

Leichtmetall-Oberflächentechnik

Entwicklung eines Verfahrens zur Zwischenbewertung der Qualität verzinkter und lackierter Stahloberflächen

Ausgangssituation

Beim Lackieren von verzinktem Stahl ist das Phosphatieren und anschließende Beschichten mittels kathodischer Tauchlackierung (KTL) als Grundierung Stand der Technik. Dieses Verfahren weist zahlreiche Vorteile auf, weshalb es häufig speziell in Industriezweigen mit besonders hohen Anforderungen an den Korrosionsschutz (beispielsweise Automobilindustrie) eingesetzt wird. Problematisch ist jedoch, dass in der Praxis immer wieder Qualitätsschwankungen auftreten, selbst bei konstanten Beschichtungsparametern und scheinbar gleichem Substrat. Die Ursachen für diese Unterschiede sind unklar, aus der Kenntnis der Versagensmechanismen könnten jedoch Abhilfemaßnahmen abgeleitet werden.

Zielsetzung

Das Ziel des Projektes ist die Erkennung der Fehlerursachen, die für die mangelnde Korrosionsbeständigkeit und Lackhaftung sowie die Bildung von Zinkstippen verantwortlich sind. Das Projektkonsortium umfasst Beschichter sowie Hersteller von verzinktem Stahlblech, von Vorbehandlungschemikalien und von KTL-Lacken, zudem sind zwei Fachverbände sowie zwei Forschungsinstitute vertreten.

Untersuchungen und Ergebnisse

Der erste Schritt in diesem Projekt bestand in der Identifizierung kritischer Substratchargen. Hierzu wurde aus verschiedenen Chargen feuerverzinktes Stahlblechmaterial entnommen, welches dann, phosphatiert und KTL-beschichtet, verschiedenen Standardtests unterzogen wurde.

Geprüft wurden Korrosionsbeständigkeit (z.B. im neutralen Salzsprühtest und im sog. VDA-Wechseltest) und Neigung zur Stippenbildung sowie die Haftung der Beschichtung (Gitterschnitt mit Klebebandabriss, teils ohne, teils mit Vorbelastung (wie z.B. Salzwasserlagerung bzw. Kochtest in VE-Wasser)). In diesen Versuchen konnten zwei Materialchargen identifiziert werden, die sich hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und Stippenbildung signifikant unterschieden und deshalb als

Grenzmuster des Typs „gut“ bzw. „schlecht“ für die weiteren Untersuchungen ausgewählt wurden.

In den zahlreichen Schicht-, Oberflächen- und Materialanalyseverfahren, denen dieses Probenmaterial unterzogen wurde, war unter anderem der sichere Nachweis der Korrelation zwischen signifikanten Mess- bzw. Beobachtungsgrößen und der tatsächlich beobachtbaren Qualität (Korrosionsbeständigkeit bzw. Stippenbildung) wichtig. Bei vielen der durchgeführten Analysen war dies nicht gegeben, d.h. teilweise waren die Chargenunterschiede nicht erkennbar bzw. nicht signifikant.

In einer Korrosionsmessung (RPA) beispielsweise war der Mittelwert der Korrosionskenngroße bei Gut- und Schlecht-Charge gleich groß, wobei die Schlecht-Charge jedoch deutlich größeren Messwertschwankungen unterlag als die Gut-Charge. Andere Untersuchungen zeigten bei einzelnen Messgrößen deutlichere Unterschiede zwischen den beiden Chargen.

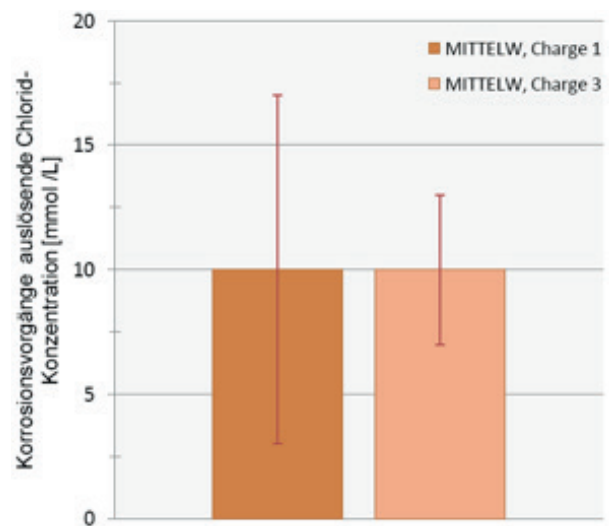


Abb. 1 | Ruhepotentialanalyse: Mittelwert und Standardabweichung von phosphatiertem Probenmaterial (Charge 1: „Schlecht“-Charge; Charge 3: „Gut“-Charge)

In der Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) ist beispielsweise zu erkennen, dass die Schlecht-Charge einen bis zu annähernd dreifachen Gehalt an Aluminium in der Zinkschicht (besonders im Übergang zum

Fe-Grundmaterial) besitzt als die Gut-Charge, was bei der Anwesenheit eines Mediums, welches Aluminium angreift, problematisch sein kann.

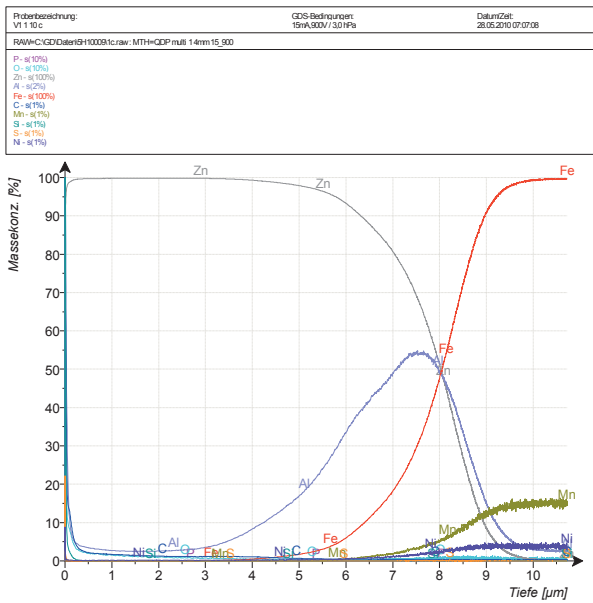


Abb. 2 | GDOES-Analyse an „Schlecht“-Charge: hoher Al-Gehalt (hellblaue Kurve) in der Zinkschicht

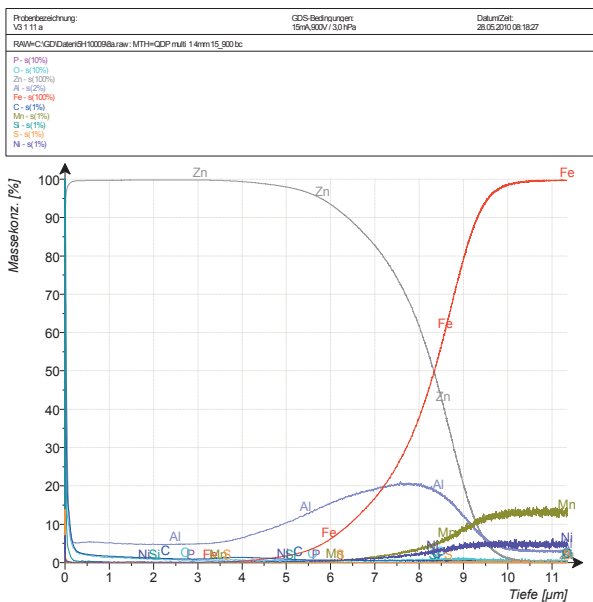


Abb. 3 | GDOES-Analyse an „Gut“-Charge: deutlich geringerer Al-Gehalt (hellblaue Kurve) in der Zinkschicht

Dieser Unterschied im Aluminiumgehalt ist auch in den REM/EDX-Untersuchungen im metallographischen Querschliff zu erkennen. Hier traten außerdem noch weitere Aspekte zu Tage: bei der herkömmlichen Schliffpräparation wird die Feuerzinkschicht „verschmiert“, wodurch die zu untersuchende Schlifffläche verfälscht wird. Aus diesem Grund kam vor der REM-Untersuchung die sog. Ionenstrahlpräparation zum Einsatz, die ein realeres Abbild der Zinkschicht widerspiegelt.

Als Ergebnis zeigte sich, dass die Zinkschichten mit weit mehr Fehlstellen durchsetzt und damit wesentlich weniger „dicht“ sind als bisher angenommen bzw. als bisherige Untersuchungsergebnisse vermuten ließen. Besonders entlang von Korngrenzen bilden sich Spalten aus, die lokal zu dreidimensionalen Netzwerken verbunden sein können, welche sich im ungünstigsten Fall durch die gesamte Dicke der Zinkschicht – von der Oberfläche bis zum Stahlgrund – hindurchziehen können. Aufgrund der Kapillarwirkung dieser schmalen Spalten (die Größe liegt zumeist im Nanometerbereich) können sich diese leicht mit Flüssigkeit vollsaugen. Handelt es sich hierbei um Lösungen, die auf das Zink korrosiv wirken (hierzu gehören auch entsprechende Beizen und Phosphatierungen), so ist mit einem Szenario zu rechnen, welches die typische Zinkstippenbildung gut erklären kann.

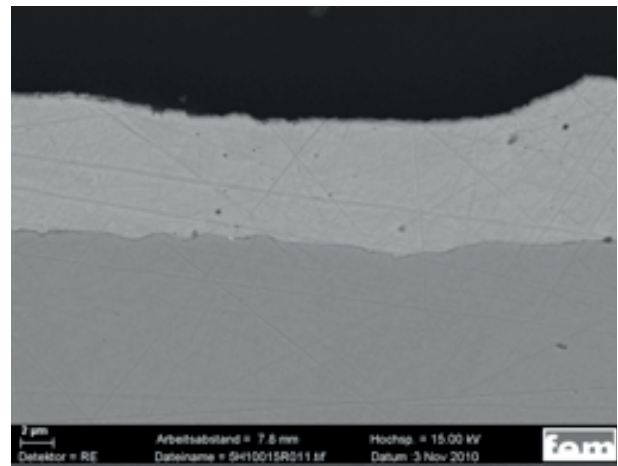


Abb. 4 | Querschliff ohne Ionenpräparation: die REM-Abbildung zeigt eine homogene Zinkschicht ohne Fehlstellen

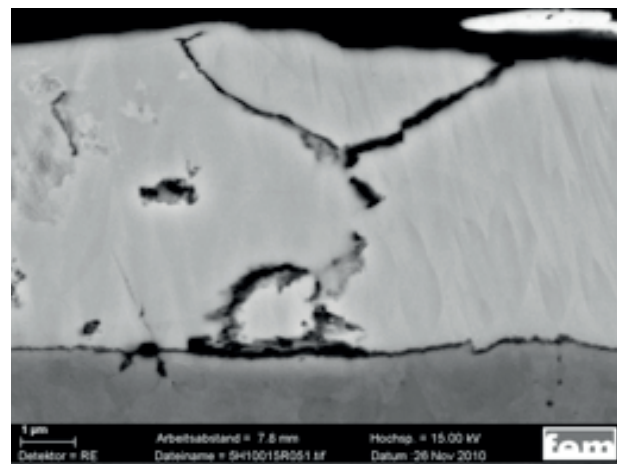


Abb. 5 | Querschliff mit Ionenpräparation: in der Probe ist nun ein durchgehendes Netzwerk an Fehlstellen (Spalten, Kapillare) zu erkennen

Während also beim Phosphatieren die Oberfläche der Zinkschicht in ungestörten Bereichen in eine Zinkphosphatschicht umgewandelt wird, welche dann als

Passivschicht vor weiterem Angriff schützt, so entsteht in den gestörten Bereichen (Spalten) der Zinkschicht ebenfalls Zinkphosphat, jedoch aufgrund der höheren „inneren“ Oberfläche in wesentlich größeren Mengen. Die Umwandlung von Zink in Zinkphosphat ist mit einer Volumenzunahme verbunden, daher muss das Zinkphosphat nach oben ausweichen und wird dabei über die Zinkoberfläche aufgeworfen. Es ist anzunehmen, dass die hierbei in der Zinkschicht entstehenden (und ggf. bis auf den Stahlgrund reichenden) Poren nicht nur durch den chemischen Angriff bedingt sind, sondern die Zinkschicht auch durch den mechanischen Druck der entstehenden Korrosionsprodukte geschädigt werden kann, wodurch neue innere Zn-Oberflächen entstehen, die wiederum chemisch umgewandelt werden. Dies erklärt sowohl die Ausdehnung des Poren- bzw. Stippendurchmessers als auch die Höhe der aus dem aufgeworfenen Zinkphosphat entstehenden Stippen.

Die durchgeführten Untersuchungen lassen damit den Schluss zu, dass die Vorbehandlung (also das Reinigen und Phosphatieren) und die Beschichtung zwar in bestimmten Grenzen Einfluss auf Korrosionsbeständigkeit und Neigung zur Stippenbildung nehmen können, die eigentliche Ursache hierfür jedoch auf die Zusammensetzung bzw. den Aufbau und die Struktur der Zinkschicht zurückzuführen ist.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 15510 BG wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Der Schlussbericht zu diesem Projekt kann über den unten genannten Kontakt angefordert werden.

Projekt: AiF 15510 BG

Ansprechpartner

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd
Dipl.-Ing. (FH) Jörg Freudenberger, j.freudenberger@fem-online.de