

R. Feser, M. Büteführ
Fachhochschule Südwestfalen

Entwicklung eines Verfahrens gegen Weißrostbildung auf Zink mit Hilfe selbstorganisierender Moleküle

Bericht Nr. 151
des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e.V.
GAV-Nr. FB 14

Die Untersuchungen wurden vom Bundesminister für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) und von der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) gefördert, AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12604N/1

Entwicklung eines Verfahrens gegen Weißrostbildung auf Zink mit Hilfe selbstorganisierender Moleküle

R. Feser, M. Bützfür

Fachhochschule Südwestfalen, Iserlohn

Abstract

Auf der Oberfläche von frisch verzinktem Stahl kann sich unter ungünstigen Bedingungen Weißrost bilden. Um Weißrost zu vermeiden werden selbstorganisierende Moleküle auf die Oberfläche gebracht, die eine dünne schützende Schutzschicht bilden. Diese Moleküle bestehen grundsätzlich aus drei Teilen. Einer Kopfgruppe die mit der Zinkoberfläche reagiert, einer langen geraden Kohlenstoff Kette und einer Endgruppe. Weiterhin wurde der Korrosionsschutz durch Silikatische Schichten untersucht. Der Korrosionsschutz wurde durch den Konstantklimatest und elektrochemische Prüfungen überprüft. Es zeigte sich dass eine Reihe von Molekülen die Weißrostbildung temporär inhibieren. Eine weitere Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung wurde durch eine Kombination von selbstorganisierende Molekülen in Verbindung mit Silikatischen Schichten erzielt, wodurch eine Weißrostbildung über mehrere Tage im Konstant-Klima-Test verhindert wurde. Die Ergebnisse werden präsentiert.

Einleitung

Die Korrosionsgeschwindigkeit von Zink an der Atmosphäre ist sehr niedrig. In Abhängigkeit von der Reinheit der Luft liegt die Korrosionsgeschwindigkeit in der Gegend von 1 µm/a oder darunter [1]. Der Korrosionsschutz wird im wesentlichen durch die Bildung der Zinkpatina gegeben, welche eine Mischung aus Zinkoxiden, -hydroxiden und -karbonaten darstellt [2]. Wenn eine frisch galvanisierte Oberfläche einer hohen Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wird, kann Weißrost auftreten. Die Bildung von Korrosionsprodukten wird besonders erleichtert wenn Spalten gebildet werden. Dies ist der Fall wenn feuerverzinkte Teile übereinander gestapelt werden und hohe Luftfeuchtigkeit oder Regen auftritt. Um die Bildung von Weißrost zu verhindern muss die frisch feuerverzinkte Oberfläche mit einem temporär wirksamen Korrosionsschutz versehen werden. Ein möglicher Weg ist die Verwendung von selbstorganisierenden Molekülen und/oder silikatischen Schichten. Selbstorganisierende Moleküle bestehen aus einer Kopfgruppe, einer langen geraden Kohlenstoff Kette und einer Endgruppe. Die Kopfgruppe soll mit der Metalloberfläche reagieren und aufgrund von Ordnungseffekten wird eine dichte Monoschicht gebildet [3 – 6]. Ein Prozess soll entwickelt werden, bei dem Substanzen einem Wasserbad zugesetzt werden in welches die frisch verzinkten Teile eingetaucht werden.

Experimentelles

Stahlbleche der Dimension 100 X 100 X 1 mm wurden frisch verzinkt. Die Zusammensetzung des Stahls ist in der Tabelle 1 angegeben, die Zusammensetzung des Zinkbades in der Tabelle 2.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Sn	B	Fe
0,159	0,0113	0,568	0,0171	0,00635	0,0189	0,0207	0,0341	0,0121	0,0031	0,0007	99,11

Tabelle 1: Zusammensetzung des Stahls St 37-3 in Gew %

Tabelle 2: Zusammensetzung des Zinkbades in Gew. %

Al [%]	Pb [%]	Fe [%]	Sn [%]	Cu [%]	Cd [%]	Ni [%]
0,0033	1,03	0,021	0,1	0,039	0,0014	0,052

Die Vorbehandlung der Substanzen erfolgte wie üblich durch entfetten, beizen und flaxen. Die Stahlproben wurden für 1 min bei 450 °C in das Zinkbad getaucht. Verschiedene Prozesse wurden verwendet um einen schützenden Oberflächenfilm zu erzielen.

- 1 Adsorption von selbstorganisierenden Molekülen. Für eine erste Versuchsreihe wurde eine wässrige Lösung mit einer Konzentration von 10^{-3} mol/L hergestellt. Die Badtemperatur betrug 40 °C. Die frisch verzinkten Stahlproben wurden heiß oder kalt für 3 Minuten in die

Lösung getaucht. Es wurden verschiedene Phosphor oder Phosphonsäuren sowie Carbonsäuren und andere organische Verbindungen verwendet. In weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluss der Konzentration, der Temperatur, der Zeit und des pH-Wertes untersucht.

Bildung von Silikatschichten zusammen mit selbstorganisierenden Molekülen.

Zwei unterschiedliche Vorgehensweisen wurden gewählt.

- a) Ein Bad mit einer gesättigten Lösung aus Natriumsilikat und ein zweites Bad mit

Methanphosphonsäure
Decanediphosphonicacid
1,12-Dodecandiphosphonsäure
1,12-Dodecandiphosphorsäure
Dibutylphosphat
Dibenzylphosphat
Hydroxyethyliden-1-diphosphonsäure
3-Phosphonpropionsäure
Hydroxydodecanphosphorsäure
1(N-ethylamino)-12Dodecanephosphorsäure
Aminomethylphosphonsäure
Iminodimethanphosphonsäure
Diethylenetriaminpenta(methylenphosphonsäure)

Hexamethyldiamine-tetra(methylenphosphonsäure)
Nitrilotrismethylenphosphonsäure
Aminotri(methylenphosphonsäure)

Um die Korrosionsschutzwirkung der Oberflächenmodifikation zu prüfen, wurden verschiedene Korrosionsprüfungen durchgeführt.

- Konstant-Klima-Test gemäß DIN 50017
- Polarisationskurven in 0,1 m Na₂SO₄
- Paket Test (Mehrere verzinkte Bleche werden zusammen gepresst und zu einem Drittel in ein Bad mit destilliertem Wasser eingetaucht. Das Auftreten und der Umfang der Weißrostbildung zwischen den Platten wurde ausgewertet.

Ergebnisse

Der Einfluss der Adsorptionszeit, Temperatur, Konzentration und pH-Wert der Lösung wurde studiert. Es hat sich gezeigt, dass längere Adsorptionszeiten zu einem besseren Korrosionsschutz führen. Nichts

selbstorganisierenden Molekülen in einer Konzentration 10⁻³ mol/L wurden hergestellt.

Das feuerverzinkte Zinkblech wurde heiß oder kalt erst für eine Minute in das Silikat Bad getaucht und daran anschließend für 3 Minuten in die SAM-haltige Lösung.

- b) Eine gesättigte Lösung von Natrium Silikat mit einer Konzentration von 10⁻³ mol/L SAM wurde hergestellt. Die feuerverzinkten Zinkbleche wurden heiß oder kalt für 3 Minuten in diese Lösung getaucht.

Unter einer Reihe anderer Substanzen wurden die folgenden Verbindungen geprüft:

Hexansäure
Octansäure
Decansäure
Dodecansäure
Dodecansäure
Diaminoheptan
Diaminohexan
Decylamin
1,12-Diaminododecan
1-Dodecanesulfonsäure Na-Salz
Decanesulfonsäure Na-Salz
Dibenzylsulfid
Trimethoxysilan
Dimethyloctadecylmethoxysilan
Octadecyltrimethoxysilan
3-Aminopropyl-triethoxysilan

desto weniger hat sich in allen Fällen gezeigt, dass der Korrosionsschutz nach 30 Sekunden Tauchdauer immer dann ausreichend ist, wenn die geprüfte Substanz eine gute Schutzwirkung aufweist. Als ein Beispiel ist das Korrosionsverhalten von Zinkblechen mit diethylenetriaminpenta (methylenphosphonsäure) dargestellt (Abb. 1).

Der Umfang der Weißrost bedeckten Zinkoberfläche in Abhängigkeit von der Zeit im Konstantklima-Test wird gezeigt. Eine blanke Zinkoberfläche ist innerhalb einer Versuchszeit von 24 h vollständig mit Weißrost bedeckt. Die SAM behandelte Oberfläche zeigt nur eine Weißrostbildung von 20 – 30 %. Ein deutlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Adsorptionszeiten wurde nicht gefunden.

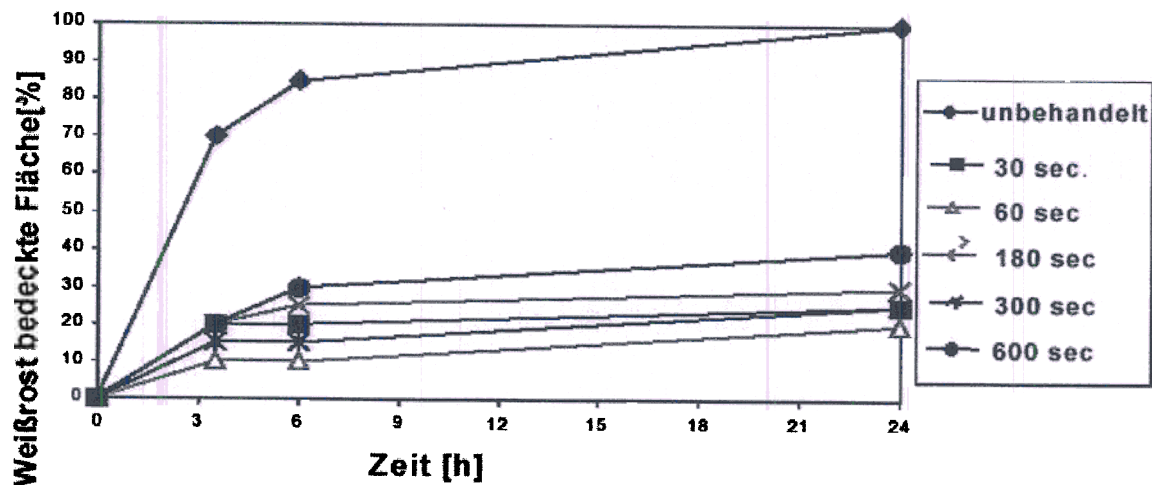


Abb. 1: Feuerverzinkter Stahl, behandelt mit Diethylentriaminpenta (methylenphosphonsäure) im Konstantklima-Test nach DIN 50017

Auch wenn man den Einfluss der Temperatur betrachtet konnte kein klarer Trend für alle Substanzen gefunden werden. In den meisten Fällen führt eine Temperatur von 40 °C zu guten Ergebnissen in den Korrosionstests. Der Konzentrationseinfluss wurde ebenfalls untersucht. In den meisten Fällen führt eine Konzentration von 10^{-3} mol/L der SAM-Substanzen zu guten Korrosionsergebnissen. In allen Fällen in denen der pH-Wert der Adsorptions-Lösung im sauren pH-Bereich lag, zeigten die Korrosionsprüfungen ein schlechteres Verhalten als die Proben die in neutralen Lösungen hergestellt wurden.

facher Weg um die Anwesenheit von SAM's an der Oberfläche nachzuweisen ist die Messung des Kontaktwinkels. Als ein Beispiel ist der Einfluss der Adsorption verschiedener Karbonsäuren auf Zinkoberflächen in Abb. 2 gezeigt. Der Unterschied zwischen einer blanken Zinkoberfläche und einer SAM-behandelten Oberfläche ist sichtbar. Die geschützte Zinkoberfläche zeigt höhere Kontaktwinkel. Ordnungseffekte der selbstorganisierenden Moleküle mit der Zeit, welche zu höheren Kontaktwinkeln führen sollten, können nicht beobachtet werden. Offensichtlich reicht schon 30 Sekunden Adsorptionszeit um einen guten Korrosionsschutz zu realisieren.

Der Nachweis von SAM's an der Oberfläche ist nicht einfach. Normalerweise müssten oberflächenanalytische Methoden verwendet werden. Ein ein-

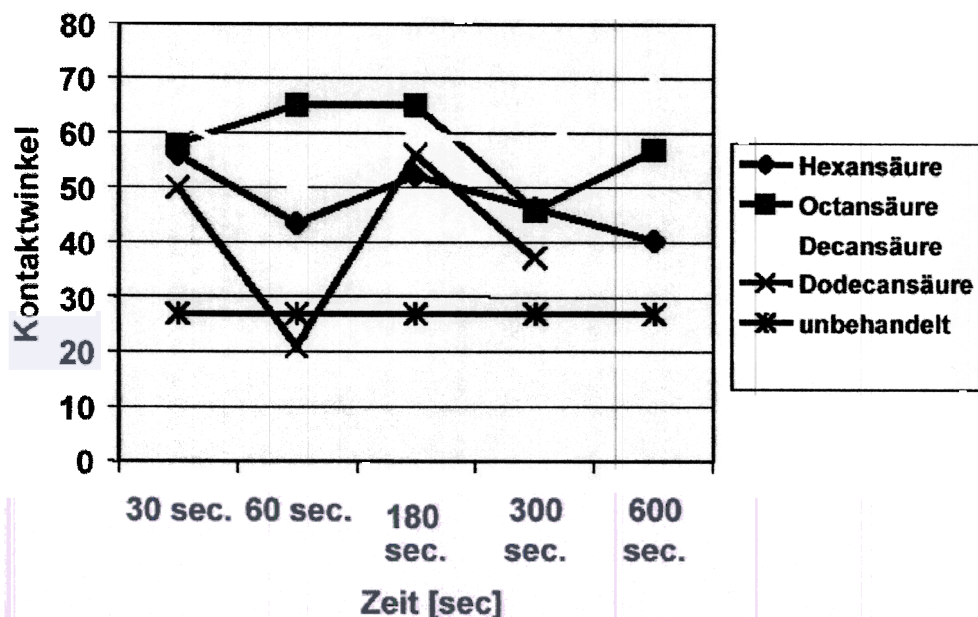


Abb. 2: Kontaktwinkel auf feuerverzinktem Stahl, behandelt mit verschiedenen Säuren in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit

Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen ist in der Abb. 3 gezeigt. Es ist deutlich sichtbar, dass diethylentriaminpenta (methylenphosphonsäure) und Aminotri (methylenphosphonsäure) die kathodische Sauerstoffreduktion stark inhibieren. Mit zunehmender kathodischer Polarisation wird die SAM-Schicht zunehmend zerstört. Die SAM-behandelte Probe und die blank

Zinkprobe zeigen die gleiche kathodische Stromdichte. Im anodischen Bereich hemmen die beiden Substanzen ebenfalls die Metallauflösung. Dodecandiphosphonsäure zeigt ebenfalls einen inhibierenden Effekt, aber nicht so stark wie die beiden anderen Substanzen.

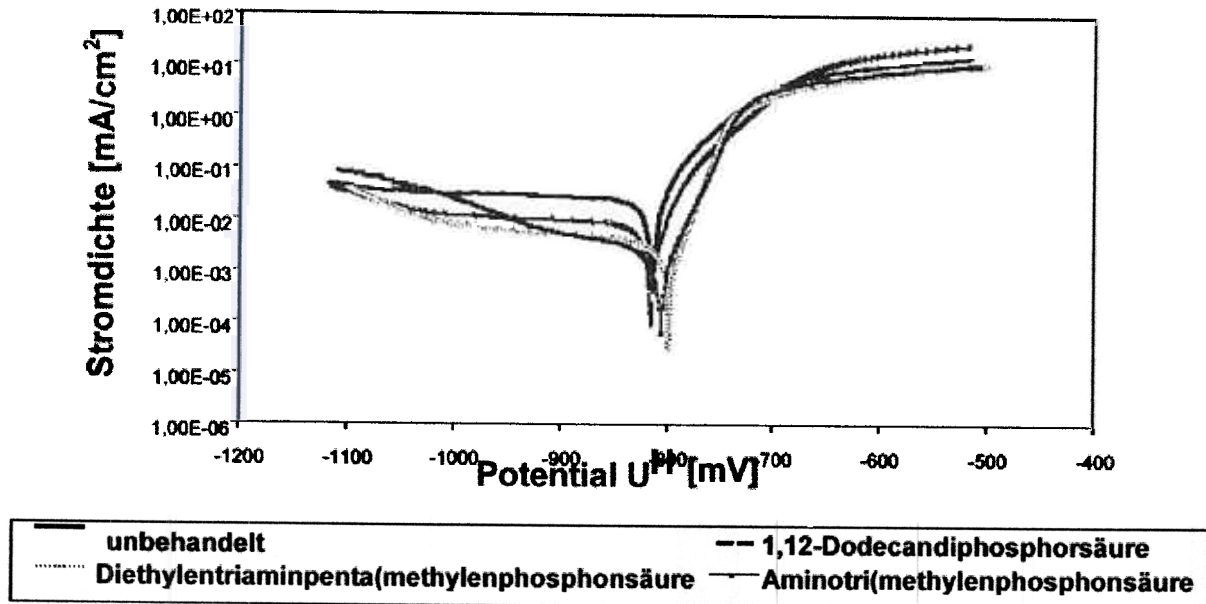


Abb. 3: Stromdichte-Potentialkurve von SAM behandelten feuerverzinkten Stahl Proben in 0,1 M Na₂ SO₄, Polarisationsgeschwindigkeit 1200 mV/H, RT

Der zweite Weg um die Weißrostbildung zu vermeiden war die Nutzung von Natriumsilikat in Kombination mit SAM's. Verschiedene Kombinationen wurden getestet. In Abb. 4 sind die Ergebnisse einer Behandlung der Zinkoberfläche mit einer Mischung aus Natriumsilikat und Amnotri(methylenphosphonsäure) gezeigt. Zum Vergleich ist das Verhalten einer blanken und einer mit Aminotri(methylphosphonsäure) behandelten Oberfläche dargestellt. Der Korrosionswiderstand im Konstant-Klima-Test ist deutlich erhöht gegenüber einer alleinigen SAM-Behandlung. Eine Probe die mit einer reinen Lösung von Silikaten und SAM behandelt wurde zeigt nur eine geringe Menge an Weißrostbildung, während hingegen die Zugabe von Zinksalzen zur Lösung die Weißrostbildung fördert. Nach 150 h Konstant-Klima-Test ist auf der Oberfläche lediglich eine Weißrostbildung von 20 % festzustellen.

Elektrochemische Untersuchungen der Silikat und SAM behandelten Oberfläche zeigen ebenfalls eine starke Inhibition der kathodischen und anodischen Reaktionen (siehe Abb. 5). Die stärksten Effekte wurden an einer Zinkoberfläche festgestellt welche in einer Mischung aus Silikaten und Aminotri (methylenphosphonsäure) behandelt wurden. Ein Doppel-Tauch Prozess (erst in die Silikat-Lösung, dann

in die SAM-Lösung) zeigt nur eine geringe Inhibition. Aufgrund der höheren Dicke der Silikat-Schicht zeigt sich kein deutlicher Verlust der Schutzwirkung bei höherer Polarisation. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen die starke Hemmung der kathodischen und anodischen Teilreaktionen. Aus diesem Experimenten kann abgeschätzt werden, dass die Korrosionsgeschwindigkeit um den Faktor 16 reduziert wird.

Die Spaltkorrosionsbeständigkeit einer Zinkoberfläche kann im Paket-Test geprüft werden. Destilliertes Wasser kriecht in die Spalte zwischen den Metallplatten und bildet Weißrost. Diese Weißrostbildung wird durch verschiedene der geprüften Substanzen reduziert. Die besten Ergebnisse zeigten sich bei einer Kombination aus Silikaten und SAM's. Selbstorganisierende Moleküle alleine zeigen ebenfalls eine Inhibition der Weißrostbildung aber nicht so effizient wie die Silikat/SAM-Systeme.

Unter praktischen Gesichtspunkten, kann die Verunreinigung des Bads nicht vermieden werden. Hauptsächlich das Flussmittel wird in die Behandlungsbäder verschleppt werden. Deshalb wurde der Einfluss der Konzentration des Flussmittels (ZnCl₂/NH₃Cl) im Behandlungsbad studiert. Es

zeigte sich, dass in den SAM-Lösungen eine Verunreinigungs-Konzentration von 10^{-3} mol/L und in den silikatischen Bädern von 10^{-2} mol/L toleriert werden kann. Die Korrosionsbeständigkeit der behandelten Zinkoberfläche bleibt ungeändert. Höhe-

re Konzentrationen führen zu einem Verlust der Korrosionsschutzwirkung.

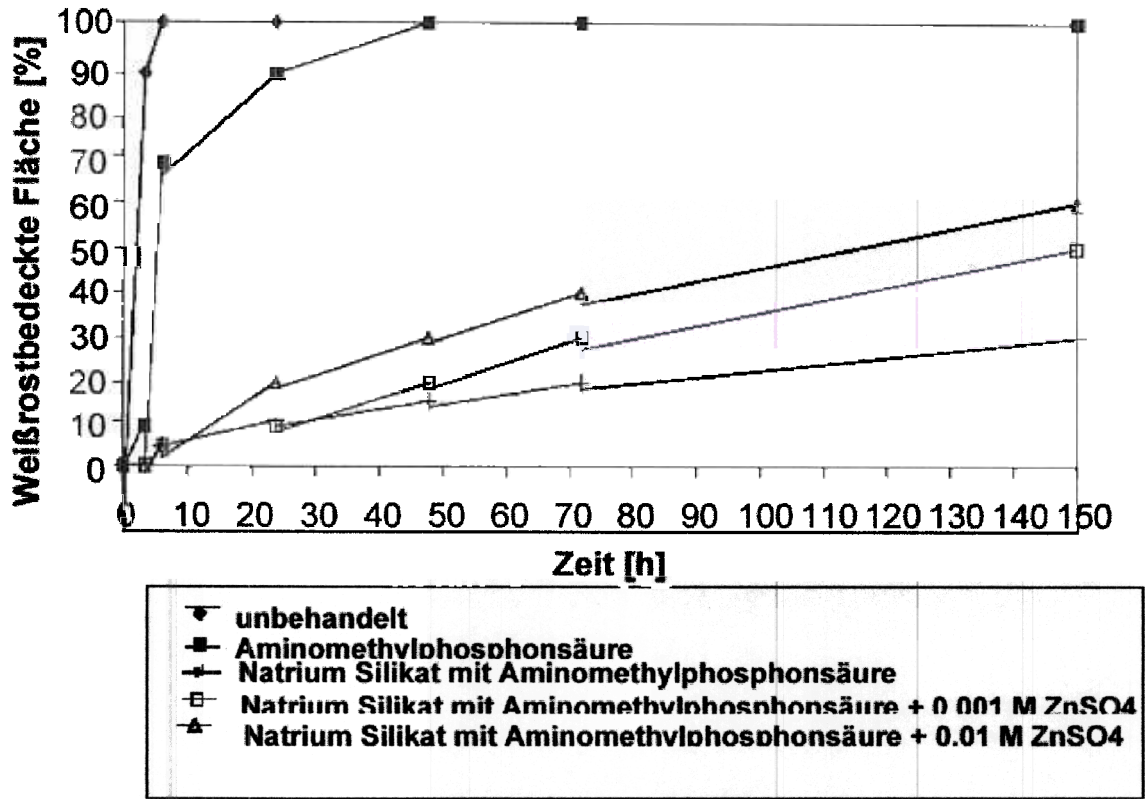


Abb. 4: Feuerverzinkter Stahl, behandelt mit Natriumsilikat und Aminomethylphosphonsäure im Konstantklima-Test gemäß DIN 50017

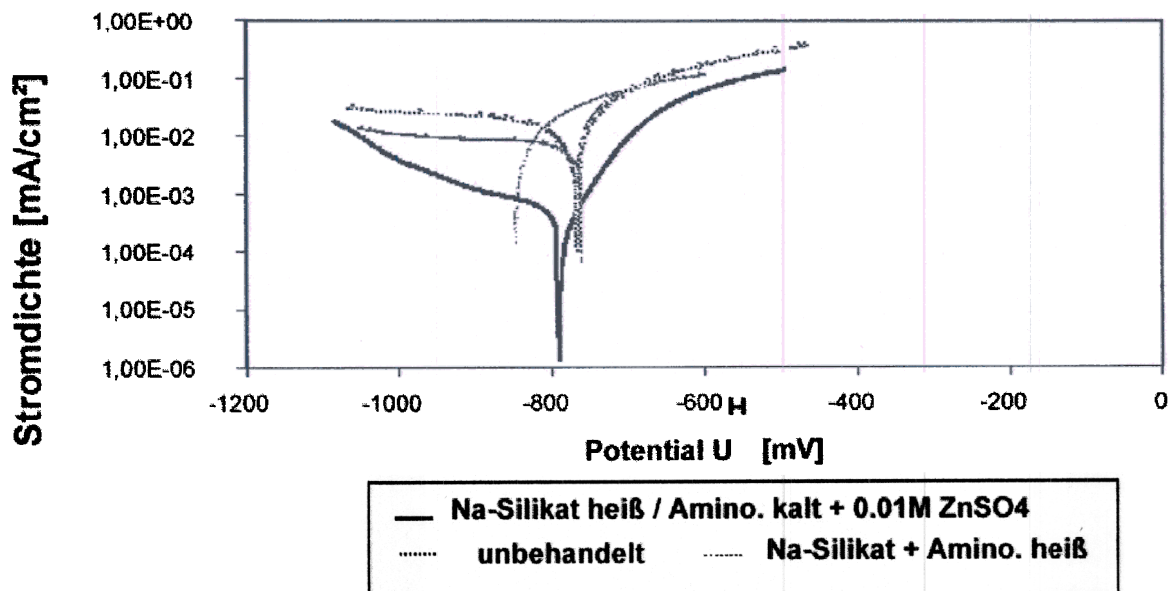


Abb. 5: Stromdichte-Potentialkurve von Natriumsilikat und SAM behandeltem feuerverzinktem Stahl in 0,1 M Na₂SO₄, Polarisationsgeschwindigkeit 1200 mV/h, RT

Schlussfolgerung und Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass selbstorganisierende Moleküle auf Basis von Phosphor- und Phosphonsäuren die Weißrostbildung inhibieren können.

Der Konstant-Klima-Test simuliert Bedingungen unter denen die Weißrostbildung beschleunigt wird. SAM's reduzieren die Geschwindigkeit mit der Weißrost gebildet wird. Offensichtlich findet eine starke Bindung der SAM's an die Zinkoberfläche statt. Eine Inhibierung der kathodischen und anodischen Teilreaktion konnte in elektrochemischen Experimenten nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass die aktiven Zentren der Zinkoberfläche durch die SAM's blockiert werden. Es kann angenommen werden, dass eine nicht ideale Monoschicht auf dem feuerverzinktem Stahl gebildet wird. Aufgrund der reduzierten Korrosionsgeschwindigkeit ist die Weißrostbildung herabgesetzt. Feuerverzinkter Stahl hat keine homogene Oberflächen Zusammensetzung. Dies wird den Adsorptions-Prozess der SAM's an der Oberfläche beeinflussen. Weiter Untersuchungen sind notwendig um den Prozess der Selbstorganisation an inhomogenen Oberflächen zu verstehen.

Die Kombination von silikatischen Schichten und SAM's führt zu einer deutlichen Reduktion der Weißrostbildung in den Korrosionsversuchen. Silikate bilden eine dünne Schicht auf der Oberfläche. Es ist bekannt, dass sich Zinksilikate bilden. Eine Silikatschicht alleine ist daher in der Lage die Zinkoberfläche zu schützen. Die Zugabe von SAM's zur Silikat-Lösung oder ein zweistufiger Prozess mit einer zusätzlichen SAM-Behandlung verbessert die Korrosionsbeständigkeit aufgrund der Blockierung der freien Zinkoberfläche. Es kann angenommen werden, dass nicht die gesamte Zinkoberfläche mit der Silikatschicht bedeckt ist. Kleine Poren werden sich in der Schicht bilden. Die freie Metalloberfläche am Grund der Poren wird durch die SAM- Moleküle geschützt.

Ein technischer Prozess mit den untersuchten Substanzen ist möglich. Falls ein Tauprozess umgesetzt werden soll, muss die Reinheit der Behandlungslösung beachtet werden. Um dieses Problem zu lösen, könnten die Substanzen direkt auf die feuerverzinkte Oberfläche gesprüht werden. Für die

technische Umsetzung sind weiter Versucht notwendig.

Danksagung

Die finanzielle Unterstützung des Projektes durch das Ministerium für Wirtschaft und durch den Projektträger AIF (Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen) wird dankbar anerkannt. Ein besondere Dank gilt dem GAV (Gemeinschaftsausschuß Verzinken) für die technische Unterstützung des Projektes.

Literatur

- [1] Baron, D.; "Längerer Schutzdauer dank sauberer Luft", Feuerverzinken 30(2), 2001, S. 28
- [2] van Eijnsbergen, J.F.H.; "Duplex Systems", Elsevier, Amsterdam (1994)
- [3] Feser, R., Schmidt-Hansberg, T.; "A new surface pretreatment technique for aluminium by self assembling molecules", Proceedings of the Symposium Aluminium Surface Science and Technology, Antwerpen, Belgien, 12. - 15.05.1997
- [4] Feser, R., Schmidt-Hansberg, T.; A Chromate-free pretreatment for zinc and aluminium alloys, Proceedings of the European Corrosion Congress EUROCORR '97, Trondheim, Norwegen, 22. - 25.09.1997, S. 291
- [5] Adler, H.-J., Stratmann, M., Feser, R., Heitbaum, J., "Ultradünne Schichten für den Korrosionsschutz", Proceedings FATIPEC Interlaken '98, 08. - 11.06.1998, Basel, Schweiz.
- [6] Feser, R., Friedrich, A., Adler, H.-J., "Corrosion protection by self assembling molecules on zinc and aluminium", Proceedings of The 14th International Corrosion Congress (CD-ROM), Kapstadt, Südafrika, 26.09. - 01.10.1999.