## Schadensfälle aus der Praxis

# Neue Verzinkungsqualitäten als Herausforderung für Pulverbeschichter

Bei Duplexsystemen kommt es in Einzelfällen zu Haftungsproblemen der Beschichtung, die nicht unbedingt auf eine fehlerhafte Vorbehandlung, Lackaushärtung oder auf die Schichtdicken zurückzuführen sind. Der folgende Beitrag stellt Ursachen und Lösungsansätze vor.

Seit der Forderung nach einem wirksamen Korrosionsschutz für Stahlteile ist es bekannt und in der Technik durchgehend etabliert, bei höherer Korrosionsbeanspruchung im Außenbereich und insbesondere unter maritimen Einsatzbedingungen, Bauteile auf Basis verzinkter Stahlkonstruktionen einzusetzen und diese zusätzlich mit mannigfaltigen organischen Beschichtungssystemen, wie Nass- und Pulverlacken langfristig gegen verstärkten korrosiven Angriff zu schützen. Entsprechende Duplex-Systeme (Zink plus organische Beschichtung) sind in einschlägigen Fachnormen, jeweils in Abhängigkeit vom geplanten Einsatzfall, in qualitativer und quantitativer Hinsicht beschrieben. In diesem Zusammenhang sei nur exemplarisch auf die zugehörigen Detail-Ausführungen in DIN EN ISO 12944 "Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme" und DIN 55633 "Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Pulver-Beschichtungssysteme", hier insbesondere Tabelle A.2 und die dazu gegebenen Textausführungen, im Hinblick auf die Anforderungen gemäß Korrosivitätskategorien C 4, C5 I und C5 M hingewiesen. In Bezug auf eine nachfolgende Pulverlack-Beschichtung der verzinkten Oberflächen haben sich hierzu übliche Vorbehandlungsverfahren bewährt, bei denen mindestens eine Entfettung und in Erweiterung eine Beize sowie Passivierungsschritte beziehungsweise Konversionsbehandlungen (zum Beispiel Chromatierung, Zinkphosphatierung, auf Zn-Matrix adaptierte chromfreie Verfahren) als haftvermittelnde Schritte sowie zur



Bild 1: Typisches Schadensbild nach Gitterschnittprüfung an beschichteten Isoliersteg-Profilen eines namhaften Profil-Herstellers



Bild 2: Oberflächenqualitäten im Vergleich: Gelb-chromatierte Substrate und neue Verzinkungsqualität.

Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit des Substratwerkstoffes vorgesehen sind und entsprechend eingesetzt werden. Bei regelkonformer Anwendung resultiert ein Beschichtungsergebnis, das einen Korrosionsschutz entsprechend der oben genannten normativen Anforderungen garantieren sollte.

# Reduzierung der Schichtdicke bei Isolierprofilen

In der Gutachterpraxis des Autors dieser Veröffentlichung wurden in der letzten Zeit allerdings Schadensfälle aus dem betrieblichen Beschichtungsalltag zur Untersuchung vorgelegt, die diese Grundannahme eines garantiert wirksamen Schutzes von möglichen Duplex-Systemen in Einzelfällen kritisch auf den Prüfstand stellen.

So wird neuerdings in der Verzinkungspraxis bei speziell in gekanteter Form hergestellten Isolierprofilen durch einzelne Verzinkungsbetriebe versucht, die Schichtgewichte beispielsweise einer Sendzimir-Verzinkung (bei bandverzinkten Coil-Stahlblechen) drastisch abzusenken und diese Schichtdickenreduzierung durch Veränderungen in der Zinklegierung korrosionsschutztechnisch zu puffern. Gemäß den Angaben der Verzinker wird der Legierung hierbei ein bestimmter Prozentsatz Magnesium (circa 3 Ma.%) zugesetzt. Dieses im Verhältnis zum Zink unedlere Metall soll dabei die Funktion einer elektrochemischen Opferelektrode übernehmen, würde also bei Korrosionsangriff theoretisch bevorzugt unter Bildung einer MgO-(OH)<sub>2</sub>-Schicht abgebaut werden.

Um die veränderten Korrosionseigenschaften des hinsichtlich Schichtdicke verringerten Zinküberzuges weiter abzufedern, wird die Verzinkung zusätzlich mit einer chemischen Passivierung in Form von speziellen Schutzpolymeren, wie beispielsweise Polyacrylat-Systemen oder Polyester-Verbindungen, herstellerseitig als Oberflächenfinish versehen.

### Nachfolgende Probleme bei der Pulverbeschichtung

Und hier liegt das Pulverbeschichtungs-Problem. Im folgenden Beispiel





# SCHEUCH SETZT MASSSTÄBE

#### MIT NEUEM PULVERFILTER

# HOHE LEISTUNGSFÄHIGKEIT DURCH

- optimierte Rohgasanströmung und integrierter Staubvorabscheidung
- speziell für Filterpatronen neu entwickelte Scheuch Impulsabreinigung
- gleichmäßige An- und Durchströmung der Filterpatronen

#### SERIENMÄSSIGE ATEX-KONFORMITÄT DURCH

- Verwendung von ATEX-konformen Bauteilen/Ventilatoren im gesamten Filterprogramm
- 100% metallisch leitende Filterpatronen
- einen 100% durchgängig geerdeten Filter

#### EINFACHE MONTAGE

- hoher Vormontagegrad
- Plug-and-Play-Ausführung für rasche Inbetriebnahme

#### KOMPAKTE BAUWEISE

- flexible Aufstellungsmöglichkeiten durch runde Bauweise
- optimal geeignet für die Aufstellung bei eingeschränkten Platzverhältnissen

#### HOHE KOSTENEFFIZIENZ DURCH

- niedrigeren Differenzdruck
- geringste Reingasstaubgehalte (<1mg/Nm³)</li>
- hohen Rückgewinnungsgrad (>97%) bei vorgeschaltetem Scheuch-Zyklon
- dadurch niedrigste Betriebskosten im Vergleich zu herkömmlichen Patronenfiltern am Markt



Scheuch GmbH Weierfing 68 4971 Aurolzmünste

Austria Phone +43 / 7752 / 905 – 0 Fax +43 / 7752 / 905 – 650

JOT 11.2015 39

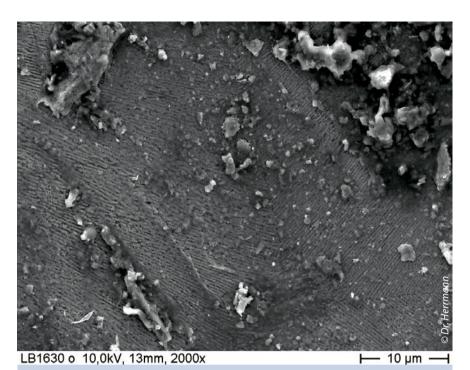


Bild 3: REM-Aufnahme der Zinkoberfläche mit auffälliger Strukturbildung

soll aus der Gutachterpraxis ein derartiger Beschichtungsschaden kurz vorgestellt werden. Diese Ausführungen dienen als Anregung für die Beschichtungsbranche, bei vergleichbaren Problemen unklarer Herkunft besser zu analysieren sowie fachlich zu prüfen und mögliche Ansätze zum Ursachenverständnis und eventuellen Lösungen zu initiieren.

Im untersuchten Fall wurde eine bandverzinkte Stahlqualität nach herstellerseitig entsprechendem Umformprozess und Versiegelung mit einem speziellen Schutzpolymer, durch den Lackierbetrieb einer seit Jahren positiv bewährten chemischen Vorbehandlung, bestehend aus einer Sprit-

zentfettung plus Eisenphosphatierung und einer abschließenden Passivierung (chromfrei), ausgesetzt und nachfolgend mit einem witterungsbeständigen Polyester-Pulverlack beschichtet. Bei einer Kontrolluntersuchung stellte

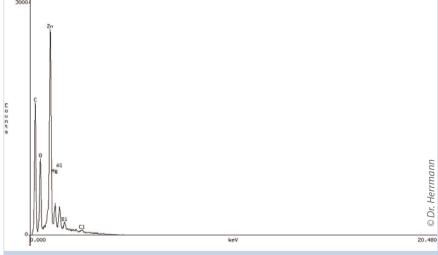


Bild 4: EDX-Elementscreening mit den hauptsächlich vertretenen Elementen Zink, Aluminium, Kohlenstoff und Sauerstoff

sich heraus, dass die Beschichtung im Haftverbund zum Bandverzinkungsüberzug (Gitterschnittprüfung) komplett versagt (Bild 1). Für eine derartige Störung kommen prinzipiell mehrere Ursachen infrage, wobei neben grundsätzlichem Haftungsversagen zwischen Zink und Pulverlack infolge ungenügender Oberflächenvorbehandlung, auch die Lackaushärtung und die realisierten Schichtdicken des Zinküberzuges eine wesentliche Rolle spielen können.

Da erste Untersuchungen im Gutachterlabor mit Fokus der Pulverlackbeschichtung keine Negativbefunde zur Lackaushärtung (DSC und Ketontest) ergaben, wurde das Hauptaugenmerk in den weiteren Untersuchungen zur Ursachenklärung der Lackfilm-Haftungsprobleme auf den Zinklegierungsüberzug gerichtet. Hierbei muss erwähnt werden, dass der Lackierbetrieb schon seit mehreren Jahren mit derart verzinkten Isolierprofilen erfolgreich arbeitete, die jedoch hinsichtlich der Konversionschemie-Einfärbung bisher deutlich visuell wahrnehmbar mit einer Gelbchromatierung seitens des Profilherstellers ausgerüstet waren (Bild 2). Die Probleme traten offenbar erst nach einer durch den Profilhersteller angekündigten Schichtreduzierung des Zinküberzuges um circa 50 Prozent von etwa 20 µm zu 6 bis 8 μm auf. Die herstellerseitige Zinkreduzierung wurde mit einer für die Korrosionsbeständigkeit vermeintlich besseren Zinkmodifizierung begründet. Durch den zulegierten hohen Gehalt von bis zu 3 Masseprozent Magnesium soll ein verbesserter Kathodenschutz-Effekt (verstärkte Opferanodenwirkung) im Zinküberzug zum Tragen kommen.

### Untersuchungen zum Haftungsversagen

Oberflächenuntersuchungen von visuell metallisch blanken Rohprofilen (keine Gelbfärbung infolge früher angewendeter Gelbchromatierungen) zeigten unter dem Elektronenmikroskop signifikante Auffälligkeiten in Form oberflächlich identifizierbarer Strukturen, die auf organische Polymere schließen lassen (Bild 3).

Im mitgeführten EDX-Elementscreening ergeben sich Hinweise auf Kohlenstoff- und Sauerstoff-Verbindungen, also Polymere oder Fette. Magnesium als Legierungsbestandteil konnte allerdings nicht eindeutig einem speziellen Mg-Signal zugeordnet werden (Bild 4). Bei einem Benetzungsversuch mit verdünnter Salzsäure zeigte sich weiterhin, dass die bandverzinkte Substratoberfläche gegenüber einer reinen Zinkschicht nur geringfügig partiell angreifbar ist, was den Verdacht einer herstellerseitig aufgebrachten Polymer-Passivierung weiter unterstützt.

Zum exakten Nachweis wurde die Oberfläche nach Entfettung sauer extrahiert und an den abgelösten Kompartimenten eine thermolytische Untersuchung auf C-Anteile ausgeführt (Verbrennung und IR-spektroskopische Registrierung des gebildeten CO<sub>2</sub>).

Im Ergebnis einer Erstextraktion wurde ein Gehalt von circa 300 mg C/m<sup>2</sup> nachgewiesen, die Ergebnisse von Folgeextraktionen ergaben nach mathematischer Extrapolation der Extraktionskurve einen ungefähren Gesamt-Gehalt von 500 bis 600 mg C/m<sup>2</sup>. Demnach ist experimentell nachgewiesen, dass eine Polymerpassivierung entsprechend der oben bereits kurz skizzierten Spezifikation (Polyacrylat oder Polyester) vorliegt. Auf eine weiterreichende Spezifizierung durch beispielsweise IR-Spektroskopie wurde verzichtet. Darüber war bei den Untersuchungen auch im besonde-



ren Maße von Interesse, die Elementzusammensetzung des Zinküberzuges im Hinblick auf die gegenüber "Normbedingungen" feststellbaren möglichen Abweichungen im Mg-Gehalt zu ermitteln. Dazu wurde der Zinküberzug sauer abgelöst und eine Elementbestimmung mittels Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES nach ISO 11885) ausgeführt (Tabelle 1).

## Auswertung der Untersuchungsergebnisse

Demnach muss im Zwischenergebnis geschlossen werden, dass der Lieferant der verzinkten Bauteile (Isolierprofile)



VARIO COLOR Kabine mit SMART ENERGY Rückgewinnung

# **PBS - Produkte**

- VARIO COLOR Kunststoffkabinen
- VARIO PLUS Handkabinen
- VARIO FLUID Pulverzentrum
- SMART ENERGY Rückgewinnung bis zu 40% Energieeinsparung bis zu 3% Pulvereinsparung
- Großraumkabinen
- Individuelle Sonderkabinen
- Ultraschallsiebe (ATEX)
- Frischpulverzudosierungen



PBS GmbH Daimlerstraße 2 71299 Wimsheim

Fon: 07044-9412-0 info@pbs-online.de www.pbs-online.de

JOT 11.2015 41

Element	Analysenergebnis Extrakt in mg/l	% - Gehalt in Legierung (Normbedingungen)
Zink	400	
Aluminium	0,78	0,2
Magnesium	<0,05	<0,01

Tabelle 1: Ergebnisse der ICP-Analytik



Bild 5: Gitterschnittprüfungen im Labortest (Tauchvorbehandlung): geschliffen, saurer Reiniger, Ammoniak (von links nach rechts)



Bild 6: Stempelabrissprüfung (ammoniakalische Vorbehandlung im Tauchverfahren)

eine veränderte Qualität der Verzinkung geliefert hat, die sich durch deutlich reduzierte Zinküberzug-Schichtdicken und eine hohe Polymer-Auflage auszeichnet und als Schutzpolymer durch eine bisher etablierte betriebsinterne Oberflächenvorbehandlung im Spritzverfahren (Entfettung bei pH 4,0 bis 5,2 und 50°C) nicht entfernt werden kann.

Es bleibt in der Folge notwendig zu untersuchen, ob die nachgewiesene Polymerpassivierung haftungsrelevant und unter bestimmten Reinigungsbedingungen entfernbar ist. Aus diesem Grund wurden Reinigungsversuche mit diversen Industriereinigern und/oder einer mechanischen Substratoberflächen-Bearbeitung ausgeführt. Nachfolgend kam die beim Beschichter etablierte Phosphatierung plus Chromfrei-Passivierung zur Anwendung, bevor die Pulverbeschichtung zum Einsatz gelangte. Die Ergebnisse der dann geprüften Haftungskennwerte auf Basis Gitterschnitt (ISO 2409) und Stempelabriss (ISO 4624) werden in Tabelle 2 stark zusammengefasst vorgestellt.

Die Ergebnisse werden in Bild 5 exemplarisch vorgestellt. Hierbei wird deutlich, dass die vom Verzinker eingesetzte Passivierung (Schutzpolymer) prinzipiell entfernbar ist (Tabelle 2), wobei offenbar nur die schwach sauren Entfettungen mit Phosphatierung (pH 4,0 ... 5,2) im Spritzverfahren ein signifikantes Haftungsversagen begründen. Es muss allerdings angemerkt werden, dass einzelne, im Labor zunächst nur orientierend ausgeführte Analogbehandlungen mit nasschemischem Tauchen (Bild 5 und 6) bei der Praxisanwendung im Spritzverfahren überwiegend zu keiner durchgreifenden Verbesserung der Lackhaftung

Vorbehandlung 1	Vorbehandlung 2	Gitterschnittprüfung	Stempelabriss [MPa]
mechanisches Beschleifen	Phosphatierung 10 min 50°C	Gt 0	6,8
saurer Reiniger (Phosphorsäure)			9,4
Beschleifen + saurer Reiniger			5,3
Ammoniak (15%)			6,6
ammoniakalische Tensidlösung			8,2
Beschleifen + ammoniakalische Tensidlösung			4,9
Salzsäure, verdünnt			4,6

Tabelle: 2 Ergebnisse nachgestellter Labor-Vorbehandlung

geführt haben (Gitterschnittprüfung hier überwiegend Gt 5 mit Haftungen im Stempelabrissversuch von 1-2 MPa).

#### **Fazit**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es problematisch werden kann, wenn Verzinker beziehungsweise Isolierprofil-Hersteller ihre Fertigungsrezepturen (hinsichtlich Zinküberzug-Legierung und Schutzpolymer-Einsatz) verändern, ohne den nachfolgenden Pulverbeschichter beziehungsweise Metallbau-Kunden auf damit möglicherweise verbundene Haftungsrisiken

hinzuweisen. Unter dieser Prämisse sind durch den Isolierprofil-Hersteller entsprechende labortechnische Freigabeprüfungen unbedingt erforderlich. Weiterhin sollte der Material- beziehungsweise Profillieferant verpflichtet werden, in seinen Produktdatenblättern geeignete Verarbeitungshinweise speziell bezogen auf eine häufig angewendete Pulverlackierung zu geben, die es bei der veränderten Oberflächenqualität des Profilsubstratwerkstoffes (geringere Zinkauflage mit höherem Schutzpolymer-Anteil) gestattet, eine optimale Lackhaftung in Verbindung mit hohen Korrosionsschutz-Kennwerten zu gewährleisten. Der Verfasser dieses Artikels ist in jedem Fall gern bereit, bei derartigen Problemstellungen im Vorfeld einer Produktionsumstellung entsprechende Grundlagenuntersuchungen auszuführen und geeignete Vorbehandlungsmaßnahmen anwenderspezifisch für die Pulverbeschichter zu erstellen.

#### Dr. Thomas Herrmann ö.b.u.v. Gutachter für Pulverbeschichtung und Korrosionsschutz, Dipl. Chem. Jens Mizera

Dr. Herrmann GmbH & Co.KG — Gutachterlabor Dresden, Dresden, Tel. 0351 4961103, office@pulverlack-gutachter.de, www.pulverlack-gutachter.de





www.slf.eu · info@slf.eu

# Lackier- und Strahltechnik für Großkomponenten

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

Unsere Freistrahlräume mit neuartiger Strahlmittel-Rückgewinnung sichern Ihnen eine wirtschaftliche Vorbehandlung.

Großteile können mittels unserer Weitwurfdüsentechnik mit automatischer Personenerkennung problemlos in offenen Hallen lackiert werden.

Mit unseren Hubbühnen erreichen Sie problemlos jede Stelle und mit unseren Fördersystemen bewegen Sie selbst tonnenschwere Lasten prozessgerecht durch Ihren Betrieb.

#### **Produktprogramm:**

- Vorbehandlungsanlagen
- Strahlanlagen
- Lackieranlagen
- Schwerlast-Fördertechnik
- Hubarbeitsbühnen

#### Fragen Sie die Spezialisten!





#### SLF Oberflächentechnik GmbH

Grevener Landstr. 22-24 · D-48268 Greven-Reckenfeld Tel.: +49(0)2575 97193-0 · Fax: +49(0)2575 97193-19 info@slf.eu · www.slf.eu

59-11/12-46