

Zink- und Zinklegierungsüberzüge auf Stahl als Korrosionsschutz und deren Korrosionsprüfmethoden

Bericht über ein Seminar des Z.O.G. in Zusammenarbeit mit dem Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie und Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG am 16. Oktober 2012 in Schwäbisch Gmünd.

Seminarleiter Dr. Manfred Baumgärtner vom Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie (fem) konnte bei dem nun schon zum dritten Mal stattfindenden Seminar über „Zink- und Zinklegierungsüberzüge auf Stahl als Korrosionsschutz und deren Korrosionsprüfmethoden“ insgesamt 40 Teilnehmer im Platinsaal des fem begrüßen.

Das Seminar gliederte sich in drei Themenbereiche: Der erste Themenblock befasste sich mit den Grundlagen des Korrosionsschutzes, den Korrosionsschutzschichten (Zink- und Zinklegierungsschichten) und CrVI-freien Nachbehandlungssystemen. Im zweiten Themenblock wurden Probleme bei den Beschichtungsprozessen und daraus resultierende Fehler, insbesondere bei der galvanischen Vorbehandlung aufgezeigt, sowie Hilfestellungen zum galvanisierungsgerechten Konstruieren gegeben. Diese wurde dann anhand von typischen Versagensarten aus der Praxis zur Diskussion gestellt. Im dritten Themenblock wurden geeignete Korrosionsuntersuchungen und Korrosionsprüfungen aufgezeigt. Hierbei wurde insbesondere auf die möglichen Fehlerquellen bei der Durchführung der Prüfungen und auf die daraus resultierenden Fehlinterpretationen hingewiesen.

Einführend stellte Herr Erich Arnet das Zentrum für Oberflächentechnik Schwäbisch Gmünd e.V. (Z.O.G.) vor. Die seit 25 Jahren bestehende Einrichtung ist ein Verbund von Schulen, Forschungs-, Aus- und Weiterbildungseinrichtungen, der Stadt Schwäbisch Gmünd sowie Fachfirmen. Das Z.O.G. bietet ein umfangreiches Angebot an praktischen und theoretischen Seminaren aus einem breiten Feld der Oberflächentechnik. Dazu zählen neben den technischen Bereichen für die klassische Oberflächenbeschichtung auch Weiterbildungsveranstaltungen im technisch-kaufmännischen Bereich.

Grundlagen des Korrosionsschutzes

Die Vortragsreihe wurde von Dr. Manfred Jordan (Dr. Max Schlötter GmbH & Co. KG) mit einer Übersicht zu den allgemeinen Grundlagen des Korrosionsschutzes eröffnet. Ziel war es, grundlegende

Erkenntnisse über Korrosionsmechanismen und deren Erscheinungsformen zu vermitteln, um so geeignete Schutzmaßnahmen treffen zu können.

Nach DIN EN ISO 8044 ist Korrosion die Reaktion eines Werkstoffs (Metalle oder Legierungen) mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt (Korrosionserscheinung) und zur Beeinträchtigung der Funktion eines Bauteils oder eines ganzen Systems (Korrosionsschaden) führt. Ziel des Korrosionsschutzes muss es demnach sein, die Reaktion des Werkstoffs mit seiner Umgebung zu unterbinden oder zu verlangsamen.

Im Vortrag wurde insbesondere auf die Entstehung und Vermeidung von Grundmaterial- und Kontaktkorrosion, sowie auf deren Erscheinungsformen eingegangen. Grundmaterialkorrosion kann, unter anderem, durch Aufbringen einer metallischen Schicht verhindert werden. Der Grundwerkstoff Stahl wird vorwiegend durch Zink- und Zinklegierungsschichten geschützt (passiver Korrosionsschutz). Zusätzlich aufgetragene Passivierungsschichten und Versiegelungen verzögern den Korrosionsangriff auf die Zink- oder Zinklegierungsüberzüge und verlängern damit zusätzlich die Beständigkeit gegen Grundmaterialkorrosion. Eine häufig auftretende Korrosionsform bei Zink- und Zinklegierungen ist die Kontaktkorrosion. Kontaktkorrosion kann auftreten, wenn zwei Metalle mit unterschiedlichen Potentialen leitend miteinander verbunden werden. Ausmaße der



Kontaktkorrosion hängen von der Kinetik der Elektrodenreaktionen und der Möglichkeit der Ausbildung einer Deckschicht ab. Anhand der elektrochemischen Spannungsreihe kann die Korrosionsneigung unterschiedlicher Metalle unter Standardbedingungen abgeschätzt werden. Durch Anpassung des Mediums an praxisrelevantere Bedingungen kann eine praktische Spannungsreihe Hinweise auf das Korrosionsverhalten zweier Metallpaarungen geben. Kontaktkorrosion kann durch konstruktive Maßnahmen verhindert werden.

Korrosionsschutzschichten Teil I:

Zink-Nickel

In seinem Vortrag Zink-Nickel sauer oder alkalisch? – Ein Systemvergleich erläuterte Herr Ralph Krauß (Dr. Max Schlötter GmbH & Co. KG) zunächst die Vorteile von Zink-Nickel-Schichten gegenüber reinen Zink-Schichten. Ein ausführlicher Vergleich alkalischer und saurer Elektrolyte folgte mit Empfehlungen zu möglichen Einsatzgebieten.

Zink-Nickel-Schichten mit 12 bis 15 % Nickellegierungsanteil zeichnen sich durch eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit gegen Grundmetallkorrosion – auch nach thermischen Belastungen – aus, was durch entsprechende Versuchsreihen belegt werden konnte. Aufgrund des geringen Potentialunterschieds zu Aluminium ist die Gefahr der Kontaktkorrosion geringer als bei reinen Zink-Schichten. Durch zulegen von Nickel kann Whiskerwachstum verhindert werden. Zink-Nickel-Schichten besitzen eine höhere Härte und damit eine bessere Verschleißbeständigkeit als Zink- oder Zink-Eisen-Schichten. Desweiteren ist die Neigung zur Wasserstoffversprödung geringer, was bei hochfesten Stählen von Bedeutung sein kann. Ferner wurden Unterschiede in der Elektrolytzusammensetzung, den Abscheideparametern sowie der anlagentechnischen Handhabung von sauren bzw.

alkalischen Zink-Nickel-Elektrolyten aufgezeigt. Neben Unterschieden bei der Elektrolytbasis, sowie den Metall- und Komplexbildnergehalten, liegt der Hauptunterschied insbesondere in der Handhabung. Beim sauren Zink-Nickel-Elektrolyten werden lösliche Anoden verwendet, die mit separaten Gleichrichtern betrieben werden müssen. Eine Lufteinblasung ist zulässig, was bei alkalischen Zink-Nickel-Elektrolyten aufgrund des dadurch schneller ansteigenden Carbonatgehalts daher vermieden werden sollte. Bei alkalischen Zink-Nickel-Elektrolyten muss das Carbonat mittels spezieller Geräte ausgefroren werden. Alkalische Zink-Nickel-Elektrolyte werden mit unlöslichen Anoden betrieben, weshalb eine Zinklösestation notwendig ist.

Hinsichtlich der Abscheideeigenschaften besitzen alkalische Zink-Nickel-Elektrolyte eine bessere Makrostreufähigkeit, was letztendlich eine engere Gestellbestückung ermöglicht. Durch Verwendung unlöslicher Anoden können leicht Hilfsanoden konstruiert und angewendet werden. Nachteile des alkalischen Zink-Nickel-Elektrolyten sind die geringere Stromausbeute, sowie die schlechtere Mikrostreufähigkeit, was sich besonders bei geschliffenen Oberflächen in den Rauheitswerten bemerkbar macht. Das schlechtere Ansprungsverhalten der alkalischen Verfahren bei kritischen Grundmaterialien – insbesondere im niedrigen Stromdichtebereich – führt dazu, dass bei Trommel- und Gussbeschichtungen vorzugsweise saure Zink-Nickel-Elektrolyte verwendet werden. Klassisches „Blechmaterial“ wird aufgrund der besseren Metallverteilung allerdings weiterhin mit alkalischen Zink-Nickel-Elektrolyten beschichtet. Aufgrund der Kostenneutralität hinsichtlich Entgiftung, Metallverlust durch Verschleppung bzw. durch Anodenauflösung, Chemikalienkosten, Gestellbeladung und anlagentechnischem Aufwand werden beide Verfahren je nach Anwendungsbereich eingesetzt. Generell sind die Schichteigenschaften hinsichtlich Härte, Reibwert, Legierungsanteil, inneren Spannungen und Korrosionsbeständigkeit vergleichbar.

Korrosionsschutzschichten Teil II

Zink; Zink-Eisen

Die Zink und Zink/Eisen-Legierungen waren das Thema des Vortrages von Herrn Stefan Henne (Dr. Max Schlötter GmbH & Co. KG). Vorgestellt wurden verschiedene galvanische Zink-Elektrolyte, deren Eigenschaften und Anwendungsgebiete. Da



Eisen bzw. Stahl ein preisgünstiger jedoch korrosionsanfälliger Werkstoff mit sehr guten mechanischen Eigenschaften ist, wird dieser in der Regel verzinkt. Hierfür werden verschiedene Elektrolytsysteme – unter anderem cyanidische, alkalische sowie schwach saure Elektrolyte – angewendet, wobei das Zink in sauren Elektrolyten vorwiegend als hydratisiertes Kation vorliegt und in alkalischen Elektrolyten als komplex gebundenes Anion (Hydroxozinkat, Cyanozinkat). In Abhängigkeit der Komplexbildung sind unterschiedliche Phasenübergangsmechanismen und letztendlich auch unterschiedliche physikalische Eigenschaften der abgeschiedenen Zink-Schichten zu erwarten.

In sauren Elektrolyten kann trotz des negativen Potentials des Zinks aufgrund der hohen Wasserstoffüberspannung mit nahezu 100% Stromausbeute abgeschieden werden. In alkalischen Elektrolyten verläuft die Abscheidung dagegen stärker polarisiert ab, weshalb die Stromausbeute geringer ist und mit steigender Stromdichte abnimmt. Analog den alkalischen Zink-Nickel-Elektrolyten haben alkalische Zink-Elektrolyte eine bessere Makrostreuungsfähigkeit. Anzumerken ist, dass die alkalischen Zink-Elektrolyte aufgrund ihrer schlechteren Stromausbeute einen höheren „Reststrom“ für die Elektrolyse von Wasser, d.h. für die Wasserstoffentwicklung, verwenden.

Aus cyanidhaltigen wie auch cyanidfreien alkalischen Zink-Elektrolyten lassen sich hochglänzende bis glänzende Zink-Überzüge mit guter bis sehr guter Metallverteilung abscheiden. Allerdings werden unlösliche Anoden verwendet, weshalb auch hier eine Zinklösestation notwendig ist. Schwach saure Zink-Elektrolyte sind im Gegensatz zu alkalischen Zink-Elektrolyten hinsichtlich Vorbehandlungsfehlern sehr robust. Es können hoch glänzende und duktile Schichten abgeschieden werden.

Zink-Eisen-Elektrolyte sind hochalkalische cyanidfreie Elektrolyte, aus denen seidenmatte bis halbgänzende Überzüge mit sehr guter Metallverteilung abgeschieden werden können. Diese Schichten weisen jedoch keine bessere Korrosionsbeständigkeit als reine Zink-Überzüge auf. Es lassen sich jedoch mit einem Legierungsanteil von 0,5 bis 1% Eisen tiefschwarze Schichten mittels entsprechender Passivierung erzeugen.

CrVI-freie Nachbehandlungssysteme

Im Vortrag von Herrn Ralph Krauß (Dr. Max Schlötter GmbH & Co. KG) über CrVI-freie Nachbehandlungssysteme wurde der Aufbau von CrIII-



Passivierungsschichten und deren Eigenschaften erörtert. Weiter wurden die Anwendungsgebiete sowie Aspekte des Korrosionsschutzes behandelt. Abschließend wurden die Anforderungen und Einsatzgebiete an die heutigen Versiegelungssysteme dargestellt.

Passivierungslösungen enthalten häufig komplex gebundene CrIII- und CoII-Verbindungen. Durch einen lokalen pH-Wert Anstieg fallen unlösliche Zink-, Chrom- und Kobalt-Mischoxide aus und bilden ein oxidisches/hydroxidisches Metallnetzwerk; hierbei wird eine 0,05 bis 1µm starke Umwandlungsschicht gebildet, wobei Kobalt als Korrosionsinhibitor dient. Diese Schichten besitzen im Gegensatz zu Chromatierschichten keinen Selbstheilungseffekt. Die Korrosionsschutzwirkung wird vorwiegend durch Barrierefunktion erreicht.

Nach DIN 50979 wird zwischen drei Passivierungsgruppen unterschieden: transparent passiviert (Dünnschichtpassivierung), irisierend passiviert (Dickschichtpassivierung) und schwarz passiviert. Der Farbton beruht auf einer Eigenfärbung der Passivierungsschicht, jedoch ist diese im Wesentlichen von der Schichtdicke abhängig. Der charakteristisch irisierende Farbton wird durch Interferenzfarben erzeugt. Bei schwarz passivierten Zinklegierungsschichten bilden sich auf der Oberfläche Nickel- oder Eisenoxide bzw. Nickel- oder Eisenphosphate, welche als Schwarzpigmente in die Schicht mit eingelagert werden.

Technisch relevante ChromIII-Passivierungsschichten werden hauptsächlich auf Zink-, Zink/Nickel- und Zink/Eisen-Überzügen abgeschieden. Die Korrosionsbeständigkeit ist eine Funktion der Passivierungsschichtdicke. Die Passivierungsschichtdicke kann über die CrIII-Konzentration in der Lösung, der Elektrolyttemperatur und der Zeit gesteuert werden. Um gleichbleibende Schichteigenschaften gewähr-

leisten zu können ist die Kontrolle der Fremdmetallkonzentration sowie eine Anpassung der Passivierungszeiten an die Badalterung notwendig.

Die Korrosionsschutzwirkung kann zusätzlich durch eine anschließend aufgebrachte Versiegelung verbessert werden. Versiegelungen haben i. d. R. eine Schichtdicke von $< 2 \mu\text{m}$ und sind aus organischen oder anorganischen Systemen aufgebaut, auch Mischsysteme sind möglich. Die heutigen Anforderungen wie Substratbenetzbarkeit, Temperaturbeständigkeit, Kratzfestigkeit, Antifingerprinteigenschaften, Reib- und Gleiteigenschaften, Entlackbarkeit sind vielseitig und können entsprechend angepasst werden.

Vorbehandlung

In einem weiteren Vortrag gab Herr Stefan Henne (Dr. Max Schlötter GmbH & Co. KG) einen Einblick über die Probleme und daraus resultierenden Fehler in der galvanischen Vorbehandlung an Praxisbeispielen. Durch die Vorbehandlungsschritte müssen Verunreinigungen entfernt und die Oberfläche in einen galvanisiergerechten Zustand versetzt werden. Hierbei müssen die Vorbehandlungsschritte an die Art des Grundmaterials sowie an die „Vorgeschichte“ des Werkstückes angepasst werden. Im Vortrag wurde auf verschiedene Schmutzarten hingewiesen und Reinigungsmechanismen, sowie unterschiedliche Entfettungslösungen erörtert. Im Vordergrund dieses Vortrages stand die Vorbehandlung von Stahl und den daraus resultierenden Fehlermöglichkeiten. Anhand verschiedener Beispiele aus der Praxis konnte so ein Zusammenhang zwischen auftretenden Beschichtungsfehlern (Versagen der Beschichtung) und Vorbehandlungsfehlern bzw. Grundmaterialfehlern hergestellt werden.

Galvanisierungsgerechtes Konstruieren

Anhand von Beispielen aus der Praxis wurden die wichtigsten Regeln für ein galvanisierungsgerechtes Konstruieren von Dr. Manfred Baumgärtner (fem) vorgestellt sowie Anmerkungen zu Konstruktionszeichnungen und Bestellangaben gegeben. Ziel hierbei ist es, Grundmaterial, Schichtsystem und Geometrie der Bauteile derart aufeinander abzustimmen, dass sich bei höchster Qualität eine wirtschaftliche Betriebsweise ergibt.

Durch die Beschichtung wird ein Verbundwerkstoff erzeugt, wobei der Grundwerkstoff für die Form und die Festigkeitseigenschaften verantwortlich ist; der Überzug für die physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften der Oberfläche.



Das Werkstück muss so beschichtet werden können, dass eine ausreichende Haftung, mit einer möglichst günstigen Schichtdickenverteilung, gewährleistet werden kann. Die Schichtdickenverteilung auf einem Bauteil ist abhängig von konstruktiven Maßnahmen wie Oberflächenzustand, Grundwerkstoff, Werkstückgeometrie und fertigungstechnischen Maßnahmen wie Prozessvariablen, Elektrolyteigenschaften und der Anlagentechnik.

Ergänzend wurden Angaben in Konstruktionszeichnungen nach DIN EN ISO 2064 und DIN EN ISO 3882 erläutert. Oberflächen sollten immer in wesentliche und unwesentliche Flächen eingeteilt werden mit Kennzeichnung der Überzugsart, sowie der maximalen und minimalen Schichtdicke und Lage der Messstellen für die Schichtdickenmessung. Ebenso sind Oberflächen zu kennzeichnen, an denen ein Überzug zulässig ist, sowie Oberflächen an denen kein Überzug zulässig ist. So lassen sich die wesentlichen Flächen gezielt optimiert und der Aufwand für die unwesentlichen Stellen wird reduziert.

Demonstration typischer Beispiele für das Versagen von Zink- und Zinklegierungsüberzügen

Herr Reinhard Müller (Dr. Max Schlötter GmbH & Co. KG) zeigte in seinem Vortrag typische Versagensarten von Zink- und Zinklegierungsüberzügen an Beispielen aus der Praxis. Ebenso wurde anhand von Beispielen auf Fehler in der Durchführung bei Korrosionsprüfungen hingewiesen, die zu fehlerhaften Interpretationen in der Schichtqualität führten.

Korrosionsuntersuchungen und Korrosionsprüfungen

Über das Korrosionsverhalten galvanischer Überzüge mittels Kurzzeit-Korrosionstests referierte Dr. Manfred Baumgärtner (fem). Zunächst wurden Möglichkeiten zur Ermittlung der Korrosionseigenschaften von Werkstoffen aufgezeigt, und anschlie-

Bei Korrosionsprüfungen zur Qualitätskontrolle und zur Beurteilung von Korrosionsschutzmaßnahmen vorgestellt. Die Art der Beanspruchung und die Beurteilung der Prüfergebnisse wurden besprochen und diskutiert. Mögliche Fehlerquellen bei der Durchführung der Prüfungen und der daraus resultierenden Fehlinterpretationen wurden aufgezeigt.

Ein Korrosionsangriff auf eine Oberfläche wird von einer Vielzahl an Vorgängen beeinflusst. Es ist daher notwendig, Korrosionskennwerte in entsprechenden Medien und unter definierten Bedingungen zu ermitteln. Diese Prüfungen können als Praxisprüfungen (Langzeitprüfungen), als Laborprüfungen mit beschleunigten Prüfbedingungen oder als Qualitätsprüfungen mit definierten Prüfbedingungen (Kurzzeitprüfungen) erfolgen.

Im Rahmen dieses Vortrags wurden folgende Korrosionsprüfverfahren vorgestellt:

Kondenswasserprüfungen

DIN EN ISO 6270-1

DIN EN ISO 6270-2

DIN EN ISO 6988

Salzsprühnebelprüfungen

DIN EN ISO 9227

Corrodkote Korrosionsprüfung

DIN EN ISO 4541

Korrosionsprüfung mit geringen Schadgaskonzentrationen

DIN EN ISO 10062

Prüfung in künstlichem Schweiß

DIN 8237 und ISO 3160-2

Thioacamid-Korrosionsprüfung

DIN EN ISO 4538

Tauchprüfungen, Porentests

DIN EN ISO 4524-3

Elektrochemische Prüfungen

DIN 50918

Die Kurzzeitkorrosionstests werden in entsprechenden Prüfkammern durchgeführt. Hierfür wird unter dem Einfluss einer definierten Temperatur und Luftfeuchtigkeit eine korrosionsfördernde Umgebung geschaffen. Verstärkt werden kann diese Wirkung durch aggressive Testlösungen oder Zugabe von Schadgasen. Diese Kurzzeitkorrosionsprüfungen simulieren verschiedene Umweltbedingungen in einer sehr verschärften Form und dienen lediglich dem Zweck, bei einem Werkstoff den Grad der Anfälligkeit für eine bestimmte Korrosionsart zu

bestimmen. Zur Qualitätskontrolle werden solche Prüfungen oft als Bestandteil von Liefervereinbarungen für den Nachweis bestimmter Eigenschaften gefordert. Die Ergebnisse geben immer nur Hinweise auf die Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffes in einem bestimmten Medium und dürfen nicht auf andere Korrosionssysteme übertragen werden und haben nur die Aussagefähigkeit, die durch die in der angewandten Prüfvorschrift präsentierten Zwecke und Ziele vorgegeben sind. Verschiedene Hersteller, Verbände und Institutionen haben Prüfstandards entwickelt, die Phasen von Kondenswasser-Klima, Salznebel, Trocknung oder Belüftung kombinieren. Dadurch will man sich realen Umweltbelastungen weiter annähern. Kombinationsprüfungen korrelieren meist besser mit den tatsächlichen Umweltbedingungen und den Langzeitergebnissen.

Kurzzeitkorrosionsprüfmethode

Ergänzend zu den vorherigen Vorträgen stellte Herr Ralph Krauß (Dr. Max Schlötter GmbH & Co. KG) einen Kurzzeitkorrosionstest vor, der im Rahmen eines Arbeitskreises der ZVO (Zentralverband Oberflächentechnik) entwickelt wurde.

Das Prüfverfahren wurde entwickelt, um in kurzer Zeit eine qualitative Aussage auf den Korrosionsschutz von beschichteten Teilen zu ermöglichen. Sowohl passivierte als auch passivierte und anschließend versiegelte Teile können zeitnah geprüft werden. Die Prüfung erfolgt am gesamten Bauteil und dauert nur wenige Minuten. Somit ist eine zeitnahe Prozessüberwachung von Konversionsschichten und Versiegelungen auf Zink oder Zinklegierung möglich. Im Test wird die Auflösengeschwindigkeit der Passivierung gemessen. Prüfparameter ist die Anreicherung von Zink in der Prüflösung, bestehend aus Oxidationsmittel, Komplexbildner und Inhibitor. Eine direkte Korrelation zum neutralen Salzsprühnebeltest (DIN EN ISO 9227) ist mit dem entwickelten Kurzzeittest nicht möglich.

Fazit

Das Zentrum für Oberflächentechnik Schwäbisch Gmünd e.V. Z.O.G unterstützt mit seinen Seminaren die Weiterbildung der Fachkräfte in den Unternehmen. In diesem Seminar konnte die Korrosionsschutzwirkung von Zink- und Zinklegierungsüberzügen erörtert und Hinweise zur richtigen Anwendung von Korrosionsprüfungen gegeben werden.

www.zog.de

www.fem-online.de