet der Oberflächenvorbehandlung tätig ist, in Auftrag gegeben. Die Umsetzung erfolgte hierbei im industriellen Maßstab.

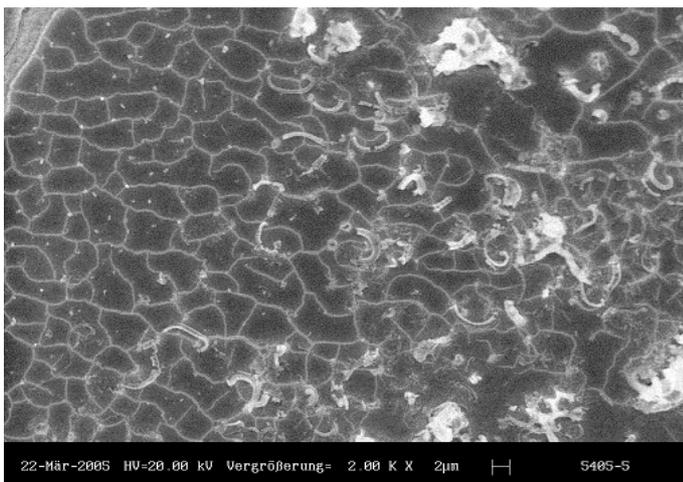


Abb. 2: REM- Aufnahme der Gelbchromatierung auf Baustahl mit Zinn- und Wismuthaltigem Zinküberzug, 2000 fach vergrößert

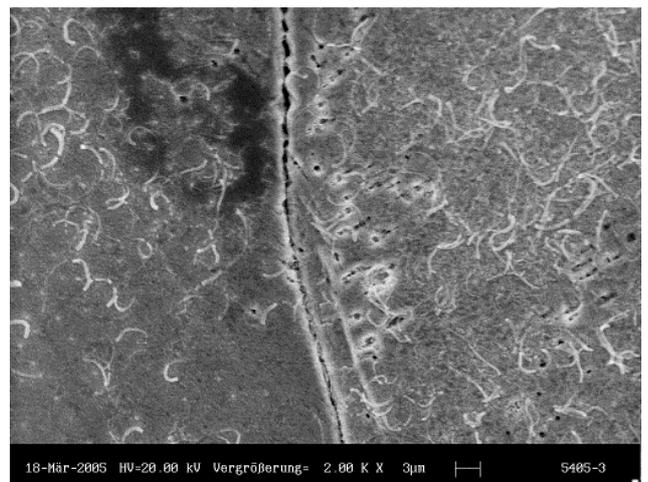


Abb. 3: REM- Aufnahme der Gelbchromatierung auf Baustahl mit konventionellem Zinküberzug, 2000 fach vergrößert

In den Abbildungen 2 und 3 sind exemplarisch die gebildeten Konversionsschichten auf Baustahl mit Zinn- und Wismut- haltigem Zinküberzug (Abb. 2) und auf Baustahl mit konventionellem Zinküberzug (Abb. 3) dargestellt.

3.3 Beschichtung

Im Rahmen der Untersuchungen wurden drei verschiedene Pulverbeschichtungen und ein Beschichtungssystem auf Basis flüssiger Beschichtungsstoffe appliziert:

- Epoxidharzbasis (EP)
- Polyesterbasis (SP)
- Polyurethanbasis (PUR)
- Beschichtungssystem auf Basis flüssiger Beschichtungsstoffe (EP/PUR).

3.4 Bewertung der Korrosionsschutzeigenschaften im Labortest

Die unterschiedlichen Duplexsysteme wurden nach der Applikation mit den Kennwerten Schichtdicke, Gitterschnitt, Blasengrad und Zugfestigkeit charakterisiert. Anschließend wurden sie mittels Kochtest, ΔT -Test, VDA-Wechseltest belastet und hinsichtlich ihrer Haftfestigkeitseigenschaften bewertet.

4. Ergebnisse

Aufgrund der Vielzahl der untersuchten Parameter wurde für die Bewertung der Haftfestigkeiten der unterschiedlichen Pulverbeschichtungen in Abhängigkeit der jeweiligen Oberflächenvorbehandlung und der Art des Zinküberzuges folgendes vereinfachtes Bewertungsschema eingeführt: die Bewertungsskala reicht von sehr gut (++) über gut (+), ausreichend (o) bis zu mangelhaft (-). Mit sehr gut wurden Duplexsysteme bewertet, die beispielsweise Gitterschnittkennwerte von 0-1 und Zugfestigkeiten über 5MPa aufwiesen. Mit mangelhaft bewertet wurden Duplexsysteme mit Gitterschnittkennwerten von 4-5, Zugfestigkeitswerten von kleiner 2-4 MPa, starker Blasenbildung und Adhäsionsbruch zwischen Substrat und Beschichtung. Auf dieser Basis ergibt sich folgende Einordnung, die gegliedert nach der Oberflächenvorbehandlung in Tabelle1 zusammengefasst ist.

Tabelle 1: Bewertung der Haftfestigkeit der Pulverbeschichtung in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung und der Art des Zinküberzuges

Oberflächenvorbehandlung	Beschichtung	Zinkschmelze	Unbelastetes System	Belastetes System		
				Kochtest	ΔT -Test	VDA-Test
Gelbchromatierung	SP	N1	+	0	+	+
		N2	++	+	+	+
		N3	+	+	+	+
	PUR	N1	+	0	++	+
		N2	+	0	+	+
		N3	+	0	+	+
	EP	N1	+	0	+	+
		N2	0	+	+	+
		N3	+	+	+	+
Zinkphosphatierung	SP	N1	+	0	-	++
		N2	+	+	-	+
		N3	+	+	-	+
	PUR	N1	+	0	-	+
		N2	+	0	-	+
		N3	+	0	-	+
	EP	N1	+	0	0	+
		N2	0	-	0	+
		N3	-	-	+	+
chromatfreie Vorbehandlung auf Silanbasis	SP	N1	+	0	-	+
		N2	0	+	-	0
		N3	0	+	-	+
	PUR	N1	+	+	-	+
		N2	+	0	-	+
		N3	+	+	-	0
	EP	N1	+	0	0	0
		N2	-	-	-	-
		N3	-	-	-	-
Triationen-Phosphatierung	SP	N1	+	+	+	0
		N2	+	+	+	0
	PUR	N1	+	+	0	0
		N2	+	+	0	0
Ti/Zr-Polymer-Konversionsschicht	SP	N1	+	+	+	+
		N2	+	0	+	+
	PUR	N1	+	+	+	0
		N2	+	+	+	+
Sweepen	SP	N1	0	+	+	+
		N2	0	+	+	+
	PUR	N1	+	+	+	0
		N2	+	+	+	+

5. Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Art des Zinküberzuges, d.h. seine unterschiedlichen Legierungselemente, keinen Einfluss auf die Korrosionsschutzeigenschaften des kompletten Duplexsystems haben. Unterschiede beruhen vielmehr auf der Art der Oberflächenvorbereitung und der Bindemittelbasis der Pulverbeschichtung. So zeigt sich, dass nach wie vor eine Gelbchromatierung den besten Haftvermittler für eine nachfolgende (Pulver-) Beschichtung darstellt und zudem auch den Korrosionsschutz des Gesamtsystems verbessert. Triaktionen-Phosphatierung und Titan-Zirkon-Fluorid-Polymer-Verfahren stellen gut geeignete Alternativen dar. Es werden zwar nicht durchgängig die sehr guten Kennwerte einer Gelbchromatierung erreicht, aber beide Oberflächenvorbehandlungsverfahren führen zu insgesamt gutem Korrosionsschutz des Duplexsystems. Die Ergebnisse nach den Laborkorrosionstests liefern für die Zinkphosphatierung und die chromatfreie Oberflächenvorbehandlung auf Silanbasis ein gemischtes Bild. Während in einigen Kennwerten das vorhandene Potenzial dieser Verfahren zu erkennen ist, sind gleichzeitig aber auch Schwachpunkte im Korrosionsschutz des Gesamtsystems zu verzeichnen. Die mechanische Oberflächenvorbereitung durch Sweepen ist in ihrem Einfluss auf das Duplexsystem mit der Triaktionen- Phosphatierung.

Danksagung

Die finanzielle Unterstützung des Projektes durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie und durch den Projektträger AIF (Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen) wird dankbar anerkannt. Weiterer Dank gilt dem GAV (Gemeinschaftsausschuss Verzinken e. V.) für die technische Unterstützung des Projektes.