

## Leichtmetall-Oberflächentechnik

# Vermeidung von Oberflächenfehlern beim Pulverbeschichten von feuerverzinktem Stahl

### Ausgangssituation

Die Beschichtung von feuerverzinktem Stahl, speziell die lösemittelfreie Pulverbeschichtung – kurz: Duplexbeschichtung –, hat eine große wirtschaftliche Bedeutung: Produktbeispiele sind Sitzgruppen und Fahrradparksysteme für den öffentlichen Bereich, Geländer, Laternenmasten, Schallschutzwände, Zäune und Fassadenelemente. Die Verzinkungsschicht schützt den Stahl vor Korrosion, birgt aber als Haftgrund für die nachfolgende dekorative Pulverbeschichtung auch die Gefahr des Auftretens spezifischer Lackfehler, in der Fachwelt „Pusteln“ genannt (Abb. 1). Die Ursachen für die Pustelbildung sind völlig unklar, sind aber im Bereich der eingesetzten Materialqualitäten, sowie der Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozesse zu suchen. Der vorliegende Projektansatz dient dazu, die Fehlerursachen mit wissenschaftlicher Methodik zu erforschen und Maßnahmen aufzuzeigen, wie Lackfehler in der industriellen Praxis vermieden werden können.



Abb. 1 | Duplex-beschichtetes Geländer mit Pusteln

### Projektziele im Einzelnen

- › Finden von Materialeigenschaften, Prozessparametern und externen Einflussgrößen, die die Fehler verursachen
- › Maßnahmenbeschreibung zur nachhaltigen Steigerung der Qualität und Marktattraktivität der Produkte
- › Steigerung der betrieblichen Prozesssicherheit und Produktionsauslastung in den Beschichtungsfirmen
- › Optimierung des Beschichtungsprozesses durch Integration aller am Wertschöpfungsprozess beteiligten Netzwerkpartner

### Projektdurchführung

Die Projektdurchführung erfolgt in Zusammenarbeit zwischen dem fem und drei Beschichtungsprozesse anwendenden In-

dustriepartnern. Art und Qualität der untersuchungsrelevanten Substrat- und Beschichtungsmaterialien werden gemeinsam ausgewählt. Die Arbeitsteilung sieht weiterhin vor, dass die Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozesse unter Beteiligung von Wissenschaftlern des fem in den Partnerfirmen durchgeführt werden. Dabei sind alle Prozessparameter sowie die betrieblichen Einflussgrößen auf das Beschichtungsergebnis zu überwachen bzw. zu analysieren. Eine Charakterisierung der behandelten Probenwerkstoffe erfolgt am fem mit den umfangreichen wissenschaftlichen Methoden der chemischen, physikalischen und optischen Analytik. Aus den Ergebnissen werden die Maßnahmen zur Vermeidung von Oberflächenfehlern abgeleitet und betrieblich umgesetzt.

### Metallografische Befunde

Da schmelzflüssiges Zink bereits bei sehr kleinen Eisengehalten erstarrt ( $> 0,08\% \text{ Fe}$ ), wachsen auf der Stahloberfläche durch die Diffusion von Eisenatomen aus dem Stahl in die angrenzende Zinkschmelze intermetallische Phasen auf, deren Dicke beständig zunimmt. Auch nach dem Herausziehen aus dem Zinkbad wachsen diese Schichten noch einige Zeit weiter, was als „Durchlegieren“ bezeichnet wird. Sobald außerdem die Umgebungsluft die Temperatur der viskos anhaftenden Zinkschmelze unter ihren Schmelzpunkt von  $419^\circ\text{C}$  absenkt, erstarrt diese von außen nach innen. Da beide Erstarrungsmechanismen unter Materialschwindung erfolgen und die jeweiligen Erstarrungsfronten aufeinander zulaufen, entsteht im Zinküberzug parallel zur Bauteiloberfläche eine Zone mit hoher Hohlraumdichte (Abb.2). Weiterhin fällt die Vielzahl an Rissen im Zinküberzug auf, die sowohl parallel zur

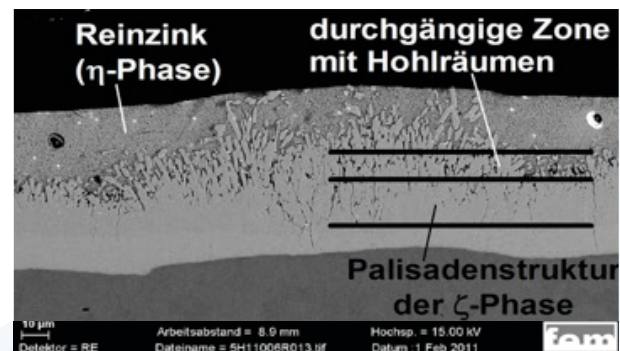


Abb. 2 | Zinküberzug mit Hohlräumen zwischen Diffusionszone und Reinzinkschicht

Oberfläche, als auch senkrecht dazu verlaufen und teilweise bis zum Grundwerkstoff reichen. Diese sind auf den höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten des Zinks ( $26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) gegenüber dem unlegierten Stahl ( $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) zurückzuführen und den daraus resultierenden Zugeigenspannungen im Überzug.

Und schließlich treten in Zinküberzügen Hohlräume in Form von Lunkern auf, die, ähnlich wie beim Metallgießen, durch ungerichtete Erstarrung des Materials entstehen (Abb.3). Alle diese Materialfehler sind geeignet, Gase zu sammeln, punktuell über die Bauteiloberfläche abzugeben und eine Lackfilmstörung hervorzurufen.

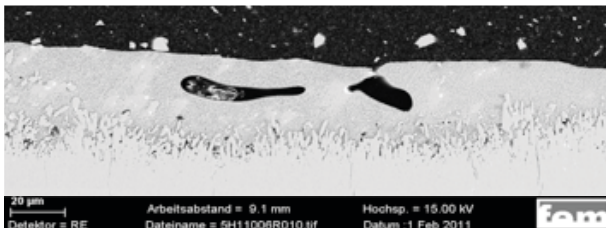


Abb. 3 | Lunker in der Reinzinkschicht des Zinküberzugs

### Tiefenprofile des Zinküberzugs durch Glimmentladungsspektroskopie (GDOS)

Um chemische Elemente zu identifizieren, die Bestandteile der Ausgasungen sein könnten, wurde die GDOS-Analyse herangezogen. Versuchsbleche aus Niedrigsiliziumstahl wurden vorbehandelt und verzinkt, 17 Tage bei Raumluft gelagert und anschließend analysiert. Charakteristisch ist der Wasserstoffkonzentrationsverlauf im Zinküberzug. Er weist im Bereich der Berührungsfläche Zinkschmelze/Stahl einen Peak auf (Abb.4). Aus Voruntersuchungen ist bekannt, dass bereits in den unbehandelten Versuchsblechen eine Wasserstoffanreicherung zur Oberfläche hin vorliegt. Da sich das Wasserstoffkonzentrationsprofil vor Verzinkung mit der Rückseite des Wasserstoffprofils nach Verzinkung deckt, kann angenommen werden, dass der beobachtete Wasserstoffpeak aus Diffusionsprozessen von Wasserstoffverbindungen aus der Stahloberfläche in den Zinküberzug hinein resultiert. Über einen weiten Überzugsdickenbereich ist die Wasserstoffkonzentration konstant, um dann zur Zinkoberfläche hin wieder deutlich anzusteigen.

Interessant ist auch der Konzentrationsverlauf des Kohlenstoffs: Der Kohlenstoffgehalt des Stahls liegt bei 0,032 %, wie die konstant verlaufende Linie oberhalb von 104 µm zeigt. In der Grenzschicht zum Zink hin fällt die Konzentration dann unter die Nachweisgrenze. Es ist zu vermuten, dass der erneute Anstieg zur Zinkoberfläche hin auf eine Kohlendioxidaufnahme des Zinks aus der Umgebungsluft zurückzuführen ist.

Dazu passt auch die hohe Sauerstoffkonzentration, die auf Oxidationsprodukte des Zinks, wie Carbonate und Hydroxide schließen lässt. In der Grenzschicht zum Stahl war dagegen kein Sauerstoff nachweisbar. Hier fand offensichtlich eine rückstandsfreie Auflösung der ursprünglich auf den Reaktionswerkstoffen befindlichen Metalloxide durch das Flussmittel Ammoniumchlorid statt. Dieses sublimiert bei Normaldruck bei 338 °C; sein Dampf zersetzt sich zum Teil in Ammoniak und Chlorwasserstoff und reagiert mit den Metalloxiden unter Bildung von Metallchlorid.

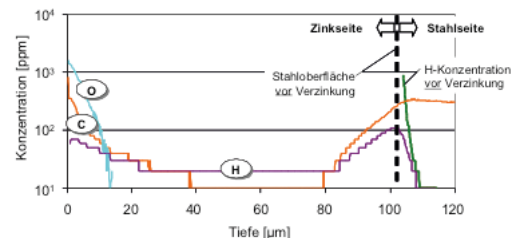


Abb. 4 | GDOS-Tiefenprofile Gase bildender Elemente in einem Zinküberzug

Nach Auskochen verzinkter Stahlbleche in vollentsalztem Wasser und nachfolgender ionenchromatographischer Analyse des Eluats, konnten noch  $1,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  Chlorid auf der Zinkoberfläche nachgewiesen werden. Um Restmengen an Ammoniumionen zu bestimmen, wurde dasselbe Eluat alkalisiert, der entstandene Ammoniak in eine Säurevorlage abdestilliert und fotometrisch bestimmt (Analyse nach Kjeldahl). Erwartungsgemäß zersetzte sich das Ammoniumchlorid bei der Verzinkungstemperatur von 450 °C nahezu vollständig, so dass nur noch Spuren von  $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  Ammonium gemessen werden konnten. Demgegenüber reagierte das Chlorid mit der Zinkoberfläche unter Bildung von Zinkchlorid. Bei der Bildung von Pusteln in Duplexbeschichtungen spielt dieses Chlorid aus dem Flussmittel eine zentrale Rolle. Es ist auch nach dem Schmelztauchverzinken noch auf den Bauteiloberflächen nachzuweisen, und als Initiator einer lokalen und inneren Oxidation der Zinküberzüge anzusehen. Durch  $\text{CO}_2$ -Aufnahme aus der Luft entstehen dabei basische Zinkcarbonate, die in einer Folgereaktion, unter den typischen Einbrennbedingungen der Pulverlacke, thermisch zersetzt werden und die Pusteln bildenden Gase ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) abgeben können.

### Danksagung

Das fem dankt dem Ministerium für Finanzen und Wirtschaft (MFW) des Landes Baden-Württemberg für die Projektförderung.

Projekt: 2-4332.62-FEM/25

#### Partner

Bader Pulverbeschichtung GmbH, Fachsenfeld | Erlau AG, Aalen | Karger Verzinkerei Ostalb GmbH, Hüttlingen

#### Ansprechpartner

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd  
Dr. Jost Friedrich, friedrich@fem-online.de