

## ≡ Korrosionsbeständigkeit von stückverzinkten Zink- und Zinkaluminiumüberzügen

Von Dr. B. Bendiek, Dr. T. Pinger (ZINQ® Technologie GmbH, Gelsenkirchen),  
Dr. M. Metzner, Dr. C. dos Santos, C. Mock und T. Thiemt (Fraunhofer IPA, Stuttgart)

In den gängigen Normen und Spezifikationen zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit von durch Feuerverzinken hergestellten Überzügen wird fast ausschließlich die flächenbezogene Masse des Zinküberzuges (in  $\text{g}/\text{m}^2$ ) oder die Dicke des Zinküberzuges (in  $\mu\text{m}$ ) als Kriterium für den Korrosionsschutz herangezogen [1, 2]. Die Abschätzung der Lebensdauer einer Zinkschicht erfolgt hierbei über die vereinfachte Betrachtungsweise einer konstanten Korrosionsgeschwindigkeit über die gesamte Lebensdauer des Zinküberzuges, die in Abhängigkeit von der Korrosivität der Atmosphäre angegeben wird. In der Realität zeigt sich jedoch bereits für reine Zinküberzüge nach DIN EN ISO 1461, dass die Annahme einer konstanten Korrosionsgeschwindigkeit über die gesamte Lebensdauer einer Zinkschicht falsch ist. 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 umgebenen Atmosphäre und die damit verbundene legierungsabhängige Ausbildung von stabilen Deckschichten.

### 1 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 Zinkaluminiumüberzüge (microZINQ®) auf Basis einer 5 % aluminiumhaltigen Zinkschmelze mit einer Dicke zwischen  $5 \mu\text{m}$  und  $15 \mu\text{m}$  bewährt und werden seit über zehn

Jahren erfolgreich in der Automobil- und Nutzfahrzeugindustrie (Abb. 1) 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 von neuen Märkten und Anwendungen.

In den gängigen Normen und Spezifikationen zur Bestimmung der Korrosionsschutzleistung von durch Feuerverzinken hergestellten Überzügen wird fast ausschließlich die flächenbezogene Masse des Zinküberzuges in  $\text{g}/\text{m}^2$  oder die Dicke des Zinküberzuges in  $\mu\text{m}$  als Leistungsmerkmal herangezogen [1, 2]. In vereinfachter linearer Betrachtungsweise gilt, dass die Dicke des Zinküberzuges dividiert durch die Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der vorliegenden Korrosivitätsklasse (C1 bis CX) die Lebensdauer des Überzuges bestimmt [1, 2].

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

Um die praktischen Erfahrungen mit stückverzinkten Oberflächen einzuordnen, ist zunächst abzuklären, worauf die Korrosionsschutzleistung von Stückverzinkungsüberzügen wirklich gründet und wie sich die Korrosionsmechanismen von den modernen Zinkaluminiumüberzügen (abgekürzt: ZnAl-Überzüge) von denen einer klassischen

Feuerverzinkung nach DIN 1461 (abgekürzt: ZnFe-Überzüge) unterscheiden. Um hier ein besseres Verständnis zu erlangen, arbeitet die ZINQ® Technologie GmbH, eng mit dem Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Arbeitsbereich der Galvanotechnik, zusammen.

### 2 Deckschichtbildung zur Beschreibung der Korrosionsbeständigkeit

In der Literatur wird die Bildung von Passivschichten auf Zink- und Zinkaluminiumüberzügen unter Einwirkung der Atmosphäre eingehend beschrieben [5, 6]. So bilden die zinkreichen Feuerverzinkungsüberzüge (feuerverzinkt nach DIN EN ISO 1461) zunächst Zinkoxid und Zinkhydroxide aus (auch als Weißrost bekannt). Bei längerer Auslagerung bilden sich stabilere Zinkcarbonate (Hydrozinkit) beziehungsweise in Abhängigkeit der Auslagerungsbedingungen (Industrie oder maritimes Umfeld) sehr komplexe Zinkchlorverbindungen (Simonkolleit und Gordait) sowie Zinkhydro- und Zinkchlorsulfate aus. Zinkaluminiumüberzüge (microZINQ®) bilden zunächst Zink- und Aluminiumoxide, die anschließend unter Einfluss der atmosphärischen Bedingungen zu Zink- und Aluminiumhydroxiden und in Folge zu Aluminiumcarbonaten weiter reagieren. Wie bei reinem Zink werden unter maritimen Auslagerungsbedingungen letztlich sehr stabile Zinkchlorverbindungen (Gordait) gebildet [5, 6].

Offen ist die dagegen die Frage, welche Korrosionsprodukte beziehungsweise Deckschichten (qualitativ und quantitativ), auf welchen Überzügen und unter welchen Be-



**Abb. 1: Unterfahrwerkskomponente (Sturzenlenker) mit einer microZINQ®-Beschichtung nach 200 000 km Fahrleistung**

# OBERFLÄCHEN

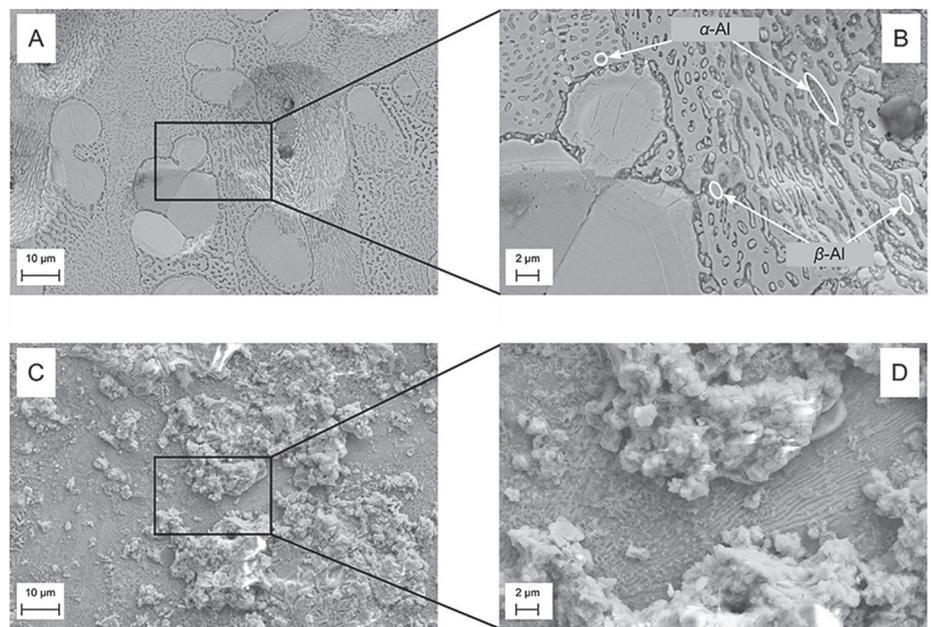
dingungen durch die natürliche Reaktion des Zinks, beziehungsweise der Zinkaluminiumlegierung mit der umgebenden Atmosphäre tatsächlich ausgebildet werden und welchen Einfluss diese auf die Korrosionsbeständigkeit der Überzüge haben. Um hier ein besseres Verständnis zu entwickeln, wurden unterschiedliche Proben mit beiden zur Diskussion stehenden Überzügen in den drei Auslagerungszuständen *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) untersucht und eine Oberflächen- und Schichtcharakterisierung der Überzüge an Schlifflinien im Rasterelektronenmikroskop (REM) und im Röntgendiffraktometer (XRD) durchgeführt.

Abbildung 2 und Abbildung 3 sowie die XRD-Analysen (Tab. 1) zeigen unterschiedliche Zusammensetzungen der Korrosionsprodukte auf den klassischen Zinküberzügen und Zinkaluminiumüberzügen im Ausgangszustand in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer und der Umgebungsbedingungen. Auf den kurz ausgelagerten Proben ist auf der Oberfläche der Zinkaluminiumschicht die Phase ZnO (Zinkoxid) vorhanden. Bei den klassischen Zinküberzügen zeigen sich hauptsächlich die Phasen ZnO und schwach ausgeprägt Zn(OH)<sub>2</sub> (Zinkhydroxid). Auf den lang ausgelagerten Proben sind auf der Oberfläche von Zinkaluminium sehr deutlich die Phasen NaZn<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl • 6H<sub>2</sub>O (Gordait) und Zn<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub> • H<sub>2</sub>O (Simonkolleit) zu finden. Bei klassischen Zinküberzügen liegen hauptsächlich die Phasen Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> (Hydrozinkit) und Zn<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub> • H<sub>2</sub>O (Simonkolleit) vor. Die Phase NaZn<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl • 6H<sub>2</sub>O (Gordait) zeigt sich im Vergleich zu den Zinkaluminiumüberzügen nur sehr schwach bis gar nicht ausgebildet.

Somit können die in der Literatur beschriebenen Korrosionsprodukte auf den Proben der verschiedenen Auslagerungszustände ein-

**Tab. 1: Mittels XRD detektierte Phasen auf der Probenoberfläche bei den verschiedenen Probenzuständen im Ausgangszustand**

Probe	Auslagerung	Schichtdicke	detektierte Phase
ZnFe-PN	-	81 µm	ZnO, schwach ausgeprägt Zn(OH) <sub>2</sub>
ZnFe-PK	2 Wochen	69 µm	ZnO, schwach ausgeprägt Zn(OH) <sub>2</sub>
ZnFe-PL	156 Wochen	45 µm	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> , Zn <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>8</sub> • H <sub>2</sub> O, sehr schwach ausgeprägt NaZn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> Cl • 6H <sub>2</sub> O
ZnAl-PN		20 µm	ZnO
ZnAl-PK	2 Wochen	24 µm	ZnO
ZnAl-PL	156 Wochen	21 µm	Zn <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>8</sub> • H <sub>2</sub> O, NaZn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> Cl • 6H <sub>2</sub> O

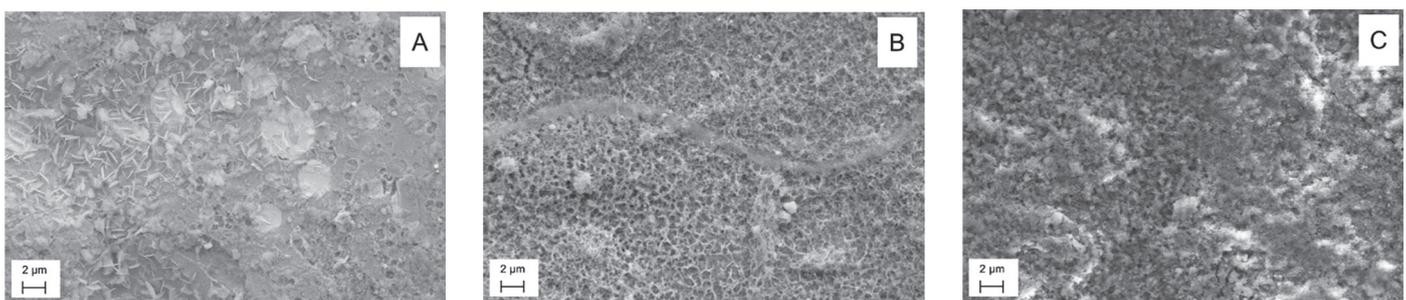


**Abb. 3: REM-Aufnahmen der Zinkaluminiumoberflächen bei den untersuchten Zustandsformen; A und B: Probenzustand PN, B und C: Probenzustand PL**

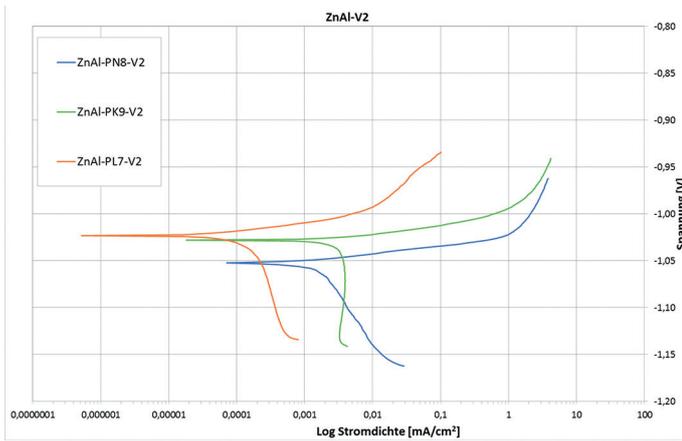
deutig, jedoch in verschieden starker Ausprägung, nachgewiesen werden. Der Korrosionsprozess scheint auf den unterschiedlichen Überzügen verschieden schnell zu erfolgen beziehungsweise liegt die vollständigere Korrosion und somit die Ausbildung von sehr

stabilen Deckschichten (Gordait) im System Zinkaluminium vor.

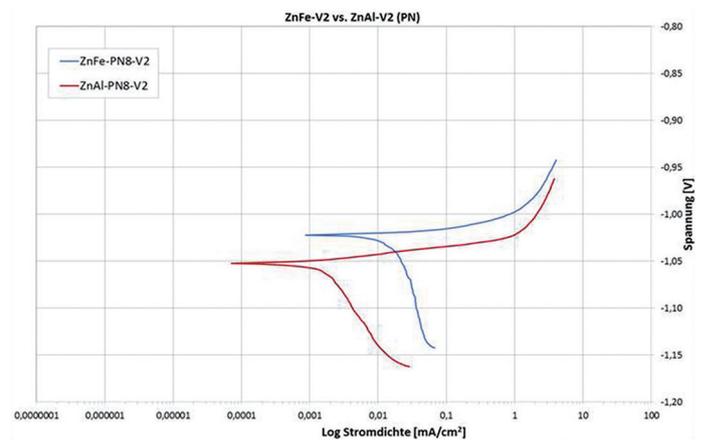
Welchen Einfluss diese Deckschichten nun tatsächlich auf die Korrosionsgeschwindigkeit und somit auf die Korrosionsbeständigkeit von klassischen Zink- und Zinkalumi-



**Abb. 2: REM-Aufnahmen der Oberflächen klassischer Feuerverzinkungen bei den untersuchten Zustandsformen; A: Probenzustand PN, B: Probenzustand PK, C: Probenzustand PL**



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



**Abb. 5: Tafel-Diagramm der Auslagerungszustände ZnFe-PN und ZnAl-PN für den Spannungsbereich von +/- 0,1 V (ausgehend vom Ruhepotential)**

niümüberzügen haben, wurde durch die Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven untersucht. Zum Einsatz kam ein Elektrolyt mit 30 g/l NaCl (pH = 6). Ausgehend vom Ruhepotential wurden die Versuche im Bereich der *milden Korrosion* durchgeführt und bilden so den Beginn des Korrosionsprozesses auf den verschiedenen Überzügen ab. Zu erkennen ist (Abb. 4), dass bei Zinkaluminium mit zunehmender Auslagerungszeit das Korrosionspotential positiver wird und somit der Korrosionsprozess später einsetzt. Dieser Zusammenhang ist bei den klassischen Zinküberzügen nicht eindeutig erkennbar. Im Auslagerungszustand *neu* (Abb. 5) sind Zinkaluminiumüberzüge gegenüber klassischen Zinküberzügen aktiver, somit beginnt der Korrosionsprozess bei Zinkaluminium vor dem der klassischen Zinküberzüge. Mit zunehmender Auslagerungsdauer ändert sich das Verhalten. Im Auslagerungszustand *lang* beginnt der Korrosionsprozess der klassischen Zinkschicht vor dem des Zinkaluminiumüberzuges.

### 3 Fazit und Ausblick

Die Bildung von Deckschichten als maßgeblichen Faktor für die Beschreibung des Korrosionsverhaltens beziehungsweise der Korro-

sionsbeständigkeit stückverzinkter Überzüge in Abhängigkeit der atmosphärischen Bedingungen und der unterschiedlichen Überzugssysteme konnte mit Hilfe von verschiedenen Auslagerungsproben nachgewiesen werden. Durch die Bildung mechanisch und chemisch stabiler Deckschichten verlangsamt sich die Korrosionsgeschwindigkeit mit zunehmender Auslagerungszeit im System Zinkaluminium im Vergleich zum klassischen Zinksystem. Aluminium fungiert offensichtlich als *Katalysator* für die Bildung der sehr stabilen Deckschichten (Gordait). Der vereinfachte Ansatz der linearen Betrachtungsweise von Überzugsdicke und Auslagerungsdauer konnte für feuerverzinkte, insbesondere Zinkaluminiumüberzüge, widerlegt werden. Weitere elektrochemische Untersuchungen im Bereich der vollständigen Korrosion und unter Verwendung von verschiedenen Elektrolytsystemen sind mit dem Ziel einer vollständigen Beschreibung der für die Korrosionsbeständigkeit verantwortlichen Deckschichten von stückverzinkten Oberflächen geplant.

#### 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 aufgetragene Zinküberzüge (Stückverzinken) – Anforderungen und Prüfungen
- [4] T. Pinger: Dünne Zn-Al-Stückverzinkungsschichten unter Klimawechselbelastung; JOT Korrosionsschutz 2013, S. 16-18
- [5] Xian Zhang, Christofer Leygraf, Inger Odnevall Walinder: Atmospheric corrosion of Galvan coatings on steel in chloride-rich environments; Corrosion Science 73, (2013), S. 62-71
- [6] S. Jonsson: Corrosion of zinc in the automotive environment, Relation Between Corrosion Rate, Corrosion Products and Exposure Site; Master of Science Thesis, KIMAB-2012-105

#### Kontakt

**ZINQ® Technologie GmbH,**  
**Am den Schleusen 6, D-45881 Gelsenkirchen**

www.zinq.com