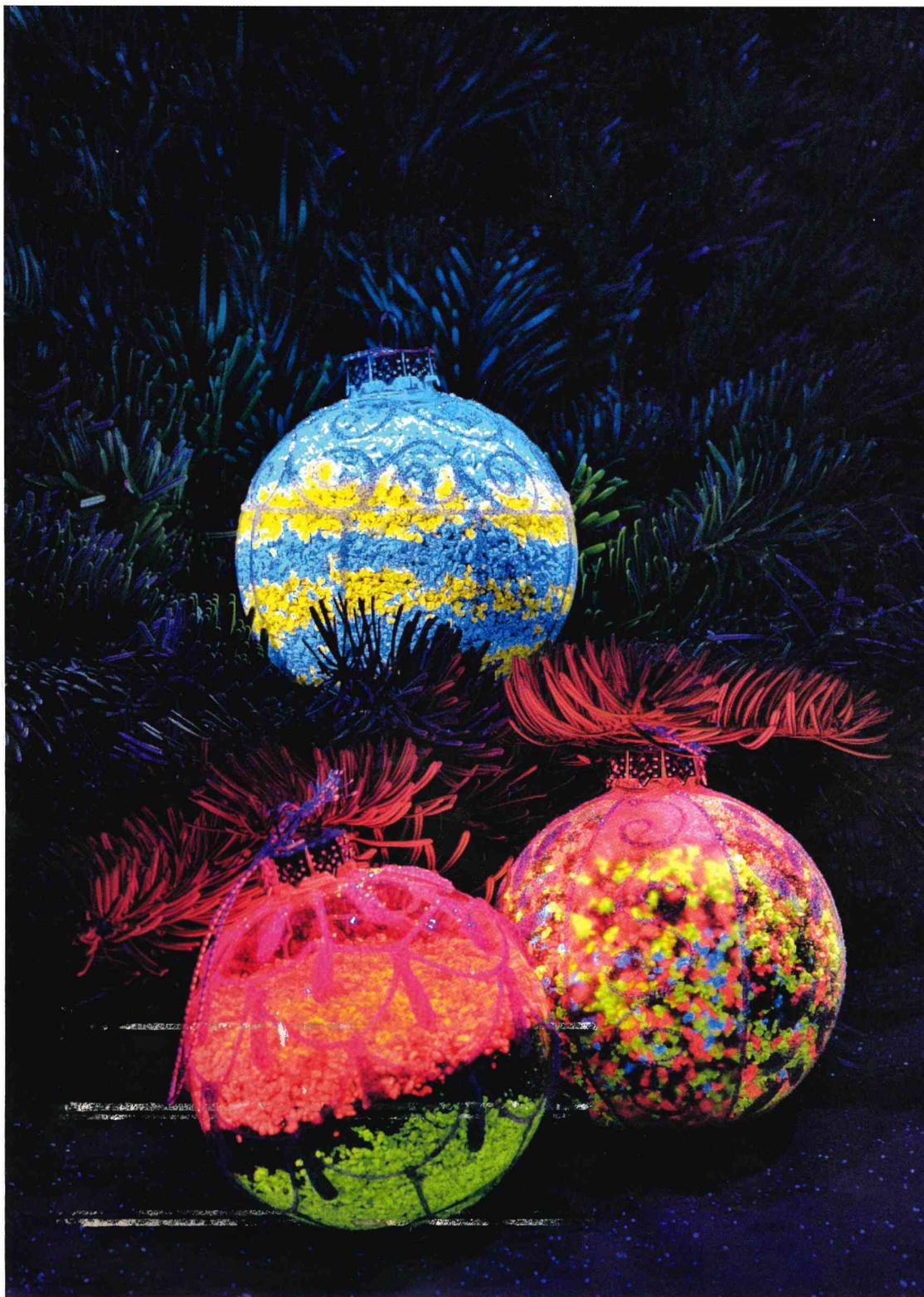


12/2018

Dezember

71 Jahre Kompetenz



TITELTHEMA
LAND- UND
BAUMASCHINEN

WEIHNACHTSSPECIAL

Ein neuer Lack bietet magische Effekte im Dunkeln

LACKIEREN

Skidloser Paint Shop 4.0 für Mercedes-Benz

Cooler Optik für Skistöcke

GALVANISIEREN

Neue Wege beim Risikomanagement von Chrom(VI)

STRAHLEN

So hält der Lack auch bei Müllsammelfahrzeugen

EXPERTENFORUM

Von Elektromobilität bis NoClean – das bewegt die Reinigungsbranche

MARKTÜBERSICHT

Strahlmittel und -anlagen



Bilder und Grafiken: Zinq

Abb. 1. Rechts im Bild ist eine microverzinkte (MicroZinq) Unterfahrwerkskomponente nach 200.000 Kilometern zu sehen.

Der richtige Überzug entscheidet

Korrosionsbeständigkeit von stückverzinkten Zink- und Zinkaluminiumüberzügen

Feuerverzinken schützt Oberflächen, allerdings lässt der Schutz über die Jahre nach. Grad und Dauer des Schutzes lassen sich mit mathematischen Formeln berechnen. Diese bilden die Grundlage von Normen und Spezifikationen. Doch mit welchem Tempo Zinküberzüge im Laufe der Zeit tatsächlich korrodieren, ist viel stärker legierungsabhängig als bisher gedacht.

In den gängigen Normen und Spezifikationen zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit von feuerverzinkten Oberflächen wird fast ausschließlich die flächenbezogene Masse des Zinküberzuges oder die Dicke des Zinküberzuges als Kriterium für den Korrosionsschutz herangezogen. [1, 2] Die Abschätzung der Lebensdauer einer Zinkschicht erfolgt hierbei über die Korrosivität der Atmosphäre und über die Annahme, dass die Korrosionsgeschwindigkeit über die gesamte Lebensdauer des

Zinküberzuges konstant bleibt. In der Realität zeigt sich jedoch bereits für reine Zinküberzüge nach DIN EN ISO 1461, dass es keine konstante Korrosionsgeschwindigkeit über die gesamte Lebensdauer einer Zinkschicht gibt.

Moderne Zinkaluminiumüberzüge zeigen im Vergleich zu den reinen Zinküberzügen eine noch deutlichere Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit mit zunehmender Lebensdauer. Maßgeblich hierfür sind die natürliche Reaktion des

Feuerverzinkungsüberzuges mit der umgebenden Atmosphäre und die damit verbundene legierungsabhängige Ausbildung von stabilen Deckschichten.

Um hier ein besseres Verständnis zu erlangen, führte die Zinq Technologie GmbH gemeinsam mit dem Arbeitsbereich Galvanotechnik des Fraunhofer-Instituts für Produktionstechnik und Automatisierung IPA eine Reihe von Untersuchungen durch.

Anforderungen an moderne Stückverzinkungsüberzüge

Die Nachfrage nach qualitativ hochwertigen, korrosionsbeständigen und funktionalen Oberflächen auf Stahl wächst. Als bewährtes Verfahren steht besonders die Stückverzinkung im Fokus: neue Materialgüten und -eigenschaften, komplexe Anforderungen aus dem Kunden- und Marktumfeld, steigende Material- und Energiekosten, Ressourcenschonung und das Schließen von Kreisläufen sind nur einige Schlagwörter, die die Branche in Richtung Innovation treiben.

Vor diesem Hintergrund ist die Entwicklung neuer, leistungsstarker Zinkschichten mit dem Ziel einer Reduzierung der Überzugsdicke unter Beibehaltung der effektiven Korrosionsschutzdauer unabdingbar. In der Praxis haben sich 5 bis 15 µm dünne Zinkaluminiumüberzüge (MicroZinq) auf Basis einer 5 Prozent aluminiumhaltigen Zinkschmelze bewährt und werden seit über 10 Jahren erfolgreich in der Automobil- und Nutzfahrzeugindustrie eingesetzt.

Die Beschreibung der Korrosionsbeständigkeit und somit die Bestimmung der Korrosionsschutzleistung dieser neuen Systeme ist eine Grundvoraussetzung für deren Einsatz und insbesondere für die Gewinnung

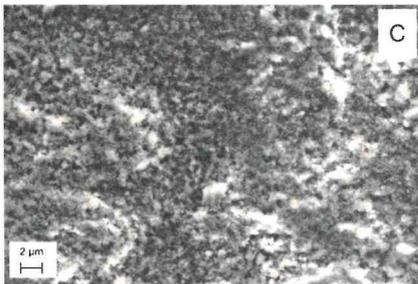
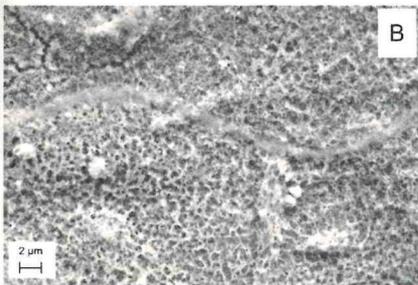
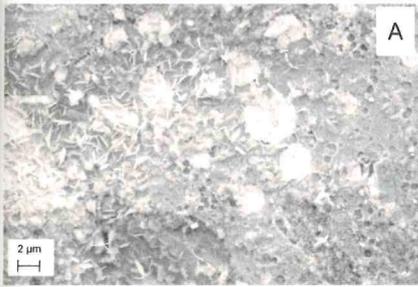


Abb. 2. REM-Aufnahmen der ZnFe-Oberflächen: (A) Probenzustand PN, (B) Probenzustand PK, (C) Probenzustand PL.

neuer Märkte und Anwendungen. In den gängigen Normen und Spezifikationen zur Bestimmung der Korrosionsschutzleistung wird fast ausschließlich die flächenbezogene Masse des Zinküberzuges in g/m^2 oder die Dicke des Zinküberzuges in μm als Leistungsmerkmal herangezogen. [1, 2] In vereinfachter, linearer Betrachtungsweise gilt,

dass die Dicke des Zinküberzuges dividiert durch die Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der vorliegenden Korrosivitätsklasse die Lebensdauer des Überzuges bestimmt. [1, 2]

Die Verwendung von marktüblichen Kurzzeit-Korrosionsuntersuchungen, zum Beispiel Klima-Wechseltest oder Salzsprühnebeltest, sind ebenfalls nicht genügend aussagekräftig. [4] Langzeittests sowie praktische Erfahrungen mit realen Konstruktionen sind in ihrer Aussagekraft eindeutig, sind aber extrem aufwändig und nicht ohne weiteres reproduzierbar.

Um die praktischen Erfahrungen mit stückverzinkten Oberflächen einzuordnen, wird in der Untersuchung zunächst abgeklärt, worauf die Korrosionsschutzleistung von Stückverzinkungsüberzügen wirklich gründet. Das Team der Oberflächen-Experten arbeitete dafür heraus, wie sich die Korrosionsmechanismen moderner Zinkaluminiumüberzüge (ZnAl-Überzüge) von denen einer klassischen Feuerverzinkung nach DIN 1461 (ZnFe-Überzüge) unterscheiden.

Beschreibung der Korrosionsbeständigkeit

In der einschlägigen Literatur wird die Bildung von Passivschichten auf Zink- und Zinkaluminiumüberzügen unter Einwirkung der Atmosphäre ausführlich beschrieben. [5, 6] So bilden die zinkreichen ZnFe-Überzüge (feuerverzinkt nach DIN EN ISO 1461) zunächst Zinkoxid und Zinkhydroxide aus – auch als Weißrost bekannt. Bei längerer Auslagerung bilden sich stabilere Zinkcarbonate (Hydrozincit). Und unter extremen Auslagerungsbedingungen, wie sie in der Industrie oder maritimem Umfeld existieren, bilden sich sehr komplexe Zinkchlorverbindungen (Simonkolleit und Gordait) sowie Zinkhydro- und Zinkchlorsulfate aus.

Moderne Zinkaluminiumüberzüge, wie das MicroZinq, bilden zunächst Zink- und Aluminiumoxide, die anschließend unter Einfluss der atmosphärischen Bedingungen zu Zink- und Aluminiumhydroxiden reagieren. Später verändern sie sich zu Aluminium-Carbonaten. Wie bei reinem Zink werden unter maritimen Auslagerungsbedingungen letztendlich sehr stabile Zinkchlorverbindungen (Gordait) gebildet. [5, 6]

Doch welche Korrosionsprodukte, auf welchen Überzügen und unter welchen Bedingungen werden durch natürliche Reaktion tatsächlich ausgebildet? Und welchen Einfluss haben diese auf die Korrosionsbeständigkeit der Überzüge?

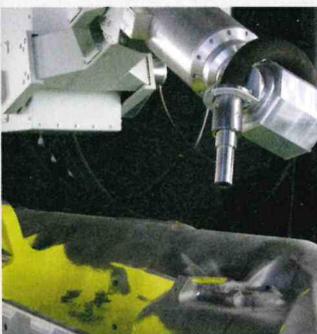
Um dies Frage zu beantworten, untersuchte das Team der vier Experten unterschiedliche Proben mit ZnFe- beziehungsweise ZnAl-Überzug. Sie wählten drei Auslagerungszustände: „neu“ (PN, frisch verzinkt ohne atmosphärische Bewitterung), „kurz“ (PK, Bewitterung über zwei Wochen in industriellem Umfeld) und „lang“ (PL, Bewitterung über drei Jahre in maritimem Umfeld). Die Oberflächen- und Schichtcharakterisierung der Überzüge an Schlifflinien betrachteten sie dabei sowohl im Rasterelektronenmikroskop (REM) als auch im Röntgendiffraktometer (XRD).

Die Abbildungen 2 und 3 sowie die XRD-Analysen (vergleiche die Tabelle) zeigen unterschiedliche Zusammensetzungen der Korrosionsprodukte auf den ZnFe- und ZnAl-Überzügen im Ausgangszustand in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer und der Umgebungsbedingungen.

Die Autoren der Studie beobachteten folgende Reaktionsphasen: Die kurz ausgelagerten Proben zeigen auf der Oberfläche der ZnAl-Probe die Phase ZnO. Bei den ZnFe-Proben zeigen sich hauptsächlich die Phasen ZnO und schwach ausgeprägt $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Die lang ausgelagerten ▶

STRAHL-, LACKIER- UND FÖRDERTECHNIK VOM SPEZIALISTEN

SLF 
Smart Surface Solutions



STRAHLEN



LACKIEREN



FÖRDERN

Unser Spezialgebiet ist die Bearbeitung von Oberflächen großer Teile und Komponenten.

Produktprogramm:

- Strahlenanlagen
- Lackieranlagen
- Fördertechnik
- Hubarbeitsbühnen
- Service und Ersatzteile

Gern erarbeiten wir Ihre individuelle Lösung.

SLF Oberflächentechnik GmbH
Gutenbergstr. 10
D-48282 Emsdetten
Tel.: +49(0)2572 1537-0 · Fax: -169
info@slf.eu · www.slf.eu



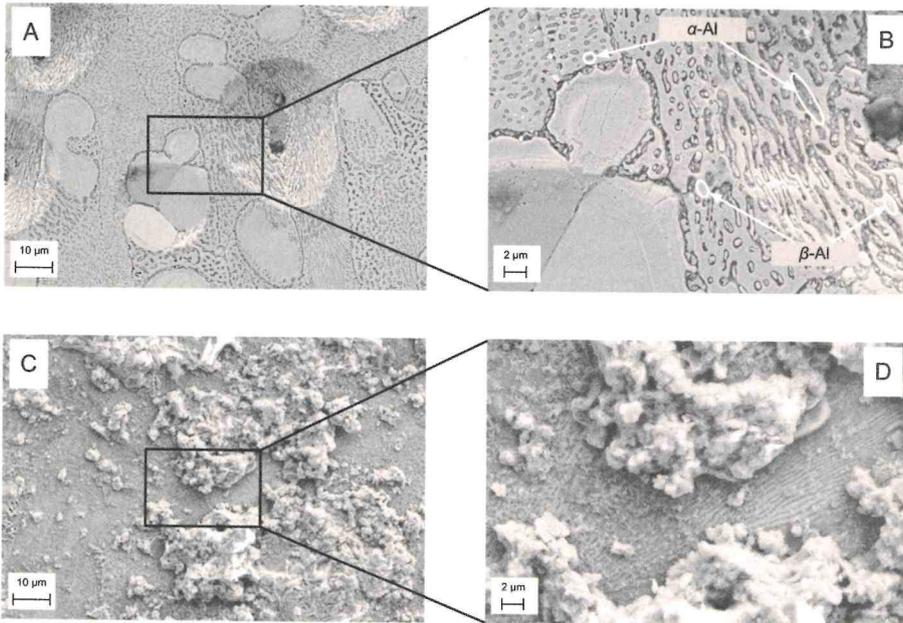


Abb. 3. REM-Aufnahmen der ZnAl-Oberflächen: (A und B) Probenzustand PN, (C und D) Probenzustand PL.

Proben zeigen auf der Oberfläche von ZnAl-Überzügen sehr deutlich die Phasen $\text{NaZn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und außerdem $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Gordait). Bei Zn-Fe-Überzügen liegen hauptsächlich die Phasen $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (Hydrozinkit) und $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Simonkolleit) vor. Die Phase $\text{NaZn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Gordait) zeigt sich im Vergleich zu ZnAl-Überzügen nur sehr schwach bis gar nicht ausgebildet.

Die Oberflächen-Spezialisten stellten fest, dass die Probenzustände zwar den in der Literatur beschriebenen verschiedenen

Auslagerungszuständen entsprechen, jedoch in verschieden starker Ausprägung auftreten. Der Korrosionsprozess scheint auf den unterschiedlichen Überzügen verschieden schnell zu erfolgen. Im System ZnAl liegt die vollständigere Korrosion und somit die Ausbildung von sehr stabilen Deckschichten (Gordait) vor.

Welchen Einfluss diese Deckschichten nun tatsächlich auf die Korrosionsgeschwindigkeit und somit auf die Korrosionsbeständigkeit von Zn- und ZnAl-Überzügen haben, soll durch die Aufnahme von

Stromdichte-Potential-Kurven nachgewiesen werden. Dafür setzen die Autoren der Studie ein Elektrolyt mit 30 g/l NaCl (pH = 6) ein. Ausgehend vom Ruhepotential wurden die Versuche im Bereich der „milden Korrosion“ durchgeführt. Das zeigt den Beginn des Korrosionsprozesses auf den verschiedenen Überzügen.

Zu erkennen ist (siehe Abbildung 2), dass bei den ZnAl-Überzügen mit zunehmender Auslagerungszeit das Korrosionspotential positiver wird. Das heißt, der Korrosionsprozess setzt später ein. Dieser Zusammenhang ist bei den Zn-Überzügen nicht eindeutig erkennbar. Im Auslagerungszustand „neu“ sind ZnAl-Überzüge gegenüber ZnFe-Überzügen aktiver. Hier beginnt also der Korrosionsprozess bei ZnAl-Überzügen früher. Mit zunehmender Auslagerungsdauer ändert sich das Verhalten. Im Auslagerungszustand „lang“ beginnt der Korrosionsprozess gegensätzlich. Er beginnt zuerst bei den ZnFe-Überzügen.

Bildung von schützenden Deckschichten

Die Autoren der Studie konnten also die Bildung von Deckschichten als maßgeblichen Faktor für das Korrosionsverhalten beziehungsweise der Korrosionsbeständigkeit von stückverzinkten Überzügen nachweisen. Die Bildung der Deckschicht ist abhängig von den atmosphärischen Bedingungen und den unterschiedlichen Überzugssystemen. Durch die Bildung mechanisch und chemisch stabiler Deckschichten verlangsamt sich die Korrosionsgeschwindigkeit mit zunehmender Auslagerungszeit im System ZnAl im Vergleich zum ZnFe-System. Aluminium fungiert offensichtlich als „Katalysator“ für die Bildung der sehr stabilen Deckschichten (Gordait). Der vereinfachte Ansatz der linearen Betrachtungsweise konnte also widerlegt werden.

Weitere elektrochemische Untersuchungen im Bereich der vollständigen Korrosion und unter Verwendung verschiedener Elektrolytsysteme sind mit dem Ziel einer vollständigen Beschreibung der für die Korrosionsbeständigkeit verantwortlichen Deckschichten von stückverzinkten Oberflächen geplant.

Autoren

Dr. B. Bendiek und Dr. T. Pinger (Zinc Technologie GmbH) sowie Dr. M. Metzner, Dr. C. dos Santos, C. Mock und T. Thiemt (Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA).

Probe	Auslagerungszeit in Wochen	Schichtdicke in µm	ZnO	Zn(OH) ₂	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ (Hydrozinkit)	Zn ₅ Cl ₂ (OH) ₈ ·H ₂ O (Simonkolleit)	NaZn ₄ SO ₄ (OH) ₆ Cl·6H ₂ O (Gordait)
ZnFe-PN	–	81	X	(X) schwach ausgeprägt			
ZnFe-PK	2	69	X	(X) schwach ausgeprägt			
ZnFe-PL	156	45			X	X	(X) sehr schwach ausgeprägt
ZnAl-PN	–	20	X				
ZnAl-PK	2	24	X				
ZnAl-PL	156	21				X	X

Tabelle: Mittels XRD detektierte Phasen auf der Probenoberfläche bei den verschiedenen Probenzuständen im Ausgangszustand.

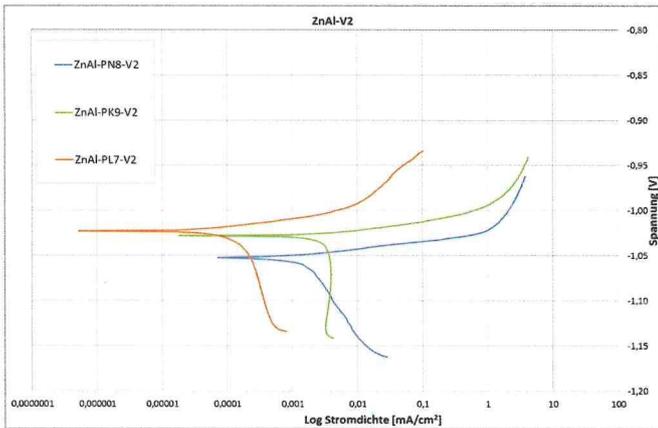


Abb. 4a. Tafel-Diagramm ZnAl der Auslagerungszustände PN, PK und PL für den Spannungsbereich von +/- 0,1 V (ausgehend vom Ruhepotential).

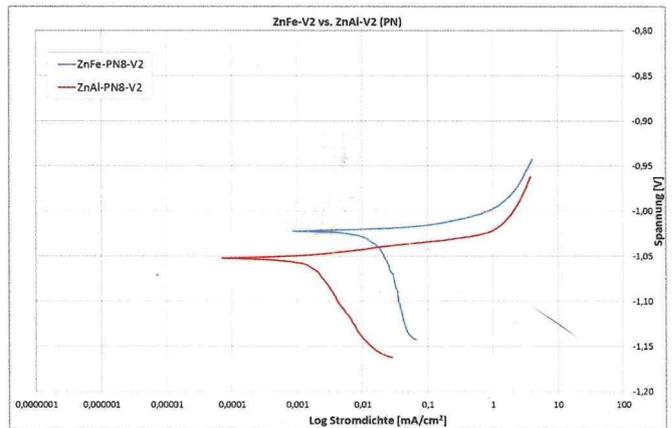


Abb. 4b. Tafel-Diagramm der Auslagerungszustände ZnFe-PN und ZnAl-PN für den Spannungsbereich von +/- 0,1 V.

Literatur

- [1] DIN EN ISO 14713-1:2017: Zinküberzüge-Leitfäden und Empfehlungen zum Schutz von Eisen- und Stahlkonstruktionen vor Korrosion – Teil 1: Allgemeine Konstruktionsgrundsätze und Korrosionsbeständigkeit.
- [2] DIN EN ISO 9224:2012: Korrosion von Metallen und Legierungen – Korrosivität von Atmosphären – Anhaltswerte für Korrosivitätskategorien.
- [3] DIN EN ISO 1461:2009: Durch feuerverzinken auf Stahl aufgebrachte Zinküberzüge (Stückverzinken) – Anforderungen und Prüfungen.
- [4] Pinger, T.: Dünne Zn-Al-Stückverzinkungsschichten unter Klimawechselbelastung. In: JOT Korrosionsschutz 2013, S. 16-18.
- [5] Zhang, X.; Leygraf, Chr.; Odnevall Wallinder, I. (2013): Atmospheric corrosion of Galvan coatings on steel in chloride-rich environments. In: Corrosion Science 73, S. 62–71.
- [6] Jonsson, S.: Corrosion of zinc in the automotive environment, Relation Between Corrosion Rate, Corrosion Products and Exposure Site. Master of Science Thesis, KIMAB-2012-105.

 Zinq Technologie GmbH
www.zinq.com

 **GusChem**
G. & S. PHILIPP CHEMISCHE PRODUKTE

Die effiziente Art der Abwasserbehandlung.

Steigern Sie die Qualität Ihrer Produkte und Sparen Sie mit unseren eigens entwickelten Verfahren.

Wir **beraten** Sie gerne persönlich über die

- Langfristige Verhinderung von **Bakterien-, Algen- und Pilzwachstum** in wässrigen Lösungen: VE-Wasser, Kühlkreislauf, Luftwäscher, u.v.m.
- mit der **42. BImSchV** verbundenen Maßnahmen. Auch ob Ihr Betrieb überhaupt betroffen ist.
- **Reinigung, Entkeimung und Entkalkung** wasserführender Systeme: Kiesfilter, Ionenaustauscher, Wasserkreisläufe, Module, Tauchanlagen u.a.
- **Abwasserbehandlung/-reinigung** Fällern und Flocken, Komplexspalten, Entgiften und verschiedene Spezialbehandlungen.

Besuchen Sie uns auf www.guschem.de



GusChem® - Qualität, die überzeugt!