GSB Nachrichten

die klassischen Chromatierverfahren oder den Cr-freien Vorbehandlungsalternativen in der Lage sind, das Auftreten von Filiformkorrosion zu vermeiden.

Hierzu wird die Durchführung einer Filiformkorrosionsprüfung gemäß DIN EN 3665 empfohlen. Nach 1000 Stunden darf die zu beobachtende mittlere Fadenlänge 2mm nicht überschreiten und der Filiformkorrosionsfaktor F, als Produkt von mittlerer Fadenlänge und Häufigkeit, muss kleiner 0,4 sein.

Da der Prüfzeitraum von ca. 6 Wochen das Abprüfen jeder Fertigungscharge nicht ermöglicht, werden GSB Mitglieder, deren Produktion nach unangemeldeten Prüfungen diese Anforderungen erfüllen mit dem Prädikat "Sea Proof" oder mit einem Filiformkorrosionsfaktor F kleiner 0,15 mit dem Prädikat "Sea Proof Plus" ausgezeichnet. Selbstverständlich sind

darüber hinaus für die Auswahl der geeigneten Beschichtung von Bauteilen aus Aluminium die atmosphärischen Einflüsse zu berücksichtigen, um dauerhaften Korrosionsschutz und dekoratives Aussehen zu erhalten.

* Quelle: G.M. Scamans et. al. Alcan International Ltd. Banbury ASST 2000 Manchester

Literaturangaben:

1. Internetseite Alumatter: http://aluminium.matter.org.uk/content/html/eng.default.asp?catid=180&pageid=2144416691

2. [Van Loo et. al. "Filiform Corrosion", Corrosion NACE – Vo I. 9 (1953) 277-283]
3. [M. Fishkis, J.C. Lin: Wear 206 (1997), 168].

4. [J. H. Nordlien, J. Defrancq, W. Züst, M. Benmalek, R. Stuckart: Materials and Corrosion Band 51 Ausgabe 7, Seiten 473 – 480; (Online Veröffentlichung: 12 Jul 2000)].

5. [Geoff M. Scamans, Andreas Afseth, ASST 1997, 2000, 2003]

Autor: Axel Blecher / GSB International – Vorsitzender der Technische Kommission, Schwäbisch Gmünd

In Memorian



Jo Verstappen, technischer Leiter der Firma Weert Groep / NL, ist am 15. April 2009 im Alter von 67 Jahren plötzlich verstorben. Jo Verstappen war Vorsitzender des Bereichs Stahl und Mitglied des GSB-Vorstandes seit 1999. Seit 2007 war er stellvertretender Vorsitzender der GSB. Darüber hinaus war er für weitere nationale und internationale Verbände tätig, z.B. der European General Galvanizers Association (EGGA).

Mit Herrn Verstappen verlieren wir einen engagierten Mitarbeiter für die GSB und einen guten Freund.

Wir werden ihm ein ehrendes Andenken bewahren.

Mitgliederversammlung der GSB in Berlin:

Vorstellung neuer Beschichterklassen

Etwa 120 Teilnehmer aus ganz Europa nahmen an der diesjährigen Mitgliederversammlung der GSB International teil, die am 11. und 12. Mai 2009 in Berlin stattfand. Neben einer vielbeachteten Reihe an fachlichen Vorträgen stand die Vorstellung neuer Beschichterklassen und die Empfehlung neuer Bewitterungsklassen im Vordergrund.

Die GSB hat nun in den Qualitätsrichtlinien für die Aluminium-Beschichtung GSB AL 631 die Einteilung in die Bewitterungsklassen "Country Side", "Industrial", "Sea Proof" und "Sea Proof Plus" eingeführt. Diese Empfehlung soll gerade auch den Metallbauern und Architekten je nach Standort des Objektes die Auswahl des geeigneten Vorbehandlungsverfahrens und des Beschichtungspulvers nach dem derzeitigen Stand der Technik erleichtern.

Dazu wurde für die Beschichter die Neueinteilung in die Qualitätsstufen "Approved Coater", "Master Coater" und "Premium Coater" sowie die damit einhergehende Neugestaltung der Gütesiegel eingeführt. Die Änderungen der Qualitätsrichtlinien wurden mit großer Mehrheit von den Mitgliedern angenommen. Sie sind Anfang Juli 2009 verbindlich in Kraft getreten.

Nähere Informationen erhalten Sie in der Geschäftsstelle.





npressum

Der Infobrief der GSB International erscheint dreimal jährlich in deutscher und in englischer Sprache

GSB INTERNATIONAL e.V.

Qualitätsgemeinschaft für die Stückbeschichtung von Bauteilen

Geschäftsführung: Thilo Brückner

Franziskanergasse 6 D - 73525 Schwäbisch Gmünd Telefon +49 (0)71717/6 8055 Telefax +49 (0)7171/5300 info@gsb-international.de www.gsb-international.de

Bildnachweis: Bildarchiv GSB International

Gestaltung: buero-sieber.de





Beschichtete Materialien aus Aluminium oder Stahl müssen den Umwelteinflüssen standhalten. Die GSB-Gütesiegel schaffen international Produkt-Sicherheit.

Infobrief Nr. 7 / GSB INTERNATIONAL e.V.

September 2009

Editorial

Qualität der Beschichtung – Lösungen für jeden Standort



Die GSB International – Qualitätsgemeinschaft für die Stückbeschichtung von Bauteilen – setzt sich seit ihrer Gründung im Jahr 1977 kontinuierlich und beharrlich dafür ein, die Qualität der

Beschichtung von Aluminium und Stahl zu verbessern und auf den neuesten Stand der Technik, in enger Zusammenarbeit mit namhaften Forschungsinstituten, auszurichten. Sie hat es sich zum Ziel gesetzt, Bauherren, Architekten und Metallbauern praktikable Lösungen anzubieten, die für den jeweiligen Standort des Objektes optimal sind.

Bestes Beispiel hierfür sind die jüngsten Änderungen der Qualitätsrichtlinien mit neuen Bewitterungsklassen (siehe S. 4 dieses Infobriefs). Gerade im Küstenbereich bestehen auf Grund der verschärften klimatischen Bedingungen besonders hohe Anforderungen an die Beschichtung und die Vorbehandlung zur Vermeidung von Filiformkorrosion. Hier hat sich insbesondere die Voranodisation bewährt, die wir Ihnen mit diesem Infobrief vorstellen.

Die GSB International ist Ihr verlässlicher Partner im Bereich der Beschichtung von Bauteilen. Unsere Gütesiegel geben Ihnen Sicherheit.

Harald Knufinke, Ehrenvorsitzender

Harald Munh

Aktuelle Erkenntnisse zur Vermeidung von Filiformkorrosion

Die ersten Güte- und Prüfbestimmungen der GSB aus dem Jahre 1977 umfassten gerade einmal 9 Seiten. Die in der Mitgliederversammlung im Mai 2009 verabschiedete Fassung besteht aus 60 Seiten. Diese Versechsfachung des Umfanges trägt der steten Anpassung der Qualitätsrichtlinien an den aktuellen Stand der Technik durch die technische Kommission der GSB International Rechnung.

Die Qualität des Produktes "Beschichteter Werkstoff" wird im Wesentlichen von den drei Kriterien Vorbehandlung, Beschichtungsstoff und der sorgfältigen Ausführung der Beschichtung durch den Beschichtungsbetrieb bestimmt.

Darüber hinaus ist die Oberflächenbehandlung von Aluminium nicht als singulärer Prozessschritt zu sehen. Es sollte stets der Einfluss der gesamten Prozesskette Berücksichtigung finden. Dies wird oft durch die unterschiedlichen Betrachtungsweisen von Metallurgie und Oberflächenchemie erschwert. Die Metallurgie konzentriert sich auf das Herstellungsverfahren, Formgebung und mechanische Eigenschaften. Das Hauptaugenmerk der Oberflächenchemie ist auf spezifische Oberflächeneigenschaften wie Aussehen und Korrosionsschutz fixiert.

Trotzdem sollte nach Möglichkeit die gesamte Herstellungskette von Gießen, Halbzeugherstellung, nachfolgender Bearbeitung bis zur Oberflächenbehandlung in einer Art ganzheitlichen Betrachtung berücksichtigt werden.

Die GSB International versucht Schritt für Schritt diese Notwendigkeit zu beachten. Lassen Sie mich diese Entwicklung am Beispiel der Filiformkorrosion (FFK) und ihrer Vermeidung darstellen.

Was ist Filiformkorrosion?

Filiformkorrosion tritt in der Grenzfläche Metall-Beschichtung auf und nimmt einen fadenförmigen Verlauf. Normalerweise wird sie durch eine Fehlstelle verursacht (wie z. B. mechanische Verletzung, Kantenflucht oder Schichtstörung der organischen Beschichtung oder der Deckschicht). Als Auslöser gelten meist Chloride. Luftfeuchtigkeit zwischen 60 und 85% rel. Feuchte und Sauerstoff fördern die Wanderung einer lokalen Anode zwischen Beschichtung oder Vorbehandlung und Metallsubstrat. Eine eindrucksvolle Darstellung des "Fadenwachstums" ist auf der nachfolgend zitierten Internetseite von Alumatter (1) zu sehen.

Reine Filiformkorrosion resultiert in einem äußerlichen Angriff der Oberfläche, die zu Unterwanderung, Abhebung und Abplatzung der Deckschicht führt. Erst in Kombination mit anderen Korrosionsarten lässt sich ein Tiefenangriff beobachten.

Seit wann gibt es Filiformkorrosion?

Viele glauben, dass Filiformkorrosion eine Korrosionserscheinung bei beschichtetem Aluminium ist, die erst 1985 an einem Gebäude in den Niederlanden aufgetreten ist und seitdem zahlreiche Forschungsinstitute beschäftigt. Aber bereits 1953 wird von



Abb. 1: FFK ausgehend von der Biegekante von bandbeschichtetem Aluminium von 1964

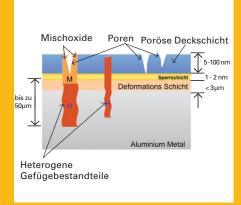


Abb. 3: Schematische Darstellung der natürlichen Oxidschicht.

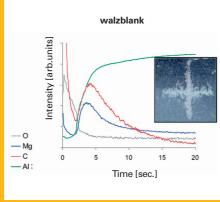


Abb. 4: GDEOS – Analyse und Oberflächenbild von Blechabschnitt walzblank, klarlackiert und bei 80% rel. Feuchte und 40°C geprüft. *

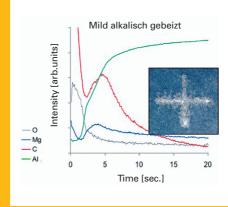


Abb. 5: GDEOS – Analyse und Oberflächenbild von Blechabschnitt mildalkalisch entfettet, klarlackiert und bei 80% rel. Feuchte und 40°C geprüft. *

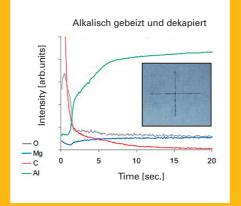


Abb. 6: GDEOS – Analyse und Oberflächenbild von Blechabschnitt gebeizt + dekapiert, klarlackiert und bei 80% rel. Feuchte und 40°C geprüft. *

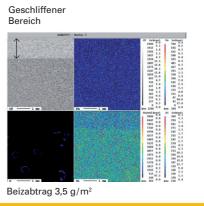


Abb. 7: Elementverteilungsbild Sauerstoff, Eisen und Silizium an Profilabschnitt nach Beizabtrag 3,5 g/m².



Abb. 8: Elementverteilungsbild Sauerstoff, Eisen und Silizium an Profilabschnitt nach Beizabtrag 1,05 q/m².

Van Loo e.a. (2) im Buch "Corrosion" der NACE die Filiformkorrosion beschrieben, die ebenso bei beschichtetem Zink, Eisen, Stahl und Magnesium auftreten kann. Abb. 1 zeigt eine Aufnahme von FFK aus dem Jahr 1964 bei bandbeschichtetem rollgeformtem Aluminium. Ursache sind die Risse in der Beschichtung auf den Biegekanten.

Was ist die eigentliche Ursache für Filiformkorrosion?

Jede Verformung von Al-Werkstoffen bei erhöhter Temperatur (u.a. Warmwalzen bzw. Strangpressen) verändert die Oberflächeneigenschaften durch Bildung "gestörter, oberflächennaher, mikrokristalliner Schichten". Diese mikrokristallinen Deformationsschichten wurden erstmals 1996 in einer Doktorarbeit von H. Leth-Olsen an der NTNU Trondheim als Ursache für Filiformkorrosion von lakkierten Aluminiumbändern beschrieben.

Fishkis und Lin (3) haben die in Abb. 2 gezeigte schematische Darstellung dieser empfindlichen Oberflächenregionen veröffentlicht.

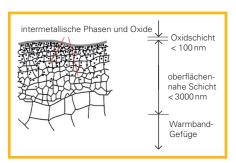


Abb. 2: Schematische Darstellung der Deformationsschicht nach Fishkis und Lin

Das Entstehen mikrokristalliner Deformationsschichten ist nicht alleine eine Frage der Reinheit einer Legierung wie verschiedentlich in der Literatur behauptet wird. Ende der 80er des 20. Jahrhunderts wurde an der Eloxalfassade eines Gebäudes Filiformkorrosion bei Al99.7Mg beobachtet. Es handelte sich um hochglanzgewalztes, anodisch-oxidiertes Blech, das zur Erhaltung des Glanzes nur unzureichend

entfettet und gebeizt wurde. Der Fe – Gehalt betrug 0,08% und es konnten weder Kupfer oder Mangan in der Legierung nachgewiesen werden. Also ist eher die Oberflächenvorbehandlung entscheidend als die Legierungszusammensetzung.

Die Anfälligkeit chromatierter und lackierter Strangpressprofile aus den Legierungen AA 6060/6063 für Filiformkorrosion ist von Nordlien e.a. (4) untersucht worden. Es wird gezeigt, dass bei einem genügenden Metallabtrag vor dem Chromatieren diese Legierungen eine hohe Beständigkeit gegenüber Filiformkorrosion aufweisen. In den Fällen, bei welchen während der Korrosionsprüfungen ein ausgedehnter Angriff durch Filiformkorrosion auftritt, wird nachgewiesen, dass dies an empfindlichen Oberflächenregionen geschieht, die während der thermo-mechanischen Verarbeitung der Legierungen entstanden sind und in der chemischen Vorbehandlung nicht entfernt wurden.

Wie kann Filiformkorrosion vermieden werden?

Auch wenn sie bekannt sind, erscheint es sinnvoll die Aufgaben der Vorbehandlung nochmals zu wiederholen. Die natürliche Oxidhaut des Aluminiums, schematisch dargestellt in Abb. 3, ist als Beschichtungsuntergrund nicht geeignet, da sie häufig durch haftungsmindernde Fremdsubstanzen verunreinigt ist.

Die Hauptaufgabe der Vorbehandlung besteht somit darin, einen definierten Oberflächenzustand bereitzustellen, das aktive Metall zu passivieren, zur Haftungsvermittlung beizutragen und die Korrosionsinhibierung zu verbessern.

Die natürliche Oxidschicht wird durch Beizen entfernt und durch eine chemische (Chromatierung bzw. Cr-freie-Passivierung) oder elektrochemische Oxidschicht (Voranodisation) ersetzt, die als Barriere für die durch jede organische Schicht hindurchdiffundierende Feuchtigkeit wirkt. Jede Beschichtung ist nur so gut wie die Vorbereitung des Untergrundes. Kompromisse und Fehler, die bei der Vor-

behandlung eingegangen werden, sind auch durch ein hochwertiges Beschichtungssystem nicht mehr auszugleichen. Unbeseitigte Deformationsschichten, die inselförmig zwischen Oxidschicht und Metallmatrix angeordnet sind, sind elektrochemisch aktiv und daher Ursache für die Filiformkorrosionsanfälligkeit einer Oberfläche. Erst eine Beseitigung der Deformationsschicht durch die Kombination von Entfettung, alkalischer Beize und saurer Nachbehandlung (Dekapierung) oder von Entfettung und saurer Beize mit fluoridhaltiger Schwefelsäure wie von Scamans und Afseth (5) beschrieben, ermöglicht den ungestörten Aufbau einer chemischen Barriere durch Chromatierung, Cr-freie Vorbehandlungsalternativen oder Voranodisation. Als Bestätigung zeigen die Abbildungen 4, 5 und 6 von den gleichen Autoren mit GDOES-Analyse (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) erhaltene Tiefenprofile von Blechoberflächen der Legierung Al Mg 4,5 Mn nach unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen und deren Aussehen nach Klarlackierung und Prüfung in einer Klimakammer mit 80% rel. Feuchte bei 40°C. Die Tiefenprofilanalyse zeigt die Konzentration der Elemente Sauerstoff (O), Magnesium (Mg), Kohlenstoff (C) und Aluminium.

Für das walzblanke Muster (Abb. 4) erkennt man in der Zwischenschicht (Sauerstoff nimmt ab und Aluminium nimmt zu) Anhäufungen von Magnesium und Kohlenstoff. Bei der Korrosionsprüfung entsteht Filiformkorrosion.

Bei dem mildalkalisch entfetteten Muster (Abb. 5) ist diese Zwischenschicht von Magnesium und Kohlenstoff noch nachweisbar. Bei der Korrosionsprüfung entsteht erneut Filiformkorrosion.

Erst bei dem Muster alkalisch gebeizt und sauer nachbehandelt (=dekapiert) (Abb. 6) wird die Zwischenschicht vollständig beseitigt. Nach der Korrosionsprüfung ist keine Filiformkorrosion feststellbar. Dieses Ergebnis könnte zu dem voreiligen Schluss verleiten, je höher der Beizabtrag,

desto geringer ist die Gefahr für die Entstehung von Filiformkorrosion. Mehrere im Auftrag der GSB International ab 2002 durchgeführte Versuchsreihen haben gezeigt, dass sowohl mit niedrigem als auch mit hohem Beizabtrag gute und schlechte Korrosionsprüfergebnisse beobachtet werden können.

Als Erklärung hierfür kommt das unterschiedliche chemische Verhalten der Aluminiummatrix und der ebenfalls vorliegenden intermetallischen Phasen in Frage. Während der Entfettungs- und Beizbehandlung führt die unterschiedliche Löslichkeit der Gefügekomponenten zu den dem Fachmann bekannten Beizbelägen, die sich erst durch eine Kombination von alkalischer und saurer Reinigung oder einer sauren Beizentfettung unter Floridzusatz beseitigen lassen. Wird jedoch zu stark gebeizt wird die "leichter lösliche" Aluminiummatrix herausgelöst und die "schwerer löslichen" intermetallischen Phasen bleiben als teilweise abwischbarer Belag auf der Oberfläche zurück.

Dieses Verhalten ist in den Abb. 7 und 8 dokumentiert. Es handelt sich hierbei um Strangpressprofile der Legierung AIMgSi (EN AW 6060). Die Abbildungen zeigen in der Elektronenstrahlmikrosonde ermittelte Elementverteilungsbilder für Eisen (Fe), Sauerstoff (O) und Silizium (Si) und links oben das entsprechende Elektronenrückstreubild (Cp). Mit einer Wellenlängendispersiven Röntgenanalyse (WDX) wird eine halbquantitative Oberflächenverteilung der Elemente bestimmt. Die unterschiedlichen Verfärbungszonen stehen für die Elementanhäufung, die von schwarz (= kaum vorhanden) über blau und grün bis rot (= sehr häufig) reicht. Eine kurz vor der Analyse mechanisch gereinigte Zone (ca. 2 cm am oberen Rand der Einzelbilder erkennbar), ist der Vergleich für die unbelegte Metalloberfläche.

In Abb. 7 ist die Elementverteilung eines Profilabschnittes mit einem Beizabtrag von 3,5 g/m² gezeigt, während der in Abb. 8 gezeigte Profilabschnitt einen Beizabtrag von 1,05 g/m² aufweist. In Abb. 7 ist für die

Abhängig von Legierung

und Entstehungsgeschichte:

- Natürliche Oxidschicht: < 100 nm
- Deformationsschicht: ca. 1000 bis 3000 nm
- Gussphasen: ca. 1000-10000 nm • Sekundärphasen: ca 100 nm
- Chromatierschicht: ca. 15 bis 30 nm
- Cr-freie Passivierung: < 10 nm
 Voranodisation: 3000 bis 8000 nm
- $(1 \text{ nm} = 10^{-3} \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ mm} = 10^{-9} \text{ m})$

Abb. 9: Oberflächendimensionen

Siliziumverteilung eine Oberflächenanreicherung im Vergleich zum geschliffenen Bereich (oberes Viertel des Einzelbildes) erkennbar.

Abb. 8 hingegen verdeutlicht eine gleichmäßige Si-Verteilung über die gesamte Oberfläche. Also nicht viel hilft viel, sondern den spezifischen Gegebenheiten Rechnung tragen. Die Si-Anreicherung stört die Ausbildung der Chromatschicht oder das störstellenfreie Aufbringen einer Cr-freien Passivierung. Dies lässt sich leicht mit einer Betrachtung der Oberflächendimensionen, die von der

Legierungszusammensetzung und dem Fertigungsweg des Halbzeugs abhängig sind, verdeutlichen (siehe Abb. 9).

Noch vorhandene intermetallische Phasen können von einer Chromatierschicht oder einer Cr-freien Passivschicht kaum abgedeckt werden. Die anodische Oxidschicht der Voranodisation ist in der Lage die intermetallischen Phasen zu umhüllen und so deren elektrochemische Aktivität wirkungslos werden zu lassen.

Qualitätssicherung durch GSB AL 631

Im Auftrag der GSB International durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass 1000 Stunden Filiformkorrosionstest gemäß DIN EN 3665 mit den Ergebnissen für ca. 10 Jahre Musterauslagerung in der Freibewitterung in Hoek van Holland vergleichbar sind.

Durch weitere Untersuchungen konnte außerdem gezeigt werden, dass neben der Voranodisation als Vorbehandlung vor der organischen Beschichtung auch



Abb. 10: Kriterien für die Filiformkorrosionsprüfung zum Erhalt der Prädikate Sea Proof bzw. Sea Proof Plus