

Merkblatt 130

Chemische Passivierung von metallischen Überzügen auf Stahlfeinblech



Stahl-Informations-Zentrum

Das Stahl-Informations-Zentrum ist eine Gemeinschaftsorganisation Stahl erzeugender und verarbeitender Unternehmen. Markt- und anwendungsorientiert werden firmenneutrale Informationen über Verarbeitung und Einsatz des Werkstoffs Stahl bereitgestellt.

Verschiedene **Schriftenreihen** bieten ein breites Spektrum praxisnaher Hinweise für Konstrukteure, Entwickler, Planer und Verarbeiter von Stahl. Sie finden auch Anwendungen in Ausbildung und Lehre.

Vortragsveranstaltungen schaffen ein Forum für Erfahrungsberichte aus der Praxis.

Messebeteiligungen und Ausstellungen dienen der Präsentation neuer Werkstoffentwicklungen sowie innovativer, zukunftsweisender Stahlanwendungen.

Als **individueller Service** werden auch Kontakte zu Instituten, Fachverbänden und Spezialisten aus Forschung und Industrie vermittelt.

Die **Pressearbeit** richtet sich an Fach-, Tages- und Wirtschaftsmedien und informiert kontinuierlich über neue Werkstoffentwicklungen und -anwendungen.

Das Stahl-Informations-Zentrum zeichnet besonders innovative Anwendungen mit dem **Stahl-Innovationspreis** aus. Er ist einer der bedeutendsten Wettbewerbe seiner Art und wird alle drei Jahre ausgelobt (www.stahlinnovationspreis.de).

Die **Internet-Präsentation** (www.stahl-info.de) informiert u. a. über aktuelle Themen und Veranstaltungen und bietet einen Überblick über die Veröffentlichungen des Stahl-Informations-Zentrums. Schriftenbestellungen sowie Kontaktaufnahme sind online möglich.

Impressum

Merkblatt 130

„Chemische Passivierung von metallischen Überzügen auf Stahlfeinblech“
Ausgabe 2009

ISSN 0175-2006

Herausgeber:

Stahl-Informations-Zentrum
Postfach 10 48 42
40039 Düsseldorf

Manuskript/Redaktion:

Die dieser Veröffentlichung zugrunde liegenden Informationen wurden unter Mitwirkung von Mitgliedswerken des Stahl-Informations-Zentrums mit größter Sorgfalt recherchiert und redaktionell bearbeitet. Eine Haftung ist jedoch ausgeschlossen.

Ein Nachdruck - auch auszugsweise - ist nur mit schriftlicher Genehmigung des Herausgebers und bei deutlicher Quellenangabe gestattet.

Mitglieder des Stahl-Informations-Zentrums:

- AG der Dillinger Hüttenwerke
- ArcelorMittal Bremen GmbH
- ArcelorMittal Commercial RPS S.à.r.l.
- ArcelorMittal Duisburg GmbH
- ArcelorMittal Eisenhüttenstadt GmbH
- Benteler Stahl/Rohr GmbH
- Gebr. Meiser GmbH
- Georgsmarienhütte GmbH
- Rasselstein GmbH
- Remscheider Walz- und Hammerwerke Böllinghaus GmbH & Co. KG
- Saarstahl AG
- Salzgitter AG
- ThyssenKrupp Electrical Steel GmbH
- ThyssenKrupp GfT Bautechnik GmbH
- ThyssenKrupp Steel AG
- ThyssenKrupp VDM GmbH
- Wickeder Westfalenstahl GmbH

Inhalt

	Seite
1 Einleitung	3
2 Korrosionsschutzverhalten metallischer Überzüge	3
3 Temporärer Schutz bei Lagerung und Transport	4
4 Applikation chemischer Passivierungen	5
5 Verarbeitung chemisch passivierter Flacherzeugnisse ...	5
6 Schlussbetrachtung	6
7 Normen und Regelwerke	7
8 Weitere Publikationen	7

1 Einleitung

Passivierungsmittel für den temporären Schutz metallischer Überzüge (Schmelztauchveredelungen und elektrolytische Verzinkungen) basierten in der Vergangenheit auf Chrom(VI)-haltigen Chemikalien, so genannten Chromaten. Nach Einführung gesetzlicher Vorschriften für verschiedene Branchen ist deren Verwendung stark eingeschränkt oder sogar verboten worden. Die Stoffverbote erstrecken sich zurzeit (Stand März 2009) auf Materialien für elektronische und elektrische Geräte für den Endverbrauchermarkt sowie auf Pkw und Nutzfahrzeuge bis 3,5 t. Die genauen Regelungen und Ausnahmen sind für Deutschland im Elektro- und Elektronikgerätegesetz (ElektroG auf Basis 2002/95/EG „RoHS“) und Altfahrzeuggesetz (AltfahrzeugG auf Basis 2000/53/EG „ELV“) beschrieben.

In Branchen, die von diesen Regelungen nicht betroffen sind, ist die Verwendung von Cr(VI)-haltig passivierten Überzügen weiterhin freigestellt. Im Sinne des Arbeitnehmerschutzes der Stahl erzeugenden und verarbeitenden Industrien sowie des Umweltschutzes arbeiten die Stahlhersteller daran, die Verwendung Cr(VI)-haltiger Chemikalien weiter einzuschränken, bis hin zum Entfall der weiteren Verwendung solcher Stoffe.

Dieses Merkblatt richtet sich an Verarbeiter und Anwender der genannten chemisch passivierten Flacherzeugnisse sowie der daraus hergestellten Produkte. Um im Zuge der geänderten Gesetzeslage nach wie vor schmelztauchveredelte und elektrolytisch verzinkte Flacherzeugnisse mit chemischer Passivierung anbieten zu können, wurden Ersatzstoffe für Cr(VI)-haltige Passivierungen entwickelt. Diese führen aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und Wirkungsweise teilweise zu deutlich veränderten Anwendungseigenschaften in der Weiterverarbeitung. Da diese Ersatzstoffe ständig weiterentwickelt werden, kann in diesem Merkblatt keine Beschreibung der Eigenschaften im Einzelnen erfolgen. Sie

Tabelle 1:
Korrosionseigenschaften schmelztauchveredelter Überzüge

Korrosionsverhalten	Z	ZA	AZ	AS
Unverformte Fläche	○	+	++	++
Biegeschulter	○	+	+	+
Schnittkante	○	○	-	-

Diese Tabelle stellt eine allgemeine Bewertung nach heutigem Erfahrungsstand dar. Sie ist nicht für jeden Anwendungsfall gültig. Im Zweifelsfall ist eine Rücksprache mit dem Lieferwerk erforderlich. ○ = Standard

gewähren jedoch weiterhin einen **temporären** Schutz der Oberfläche vor Korrosion.

2 Korrosionsschutzverhalten metallischer Überzüge

Metallische Überzüge verbessern die Anwendungseigenschaften von Stahlblech hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit. Die Auswahl des jeweils optimalen Überzugs muss anhand des späteren Beanspruchungsprofils erfolgen.

In Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung weisen metallische Überzüge unterschiedliche Korrosionsschutzmechanismen auf. Allgemein gilt, dass mit steigendem Aluminiumanteil die kathodische Korrosionsschutzwirkung eines Überzugs zugunsten seiner Barrierewirkung nachlässt.

Überzüge mit hoher kathodischer Schutzwirkung entwickeln daher ihre maximale Schutzwirkung, wenn sie unter einer Deckbeschichtung eingesetzt werden.

Metallische Überzüge mit hoher Barrierewirkung, vor allem Aluminium-Zink-Überzüge (AZ) und Alumi-

nium-Silizium-Überzüge (AS), bieten auch blank einen sehr guten Korrosionsschutz. Eine allgemeine Bewertung der Korrosionseigenschaften verschiedener Überzüge ist in **Tabelle 1** dargestellt.

Wird die ungeschützte Oberfläche eines zinkhaltigen metallischen Überzugs in Kontakt mit Wasser gebracht, bildet sich als Reaktionsprodukt Zinkhydroxid. Ist der Feuchtigkeitskontakt nur kurz und kann die Oberfläche danach völlig trocknen, so bildet sich aus dem Zinkhydroxid unter Einwirkung von CO₂ aus der Umgebungsluft basisches Zinkcarbonat. Dieses lagert sich als passive Deckschicht an der Oberfläche ab. Dieser natürliche Passivierungsprozess ist zeitaufwendig und störungsanfällig. Die häufigste Störung ist die Bildung von Staunässe durch unzureichende Belüftung in Spalten und Zwischenräumen. In solchen Fällen reagiert das Wasser mit dem Zink der Oberflächenbeschichtung, wobei große Mengen Zinkhydroxid (Weißrost) gebildet werden, **Abb. 1**. Diese Weißrostbildung ist irreversibel und wirkt zerstörend auf den metallischen Überzug. Hochaluminiumhaltige Überzüge sind durch an der Oberfläche vorhandenes Aluminiumoxid passiver,

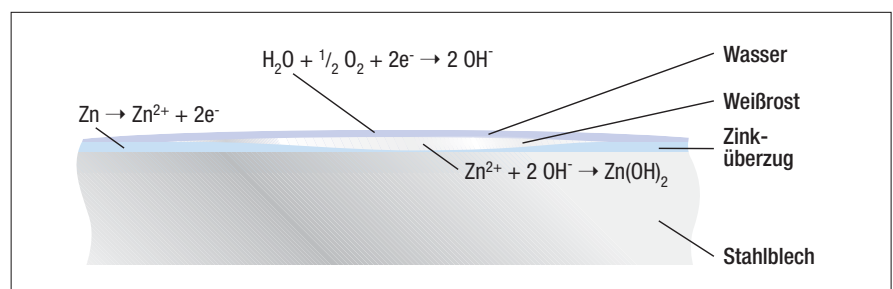
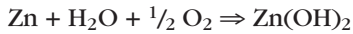


Abb. 1: Weißrostbildung durch direkten Kontakt zwischen Zinkschicht und Wasser

werden aber durch langanhaltende Feuchtigkeit ebenfalls zerstört.

Natürliche Passivierung durch Zinkcarbonatbildung

Anfängliche Bildung von Zinkhydroxid:



Trocknen/Ablüften: Umsetzung zu Zinkcarbonat



Weißrostbildung

Fortlaufend, wenn kein Trocknen erfolgt:



3 Temporärer Schutz bei Lagerung und Transport

Kathodisch wirksame metallische Überzüge sind empfindlich gegenüber Feuchtigkeitseinwirkung und müssen daher geschützt werden (weitere Informationen enthalten die Merkblätter 112 und 474). Mit dem Aufbringen eines temporären Schutzes tritt innerhalb von drei Monaten nach Zurverfügungstellung des Erzeugnisses seitens der Herstellerwerke keine Korrosion auf, sofern Verpackung, Transport, Verladung und Lagerung sachgemäß erfolgen.

Die tatsächliche Schutzdauer hängt aber von den atmosphärischen und Lagerbedingungen ab.

Übliche Verfahren zum Schutz der Oberfläche gegen Feuchtigkeitseinwirkung sind das chemische Passivieren und das Beölen, dessen Schutzwirkung in **Abb. 2** dargestellt ist. Letzteres erfolgt mit verschiedenen, anwenderspezifischen Ölsorten (siehe auch Merkblatt 127). Ölmenge, -typ und -sorte können mit dem Lieferwerk vereinbart werden und müssen bei der Bestellung angegeben werden.

Bei der chemischen Passivierung wird die Oberfläche des metallischen

Überzugs mit Substanzen behandelt, die eine Veränderung der hochreaktiven Metalloberfläche einleiten. Dabei bildet sich eine passivierende *Konversionsschicht* aus wenig reaktiven Metallverbindungen. Diese Schicht wirkt als Barriere und schützt das darunter liegende Überzugsmetall vor einem direkten Korrosionsangriff durch Feuchtigkeit, **Abb. 3**. Die Schutzdauer ist - wie bei der Beölung - zeitlich begrenzt und hängt ganz wesentlich von den Umgebungsbedingungen ab.

Generell ist bei den hier angesprochenen Verfahren zum Schutz der Oberfläche zu beachten, dass Korrosionsschäden durch Kondenswasserbildung nicht auszuschließen sind. Eine Erhöhung der Korrosionsschutzwirkung lässt sich jedoch dadurch erreichen, dass im Winter verpacktes Material bestellt wird.

Bei unverpackten Coils oder Tafeln führt ein starker Temperaturwechsel von kalt nach warm zu einer Taubildung auf allen luftumspülten Oberflächen, einschließlich des Luftspalts zwischen den Coilwindungen. Dort wird die Feuchtigkeit durch Kapillarkräfte sehr lange festgehalten. Bei vollständig in Folie und Papier verpackten Coils findet die Kondensation weitgehend auf der Umverpackung statt. Ein Eindringen von Feuchtigkeit in die Verpackung lässt sich aber nicht völlig vermeiden. Verpackte Coils sollten deshalb **nach** dem Temperaturengleich mit der Umgebung **immer** ausgepackt werden, um ein Verdampfen der eingedrungenen Feuchtigkeit zu ermöglichen. Die Zeit für den Temperaturengleich beträgt mindestens zwei Tage. Beim Ein- und Umlagern am Bestimmungsort ist zu prüfen, ob Kondensationsgefahr besteht, **Abb. 4**.

Kommt es trotz aller Vorsichtsmaßnahmen zur Kondensation auf einem Coil (großer Temperaturunterschied, hohe Luftfeuchtigkeit im Lager), dann bilden die kondensierten Tröpfchen einen geschlossenen Wasserfilm, der über Kapillarkräfte tief in die Coilwindungen eindringt. Wird ein solches Coil nicht umgehend verarbeitet, treten unweigerlich irreparable Weißrostschäden auf.

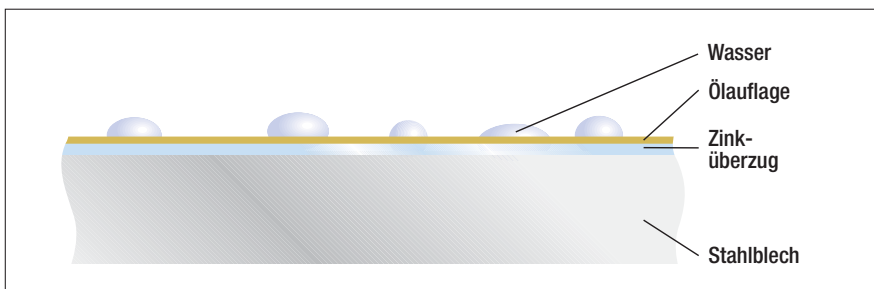


Abb. 2: Schutzwirkung durch Beölung

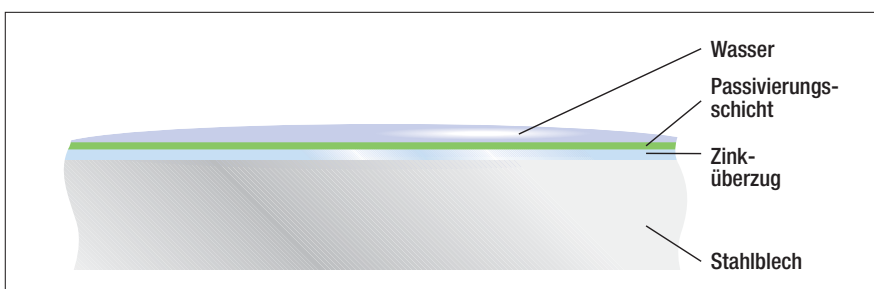


Abb. 3: Barrierewirkung der Passivierungsschicht

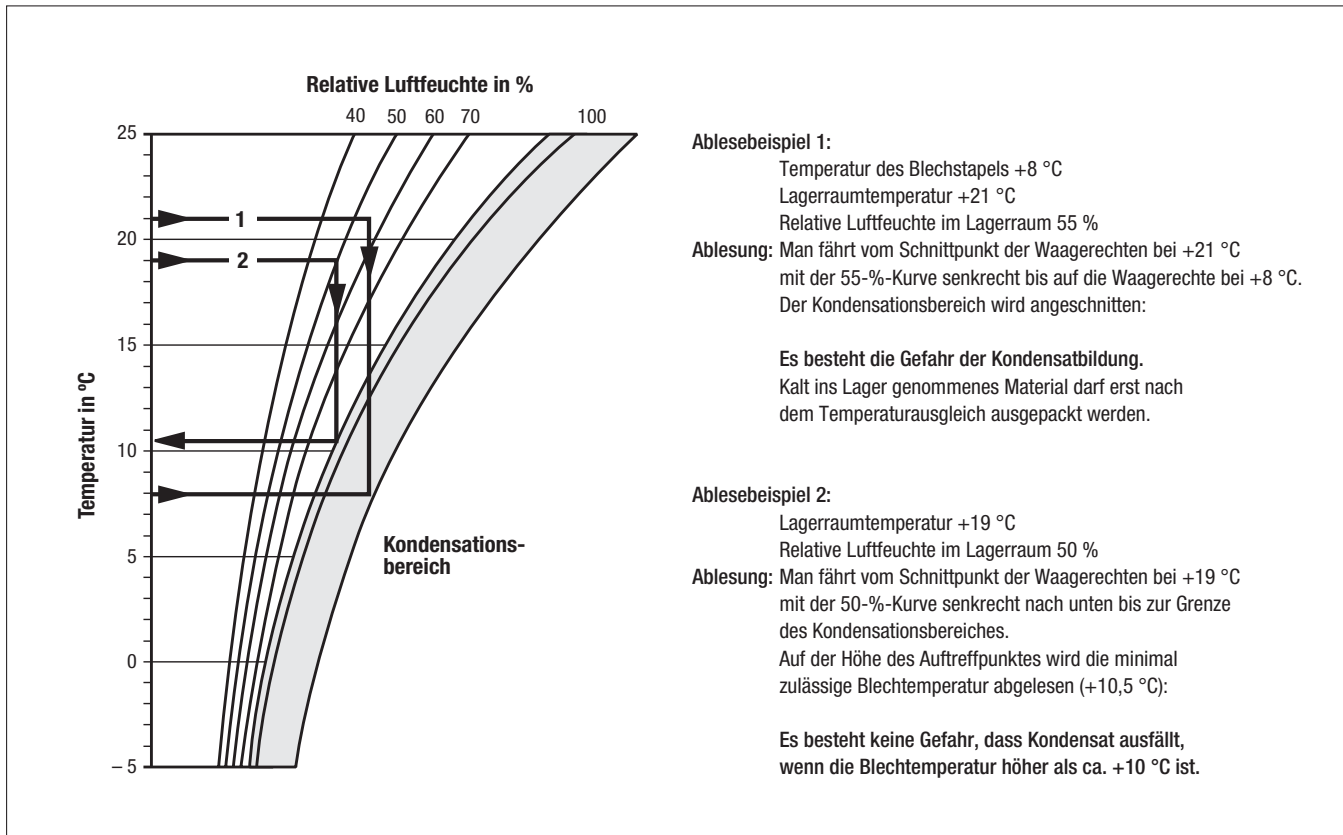


Abb. 4: Diagramm zur Prüfung auf Kondensationsgefahr

Sehr ungünstig wirkt sich neben Kondensfeuchte auch die Einwirkung von löslichen Salzen aus. Natriumchlorid als Bestandteil von Auftausalz oder Meersalz beschleunigt den Korrosionsprozess um ein Vielfaches. Deshalb ist bei Transport und Verladung im Winter (Lkw, aber auch Bahn oder Binnenschiff) oder in Meeresnähe neben einem dicht verschlossenen Transportfahrzeug auch eine Exportverpackung empfehlenswert.

4 Applikation chemischer Passivierungen

Die Applikation der Passivierung erfolgt bei kontinuierlich metallisch veredeltem Stahlblech „inline“, das heißt noch in der jeweiligen Anlage bei voller Prozessgeschwindigkeit (bis 250 m/min). Im Prozess muss das Passivierungsmittel aufgebracht, die Menge eingestellt und schließlich getrocknet werden, **Abb. 5**.

Als Applikationsmethoden kommen Rollenauftragsverfahren in der Variante Spritzen-Abquetschen oder Chemcoater zum Einsatz. Die Trocknung erfolgt meist durch Warmlufttrockner, in Einzelfällen auch durch NIR-Strahler.

Das Passivierungsmittel wird vom Stahlhersteller in Art und Menge so aufgebracht, dass ein ausreichender temporärer Schutz erreicht wird. Spritzer, Streifen oder Flecke des Passivierungsmittels sind aufgrund der hohen Prozessgeschwindigkeit nicht in allen Fällen vermeidbar. Die relevanten Gütenormen tragen dem Rechnung. Es handelt sich bei diesen Verfärbungen jedoch nur um lokale optische Unvollkommenheiten, welche die Qualität nicht beeinträchtigen.

5 Verarbeitung chemisch passivierter Flacherzeugnisse

Wenn Stahlfeinblech mit metallischen Überzügen und chemischer Passivierung verarbeitet wird, können Wechselwirkungen mit dem Verarbeitungsprozess eintreten.

Durch mechanische Bearbeitung (Längsteilen, Querteilen, Umformen oder Fügen) wird die Passivierungsschicht im Kontaktbereich verändert oder zerstört. Das Gleiche gilt beim Kontakt mit flüssigen Prozesshilfsstoffen, wie Kühlschmiermitteln oder Reinigern. Der Verarbeiter sollte deshalb damit rechnen, dass der ursprüngliche Korrosionsschutz nach der Verarbeitung fehlt oder zumindest deutlich reduziert ist.

Rückstände des Passivierungsmittels können sich durch mechanischen oder chemischen Abtrag auf Werkzeuge, Anlagen oder Prozessmedien übertragen und dort ggf. zu Beeinträchtigungen der Funktion führen.

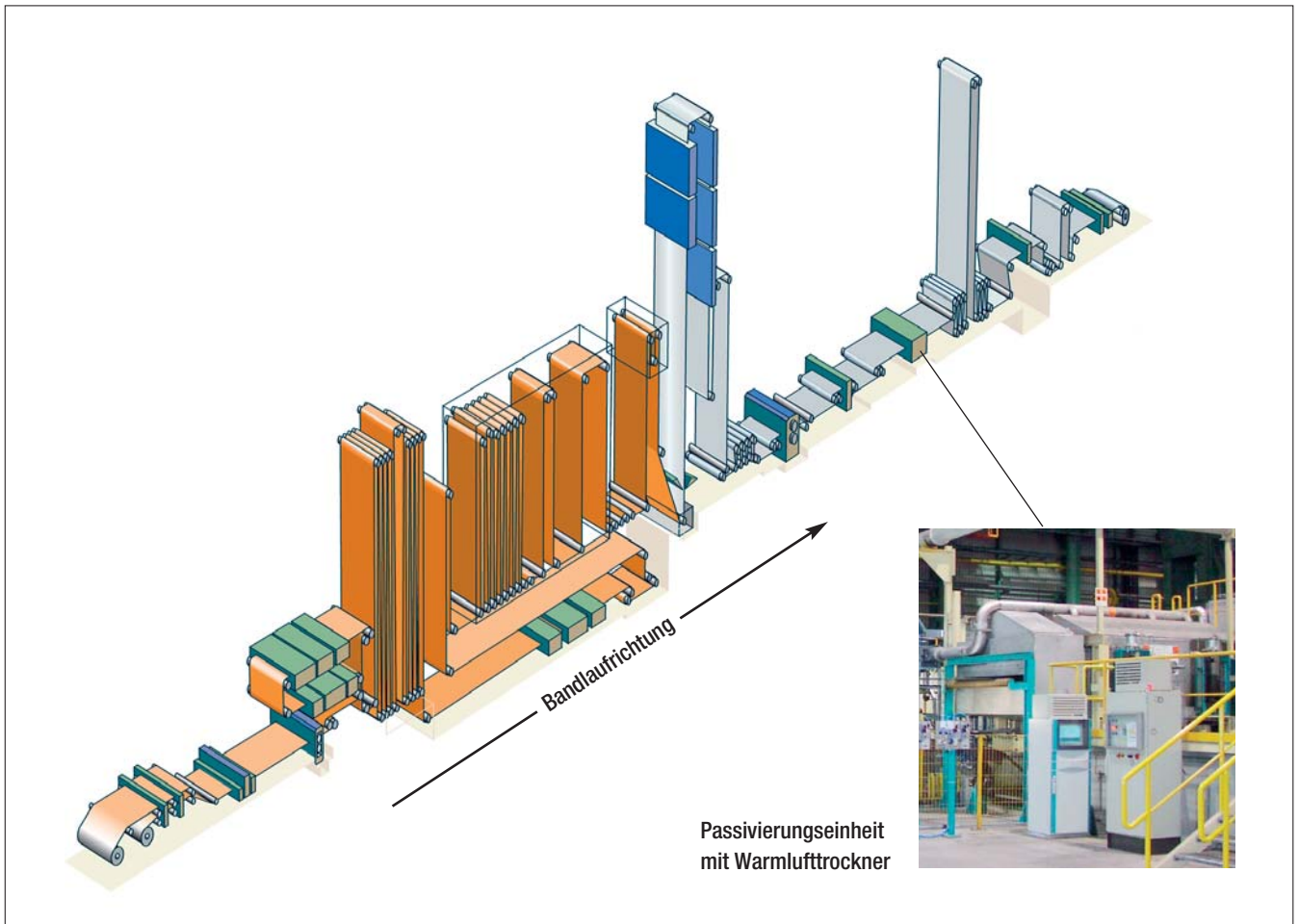


Abb. 5: Schmelztauchveredelungsanlage mit Passivierungseinheit

Um dies zu reduzieren oder zu vermeiden, sollte beim Einsatz wässriger Prozesshilfsmittel darauf geachtet werden, dass folgende Bedingungen erfüllt sind:

- a) Der pH-Wert der Lösung bzw. Emulsion sollte neutral oder schwach alkalisch sein, pH-Werte > 8 können die Passivierungsschicht angreifen.
- b) Der Ansatz sollte möglichst mit vollentsalztem Wasser erfolgen, um die Bildung von unlöslichen Niederschlägen mit Bestandteilen der Passivierung zu vermeiden.

Generell ist zu prüfen, ob die Prozessfähigkeit chemisch passivierter Materialien für **oberflächensensitive Folgeprozesse** gegeben ist.

Insbesondere gilt dies für Phosphatierungen, Lackierungen und das Applizieren von Klebstoffen. Beim

Kleben ist das Haftungsvermögen besonders relevant. Die genannten Prozesse benötigen im Allgemeinen einen sehr definierten Oberflächenzustand, damit das gewünschte Ergebnis erzielt wird. Die Wiederherstellung definierter Oberflächenzustände nach einer Passivierung ist in der Regel schwierig. Üblicherweise muss die Passivierungsschicht dazu vollständig entfernt und die metallische Oberfläche aktiviert werden.

Erfahrungswerte aus Prüfungen mit Cr(VI)-haltigen Passivierungen sind in aller Regel nicht auf Cr(VI)-freie Ersatzstoffe übertragbar, da diese eine vollkommen andere chemische Zusammensetzung aufweisen können.

Sollte eine chemische Passivierung mit dem Folgeprozess unverträglich sein, wird die Verwendung von geöltem Material empfohlen.

6 Schlussbetrachtung

Der Übergang von Cr(VI)-haltigen zu Cr(VI)-freien Passivierungen bedeutet für Stahlhersteller und Anwender einen weiteren Schritt hin zu einer nachhaltigen und verantwortungsbewussten Verwendung oberflächenveredelter Stahlprodukte. Die durch die rasche Umstellung aufkommenden Fragestellungen bieten dabei auch Ansätze für eine Überprüfung der eigenen Verarbeitungsabläufe. Die Entwicklungs- und Prozessabteilungen der Stahlhersteller stehen daher bereit, ihre Kunden bei der Klärung dieser Fragen und der nachfolgenden Optimierung zu unterstützen.

7 Normen und Regelwerke

DIN 1623
Kaltgewalztes Band und Blech – Technische Lieferbedingungen, Allgemeine Baustähle (in Kombination mit DIN EN 10152)

DIN EN 10268
Kaltgewalzte Flacherzeugnisse aus Stahl mit hoher Streckgrenze zum Kaltumformen – Technische Lieferbedingungen (in Kombination mit DIN EN 10152)

prEN 10338
Warmgewalzte und kaltgewalzte unbeschichtete Flacherzeugnisse aus Mehrphasenstählen zum Kaltumformen – Technische Lieferbedingungen (in Kombination mit DIN EN 10152)

DIN EN 10152
Elektrolytisch verzinkte kaltgewalzte Flacherzeugnisse aus Stahl zum Kaltumformen – Technische Lieferbedingungen

DIN EN 10346
Kontinuierlich schmelztauchveredelte Flacherzeugnisse aus Stahl – Technische Lieferbedingungen

AltfahrzeugG
(auf Basis 2000/53/EG „ELV“)

ElektroG
(auf Basis 2002/95/EG „RoHS“)

8 Weitere Publikationen

Zum behandelten Themenbereich sind beim Stahl-Informations-Zentrum auch folgende Publikationen in Einzelexemplaren kostenfrei erhältlich:

Charakteristische Merkmale 092
Elektrolytisch verzinktes Band und Blech

Charakteristische Merkmale 095
Schmelztauchveredeltes Band und Blech

Merkblatt 109
Stahlsorten für oberflächenveredeltes Feinblech

Merkblatt 112
Lagerung und Transport von metallisch veredeltem Band und Blech

Merkblatt 127
Beölung von Feinblech in Band und Tafeln

Merkblatt 400
Korrosionsverhalten von feuerverzinktem Stahl

Merkblatt 474
Verpackung, Lagerung und Transport von Feinblech



**Stahl-Informations-Zentrum
im Stahl-Zentrum**

Postfach 10 48 42 · 40039 Düsseldorf
Sohnstraße 65 · 40237 Düsseldorf
E-Mail: siz@stahl-info.de · www.stahl-info.de