

Marita Büteführ

**Einfluss des Aluminiumgehaltes
gespritzter Zinküberzüge auf
den Korrosionsschutz von Stahl**

Otto-Graf-Institut

MPA Stuttgart

Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart

ISSN 0585-7899

ISBN 3-9809512-4-3

Schriftenreihe Heft 91, Stuttgart 2006

D 93

2006 Otto-Graf-Institut Stuttgart

Jeglicher Nachdruck, auch auszugsweise, verboten. Das Herstellen von Fotokopien sowie jede fotomechanische Vervielfältigung ist nur mit Genehmigung des Otto-Graf-Instituts gestattet.

Einfluss des Aluminiumgehaltes gespritzter Zinküberzüge auf den Korrosionsschutz von Stahl

Von der Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Marita Büteführ

aus Duisburg

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Prof. h.c. Dr.-Ing. E.h. Hans-Wolf Reinhardt

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Bernhard Elsener

Prof. Dr.-Ing. habil. Ulf Nürnberger

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 2005

Otto-Graf-Institut der Universität Stuttgart

2006

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart (Otto-Graf-Institut).

Herrn Professor Dr.-Ing. Hans-Wolf Reinhardt danke ich für die Übertragung und Betreuung der Arbeit. Mein Dank gilt ebenso Herrn Professor Dr.-Ing. habil. Ulf Nürnberger für das große Interesse an der Arbeit und die stete Diskussionsbereitschaft. Bei Herrn Professor Dr.-Ing. Bernhard Elsener möchte ich weiterhin für die freundliche Aufnahme meiner Arbeit und für die Übernahme des Korreferates bedanken.

Danken möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen vom Referat: Korrosion und Korrosionsprüfung der MPA Universität Stuttgart. Mein besonderer Dank gilt hierbei dem Abteilungsleiter Herrn Dr.-Ing. Klaus Menzel für die gute Zusammenarbeit und die konstruktiven Diskussionen. Darüber hinaus möchte ich mich gesondert bei Frau Lieselotte Schneider für die engagierte Mitarbeit bei den metallografischen sowie bei Herrn Gerhard Onuseit für die gute und hilfreiche Zusammenarbeit bei den praktischen Untersuchungen bedanken.

Mein Dank gilt auch Frau Heike Jost für die hilfreichen Diskussionen und die moralische Unterstützung. Weiterhin danke ich meinen Eltern und meiner Schwester, die zum Gelingen dieser Arbeit nicht unwesentlich beigetragen haben und Frau Dr. Andrea Lauterbach und Herrn Tilmann Schmitt-Hartmann für die erforderliche Motivation.

Das Vorhaben (Nr. 12351) wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die AiF gefördert.

Abstract

Influence of the aluminium content of sprayed zinc coatings on corrosion protection of steel

Fundamentally this work deals with two problems. On the one hand the influence of the alloy on the corrosion performance of sprayed coatings in climates of practical relevance and accelerated corrosion tests were analysed to evaluate optimised alloy compositions. On the other hand the mechanism of corrosion and coating formation was assayed, which also depends on the alloy, as apparently the excellent corrosion behaviour of the aluminium-rich coatings come along with the characteristic of the mechanism of removal and coating formation.

For investigation seven different sprayed coatings using modified sprayed metal (Zn, ZnAl₂, ZnAl₄, ZnAl₁₅, ZnAl₂₂, ZnAl, ZnAlMg₅) were applied on carbon steel for corrosion protection and exposed respectively weathered in climates of practical relevance and in accelerated corrosion tests. The corrosion behaviour was determined in dependence of alloy composition and corrosion loading by the change of macroscopic and microscopic appearance and the attack due to corrosion after 2 and 5 years of exposure. The results showed that there could be achieved an obviously better corrosion resistance for the investigated scopes of application of the civil engineering by adding aluminium to zinc. The maximum protective effect for all investigated fields of application was achieved using medium contents of aluminium of 15 to 22 % with a removal among 1 µm/a. The same good results showed the sprayed coating with 4% aluminium in rural/industrial and marine atmospheres and in the splash-zone, whereas the coating with 2% aluminium had removals of more than 1 to 20 µm/a. It is not to reach an additionally improvement of the corrosion behaviour by adding more than 22% aluminium. Furthermore these investigations showed that a very low removal respectively an increase of coating thickness is associated with a mean or even heavy internal attack. This stronger internal corrosion attack is correlated with a better corrosion behaviour, because obviously these sprayed coatings which were nerved by corrosion products had a protective effect.

To characterise the mechanism of corrosion of sprayed Zn-Al coatings three different models were discussed and evaluated on the basis of the electrochemical investigations: the cathodic-based protection, a passivation using stable coatings and an inhibition of the cathodic reaction of corrosion. For all alloys the free corrosion potential was -800 mV_H in air-saturated NaCl and between -900 and 950 mV_H in nitrogen-saturated NaCl. No current-density-versus-potential-curves, which were measured, showed a shift of free corrosion potential in cathodic direction. Furthermore only a small reduction of current density for mean aluminium concentration was found. Nevertheless the selective corrosion of the zinc-rich phase was asserted. There was found a distinctive slowing-down of the cathodic reaction in conjunction with an accumulation of aluminium in percent and a depletion of zinc. Essentially the mechanism of corrosion of Zn-Al sprayed coatings is based on an inhibition by aluminium-hydroxide. Starting from the surface of the sprayed coating the corrosion of the zinc-rich and aluminium-rich phases proceeds creating aluminium- and zinc-hydroxides. Due to the porosity of the sprayed coatings also the internal phases corrodes bit by bit. Thereby the way of diffusion gets longer and longer as gel-like corrosion products are being created. Due to the increasing concentration of aluminium within the layer and the correlated preponderance of inhibitive corrosion products the cathodic reaction and therefore the corrosion of the sprayed zinc-aluminium coatings is becoming increasingly eliminate.

1 Zusammenfassung	5
2 Einleitung	7
3 Stand der Kenntnisse	9
3.1 Korrosionsverhalten von Zink, Aluminium und Zink-Aluminium-Werkstoffen.....	9
3.1.1 Zink	9
3.1.2 Aluminium	12
3.1.3 Zink - Aluminium	14
3.2 Thermisches Spritzen.....	21
3.2.1 Thermische Spritzverfahren.....	23
3.2.2 Eigenschaften thermisch gespritzter Schichten	26
3.2.3 Einsatzgebiete	30
4 Ziel der Untersuchungen.....	31
5 Experimentelles	33
5.1 Untersuchung des Korrosionsverhaltens.....	33
5.1.1 Probenmaterial.....	33
5.1.2 Korrosionsverhalten in praxisnahen Medien und Atmosphären.....	35
5.1.2.1 Optische Beurteilung der Spritzschichten nach der Auslagerung	41
5.1.2.2 Bestimmung des Abtrages	42
5.2 Untersuchung des Korrosionsmechanismus	44
5.2.1 Charakterisierung der Spritzschichten	44
5.2.1.1 Metallografische Beurteilung der Spritzschichten.....	44
5.2.1.2 Energiedispersive Röntgenanalysen	44
5.2.1.3 Untersuchungen mit der Mikrosonde.....	44
5.2.1.4 Diffraktometrische Untersuchungen	45
5.2.2 Elektrochemische Untersuchungen	45

6	Ergebnisse	54
6.1	Einfluss des Aluminiumgehaltes auf das Korrosionsverhalten.....	54
6.1.1	Optische Beurteilung	54
6.1.2	Abtragsverhalten	59
6.2	Einfluss der Legierungszusammensetzung auf den Korrosionsmechanismus ...	62
6.2.1	Charakterisierung der Spritzschichten	62
6.2.1.1	Metallografische Beurteilung der Spritzschichten	63
6.2.1.2	Energiedispersive Röntgenanalysen	70
6.2.1.3	Mikrosonden-Untersuchungen.....	79
6.2.1.4	Diffraktometrische Untersuchungen.....	80
6.2.2	Elektrochemische Untersuchungen.....	80
6.2.2.1	Ruhepotential-Messungen.....	80
6.2.2.2	Potentiodynamische Messungen	81
6.2.2.3	Potentiostatische Halteversuche.....	84
6.2.2.4	Potentiodynamische Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode	84
7	Diskussion.....	94
7.1	Beurteilung des Legierungseinflusses auf das Korrosionsverhalten von Spritzüberzügen.....	94
7.2	Beurteilung des legierungsabhängigen Korrosionsmechanismus	99
8	Schlussbetrachtungen.....	114
9	Literaturverzeichnis	118
10	Anhang.....	126

1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden im wesentlichen zwei Fragestellungen untersucht. Zum einen wird der Legierungseinfluss auf das Korrosionsverhalten von Spritzüberzügen in praxisnahen Medien des Bauwesens und Kurzzeitbewitterungstests zur Ermittlung optimierter Legierungszusammensetzungen untersucht, zum anderen der wiederum legierungsabhängige Mechanismus der Korrosion und Deckschichtbildung, da das hervorragende Korrosionsverhalten der aluminiumreichen Schichten offenbar mit einer Besonderheit des Abtrags- und Deckschichtbildungsmechanismus einhergeht. Für die Untersuchungen wurden sieben verschiedene Spritzüberzüge unter Verwendung modifizierter Spritzzusätze auf unlegierten Stahl zum Zwecke des Korrosionsschutzes aufgebracht und unter praxisnahen sowie künstlichen Bedingungen ausgelagert bzw. bewittert.

Das Korrosionsverhalten wurde in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung und der Korrosionsbelastung anhand der makroskopischen und mikroskopischen Veränderung des Erscheinungsbildes der Schichten und dem korrosionsbedingten Abtrag nach 2 und 5 Jahren Auslagerungen bewertet. Die Ergebnisse zeigen, dass durch das Zulegieren von Aluminium zu Zink für die untersuchten Anwendungsgebiete im Bauwesen eine deutlich bessere Korrosionsbeständigkeit erzielt werden kann. Ein Maximum der Schutzwirkung wurde für alle hier untersuchten Einsatzgebiete bei mittleren Aluminiumgehalten von 15 bzw. 22 M.-% erzielt, mit Abtragsraten unter $1 \mu\text{m/a}$. Die ZnAl 4-Spritzschicht wies immerhin in Stadt-/Industrieatmosphäre, Meeresatmosphäre und in der Spritzwasserzone des Meeres Abtragsraten unter $1 \mu\text{m/a}$ auf, während die ZnAl 2-Spritzschicht in allen Atmosphären Abtragsraten über 1 bis $20 \mu\text{m/a}$ aufwies. Das Zulegieren von über 22 % Aluminium brachte keine zusätzlichen Verbesserungen im Korrosionsverhalten. Die durchgeführten Untersuchungen haben außerdem gezeigt, dass einem sehr geringen Abtrag (bzw. einer Schichtdickenzunahme) überwiegend ein mittlerer oder sogar starker innerer Angriff gegenüber steht. Dieser stärkere innere Korrosionsangriff ist verbunden mit einem besseren Korrosionsverhalten, da diese von Korrosionsprodukten durchzogenen Spritzschichten offensichtlich schützend wirken.

Zur Charakterisierung des Korrosionsmechanismus von Zn-Al Spritzschichten werden drei verschiedene Modelle diskutiert und anhand der elektrochemischen Untersu-

chungen beurteilt, der kathodische Schutz, eine Passivierung durch stabile Deckschichten und eine Inhibition der kathodischen Teilreaktion der Korrosion. Die Stromdichte-Potentialkurven lassen für keine Legierung eine Verschiebung des Freien Korrosionspotentials in kathodische Richtung erkennen. Es lag in luftgesättigter Natriumchloridlösung für alle Legierungen bei etwa -800 mV_H und in stickstoffgesättigter Chloridlösung zwischen -900 und -950 mV_H . Des Weiteren wird nur eine geringe Verringerung der Stromdichte im Anodischen insbesondere bei mittleren Aluminiumgehalten erkennbar. Gleichwohl wurde eine selektive Korrosion der zinkreichen Phasen festgestellt. In den elektrochemischen Untersuchungen wird eine ausgeprägte Hemmung der kathodischen Teilreaktion in Verbindung mit einer prozentualen Aluminium-Anreicherung und einer Zink-Verarmung über die gesamte Schicht festgestellt. Das zeigt, dass der Mechanismus der Korrosion von Zink-Aluminium-Spritzschichten im wesentlichen auf einer Inhibition durch Aluminiumhydroxid beruht. Es findet, ausgehend von der Oberfläche der Spritzschicht eine Korrosion der zinkreichen und aluminiumreichen Phasen unter der Bildung von Aluminium- und Zinkhydroxid, statt. Bedingt durch die Porosität der Spritzschichten werden nach und nach auch die inneren Phasen der Spritzschicht korrodiert. Der Diffusionsweg wird dabei durch die sich bildenden gelartigen Korrosionsprodukte immer länger. Durch den zunehmenden Aluminiumanteil in der Schicht und das damit verbundene Vorherrschen inhibierender Korrosionsprodukte wird die kathodische Teilreaktion und damit auch die Korrosion des gespritzten Zink-Aluminium-Überzuges zunehmend unterbunden.

2 Einleitung

Überzüge auf Stahloberflächen finden in nahezu allen technischen Bereichen Anwendung. Sie können auf unterschiedliche Weise aufgebracht werden, und zwar durch Schmelztauchmetallisieren, elektrolytische Verfahren, durch thermisches Spritzen und durch Sonderverfahren, wie z.B. Galvannealing, Mechanical Plating, usw. [1]. Im Bauwesen hat vor allem das Schmelztauchmetallisieren und das thermische Spritzen von Stählen Bedeutung erlangt. Beim Schmelztauchmetallisieren von Bau- bzw. Konstruktionsteilen steht bisher das Feuerverzinken (Stückverzinken) mit Reinzink im Vordergrund. Dabei wird häufig noch davon ausgegangen, dass Schmelztauchüberzüge eine bessere Schutzwirkung aufweisen als Spritzüberzüge. Zecho [2] zufolge zeigen jedoch nach dem heutigen Stand der Technik aufgebraachte Spritzüberzüge ein den Schmelztauchüberzügen vergleichbares Verhalten. Daneben weist das Spritzmetallisieren gegenüber dem Schmelztauchmetallisieren einige anwendungstechnische Vorteile auf. So können große Bauteile direkt vor Ort spritzverzinkt werden und es sind optimierte Möglichkeiten der Instandsetzung gegeben. Außerdem ist die Gefahr für beim Stückverzinken typische Fehler wie Verzug und Rissbildung nicht gegeben [3, 4, 5].

Durch den gezielten Einsatz von Legierungen des Typs Zink-Aluminium kann die Korrosionsschutzwirkung für den Bereich allgemeiner Metallbau, Stahlhochbau, Stahlwasserbau, Stahlbrückenbau und auch in Boden (z.B. Stahlstützen, bewehrte Erde) deutlich gesteigert und die Dauerhaftigkeit solcher Bauteile erhöht werden. Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes im Vergleich zu reinen Zinküberzügen wurden etwa seit Mitte der sechziger Jahre neue aluminiumhaltige Zinklegierungen wie Galvalume (Zink mit 55% Aluminium) und seit Ende der siebziger Jahre Galfan (Zink mit 5% Aluminium) für das kontinuierliche Verzinken von Bändern und auch Drähten entwickelt [6, 7]. Für das Stückverzinken haben sich diese aluminiumhaltigen Zinkschmelzen allerdings nicht bewährt.

Wesentlicher Vorteil von Zink-Aluminium-Überzügen ist nun, dass diese auch mittels thermischen Spritzens aufgebracht werden können. Bei diesem Verfahren ist es auch möglich, eine Vielzahl von Legierungskompositionen zu erzeugen und gezielt die für die jeweilige Anwendung erforderlichen Schichtdicken aufzubringen. Insbesondere Zink-Aluminium-Überzüge zeichnen sich in vielen bautechnisch relevanten Medien durch

eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit aus. In milden Atmosphären wie Stadt-, Industrie- und Meeresatmosphäre zeigen Zink-Aluminium-Spritzüberzüge vergleichbar geringe Abtragsraten wie Zink-Spritzüberzüge. In der Spritzwasser-, Wecheltauch- und Dauertauchzone des Meeres sowie in Böden sind sie dagegen deutlich beständiger und auch den durch Feuerverzinkung erzeugten Überzügen überlegen [2].

Die bereits vorliegenden Erkenntnisse über das Korrosionsverhalten von gespritzten Zink-Aluminium-Legierungen machen deutlich, dass eine weitergehende anwendungsorientierte Optimierung des Korrosionsschutzes durch Wahl einer für die jeweilige Korrosionsbelastung angepassten Legierung möglich erscheint. Durch die Anwendung moderner Spritztechniken und die Verwendung modifizierter Spritzzusätze ist die Möglichkeit einer kontrollierten Abstimmung der Zusammensetzung des Überzuges gegeben. Somit stellen gespritzte Zink-Aluminium-Überzüge eine vielversprechende Alternative zu Spritzüberzügen aus Reinzink oder Stückverzinkungen dar.

Um die guten Erfahrungen mit Zink-Aluminium-Überzügen in der Praxis systematisch nutzen zu können, sind jedoch zum einen Kenntnisse über den mediumspezifischen Legierungseinfluss und zum anderen ein verbessertes Verständnis des Korrosionsmechanismus erforderlich. Unklar ist derzeit, worauf die beobachtete gute Korrosionsbeständigkeit von Zink-Aluminium-Legierungen zurückzuführen ist und auf welche Weise das Korrosionsverhalten (Korrosionsangriff, Art der Deckschichtbildung) durch eine Legierungsabstimmung tatsächlich beeinflusst wird. Untersuchungen [2] weisen darauf hin, dass hier eine Art innere Korrosion mit selektivem Angriff der zinkreichen Phasen verantwortlich ist. Dabei ist zu beobachten, dass die Schichtdicken der Spritzschichten durch die Korrosion zunehmen können. Selbst bei geringem Restmetallgehalt in der Spritzschicht scheint dann noch eine gute Korrosionsschutzwirkung zu bestehen. Aufgrund mangelnder Kenntnisse über das tatsächliche Verhalten können derzeit jedoch keine fundierten Aussagen zur Schutzwirkung der Schicht bei geringem Restmetallgehalt, also im späteren Stadium der Korrosion, gemacht werden. Die Klärung der Kinetik der Korrosion ist deshalb notwendig, um Rückschlüsse auf den tatsächlichen Einfluss der Legierungszusammensetzung und auf das Langzeitverhalten ziehen zu können. Der vertieften Auseinandersetzung mit gespritzten Zink-Aluminium-Legierungen und deren Korrosionskinetik widmet sich diese Arbeit.

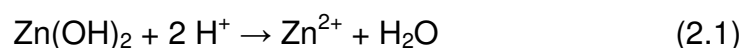
3 Stand der Kenntnisse

3.1 Korrosionsverhalten von Zink, Aluminium und Zink-Aluminium-Werkstoffen

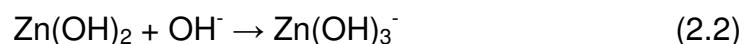
3.1.1 Zink

Zink besitzt ein relativ negatives Normalpotential von -763 mV_H . Die Ruhepotentiale können in den verschiedenen Medien jedoch abweichen, was auch durch sekundäre Reaktionen, wie etwa die Schutzschichtbildung, beeinflusst wird. In destilliertem Wasser mit einem pH-Wert von 6 wird beispielsweise ein Ruhepotential von -795 mV_H gemessen, während in Meerwasser mit einem pH-Wert von 7,5 ein Ruhepotential von -805 mV_H und in 3%-iger Natriumchlorid-Lösung ein Ruhepotential von -830 mV_H ermittelt wird [8]. Wegen seines negativen Normalpotentials zeichnet sich Zink auch dadurch aus, dass es eine gute kathodische Schutzwirkung gegenüber Stahl besitzt. Der kathodische Schutz tritt nur auf, wenn Zink und Stahl über einen Elektrolyten elektrisch leitend miteinander verbunden sind. Die Schutzwirkung ist umso größer, je besser die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist. In Kondenswasser z.B. ist der Fernschutradius kleiner als 1 mm, in aggressiver Atmosphäre sind dagegen die Schnittflächen insbesondere zu Beginn der Korrosion besser geschützt [8, 9, 10]. Die Schutzwirkung ist weiterhin bei gespritztem Zink größer als bei Schmelztauchverzinkungen [11].

Zink ist ein amphoteres Metall, welches sich sowohl in Säuren nach



als auch in starken Basen nach



aufflöst. Seine Beständigkeit liegt im wesentlichen zwischen einem pH-Wert von 6 und 12,5 [9], was durch Abbildung 1 verdeutlicht wird.

Das gute Korrosionsverhalten von Zink ist bedingt durch die Ausbildung einer festhaftenden und schützenden Deckschicht. Die Deckschichten werden im Laufe der Zeit durch die Bewitterung geringfügig abgetragen und dabei ständig aus dem Zinkuntergrund erneuert, wodurch letztendlich ein Massenverlust bewirkt wird [9]. Primär entsteht

an der Atmosphäre Zinkoxid, welches unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zu Zinkhydroxid umgesetzt wird.

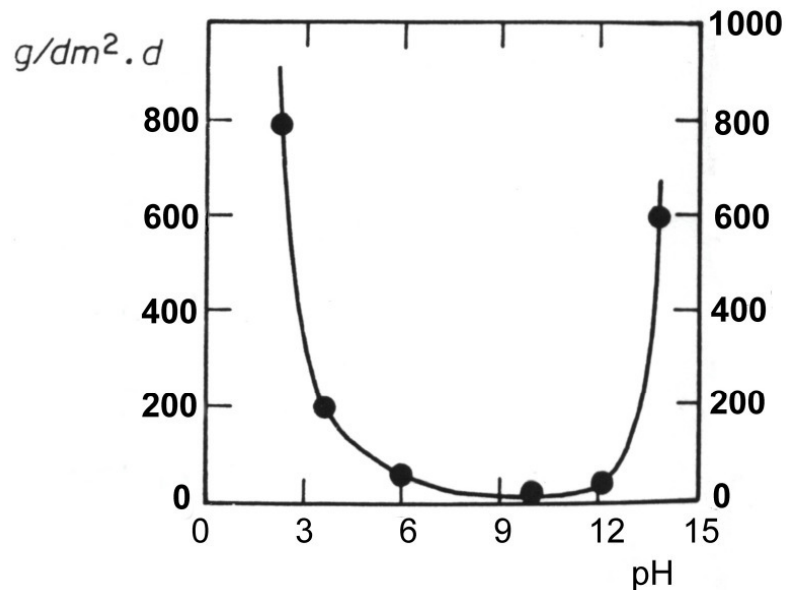


Abb. 1 : Einfluss des pH-Wertes auf die Korrosionsgeschwindigkeit bei Zn [12]

Mit dem Kohlendioxid der Luft entsteht eine Schutzschicht, welche aus einem Gemisch von basischem Zinkcarbonat und Zinkhydroxid ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) besteht [13]. Mit zunehmendem Anteil von Zinkcarbonat werden die Schichten schwerer löslich und verzögern den Abwitterungsvorgang beträchtlich. Bei stagnierender Feuchtigkeit oder Sauerstoffmangel bilden sich lockere, poröse Korrosionsprodukte, welche überwiegend aus Zn(OH)_2 bestehen. Dieser sogenannte Weißrost hat keine schützenden Eigenschaften. Er entsteht vor allem bei unsachgemäßer Lagerung und Transport durch schlechte Belüftung und hohe Feuchtigkeit sowie durch Kontakt mit feuchten Baustoffen wie Holz oder Wärmedämmstoffe [14, 15]. Bis zu einem gewissen Grad kann der Weißrost unter Luftzufuhr in schützende Deckschichten umgewandelt werden [8, 9, 10, 16]. Bei länger andauernder Einwirkung von Feuchtigkeit, z.B. Kondenswasser, und gehemmter Sauerstoffzufuhr kann es zu einer raschen Zerstörung des Zinks kommen. Viele solcher Schäden entstanden durch Dauerkontakt mit feuchten Baustoffen, unter Schmutzab-

lagerungen in Dachrinnen oder an der unbelüfteten Unterseite der Dachhaut von Warmdächern über Feuchträumen [14].

Es ist bekannt, dass wasserlösliche Inhaltsstoffe (Neutralsalze, Säuren) in Abhängigkeit von der jeweiligen Atmosphäre in die Korrosionsprodukte des Zinks (Cl^- , SO_2) eingebaut werden und das Korrosionsverhalten beeinflussen. Dabei ist vor allem der Gehalt an Schwefeldioxid in der Atmosphäre von Bedeutung, da dieses unter Bildung von leicht löslichem Zinksulfat die schützenden Zinkcarbonatdeckschichten auflöst. In Wässern und z.B. Böden können leicht lösliches Zinksulfat und in Meeresatmosphäre zusätzlich basisches Zinkchlorid $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ entstehen [1, 10, 16, 17, 18].

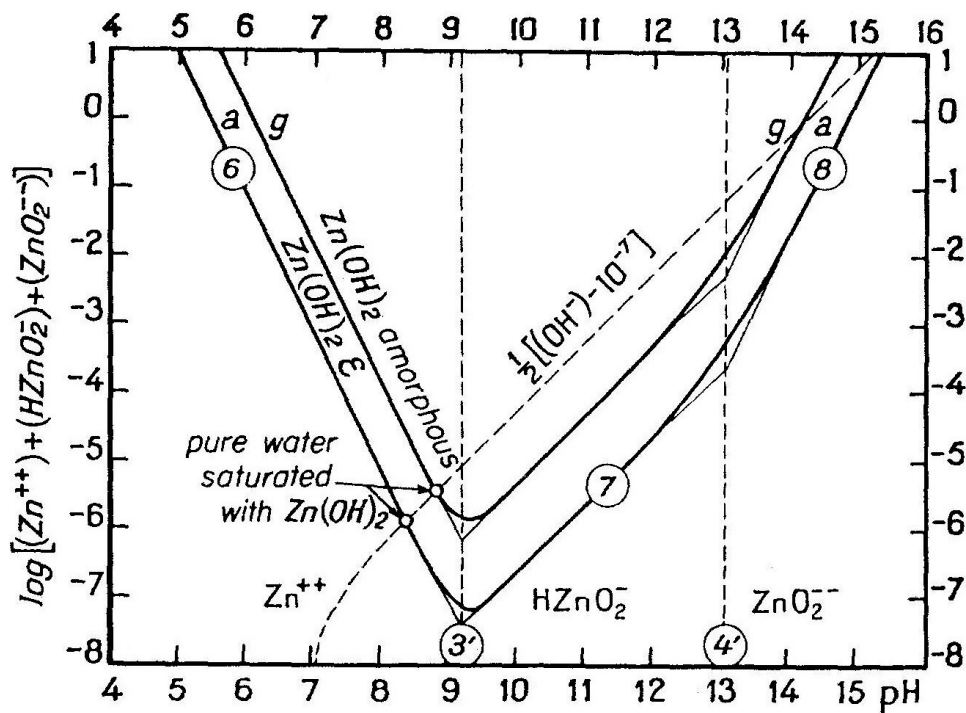


Abb. 2 : Löslichkeit der Hydroxide und Oxide von Zink bei 25 °C [12]

Die Korrosion von Zink oder Zinküberzügen in Wässern ist insbesondere vom pH-Wert, dem Kohlendioxidgehalt und dem Salz- und Sauerstoffgehalt des Wassers abhängig. In neutralen oder schwach alkalischen Wässern wird Zink nur unwesentlich angegriffen. Dieses Verhalten wird durch die Löslichkeit und durch die Struktur der entstehenden Korrosionsprodukte erklärt: Da die Korrosionsprodukte in Säuren leicht löslich sind und in stark basischen Lösungen wasserlösliche Zinkate entstehen, findet in diesen Bereichen ein starker Angriff statt [8, 10, 19]. Bei Einwirkung von destilliertem Wasser ent-

stehen dagegen Zinkhydroxide, die leicht in Zinkoxide übergehen und dadurch nicht zur Schutzschichtbildung geeignet sind [20]. Wie Abbildung 2 zeigt, ist die Korrosion des Zinks auch in Wässern von der Deckschichtbildung abhängig. Eine hohe Schutzwirkung korrespondiert mit niedrigen Löslichkeiten bzw. Zinkionengehalten.

Die Masseverlusten von Zinküberzügen, d.h. die Schichtdickenabnahmen je Zeiteinheit, sind bei allen Herstellungsverfahren vergleichbar und bewegen sich in einem gemeinsamen Streubereich. Die Schutzdauer der Zinküberzüge ist annähernd proportional zur flächenbezogenen Masse des Zinküberzuges [1]. Allerdings haben Untersuchungen gezeigt, dass die Abtragsrate von Zinküberzügen nur bei stärker korrosiven Wässern und nur in der Anfangsphase zeitlich konstant ist. Im Laufe der Versuchszeit nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit merkbar ab [21].

3.1.2 Aluminium

Reinaluminium besitzt ein sehr negatives Normalpotential von -1662 mV_H . Wie bei Zink kann das Ruhepotential in den verschiedenen Medien durch sekundäre Reaktionen, wie etwa eine Schutzschichtbildung, beeinflusst werden. Durch die Oxidschicht des Aluminiums, die anders als die mancher gebräuchlicher Metalle eine sehr geringe Elektronen- und Ionenleitfähigkeit aufweist, werden die elektrochemischen Austauschreaktionen trotz relativ großer freier Reaktionsenthalpie des Aluminiums stark gehemmt. Vor allem die kathodische Reduktion von Oxidationsmitteln, z.B. die Reduktion des in Wässern meist enthaltenden Luftsauerstoffs zu Hydroxylionen, ist davon betroffen, wodurch Aluminium in relativ aggressiven, chlorid- und sauerstoffhaltigen Wässern eine gute Korrosionsbeständigkeit zeigt [22, 23]. Für Aluminium in Wasser mit einem pH-Wert von 6 wird beispielsweise ein Ruhepotential von -169 mV_H gemessen, während in Seewasser mit einem pH-Wert von 7,5 ein Ruhepotential von -667 mV_H ermittelt wird [24]. Allerdings zeigt Aluminium keinerlei anodische Fernschutzwirkung gegenüber Eisenwerkstoffen [25].

Aluminiumwerkstoffe besitzen einen ausgeprägten amphoteren Charakter, d.h. gleichmäßige Flächenkorrosion findet sowohl durch die Einwirkung von Säuren als auch von Laugen statt [24, 26]. Wie Abbildung 3 zeigt, ist Aluminium im pH-Bereich zwischen 4 und 9 beständig. Am stärksten wird Aluminium von den Alkalilaugen (Natron-, Kalilauge,

...) und den Halogenwasserstoffsäuren (Flusssäure, Salzsäure, ...) angegriffen [24]. Aufgrund der höheren Beständigkeit von Aluminium im schwach sauren Bereich, ergeben sich für feuraluminierte Schichten im Gegensatz zu Feuerzink 2-6fache Standzeiten in Industrielatmosphäre [25].

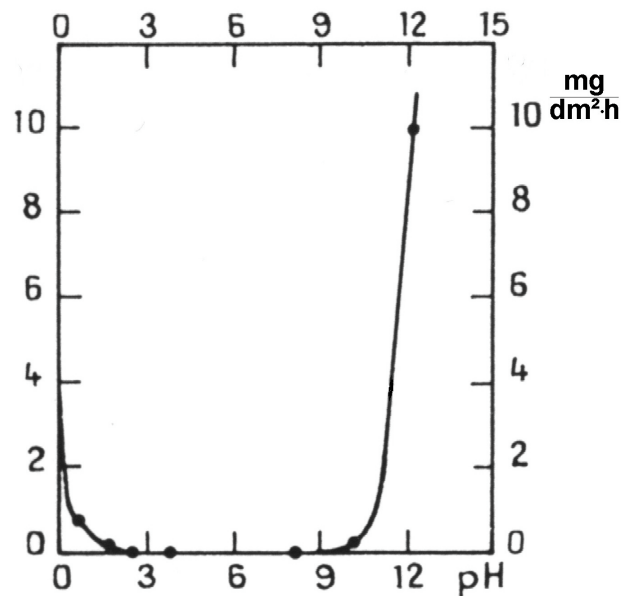


Abb. 3 : Einfluss des pH-Wertes auf die Korrosionsgeschwindigkeit bei Aluminium [12]

Aluminiumwerkstoffe (Reinaluminium und seine Legierungen) gehören zu den zur Passivität neigenden Metallen. Sie sind generell an der Atmosphäre sehr gut korrosionsbeständig, da sich die Oberfläche an der Luft durch Reaktion mit Sauerstoff oder Wasserdampf mit einer dünnen Oxidschicht überzieht, die sie gegen weitere Angriffe schützt. Diese Oxidschicht besteht im wesentlichen aus amorphem Aluminiumoxid und hat in der Regel eine Dicke von 0,001-0,1 μm [16, 27]. Dabei ist die an das Metall grenzende Grundschicht (Al_2O_3) porenfrei (Sperrschicht), während die darüber liegende Deckschicht porös und zum Teil kristallin ist ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [10, 16].

Das hervorragende Korrosionsverhalten von Aluminium im Bereich des pH-Wertes von 4,5 bis etwa 8,5 ist auf die äußerst geringe Löslichkeit der schützenden Oxidschicht in diesem Bereich zurückzuführen (Abb. 4). Dieses Passivverhalten ist in der Stromdichte-potentialkurve durch ein flaches Plateau gekennzeichnet mit sehr niedrigen anodischen Stromdichten von z.B. 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ für Reinaluminium in Na_2SO_4 -Lösung [19]. Bei der Anwesenheit von Halogeniden besitzt die Passivität der Aluminiumwerkstoffe jedoch zur anodischen Seite hin eine Grenze, das sogenannte Lochfraßpotential. Nach einer

Inkubationszeit tritt bei der Überschreitung des jeweiligen Lochfraßpotentials örtlich Loch- oder Muldenkorrosion auf [24]. Unterhalb dieses Lochfraßpotentials können weder Lochfraß noch Flächenkorrosion auftreten. Selbst an mechanischen Verletzungen der Oxidschicht kommt es nicht zu Korrosion, sondern es findet innerhalb des potential-abhängigen Passivbereichs eine spontane Repassivierung statt [22, 23, 28].

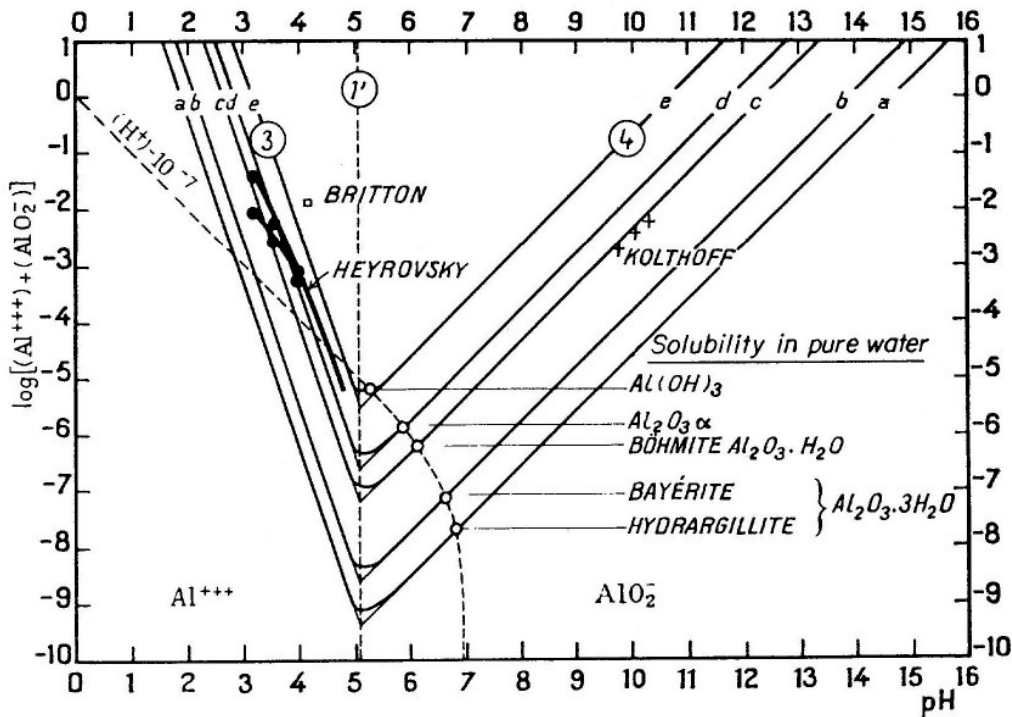


Abb. 4 : Löslichkeit der Hydroxide und Oxide von Aluminium [12]

Aluminiumüberzüge werden im Bauwesen vorwiegend durch Schmelztauchmetallisieren oder Spritzen hergestellt. Sie haben sich sowohl in Industrie- und Meeresatmosphäre, als auch im Meerwasser und in Böden gut bewährt [3, 29, 30, 31, 32, 33].

3.1.3 Zink - Aluminium

Die Verzinkung ist neben dem Beschichten die wichtigste Methode, um Stahlkonstruktionen vor Korrosion zu schützen. Die Gründe dafür sind die geringen Kosten, die verhältnismäßig einfache Applikationstechnik und der effektive Schutz, den Zinküberzüge normalerweise bieten. Allerdings ist das gute Korrosionsverhalten des Zinks durch Schadstoffe und Dauerfeuchte beeinträchtigt. Deswegen besteht ein großes technisches und wirtschaftliches Interesse daran, Überzüge zu entwickeln, die eine größere

Korrosionsbeständigkeit gegenüber solchen Einflüssen aufweisen als reine Zinküberzüge. Eine Möglichkeit ist die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch den gezielten Einsatz von Zink-Legierungen [34].

Beim Schmelztauchmetallisieren hat sich das Zulegieren von Aluminium als besonders geeignet erwiesen, wobei die Konzentrationen von 2 bis 55 % Aluminium variieren [34]. Dabei wurde festgestellt, dass die Korrosionsbeständigkeit von Zink-Aluminium-Legierungen höher ist als von reinem Zink bzw. Aluminium [35, 36]. Aluminiumhaltige Zinkschichten zeichnen sich dadurch aus, dass das Korrosionsverhalten im Vergleich zu reinem Zink in Richtung Aluminium verschoben und im schwachsauren und annähernd neutralen Bereich verbessert wird. Gleichzeitig werden aber auch aluminiumtypische Eigenschaften in den Werkstoff hineingetragen. Dazu gehört z.B. die Verringerung der Alkalibeständigkeit. Allerdings bleibt die Fernschutzwirkung des Zinks weitgehend erhalten [10, 36, 37]. Das heißt, der passive Schutz des Aluminiums wird verbunden mit der kathodischen Schutzwirkung des Zinks [38]. Neben Zinkoxid bildet sich auf Zink-Aluminium-Legierungsüberzügen Aluminiumhydroxid und amorphes basisches Aluminium-Zink-Sulfathydrat, welches gut haftet und eine Barrierschicht gegen weitere Korrosion darstellt [16].

Untersuchungen [39] über 30 Jahre in Meeresatmosphäre zufolge erhöht ein Zusatz von 4,7 % Aluminium zunächst den Schutzwert. Bis zu einem Aluminium-Gehalt von 35 % sinkt dann die Schutzwirkung, um bei über 45 % eine deutliche, dreifache Erhöhung der Schutzdauer zu bewirken. Aluminiumzusätze von 5 bzw. 55 % haben sich dementsprechend als Optimum für die Korrosionsbeständigkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen und aus Gründen der Verarbeitbarkeit, insbesondere im Hinblick auf die Verarbeitungstemperatur und die gute Verformbarkeit, erwiesen. Diese Untersuchungen führten zur Entwicklung von Galfan (Zink mit 5 % Aluminium) und Galvalume (Zink mit 55 % Aluminium) beim Band- oder Drahtverzinken [7, 25, 37, 40, 41]. Diese kontinuierlichen Anlagen arbeiten im Gegensatz zum Stückverzinken, bei welchem der Aluminium-Gehalt aus verfahrenstechnischen Gründen (Reaktion des Aluminiums mit dem Flussmittel) etwa 0,03 M.-% nicht überschreiten darf, unter Schutzgas [1]. Beim Stückverzinken spielen Zink-Aluminium-Legierungen keine Rolle.

Die Mikrostruktur der Galfanschichten besteht aus einem Zink-Aluminium-Eutektikum mit primären zinkreichen Dentriten. Bei der Korrosion kommt es zur Auflösung dieser

dendritischen Bereiche, wodurch vermutlich der Abtrag des Überzuges erfolgt. Gleichzeitig schützen die sich bildenden Aluminiumoxidschichten die Oberfläche, wodurch eine bessere Korrosionsbeständigkeit gewährleistet wird als bei reinen Zinkschichten [42, 43]. Nach Kurzzeitkorrosionsversuchen von galvanbeschichteten Blechen konnte in den mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) untersuchten Korrosionsprodukten nur Zink und die in den jeweiligen Atmosphären vorhandenen Elemente Schwefel bzw. Natriumchlorid nachgewiesen werden, jedoch kein Aluminium [44].

Die gute Korrosionsbeständigkeit von Galvalume beruht auf der besonderen Mikrostruktur des Überzuges. Dieser besteht aus einer Oberflächenschicht, die aluminiumreiche Dendriten und zinkreiche interdendritische Bereiche mit eingelagerten Siliziumpartikeln enthält, und einer intermetallischen Schicht, die zu etwa 80 Volumenprozent aus Aluminium besteht. Diese weitverzweigte interdendritische Struktur wird als wesentlicher Faktor für die Korrosionsbeständigkeit angesehen. Zu Beginn der Bewitterung werden bevorzugt die zinkreichen interdendritischen Bereiche angegriffen, die sich schnell mit Korrosionsprodukten füllen und dadurch das Fortschreiten der Korrosion behindern. Da die zinkreichen Bereiche kleiner sind als bei Galfan, ist auch die Anfangskorrosion geringer. Sobald sich die angegriffenen Bereiche mit Korrosionsprodukten gefüllt haben, wird der Korrosionsschutz durch die aluminiumreiche Phase infolge Bildung von schwerlöslichen Oxiden bzw. Hydroxiden wie beim Aluminium gewährleistet [6, 42, 45, 46, 47].

Johnsson et al., Kohl und Harvey [34, 46, 48] zeigten in Auslagerungsversuchen, dass Galvalume eine 2 bis 6-fach bessere Korrosionsbeständigkeit aufweist als Zink. Nach einem Jahr Auslagerung in vier verschiedenen Atmosphären (Land-, Meeres-, Stadt- und Industriatmosphäre) ergeben sich Verbesserungen um das zwei- bis vierfache.

Zoccola et al. und Townsend et al. [49, 50] zeigten in 13 Jahre dauernden Auslagerungen in Land-, Industrie- und Meeresatmosphäre, dass Zinküberzüge mit niedrigen Aluminiumgehalten keinerlei Verbesserung im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit gegenüber reinen Zinküberzügen aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigten die Galvalume-Überzüge eine 2- bis 4-fach bessere Korrosionsbeständigkeit. Nach 30-jährigen Auslagerungen in ländlicher, Industrie- und Meeresatmosphäre haben Townsend et al.

[39] für Galvalume eine doppelt so große Beständigkeit wie für gleichdicke Feuerzinkschichten ermittelt.

Eine Alternative zum Schmelztauchmetallisieren stellt das Aufbringen der Überzüge durch thermisches Spritzen dar. Dabei können die unterschiedlichsten Zink-Aluminium-Legierungen hergestellt werden. In der Literatur finden sich Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Zink-Aluminium-Spritzschichten, von denen einige hier kurz erwähnt werden sollen:

Nürnberger und Zecho [2, 51] führten vergleichende Untersuchungen an feuerverzinkten und spritzverzinkten Proben (Zink und ZnAl 15) durch. Nach fünfjähriger Auslagerung in verschiedenen Medien und Atmosphären des Bauwesens wurden in chloridfreien Umgebungen für die Feuerzinkschichten geringfügig niedrigere Abtragsraten als bei den Spritzverzinkungen festgestellt. In chloridhaltigen Medien, wie Meeresatmosphäre oder Spritzwasserzone des Meeres wurde dagegen für die Spritzschichten eine deutlich höhere Korrosionsbeständigkeit ermittelt. Auch das zur Anwendung gebrachte Spritzverfahren – Lichtbogenspritzen (LBS) bzw. Hochgeschwindigkeits-Flamm-spritzen (HFS) – hatte kaum einen Einfluss auf das Abtragsverhalten der Spritzüberzüge gezeigt. Allerdings war die Tendenz zur wasserstoffinduzierten Blasenbildung bei den durch LBS hergestellten Proben höher. Generell haben diese Untersuchungen ergeben, dass bei atmosphärischer Beanspruchung, wie Stadt-, Industrie- und Meeresatmosphäre, zusätzlich zur Feuerverzinkung auch Zink und ZnAl 15-Spritzschichten als gleichwertig anzusehen sind. Bei der Beanspruchung in der Spritzwasser-, Wechsel- und Dauertauchzone des Meeres sowie bei Kontakt mit feuchtem Gips und feuchtem Dämmstoff zeigten die ZnAl 15-Spritzschichten eine wesentlich bessere Beständigkeit als Zinküberzüge (sowohl feuerverzinkt als auch spritzverzinkt). Die Untersuchungen ergaben auch, dass ZnAl 15-Spritzschichten in alkalischen Medien, wie Beton, erwartungsgemäß nicht empfohlen werden können [2, 51, 52].

Leclercq [53] fand bei seinen Untersuchungen an ZnAl 15-Spritzschichten heraus, dass die zinkreiche Phase in der Schicht sowohl den Untergrundwerkstoff Stahl als auch die aluminiumreichen Phasen der Schicht kathodisch schützen. Schulz et al. [37] stellten in Kurzzeitkorrosionsversuchen fest, dass die Korrosion von Zink-Aluminium-Legierungen im Gegensatz zu reinen Zink- oder Aluminium-Schichten verzögert eintritt. Bei Prüfungen nach DIN 50018 in SO₂-haltiger Atmosphäre fiel auf, dass Grundmetallkorrosion

zuerst an reinen Aluminium-Spritzschichten auftrat. Dies steht zwar im Widerspruch zu der normalerweise höheren Korrosionsbeständigkeit von Aluminium in schwefeldioxidhaltigen Umgebungen im Vergleich zu Zink und kann mit der höheren Porosität von Aluminium-Spritzschichten erklärt werden. Bei Metallspritzschichten scheint die Fernschutzwirkung des Zinks entscheidend zu sein, wodurch der verfahrensbedingte negative Effekt der Poren überspielt wird.

Untersuchungen über das Korrosionsverhalten in Böden über fast 20 Jahre [52, 54] haben für Zink-Aluminium-Spritzüberzüge (ZnAl 15) ein häufig deutlich besseres Korrosionsverhalten ergeben. Während Reinzinküberzüge zum Teil starken flächigen Abtrag und Aluminium Lochkorrosion bis zum Durchbruch des Grundwerkstoffs aufweist, zeigen die ZnAl 15-Werkstoffe in den Böden eine wesentlich bessere Beständigkeit, die sich durch einen geringeren Gesamtabtrag und gleichzeitig auch einen geringeren lokalen Angriff auszeichnet.

Im Kondenswasser-Klimatest ausgelagerte spritzmetallisierte Proben zeigten ausschließlich Gewichtszunahmen, während es nach Auslagerung in schwefeldioxidhaltiger Umgebung bei den reinen Zinkschichten zu Masseverlusten, bei den aluminiumhaltigen Schichten dagegen ebenfalls zu Gewichtszunahmen kam. Für die reinen Zinkschichten kann dieser auch in Industriemosphäre zu beobachtende Massenverlust auf die hohe Löslichkeit der in Schwefeldioxid sich bildenden Zinksulfate zurückgeführt werden. Offensichtlich reichen geringe Mengen Aluminium aus, dass sich statt des Zinksulfates schwerlösliche Mischverbindungen bilden, die nicht mehr mit z.B. Essigsäure abgebeizt werden können [37, 48].

In Japan sind über 15 Jahre dauernde Auslagerungen von Stahlrohren mit verschiedenen Aluminium-, Zink- und Zink-Aluminium-Spritzüberzügen in Meerwasser durchgeführt worden [55]. Dabei haben die etwa 175 µm dicken Spritzüberzüge mit 13 % Aluminiumgehalt ebenso wie die reinen Aluminium-Spritzüberzüge sehr gute Ergebnisse gebracht. Ein Problem der Aluminium-Spritzüberzüge war die fehlende kathodische Schutzwirkung in der Spritzwasserzone.

Bei elektrochemischen Untersuchungen an Zink, Aluminium, ZnAl 15 und ZnAl 22 in 3%-iger Natriumchlorid-Lösung fanden Suzuki et al. [35] heraus, dass die Korrosionsraten gespritzter Zink-Aluminium-Legierungen mit 16 bis 20 µA/cm² zwischen denen

von reinen Zinkspritzschichten ($26 \mu\text{m}/\text{cm}^2$) und denen von reinen Aluminiumspritzschichten ($2 \mu\text{m}/\text{cm}^2$) liegen.

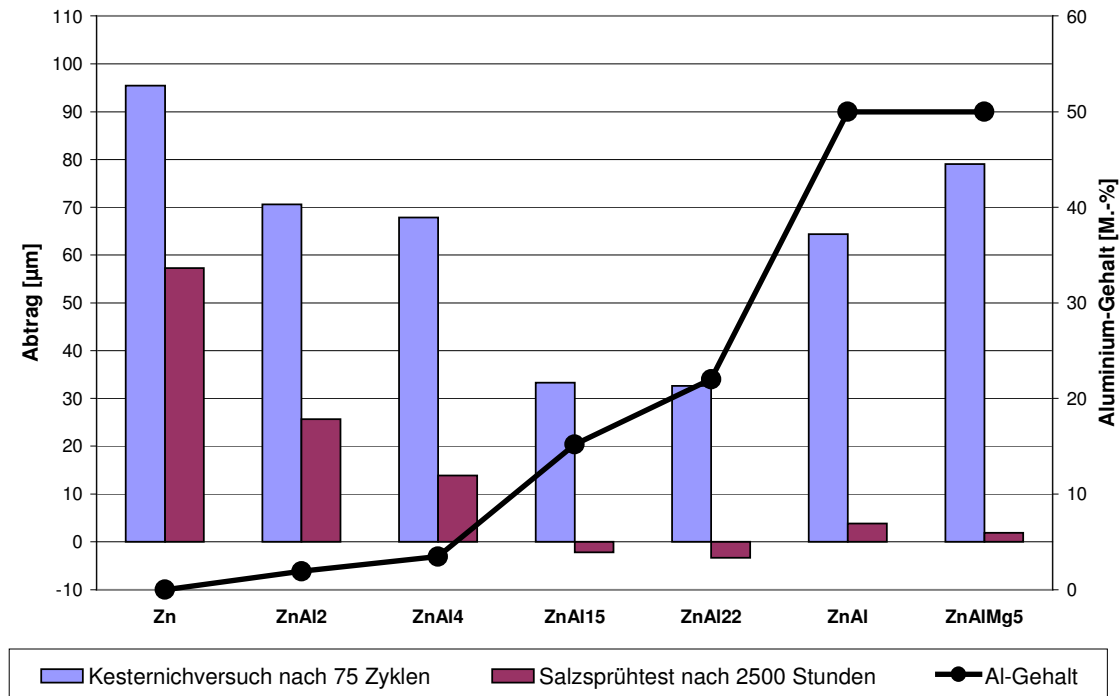


Abb. 5 : Abtragsverhalten in künstlichen Atmosphären in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt [56]

Zecho [56] führte Kurzzeitkorrosionsversuche an Zinkspritzschichten mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten durch. Salzsprühnebelprüfungen (SS-Tests) nach DIN 50021 [57] sind Prüfungen mit einer kontinuierlich versprühten, wässrigen Natriumchloridlösung als angreifendes Mittel. Das Versprühen geschieht mit Druckluft. Beim Kesternichtest nach DIN 50018 KFW 2,0 S [58] werden die Proben im Kondenswasser-Wechselklima mit schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre beansprucht. Die Prüfung gestattet das schnelle Erkennen von Fehlern in Korrosionsschutzsystemen. Es können jedoch keine unmittelbaren Aussagen über die Lebensdauer der geprüften Teile im praktischen Einsatz getroffen werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Schichtdickenänderung der verschiedenen Spritzschichten nach der Auslagerung in chlorid- bzw. schwefeldioxidhaltigen Atmosphären sind in Abbildung 5 in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt dargestellt. Danach ist sowohl für die chloridhaltige, vor allem aber für die schwefeldioxidhaltige Atmosphäre deutlich ein Maximum der Schutzwirkung für mittlere Aluminiumgehalte von 15 bis 22 % erkennbar.

Da das Korrosionsverhalten der Spritzschichten in Abhängigkeit von der Legierung verschieden ist, scheint auch der Korrosionsmechanismus legierungsabhängig zu sein. Zur Beschreibung des Korrosionsmechanismus werden verschiedene Modelle diskutiert, von denen einige hier kurz dargestellt werden:

Für eine ZnAl 15-Spritzschicht wurde von Jailloux et al. [52] folgendes Korrosionsmodell aufgestellt: Es findet eine Kombination aus dem kathodischen Schutz der aluminiumreichen Phasen durch die selektive Korrosion des Zinks verbunden mit der Bildung von voluminösen Korrosionsprodukten (Al- und Zinkhydroxide), die sich in den Poren ablagern und die Dichtigkeit des Überzuges heraufsetzen, statt.

Für Galfan wird von Nünninghoff [44] folgendes Korrosionsmodell diskutiert: Bei einem korrosiven Angriff werden die sich in der äußersten Moleküllage befindlichen Aluminiumatome aufgrund ihrer gegenüber Zink zweifach höheren Affinität zu Sauerstoff zuerst oxidiert. Zinkoxidbildung setzt zu diesem Zeitpunkt noch nicht ein. Es bilden sich Aluminiumoxide, die von Zinkatomen umgeben sind. Haben sich in der ersten Moleküllage alle Aluminium-Atome mit Sauerstoff verbunden, so bildet sich auch Zinkoxid, welches leicht löslich ist und aus der Oberfläche „ausgespült“ wird. Zurück bleibt eine festhaftende, dichte und thermodynamisch sehr stabile Aluminiumoxidschicht, die die darunterliegenden Zink-Aluminium-Schichten schützt. Auch Sullivan [42] erklärte das wesentlich bessere Korrosionsverhalten von Zink-Aluminium-beschichteten Stahlteilen bei der Anwesenheit von Aluminium mit der Bildung von starken, schützenden Oxidschichten, die die Korrosionsbeständigkeit erheblich verbessern.

Das von Zecho [2] aufgestellte Korrosionsmodell basiert auf elektrochemischen Untersuchungen und 5-jährigen Auslagerungen in verschiedenen Medien und Atmosphären. Danach findet eine selektive Korrosion zinkreicher Phasen statt, wodurch die aluminiumreichen Phasen offensichtlich kathodisch geschützt werden. Zusätzlich wird die Korrosionsgeschwindigkeit der zinkreichen Phasen durch die Bildung innerer Korrosionsprodukte verlangsamt. Diesem Modell zufolge liegt nach der vollständigen Korrosion der zinkreichen Phasen ein dem „reinen“ Aluminium vergleichbarer Überzug vor.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Korrosionsverhalten von Zinküberzügen durch das Zulegieren von Aluminium in Richtung Aluminium verschoben und dadurch im neutralen Bereich verbessert wird, aber auch aluminiumtypische Eigen-

schaften, wie die Verringerung der Alkalibeständigkeit in den Werkstoff hineingetragen werden. Beim kontinuierlichen Schmelztauchmetallisieren haben sich vor allem Galfan, Zink mit 5 % Aluminium und Galvalume, Zink mit 55 % Aluminium, durchgesetzt. Beim Spritzverzinken werden vorwiegend Legierungen mit einem Aluminium-Gehalt von 15 % verwendet. Andere Legierungszusammensetzungen werden nur sehr selten eingesetzt. Für Zink-Aluminium-Spritzüberzüge wurden bei Auslagerungen sowohl in verschiedenen Atmosphären, als auch in Meerwasser, in Böden oder feuchtem Gips oder Dämmstoff ein gutes Korrosionsverhalten ermittelt.

3.2 Thermisches Spritzen

Im Korrosionsschutz spielen neben galvanisch aufgebracht oder feuerverzinkten Überzügen Metallspritzüberzüge aus Zink, Aluminium oder Zink-Aluminium-Legierungen eine wichtige Rolle. Insbesondere wenn auf Baustellen oder bereits montierten Bauteilen metallische Schichten aufgebracht werden sollen, können thermisch gespritzte Metallüberzüge eine technisch-ökonomisch günstige Möglichkeit des Schutzes darstellen [13, 59, 60]. Das thermische Spritzen stellt eines der führenden Verfahren zum Herstellen von funktionellen Oberflächen dar und ist ein Prozess, der immer noch jährliche Zuwachsraten von 7 bis 10 % aufweist [61, 62]. Mit dem thermischen Spritzen können nahezu alle Werkstoffe auf einer beinahe unlimitierten Auswahl an Substraten verarbeitet werden: Metall, Keramik, Kunststoff und Textilien ebenso wie Holz oder Glas. Hauptsächlich geschütztes Substrat ist allerdings Metall.

Die thermischen Spritzverfahren lassen sich nach verschiedenen Kriterien klassifizieren. Zum einen nach der Art des Spritzwerkstoffs (Draht, Stab, Schnur, Pulver oder Schmelzbad), nach der Art der Fertigung (manuell, mechanisiert oder automatisch) oder nach der Art des Energieträgers (Flamme, Lichtbogen, Plasma) [63]. Zur Erzeugung der Spritzschichten werden von allen thermischen Spritzverfahren zwei Energiearten benötigt, die thermische und die kinetische Energie. Die thermische Energie dient dazu, den Spritzwerkstoff an- oder aufzuschmelzen und ist durch die Wahl des Energieträgers vorgegeben. Die kinetische Energie nimmt auf die Dichte der Schicht und die Haftzugfestigkeit Einfluss und wird in Form der Partikelgeschwindigkeit gemessen [28, 61].

Nach dem Entwurf der DIN EN 657 [63] umfasst das thermische Spritzen Verfahren, bei denen Spritzzusätze innerhalb oder außerhalb von Spritzgeräten an-, auf- oder abgeschmolzen oder für eine geeignete Plastifizierung nur aufgeheizt und auf vorbereitete Oberflächen aufgeschleudert werden; die Oberflächen werden dabei nicht aufgeschmolzen. Die Spritzschichten können aus Spritzzusätzen im flüssigen oder plastischen Zustand aufgetragen werden. Der eigentliche Spritzprozess läuft in vier Phasen ab [64]:

- Aufschmelzen/Erhitzen des Spritzwerkstoffes,
- Beschleunigen des aufgeschmolzenen/erhitzten Spritzwerkstoffes,
- Flug der Spritzteilchen zur Werkstückoberfläche durch den Gasstrom,
- Aufprall und das Verbinden der Spritzteilchen mit der Werkstoffoberfläche und untereinander.

Die Substratoberfläche ist vor dem Spritzen mit geeigneten Strahlmitteln auf einen Reinheitsgrad Sa 3 nach DIN EN ISO 8501-1 [65] zu strahlen und muss trocken und frei von Staub, Fett, Rost und sonstigen Verunreinigungen sein [32, 66, 67].

Die Form der Spritzteilchen ändert sich durch das Auftreffen auf der Oberfläche erheblich. Durch ihre hohe kinetische Energie und ihren hochplastischen oder flüssigen Zustand zerplatzen sie auf der Substratoberfläche in Abhängigkeit von deren Rauigkeitsprofil, der Tropfengröße und -viskosität sowie der Oberflächenspannung der Tropfen. Nach Herstellen eines innigen Kontaktes zur Oberfläche erstarren die Tropfen in relativ kurzer Zeit. Die nachfolgenden Tropfen finden eine in ihrer Temperatur, Form, Gestalt und Werkstoffart völlig andere Oberfläche vor [64, 68].

Die schmelzflüssigen Teilchen legen dabei im hochoerhitzten Zustand einen Weg zurück, auf dem sie der umgebenen Atmosphäre und dabei insbesondere dem Sauerstoff, zu dem die meisten Metalle eine hohe Affinität besitzen, ausgesetzt sind. Aus diesem Grund sind die Spritzteilchen fast ausnahmslos von einem Oxidfilm umgeben, der einerseits eine Komponente des komplizierten Haftmechanismus und andererseits für die stets größere Mikrohärte der Spritzschichten im Vergleich zum Grundwerkstoff von Bedeutung ist [69].

Die Adhäsion der Spritzteilchen kann auf mehreren Haftmechanismen beruhen:

- der mechanischen Verklammerung bzw. Mikroverschweißung der hocherhitzten Metall-/Metalloxidgemische in den Unebenheiten der aufgerauten Oberfläche,
- der physikalischen Adhäsion der einander auf Gitterabstand genäherten Werkstoffe
- und der metallurgischen Wechselwirkung zwischen Spritzteilchen und Grundwerkstoff [64, 70].

3.2.1 Thermische Spritzverfahren

Zu den wichtigsten Spritzverfahren zählen Schmelzbadspritzen, Drahtflammspritzen, Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Pulverflammspritzen, Kaltgasspritzen, Lichtbogenspritzen, Flammschockspritzen, Plasmaspritzen und Laserspritzen [63]. Spritzschichten aus Zink oder Aluminium zum Zwecke des Korrosionsschutzes werden hauptsächlich mittels der Verfahren des Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens oder des Lichtbogenspritzens hergestellt. Aus diesem Grunde werden diese beiden Verfahren im Folgenden kurz vorgestellt.

Flammspritzen

Beim Flammspritzen wird der Spritzwerkstoff in einer Brennstoff-Sauerstoff-Flamme aufgeheizt und auf das Substrat aufgespritzt. Der Spritzwerkstoff kann dabei pulver-, draht-, stab- oder schnurförmig vorliegen und allein durch die Verbrennungsgase oder mit einer Zerstäubergasunterstützung (z.B. Druckluft) beschleunigt werden. Als Brenngase werden hauptsächlich Acetylen, Propan, Propylen oder Wasserstoff in Verbindung mit Sauerstoff oder Luft verwendet [61, 71]. Die wesentliche Bedeutung innerhalb der Flammspritzverfahren haben die Verfahren Draht-, Pulver- und Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen [72].

Beim Draht-Flammspritzen wird ein drahtförmiger Spritzwerkstoff von einer Brenngas-Sauerstoffflamme kontinuierlich abgeschmolzen und mit Hilfe eines Sekundärgases zerstäubt und beschleunigt. Die Variante des Hochgeschwindigkeits-Drahtflammspritzens verwendet höhere Gasdrücke beim Sekundärgas, was in einer feineren Zerstäubung und höheren Partikelgeschwindigkeit resultiert.

Beim Pulver-Flammspritzen wird pulverförmiger Spritzwerkstoff mittels eines Trägergases in eine Brenngas-Sauerstoffflamme injiziert, aufgeheizt und durch die expandierenden Verbrennungsgase beschleunigt [71].

Beim Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HFS) werden mittels einer kontinuierlichen Verbrennung in einer Brennkammer hohe Drücke der Verbrennungsgase erzeugt, welche die Gase in einer Expansionsdüse auf hohe Strömungsgeschwindigkeiten ($\sim 2000\text{m/s}$) beschleunigen. Der Spritzwerkstoff wird in der Brennkammer axial oder radial in den Flammstrahl injiziert. Die Partikel erreichen die höchsten Geschwindigkeiten innerhalb der Flammspritzverfahren. Dabei ist es möglich, relativ kostengünstige und qualitativ hochwertige Spritzschichten herzustellen [61, 71, 73].

Das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen hat gegenüber dem Lichtbogen- oder Flammspritzen mehrere Vorteile. Es lassen sich durch die hohe Partikelgeschwindigkeit äußerst festhaftende und dichte Schichten erzeugen, mit einer Haftzugfestigkeit von über 100 N/mm^2 und einer Porosität unter $0,5\%$ [73, 74, 75]. Außerdem lassen sich durch eine Abstimmung der Partikelgeschwindigkeit mit der kontrollierten Erwärmung der Partikel Schichten erzeugen, bei denen der Spritzwerkstoff in seiner Mikrostruktur weniger verändert wird und thermisch aktivierte Vorgänge vermieden werden, die sich nachteilig auf die Eigenschaften der Schichten auswirken würden. Die Möglichkeit der Verwendung sehr feiner Pulver als Spritzwerkstoff führt des Weiteren zu Schichten mit einer verhältnismäßig glatten Oberfläche mit Rauigkeiten R_t kleiner $10\ \mu\text{m}$ [74, 76].

Lichtbogenspritzen

Beim Lichtbogenspritzen (LBS) wird nur Draht als Spritzzusatz verwendet. An den Enden des Drahtes wird durch die angelegte Spannung ein Lichtbogen erzeugt, der die Enden schmelzen lässt. Das Prinzip wird in Abbildung 6 erläutert.

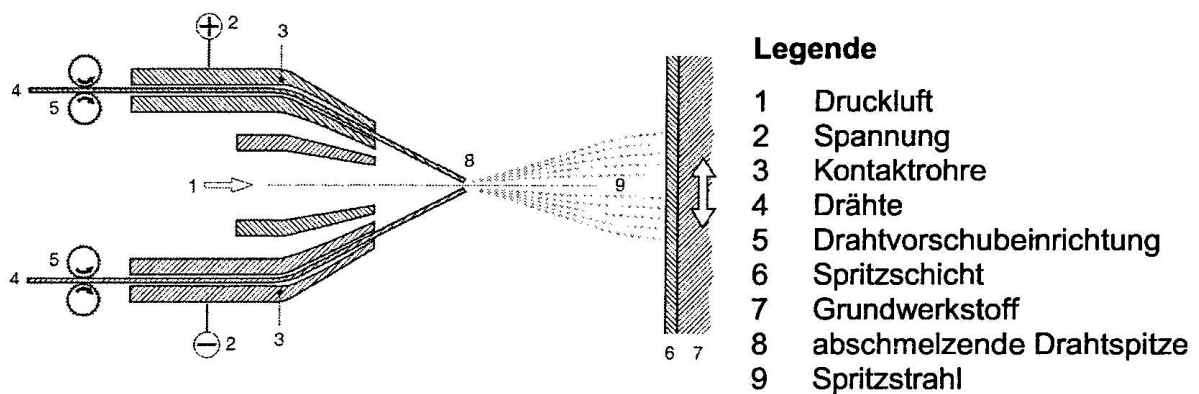


Abb. 6 : Lichtbogenspritzen [63]

Die Werkstofftröpfchen werden mit Hilfe eines Zerstäubergases abgelöst und auf das Substrat geschleudert [63, 71, 72, 76]. Im Falle des atmosphärischen Lichtbogenspritzens ist dies in den meisten Fällen Druckluft. Wird im Vakuum gearbeitet, besteht das Zerstäubergas vornehmlich aus Argon oder Stickstoff [61]. Die Drähte werden kontinuierlich nachgefördert. In beiden Fällen entsteht beim Vorbeifließen des Zerstäubergases am Lichtbogen ein Plasma, das aber nicht primär zum Aufschmelzen des Spritzzusatzes erzeugt wird. Aufgrund der Tatsache, dass beim Lichtbogenspritzen grundsätzlich mindestens zwei Drähte gleichzeitig aufgeschmolzen werden, besteht die Möglichkeit, neben dem Verspritzen von zwei gleichartigen Drähten auch verschiedenartige Metalle gleichzeitig aufzuschmelzen. Die so aufgetragene Schicht wird als Pseudolegierung bezeichnet [76, 77]. Durch das Lichtbogenspritzen können ökonomisch hochreine Schichten mit geringer Porosität und hoher Haftzugfestigkeit hergestellt werden [78].

Generell ist die Haftfestigkeit lichtbogengespritzter Schichten höher und die Porosität geringer als beim herkömmlichen Flamspritzen. Außerdem handelt es sich um ein sehr wirtschaftliches Verfahren, da große Mengen an Spritzzusatz pro Zeiteinheit verarbeitet werden können [73, 75].

Das Lichtbogenspritzen reicht für den Einsatz als Korrosionsschutz im Stahlbau völlig aus und setzt sich für diesen Zweck durch. Es zeichnet sich gerade für den Betrieb auf der Baustelle oder in der Werkstatt durch eine einfache Handhabung, eine hohe Betriebssicherheit und eine gute Haftfestigkeit aus. Des Weiteren ist die Abschmelzleistung dieses Verfahrens mit 25 bis 200 m²/h bei einer Schichtdicke von 100 µm sehr

hoch und der Verbrauch an Energie zum Abschmelzen der zu verspritzenden Zusatzwerkstoffe gering, wodurch das Verfahren eine hohe Wirtschaftlichkeit erlangt [73].

3.2.2 Eigenschaften thermisch gespritzter Schichten

Die wesentlichen Eigenschaften thermisch gespritzter Schichten können folgendermaßen beschrieben werden:

Spritzschichten haben im Gegensatz zu homogenen Werkstoffen ein heterogenes **Gefüge**, sind zu einem gewissen Grad porig, haben eine höhere Mikrohärtigkeit, aber eine geringere Festigkeit. Ferner besitzen sie das typische Aussehen einer Legierung und haben metallische Verbindungen in ihrem Aufbau eingelagert, die sie verschleißfester machen als homogene Werkstoffe gleicher chemischer Zusammensetzung [69]. Durch nicht vollständige Raumauffüllung entstehen Mikrohohlräume und durch Gaseinschlüsse Mikroporen zwischen den Teilchen [64]. Shaw et al. und Dorfmann et al. [77, 78] zeigten, dass flammgespritzte Pseudolegierungsschichten vor der Auslagerung im Lichtmikroskop einen lamellaren Aufbau mit sehr deutlichen zinkreichen (>90 % Zn) und aluminiumreichen (>90 % Al) Bereichen aufweisen. Teilweise hat eine Legierungsbildung stattgefunden. Die vorlegierten Spritzschichten zeigen dagegen sehr viel feiner verteilte zink- und aluminiumreiche Bereiche. Das durch das Aufschleudern der Teilchen entstehende, mit Poren, Hohlräumen und Oxideinschlüssen versehene charakteristische Spritzgefüge kann durch thermische oder mechanische Nachbehandlung oder durch natürliches oder künstliches Versiegeln homogenisiert werden [63, 64, 76]. Dabei entsteht die natürliche Versiegelung durch Oxidation der Spritzschichten unter normalen Umweltbedingungen, bedingt durch Oxide, Hydroxide und bzw. oder nicht-löslichen basischen Salzen. Unter künstlicher Versiegelung versteht man eine chemische Umwandlung der Metalloberfläche durch z.B. Phosphatieren oder die Anwendung eines geeigneten Anstrichsystems, welches die Porosität abdeckt [66, 67]. Soll eine Nachbehandlung erfolgen, werden die Aluminium- bzw. Zink-Spritzschichten zusätzlich mit Epoxidharzkompositionen, Phenolharzen oder Chlorkautschukfarben beschichtet (Duplexsystem) [69]. Aufgrund der rauen Oberfläche der gespritzten Überzüge treten keine Haftungsschwierigkeiten der Beschichtung auf [5, 79, 80].

Untersuchungen von Varacalle [81] zu den Eigenschaften gespritzter Zink-Aluminium-Schichten ergaben für eine ZnAl 15-Legierung **Porositäten** zwischen 0,6 und 5,8 % mit einem Oxidanteil von 0,3 bis 3,9 %. Des Weiteren sind lichtbogengespritzte deutlich poröser als hochgeschwindigkeitsflammgespritzte Schichten und Zink-Aluminium-Spritzschichten deutlich poröser als reine Zinkspritzschichten [2]. Für lichtbogengespritzte Zinkschichten wurde eine Porosität von etwa 2 % im Gegensatz zu 0,8 % bei hochgeschwindigkeitsflammgespritzten Zink-Überzügen ermittelt. Für ZnAl 15-Schichten ergab sich dagegen nach dem Lichtbogenspritzen eine Porosität von etwa 4 % und nach dem Hochgeschwindigkeitsflammspritzen von 2,7 % [2, 82]. Shaw et al. [77] fanden heraus, dass die Porosität bei flammgespritzten Aluminium-Schichten zwischen 5 und 15 % variiert, während sie bei flammgespritzten Zink-Schichten Werte zwischen 5 und 10 % annimmt. Diese niedrigere Porosität erklären sie durch die niedrigere Rekristallisationstemperatur des Zinks im Gegensatz zum Aluminium, die den Spritzpartikeln mehr Zeit gibt, sich auf der Oberfläche vor der Verfestigung auszubreiten. Kobayashi et al. [83] fanden dagegen für Aluminiumspritzschichten auf Stahl Porositäten von 16 % und für Zinkspritzschichten von 16 bis 44 % in Abhängigkeit vom Spritzabstand. Sie erklären die hohe Porosität und Rauigkeit von Spritzschichten auf Stahl damit, dass die Partikel, die auf das Substrat mit seiner hohen Wärmeleitfähigkeit treffen, noch bevor sie richtig angedrückt sind, erkalten und erstarren. Shaw et al. und Dorfmann et al. [77, 78] zeigten im Lichtmikroskop, dass die Oxide und Poren in der gesamten Spritzschicht nach einer 1-jährigen Auslagerung in Meerwasser ein durchgängiges Netzwerk bilden, welches dem Seewasser erlaubt, die Schicht zu durchdringen [77]. Aufgrund der Porosität und des daraus entstandenen Netzwerkes kommt es nicht nur auf die Korrosionsbeständigkeit des Spritzmetalls in dem entsprechenden Medium an, sondern auch auf die des Substrates [84]. Die Untersuchungen von Zecho [2] belegen jedoch, dass die höhere Porosität der Zink-Aluminium-Spritzschichten im Gegensatz zu Feuerverzinkungen keine negativen Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten der Überzüge hat.

Die **Dichten** gespritzter Metallüberzüge zeichnen sich durch eine größere Schwankungsbreite aus als die der reinen Metalle. Für Zink-Spritzschichten werden in der Literatur Dichten zwischen 5,52 bis 7,07 g/cm³ und für Aluminium-Spritzschichten Werte zwischen 1,81 und 2,76 g/cm³ angegeben. Dies wird auf die in der Größenordnung unterschiedlichen Porigkeit des Gefüges und auf unterschiedliche Oxidgehalte zurückgeführt [85].

Spritzschichten bieten bei Angriff wässriger Lösungen einen höheren **Korrosionsschutz** als Feuerverzinkungen [2, 8, 86]. Man geht davon aus, dass sich Schutzschichten aus unlöslichen Zinkverbindungen bilden, die auch die Poren im Überzug verstopfen und eine weitere Korrosion verzögern. Des Weiteren sind die Korrosionsprodukte gespritzter Metallschichten 15 bis 20 mal voluminöser als die schmelztauchmetallisierter Schichten [87]. Dies wird auf die vergrößerte Oberfläche gespritzter Schichten und die Bildung von Oxidfilmen zurückgeführt. Beim Lichtbogenspritzen können auf Stahl sehr dichte festhaftende Aluminiumspritzschichten mit Oxidgehalten zwischen 2 und 3 % erzeugt werden, wodurch die Korrosionsbeständigkeit erhöht wird [32].

Vor allem bei der Korrosionsbeanspruchung unter ständig feuchten Bedingungen, wie Meerwasser, ist in verschiedenen Untersuchungen sowohl bei Reinaluminium- und Reinzink-Spritzschichten als auch bei Zink-Aluminium-Spritzschichten als Nebeneffekt **Blasenbildung** aufgetreten [2, 28]. Die Neigung zur Blasenbildung ist dabei bei den Zink-Aluminium-Spritzschichten stärker ausgebildet als bei den reinen Zink- oder Aluminium-Spritzschichten. Diese Blasenbildung führte allerdings nicht zu einer Funktionsbeeinträchtigung der Schutzschicht. Die Ursache wird auf die elektrochemische Wechselwirkung zwischen Grundwerkstoff und Überzug zurückgeführt, die den für die Blasenbildung verantwortlichen Wasserstoff produziert.

Obwohl Spritzschichten nach ihrem Auftragen nur mechanisch mit dem Grundwerkstoff verklammert sind, wurde ihnen in Versuchen eine hohe Verformungsbeständigkeit nachgewiesen [86]. Bei Untersuchungen zur **Haftfestigkeit** unbeschichteter gespritzter Zink-, Aluminium- und ZnAl 15-Schichten wurde festgestellt, dass die Haftfestigkeit dieser Schichten bei Freibewitterung während der ersten 5 bis 10 Tage gegenüber nicht freibewitterten Schichten ansteigen kann [59]. Dies wird auf einen Abbau der für Metallspritzschichten charakteristischen inneren Spannungen durch Oxidations- bzw. Korrosionsvorgänge zurückgeführt, wodurch die Adhäsionskräfte vorherrschend werden und eine Erhöhung der Haftfestigkeit bewirkt wird. Des Weiteren haben die Untersuchungen an Spritzschichten aus Zink, Aluminium und ZnAl 15 ergeben, dass die Haftfestigkeit des Spritzüberzuges ganz erheblich von der Oberflächenrauheit und deren Reinheitsgrad abhängt [59, 88, 89]. Mangelhafte Vorbereitung der Substratoberfläche, d.h. Sa 2,5 nach DIN EN ISO 12944- 4 [90], verringert die Haftfestigkeit gegenüber einer nach DIN geforderten mit Sa 3 gestrahlten Oberfläche erheblich [31, 59, 88, 89].

Zum Verhalten flammgespritzter Zink- und Aluminium-Schichten in Abhängigkeit vom Spritzabstand gibt es folgende Zusammenhänge: Bei einer Vergrößerung des Spritzabstandes nimmt sowohl die maximale Temperatur in der Spritzschicht als auch das Schwindmaß ab. Im Gegensatz dazu wird mit steigendem Spritzabstand die Porosität, die Rauigkeit, die Haftfestigkeit und die Härte der Spritzschichten größer [83]. Aufgrund der großen Inhomogenität der Schichten ist allerdings die Erfassung dieser Kennwerte äußerst schwierig. Wielage et al. [91] erhielten sehr große Streubreiten in den Messwerten, in Abhängigkeit davon, ob man bei der Messung auf ein Metallpartikel oder auf den Matrixwerkstoff oder auf Poren oder Hohlräume trifft.

Tab. 1: Empfohlene Mindestdicken in μm für unterschiedliche Anwendungsgebiete [nach 67]

Umgebung	Zink	Aluminium	ZnAl15
Meerwasser	nicht empfohlen	200	nicht empfohlen
Frischwasser	200	200	150
Stadtatmosphäre (\cong C3)	100	150	100
Industriatmosphäre (\cong C3–C4)	nicht empfohlen	200	150
Meeresatmosphäre (\cong C4–C5)	150	200	150
Trockener Innenraum (\cong C1)	50	100	50

Nach Zecho [2] reicht für die meisten für das Bauwesen typischen Anwendungsfälle (mit Ausnahme des Einbaus in Beton) eine Spritzschichtdicke (ZnAl 15) von 100 μm aus, um eine Lebensdauer von 20 Jahren zu erzielen. Dementsprechend kann auf den Einsatz einer zusätzlichen organischen Beschichtung meistens verzichtet werden. Auch Hoff [31] gibt für Zink aufgrund der verbesserten Verfahrensweise Schichtdicken von üblicherweise 100 bis 150 μm an. In der DIN EN 22063 [67] werden für verschiedene Einsatzgebiete empfohlene Spritzschichtmindestdicken in Abhängigkeit vom Spritzwerkstoff angegeben. Einen Überblick gibt Tabelle 1. Danach wird der unbeschichtete Einsatz von Zinkspritzschichten in Industriatmosphäre bzw. Zink- und ZnAl 15-Spritzschichten für den Einsatz in Meerwasser grundsätzlich nicht empfohlen.

3.2.3 Einsatzgebiete

Die Einsatzgebiete des thermischen Spritzens sind sehr vielfältig. Dabei stehen die verschiedenen Verfahren nicht miteinander in Konkurrenz, sondern für jeden Anwendungsfall empfehlen sich bestimmte Verfahren. Die „klassischen“ Einsatzgebiete des thermischen Spritzens sind dabei:

- der Verschleißschutz,
- der Korrosionsschutz,
- die elektrische Leitfähigkeit oder Isolierung und
- die Wärmedämmung oder –leitfähigkeit [92, 93].

Im Bauwesen wird das thermische Spritzen hauptsächlich als atmosphärischer Korrosionsschutz im Brückenbau oder bei Stahlkonstruktionen, Lichtmasten, für Rohrleitungen, Kessel oder im Stahl-Wasserbau z.B. für Offshore-Bauwerke eingesetzt [31, 72]. Des weiteren liegt ein großes Anwendungsgebiet dort, wo beim Feuerverzinken bei komplizierten Querschnitten mit Verzug oder gar Rissbildung gerechnet werden muss [14]

Zink wird hauptsächlich mittels Lichtbogenspritzens aufgetragen, aufgrund der Vorteile in der Effizienz und den niedrigeren laufenden Kosten bei höheren Anschaffungskosten im Vergleich zum Flammsspritzen [93, 94]. Aufgrund der Vorteile des Lichtbogenspritzens und der verbreiteten Anwendung im Bauwesen werden auch für die hier durchgeführten Untersuchungen Spritzschichten mit Hilfe des Lichtbogenspritzens aufgebracht.

4 Ziel der Untersuchungen

Das unterschiedliche Verhalten der Paarungen Legierung-Medium, wie z.B. die verringerte Alkalienbeständigkeit und eine verbesserte Beständigkeit bei atmosphärischer Korrosion mit zunehmendem Aluminiumgehalt, machen deutlich, dass es für die jeweilige Korrosionsbelastung von Zink-Aluminium-Legierungen solche mit optimalen Zink- bzw. Aluminiumgehalten gibt. Durch einen entsprechenden Einsatz kann somit die Dauerhaftigkeit von Bauteilen erhöht werden.

Im Rahmen dieser Untersuchung soll im wesentlichen zwei Fragestellungen nachgegangen werden:

- Zum einen soll das Korrosionsverhalten von Spritzüberzügen in praxisnahen Medien des Bauwesens und in Kurzzeitbewitterungstests zur Ermittlung optimierter Legierungszusammensetzungen untersucht werden.
- Des Weiteren soll der - ebenfalls legierungsabhängige - Mechanismus der Korrosion und Deckschichtbildung untersucht werden, da in bestimmten Medien (z.B. Böden) das hervorragende Korrosionsverhalten offenbar mit einer Besonderheit des Abtrags- und Deckschichtbildungsmechanismus einhergeht. Insbesondere ist eine Schutzwirkung selbst bei nur geringem Restmetallgehalt in der korrodierten Schicht vorhanden, deren Langzeitprognose derzeit noch nicht gelingt.

Zink-Aluminium-Spritzschichten (ZnAl 15) weisen in vielen Medien nach der Auslagerung rein äußerlich keinen makroskopisch sichtbaren Korrosionsangriff auf. Gravimetrischen und metallografischen Untersuchungen zufolge ist jedoch häufig eine Schichtdicken- und Gewichtszunahme sowie eine Art "innere Korrosion" der Überzüge festzustellen [2]. Gerade in Hinblick auf Langzeitprognosen zur Beständigkeit der Zink-Aluminium-Überzüge und zur anwendungsspezifischen Auswahl der Legierungen, sind deshalb genauere Kenntnisse über den Korrosionsmechanismus und die Art der Deckschichtbildung dringend erforderlich.

Für die Untersuchungen werden sieben verschiedene Spritzüberzüge mittels des Lichtbogenspritzens unter Verwendung modifizierter Spritzzusätze auf unlegierten Stahl zum Zwecke des Korrosionsschutzes aufgebracht und unter praxisnahen sowie künstlichen

Bedingungen ausgelagert bzw. bewittert. Zu den praxisnahen Bedingungen gehören Auslagerungen in Stadt- bzw. Industriemosphäre (Korrosivitätskategorie C3 bis C4 nach DIN EN ISO 12944 [95]), Meeresatmosphäre (Korrosivitätskategorie C4 bis C5), Wechselluft-, Dauertauch-, Spritzwasserzone (Korrosivitätskategorie C5-M) des Meeres und in Böden. Kurzzeittests in schwefeldioxid- und chloridhaltiger Atmosphäre sorgen für die künstlichen Bedingungen.

Das Korrosionsverhalten, wie eine Schichtdickenab- bzw. -zunahme, ein eventueller Gewichtsverlust und die Art des Angriffes, wird danach in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung und der Korrosionsbelastung anhand der Auslagerungsversuche bewertet.

Zur Charakterisierung des Korrosionsmechanismus' wird zum einen der Angriff metallografisch beurteilt. Zum anderen werden die "äußeren und inneren Korrosionsprodukte" sowie die verbliebene Schicht mittels chemischer Analysemethoden, wie Mikrosonde, Diffraktometer und energiedispersive Röntgenanalyse charakterisiert, um Aussagen über die Art der Deckschicht und die inneren Korrosionsprodukte machen zu können.

Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen dienen der Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Korrosionsreaktion und elektrochemischen Einflussgrößen. Prinzipiell erhält man Aussagen über die Reaktionsmechanismen der elektrochemischen Korrosion und die Wirkung von aktiven Korrosionsschutzmaßnahmen, die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte, die Potentialabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und elektrochemische Größen (insbesondere die Lage kritischer Potentiale oder die Ortung von Lokalanoden) [96, 97]. Versuche unter elektrochemisch kontrollierten Bedingungen sollen wichtige Informationen zur inneren Korrosion und Deckschichtbildung liefern. Sie dienen im wesentlichen der Beurteilung des aluminiumabhängigen Korrosionsmechanismus'.

5 Experimentelles

5.1 Untersuchung des Korrosionsverhaltens

5.1.1 Probenmaterial

Für die Auslagerungsversuche wurden spritzmetallisierte Bleche in den Abmessungen $150 \times 80 \times 2 \text{ mm}^3$ bzw. $400 \times 90 \times 3 \text{ mm}^3$ mit Hilfe des Lichtbogenspritzverfahrens hergestellt. Bei dem Substratwerkstoff handelte es sich um S235JR, als Spritzwerkstoffe wurden Drähte aus Feinzink, Reinaluminium sowie Drähte aus verschiedenen Zink-Aluminiumlegierungen mit einem Durchmesser von etwa 3 mm verwendet.

Darüber hinaus sind für die elektrochemischen Untersuchungen isolierte Spritzschichten mit einer Dicke von etwa $300 \mu\text{m}$, durch Aufspritzen auf mit Trennlack beschichtete Bleche und nachträgliches Ablösen hergestellt worden.

Die Oberflächen der Bleche wurden vor dem Spritzmetallisieren gestrahlt. Danach wiesen die Substratoberflächen im Mittel folgende Rauigkeitskenngrößen auf:

- Mittlere Rautiefe R_z $89 \mu\text{m}$
- Arithmetischer Mittenrauwert R_a $12 \mu\text{m}$
- Maximale Rautiefe R_{max} $101 \mu\text{m}$

Dabei wurde die Oberflächenrauheit nachträglich an spritzmetallisierten Blechen, nach Ablösen des metallischen Überzuges mit inhibierter Salzsäure, ermittelt.

Zur Untersuchung kamen insgesamt sieben verschiedene Spritzschichten mit unterschiedlichen Zink- und Aluminiumgehalten:

- Zink
- ZnAl 2 (98 M.-% Zink, 2 M.-% Aluminium)
- ZnAl 4 (96 M.-% Zink, 4 M.-% Aluminium)
- ZnAl 15 (85 M.-% Zink, 15 M.-% Aluminium)
- ZnAl 22 (78 M.-% Zink, 22 M.-% Aluminium)
- ZnAl (Pseudolegierung mit ~ 40 M.-% Zink, 60 M.-% Aluminium)

- ZnAlMg5 (Pseudolegierung mit ~ 57 M.-% Zink, 40 M.-% Aluminium und 3 M.-% Magnesium)

Vor der Auslagerung in den praxisnahen Medien und Atmosphären wurden die Zinkschichtdicken gemessen (metallografische Schichtdickenmessung) und die Proben gewogen, um so Aussagen über den Abtrag treffen zu können. Für die verschiedenen Spritzschichten konnten vor der Auslagerung folgende mittlere Schichtdicken (arithmetische Mittelwerte aus 30 Messungen) angegeben werden:

- Zink: 103,5 μm
- ZnAl 2: 89,5 μm
- ZnAl 4: 93,0 μm
- ZnAl 15: 99,0 μm
- ZnAl 22: 93,5 μm
- ZnAl: 101,5 μm
- ZnAlMg5: 92,0 μm

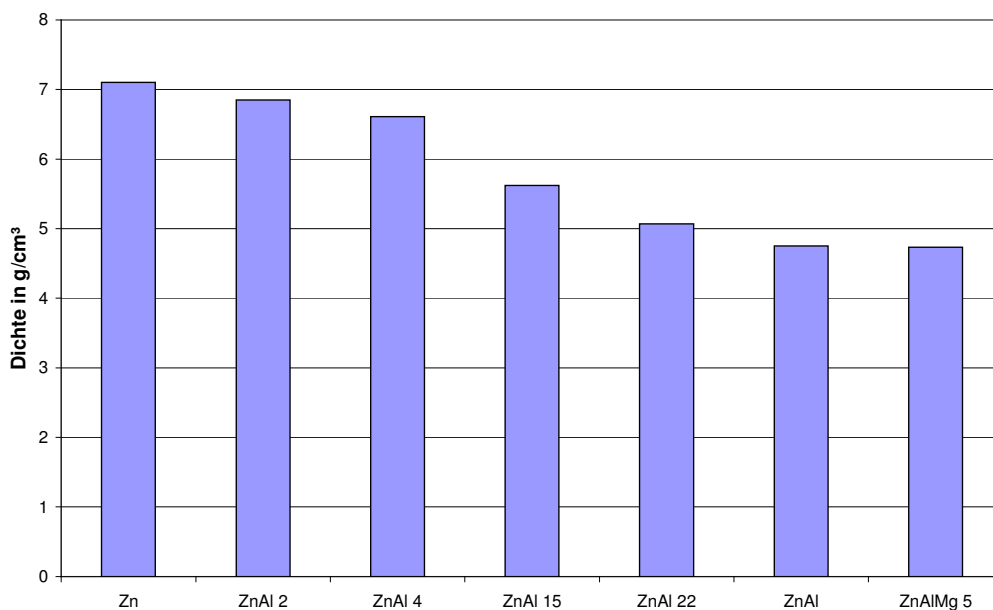


Abb. 7 : Dichte der Spritzschichten

Um den Abtrag nach der Auslagerung unter praxisnahen Bedingungen gravimetrisch bestimmen zu können, wurde die Dichte der isolierten Spritzschichten in Anlehnung an

DIN 53479 [98] mittels Heliumpyknometer ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 aufgeführt. Bedingt durch die gegenüber Zink geringere Dichte des Aluminiums ergaben sich je nach Aluminiumgehalt für die Zink-Aluminium-Spritzschichten deutlich geringere Dichten als für die Feinzinkschicht.

In früheren Untersuchungen [2] hat sich herausgestellt, dass die neuwertigen Zink-Aluminium-Spritzschichten generell eine höhere Porosität aufweisen als die Feinzinkspritzschichten. Im Gegensatz dazu scheinen die arithmetischen Mittenrauwerte R_a der neuwertigen Überzüge nicht vom Aluminiumgehalt abhängig zu sein.

5.1.2 Korrosionsverhalten in praxisnahen Medien und Atmosphären

Naturversuche, also Korrosionsversuche an der Atmosphäre, im Wasser oder im Boden, dienen dazu, Kenntnisse über den tatsächlichen Korrosionsmechanismus und realistische Daten über die Korrosionsbeständigkeit der verschiedenen Metalle in natürlichen Medien zu erhalten. Des Weiteren helfen sie dabei, Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen aus den Laboruntersuchungen und denen in der Baupraxis herzustellen [99].

Die atmosphärische Korrosion zeichnet sich dadurch aus, dass einerseits eine praktisch unbegrenzte Menge Sauerstoff zur Verfügung steht, andererseits aber nur eine kleine und unregelmäßig auftretende Wassermenge die Korrosion beeinflusst. Sie wird vor allem durch die relative Luftfeuchte, die Temperatur sowie durch den Gehalt und die Eigenschaften gasförmiger Verunreinigungen und fester Stoffe beeinflusst. Mit zunehmender Luftfeuchte und steigender Temperatur nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit zu, wobei dieser Effekt mit zunehmender Luftverunreinigung verstärkt wird [8, 16, 25].

In Bezug auf die Korrosion der Metalle ist vor allem der Schwefeldioxidgehalt der Luft wichtig. Schwefeldioxid entsteht bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe und kann daher in hohen Anteilen in Rauchgasen enthalten sein. Es ist sehr gut in Wasser löslich und reagiert mit diesem zunächst zu schwefeliger Säure und bei Zutritt von Sauerstoff schließlich zu Schwefelsäure. Anhand des Gehaltes der Luft an korrosionsrelevanten Parametern wie Chlorid, Schwefeldioxid und Staub erfolgte in der inzwischen zurückgezogenen DIN 55928 T1 [100] eine Aufteilung in Land-, Stadt-, Industrie- und Meeres-

atmosphäre. Die Korrosivität der verschiedenen Atmosphärentypen nimmt dabei in der Reihenfolge Land-, Stadt-, Industrie- und Meeresluft zu. In den letzten zwei Jahrzehnten hat sich die Schwefeldioxidbelastung der Luft allerdings erheblich verringert. Messungen des Umweltbundesamtes zur Entwicklung der SO₂-Immissionen haben 1999 in ganz Deutschland Jahresmittelwerte von unter 25 µg/m³ ergeben. 1985 lagen sie zum Vergleich noch für große Bereiche Deutschlands über 100 bzw. sogar über 175 µg/m³ [101]. Aufgrund dieser Entwicklung sind in DIN EN ISO 12944 [95] neue Korrosivitätsklassen von C1 (unbedeutende Korrosion) bis C5 (sehr starke Korrosion) festgelegt worden. 95 % der Landfläche der Bundesrepublik Deutschland kann in die Korrosivitätskategorien C2 (geringe Korrosionsbelastung) bzw. C3 (mäßige Korrosionsbelastung) eingeordnet werden [101]. Die Korrosivitätskategorie C1 steht dabei für trockene Innenräume ohne Luftverunreinigungen. Typische Umgebungen für die Korrosivitätskategorie C2 sind Atmosphären mit geringer Luftverunreinigung, wie sie meistens in ländlichen Bereichen vorkommen. Die Korrosivitätskategorie C3 steht für Stadt- bzw. Industrieatmosphäre mit mäßigen SO₂-Verunreinigungen durch Schwefeldioxid und Küstenbereiche mit geringer Salzbelastung. Industrielle Bereiche mit starker SO₂-Verunreinigung und Küstenbereiche mit mäßiger Salzbelastung werden in die Korrosivitätskategorie C4 eingeteilt. Die Korrosivitätskategorie C5 wird noch mal unterteilt in C5-I: industrielle Bereiche mit hoher Feuchte und aggressiver Atmosphäre und C5-M: Küsten- und Offshore-Bereiche mit hoher Salzbelastung.

In der Atmosphäre liegen Feststoffe vor allem in Form von Salzen oder Staub vor. Bei den Salzen sind vor allem Chloride zu nennen. Sie treten unter anderem in Küstengebieten in unmittelbarer Nähe zum Meer auf, wo sie im wesentlichen in Form von Aerosolen auf das Land getragen werden. In Abbildung 8 erkennt man, dass der Chloridgehalt und damit auch sein Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Abstand zur Küste rasch abnimmt [25, 101]. Außerdem liegen hohe Chloridgehalte in der Nähe von tausalzbehandelten Straßen und Brücken vor.

Stäube können sehr unterschiedlich zusammengesetzt sein und enthalten als lösliche ionische Hauptbestandteile Ammonium- und Sulfationen. Sie stammen vorwiegend aus Abgasen der Energieerzeugung, der industriellen Produktion sowie durch Winderosion hervorgerufenen Erdstoffen [14, 102].

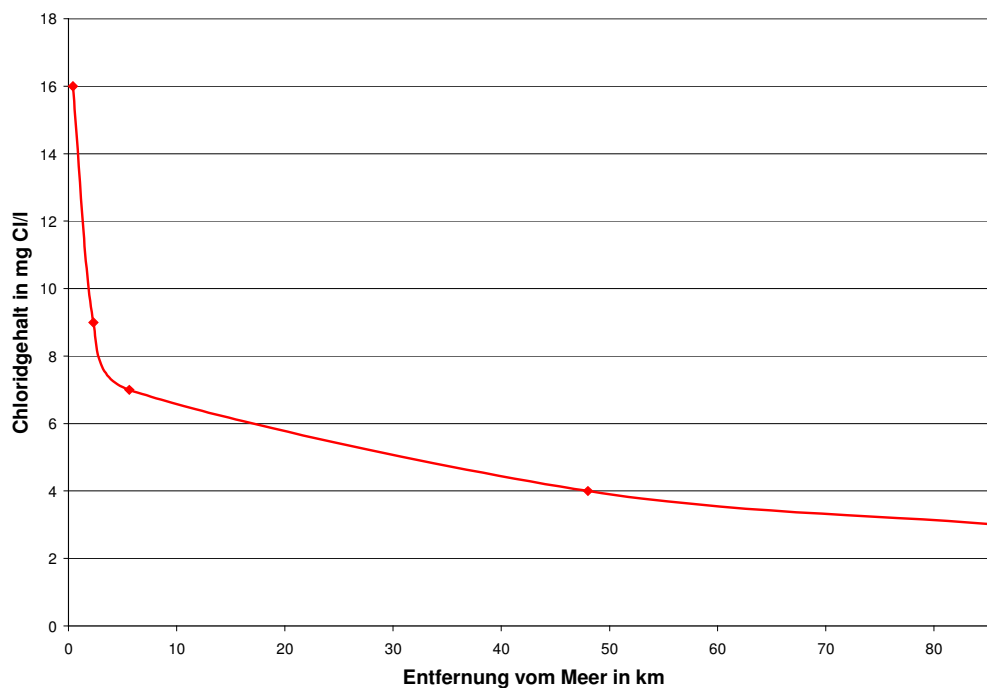


Abb. 8 : Chloridgehalt von Regenwasser in Abhängigkeit von der Entfernung zum Meer in den Niederlanden [101]

Für die Art und die Geschwindigkeit von Korrosionsvorgängen im Boden sind dessen physikalische und chemische Eigenschaften verantwortlich. Hierbei sind insbesondere der spezifische Bodenwiderstand, der Wassergehalt, der pH-Wert, die Pufferkapazität, der Sulfid-, Sulfat- und Chloridgehalt und die Bodenhomogenität zu nennen [103, 104]. Untersuchungen haben ergeben, dass die Deckschichtbildung von feuerverzinktem Stahl in sandhaltigen Böden nach zwei Jahren abgeschlossen ist [15, 105]. Böden werden in verschiedene Bodenklassen eingeteilt, nämlich I für schwach, II für bedingt und III für stark aggressive Böden [25, 101]. Dabei sind eine schlechte Belüftung, eine hohe elektrische Leitfähigkeit und hohe Salz- und Wassergehalte typisch für aggressive Böden. Gering aggressive Böden zeichnen sich durch hohe Bodenwiderstände ($> 50000 \Omega \cdot \text{cm}$) aus. Eine ungleichmäßige Belüftung und die ungleichmäßige Verteilung von Salzen können korrosionsfördernd wirken [16].

Meerwasser weist in Abhängigkeit von geologischen und geografischen Gegebenheiten durchschnittliche Salzgehalte von etwa 3,5 M.-% auf, wobei der pH-Wert etwa bei 7 bis 8 liegt und die Carbonathärte als sehr gering angegeben wird [14, 25, 106]. Der durchschnittliche Salzgehalt von 3,5 M.-% setzt sich aus etwa 2,72 M.-% NaCl, 0,38 M.-% MgCl_2 , 0,17 M.-% MgSO_4 , 0,13 M.-% CaSO_4 und 0,09 M.-% K_2SO_4 zusammen [14].

Zinküberzüge besitzen die Eigenschaft in Reaktion mit Meerwasserinhaltsstoffen vor Korrosion schützende Deckschichten auszubilden. Diese enthalten vor allem Verbindungen wie $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$, $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, ZnO und Phosphate [101]. Das Korrosionsverhalten in Meerwasser wird gesondert für die Beanspruchung in der Spritzwasserzone (SWZ), der Wechselltauchzone (WTZ) und der Dauertauchzone (DTZ) betrachtet. In der Spritzwasserzone erfolgt die Beanspruchung der Werkstoffe vorwiegend durch eine hohe Feuchtigkeit und einen hohen Salzgehalt. In der Wechselltauchzone beeinflusst der bei Niedrigwasser beliebig hohe Sauerstoffzutritt zu den feuchten Oberflächen den Korrosionsangriff. Des Weiteren ist der Einfluss von Wellenbewegungen und Bewuchs auf die Korrosion nicht zu vernachlässigen. In der Dauertauchzone spielen neben dem ebenfalls hohen Sauerstoffgehalt, der Bewuchs, gelöste Verunreinigungen, Feststoffe und die Strömung eine Rolle.

Zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens unter praktischen Bedingungen wurden die spritzmetallisierten Bleche in folgenden Atmosphären und Medien ausgelagert:

- sandhaltiger Boden mit und ohne zusätzliche Salzzugabe
- Stadt-/Industrieatmosphäre (C3 bis C4)
- Meeresatmosphäre (C4 bis C5-M)

und

- Meerwasser: - Spritzwasserzone (C5-M)
- Wechselltauchzone
- Dauertauchzone

Die Proben für die Bodenkorrosionsuntersuchungen wurden auf dem Gelände des Otto-Graf-Instituts in einem sandhaltigen Boden sowohl ohne besondere Salzzugabe und mit einmaliger Salzzugabe in einem Meter Tiefe ausgelagert (Abb. 9). In dem Boden sind etwa 2 mg/l Sulfat und Chlorid sowie 0,9 mg/l Nitrat enthalten (Eluat: 100 g Boden in 1 l dest. Wasser). Die einmalige Salzzugabe bestand aus 600 g NaCl und 3000 g Na_2SO_4 auf 40 l Wasser. Der Bodenwiderstand der Grube 3 ohne Salzzugabe betrug etwa 35000 $\Omega \cdot \text{cm}$, der der Grube 4 mit zusätzlicher Salzzugabe etwa 25000 $\Omega \cdot \text{cm}$. Der Feinkornanteil lag bei ungefähr 2,5 %. Nach drei Jahre dauernden Auslagerungen in

diesem Boden ohne zusätzliche Salzzugabe ermittelte Zecho [2] für feuerverzinkte Proben Abtragsraten von 1 bis 5 $\mu\text{m/a}$ und für gespritzte ZnAl 15-Bleche von kleiner 1 bis 5 $\mu\text{m/a}$. Andere Quellen [101] geben für Zink in schwach aggressiven Böden Anfangsabtragungsraten von 7 $\mu\text{m/Jahr}$, für bedingt aggressive Böden von 15 $\mu\text{m/Jahr}$ und für stark aggressive Böden von 55 $\mu\text{m/Jahr}$ an.

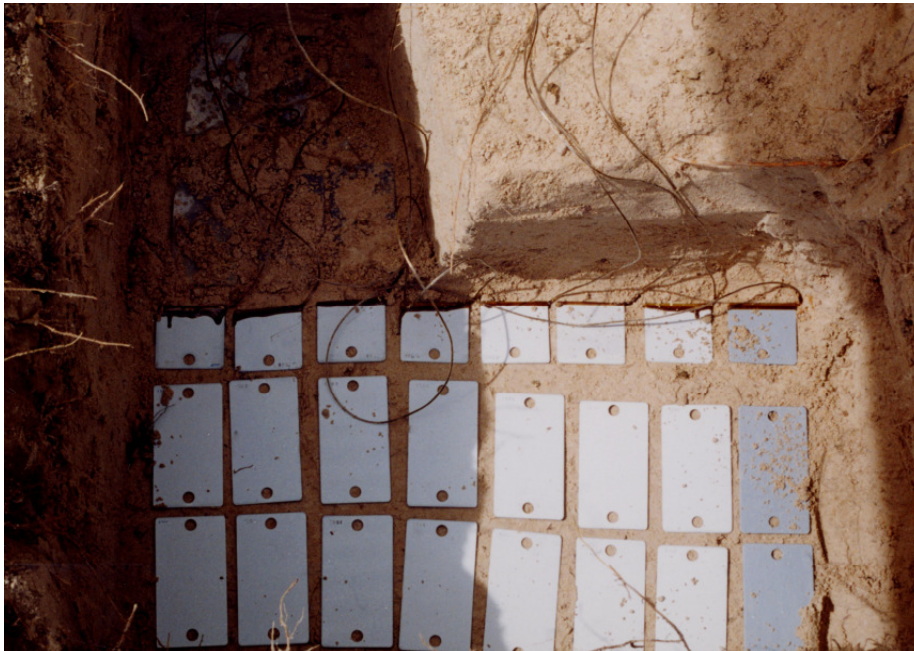


Abb. 9 : Auslagerung der spritzmetallisierten Bleche im Boden auf dem Gelände des Otto-Graf-Institutes

Die Auslagerung der Proben in der Stadt-/Industrieatmosphäre erfolgte in Duisburg-Huckingen auf dem Dach des Mannesmann Forschungsinstituts. Dieser Atmosphärentyp (Korrosivitätskategorie C3/C4) ist gekennzeichnet durch mäßige bis starke Verunreinigungen durch Schwefeldioxid mit einer mäßigen bis starken Korrosionsbelastung [95]. Der Prüfstand wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 8565 konzipiert [107]. Die spritzmetallisierten Probebleche wurden mittels isolierender Kunststoffabstandshalter und Schrauben aus nichtrostendem Stahl in einem 45°-Winkel auf ein Gestell befestigt. Zecho [2] ermittelte in diesem Atmosphärentyp nach drei Jahren Auslagerung für feuerverzinkte Proben Abtragsraten von 1 bis 5 $\mu\text{m/a}$ und für gespritzte ZnAl 15-Schichten von $< 1 \mu\text{m/a}$.

Die Auslagerungsversuche in Meeresatmosphäre fanden auf der Insel Helgoland zunächst auf dem sogenannten Juliusturm und später auf dem Atmosphärenprüfstand

des Otto-Graf-Instituts an der Jugendherberge, ca. 50 m vom Strand entfernt, statt. Dieser Atmosphärentyp (Korrosivitätskategorie C4/C5-M) im Küstenbereich mit mäßiger bis hoher Salzbelastung zeichnet sich durch eine starke bis sehr starke Korrosionsbelastung aus [95]. Die Befestigung der Probebleche erfolgte wie in Stadt- bzw. Industrieatmosphäre beschrieben. Im diesem Küstenbereich ermittelte Zecho [2] nach drei Jahren Auslagerung für Feuerzink Abtragsraten von über $15 \mu\text{m/a}$, für Zinkspritzschichten von 1 bis $5 \mu\text{m/a}$ und für gespritzte ZnAl 15-Schichten von < 1 bis $5 \mu\text{m/a}$.



Abb. 10 : Meerwasserversuchsstand des Otto-Graf-Institutes auf Helgoland. Erkennbar ist oben die Spritzwasserzone und unten der Bereich der Wechselltauchzone

Auch die Versuche im Meerwasser wurden auf der Insel Helgoland durchgeführt. Im Hafenbecken an der Westmole befinden sich die Versuchsstände des Otto-Graf-Instituts in der Spritzwasser-, Wechselltauch- und Dauertauchzone (Abb. 10). Der Versuchsstand wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 11306 konzipiert [108], wobei die Rahmen derartig angeordnet sind, dass sich die Wechselltauchzone auf Höhe Normalnull befindet. Das Korrosionsverhalten in Meerwasser wird gesondert für die Beanspruchung in der Spritzwasserzone (SWZ) (Korrosivitätskategorie C5-M) und zum Vergleich dazu auch in der Wechselltauchzone (WTZ) und der Dauertauchzone (DTZ) betrachtet. Als Richtwerte für den Zinkabtrag feuerverzinkter und spritzverzinkter Bauteile in Meerwasser hat Zecho [2] in drei Jahre dauernden Auslagerungen folgende Abtragsraten ermittelt:

- Spritzwasserzone: ~ 1 - 5 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$
- Wechseltauchzone: > 15 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$
- Dauertauchzone: > 15 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$

Für gespritzte ZnAl 15-Spritzschichten stellte sie bei den gleichen Auslagerungen dagegen folgende Abtragsraten fest:

- Spritzwasserzone: < 1 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$
- Wechseltauchzone: < 1 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$
- Dauertauchzone: < 1 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$

Die Probenentnahmen erfolgten nach zwei und fünf Jahren Auslagerung. Eine weitere Entnahme ist nach zehn Jahren geplant.

5.1.2.1 Optische Beurteilung der Spritzschichten nach der Auslagerung

Direkt nach der Entnahme aus den natürlichen Atmosphären und Medien sowie nach der Reinigung wurden die Bleche optisch beurteilt. Anhand der Bewertung sollte erkannt werden, ob die entsprechenden Spritzschichten in der Lage sind, den Grundwerkstoff unter den Auslagerungsbedingungen vor Korrosion zu schützen. Als Beurteilungskriterien dienten folgende Parameter:

- Grad der Weißrostbildung
- Grad der Rotrostbildung auf der Fläche und an den Kanten
- Grad der Färbung
- Blasenbildung in Anlehnung an E DIN EN ISO 4628-2 [109]: Die Häufigkeit der Blasen je Flächeneinheit wird dabei von m0 (keine Blasen) bis m5, die Größe der Blasen von g0 (keine Blasen) bis g5 entsprechend den Blasengradbildern in der Norm angegeben.

Beim Zulegieren von Aluminium zu Zink entstehen als Korrosionsprodukte schwer lösliche chemische Mischverbindungen, die in Essigsäure nicht mehr entfernt werden können [37]. Deshalb wurden die Proben nach den praxisnahen Auslagerung in gesättigter Ammoniumacetatlösung im Ultraschallbad bis zur Gewichtskonstanz gereinigt.

5.1.2.2 Bestimmung des Abtrages

Nach der Auslagerung in den praxisnahen Medien und Atmosphären wurde von allen Spritzschichten die Schichtdickenänderung in Bezug auf den Ausgangszustand ermittelt und daraus der Abtrag berechnet.

Die Beurteilung der Schichtdickenänderung erfolgte für die Proben nach der 2-jährigen Auslagerung nach der Reinigung der Proben jeweils nach drei verschiedenen Methoden – magnetisch-induktiv, gravimetrisch sowie anhand von mikroskopischen Schichtdickenmessungen am Querschliff. Nach fünf Jahren Auslagerung wurden die Abträge ausschließlich anhand von metallografischen Schliffen ermittelt.

- **Magnetisch-induktive Schichtdickenmessung**

Bei der magnetisch-induktiven Schichtdickenmessung werden nicht ferromagnetische Schichten auf ferromagnetischen Grundwerkstoffen mittels magnetisch arbeitenden Messgeräten zerstörungsfrei gemessen [110, 111]. Für die Genauigkeit der Messungen spielt die Oberflächenrauheit des Überzuges sowie des Substrates eine Rolle. Raue Oberflächen können sowohl systematische als auch zufällige Fehler verursachen. Im allgemeinen können Schichten von 2 µm bis zu mehreren cm Dicke gemessen werden.

Für den Erhalt einer repräsentativen Anzahl von Messwerten wurde pro Probenseite mit Hilfe einer Schablone an 9 bzw. 12 vorgegebenen Punkten - je nach Probengröße - die Schichtdicke gemessen. Trotz der Schablone erwies sich das Messen reproduzierbarer Werte als äußerst schwierig, wobei die Dicken der Spritzschichten innerhalb einer Probenseite sehr schwankten.

- **Mikroskopische Schichtdickenmessung am Schliff**

Bei der mikroskopischen Schichtdickenmessung am Schliff wird die Schicht anhand eines metallografischen Querschliffs mikroskopisch ausgemessen. Dazu wurden die Proben in der Mitte durchtrennt und 3 Stücke pro Blech entnommen. Nach dem Entfetten wurden die Stücke in einem kalthärtenden Epoxidharz eingebettet und mit Schleifpapier abnehmender Körnung plangeschliffen und poliert.

Von jeder Probe wurde die Schichtdicke an 30 Stellen pro Seite bestimmt. Der Vorteil dieser Methode bestand darin, dass die Schichtdicke exakt bestimmt werden konnte. Des Weiteren konnten innere Blasen und Poren, d.h. Art und Ausmaß des inneren Angriffs, beurteilt werden. Die Betrachtung beschränkte sich allerdings auf kleine Bereiche der Proben.

- **Gravimetrisches Verfahren**

Bei diesem Verfahren wurde durch Differenzwägung (neuwertige Probe/von Korrosionsprodukten gereinigte Probe nach der Beanspruchung) die Massenänderung bestimmt und die Änderung der Schichtdicke nach folgender Formel berechnet:

$$\Delta d = \frac{\Delta m}{A \cdot \rho} \quad (4.1)$$

mit: Δd : Dickenänderung (Abtrag) [cm]
 Δm : Massenänderung [g]
A: Gesamtfläche des Überzuges [cm²]
 ρ : Dichte des Überzuges [g/cm³]

5.2 Untersuchung des Korrosionsmechanismus

5.2.1 Charakterisierung der Spritzschichten

5.2.1.1 Metallografische Beurteilung der Spritzschichten

Für die metallografische Beurteilung der Spritzschichten wurden, wie in Kapitel 5.1.2.2 beschrieben, sowohl von den neuwertigen als auch von den in künstlichen oder natürlichen Medien und Atmosphären ausgelagerten Proben Schlitze hergestellt. Anhand dieser Schlitze wurde der Aufbau der Spritzschichten stereomikroskopisch begutachtet und fotografisch dokumentiert. Außerdem erfolgte eine Beurteilung der Schichten nach Art und Umfang von Rissen und Poren.

5.2.1.2 Energiedispersive Röntgenanalysen

Um Aussagen über die Art der Deckschichtbildung und die inneren Korrosionsprodukte machen zu können, wurden verschiedene chemische Analysen der Spritzschichten, wie energiedispersive Röntgenanalyse, Mikrosondenuntersuchungen und diffraktometrische Untersuchungen, nach den Auslagerungen durchgeführt. An den aus den neuwertigen und den in künstlichen und natürlichen Atmosphären und Medien ausgelagerten Proben hergestellten Schliffen wurde dafür die Elementverteilung mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) bestimmt. Hierbei ist anzumerken, dass die energiedispersive Röntgenanalyse nur halbquantitativ ist. Es können jedoch durchaus verwertbare Angaben über die Zusammensetzung und die Elementverteilung gemacht werden.

5.2.1.3 Untersuchungen mit der Mikrosonde

Eine Mikrosonde ist ein Instrument für die Mikroanalyse und erlaubt die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung kleinster Teilbereiche oder Kristallite. Zur Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung der zu bestimmenden Elemente wird ein Elektronenstrahl auf der Oberfläche der Probe fokussiert. Die Mikrosonde benutzt wellenlängendispersive Spektrometer (WDS), um Analysen auszuführen. Diese Detektoren enthalten Kristalle, um die Wellenlänge der charakteristischen Röntgenstrahlung zu beugen, die von der Probe emittiert wird. WDS-Detektoren sind wesentlich

empfindlicher als energiedispersive Spektrometer, wie sie an Rasterelektronenmikroskopen (REM) benutzt werden und erlauben Analysen mit hoher Genauigkeit. Die zu untersuchenden Materialien müssen eine ebene, polierte Oberfläche besitzen. Weiterhin müssen die Proben elektrisch leitend sein.

Mit Hilfe der Mikrosondenuntersuchungen wurde der Elemente-Verlauf innerhalb der Spritzschicht ermittelt. Dazu wurden acht Schriffe mit unterschiedlichen Legierungen (ZnAl 2, ZnAl 15, ZnAl 22, ZnAl) hergestellt, wobei jeweils ein Schliff von einer neuwertigen Spritzschicht und ein Schliff von einer Probe nach 2000 h Salzsprühnebel-Prüfung stammt. Vor der Untersuchung wurden die Schriffe mit Gold besputtert, um die elektrische Leitfähigkeit herzustellen.

5.2.1.4 Diffraktometrische Untersuchungen

Mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie können Minerale bestimmt, aber auch Strukturdaten dieser Minerale ermittelt werden. Dies umfasst sowohl die qualitative und quantitative Phasenanalyse und die Ermittlung von Gitterparametern, als auch die Bestimmung von Kristallitgrößen und Gefügeeigenschaften. Diese Untersuchungsmethode nutzt die Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallen bzw. kristalliner Materie. Diese Beugungserscheinungen beruhen auf der gitterartigen Anordnung der Atome im Kristall (Raumgitterstruktur) und der vergleichbaren Größe der Wellenlänge der Röntgenstrahlen mit der Kantenlänge einer Masche aus dem Kristallgitter ($= 10^{-8}$ cm). Die Analyse mit Hilfe des röntgenographischen Beugungsverfahrens liefert ein Abbild der Kristallstruktur. Dieses Abbild ist gewissermaßen der 'Fingerabdruck' des Minerals.

Für die Untersuchung wurden von jeder legierten Spritzschicht nach 35 bzw. 75 Zyklen Kesternich-Test die Korrosionsprodukte abgeschabt und pulverisiert. Nach der Präparation auf Einkristallträgern fand die Untersuchung auf die Phasenbestandteile mit Cu-K α -Strahlung statt.

5.2.2 Elektrochemische Untersuchungen

Korrosion ist nach DIN EN ISO 8044 [112] definiert als die physikochemische Wechselwirkung eines metallischen Werkstoffs und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung

des Werkstoffs führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann. Diese Reaktion ist in den meisten Fällen elektrochemischer Art, weswegen sich elektrochemische Untersuchungen zur Betrachtung der Korrosionsvorgänge anbieten. Werkstoff und Medium bilden zusammen das Korrosionssystem. Die Wechselwirkung zwischen Werkstoff und Medium ist eine heterogene Phasengrenzreaktion, deren Geschwindigkeit über die Eignung des Werkstoffs im Einzelfall entscheidet. Selbstverständlich spielen noch andere Systemparameter wie Temperatur, Potentialniveau, Konzentration der reaktionsrelevanten Systembestandteile oder mechanische Belastungen eine Rolle. Die Wechselwirkungen zwischen Werkstoffen und Medien führen zu Veränderungen am Werkstoff, welche sich durch einen gleichmäßigen Flächenabtrag oder durch einen örtlich unterschiedlichen Abtrag an der Werkstoffoberfläche bemerkbar macht [113].

Bei der elektrochemischen Korrosion ist der Ort der Elektronenabgabe (Anode) grundsätzlich vom Ort der Elektronenaufnahme (Kathode) verschieden, so dass die Anoden- und Kathodenreaktionen getrennt betrachtet und untersucht werden können. Dabei bilden elektrische Teilströme zwischen dem Metall und dem Elektrolyten die Verbindung der anodischen und kathodischen Teilreaktionen. Mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes führt dieser Stromfluss zu dem elektrochemischen Umsatz [114]:

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t \quad (4.2)$$

mit

m:	elektrochemisch umgesetzte Stoffmenge in g
M:	molare Masse in g/mol
z:	Ladungszahl
F:	Faradaykonstante: 96487 As/mol
I:	Strom in A
t:	Zeit in s

Die chemische Umsatzgeschwindigkeit dm/dt , die dem Strom I proportional ist, erhält man durch das Differenzieren der Gleichung nach der Zeit t . Das bedeutet, dass die Korrosionsgeschwindigkeit einem Korrosionsstrom entspricht [114].

Das Potential, bei dem die Oxidations- und Reduktionsreaktion desselben Redoxsystems gleich schnell sind, d.h. nach außen kein Stoffumsatz feststellbar ist, nennt

man das Gleichgewichtspotential. Thermodynamisch gesehen ist beim Gleichgewichtspotential die Freie Reaktionsenthalpie gleich null. Für Gleichgewichtsbedingungen gilt die Nernst-Gleichung für das elektrochemische Gleichgewichtspotential U^* [114]:

$$U^* = U_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}(\text{ox})}}{a_{\text{Me}(\text{red})}} \quad (4.3)$$

mit	U_0 :	Standardpotential für $a_{\text{Me}^{n+}(\text{ox})} = a_{\text{Me}(\text{red})} = 1$
	R:	allgemeine Gaskonstante
	T:	absolute Temperatur
	z:	Zahl der umgesetzten Elektronen
	F:	Faradaykonstante
	$a_{\text{Me}^{n+}(\text{ox})}$:	Aktivität der oxidierten Spezies
	$a_{\text{Me}(\text{red})}$:	Aktivität der reduzierten Spezies

Die Korrosion ergibt sich aus der Kombination mindestens zweier verschiedener Redoxreaktionen. An der Anode findet die Metallauflösung nach folgender Formel statt:



An der Kathode können in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Sauerstoffkonzentration unterschiedliche Reaktionen ablaufen. In nichtsauren Lösungen erfolgt bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen die Wasserzersetzung nach:



und bei höheren Sauerstoffkonzentrationen die Sauerstoffreduktion nach:



Dabei können sich die beiden Reaktionen gegenseitig überlagern. Bei der Sauerstoffreduktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion der Sauerstoffmoleküle an die Metalloberfläche [10].

Die Potentialabhängigkeit der elektrischen Teilströme der anodischen und kathodischen Teilreaktionen lässt sich in Stromdichte-Potential-Kurven darstellen. Der Strom ist dabei auf die wirksame Elektrodenfläche bezogen. Am Ruhe- bzw. Korrosionspotential (U_R bzw. U_{Korr}), wo die anodischen und die kathodischen Teilreaktionen gleich groß sind, liegt im Korrosionssystem Stromlosigkeit vor (kein äußerer Strom). In einer guten

Näherung kann die Korrosionsgeschwindigkeit aus der Steigung der Stromdichte beim Korrosionspotential bestimmt werden. Die Steigung beim Korrosionspotential charakterisiert den Polarisationswiderstand R_P .

$$R_P = (dU / di)_{U \rightarrow U_{Korr}} \quad (4.7)$$

Über die sogenannte Stern-Geary-Gleichung ist die Korrosionsgeschwindigkeit i_{Korr} mit dem Polarisationswiderstand verbunden und kann dadurch bei freier Korrosion aus elektrochemischen Daten berechnet werden:

$$i_{Korr} = B * (1 / R_P) \quad (4.8)$$

mit B = Systemkonstante

Die Korrosionsgeschwindigkeit lässt sich jedoch aus der Stromdichte-Potential-Kurve zeichnerisch auch direkt herleiten, nämlich aus dem Schnittpunkt der Verlängerung der sogenannten Tafelgeraden. Diese erhält man unter bestimmten Voraussetzungen bei logarithmischer Darstellung der Stromdichte-Potential-Kurven [14].

Die Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven dient der Charakterisierung des Korrosionsverhaltens eines Werkstoffes in einem bestimmten Elektrolyten. Im Gegensatz zu Zink, das meist flächig angegriffen wird, weist Aluminium eine ausgesprochene Anfälligkeit für Lochfraß auf, insbesondere bei Vorhandensein von Chloriden. Zur Beurteilung des Einflusses von Aluminium auf die (Lochfraß)-Beständigkeit der ZnAl-Schichten erfolgten zunächst Versuche in 3%-iger Chloridlösung:

- Ruhepotentialverlauf in Abhängigkeit der Zeit
- potentiodynamische Messungen
- potentiostatische Halteversuche

Beim Ruhepotential ist der aus den anodischen und kathodischen Strömen resultierende Gesamtstrom gleich Null. Die Ruhepotentialverlaufsmessungen dienen der Feststellung einer Veränderung des Ruhepotentials über die Zeit. Des Weiteren konnte an der Lage des Ruhepotentials ein mehr dem Zink ähnliches bzw. dem Aluminium ähnliches Verhalten festgestellt werden.

Bei den potentiodynamischen Versuchen wurde das Potential U der Probe mit einer möglichst niedrigen Geschwindigkeit verändert und der Zellenstrom I laufend registriert. Die Versuchsanordnung bestand aus einer elektrochemischen Zelle mit konventioneller Drei-Elektroden-Anordnung (Abb. 11). Am Anstieg des Zellenstroms zeigte sich der Beginn der Lochkorrosion. Dabei bestand die Gefahr, dass das Lochfraßpotential überfahren wird, da die Lochkorrosion häufig erst nach einer potentialabhängigen Inkubationszeit einsetzt. Die Geschwindigkeit war deshalb ausreichend klein zu wählen und durch Änderung der Geschwindigkeit war zu prüfen, ob das Lochfraßpotential unabhängig von der Geschwindigkeit ist. Die genaue Potentiallage war durch potentiostatische Halteversuche in dem durch die potentiodynamischen Versuche ermittelten Potentialbereich zu bestimmen [96, 97, 113].

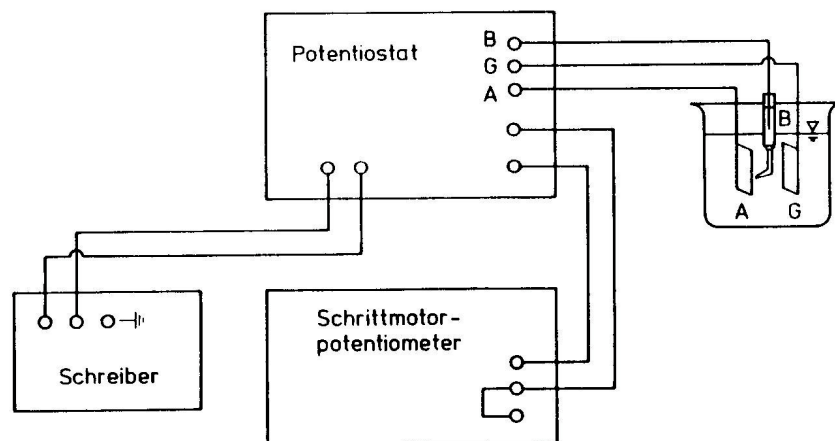


Abb. 11 : Prinzip der potentiodynamischen Polarisationschaltung [113]
 B: Bezugs-elektrode; A: Arbeitselektrode; G: Gegenelektrode

Bei den potentiostatischen Halteversuchen wurde das Potential über einen ausreichend langen Zeitraum (z.B. 24 h) konstant gehalten und der Strom gemessen.

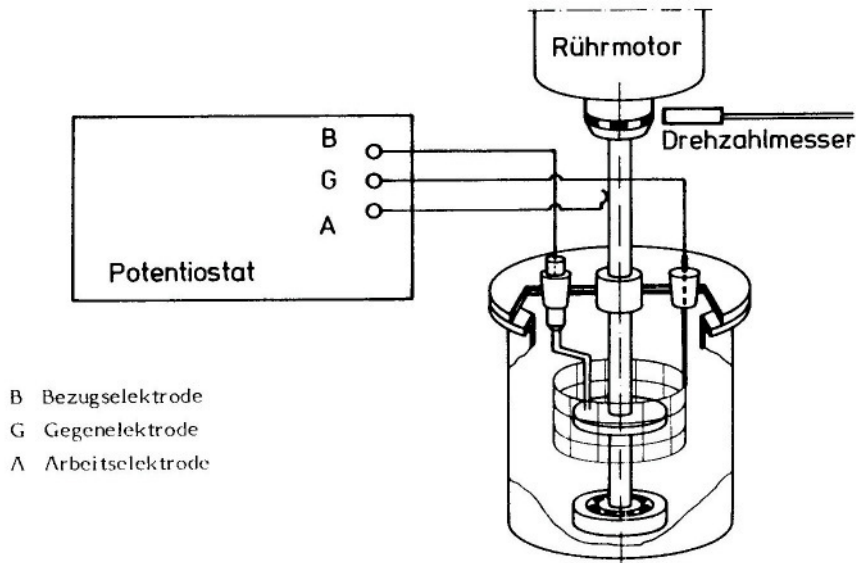


Abb. 12 : Apparatur für Versuche an der rotierenden Scheibe [113]

Des Weiteren fanden potentiodynamische Messungen sowohl in 3%-iger Chloridlösung als auch in 0,1 M Na₂SO₄-Lösung mit Hilfe einer rotierenden Scheibenelektrode statt (Abb. 12). Durch die Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode wird der Stofftransport zu/von der Elektrode drehzahlabhängig beschleunigt, wodurch die Diffusionsgrenzschicht definiert verkleinert und die potentiostatische Messung von stationären Stromdichten ermöglicht wird. Unter Diffusion versteht man einen Stofftransport von A nach B infolge eines Konzentrationsunterschiedes, d.h. die Diffusion beschreibt den Vorgang, der zu einem Konzentrationsausgleich führt [115]. Da in der Nähe einer polarisierten Elektrode, in der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht δ_N , ein Konzentrationsabfall zu verzeichnen ist, treten hier Kräfte auf, die zu einer Diffusion von Ladungsträgern führen. Das Konzentrationsprofil an der Diffusionsgrenzschicht wächst nach Einschalten eines Stromes mit zunehmender Strombelastungszeit ins Lösungsinnere, bis sich näherungsweise stationäre Verhältnisse einstellen. Dieser Diffusionsvorgang kann durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (4.9)$$

mit	J:	Teilchenfluss in g / (cm ² * s)
	D:	Diffusionskoeffizient in cm ² / s
	dc / dx:	Konzentrationsänderung dc längs des Weges dx in g / (cm ³ * cm)

Die Vorteile einer rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode gegenüber herkömmlichen Elektroden lassen sich folgendermaßen beschreiben:

- Es wird ein während der gesamten Messung gleichbleibender Stofftransport zu bzw. von der Elektrode weg gewährleistet.
- So werden definierte Strömungsverhältnisse geschaffen, die konstante Diffusionsbedingungen erzeugen.
- Die Dicke der Diffusionsgrenzschicht kann durch die Wahl der Umdrehungsgeschwindigkeit variiert werden.

Durch die Verwendung von zwei Elektrolyten für die elektrochemischen Untersuchungen konnten unterschiedliche praxisnahe Medien simuliert werden. Die 3%-ige Natriumchlorid-Lösung galt dabei als Beispiel für einen in Hinblick auf das Aluminium lochfraßauslösenden Elektrolyten und entsprach annäherungsweise den Verhältnissen in Meerwasser. Durch das Natriumsulfat als Beispiel für einen neutralen Elektrolyten konnten vereinfacht die Verhältnisse im Boden nachgestellt werden. Dies bot sich für eine unabhängige Betrachtung des Korrosionsmechanismus an. Sowohl die Natriumsulfat- als auch die Chloridlösung haben einen annähernd neutralen pH-Wert. Die Korrosion in Oberflächen- oder Gebrauchswässern, durch atmosphärischen Niederschlag und in Böden konnte so gut nachgestellt werden, da bei ihnen der pH-Wert im Bereich zwischen 6 und 8 liegt [19].

Die potentiodynamischen Versuche mit Hilfe der rotierenden Scheiben-Elektrode fanden mit einem Potentiostat (Fa. EG&G, Modell 273A) mit automatischer IR-Kompensation statt. Zur Versuchssteuerung und -bearbeitung wurde ein Computer unter Verwendung des Softwarepakets SOFTCORR II der Fa. EGG eingesetzt.

Für die Probenherstellung wurden von den isolierten Spritzschichten zunächst etwa 2 cm² große Stücke geschnitten. Auf einer Seite wurde zur Kontaktierung ein Kupferdraht mit Leitkohlenstoff fixiert, bevor diese Seite mit einem kalthärtenden Kunstharz (X60) abgedeckt und abschließend mit einem Lack komplett abgedichtet wurde. Diese Probenform wurde sowohl für die Messungen der Ruhepotentiale, als auch für die ersten potentiodynamischen Messungen und für die potentiostatischen Halteversuche verwendet. Für die rotierende Scheibenelektrode war diese Probenform nicht geeignet.

Deshalb musste zunächst eine geeignete Probenform mit dazu passender Probenhalterung entwickelt werden. Aufgrund der geometrischen Vorgaben wird die Scheibenelektrode waagrecht eingebaut und dreht sich um ihre Mittelachse, wo sie auch kontaktiert wird. Bedingt durch die Vielzahl der zu untersuchenden Spritzschichten sollte des Weiteren Wert auf eine einfache Handhabung und einen schnellen Austausch der Elektroden gelegt werden.

Aus den isolierten Spritzschichten wurden 1x1 cm² große Stücke geschnitten und auf ihrer Rückseite in der Mitte mit einem Kupferstreifen - fixiert mit Leitkohlenstoff – kontaktiert. Anschließend wurde die Probe in einer Einbettform mit einem Durchmesser von 2,5 cm mit Epoxidharz vergossen. Zur Verbesserung der Anschaulichkeit ist die fertige Elektrode in Abbildung 13 dargestellt. Vor der Messung wurde die Probe kurz angeschliffen und in der dafür entwickelten Probenhalterung mit drei Schrauben fixiert (Abb. 14), wodurch der schnelle Wechsel der Arbeitselektroden garantiert war. Die Messung erfolgte in einer abgeschirmten Kammer (Faraday'scher Käfig) (Abb. 15). Alle Proben wurden direkt vor Versuchsbeginn 3 Minuten in 0,5%-iger Essigsäure gebeizt, mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet, um saubere und identische Oberflächenzustände zu gewährleisten.

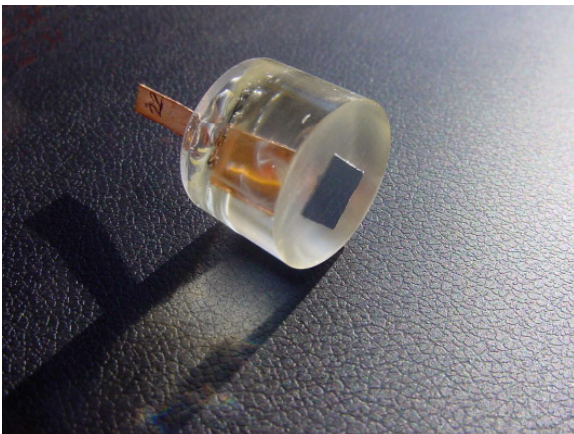


Abb. 13 : Scheibenelektrode



Abb. 14 : Scheibenelektrode mit Halterung

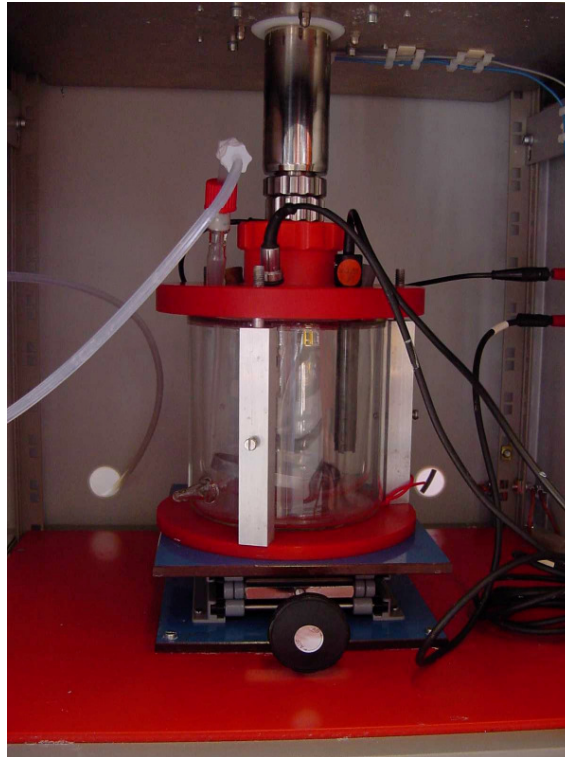


Abb. 15 : Versuchsaufbau

Als Bezugs elektrode wurde jeweils eine gesättigte Kalomelelektrode ($+242 \text{ mV}_H$) und als Gegenelektrode Platin bzw. V4A-Stahl verwendet.

Alle Messungen erfolgten zunächst offen an Luft, später auch in stickstoff- bzw. luft-gesättigten Lösungen, um den Einfluss des Sauerstoffs auf die Untersuchungsergebnisse zu ermitteln. Dazu wurde der Elektrolyt eine Stunde vor Beginn und während der Messung mit dem entsprechenden Gas gespült. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit der potentiodynamischen Versuche variierte zwischen 25 mV/h und 600 mV/h , die Umdrehungsgeschwindigkeit zwischen 0 und 2000 U/min .

6 Ergebnisse

6.1 Einfluss des Aluminiumgehaltes auf das Korrosionsverhalten

6.1.1 Optische Beurteilung

Eine Übersicht über das Aussehen der Proben nach fünf Jahren Auslagerung im Boden ohne zusätzliche Salzzugabe gibt die Abbildung 16. Die Proben waren sowohl nach zwei Jahren als auch nach fünf Jahren Auslagerung teilweise stark nachgedunkelt und stellenweise mit Weißrost bedeckt. Rotrost trat bei keiner Legierung auf, allerdings zeigten die Proben mit niedrigen Aluminiumgehalten (2 bis 4 % Aluminium) sowohl nach zwei Jahren als auch nach fünf Jahren Auslagerung viele, teilweise aufgeplatzte Blasen (Abb. 17 und 18).

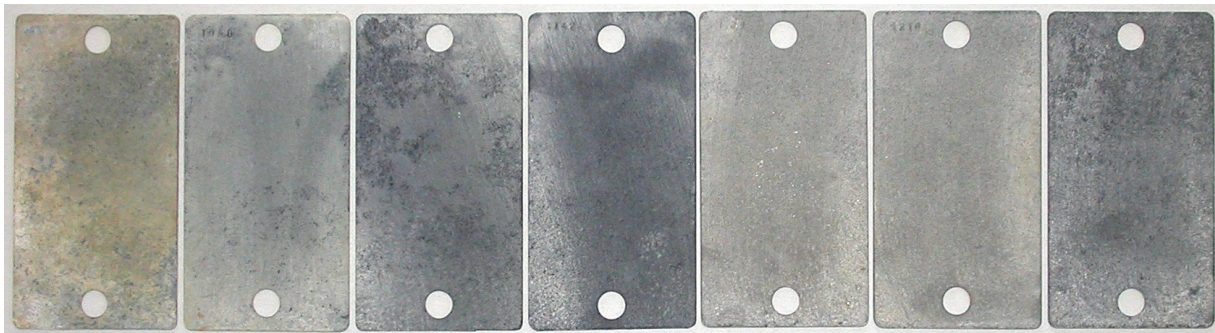


Abb. 16 : Aussehen der Proben nach 5 Jahren Auslagerung im Boden ohne Salzzugabe (v.l.n.r.: Zn, ZnAl2, ZnAl4, ZnAl15, ZnAl, ZnAlMg5, ZnAl22)



Abb. 17 : ZnAl2-Probe nach 2 Jahren Auslagerung in Boden ohne Salzzugabe; starke Blasenbildung

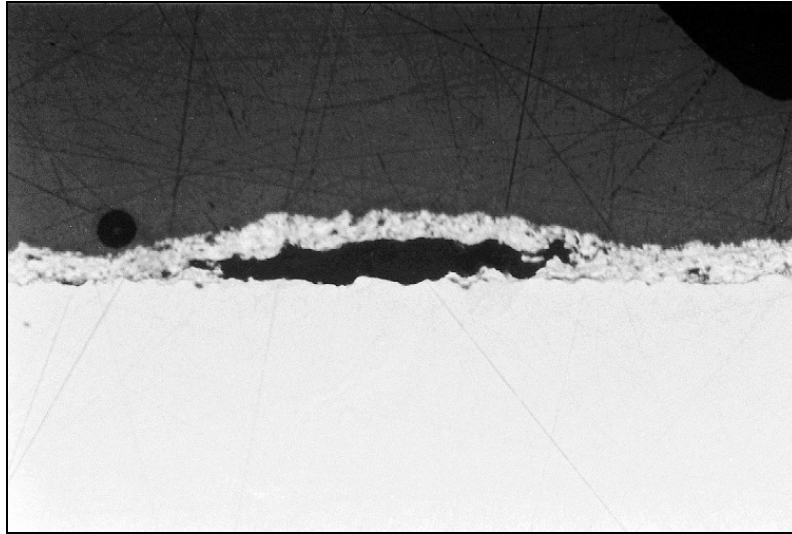


Abb. 18 : ZnAl4-Probe nach 2 Jahren Auslagerung in Boden ohne Salzzugabe im Schliff, Blase



Abb. 19 : Aussehen der Proben nach 5 Jahren Auslagerung im Boden mit Salzzugabe (v.l.n.r.: Zn, ZnAl2, ZnAl4, ZnAl15, ZnAl, ZnAlMg5, ZnAl22)

Nach zwei Jahren Auslagerung im Boden mit zusätzlicher Salzzugabe ähnelten die Bleche optisch den vorgenannten Proben. Sie waren teilweise stark nachgedunkelt und stellenweise mit Weißrost bedeckt. Allerdings war die Reinzinkprobe von Rotrost bedeckt. Abbildung 19 zeigt das Erscheinungsbild der Proben, die fünf Jahre im Boden mit zusätzlicher Salzzugabe ausgelagert waren. Auch sie waren teilweise stark nachgedunkelt und stellenweise mit Weißrost bedeckt. Neben der Reinzinkprobe zeigte nach fünf Jahren auch die ZnAl 2-Probe Rotrost (Abb. 19). Im Boden mit zusätzlicher Salzzugabe traten wie im Boden ohne zusätzliche Salzzugabe bei den niedrigen Aluminiumgehalten sowohl nach zwei als auch nach fünf Jahren Auslagerung Blasen in den Spritzschichten auf.

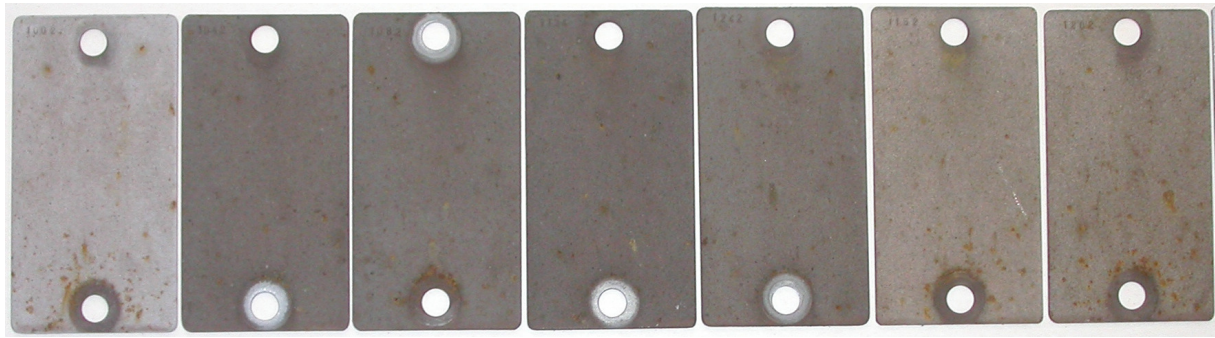


Abb. 20 : Aussehen der Proben nach 5 Jahren Auslagerung in Stadt-/Industrieatmosphäre (v.l.n.r.: Zn, ZnAl2, ZnAl4, ZnAl15, ZnAl22, ZnAl, ZnAlMg5)

Sämtliche für zwei und fünf Jahre in Stadt-/Industrieatmosphäre (C3 bis C4) ausgelagerten Proben zeigten nach der Entnahme ein nachgedunkeltes Erscheinungsbild mit Ansätzen von Weißrost und punktförmigem Rotrost (Abb. 20)¹⁾. Bei der ZnAl 15-Probe und bei der ZnAlMg 5-Probe trat innerhalb von zwei Jahren Blasenbildung auf, die allerdings nur im Schliff deutlich wurde. Nach fünf Jahren waren die Blasen bei mittleren Aluminiumgehalten (ZnAl 15 und ZnAl 22) schon mit dem Auge sichtbar, während bei ZnAlMg 5 keine Blasen mehr festgestellt wurden.

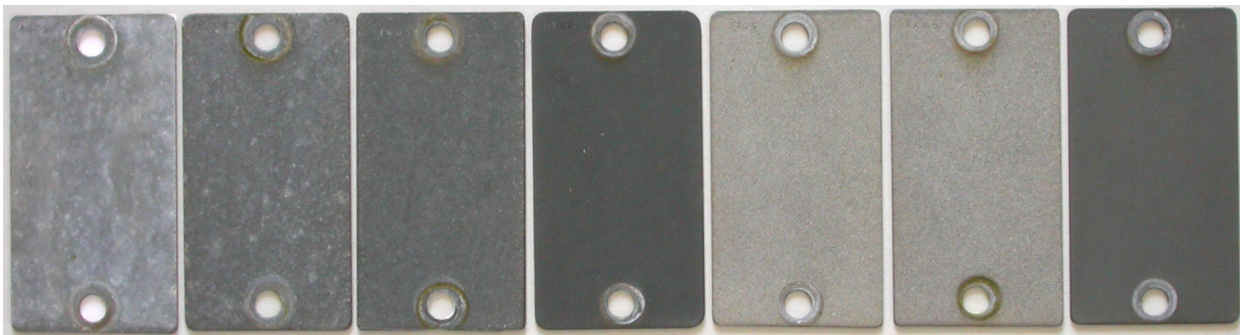


Abb. 21 : Aussehen der Proben direkt nach der Entnahme nach 5 Jahren Auslagerung in Meeresatmosphäre (v.l.n.r.: Zn, ZnAl2, ZnAl4, ZnAl15, ZnAl, ZnAlMg5, ZnAl22)

Die in Meeresatmosphäre ausgelagerten Proben zeigten sowohl nach zwei als auch nach fünf Jahren wiederum ein teilweise stark nachgedunkeltes Erscheinungsbild (Abb. 21). Ansätze von Weißrost wurden vor allem bei der Zink und der ZnAl 2-Probe gefunden. Rotrost und Blasen wurden an keinem Blech festgestellt.

¹⁾ Da dieser Rotrost punktuell war und bei allen Legierungen gleichermaßen auftrat, wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um Fremdrost aus der Industrieatmosphäre handelt.

Nach der Entnahme aus dem Meerwasser wiesen die Proben aus der Spritzwasser-, der Wechsel- bzw. Dauertauchzone ein vollständig unterschiedliches Erscheinungsbild auf, wie in Abbildung 22 deutlich wird.



Abb. 22 : Aussehen der Proben direkt nach der Entnahme nach 5 Jahren Auslagerung im Meerwasser

Nach der Entnahme aus der Spritzwasserzone zeigten alle Proben sowohl nach zwei als auch nach fünf Jahren eine nachgedunkelte und fleckig mit Weißrost bedeckte Oberfläche (Abb. 23). Alle Proben zeigten an den Schnittkanten und direkt daneben Rotrost. Blasen wurden bei keiner Legierung festgestellt.

Die Proben aus der Wechseltauchzone ließen einen starken grünen Bewuchs erkennen (Abb. 22). Insbesondere bei höheren Aluminiumgehalten (ZnAl 22, ZnAl, ZnAlMg 5) sind neben den Algen auch Seepocken auf der Oberfläche gewachsen. Nach einer Reinigung mit Wasser und einer Kunststoffbürste wurde ersichtlich, dass insbesondere die Proben mit mittleren Aluminiumgehalten (ZnAl 15, ZnAl 22) stark nachgedunkelt sind (Abb. 24). Rotrost wurde nach zwei Jahren Auslagerung punktuell bei Zink, ZnAl 2 und ZnAl 4 gefunden. Nach fünf Jahren war die Zinkprobe von Rotrost bedeckt und die ZnAl 2-Probe wies viele kleine Bereiche mit Rotrost auf. Ausschließlich bei der ZnAl 4-Probe traten nach zwei Jahren Blasen auf. Nach fünf Jahren sind an dieser Probe streifenförmig angeordnete Bereiche mit vielen Abplatzungen in der Spritzschicht erkennbar, deren Ursache unklar ist.

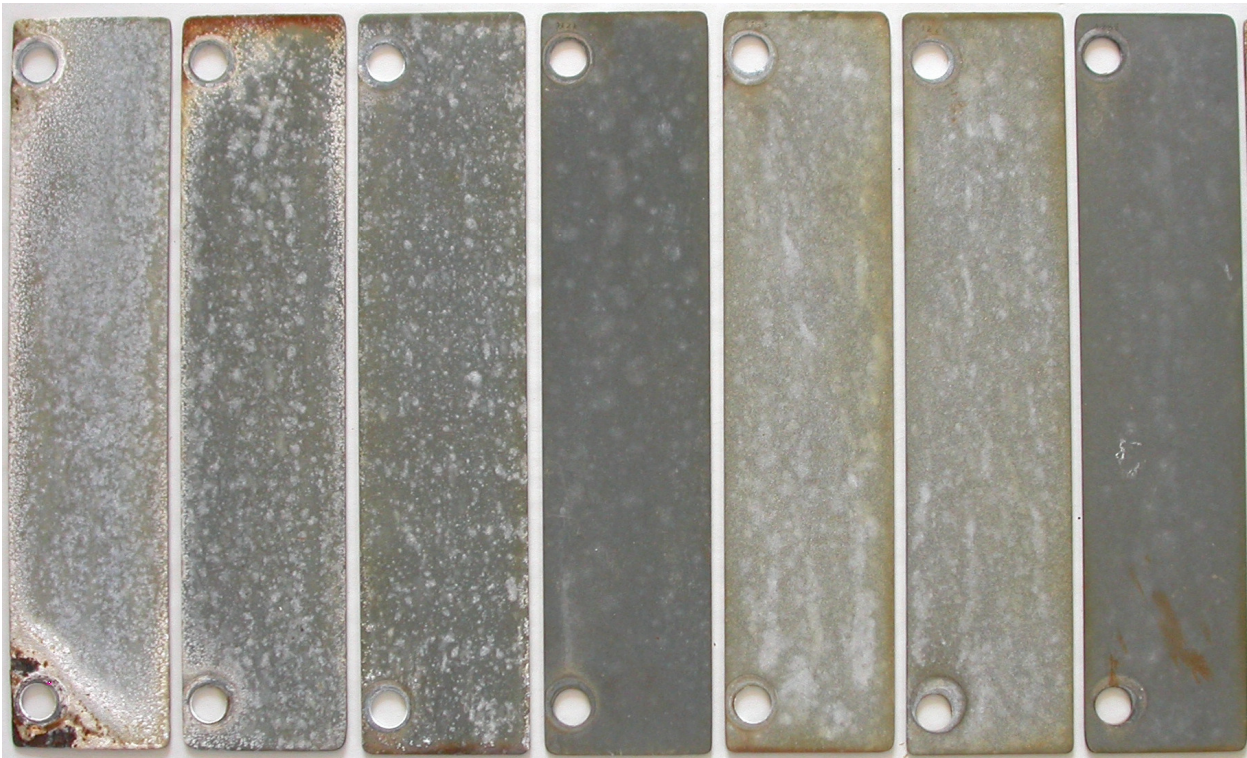


Abb. 23 : Aussehen der Proben nach 5 Jahren Auslagerung in der Spritzwasserzone (v.l.n.r.: Zn, ZnAl2, ZnAl4, ZnAl15, ZnAl, ZnAlMg5, ZnAl22)

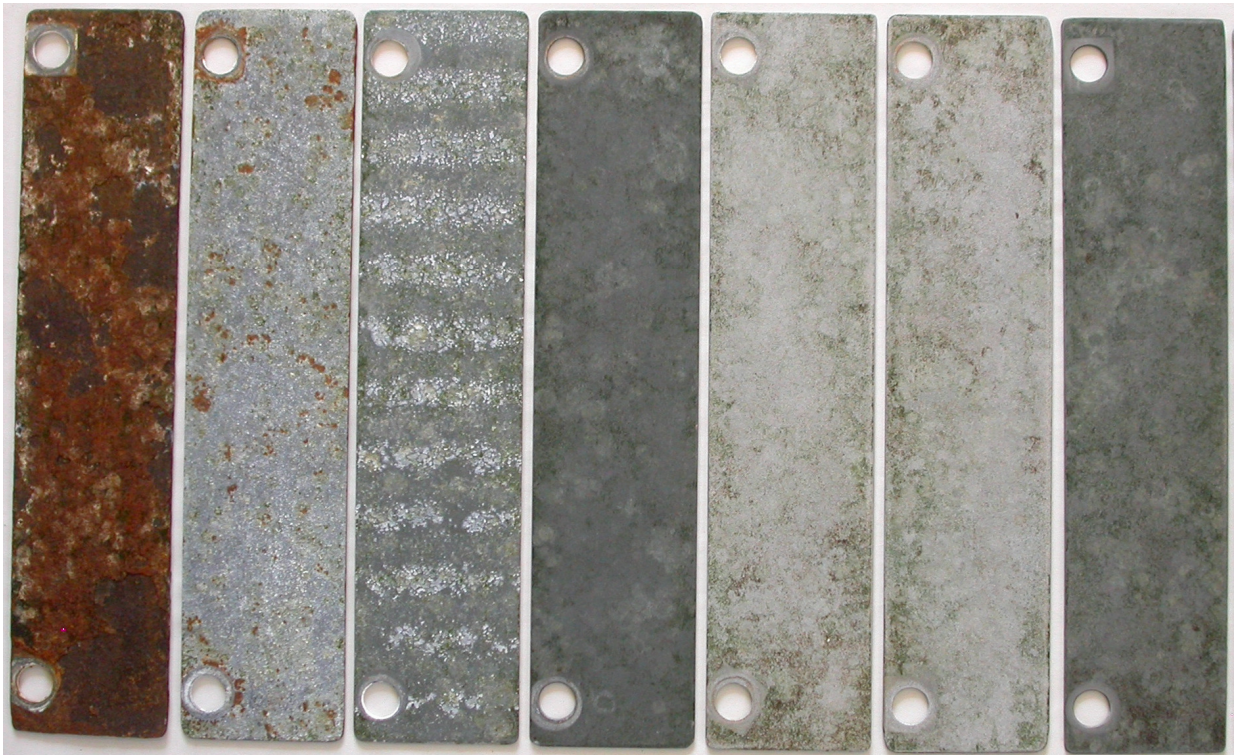


Abb. 24 : Aussehen der Proben nach 5 Jahren Auslagerung in der Wechselltauchzone nach der Säuberung (v.l.n.r.: Zn, ZnAl2, ZnAl4, ZnAl15, ZnAl, ZnAlMg5, ZnAl22)

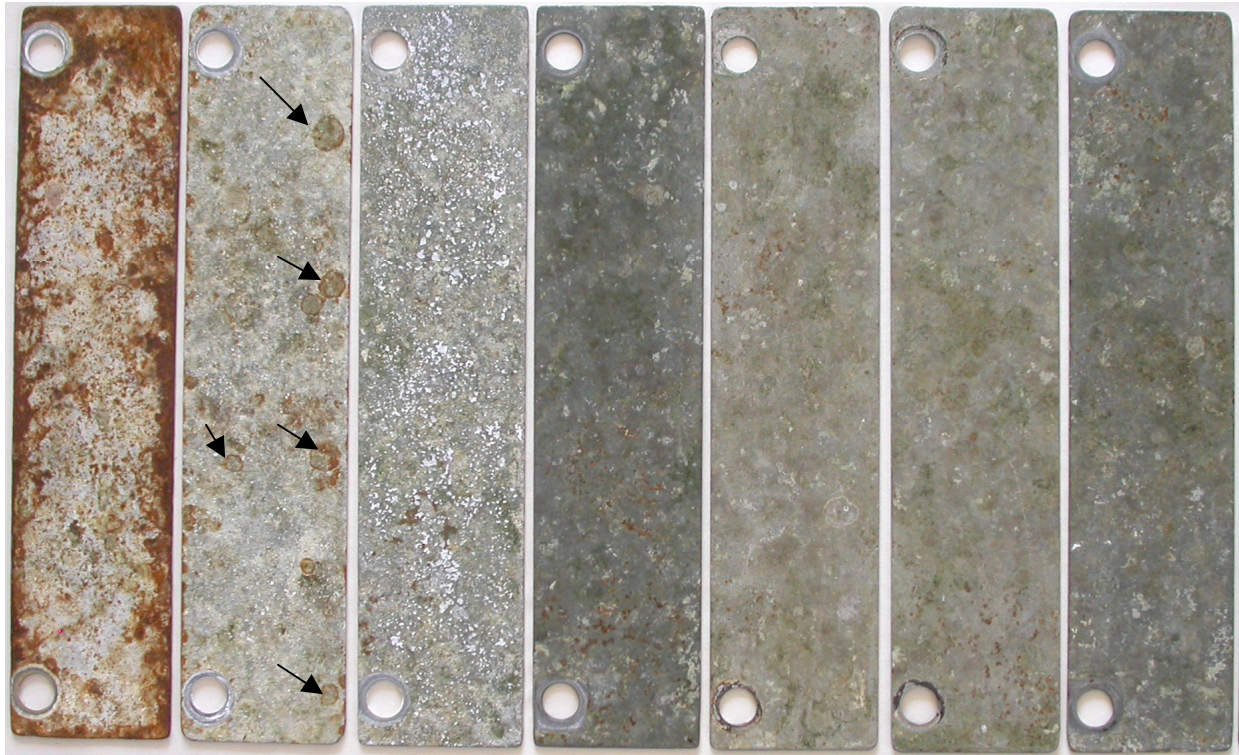


Abb. 25 : Aussehen der Proben nach 5 Jahren Auslagerung in der Dauertauchzone nach der Säuberung (v.l.n.r.: Zn, ZnAl₂, ZnAl₄, ZnAl₁₅, ZnAl, ZnAlMg₅, ZnAl₂₂)

Völlig anders waren die Bleche aus der Dauertauchzone des Meeres bewachsen. Sie sind von großblättrigen braunen Algen übersät (Abb. 22). Nach einer groben Säuberung mit Wasser und einer Kunststoffbürste erkannte man, dass die Proben teilweise stark nachgedunkelt sind. Rotrost trat nach zwei Jahren stellenweise vorwiegend bei Zink, ZnAl 2, ZnAl 4 und ZnAl 15 auf. Nach fünf Jahren zeigte die Zinkprobe einen relativ starken Anfall von Rotrost, der von den Kanten ausging. Auch bei der ZnAl 2-Probe zeigte sich stellenweise Rotrost von den Kanten und von runden, Zentimetergroßen Abplatzungen in der Spritzschicht ausgehend (Abb. 25, Pfeile). Außerdem wiesen auch das ZnAl 4-, das ZnAl 15- und das ZnAl 22-Blech wenige Rotroststellen auf. Blasen wurden nicht festgestellt.

6.1.2 Abtragsverhalten

Nach der 2-jährigen Auslagerung wurde die Schichtdickenänderung der Spritzschichten nach den in Abschnitt 5.1.2.2 beschriebenen Verfahren bestimmt und daraus der Abtrag

berechnet. Anhand der Ergebnisse sind beim Vergleich der verschiedenen Verfahren folgende Aussagen zu machen:

- Die Ergebnisse der Schichtdickenmessungen sind bei allen Verfahren vergleichbar.
- Selbst mit einer Schablone sind die Ergebnisse der magnetisch-induktiven Schichtdickenmessungen nicht reproduzierbar.
- Die Ergebnisse der Bestimmung des Abtrages nach dem gravimetrischen Verfahren sind den nach den anderen Verfahren ermittelten zwar vergleichbar, allerdings lassen sich die Spritzschichten auch in der gesättigten Ammoniumacetatlösung im Ultraschallbad nur schwer bis zur Gewichtskonstanz reinigen. Des Weiteren setzt eine Bestimmung des Abtrages durch das gravimetrische Verfahren voraus, dass alle Korrosionsprodukte entfernt werden, was bei den inneren Korrosionsprodukten, die sich in der Spritzschicht gebildet haben, nicht möglich ist.
- Im metallografischen Schliff sind neben den Schichtdicken auch die Art und das Ausmaß des inneren Angriffs, d.h. die Bildung von Poren und inneren Blasen in der Spritzschicht, feststellbar.

Der Abtrag der fünf Jahre ausgelagerten Proben wurde nur anhand von metallografischen Schliffen ermittelt. In Abbildung 26 bzw. 27 sind die berechneten Abträge (Mittelwerte aus 30 Messungen) nach der zwei- bzw. fünfjährigen Auslagerung in den verschiedenen Medien und Atmosphären in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Legierungen mit einem mittleren **Aluminiumgehalt** (15 bis 22 %) den geringsten Abtrag und sogar Dickenzunahmen aufweisen. Sowohl bei den Legierungen mit niedrigeren Aluminiumgehalten als auch bei den Pseudolegierungen mit annähernd 50 % Aluminium sind die Schichtdicken in praktisch allen untersuchten Medien abgemindert. Allerdings wurden schon durch das Zulegieren von 4 M.-% Aluminium in allen Medien und Atmosphären geringere Abträge ermittelt als bei der reinen Zinkschicht.

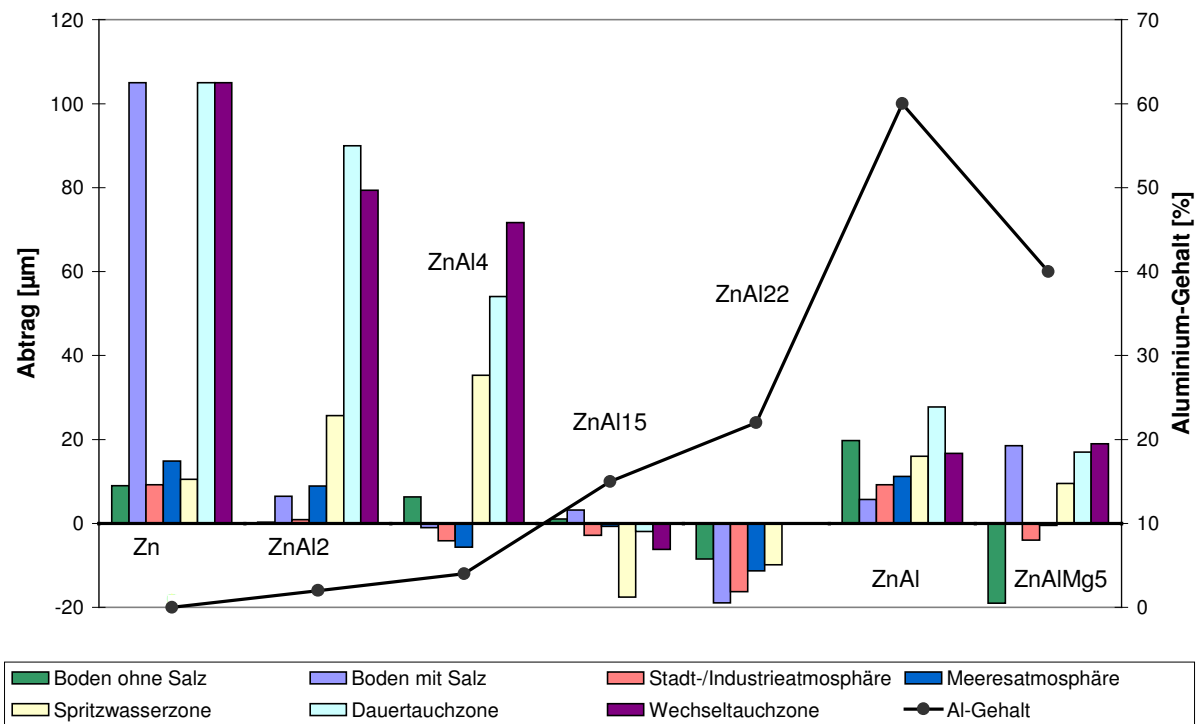


Abb. 26 : Abtrag nach den 2-jährigen Auslagerungen in Abhängigkeit vom Al-Gehalt (metallografisch ermittelt)

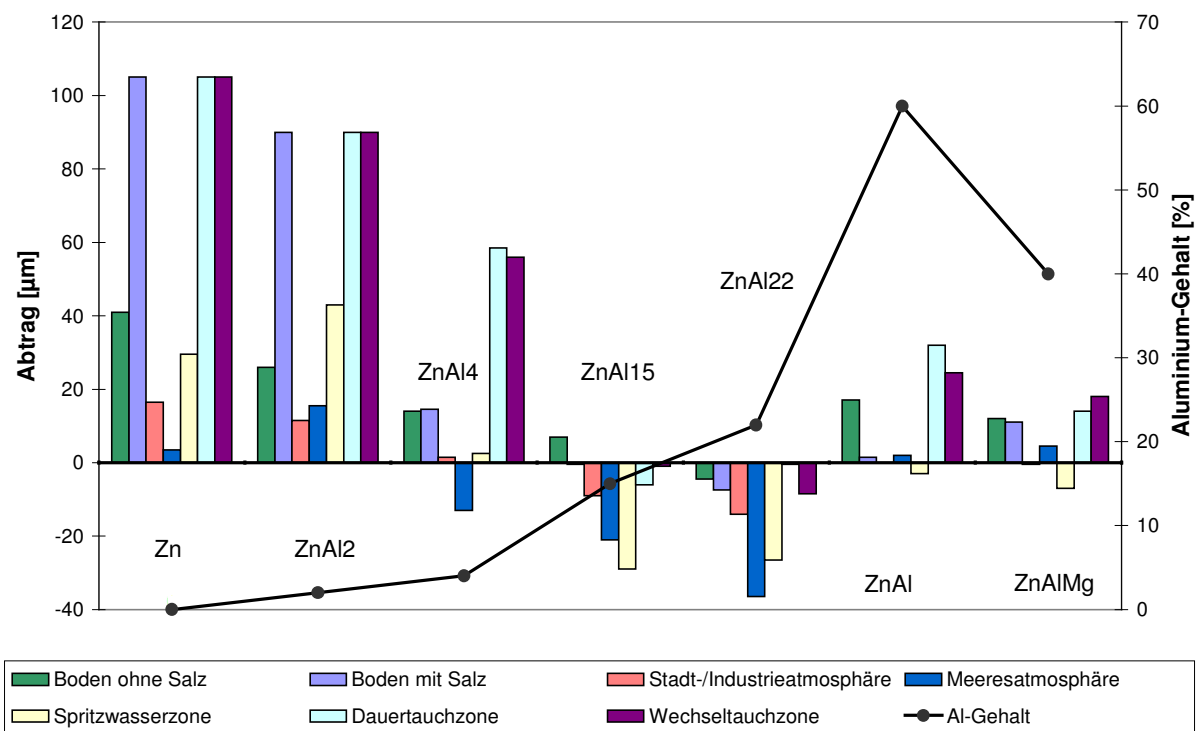


Abb. 27 : Abtrag nach den 5-jährigen Auslagerungen in Abhängigkeit vom Al-Gehalt (metallografisch ermittelt)

In Abhängigkeit vom **Medium** wurde für die verschiedenen Spritzschichten folgendes Verhalten festgestellt:

Die reine Zinkspritzschicht und die Legierungen mit niedrigem Aluminiumgehalt (2 und 4 %) lassen sowohl nach zwei als auch nach fünf Jahren in Boden ohne Salzzugabe einen mittleren Abtrag erkennen. In Boden mit Salzzugabe war die Spritzschicht dagegen bereits nach zwei Jahren ganz bzw. so gut wie abgetragen. Nach fünf Jahren Auslagerung in Meeres- bzw. Stadt-/Industrieatmosphäre war so gut wie kein Abtrag erkennbar. In der Spritzwasserzone wurde ein mittlerer Abtrag festgestellt, der für die legierten Spritzschichten eher stärker als bei den reinen Zinkspritzschichten ausfiel. Nach der Auslagerung in der Dauer- und Wechselltauchzone des Meeres waren die Spritzschichten dagegen bereits vollständig abgetragen.

Vergleicht man die Schichtdicken der Spritzschichten mit mittleren Aluminiumgehalten (15 und 22 M.-%) nach den Auslagerungen mit den neuwertigen Spritzschichten stellt man fest, dass hier die Schichtdicken in allen Medien fast ausschließlich zugenommen haben.

Für die hohen Aluminiumgehalte (ZnAl und ZnAlMg 5) nehmen die Schichtdicken nach den Auslagerungen fast immer ab, allerdings sind die Verluste viel geringer als bei den Proben mit niedrigen Aluminiumgehalten. Auch hier wurden für die in Boden mit und ohne Salzzugabe ausgelagerten Proben geringe Abträge festgestellt. Die Spritzschichten nach den Auslagerungen in Meeres- und Stadt-/Industrieatmosphäre wiesen ebenfalls sehr geringe Abträge auf. In der Spritzwasserzone wurden geringe Abträge bzw. Schichtdickenzunahmen ermittelt, während in der Wechsel- und Dauertauchzone des Meeres mittlere Abträge festgestellt wurden.

6.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf den Korrosionsmechanismus

6.2.1 Charakterisierung der Spritzschichten

Sowohl von den neuwertigen als auch von den in verschiedenen Medien und Atmosphären ausgelagerten Proben wurde jeweils ein metallografischer Querschliff angefertigt. Anhand dieser Schriffe konnte der Aufbau der Spritzschichten stereomikroskopisch beurteilt und an ausgewählten Stellen fotografisch dokumentiert werden. Zu-

sätzlich dienen die Schläffe zur Bestimmung der Elementverteilung mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse.

6.2.1.1 Metallografische Beurteilung der Spritzschichten

Die Abbildung 28 zeigt den metallografischen Querschliff einer neuwertigen Zinkspritzschicht. Erkennbar wird ein Schichtgefüge mit teilweise offenen und miteinander verbundenen Poren.

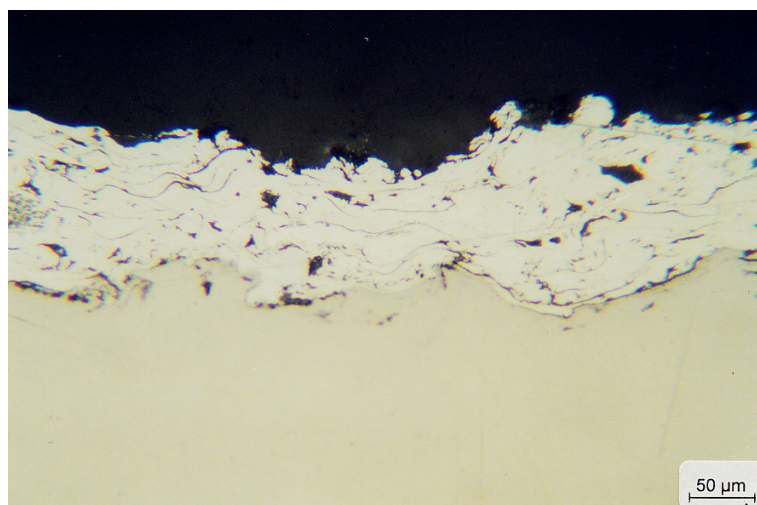
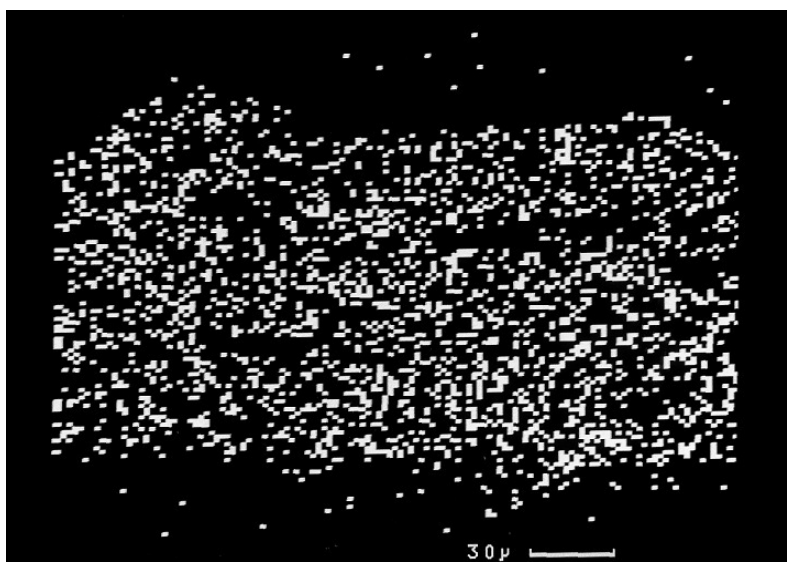
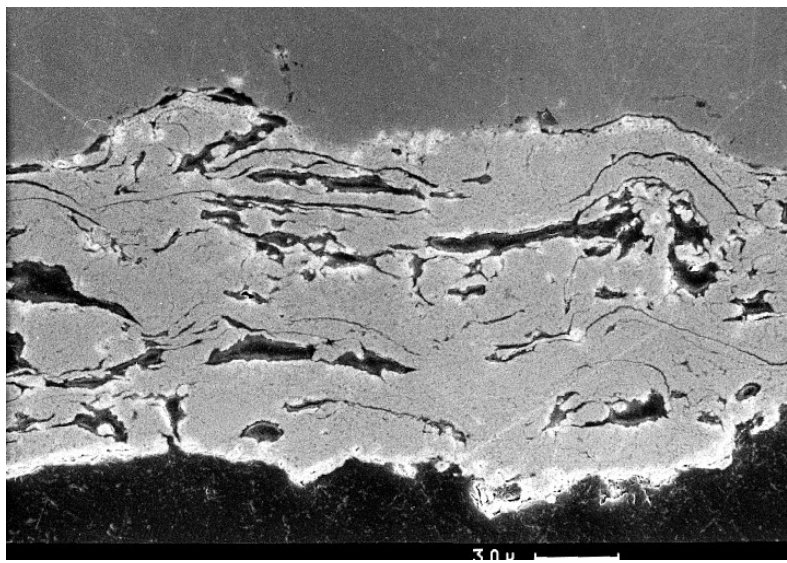


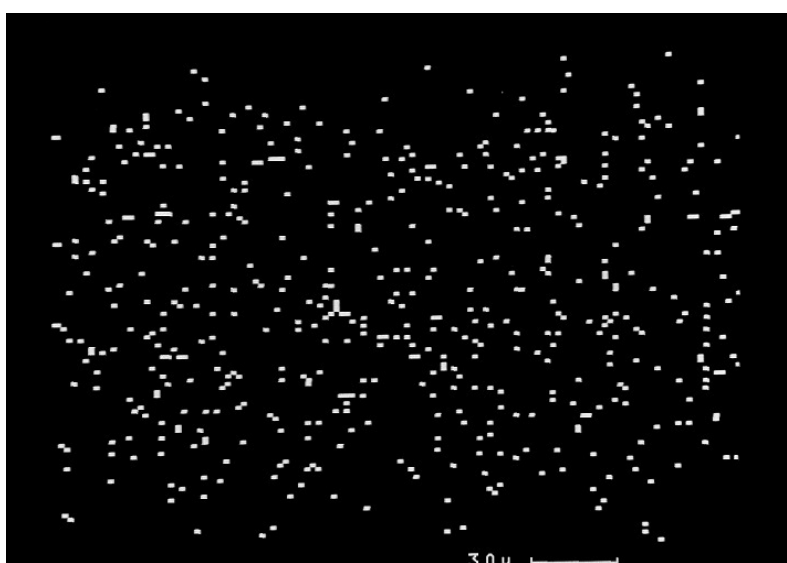
Abb. 28 : Probe 1026 Zn neuwertig

Die neuwertigen Spritzschichten mit geringen Aluminiumgehalten sind deutlich poröser als die reinen Zinkspritzschichten, wobei die Anteile von Zink und Aluminium gleichmäßig über die Schicht verteilt sind. Dies wird in Abbildung 29 anhand der neuwertigen ZnAl 4-Spritzschicht verdeutlicht.

Die Abbildung 30 zeigt anhand der ZnAl 15-Spritzschicht beispielhaft die Schichtstruktur und die Elementverteilung der neuwertigen Spritzschichten mit mittleren Aluminiumgehalten. Es fällt auf, dass die ZnAl 15-Schicht weniger porös ist als jene aus ZnAl 2 und ZnAl 4. Die neuwertige ZnAl 22-Spritzschicht weist ein der ZnAl 15-Schicht vergleichbares Erscheinungsbild auf, wobei Zink und Aluminium wiederum gleichmäßig über die Schicht verteilt sind.

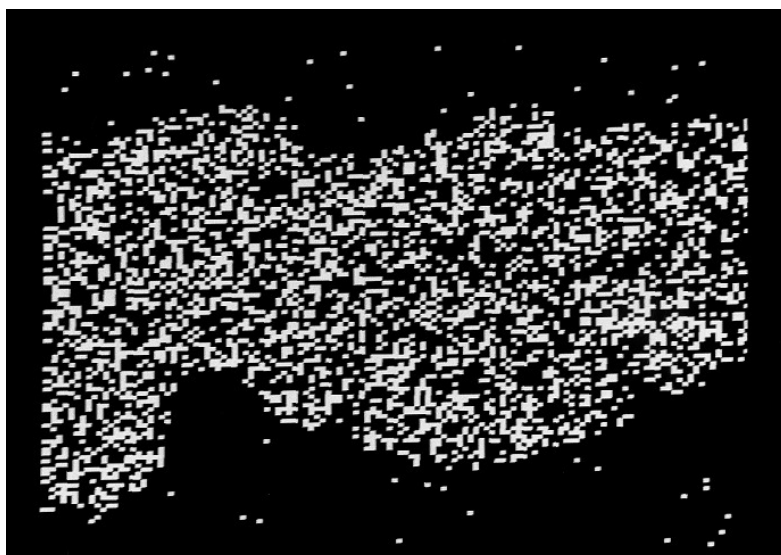
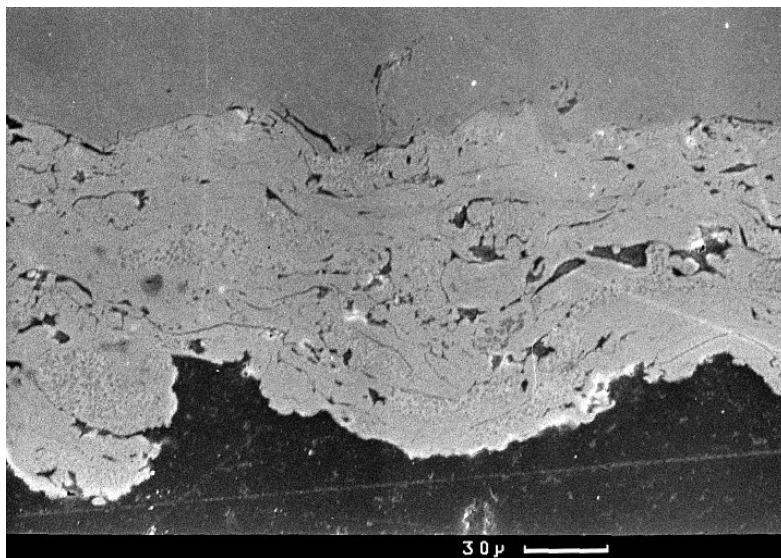


Zn-Verteilungsbild

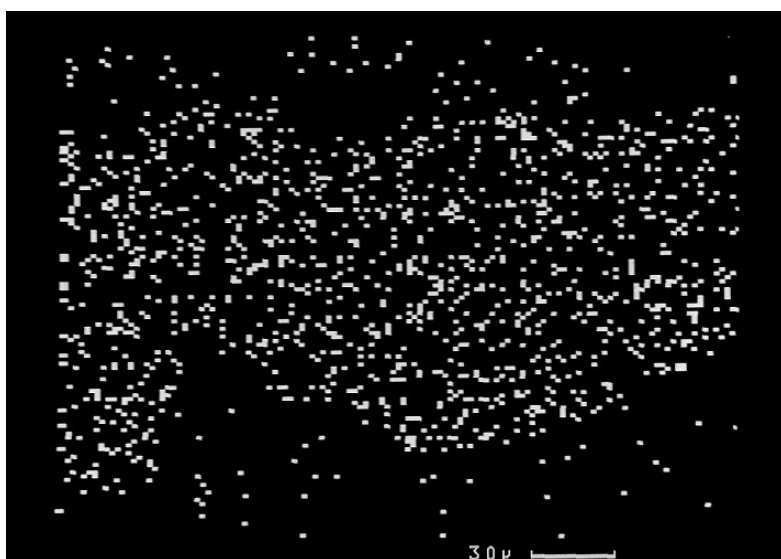


Al-Verteilungsbild

Abb. 29 : Probe 1101 K ZnAl 4 neuwertig

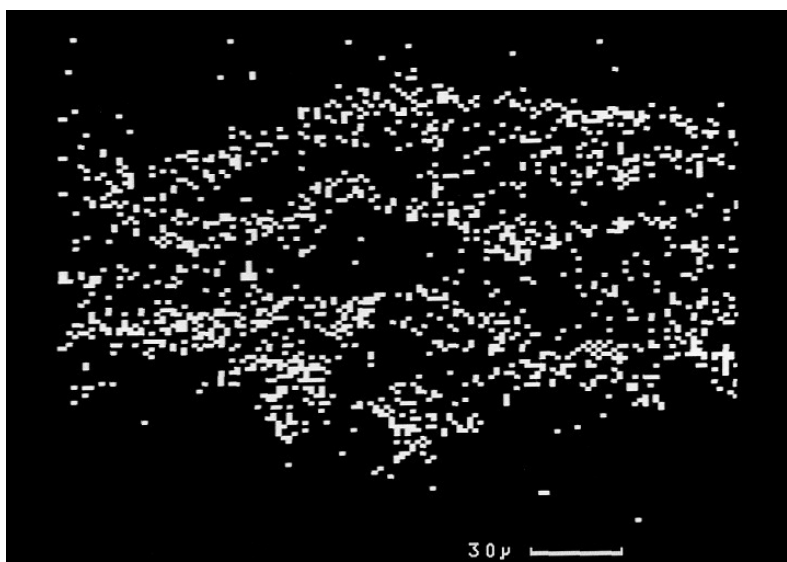
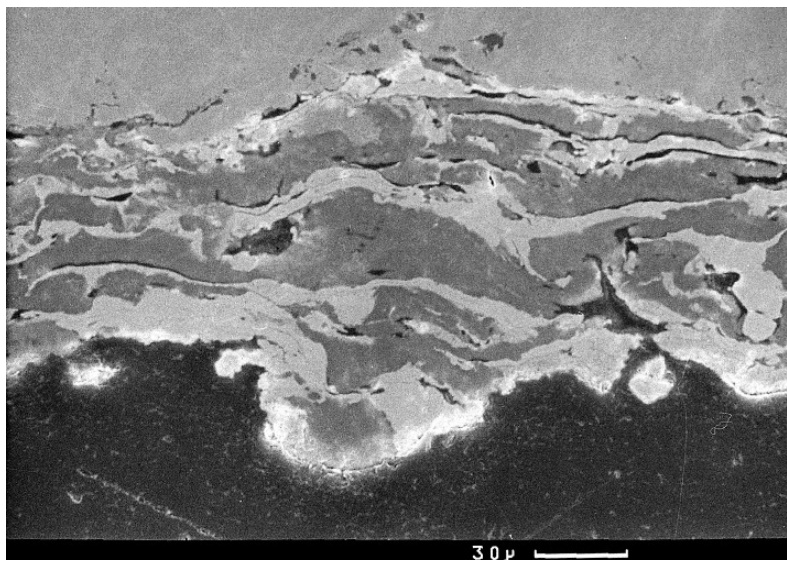


Zn-Verteilungsbild

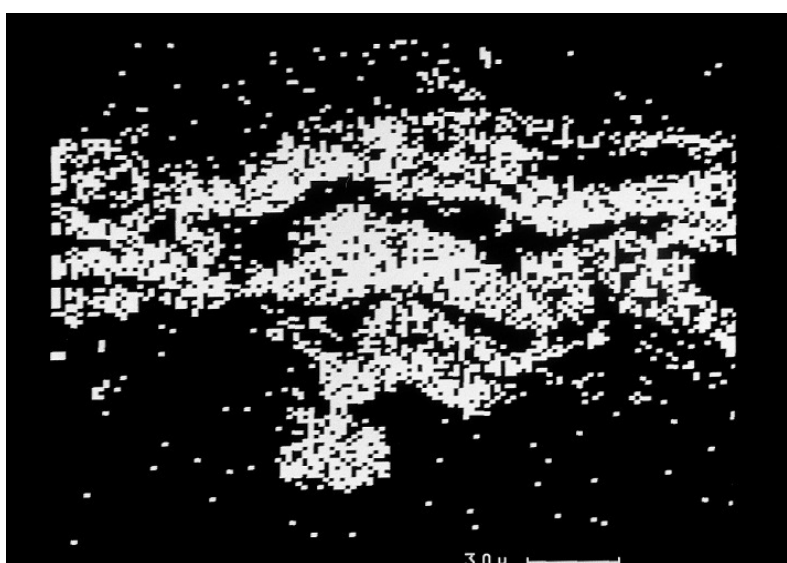


Al-Verteilungsbild

Abb. 30 : Probe 1159 B ZnAl 15 neuwertig



Zn-Verteilunasbild



Al-Verteilunasbild

Abb. 31 : Probe 1181 Q ZnAl neu wertig

Die neuwertigen Spritzschichten der Pseudolegierungen (ZnAl und ZnAlMg 5) weisen eine mehrphasige lamellare Struktur auf. Es liegen zinkreiche und aluminiumreiche Phasen nebeneinander vor, wobei das Magnesium in den aluminiumreichen Phasen "angereichert" ist. Zur Anschauung sind in Abbildung 31 das Schichtgefüge und die Elementverteilung der neuwertigen ZnAl-Spritzschicht dargestellt.

Auf die gleiche Weise wie für die neuwertigen Schichten wurde anhand der Schliffe auch das Aussehen der Spritzschichten nach der Auslagerung beurteilt. Eine Einteilung erfolgte nach dem Gehalt an inneren, mit Korrosionsprodukten gefüllten Poren in drei Stufen – geringer, mittlerer und starker Angriff - und ist in der Tabelle 2 dargestellt. Dabei waren diese inneren Poren unterschiedlich ausgebildet. Teilweise lagen sie annähernd kugelig in der Schicht vor, teilweise in länglicher, parallel zur Oberfläche verlaufender Form und teilweise machten die Poren den Eindruck von inneren Blasen, die auf der Oberfläche nicht sichtbar wurden. Neben dem Gehalt an inneren Poren ist in Tabelle 2 mit aufgenommen, ob die Poren im Schliff als innere Blasen vorlagen. Zur Anschauung zeigen die Abbildungen 32 bis 34 jeweils Beispiele für die verschiedenen Stärken des inneren Angriffs.

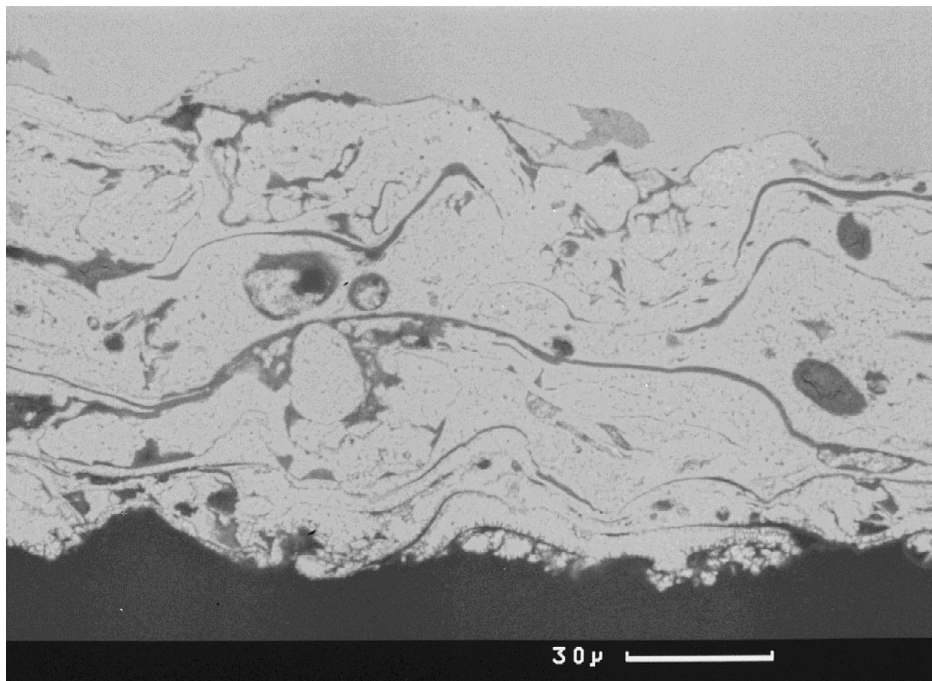


Abb. 32 : Geringer innerer Angriff durch kugelige und längsverlaufende Poren – Probe 1051: ZnAl 2 nach 2 Jahren Auslagerung in salzfreiem Boden

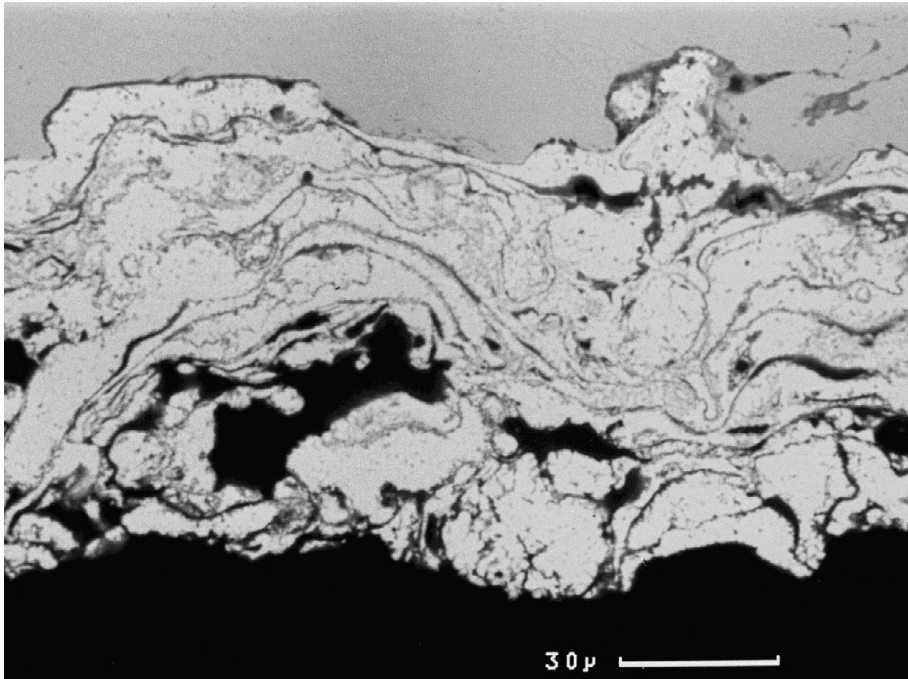


Abb. 33 : Mittlerer innerer Angriff durch kugelige und längsverlaufende Poren – Probe 1071: ZnAl 2 nach 2 Jahren Auslagerung in der Spritzwasserzone

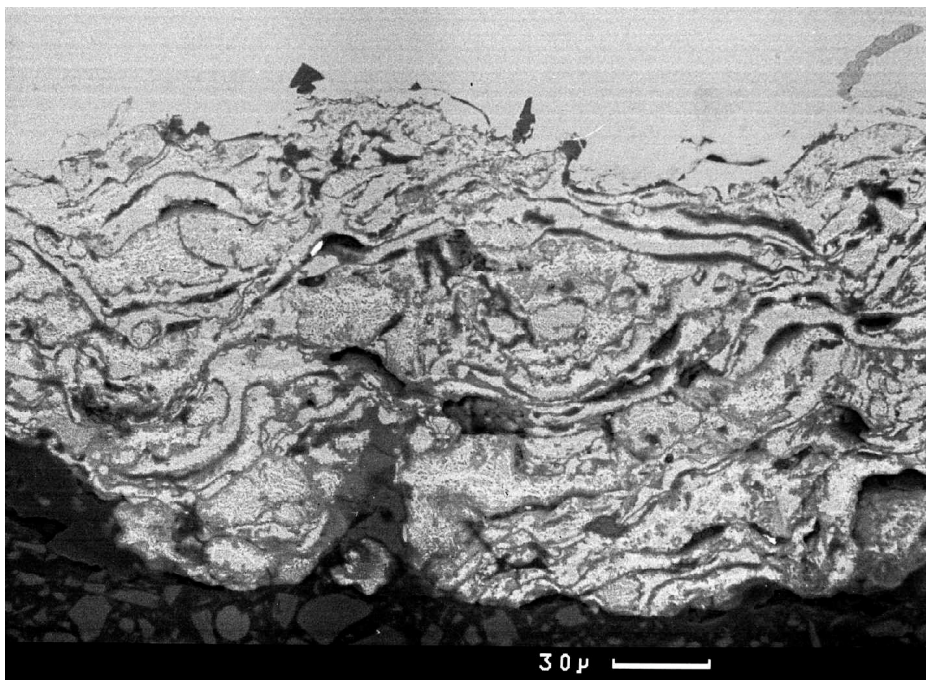


Abb. 34 : Starker innerer Angriff durch kugelige und längsverlaufende Poren – Probe 1272: ZnAl 22 nach 5 Jahren Auslagerung in der Wechseltauchzone

Tab. 2: Metallografische Beurteilung der Schichten nach der 2- und 5-jährigen Auslagerung in natürlichen Medien und Atmosphären (1: geringer, 2: mittlerer, 3: starker Angriff)

	Atmosphäre bzw. Medium	Innerer Angriff nach 2 Jahren	Innerer Angriff nach 5 Jahren
Zn	Boden ohne Salzzugabe	2	1 - 2
	Boden mit Salzzugabe	<i>Spritzschicht vollst. abgetragen</i>	<i>Spritzschicht vollst. abgetragen</i>
	Stadt-/Industrieatmosphäre	1 - 2	1 - 2
	Meeresatmosphäre	1 - 2	1 - 2
	Spritzwasserzone	1 - 2	1
	Wechseltauchzone	<i>Spritzschicht vollst. abgetragen</i>	<i>Spritzschicht vollst. abgetragen</i>
	Dauertauchzone	<i>Spritzschicht vollst. abgetragen</i>	<i>Spritzschicht vollst. abgetragen</i>
ZnAl 2	Boden ohne Salzzugabe	3	2, Blasen
	Boden mit Salzzugabe	2 - 3, Blasen	<i>Spritzschicht vollständig abgetragen</i>
	Stadt-/Industrieatmosphäre	2	2, Blasen
	Meeresatmosphäre	2	2
	Spritzwasserzone	2, Blasen	3 Blasen
	Wechseltauchzone	<i>Spritzschicht vollst. abgetragen</i>	<i>Spritzschicht vollst. abgetragen</i>
	Dauertauchzone	<i>Spritzschicht vollst. abgetragen</i>	<i>Spritzschicht vollst. abgetragen</i>
ZnAl 4	Boden ohne Salzzugabe	3	3, Blasen
	Boden mit Salzzugabe	3	2, Blasen
	Stadt-/Industrieatmosphäre	2	1
	Meeresatmosphäre	1	2
	Spritzwasserzone	2	3 Blasen
	Wechseltauchzone	3, Blasen	3
	Dauertauchzone	3	3
ZnAl 15	Boden ohne Salzzugabe	1	1
	Boden mit Salzzugabe	1	3, Blasen
	Stadt-/Industrieatmosphäre	3, Blasen	3, Blasen
	Meeresatmosphäre	2	2
	Spritzwasserzone	3, Blasen	3, einzelne Blasen
	Wechseltauchzone	3, Blasen	3, Blasen
	Dauertauchzone	3	3
ZnAl 22	Boden ohne Salzzugabe	1	2, Blasen
	Boden mit Salzzugabe	3, Blasen	1 - 2, Blasen
	Stadt-/Industrieatmosphäre	1 - 2	2, Blasen
	Meeresatmosphäre	2, Blasen	2, Blasen
	Spritzwasserzone	2	2, einzelne Blasen
	Wechseltauchzone	3	3, Blasen
	Dauertauchzone	3, Blasen	3
ZnAl	Boden ohne Salzzugabe	2	2, Blasen
	Boden mit Salzzugabe	3, Blasen	3
	Stadt-/Industrieatmosphäre	2 - 3, Blasen	3, Blasen
	Meeresatmosphäre	2, Blasen	2, Blasen
	Spritzwasserzone	3	3, Blasen
	Wechseltauchzone	3, Blasen	3, Blasen
	Dauertauchzone	3	3
ZnAlMg 5	Boden ohne Salzzugabe	2	1
	Boden mit Salzzugabe	2, Blasen	3, Blasen
	Stadt-/Industrieatmosphäre	3, Blasen	3
	Meeresatmosphäre	1 - 2	2, Blasen
	Spritzwasserzone	2	2, Blasen
	Wechseltauchzone	3, Blasen	3, Blasen
	Dauertauchzone	3	3, Blasen

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die reine Zinkspritzschicht in allen Medien und Atmosphären, in denen sie nicht vollständig abgetragen war, den geringsten inneren Angriff aufwies. Dabei ist jedoch festzuhalten, dass auch die neuwertigen Zinkspritzschichten weniger porös waren als die neuwertigen legierten Spritzschichten. Die Proben mit einem mittleren Aluminiumgehalt (ZnAl 15) zeigten nur nach der 5-jährigen Auslagerung in Boden ohne zusätzliche Salzzugabe und in Meeresatmosphäre einen geringen bis mittleren inneren Angriff, während er nach der Auslagerung in den anderen Medien und Atmosphären stark ausfiel. Dagegen wiesen die ZnAl 22-Proben nur nach der Auslagerung im Meerwasser (WTZ und DTZ) einen starken inneren Angriff auf. Nach der Auslagerung in den anderen Medien und Atmosphären wurde nur ein mittlerer innerer Angriff festgestellt. Den stärksten inneren Angriff wiesen die Proben mit einem hohen Aluminiumgehalt (ZnAl) auf. Die ZnAlMg 5-Proben zeigten allerdings nach der Auslagerung im Boden ohne zusätzliche Salzzugabe, in Meeresatmosphäre und in der Spritzwasserzone nur einen geringen bzw. mittleren inneren Angriff. Innere Blasen wurden vor allem in Verbindung mit einem mittleren bis starken inneren Angriff gefunden.

6.2.1.2 Energiedispersive Röntgenanalysen

Die Ergebnisse der EDX-Analysen über die gesamte Schicht der verschiedenen Spritzschichten nach den 2- bzw. 5-jährigen Auslagerungen in den praxisnahen Medien und Atmosphären sind in den Abbildungen 35 bis 41 dargestellt. Nach Korrosionsbelastung ist - unabhängig vom Aluminiumgehalt der Ausgangsspritzschicht - im Gegensatz zur neuwertigen Schicht bereits nach zwei Jahren prozentual eine deutliche Aluminiumanreicherung im Querschnitt erkennbar. Diese prozentuale Anreicherung von Aluminium wird nach der 5-jährigen Auslagerung noch offensichtlicher. Die Beurteilung der Pseudolegierungsschichten ist dabei aufgrund des lamellaren Aufbaus schwieriger. Aber auch bei diesen Schichten ist überwiegend eine prozentuale Aluminium- und Magnesium-Anreicherung im Vergleich zur neuwertigen Spritzschicht ersichtlich.

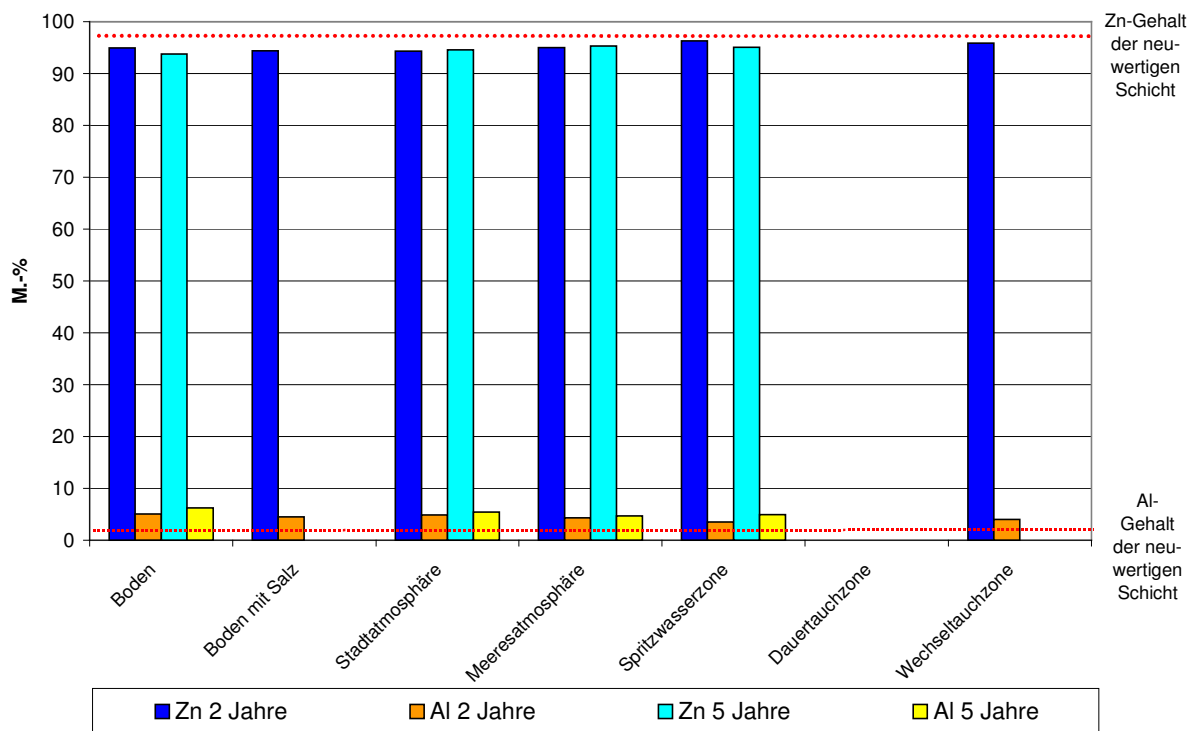


Abb. 35 : Elementverteilung von Zn/Al 2 über die gesamte Schicht nach der Auslagerung in den praxisnahen Medien und Atmosphären

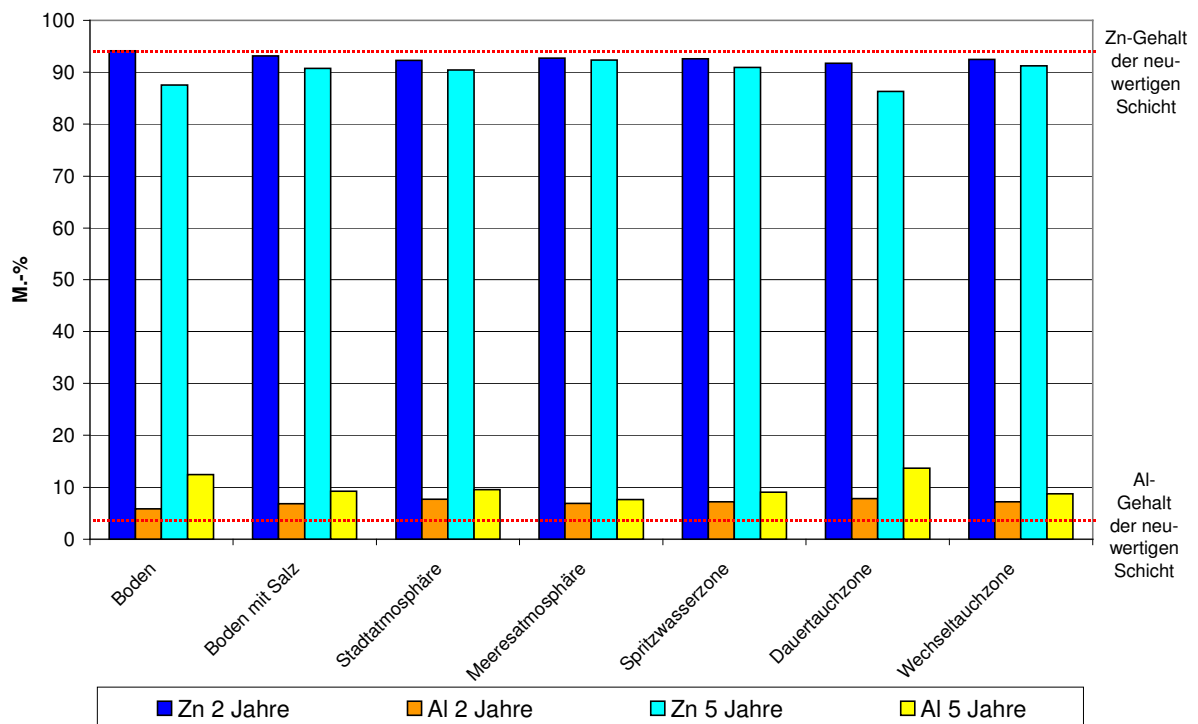


Abb. 36 : Elementverteilung von Zn/Al 4 über die gesamte Schicht nach der Auslagerung in den praxisnahen Medien und Atmosphären

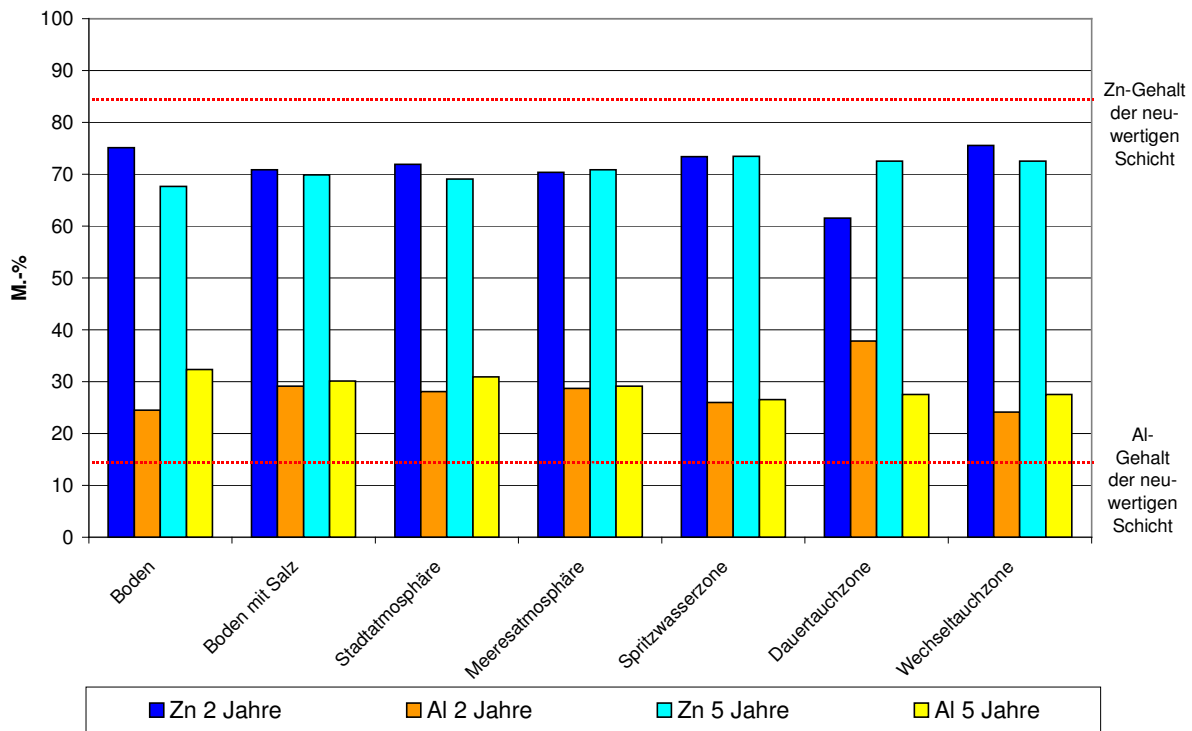


Abb. 37 : Elementverteilung von Zn/Al 15 über die gesamte Schicht nach der Auslagerung in den praxisnahen Medien und Atmosphären

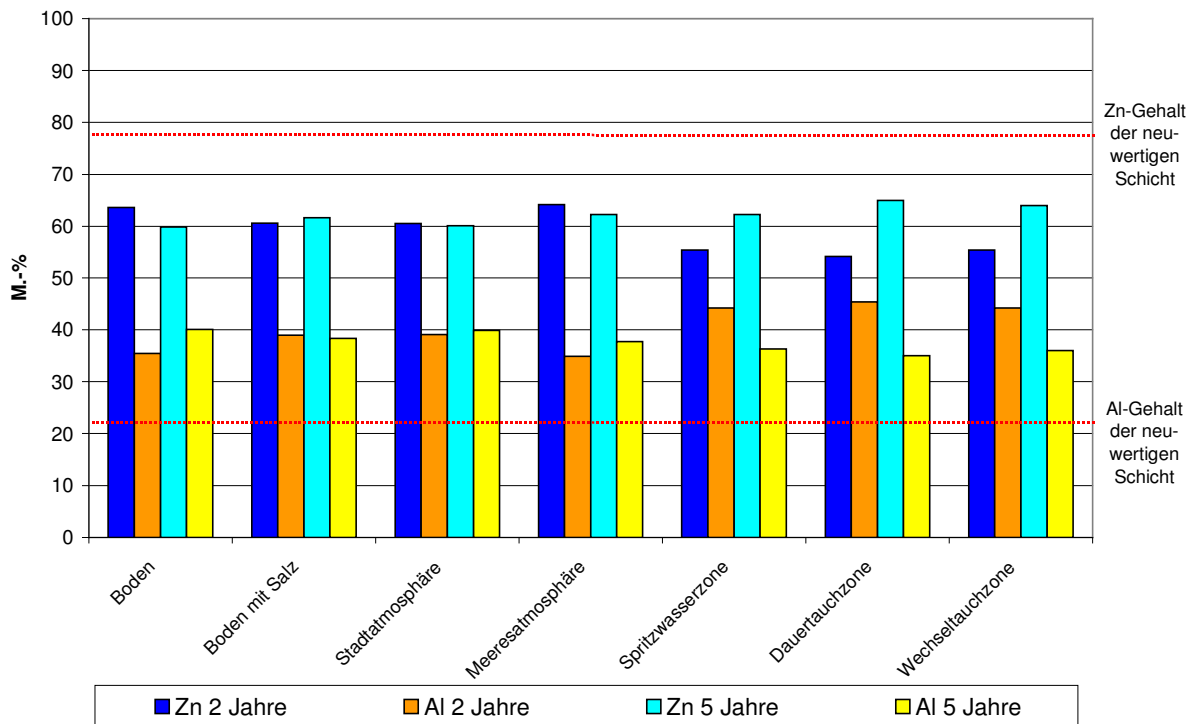


Abb. 38 : Elementverteilung von Zn/Al 22 über die gesamte Schicht nach der Auslagerung in den praxisnahen Medien und Atmosphären

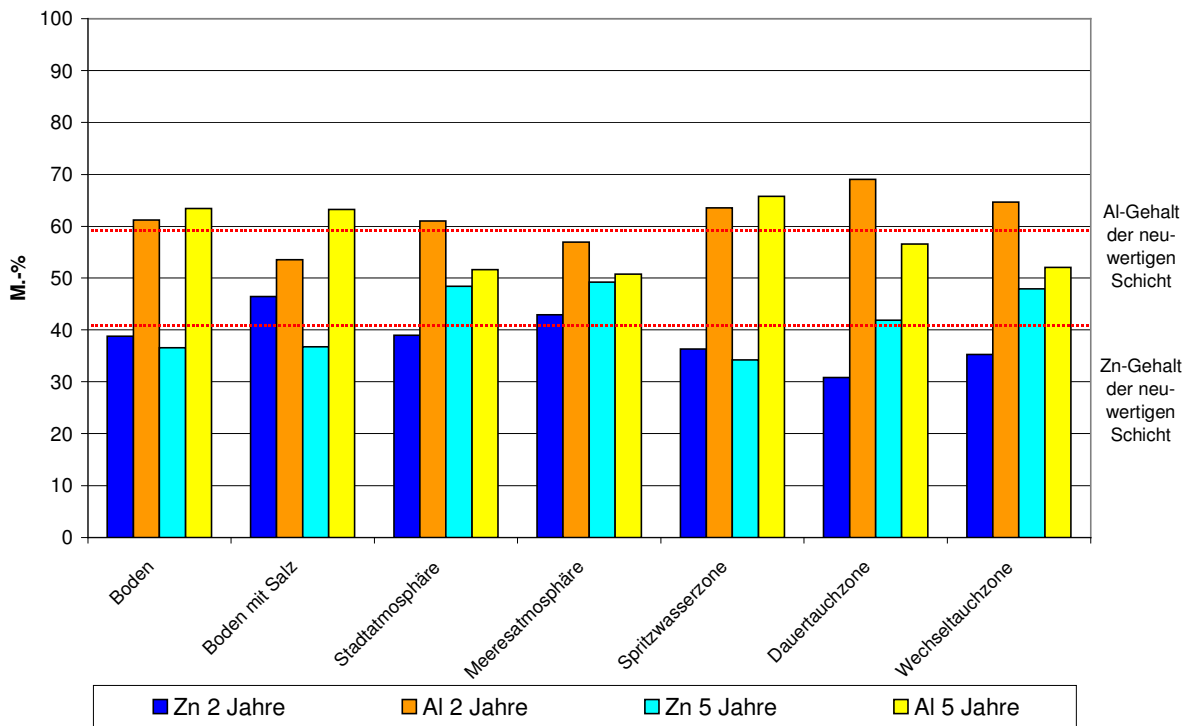


Abb. 39 : Elementverteilung von ZnAl über die gesamte Schicht nach der Auslagerung in den praxisnahen Medien und Atmosphären

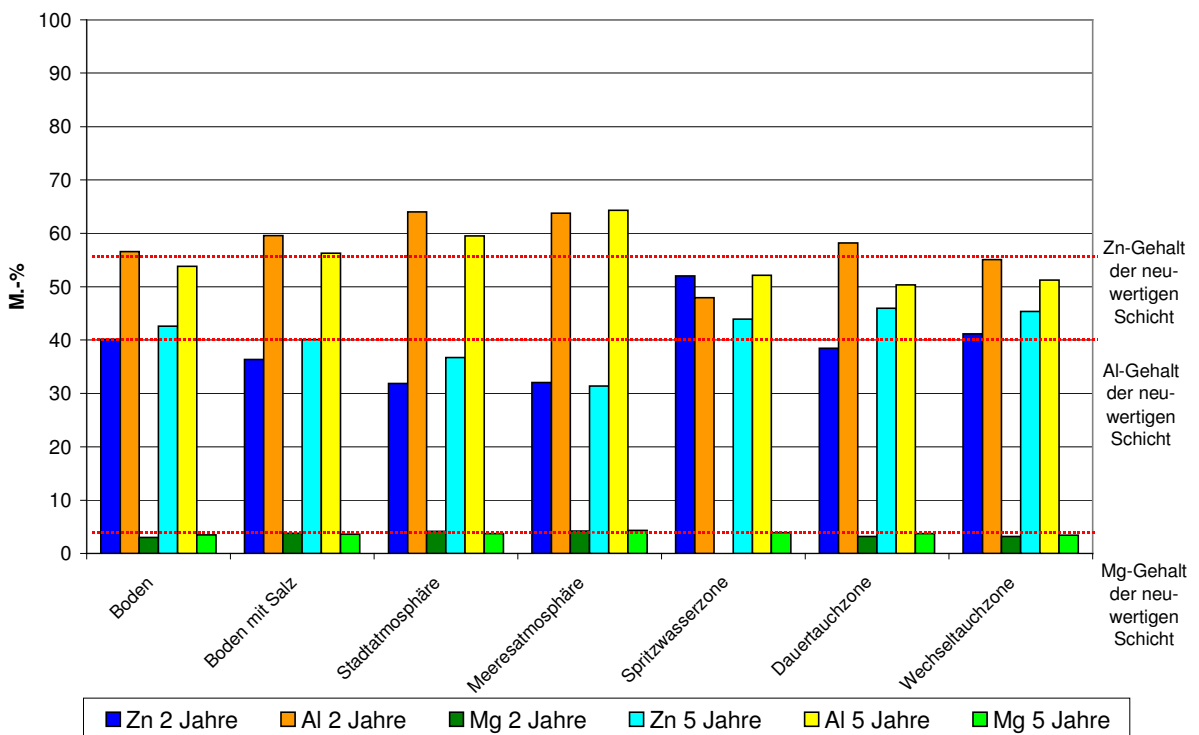


Abb. 40 : Elementverteilung von ZnAlMg 5 über die gesamte Schicht nach der Auslagerung in den praxisnahen Medien und Atmosphären

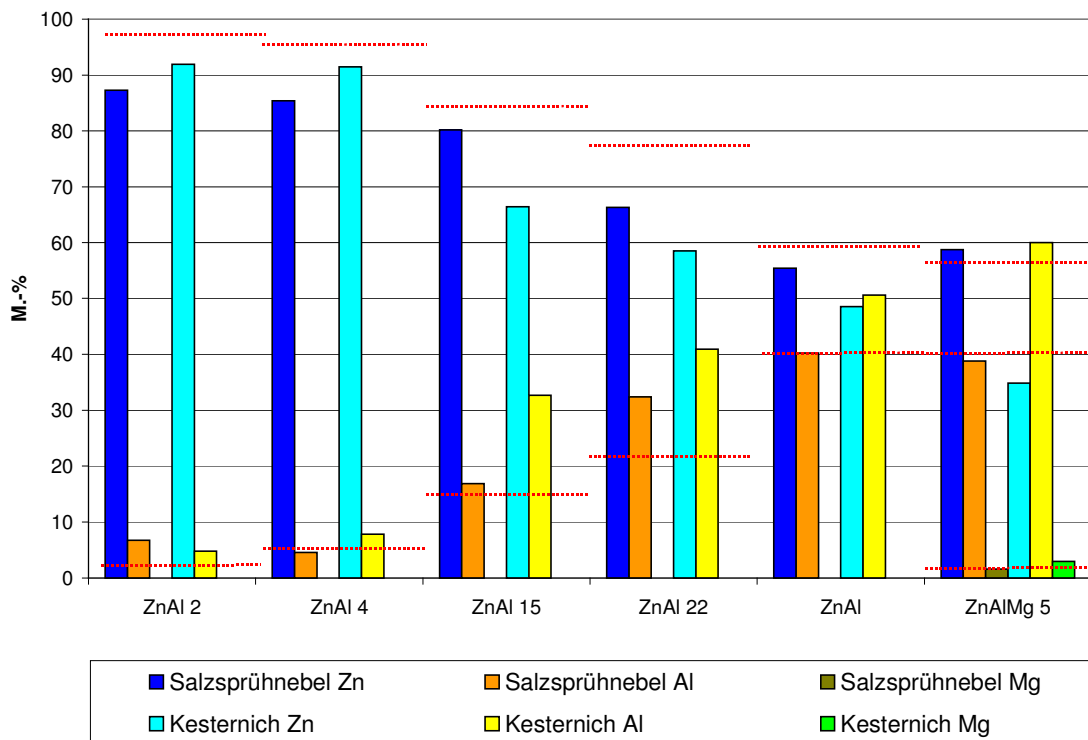


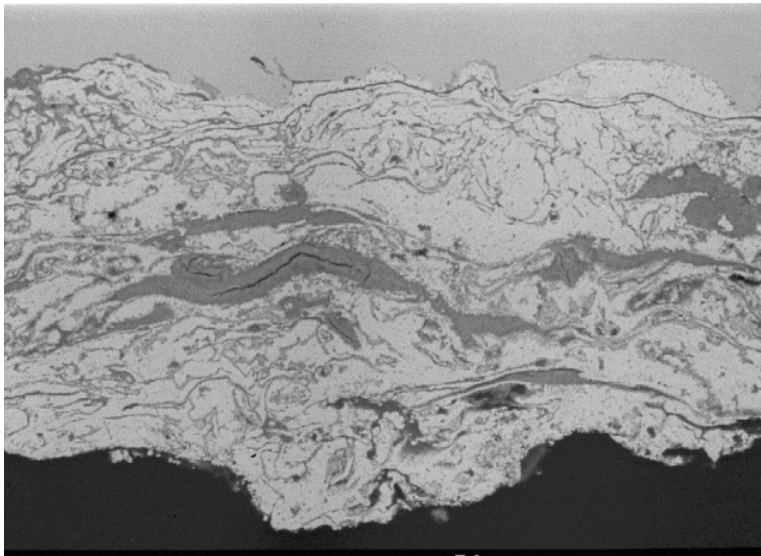
Abb. 41 : Elementverteilung über die gesamte Schicht nach der Auslagerung in den künstlichen Atmosphären

Die Ergebnisse der EDX-Analysen über die gesamte Schicht nach den Kurzzeit-Korrosionsversuchen sind für die verschiedenen Spritzschichten in Abbildung 41 dargestellt. Die jeweiligen Zink-, Aluminium- und Magnesiumgehalte der neuwertigen Spritzschichten sind dabei gestrichelt gezeichnet. Es wird deutlich, dass nach der Auslagerung im Kesternich-Test für alle Spritzschichten eine prozentuale Aluminium-Anreicherung verbunden mit einer Zink-Verarmung über die gesamte Schicht stattgefunden hat. Nach der Auslagerung im Salzsprühnebel wird nur für ZnAl 2 und ZnAl 22 prozentual eine Aluminium-Anreicherung und für alle Spritzschichten eine Zink-Verarmung festgestellt.

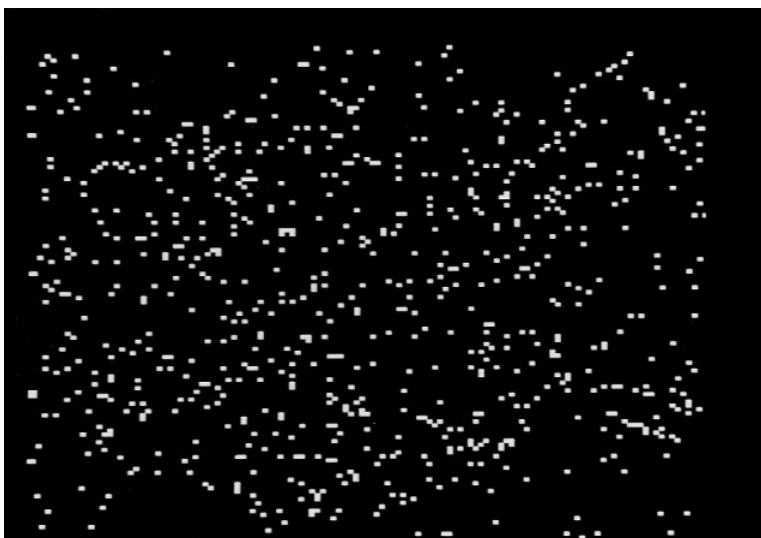
Neben der bei allen Proben aufgetretenen und bereits dargestellten prozentualen Aluminium-Anreicherung über die gesamte Schicht trat ein weiterer Effekt nach den Auslagerungen in allen Medien auf. Anhand der Verteilungsbilder von Zink und Aluminium wurde festgestellt, dass die Verteilung nach der Auslagerung, im Gegensatz zu den neuwertigen Schichten, bei den aluminiumreicheren Schichten nicht immer gleichmäßig vorliegt: Nach zwei Jahren Auslagerung in den verschiedenen Medien und Atmosphären wurden nur bei den niedrigen Aluminiumgehalten von 2 bzw. 4 M.-%

gleichmäßige Elementverteilungen für Zink und Aluminium nachgewiesen. Dies wird durch die Abbildung 42 am Beispiel von ZnAl 4 nach der Auslagerung in Stadt-/Industriatmosphäre verdeutlicht. Bei den Spritzschichten mit mittleren Aluminiumgehalten und bei den Pseudolegierungen wurde nach zwei Jahren Auslagerung eine deutliche Aluminium-Anreicherung in der äußeren Schicht erkennbar. Besonders deutlich ist dieser Effekt bei der in der Dauertauchzone ausgelagerten ZnAl 15-Probe und bei den in Meerwasser ausgelagerten ZnAl 22-Proben. Zur Anschauung werden in den Abbildungen 43 und 44 zwei Beispiele dieser Aluminium-Anreicherung und Zink-Verarmung in der äußeren Schicht gezeigt. Nach fünf Jahren Auslagerung in den verschiedenen Medien und Atmosphären sind Zink und Aluminium wieder gleichmäßig über die Schicht verteilt, wobei im Gegensatz zu den neuwertigen Schichten eine deutliche prozentuale Aluminium-Anreicherung und Zink-Verarmung stattgefunden hat.

Bei der Untersuchung der Proben aus den Kurzzeit-Korrosionsversuchen wird für alle Spritzschichten nach der Beanspruchung ebenfalls eine Konzentration von Aluminium in der äußeren Schicht festgestellt.

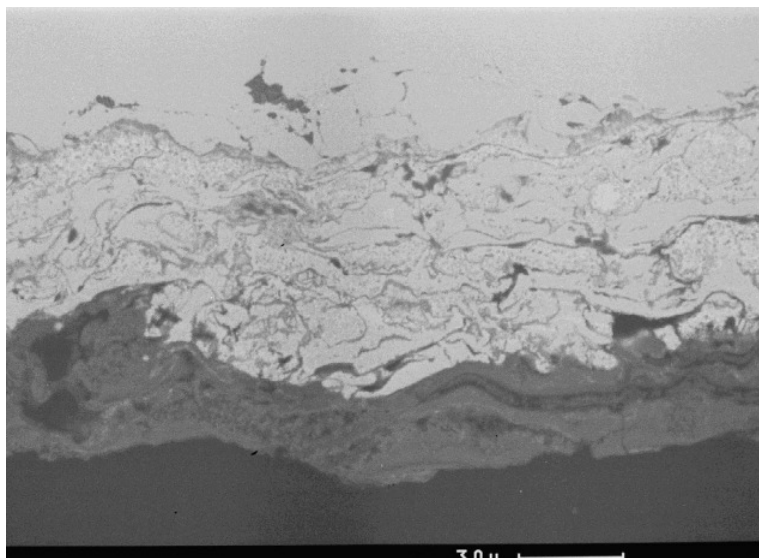


Zn-Verteilungsbild

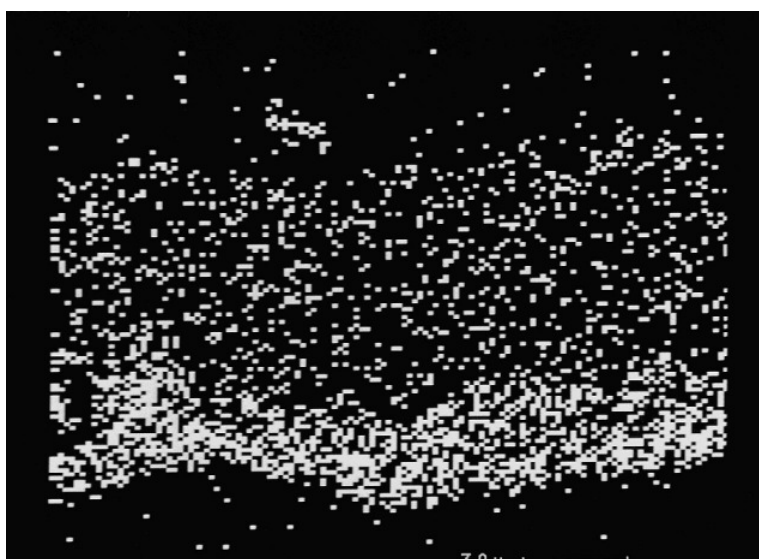


Al-Verteilungsbild

Abb. 42 : Schichtaufbau und Elementverteilung der Probe 1081 (ZnAl 4) nach 2 Jahren Auslagerung in Stadt-/Industrieatmosphäre

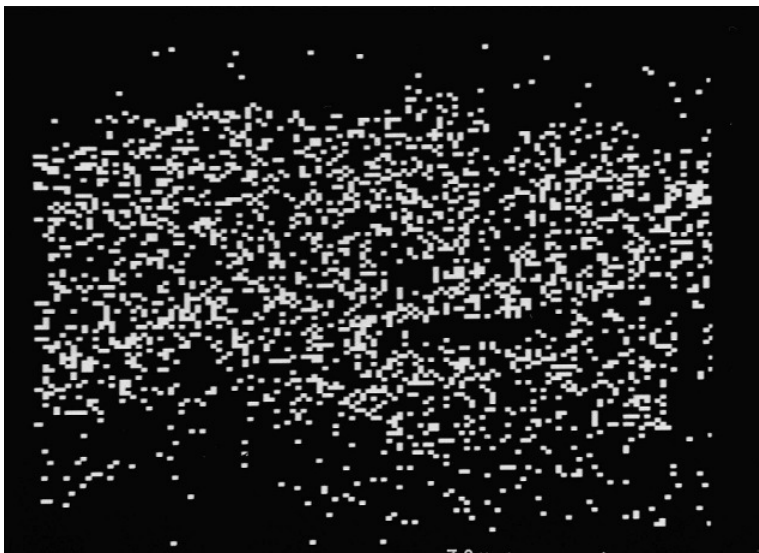
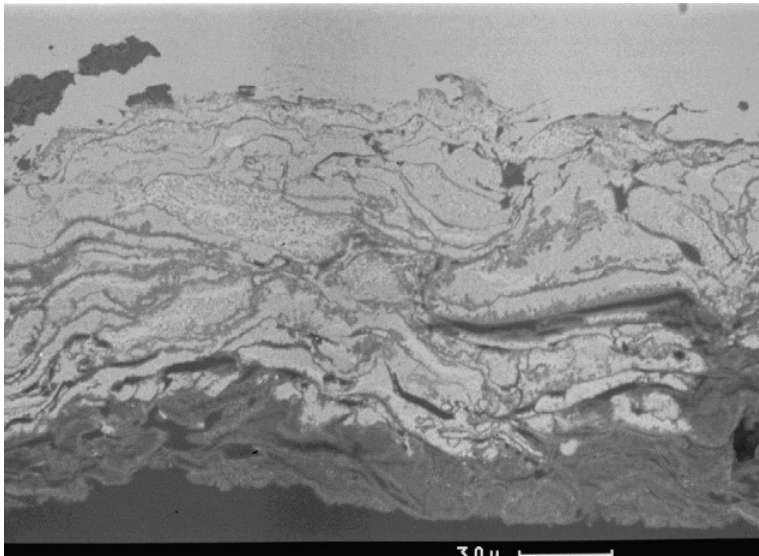


Zn-Verteilungsbild

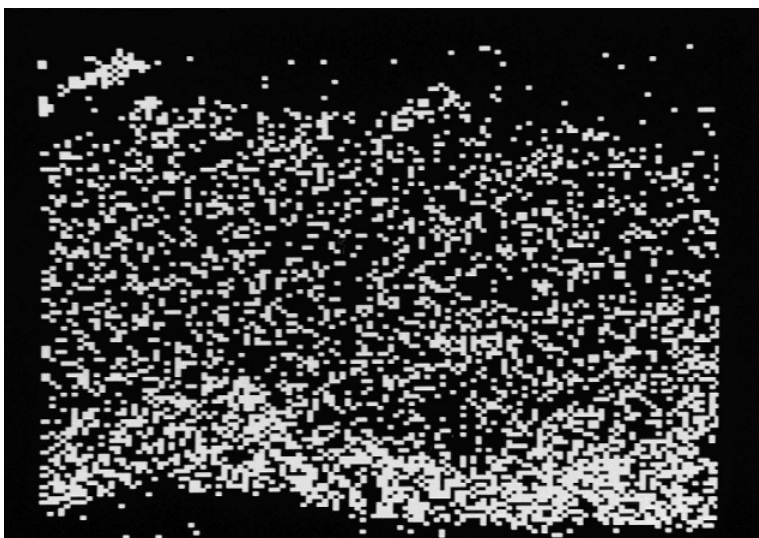


Al-Verteilungsbild

Abb. 43 : Schichtaufbau und Elementverteilung der Probe 1129 (ZnAl 15) nach 2 Jahren Auslagerung in der Dauertauchzone



Zn-Verteilungsbild



Al-Verteilungsbild

Abb. 44 : Schichtaufbau und Elementverteilung der Probe 1271 (ZnAl 22) nach 2 Jahren Auslagerung in der Spritzwasserzone

6.2.1.3 Mikrosonden-Untersuchungen

Die Mikrosonden-Untersuchungen wurden als Ergänzung zu den energiedispersiven Röntgenanalysen durchgeführt, um tiefere Erkenntnisse über die Deckschichtbildung und die inneren Korrosionsprodukte zu erhalten. Sie wurden an vier verschiedenen Legierungen jeweils an neuwertigen und an 2000 h im Salzsprühnebel ausgelagerten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind allerdings zum Teil widersprüchlich:

Bei der neuwertigen ZnAl 2-Probe verlaufen Zink und Aluminium über die Schicht gegengleich, d.h. an Stellen mit geringerer Zink-Konzentration gibt es höhere Aluminiumkonzentrationen. Ein geringer Sauerstoffgehalt liegt gleichmäßig über die Spritzschicht verteilt. Nach der Beanspruchung im Salzsprühnebel ist eine erhebliche Zink-Verarmung und die Bildung einer Oxid- bzw. Hydroxidschicht erkennbar.

Die neuwertige ZnAl 15-Probe zeigt ähnliche Verläufe von Zink, Aluminium und Sauerstoff wie die ZnAl 2-Probe. An Stellen mit niedrigeren Zink-Gehalten gibt es höhere Aluminium-Gehalte und umgekehrt. Nach der Auslagerung im Salzsprühnebel bleibt der entgegengesetzte Verlauf der beiden Elemente Zink und Aluminium zwar erhalten, jedoch ist eine Aluminium-Anreicherung und eine Zink-Verarmung in der äußeren Schicht bei gleichmäßiger Oxideinlagerung erkennbar.

Auch die ZnAl 22-Probe zeigt entgegengesetzte Verläufe von Zink und Aluminium, sowohl im neuwertigen Zustand, als auch nach der Auslagerung im Salzsprühnebel. Bei dieser Probe ist jedoch nach der Belastung neben einer gleichmäßigen Oxideinlagerung eine deutliche Abnahme des Aluminium-Gehaltes erkennbar.

Bedingt durch den lamellaren Aufbau der ZnAl-Spritzschicht ist der entgegengesetzte Verlauf der Elemente Zink und Aluminium bei dieser Probe besonders ausgeprägt. Auch hier ist durch die Belastung eine gleichmäßige Oxideinlagerung erfolgt. Sowohl der Aluminium- als auch der Zinkgehalt ist nach der Auslagerung im Salzsprühnebel geringer als im neuwertigen Zustand.

6.2.1.4 Diffraktometrische Untersuchungen

Die diffraktometrischen Untersuchung dienten dazu, eventuelle kristalline Bestandteile, die sich durch die Beanspruchung auf und in den Spritzschichten gebildet haben, zu benennen. Dazu wurden die nach der Auslagerung im Kesternich-Test abgeschabten Korrosionsprodukte der unterschiedlichen Legierungen auf Einkristallträger präpariert und mit Cu K α –Strahlung auf ihren Phasenbestand hin untersucht.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 49 bis 54 im Anhang dargestellt:

- Probe 1059 – ZnAl 2: weitgehend röntgenamorphe Phasen ohne identifizierbare Peaks (Abb. 49)
- Probe 1099 – ZnAl 4: weitgehend röntgenamorphe Phasen ohne identifizierbare Peaks (Abb. 50)
- Probe 1150 – ZnAl 15: kaum identifizierbares Beugungsdiagramm (Abb. 51)
- Probe 1177 – ZnAl: röntgenamorphe Anteile und Aluminium (Abb. 52)
- Probe 1217 – ZnAlMg5: röntgenamorphe Anteile und Gunningit Zn(SO₄)(H₂O) (Abb. 53)
- Probe 1257 – ZnAl 22: röntgenamorphe Anteile und Gunningit Zn(SO₄)(H₂O) (Abb. 54)

Im wesentlichen wurde festgestellt, dass sich die Korrosionsprodukte als weitgehend röntgenamorph erwiesen. Sie waren in allen Fällen gelartig und ließen sich, wie ein Versuch gezeigt hat, auch durch künstliche Alterung bei erhöhter Temperatur nicht in eindeutig bestimmbare kristalline Form umwandeln. Eine eindeutige Benennung dieser Korrosionsprodukte war deshalb nicht möglich.

6.2.2 Elektrochemische Untersuchungen

6.2.2.1 Ruhepotential-Messungen

Die Ruhepotential-Messungen dienten zum einen der Feststellung einer Veränderung des Ruhepotentials über die Zeit, zum anderen sollte anhand der Lage des Ruhepotentials festgestellt werden, ob legierungsabhängig ein mehr dem Zink ähnliches bzw.

dem Aluminium ähnliches Verhalten vorliegt. Die Messungen erfolgten in 3%-iger Chloridlösung. Der Verlauf der Ruhepotentiale in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abbildung 55 dargestellt. Deutlich wird, dass das Ruhepotential nach 60 Tagen für alle Proben im Bereich von -819 bis -749 mV_H gegen die Wasserstoffelektrode lag. Das bedeutet, dass kein nennenswerter Zusammenhang zwischen Aluminiumgehalt und Lage des Ruhepotentials festgestellt werden konnte.

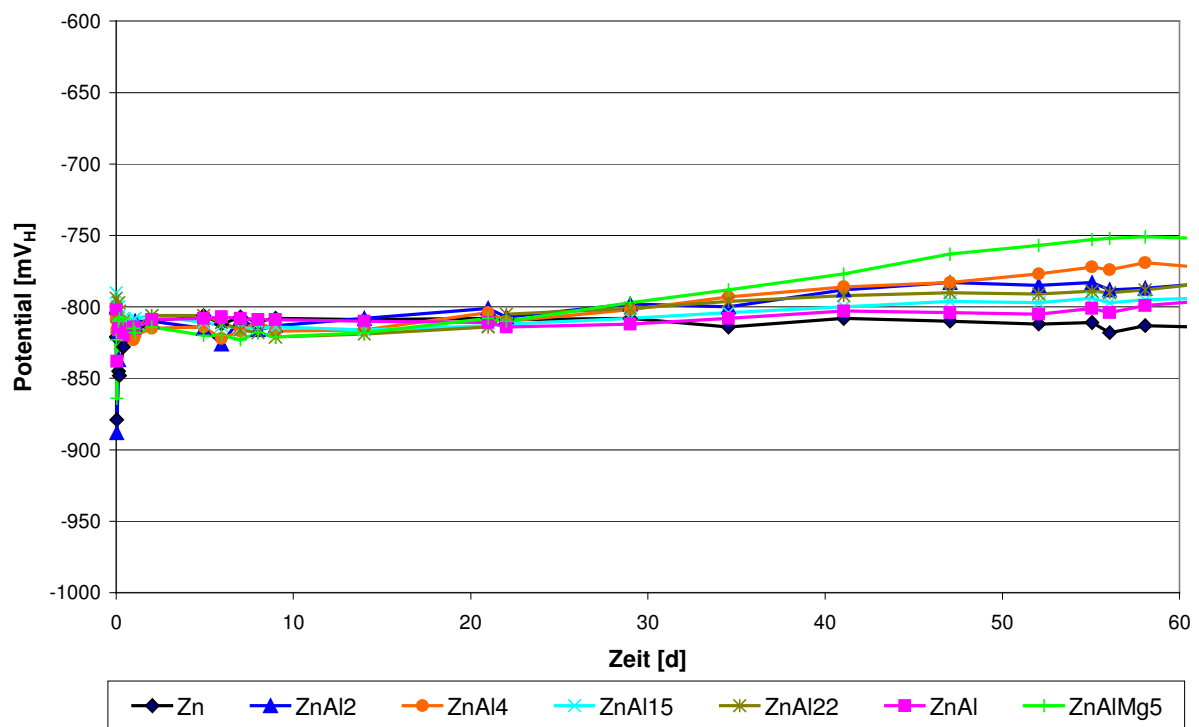


Abb. 55: Ruhepotentialverlauf in 3%-iger Chloridlösung

6.2.2.2 Potentiodynamische Messungen

In 3%-iger Chloridlösung wurden von allen Proben potentiodynamische Messungen durchgeführt, wobei die Potentialvorschubgeschwindigkeit zwischen 100 mV/h und 600 mV/h variierte. Dies sollte verhindern, dass das Lochfraßpotential überfahren wurde bzw. überprüfen, ob das Lochfraßpotential unabhängig von der Geschwindigkeit war. Der anodische Ast der Stromdichtepotentialkurve kennzeichnet dabei die Metallauflösung, d.h. ein steiler Anstieg der Kurve entspricht einer hohen Metallauflösung.

Die Versuche, welche mit einer Geschwindigkeit von **100 mV/h** durchgeführt werden, zeigen kein eindeutiges Bild, wie durch Abbildung 56 verdeutlicht wird. Insbesondere bei ZnAl 4 und ZnAlMg 5 wurden in mehreren Messungen stark voneinander abweichende Kurvenverläufe festgestellt. Des Weiteren zeigten die Kurvenverläufe selbst starke Schwankungen. Dies wird auf die Bildung lockerer poröser und dicker Schichten, die sehr leicht abfallen, zurückgeführt. Es konnten auf diese Weise keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden.

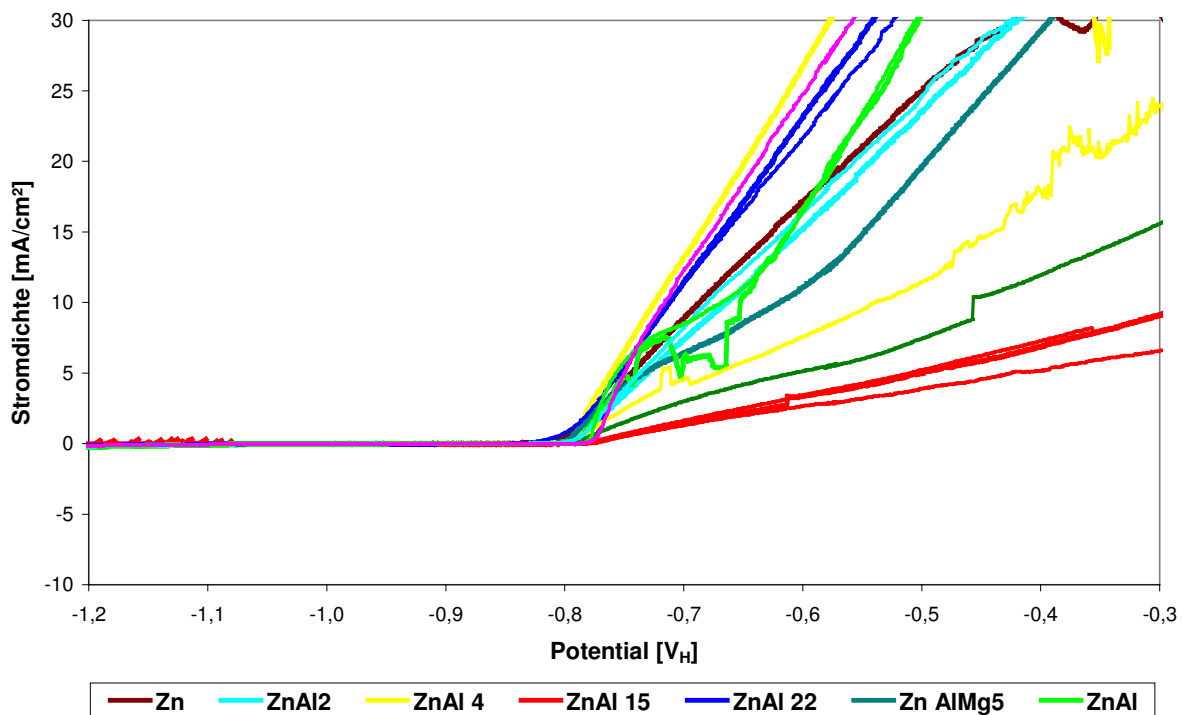


Abb. 56: Stromdichte-Potentialkurven in 3%-iger Chloridlösung, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/h

Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von **300 mV/h** konnten die Legierungen in drei Gruppen eingeteilt werden (Abb. 57). So wurde der steilste Kurvenverlauf für Zink und die Proben mit sehr geringem Aluminiumgehalt (ZnAl 2 und ZnAl 4) beobachtet. Einen bereits deutlich flacheren Verlauf zeigten die Proben ZnAl und ZnAlMg 5, also mit sehr hohem Aluminiumgehalt. Den flachsten Kurvenverlauf und damit die geringste Korrosionsgeschwindigkeit wiesen ZnAl 15 und ZnAl 22 auf.

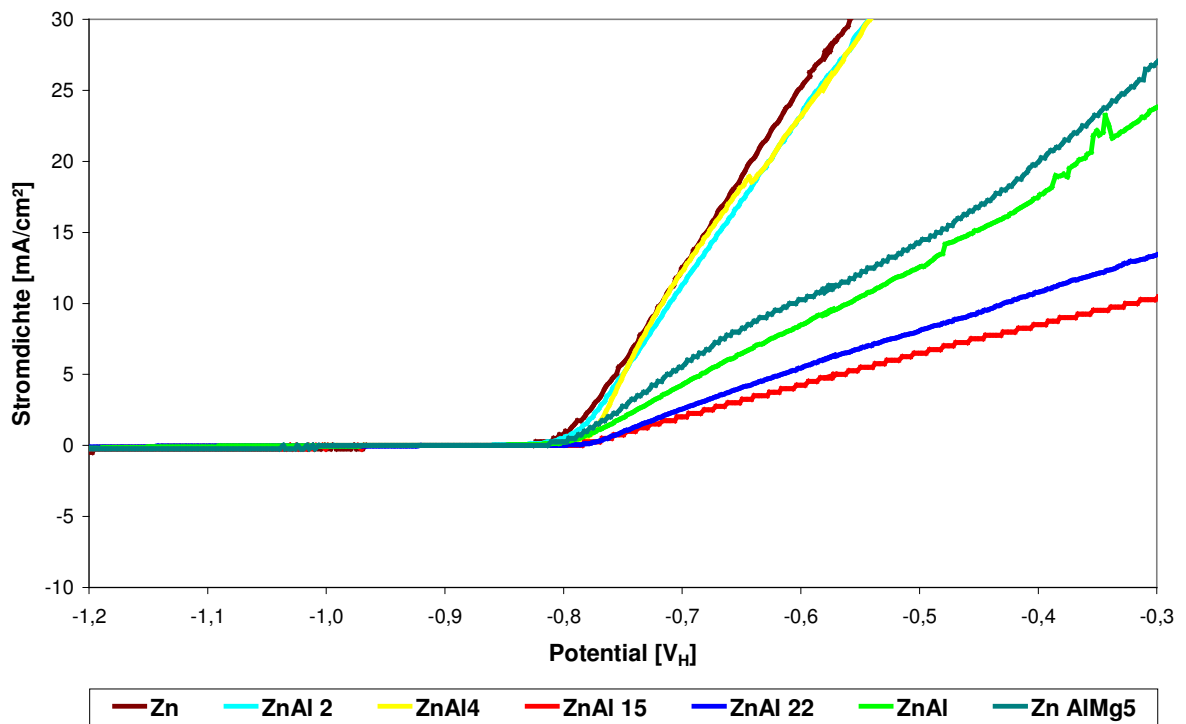


Abb. 57: Stromdichte-Potentialkurven in 3%-iger Chloridlösung, Vorschubgeschwindigkeit 300 mV/h

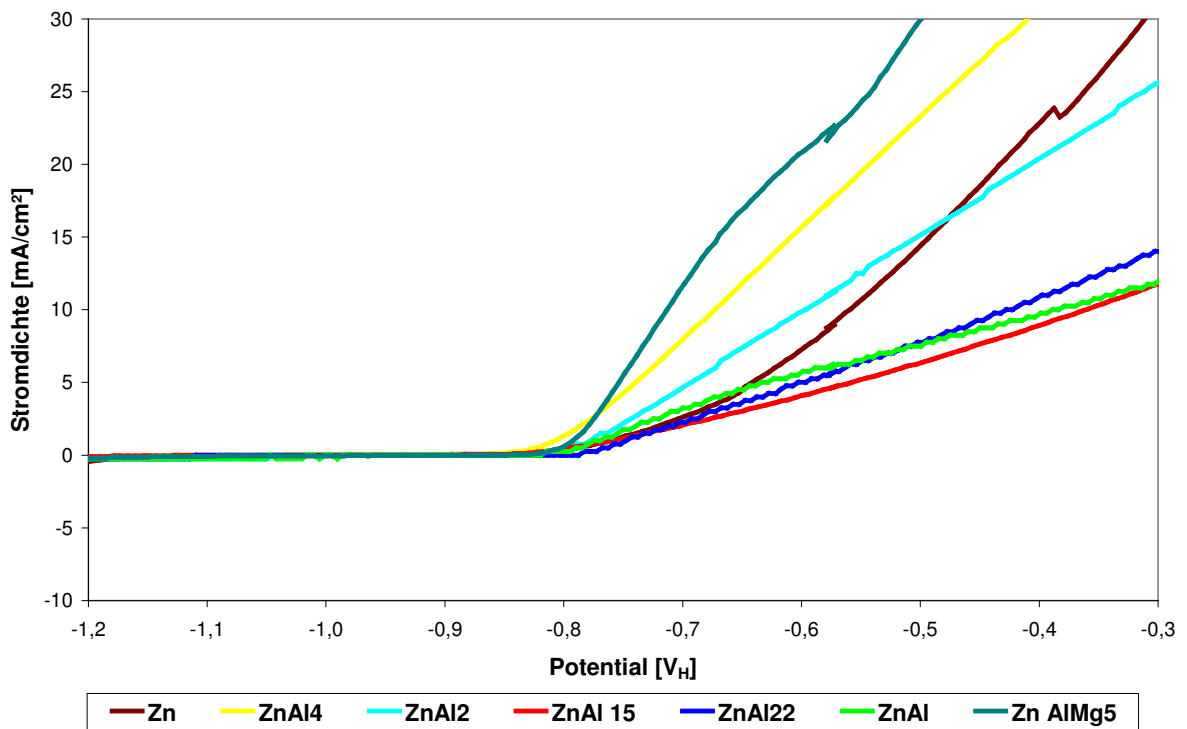


Abb. 58: Stromdichte-Potentialkurven in 3%-iger Chloridlösung, Vorschubgeschwindigkeit 600 mV/h

Bei einer weiteren Erhöhung der Potentialvorschubgeschwindigkeit waren die bei 300 mV/h beobachteten Abhängigkeiten nicht so deutlich. Auch hier war jedoch für ZnAl 15 und ZnAl 22, also die Legierungen mit einem mittleren Aluminiumgehalt, ein vergleichsweise flacher Verlauf zu beobachten. Diesen Proben vergleichbar war der Verlauf für ZnAl mit annähernd 60 % Aluminium. Die höchste Korrosionsgeschwindigkeit wies hier ZnAlMg 5 auf (Abb. 58).

Es kann festgehalten werden, dass sich die potentiodynamischen Messungen als sehr vorschubabhängig erwiesen haben. Bei niedrigen Geschwindigkeiten war die Aufnahme reproduzierbarer Stromdichtepotentialkurven auf diese Weise nicht möglich, höhere Geschwindigkeiten ergaben keine eindeutig interpretierbaren Kurven.

6.2.2.3 Potentiostatische Halteversuche

Zur Absicherung der stark vorschubabhängigen potentiodynamischen Messungen wurden potentiostatische Halteversuche in 3%-iger Chloridlösung durchgeführt. Eine Auswertung war jedoch schwierig, da viele Messungen keine stationären Endwerte erreichten. Dafür wird die Ausfällung gelartiger Deckschichten und deren sporadische Ablösung von der Oberfläche verantwortlich gemacht. Eindeutige Ergebnisse sollten die Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode bringen.

6.2.2.4 Potentiodynamische Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode

Auch mit der rotierenden Scheibenelektrode wurde, insbesondere bei niedrigen Umdrehungsgeschwindigkeiten, die Ausbildung gelartiger Deckschichten beobachtet. Zur Anschauung zeigt Abbildung 59 eine solche Deckschicht auf einer Elektrode nach einer Messung bei 500 U/min.

Mit der rotierenden Scheiben-Elektrode konnten jedoch bereits ab Vorschubgeschwindigkeiten von 50 mV/h eindeutige und reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. In Abbildung 60 sind die Stromdichte-Potentialkurven für die untersuchten Spritzschichten in 0,1 M Na₂SO₄ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/h und bei 1000 Umdrehungen pro Minute dargestellt. Danach können die Legierungen in drei Gruppen



Abb. 59: Während der Messung gebildete gelartige Deckschicht

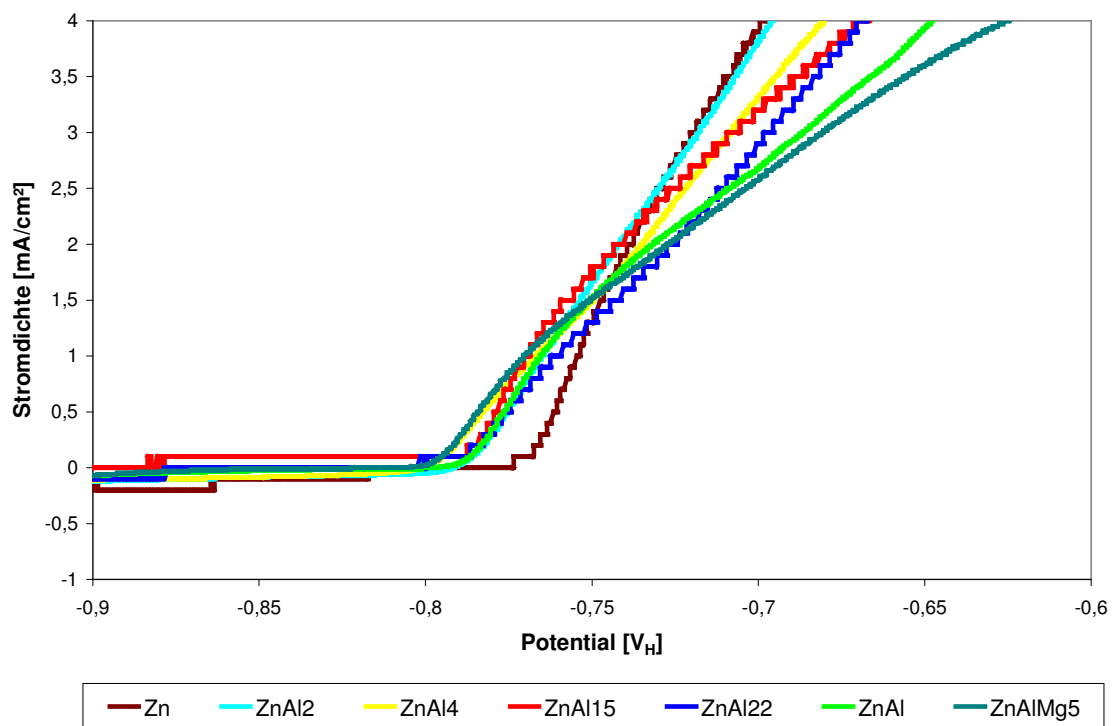


Abb. 60: Stromdichte-Potentialkurven in 0,1 M Na₂SO₄, 1000 U/min, 100 mV/h, offen an Luft

eingeteilt werden. Die steilsten Kurvenverläufe werden für Zn und ZnAl 2 beobachtet, d.h. Zink und Zink mit sehr geringem Aluminiumgehalt wiesen in diesem Elektrolyten die höchste Korrosionsgeschwindigkeit bei anodischer Polarisation auf. Einen bereits deutlich flacheren Verlauf zeigten die Proben mit einem geringen bis mittleren Aluminiumgehalt (ZnAl 4, ZnAl 15 und ZnAl 22). Den flachsten Kurvenverlauf und damit die geringste Korrosionsgeschwindigkeit in diesem Elektrolyten wiesen ZnAl und ZnAlMg 5 auf.

Anders sehen die Ergebnisse aus, sobald statt Natriumsulfat eine 3%-ige Chloridlösung verwendet wird. Dies wird in Abbildung 61 deutlich, wo für ZnAl 22 und ZnAl die Stromdichte-Potentialkurven in den beiden Elektrolyten gegenübergestellt werden. Während die Kurven für ZnAl 22 für beide Elektrolyte recht ähnliche Verläufe mit mittleren Korrosionsgeschwindigkeiten aufweisen, ergeben sich für ZnAl erhebliche Unterschiede. In 3%-iger Chloridlösung wurde für ZnAl die höchste und in 0,1 M Na₂SO₄ die niedrigste Korrosionsgeschwindigkeit ermittelt.

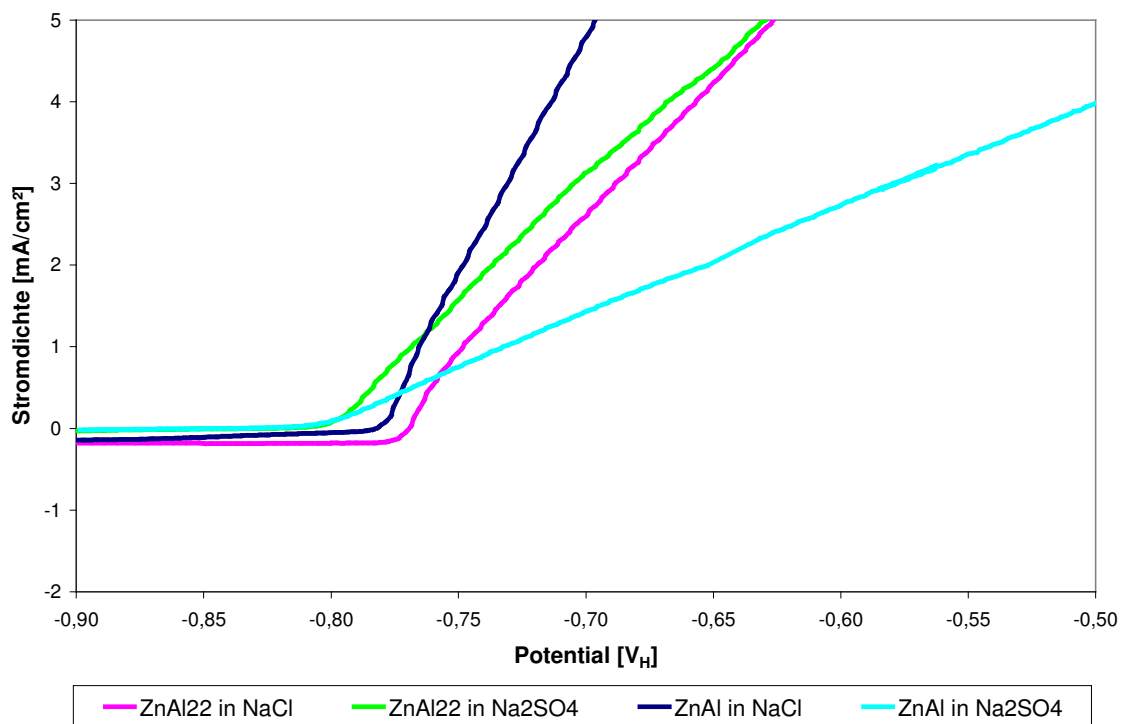


Abb. 61: Stromdichte-Potentialkurven in verschiedenen Elektrolyten, 1000 U/min, 600 mV/h, offen an Luft

Betrachtet man die kathodischen Bereiche der Stromdichte-Potentialkurven, stellt man fest, dass für die offen an Luft gemessenen Kurven für alle Spritzschichten eine Doppelwelle auftrat, die umso ausgeprägter war, je niedriger der Aluminiumgehalt war (Abb. 62). Auffällig war ein deutlicher Sprung im Bereich der Stufe in der kathodischen Stromspannungskurve von ZnAl 22 zwischen -0,95 und -1 V. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Stromdichte für ZnAl 15, ZnAl 22 und ZnAl erheblich geringer war, als für die reine Zinkspritzschicht oder ZnAl 2.

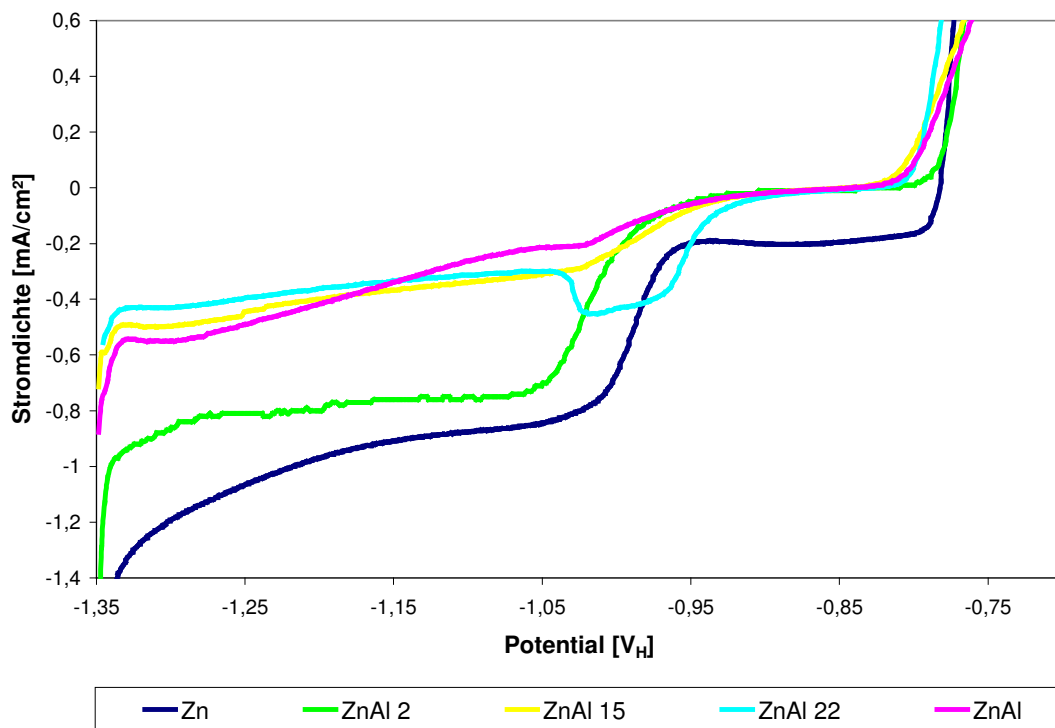


Abb. 62: Stromdichte-Potentialkurven in 0,1 M Na_2SO_4 , 1000 U/min, 600 mV/h, offen an Luft

Um zu untersuchen, welchen Einfluss der Sauerstoff im Medium auf die Messung Stromspannungskurve hat, wurde der Elektrolyt mit Stickstoff gespült. Dadurch konnte der Sauerstoff weitgehend aus der Lösung ausgetrieben werden. In dem nahezu von Sauerstoff befreiten Elektrolyten verringerten sich die Stromdichten erwartungsgemäß um den Anteil der Sauerstoffreduktion. Der Anteil der Sauerstoffreduktion ist dabei für die einzelnen Legierungen unterschiedlich hoch. Als Beispiel ist der Verlauf der Stromdichte-Spannungs-Kurven für Zink und ZnAl 22 in Abbildung 63 dargestellt. Vergleicht man die offen an Luft gemessenen Kurvenverläufe mit denen in sauerstofffreien Elektrolyten gemessenen so fällt auf, dass sich bei einem Potential von $-1,2 \text{ V}_H$ bei reinem Zink die Stromdichte um $0,86 \text{ mA/cm}^2$, bei ZnAl 22 dagegen nur um $0,32 \text{ mA/cm}^2$ verringert. Der Anteil der kathodischen Sauerstoffreduktion war demnach bei den reinen Zinkspritzschichten größer als bei den mit Aluminium legierten Spritzschichten.

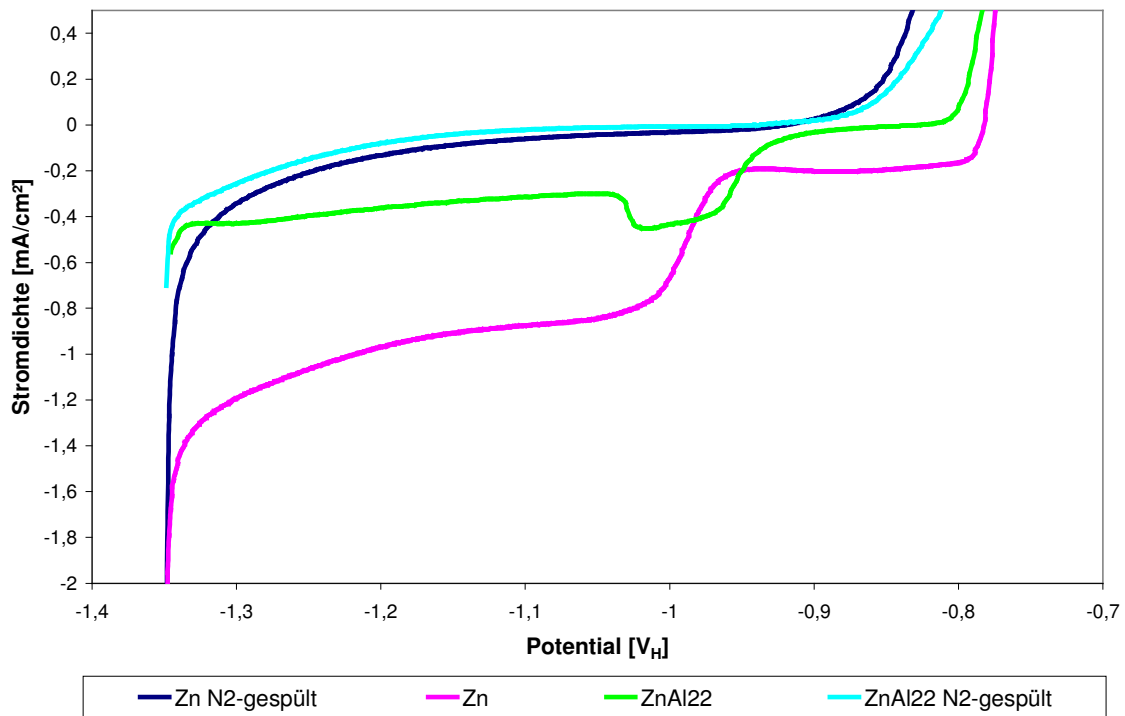


Abb. 63: Stromdichte-Potentialkurven in 0,1 M Na₂SO₄, 1000 U/min, 600 mV/h, mit und ohne Sauerstoff gemessen

Ähnliche Ergebnisse zeigen die Abbildungen 64 bis 67. Dort sind die Stromdichte-Potentialverläufe für Zink, ZnAl 15, ZnAl 22 und ZnAl sowohl mit Stickstoff- als auch mit Luft-Spülung in 0,1 M Na₂SO₄-Lösung gegenübergestellt. Vergleicht man die mit Luftspülung gemessenen Kurvenverläufe mit denen in sauerstofffreien Elektrolyten gemessenen, so erkennt man, dass die Verringerung der kathodischen Stromdichte durch die Stickstoffspülung bei reinem Zink und Zink mit niedrigen Aluminiumgehalten deutlich größer war als bei höheren Aluminiumgehalten. Bei einem Potential von $-1,2 \text{ V}_H$ reduzierte sich bei reinem Zink die Stromdichte um $0,945 \text{ mA/cm}^2$. Bei dem gleichen Potential verringerte sich die Stromdichte für ZnAl 15 nur um die Hälfte, für ZnAl 22 nur um $0,238 \text{ mA/cm}^2$ also ein Viertel und für ZnAl mit $0,154 \text{ mA/cm}^2$ etwa um ein Sechstel (Abb. 64 bis 67). Das bedeutet, dass es bei höheren Aluminiumgehalten für den Verlauf der kathodischen Stromdichte-Potentialkurve kaum noch einen Unterschied macht, ob der Elektrolyt Sauerstoff enthält oder nicht.

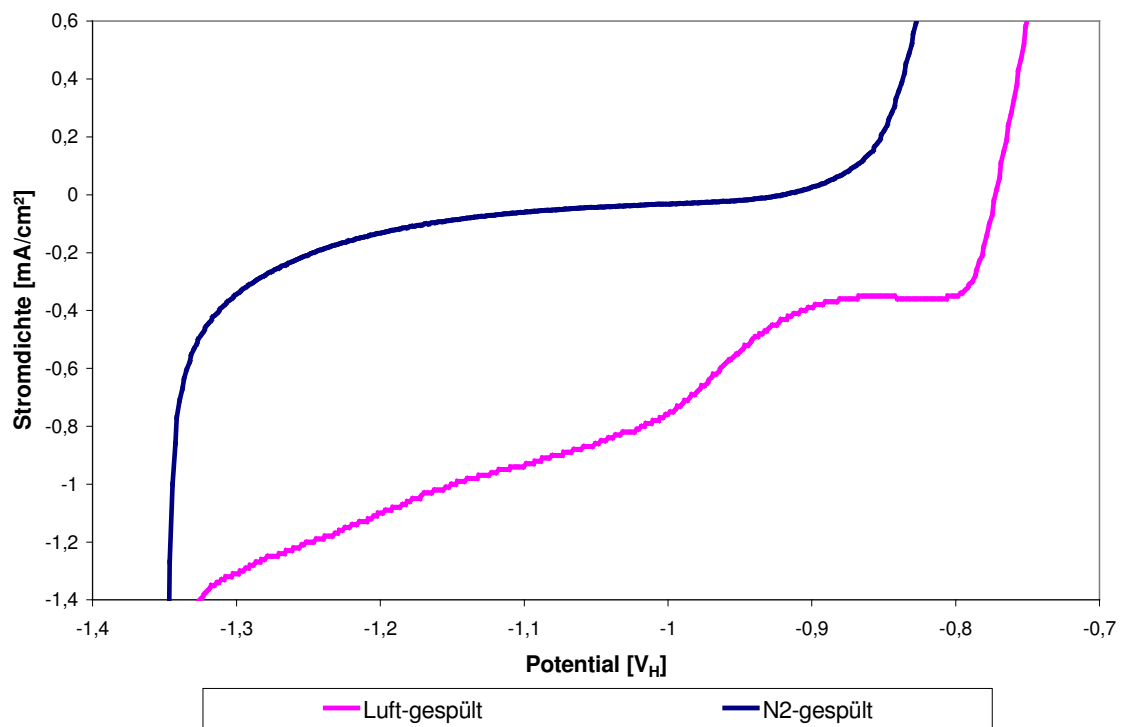


Abb. 64: Stromdichte-Potentialkurven von Zn-Spritzschichten in 0,1 M Na₂SO₄, 1000 U/min, 600 mV/h

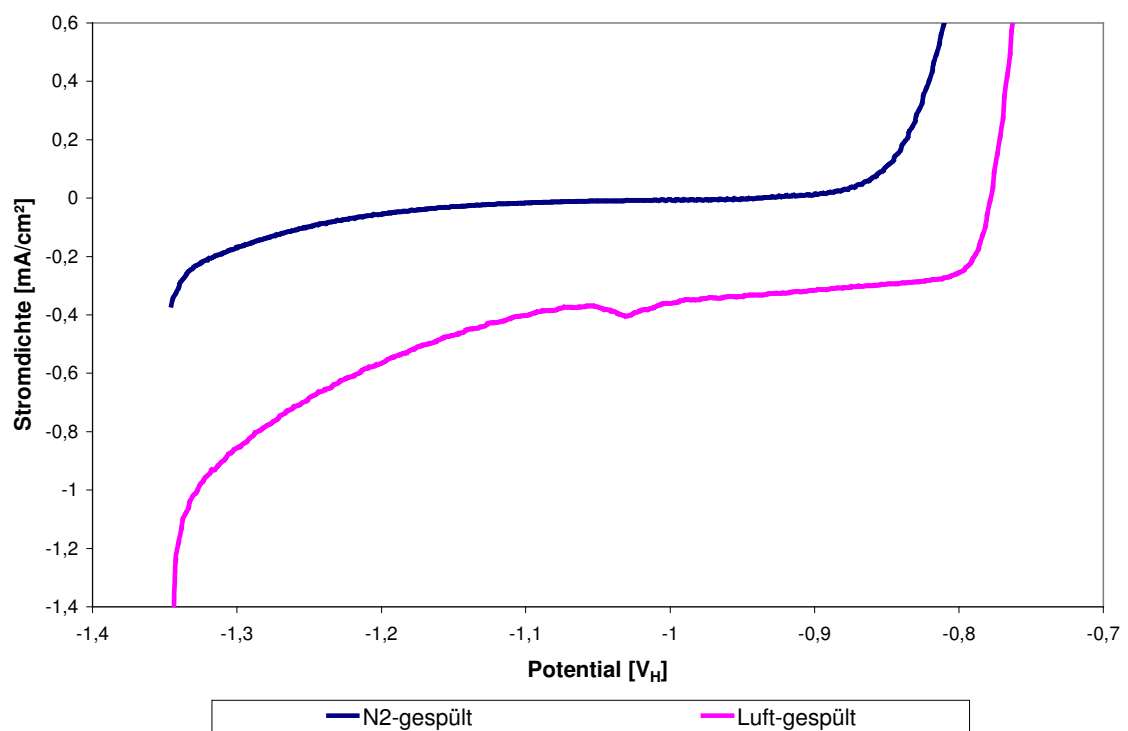


Abb. 65: Stromdichte-Potentialkurven von ZnAl 15-Spritzschichten in 0,1 M Na₂SO₄, 1000 U/min, 600 mV/h

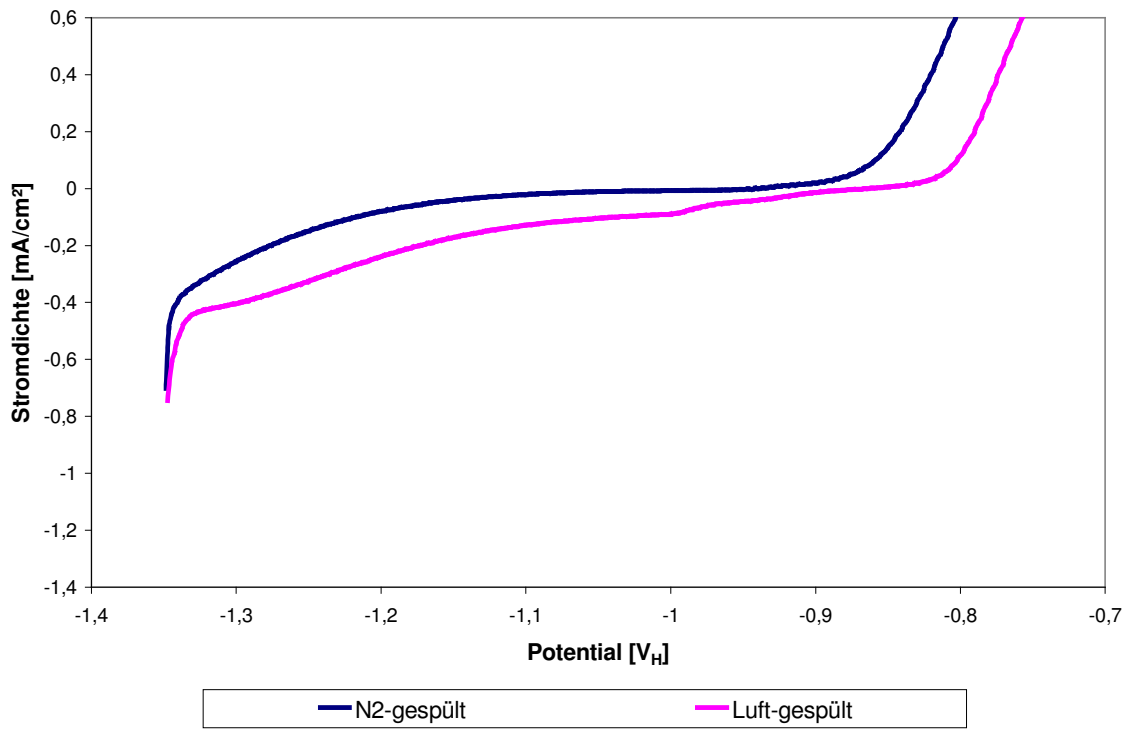


Abb. 66: Stromdichte-Potentialkurven von ZnAl 22-Spritzschichten in 0,1 M Na₂SO₄, 1000 U/min, 600 mV/h

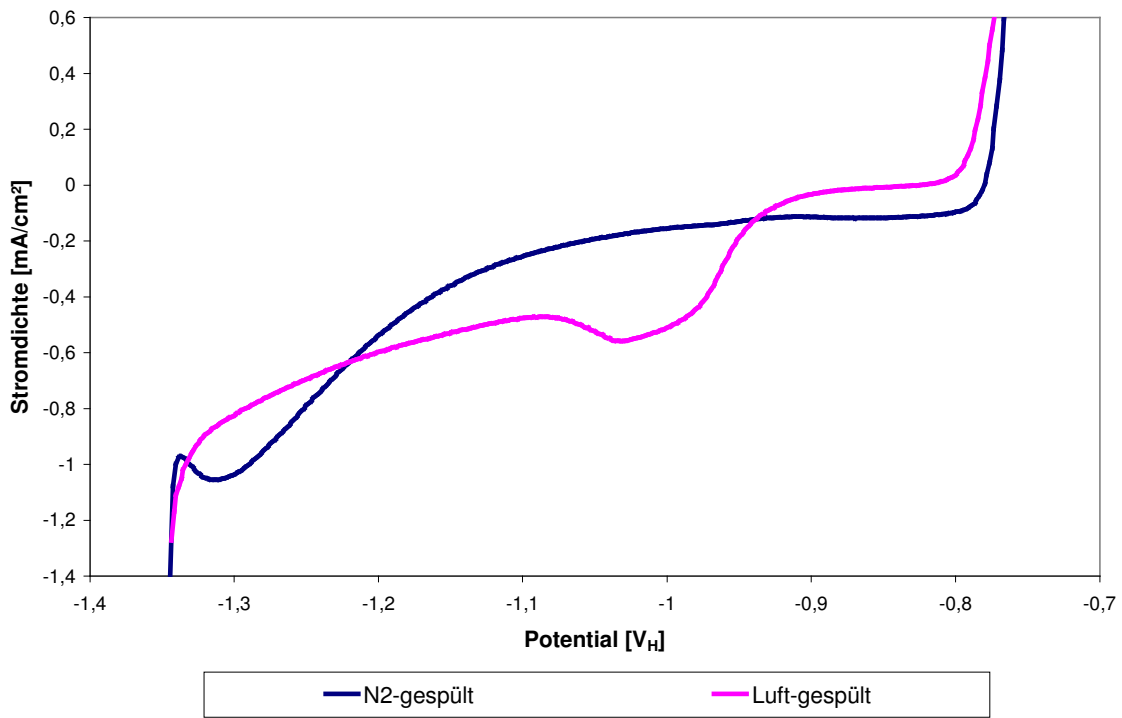


Abb. 67: Stromdichte-Potentialkurven von ZnAl -Spritzschichten in 0,1 M Na₂SO₄, 1000 U/min, 600 mV/h

Die Abbildungen 68 und 69 zeigen die Stromdichte-Potentialkurven für die verschiedenen Spritzschichten in stickstoff- bzw. luftgesättigter 3%-iger Chloridlösung in halb-logarithmischer Darstellung. Zum Vergleich werden die entsprechenden Kurven einer Aluminium- und einer Platinblechprobe gegenübergestellt. Anhand der Aluminiumprobe sollte festgestellt werden, ob der Verlauf der Stromdichte-Potentialkurven für die Spritzschichten mit höheren Aluminiumgehalten mehr der Aluminium- als der Zinkprobe ähnelt. Platin ist ein inertes Metall, welches weder in Natriumsulfat- noch in Natriumchlorid-Lösung einem Korrosionsangriff unterliegt. Die Stromdichte-Potentialkurve einer Platinkurve entspricht dem Bruttoumsatz aller Reaktionen ohne Metallauflösung und ohne Hemmung. Auffällig war, dass alle Spritzschichten sowohl in der luft- als auch in der stickstoffgesättigten Lösung unabhängig vom Aluminiumgehalt beinahe identische Ruhepotentiale und anodische Kurvenverläufe aufwiesen. Die Ruhepotentiale lagen zwischen $-0,9$ und $-0,95 V_H$ für den stickstoffgespülten Elektrolyten und bei etwa $-0,8 V_H$ für den luftgespülten. In dem durch Stickstoffspülung nahezu von Sauerstoff befreiten Elektrolyten wiesen die kathodischen Kurven der Zink-, ZnAl 22- und ZnAl-Spritzschicht ebenfalls ähnliche Verläufe auf. Bei einem Potential von $-1,1 V_H$ wurden für Zink und ZnAl Stromdichten von $0,28 \text{ mA/cm}^2$, für ZnAl 22 von $0,19 \text{ mA/cm}^2$ und für die ZnAlMg 5-Spritzschicht von $0,03 \text{ mA/cm}^2$ ermittelt. Die kathodischen Bereiche der Stromdichte-Potentialkurven der Blechproben aus Aluminium und Platin und der ZnAlMg 5-Spritzschicht verliefen nahezu identisch. Der Verlauf der Stromdichtepotentialkurve für die Aluminiumblechprobe zeigt in der Natriumchloridlösung sowohl bei Luft- als auch bei Stickstoffspülung bei einem Potential von -450 bzw. -500 mV einen steilen, senkrechten Anstieg der Stromdichte. Die optische Beurteilung der Proben nach dem Versuch beweist, dass es sich um Lochfraß handelt.

In der luftgesättigten Chloridlösung zeigten alle Spritzschichten ebenso wie die Platin- und Aluminium-Probe eine Doppel- bzw. Mehrfachwelle im kathodischen Bereich. Die Stromdichten in den Plateaus wichen recht deutlich voneinander ab. Im Bereich des ersten Plateaus bei einem Potential von $-0,85 V_H$ wurden für ZnAl Stromdichten von $0,5 \text{ mA/cm}^2$, für Zink und ZnAl 22 von $0,24 \text{ mA/cm}^2$ und für ZnAlMg 5 Stromdichten von $0,07 \text{ mA/cm}^2$ gemessen.

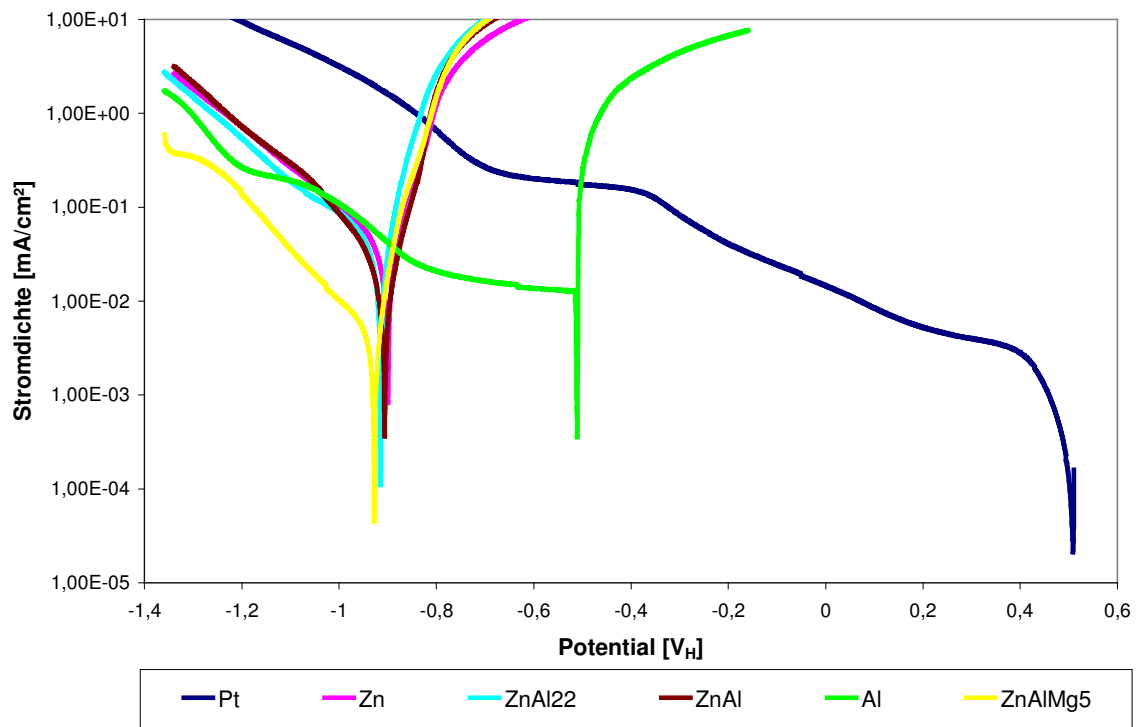


Abb. 68: Stromdichte-Potentialkurven in 3%-iger Chloridlösung, 1000 U/min., 600 mV/h, stickstoffgespült

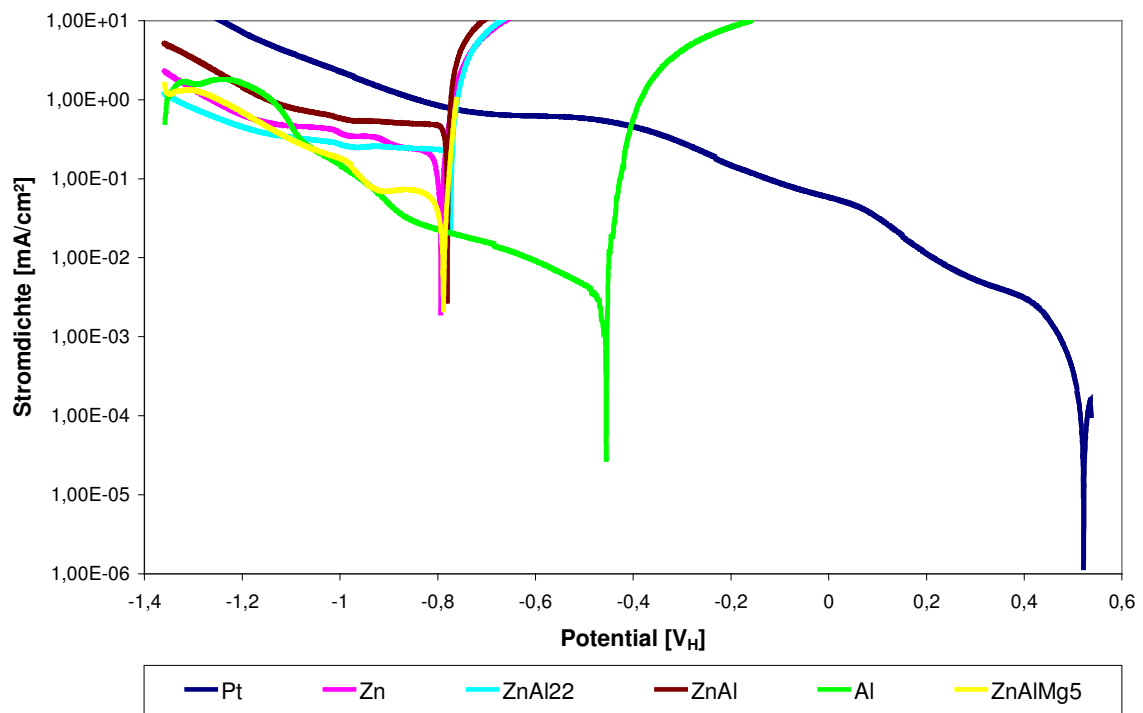


Abb. 69: Stromdichte-Potentialkurven in 3%-iger Chloridlösung, 1000 U/min., 600 mV/h, luftgesättigt.

Vergleicht man die mit Luftspülung gemessenen Kurvenverläufe mit denen in sauerstofffreien Elektrolyten gemessenen so fällt auf, dass die Verringerung der Stromdichten in Chloridlösung nicht so deutlich vom Aluminiumgehalt abhängen wie in Natriumsulfat. Bei reinem Zink verringerte sich die Stromdichte bei $-1 V_H$ um $0,24 \text{ mA/cm}^2$. Bei dem gleichen Potential reduzierte sich die Stromdichte für ZnAl um $0,44 \text{ mA/cm}^2$ und für ZnAlMg 5 um $0,17 \text{ mA/cm}^2$.

7 Diskussion

7.1 Beurteilung des Legierungseinflusses auf das Korrosionsverhalten von Spritzüberzügen

Um den Legierungseinfluss auf das Korrosionsverhalten beurteilen zu können, werden im folgenden die Ergebnisse der Untersuchungen zum aluminiumabhängigen Korrosionsverhalten der Spritzüberzüge zusammengestellt und diskutiert.

- **Optische Beurteilung**

Makroskopisch wiesen alle Zink-Aluminium-Überzüge sowohl nach der 2-jährigen als auch nach der 5-jährigen Auslagerung häufig ein völlig gleichmäßiges, im Vergleich mit den neuwertigen Proben nachgedunkeltes, Erscheinungsbild auf. Bezüglich des Kantenschutzes ließ sich eine ähnlich gute Schutzwirkung für alle Spritzschichten beobachten. Die reinen Zinkspritzschichten waren in aggressiver, d.h. salzreicher Umgebung teilweise schon nach zwei Jahren vollkommen abgetragen, was durch eine Rostbildung der Bleche bereits optisch sichtbar wurde. Mit dem bloßen Auge sichtbare Blasen traten im Gegensatz zu den Untersuchungen von Zecho [2, 82] nur vereinzelt und insbesondere bei niedrigen Aluminiumgehalten auf, führten nach dem Aufplatzen allerdings zum vollständigen Verlust der schützenden Spritzschicht.

- **Bestimmung des Abtrages**

Die Ergebnisse der verschiedenen Ermittlungsverfahren des Abtrages bzw. der Schichtdickenänderung, die bei den Proben nach der 2-jährigen Auslagerung durchgeführt wurden, sind durchaus vergleichbar. Neben den Schwierigkeiten bei den einzelnen Verfahren ist zu bemerken, dass die Angabe der gravimetrisch bzw. magnetisch-induktiv ermittelten Werte keine eindeutigen Aussagen auf den tatsächlichen Grad des Angriffes auf den Überzug ermöglichten. Dies wurde insbesondere in der Gewichts- bzw. Schichtdickenzunahme einzelner Proben deutlich. Erst im metallografischen Schliff war ein korrosiver, innerer Angriff feststellbar, verbunden mit einer Zunahme der Porosität.

In Tabelle 3 sind die aus Schlifflern ermittelten Abträge nach der 5-jährigen Auslagerung in den praxisnahen Medien und Atmosphären zusammengefasst worden. Abträge unter 5 µm wurden fett hervorgehoben. Ermittelte Schichtdickenzunahmen sind als negative Abträge dargestellt.

Bei der Messung der Schichtdicken nach der Auslagerung in den verschiedenen Medien und Atmosphären war erkennbar, dass - wie bei den Untersuchungen zum Kurzzeitkorrosionsverhalten - insbesondere bei den Proben mit mittleren Aluminiumgehalten (15 - 22 %) ein Schichtdickenzuwachs zu verzeichnen war. Mikroskopisch ließen diese Schichten eine starke innere Blasen- und Porenbildung erkennen. Diese Poren wurden durch Korrosion verursacht und waren mit Korrosionsprodukten gefüllt. Der Schichtdickenzuwachs war dabei unabhängig von der Art des Mediums oder der Atmosphäre. Sowohl Legierungen mit niedrigeren Aluminium-Gehalten als auch die Pseudolegierung mit annähernd 50 % Aluminium wiesen höhere Abträge auf, d.h. dass das Zulegieren von über 22 % Aluminium keine Verbesserungen im Korrosionsverhalten mehr bringt. Allerdings wurden schon durch das Zulegieren von 4 % Aluminium erheblich geringere Abträge als bei reinen Zinkspritzschichten erreicht, die in der Stadt-/Industrieatmosphäre, der Meeresatmosphäre und in der Spritzwasserzone des Meeres sogar relativ niedrige Werte annahmen. In den sehr viel aggressiveren Medien, wie Boden mit zusätzlicher Salzzugabe, Wechseltauchzone und Dauertauchzone waren die reinen Zinkspritzschichten nach zwei Jahren Auslagerung bereits vollständig abgetragen, während die legierten auch hier deutlich geringere Abträge oder sogar Schichtdickenzunahmen zu verzeichnen hatten. Das bedeutet, dass sich bei salzhaltigen Medien das Zulegieren schon geringer Mengen an Aluminium positiv bemerkbar macht. Gerade in diesen Umgebungen machen sich die Vorteile der Spritzschichten mit einem Aluminiumgehalt von 15 bis 22 % besonders stark bemerkbar.

Nach zwei Jahren Auslagerung im Boden ohne zusätzliche Salzzugabe, Stadt-/Industrie- und Meeresatmosphäre war der Abtrag überall stets niedrig, unabhängig vom Aluminiumgehalt. Da nach fünf Jahren Auslagerung deutliche Unterschiede im Abtragsverhalten in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt vorhanden waren, ist die Dauer von zwei Jahren offensichtlich nicht lang genug, um Unterschiede im Korrosionsverhalten in diesen eher „milden“ Atmosphären und Medien abhängig vom Aluminiumgehalt zu erkennen.

Tab.3: Zusammenstellung der ermittelten Abträge in μm nach der Auslagerung in den natürlichen Atmosphären und Medien

		Zn	ZnAl 2	ZnAl 4	ZnAl 15	ZnAl 22	ZnAl	ZnAlMg 5
5 Jahre Auslagerung in natürlichen Atmosphären und Medien	Boden ohne Salzzugabe	41	26	14	7	-4,5	17	12
	Boden mit Salzzugabe	105	90	14,5	-0,5	-7,5	1,5	11
	Stadt-/ Industriatmosphäre	16,5	11,5	1,5	-9	-14	0	-0,5
	Meeresatmosphäre	3,5	15,5	-13	-21	-36,5	2	4,5
	Spritzwasserzone	29,5	43	2,5	-29	-26,5	-3	-7
	Wechseltauchzone	105	90	56	-1	-8,5	24,5	18
	Dauertauchzone	105	90	58,5	-6	-0,5	32	14

Zur Anschauung sind die aus den Abträgen ermittelten Korrosionsraten unter Zugrundelegung eines linearen Verhaltens in Tabelle 4 dargestellt und gewichtet. Wieder ist deutlich zu erkennen, dass insbesondere bei Vorhandensein von Salzen die Zink- bzw. niedriglegierten Spritzschichten die höchsten Abträge zu verzeichnen hatten.

Unter den eher „milden“ Bedingungen wie Boden ohne Salzzugabe, Stadt-/Industrie- oder Meeresatmosphäre und in der Spritzwasserzone zeigten alle Überzüge noch als gering bis mittel einzustufende Abträge von unter $10 \mu\text{m/a}$. Insgesamt wiesen in allen Medien und Atmosphären die ZnAl 15- und ZnAl 22-Spritzschichten die niedrigsten Abtragsraten von unter $1 \mu\text{m}$ auf (Ausnahme ZnAl 15 in Boden ohne Salzzugabe). Auch die höherlegierten Spritzschichten mit Aluminiumgehalten um die 50 % wiesen in allen Medien und Atmosphären recht niedrige Abtragsraten auf, wie in Tabelle 4 deutlich zu erkennen ist.

Tab.4: Abtragsraten der verschiedenen Legierungen in $\mu\text{m/a}$

Überzug Prüfmedium	Zn	ZnAl2	ZnAl4	ZnAl15	ZnAl22	ZnAl	ZnAlMg5
Boden							
Boden m. Salzzugabe							
Stadt-/ Industriatmosphäre							
Meeresatmosphäre							
Spritzwasserzone							
Dauertauchzone							
Wechseltauchzone							

Abtragsrate: < 1 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$



Abtragsrate: 1 - 10 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$

Abtragsrate: 10 - 20 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$

Abtragsrate: > 20 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$

- **Zusammenfassende Bewertung des aluminiumabhängigen Korrosionsverhaltens**

Die durchgeführten Untersuchungen zum legierungsabhängigen Korrosionsverhalten haben gezeigt, dass einem sehr geringen Abtrag (bzw. einer Schichtdickenzunahme) überwiegend ein mittlerer oder sogar starker innerer Angriff gegenüber steht. Dies wird in Tabelle 5 deutlich, wo die Abtragsraten dem Grad des inneren Angriffs gegenübergestellt werden. Ausnahmen sind ZnAl 4 in Stadt-/ Industriatmosphäre und ZnAl 22 in Boden mit zusätzlicher Salzzugabe, bei denen neben geringen Abtragsraten auch nur ein geringer innerer Angriff festgestellt wurde.

Das bedeutet, dass die aluminiumlegierten Spritzschichten im Gegensatz zu den reinen Zinkspritzschichten überwiegend einen stärkeren inneren Korrosionsangriff aufweisen. Dieser stärkere innere Korrosionsangriff ist verbunden mit einem besseren Korrosions-

verhalten, da diese von Korrosionsprodukten durchzogenen Spritzschichten offensichtlich schützend wirken.

Tab.5: Vergleich zwischen Abtragsraten in $\mu\text{m/a}$ und Stärke des inneren Angriffs

	Zn		ZnAl2		ZnAl 4		ZnAl 15		ZnAl 22		ZnAl		ZnAlMg 5	
	Abtrag	Innerer Angriff	Abtrag	Innerer Angriff	Abtrag	Innerer Angriff	Abtrag	Innerer Angriff	Abtrag	Innerer Angriff	Abtrag	Innerer Angriff	Abtrag	Innerer Angriff
Boden	Abtrag	Innerer Angriff	Abtrag	Innerer Angriff	Abtrag	Innerer Angriff	Abtrag	Innerer Angriff	Abtrag	Innerer Angriff	Abtrag	Innerer Angriff	Abtrag	Innerer Angriff
Boden m. S.	starker innerer Angriff	-	Abtrag	-	Abtrag	Abtrag	Abtrag	starker innerer Angriff	Abtrag	Abtrag	Abtrag	starker innerer Angriff	Abtrag	starker innerer Angriff
Stadt-/Ind.-A	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	starker innerer Angriff
Meeres-A.	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag
SWZ	Abtrag	Abtrag	Abtrag	starker innerer Angriff	Abtrag	starker innerer Angriff	Abtrag	starker innerer Angriff	Abtrag	Abtrag	Abtrag	starker innerer Angriff	Abtrag	Abtrag
WTZ	starker innerer Angriff	-	Abtrag	-	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	starker innerer Angriff	Abtrag	starker innerer Angriff	Abtrag	starker innerer Angriff
DTZ	starker innerer Angriff	-	Abtrag	-	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	Abtrag	starker innerer Angriff	Abtrag	starker innerer Angriff



Abtragsrate: < 1 $\mu\text{m/Jahr}$
 Abtragsrate: 1 - 10 $\mu\text{m/Jahr}$
 Abtragsrate: 10 - 20 $\mu\text{m/Jahr}$
 Abtragsrate: > 20 $\mu\text{m/Jahr}$



geringer innerer Angriff
 mittlerer innerer Angriff
 starker innerer Angriff
 - Spritzschicht abgetragen

Wie eingangs beschrieben werden nach DIN EN 22063 [67] nicht beschichtete Zinkspritzschichten für den Einsatz in Meerwasser und Industrielatmosphäre nicht empfohlen. Das gleiche gilt für unbeschichtete ZnAl 15-Spritzschichten in Meerwasser. Nach den hier ermittelten Ergebnissen ist der Einsatz von unbeschichteten Zinkspritzschichten im Meerwasser, ebenso wie in salzhaltigen Böden definitiv nicht empfehlenswert, was die Empfehlung der DIN EN 22063 bestätigt. Der Einsatz von unbeschichteten Zinkspritzschichten in Stadt- bzw. Industrielatmosphäre mit Abtragsraten bis $5 \mu\text{m}$ ist in Abhängigkeit von der Schichtdicke und von der beabsichtigten Nutzungsdauer bedingt empfehlenswert. Für ZnAl 15-Spritzschichten werden hier jedoch in Meerwasser Abtragsraten unter $1 \mu\text{m/a}$ festgestellt, was im Gegensatz zu den Empfehlungen

der DIN EN 22063 steht. Nach den hier ermittelten Ergebnissen aus den durchgeführten fünfjährigen Auslagerungen kann der Einsatz von unbeschichteten ZnAl 15-Spritzschichten im Meerwasser durchaus empfohlen werden.

Zur Anschauung sind in der Tabelle 6 für das Bauwesen typische Anwendungsgebiete und dafür geeignete Überzüge ohne eine nachträgliche Beschichtung aufgeführt. Dazu wurden die ermittelten Abtragsraten unter der Annahme, dass bei einer Überzugsdicke von 100 µm eine Lebensdauer von 20 Jahren erreicht werden soll, hochgerechnet. Erkennbar ist, dass für diese angestrebte Nutzungsdauer und für diese Überzugsdicke das Zulegen von Aluminium zu Zink in Stadt- bzw. Industrie- und Meeresatmosphäre nicht erforderlich ist. Für einen Einsatz in Böden, sowohl in nicht salzhaltigen als auch salzhaltigen, und in der Spritzwasserzone des Meeres erweist sich ZnAl 4 durchaus als ausreichend um diese angestrebte Nutzungsdauer zu gewährleisten. Erst in besonders aggressiven Medien, wie Dauer- oder Wechselltauchzone des Meeres, ist der Einsatz von ZnAl 15, ZnAl 22 oder ZnAlMg 5 erforderlich um bei einer Schichtdicke von 100 µm eine Lebensdauer von 20 Jahren zu erreichen.

Tab.6: Einsatzgebiete der untersuchten Zink-Aluminium-Legierungen (+ : geeignet)

	Zn	ZnAl 2	ZnAl 4	ZnAl 15	ZnAl 22	ZnAl	ZnAlMg 5
Boden	-	-	+	+	+	+	+
Boden mit Salz	-	-	+	+	+	+	+
Stadt-/ Industrieatmosphäre	+	+	+	+	+	+	+
Meeresatmosphäre	+	+	+	+	+	+	+
Spritzwasserzone	-	-	+	+	+	+	+
Wechselltauchzone	-	-	-	+	+	-	+
Dauertauchzone	-	-	-	+	+	-	+

7.2 Beurteilung des legierungsabhängigen Korrosionsmechanismus

Zur Charakterisierung des Korrosionsmechanismus gespritzter Zink-Aluminium-Legierungen können im wesentlichen drei verschiedene Modellvorstellungen und deren Kombination angenommen werden:

1. Es findet eine selektive Korrosion zinkreicher Phasen statt, wodurch die aluminiumreichen Phasen durch diese Korrosion kathodisch geschützt werden. Dabei werden

die Poren des Spritzüberzuges durch die Bildung innerer Korrosionsprodukte „verstopft“, wodurch wiederum die Korrosionsgeschwindigkeit der zinkreichen Phasen über die Diffusionshemmung verlangsamt wird.

2. Das Aluminium bildet stabile Deckschichten, die eine Passivierung bewirken.
3. Es findet ausgehend von der Schichtoberfläche eine Inhibition durch Aluminiumhydroxid statt. Dadurch wird die kathodische Teilreaktion der Korrosion abgeschwächt.

Zur Verifizierung dieser Modelle werden im folgenden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Charakterisierung des legierungsabhängigen Korrosionsmechanismus zusammengestellt und diskutiert.

- ***Charakterisierung der Spritzschichten***

Die chemische Analyse mittels Diffraktometrie ergab, dass alle untersuchten Korrosionsprodukte gelartig und röntgenamorph sind und sich auch durch künstliche Alterung nicht in kristalline Form umwandeln lassen. In Tabelle 7 ist die Veränderung des Aluminium-Gehaltes in den Spritzschichten nach der Auslagerung in den natürlichen und künstlichen Medien und Atmosphären anhand der EDX-Analysen und der Mikrosonden-Untersuchungen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der chemischen Analyse der zwei Jahre in den natürlichen Medien und Atmosphären ausgelagerten Spritzschichten mittels EDX generell bei allen Legierungen eine prozentuale Anreicherung von Aluminium über die Schichtdicke im Vergleich zu den neuwertigen Spritzschichten erfolgt ist. Eine Beurteilung der Pseudolegierungen erwies sich dabei aufgrund des lamellaren Aufbaus als schwierig. Bei den Spritzschichten mit mittleren und höheren Aluminiumanteilen machte sich die Aluminium-Anreicherung und Zink-Verarmung nach der 2-jährigen Auslagerung vor allem in der äußeren Schicht bemerkbar, was anhand der aufgenommenen Verteilungsbilder deutlich wurde. Bei den Untersuchungen der fünf Jahre ausgelagerten Proben hatte sich die prozentuale Aluminiumanreicherung und Zinkverarmung über die gesamte Schicht ausgebreitet und noch verstärkt, wobei die Elemente dann gleichmäßig über die Schicht verteilt waren.

Tab.7: Darstellung der Veränderung des Al-Gehaltes nach der Auslagerung in künstlichen oder natürlichen Medien (+ Al-Anreicherung; - Al-Verarmung; 0 gleichmäßige Verteilung)

		ZnAl 2		ZnAl 4		ZnAl 15		ZnAl 22		ZnAl		ZnAlMg5		
		2 J.	5 J.	2 J.	5 J.	2 J.	5 J.	2 J.	5 J.	2 J.	5 J.	2 J.	5 J.	
EDX-Analyse	gesamte Schicht	SS	+		-		-		+		-		-	
		SO ₂	+		+		+		+		-		+	
		B	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
		B m S	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
		S/l-A	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+
		M-A	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+
		SWZ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
		WTZ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-
		DTZ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-
	äußere Schicht	SS	+		+		+		+		+		0	
		SO ₂	+		+		+		+		+		+	
		B	0	0	0	0	+	0	+	0	+	0	+	0
		B m S	0	0	0	0	+	0	+	0	+	0	+	0
		S/l-A	0	0	0	0	+	0	+	0	+	0	+	0
		M-A	0	0	0	0	+	0	+	0	+	0	+	0
		SWZ	0	0	0	0	+	0	+	0	+	0	+	0
		WTZ	0	0	0	0	+	0	+	0	+	0	+	0
		DTZ	0	0	0	0	+	0	+	0	+	0	+	0
Mikrosonde	gesamte Schicht	SS	k.A.				0		-		0			
	äußere Schicht	SS	k.A.				+		0		+			

Überwiegend vergleichbare Ergebnisse haben die Untersuchungen mit der Mikrosonde ergeben. Auch hier wurde bei der ZnAl 2-, der ZnAl 15- und der ZnAl-Probe nach der Beanspruchung im Salzsprühnebeltest eine Zink-Verarmung verbunden mit einer Aluminium-Anreicherung und einer gleichmäßigen Oxid- bzw. Hydroxideinlagerung festgestellt. Dabei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Zinkhydroxid. Nach Auslagerung im Kesternichtest war ebenfalls bei allen Legierungen sowohl eine Zunahme des Aluminium-Gehaltes über die gesamte Schicht als auch eine Anreicherung

des Aluminiums in der äußeren Schicht feststellbar. Nach der Auslagerung im Salzsprühnebeltest war dagegen anhand der EDX-Analyse bei einigen Proben eine Aluminium-Verarmung über die gesamte Schicht erkennbar.

Im wesentlichen wurde demnach bei allen Untersuchungen eine prozentuale Anreicherung von Aluminium verbunden mit einer Zinkverarmung festgestellt, die sich nach der zwei Jahre dauernden Auslagerung bei den Legierungen mit mittleren und hohen Aluminiumgehalten in der äußeren Schicht konzentrierte und die nach weiteren drei Jahren Auslagerung nur noch gleichmäßig über die Schicht verteilt war. Der Mechanismus könnte also, wie in Abbildung 70 erkennbar, dargestellt werden:

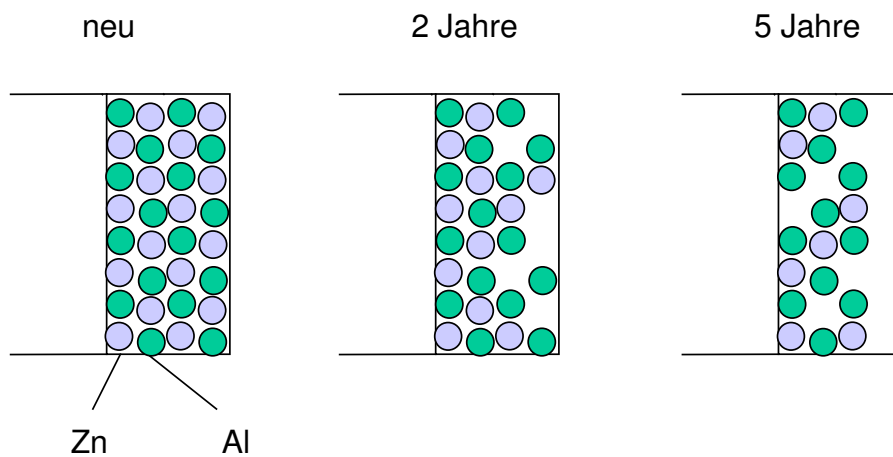


Abb. 70: Mechanismus der Korrosion von Zink-Aluminium-Spritzschichten

Dies lässt sich dadurch erklären, dass zunächst eine selektive Korrosion der zinkreichen Phasen stattfindet. Diese beginnt in den äußeren Schichten, so dass nach zwei Jahren Auslagerung in der äußeren Schicht nur noch wenig Zink vorhanden ist und prozentual eine Anreicherung von Aluminium erfolgt. Nach weiteren Jahren der Auslagerung werden auch die zinkreichen Phasen im Inneren der Spritzschicht korrodiert, wodurch sich die Verteilung der Elemente Zink und Aluminium wieder vergleichmäßigt, bei einer weiteren prozentualen Anreicherung von Aluminium. Die Korrosion der zinkreichen Phasen erfolgt dabei unter der Bildung von inneren Korrosionsprodukten, die die Korrosionsgeschwindigkeit durch Verlängerung der Diffusionswege insgesamt herabsetzen bzw. hemmen. Zur Verdeutlichung werden in Abbildung 71 die Abträge der verschiedenen Spritzschichten nach der Auslagerung in der Wecheltauchzone dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass der Abtrag der reinen Zinkspritzschicht linear

verläuft und bereits nach zwei Jahren komplett abgetragen ist. Für die mit Aluminium legierten Spritzschichten war dagegen kein linearer Verlauf der Abtragskurven feststellbar, wobei bei mittleren Aluminiumgehalten sogar eine Schichtdickenzunahme stattgefunden hat.

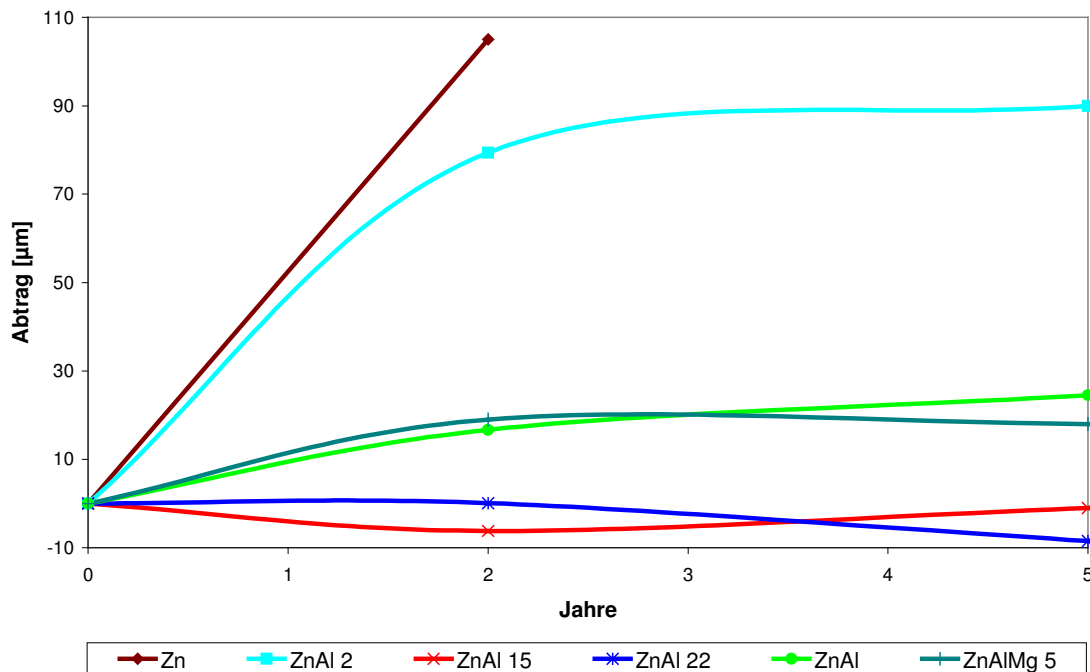


Abb. 71: Abträge der verschiedenen Spritzschichten nach der Auslagerung in der Wechseltauchzone

• Elektrochemische Untersuchungen

Der Verlauf der Ruhepotentiale in Abhängigkeit von der Zeit ließ keinen Zusammenhang zwischen Aluminiumgehalt und Lage des Ruhepotentials erkennen. Auch die zunächst durchgeführten potentiodynamischen Messungen zeigten deutlich unterschiedliche und nicht reproduzierbare Ergebnisse in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit und dem Aluminiumgehalt. Auch die Auswertung der potentiostatischen Halteversuche, die zur Absicherung der potentiodynamischen Messungen durchgeführt wurden, erwies sich als schwierig. In vielen Fällen wurden keine stationären Endwerte erreicht. Für diese Schwierigkeiten sind die Bildung gelartiger Deckschichten und ihre sporadische Ablösung von der Oberfläche verantwortlich.

Es konnte jedoch gezeigt werden, dass reproduzierbare und aussagekräftige Messungen durch die Kontrolle diffusionsbestimmter Reaktionsschritte mit dem Verfahren der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode möglich sind. Diese Messungen zeigten, dass in Natriumsulfatlösung die Legierungen mit hohen Aluminiumgehalten die niedrigsten Korrosionsgeschwindigkeiten aufweisen, während es in 3%-iger Chloridlösung eher die Legierungen mit mittleren Aluminiumgehalten sind. Die Begründung für diese Unterschiede liegt in der Anfälligkeit des Aluminiums für Lochkorrosion bei Anwesenheit von Chloriden. Diese Lochfraßanfälligkeit wirkte sich bei Aluminiumgehalten bis 22 % noch nicht negativ auf das Korrosionsverhalten aus. Erst bei Aluminiumgehalten von etwa 50 % wurde in der Chloridlösung eine Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit beobachtet. Dieses Verhalten stimmt mit den Ergebnissen der Auslagerungsversuche überein, bei denen in salzhaltigen Medien und Atmosphären ebenfalls die Spritzschichten mit mittleren Aluminiumgehalten den geringsten Abtrag verzeichneten. Außerdem kann das beständige Verhalten der Legierungen mit hohen Aluminiumgehalten in der Natriumsulfatlösung mit der inhibierenden Wirkung von Sulfationen auf die Korrosion von Aluminium erklärt werden.

Die elektrochemischen Messungen fanden in 3%-iger Natriumchloridlösung und in 0,1 M Natriumsulfatlösung statt, die beide vor Beginn der Messung einen neutralen pH-Wert aufwiesen. Damit konnten annäherungsweise zwei praxisnahe Medien, nämlich Meerwasser und Boden, nachgestellt werden.

Wenn die angreifende Elektrolytlösung Sauerstoff enthält, was in der Praxis nahezu ausnahmslos der Fall ist, überlagert sich den Teilströmen der Wasserzersetzung und der Metallauflösung der Teilstrom der Sauerstoffreduktion. Bei der Sauerstoffreduktion in annähernd neutralen Lösungen stellt primär der Antransport des Sauerstoffs an die Elektrodenoberfläche durch Diffusion den geschwindigkeitsbestimmenden Prozess dar. In der Stromdichtepotentialkurve drückt sich dieser Zusammenhang qualitativ folgendermaßen aus: Bei kleinen Überspannungen η_{O_2} steigt die kathodische Stromdichte zunächst als reiner O_2 -Reduktionsstrom exponentiell an, mündet in das Plateau des Diffusionsgrenzstroms der Sauerstoffreduktion um bei großen Überspannungen η_H wegen der dann beginnenden Wasserzersetzung neuerlich exponentiell anzusteigen.

Dies kann durch die Berechnung des Gleichgewichtspotentials für die Wasserzerersetzung nach Nernst bestätigt werden. Das Gleichgewichtspotential für die Wasserzerersetzung nach Gleichung 4.3 ist vom pH-Wert abhängig. Vor der Messung lag der pH-Wert der 3%-igen Natriumchloridlösung bei etwa 7. Das Standardpotential für die Wasserstoffelektrode wird dabei definitionsgemäß gleich Null gesetzt. Für die Bedingungen $p_{H_2} = 1$ bar und einem pH-Wert von 7 erhält man:

$$U_G = 0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{[H_+]^2}{p_{H_2}} = 0 - 0,059 \cdot pH = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ V}$$

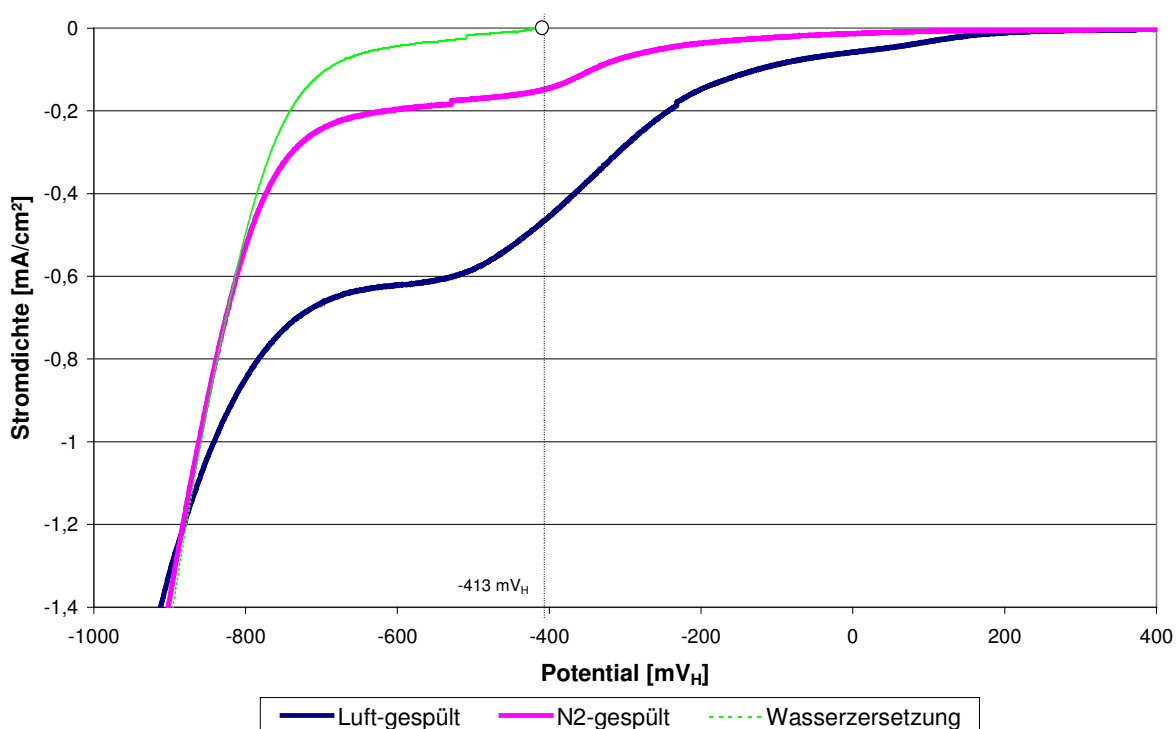


Abb. 72: Stromspannungskurve der kathodischen Sauerstoffreduktion mit überlagertem kathodischer Wasserzerersetzung an Platin in luftgesättigter und nahezu O_2 -freier 3%-iger NaCl-Lösung

Als Beispiel ist in Abbildung 72 die kathodische Stromspannungskurve für Platin bei 1000 U/min in 3%-iger Natriumchloridlösung (dunkle Kurve) dargestellt. Durch das Einleiten von Stickstoff in die Lösung kann man zeigen, dass der Strom bis zu einem Potential von etwa -500 mV_H ein reiner Sauerstoffreduktionsstrom ist. In diesem Fall misst man die in Abbildung 72 in hell dargestellte Kurve. Bis zu einem Potential von -400 mV_H ist der Einfluss eines geringen Restsauerstoffgehaltes der Lösung erkennbar. Ansonsten entspricht die gemessene Kurve der Stromspannungskurve der kathodi-

schen Wasserzersetzung, die schematisch zum Vergleich mit eingezeichnet ist (dünne Linie).

Auch das Gleichgewichtspotential der Sauerstoffreduktion ist pH-abhängig und ergibt sich bei einem Partialdruck von $pO_2 = 1$ bar zu:

$$U_G = 1,23 - 0,059 \cdot pH = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 0,817 V_H$$

Man erkennt, dass das Gleichgewichtspotential der Sauerstoffreduktion stets um etwa 1,2 V positiver ist als jenes der Wasserzersetzung.

Bei den untersuchten Zink- und Zink-Aluminium-Spritzschichten war der kathodische Strom bis zu einem Potential von etwa $-1 V_H$ ein reiner Sauerstoffreduktionsstrom, was durch das Einleiten von Stickstoff in die Lösung gezeigt werden konnte (siehe Abbildung 73). Die als (nahezu) O_2 -frei dargestellten kathodischen Bereiche stellen die Stromspannungskurve der kathodischen Wasserzersetzung dar. Da Zink und Aluminium in neutralen bis alkalischen Lösungen ein sehr negatives Ruhepotential besitzen, wurde die kathodische Wasserzersetzung zur merklichen bis vorherrschenden kathodischen Teilreaktion. Diese setzt in jedem Fall bei negativen Potentialen ein und ihre Stromdichte wird unterhalb von etwa $-1,1 V_H$ wesentlich größer als die der Sauerstoffreduktion.

Betrachtet man die kathodische Teilreaktion, so wird deutlich, dass die Differenz der kathodischen Stromdichten im Bereich der O_2 -Reduktion - offen an Luft und sauerstofffrei ermittelt - für Zink etwa drei mal so groß ist wie für ZnAl 22. Die Differenz der Stromdichten der O_2 -Reduktion zwischen der luftgespülten und der nahezu sauerstofffrei ermittelten Teilreaktion bei $-1,2 mV_H$ in Natriumsulfat-Lösung gemessen ist sogar noch größer, was anhand der Abbildung 73 verdeutlicht wird. Für ZnAl 22 beträgt der Faktor 4, für ZnAl 6. Das bedeutet, dass durch das Zulegieren von Aluminium die kathodische Teilreaktion stark gehemmt und dadurch auch die Korrosionsgeschwindigkeit erheblich verringert wird.

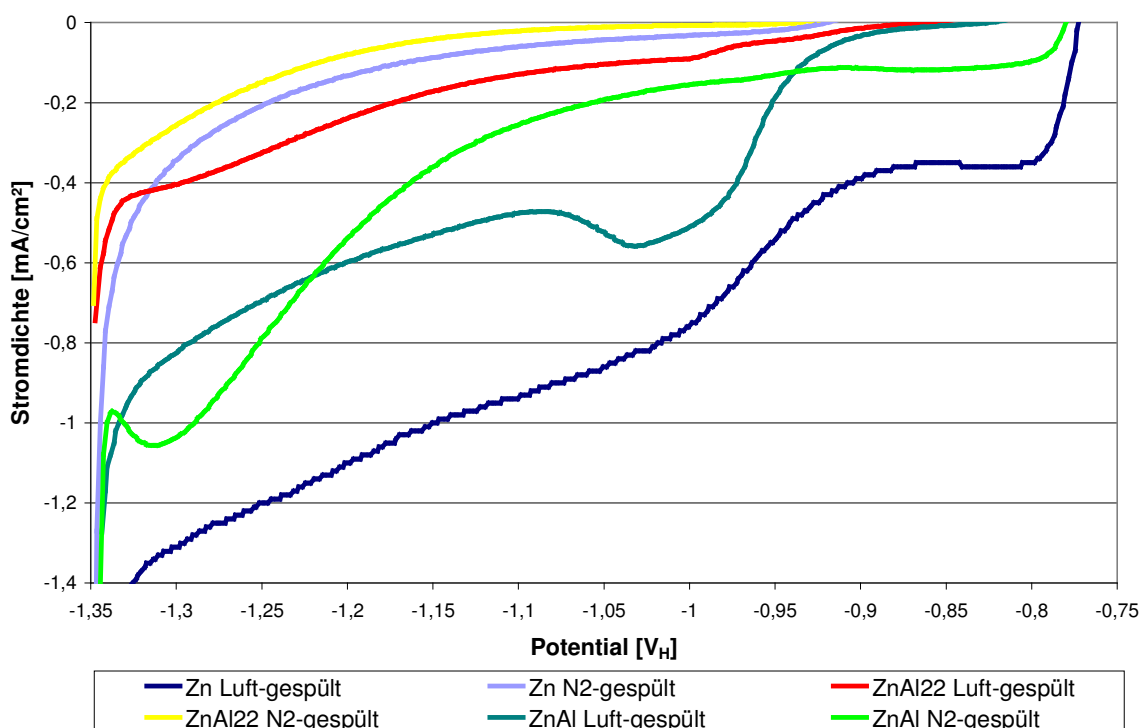


Abb. 73: Kathodische Stromdichte-Potentialkurven für verschiedene Spritzschichten in 0,1 M Na₂SO₄-Lösung, 1000 U/min, 600 mV/h, Luft- bzw. N₂-gespült

Die gemessenen Ruhepotentiale für die untersuchten Spritzschichten in den beiden Elektrolyten ließen keinen Einfluss von Aluminium erkennen. Beispielhaft sind in den Abbildungen 74 und 75 die Stromdichtepotentialkurven für die Natriumchloridlösung sowohl stickstoff- als auch luftgespült dargestellt. Man erkennt, dass die Ruhepotentiale bei etwa -800 mV_H für den luftgesättigten Elektrolyten (wie auch in O₂-gesättigter Na₂SO₄-Lösung) und zwischen -900 und -950 mV_H im stickstoff-gespülten Elektrolyten lagen. In der nahezu von Sauerstoff befreiten Natriumsulfatlösung variierten die Ruhepotentiale zwischen -700 und -900 mV_H . Des weiteren sind in den Abbildungen die Tafelgeraden eingezeichnet, um über deren Schnittpunkt die Korrosionsstromdichte als Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit der jeweiligen Legierung zu bestimmen. Die ermittelten Korrosionsstromdichten werden in Tabelle 8 zusammengestellt.

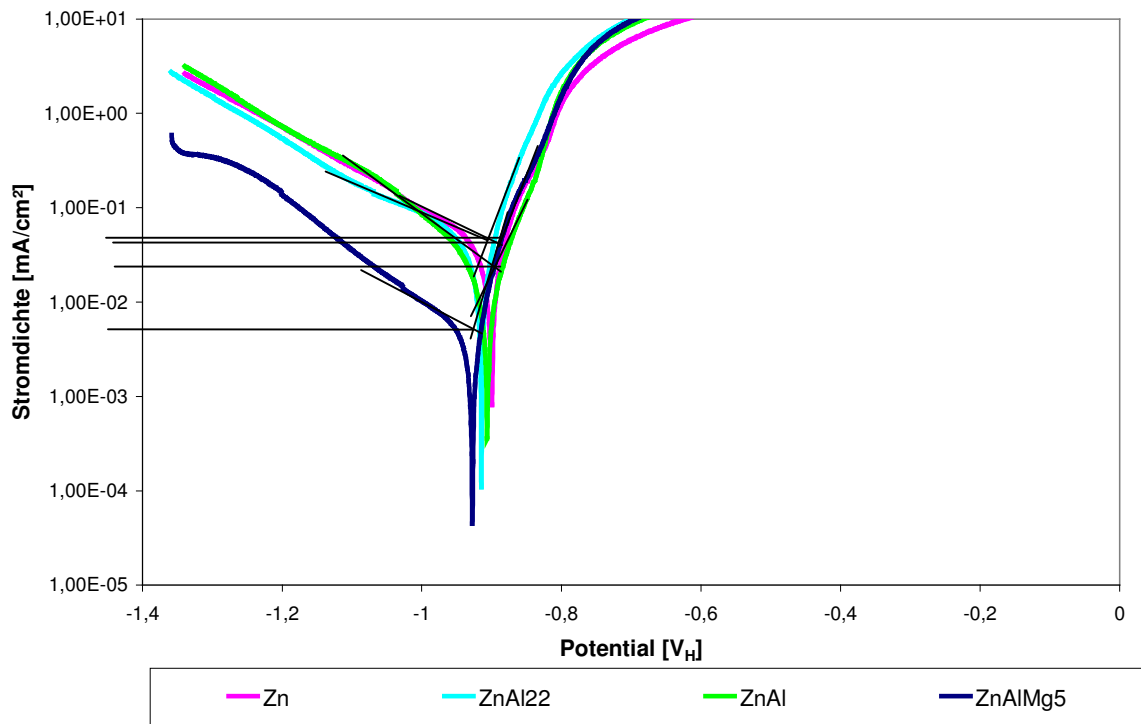


Abb. 74: Stromdichtepotentialkurven der Spritzschichten in N₂-gesättigter 3%-iger NaCl-Lösung

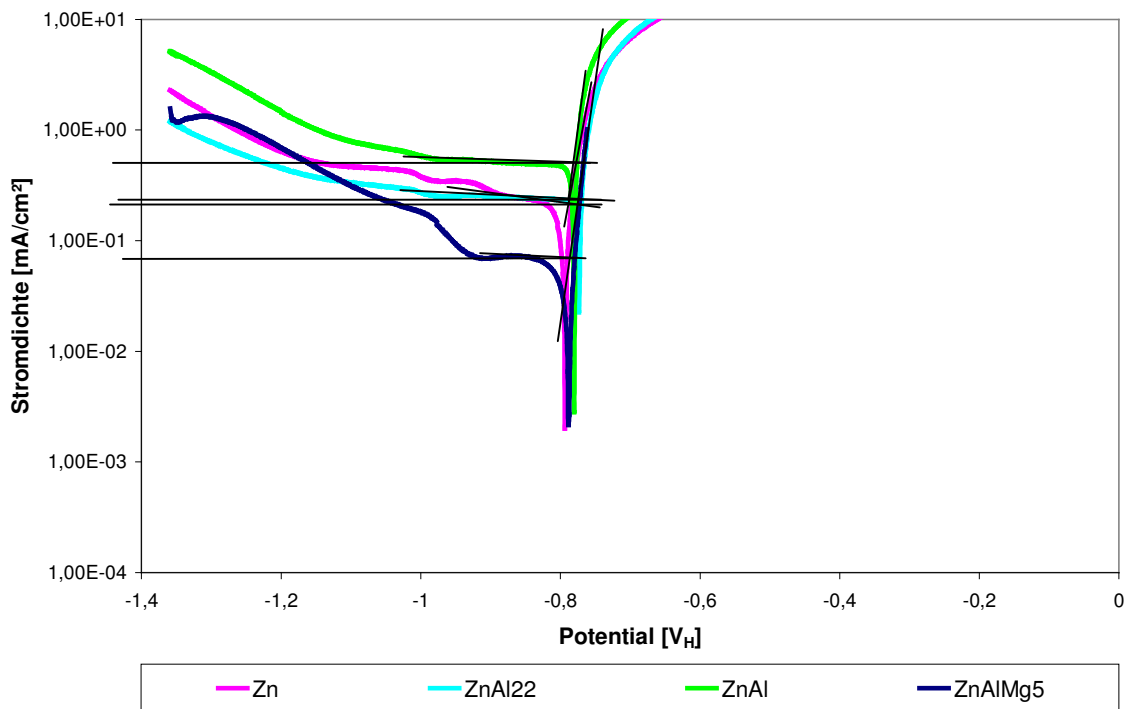


Abb. 75: Stromdichtepotentialkurven der Spritzschichten in Luft-gesättigter 3%-iger NaCl-Lösung

Tab. 8: Korrosionsstromdichten in mA/cm² für ZnAl-Spritzschichten in 3%-iger NaCl-Lösung

	luftgespült	stickstoffgespült
Zn	0,21	0,04
ZnAl 22	0,22	0,045
ZnAl	0,49	0,02
ZnAlMg 5	0,068	0,005

Deutlich ist zu erkennen, dass die Korrosionsstromdichten erwartungsgemäß in dem luftgespülten Elektrolyten für alle untersuchten Spritzschichten eine Zehnerpotenz höher sind, als in dem nahezu von Sauerstoff befreiten Elektrolyten. Auffällig ist, dass die ZnAlMg 5-Legierung in beiden Elektrolyten die niedrigste Korrosionsgeschwindigkeit aufweist. In dem von Sauerstoff nahezu befreiten Elektrolyten liegt die Korrosionsgeschwindigkeit für Zink, ZnAl 22 und ZnAl in der gleichen Größenordnung, was anhand der nahezu identisch verlaufenden Stromdichte-Potentialkurven zu vermuten war. In der luftgespülten Natriumchloridlösung wies die ZnAl-Probe, also die Probe mit dem höchsten Aluminiumgehalt, die höchste Korrosionsgeschwindigkeit auf. Dies wird auf die Lochfraß-Anfälligkeit von Aluminium in chloridhaltiger Atmosphäre zurückgeführt, die offensichtlich erst bei den hohen Aluminiumgehalten dieser Spritzschicht einen Einfluss hat.

- **Zusammenfassende Bewertung der Charakterisierung des Korrosionsmechanismus**

Anhand der Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zur Charakterisierung des Korrosionsmechanismus` von Zink-Aluminium-Spritzschichten werden nun die oben genannten Modelle diskutiert und beurteilt.

Zu 1: Es findet eine selektive Korrosion zinkreicher Phasen statt, wodurch die aluminiumreichen Phasen durch diese Korrosion kathodisch geschützt werden

Für dieses Modell sprechen die Ergebnisse der Charakterisierung der Spritzschichten. Generell wird eine starke prozentuale Aluminium-Anreicherung und eine Zink-Ver-

armung festgestellt, was dafür spricht, dass Zink bevorzugt korrodiert. Durch die elektrochemischen Untersuchungen kann der kathodische Schutz der aluminiumreichen Phasen durch die selektive Korrosion zinkreicher Phasen jedoch nicht bestätigt werden. Elektrochemisch würde dies eine Verschiebung des Korrosionspotentials in kathodische Richtung bedeuten. Wie die durchgeführten Untersuchungen gezeigt haben, scheint die Lage des Ruhepotentials jedoch legierungsunabhängig zu sein und lag – wie schon gezeigt - in luftgesättigter Natriumchloridlösung für alle Legierungen bei etwa -800 mV_H und in stickstoffgesättigter Chloridlösung zwischen -900 und -950 mV_H . Gleichwohl wurde eine selektive Korrosion der zinkreichen Phasen festgestellt. Die Verlangsamung der Korrosionsgeschwindigkeit erfolgt dabei aufgrund einer Diffusionshemmung durch „innere Korrosionsprodukte“ durch eine „Verstopfung der Poren“.

Zu 2.: Das Aluminium bildet stabile Deckschichten, die eine Passivierung bewirken

Die bessere Korrosionsbeständigkeit der Zink-Aluminium-Legierungen resultiert im Vergleich zu den reinen Zinkspritzschichten auf einer Aluminium-Anreicherung in der äußeren Schicht, jedenfalls zu Beginn der Auslagerung. Dabei könnte es sich um stabile Deckschichten handeln, die die Korrosionsbeständigkeit der Spritzschichten hin zu aluminiumähnlichem Verhalten ändern würden. Bei niedrigen Aluminiumgehalten überwiegt noch das Korrosionsverhalten des Zinks, da hier nur geringe Anteile von Aluminium vorhanden sind und eine gleichmäßige Verteilung vorliegt. Eine Passivierung kann allerdings anhand der elektrochemischen Versuche nicht bestätigt werden. Passiv sind Metalle, die unter den herrschenden Umständen eine hohe Korrosionsgeschwindigkeit erwarten lassen, aber die Korrosion gleichwohl sehr langsam abläuft. Verursacht wird dies durch die Bildung sehr dünner, dichter, üblicherweise oxidischer Deckschichten, die durch die Korrosion selbst entstehen. Reines Aluminium liegt im neutralen pH-Bereich, mit dem wir es in den untersuchten Medien und Atmosphären vorwiegend zu tun haben, durch die Bildung von Oxid- oder Hydroxidschichten passiv vor. In der Stromdichte-Potentialkurve äußert sich das in sehr niedrigen anodischen Stromdichten von z.B. $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für Reinaluminium in Na_2SO_4 -Lösung. Würde bei den untersuchten Spritzschichten eine Passivierung durch stabile nichtleitende Deckschichten des Aluminiums vorliegen, müsste sich die anodische Stromdichte in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt stark verringern bis hin zum Passivstrom. Das Passivoxid ist dabei kaum elektronenleitend, d.h. der Ablauf von Elektrodenreaktionen am Oxid ist weitgehend

gesperrt. Die hier durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen lassen zwar eine Verringerung der Stromdichte im Anodischen insbesondere bei mittleren Aluminiumgehalten erkennen, ein ausgeprägter Passivbereich stellt sich allerdings in keinem Fall ein. Auch die starke Aluminiumanreicherung in der äußeren Schicht, die für eine Bildung von stabilen, nichtleitenden Deckschichten spricht, wird nach fünf Jahren Auslagerung bei keiner Legierung mehr festgestellt.

Zu 3.: Es findet eine Inhibition der kathodischen Teilreaktion durch Aluminiumhydroxid statt.

Im Rahmen der durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen wird eine starke Hemmung der kathodischen Teilreaktion bei den legierten Proben im Gegensatz zu den reinen Zinkproben festgestellt. In Verbindung mit der festgestellten prozentualen Aluminium-Anreicherung und Zink-Verarmung über die gesamte Schicht nach den Auslagerungen und der Hemmung der Korrosionsgeschwindigkeit wird das Modell einer Inhibition der Korrosion der Spritzschichten durch die Bildung von Aluminiumhydroxid bestätigt. Unter Inhibition versteht man die Vermeidung von Korrosionsschäden durch Stoffe, die an der Phasengrenze des korrodierenden Systems adsorbiert werden bzw. entstehen und durch Hemmung mindestens einer Teilreaktion die Geschwindigkeit der Korrosion verringern [116]. Im weitesten Sinne kann die Verringerung der Korrosion durch aus der Reaktion des Metalls mit Lösungsbestandteilen gebildete Deckschichten als Inhibition angesehen werden.

Ausgehend von der Oberfläche der Spritzschicht findet eine Korrosion der zinkreichen und aluminiumreichen Phasen statt. Es bilden sich Aluminiumhydroxide und Zinkoxid bzw. -hydroxid. Wie aus die Abbildung 2 hervorgeht, erreicht die Löslichkeit der Zinkkorrosionsprodukte bei einem pH-Wert von 9 ein Minimum. Das Minimum der Löslichkeit des Aluminiumhydroxids liegt dagegen bei einem pH-Wert von 5 (siehe Abb. 4). Das bedeutet, dass der pH-Wert an der Korrosionsfront bzw. in den sich bildenden Korrosionsprodukten näher bei 5 als bei 9 liegt, da vorwiegend Zinkoxid bzw. -hydroxid aus der Oberfläche „ausgespült“ wird. Dadurch erfolgt die festgestellte prozentuale Anreicherung von Aluminium in der äußeren Schicht. Bedingt durch die Porosität der Spritzschichten werden nach und nach auch die inneren Phasen der Spritzschicht korrodiert. Dazu muss zunächst Sauerstoff durch die Poren, durch die Aluminiumhydroxidschicht und die sich bildenden gelartigen Korrosionsprodukte hindurch diffun-

dieren, wodurch der Korrosionsprozess gehemmt, d.h. deutlich verlangsamt wird. Der Diffusionsweg wird dabei immer länger. Mit der Zeit „frisst“ sich die Zinkauflösung langsam durch die ganze Schicht, so dass wieder eine gleichmäßige Elementverteilung vorliegt, die sich im Gegensatz zur neuwertigen Spritzschicht durch einen geringeren Zink- und einen höheren Aluminium-Gehalt auszeichnet.

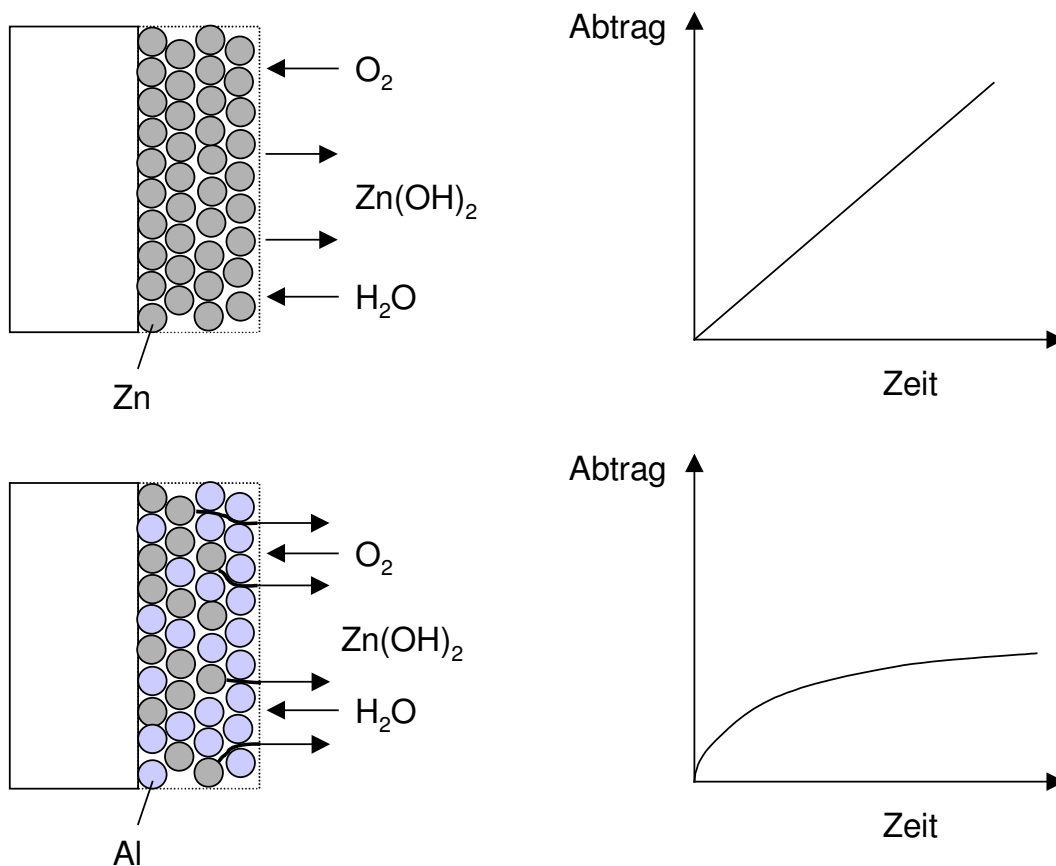


Abb. 76: Stark schematische Darstellung der Korrosion einer Zink-Spritzschicht (oben) und einer Zink-Aluminium-Spritzschicht (unten); grau: Zink, blau: Aluminium

Stark vereinfacht soll dieser Mechanismus durch die Abbildung 76 verdeutlicht werden. Die dunklen Kugeln stehen für Zink, die helleren Kugeln für Aluminium. In der oberen Darstellung einer Zinkspritzschicht werden die Zinkatome in Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft und Feuchtigkeit zu Zinkoxid bzw. -hydroxid oxidiert und von der Oberfläche her ausgewaschen. Im Laufe der Zeit verringert sich die Spritzschichtdicke dadurch gleichmäßig immer weiter, d.h. der Abtrag erfolgt nahezu linear. In der in Abbildung 76 unteren Darstellung einer Zink-Aluminium-Spritzschicht sind die sich mit dem Sauerstoff der Luft und Feuchtigkeit gebildeten Zinkoxide bzw. -hydroxide der äußeren Schicht bereits ausgewaschen, d.h. die äußere Schicht besteht nur noch aus

Aluminium und Aluminiumhydroxiden. Nach und nach gelangt der Sauerstoff durch die Poren auch zu den zink- und aluminiumreichen Phasen in der Schicht und es bilden sich gelartige, voluminöse Korrosionsprodukte im Inneren der Spritzschicht. Da durch die Poren auch Feuchtigkeit in die Schicht gelangt, werden die Zinkoxide bzw. -hydroxide langsam ausgewaschen. Dabei wird die Diffusion sowohl des Sauerstoffs, als auch des Zinkoxids durch die gelartigen Korrosionsprodukte weiter erschwert. Der Diffusionsweg für den Sauerstoff und die Zinkoxide durch die Poren wird dabei immer länger, d.h. der Abtrag erfolgt mit der Zeit immer langsamer.

8 Schlussbetrachtungen

Die Untersuchungen zum Abtragverhalten der untersuchten metallischen Überzüge haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

- Insbesondere bei den Proben mit mittleren Aluminiumgehalten wurde eine Gewichts- bzw. Schichtdickenzunahme festgestellt.
- Einem sehr geringen Abtrag bzw. einer Schichtdickenzunahme steht überwiegend ein mittlerer oder sogar starker innerer Angriff gegenüber.
- Dieser stärkere innere Korrosionsangriff ist verbunden mit einem besseren Korrosionsverhalten, da diese von Korrosionsprodukten durchzogenen Spritzschichten offensichtlich schützend wirken.
- Die Proben mit einem mittleren Aluminiumgehalt von 15 und 22 % zeigten in allen untersuchten Medien und Atmosphären Abtragsraten unter $1 \mu\text{m/a}$ (Ausnahme: ZnAl 15 im Boden). Die ZnAl 4-Spritzschicht wies immerhin in Stadt-/Industrieatmosphäre, Meeresatmosphäre und in der Spritzwasserzone des Meeres Abtragsraten unter $1 \mu\text{m/a}$ auf, während die ZnAl 2-Spritzschicht in allen Atmosphären Abtragsraten über 1 bis $20 \mu\text{m/a}$ aufwies. Das Zulegieren von über 22 % Aluminium brachte keine zusätzlichen Verbesserungen im Korrosionsverhalten. Auch bei den hohen Aluminiumgehalten lagen die Abtragsraten im Boden mit zusätzlicher Salzzugabe (nur ZnAl), in Stadt-/Industrieatmosphäre, in Meeresatmosphäre und in der Spritzwasserzone des Meeres unter $1 \mu\text{m/a}$.
- Durch das Zulegieren von Aluminium zu Zink für die untersuchten Anwendungsgebiete im Bauwesen kann eine deutlich bessere Korrosionsbeständigkeit erzielt werden. Ein Maximum der Schutzwirkung wird für alle hier untersuchten Einsatzgebiete bei mittleren Aluminiumgehalten von 15 bzw. 22 M.-% erzielt. Allerdings haben die Untersuchungen auch ergeben, dass das Zulegieren von Aluminium zu Zink bei einem Einsatz in Stadt-/Industrie- und Meeresatmosphäre in Abhängigkeit von der Nutzungsdauer nicht ungedingt erforderlich ist.
- Als Beispiel wurden die ermittelten Abtragsraten bei der Annahme einer Nutzungsdauer von 20 Jahren und einer Spritzschichtdicke von $100 \mu\text{m}$ hochgerechnet.

Demnach würde sich für einen Einsatz in Böden und in der Spritzwasserzone des Meeres ZnAl 4 durchaus als ausreichend erweisen. Erst in besonders aggressiven Medien, wie Dauer- oder Wechselltauchzone des Meeres, würde der Einsatz von ZnAl 15, ZnAl 22 oder ZnAlMg 5 erforderlich werden um bei einer Schichtdicke von 100 µm eine Lebensdauer von 20 Jahren zu erreichen. Im Gegensatz zu den Empfehlungen der DIN EN 22063 kann nach den hier ermittelten Ergebnissen der Einsatz von unbeschichteten ZnAl 15-Spritzschichten im Meerwasser durchaus empfohlen werden.

Die Untersuchungen zur Charakterisierung des Korrosionsmechanismus⁷ führten zu folgenden Ergebnissen:

- Bei der chemischen Analyse mittels Diffraktometrie wurde festgestellt, dass die Korrosionsprodukte weitgehend röntgenamorph und gelartig sind und sich auch durch künstliche Alterung bei erhöhter Temperatur nicht in kristalline Form umwandeln lassen.
- Die bessere Korrosionsbeständigkeit der ZnAl-Legierungen im Vergleich zu den reinen Zinkspritzschichten resultiert auf einer selektiven Korrosion der zinkreichen Phasen in Verbindung mit der Bildung von Deckschichten. Bei der Analyse mittels EDX wurde deutlich, dass generell bei allen in den künstlichen und in den natürlichen Medien und Atmosphären ausgelagerten Spritzschichten eine erhebliche prozentuale Anreicherung von Aluminium über die Schichtdicke im Vergleich zu den neuwertigen Spritzschichten erfolgt ist. Diese Anreicherung von Aluminium war bei den Legierungen mit niedrigen Aluminiumgehalten gleichmäßig über die Schichtdicke verteilt, während bei den Spritzschichten mit mittleren und höheren Aluminiumanteilen nach zwei Jahren Auslagerung eine sehr deutliche Aluminiumanreicherung und Zinkverarmung in den äußeren Schichten feststellbar war. Diese Aluminiumanreicherung in der äußeren Schicht wurde jedoch nach fünf Jahren Auslagerung in den praxisnahen Medien und Atmosphären nicht mehr festgestellt.
- Bei der Betrachtung der kathodischen Teilreaktion in den elektrochemischen Untersuchungen wurde deutlich, dass diese durch das Zulegieren von Aluminium stark gehemmt und dadurch auch die Korrosionsgeschwindigkeit erheblich verringert

wird. Die Differenz der Stromdichten der O₂-Reduktion zwischen der luftgespülten und der sauerstofffrei ermittelten Teilreaktion (bei $-1,2 \text{ mV}_H$ gemessen) beträgt für ZnAl 15 ein Viertel und für ZnAl 22 nur ein Sechstel der bei der reinen Zink-Schicht ermittelten Differenz.

- Anhand der durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen in Bezug auf die zu diskutierenden Modelle zur Charakterisierung des Korrosionsmechanismus von Zink-Aluminium-Spritzschichten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:
 - Die Stromdichte-Potentialkurven lassen für keine Legierung eine Verschiebung des Freien Korrosionspotentials in kathodische Richtung erkennen. Es lag in luftgesättigter Natriumchloridlösung für alle Legierungen bei etwa -800 mV_H und in stickstoffgesättigter Chloridlösung zwischen -900 und -950 mV_H . Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der kathodische Schutz der aluminiumreichen Phasen durch die selektive Korrosion der zinkreichen Phasen als vorherrschendes Modell verworfen. Gleichwohl wurde eine selektive Korrosion der zinkreichen Phasen festgestellt. Die Verlangsamung der Korrosionsgeschwindigkeit erfolgt dabei aufgrund einer Diffusionshemmung durch „innere Korrosionsprodukte“ durch eine „Verstopfung der Poren“ durch innere Korrosionsprodukte.
 - Eine Passivierung durch stabile Deckschichten, die sich durch das zulegierte Aluminium ausbilden und die anodische Metallauflösung nahezu verhindern, konnte ebenfalls durch die durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Dabei hätte sich die anodische Stromdichte in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt stark verringern müssen bis hin zum Passivstrom. Die hier durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen ließen jedoch nur eine geringe Verringerung der Stromdichte im Anodischen insbesondere bei mittleren Aluminiumgehalten erkennen.
 - Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen beruht der Mechanismus der Korrosion von Zink-Aluminium-Spritzschichten im wesentlichen auf einer Inhibition durch Aluminiumhydroxid. Dafür spricht die in den elektrochemischen Untersuchungen festgestellte ausgeprägte Hemmung der kathodischen Teilreaktion in Verbindung mit einer prozentualen Aluminium-Anreicherung und einer Zink-Verarmung über die gesamte Schicht. Anhand der durchgeführten

Untersuchungen konnte demnach das Modell für den Korrosionsmechanismus` von Zink-Aluminium-Spritzschichten beschrieben werden. Dabei findet ausgehend von der Oberfläche der Spritzschicht eine Korrosion der zinkreichen und aluminiumreichen Phasen unter der Bildung von Aluminium- und Zinkhydroxid, statt. Bedingt durch die Porosität der Spritzschichten werden nach und nach auch die inneren Phasen der Spritzschicht korrodiert. Der Diffusionsweg wird dabei durch die Aluminiumhydroxidschicht und die sich bildenden gelartigen Korrosionsprodukte immer länger. Durch den zunehmenden Aluminium-Anteil in der Schicht und das damit verbundene Vorherrschen inhibierender Korrosionsprodukte wird die kathodische Teilreaktion und damit auch die Korrosion des gespritzten Zink-Aluminium-Überzuges zunehmend unterbunden.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Böttcher H.-J.: Zur atmosphärischen Korrosion von Zink und Zinküberzügen. Werkstoffe und ihre Veredlung, 1982, Nr. 3, S. 109-113
- [2] Zecho M.: Korrosionsverhalten von Zink- und Zink-Aluminium-Überzügen auf Stahl. Dissertation. Otto-Graf-Institut, Schriftenreihe Heft 85, Stuttgart 2000
- [3] Reiningher H.: Die praktische Nutzenanwendung des Metallspritzverfahrens. Metalloberfläche 3, 1949, Heft 8, S. A149-A155
- [4] Leuze G.: Zink, thermisch gespritzt. Praktiker 9, 1988, S. 429-433
- [5] Porter F. C.: Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys. Corrosion Technology 6, New York: Dekker 1994
- [6] Allegra L., Dutton R.J., Homayon A.: Galvalume-Blech – Neue technische Entwicklungen. Metalloberfläche 40, 1986, 8, pp 329-335
- [7] Nünninghoff R., Sczepanski K.: Galfan: ein neuartiger, verbesserter Korrosionsschutz für Stahldrähte. Draht 38, 1987, Heft 1, S. 42-45
- [8] Wiederholt W.: Korrosionsverhalten von Zink – Band 2: Verhalten von Zink in Wässern. Zinkberatung e.V. (Hrsg.), Metall-Verlag GmbH, Berlin, 1965
- [9] Böttcher H.-J., Friehe W., Horstmann D., Kruse C.-L., Schwenk W.: Korrosionsverhalten von Zn-Überzügen. Handbuch Feuerverzinken, 1993
- [10] Kunze E. (Hrsg.): Korrosion und Korrosionsschutz. Band 2: Korrosion der verschiedenen Werkstoffe. Wiley-Verlag Weinheim, 2001
- [11] Burgmann G., Schwenk W.: Vergleichende Untersuchungen über die Korrosionsbeständigkeit verzinkter und aluminierter Stahlbleche. Archiv für das Eisenhüttenwesen 39, 1968, Heft 8, S. 623-628
- [12] Pourbaix M.: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. NACE, 1974
- [13] Grauer R.: Feste Korrosionsprodukte – I: Magnesium, Zink, Kadmium und Kupfer. Werkstoffe und Korrosion 31, 1980, S. 837-850
- [14] Nürnberger, U.: Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen. Bauverlag GmbH Wiesbaden, 1995
- [15] Nürnberger U.: Korrosionsverhalten von feuerverzinktem Stahl bei Berührung mit Baustoffen. Werkstoffe und Korrosion 37, 1986, S. 302-309
- [16] Dechema Werkstoff-Tabelle: Korrosions- und chemische Beständigkeit von Werkstoffen

- [17] Burkhardt A.: Zink und seine Legierungen. Zusammenfassende Darstellung der Eigenschaften. Beiträge zur Wirtschaft, Wissenschaft und Technik der Metalle und ihrer Legierungen, Heft 1, 1937
- [18] Flores S., Simancas J., Morcillo M.: Concentration of Water-Soluble Contaminants in the Products of Atmospheric Corrosion of Zinc. 1993, pp 83-88
- [19] Kaesche H.: Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme. 1990
- [20] Schikorr G.: Korrosionsverhalten von Zink – Band 1: Verhalten von Zink an der Atmosphäre. Zinkberatung e.V. (Hrsg.), Metall-Verlag GmbH, Berlin, 1962
- [21] Kruse C.-L., Friehe W., Schwenk W.: Felduntersuchungen mit feuerverzinkten Stahlrohren in Wässern. Werkstoffe und Korrosion 37, 1986, S. 12-23
- [22] Huppertz W., Wieser D.: Elektrochemisches Verhalten von Aluminium und Möglichkeiten des Korrosionsschutzes in der Praxis. Werkstoffe und Korrosion 40, 1989, S. 57-62
- [23] v. Franqué O., Huppertz, W.: Korrosionsverhalten von Bauteilen aus Nicht-eisenmetallen bei Berührung mit Baustoffen. Werkstoffe und Korrosion 37, 1986, S. 318-322
- [24] Aluminium-Zentrale (Hrsg.): Aluminium-Taschenbuch. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1983
- [25] Kunze E. (Hrsg.): Korrosion und Korrosionsschutz. Band 4: Korrosion und Korrosionsschutz in verschiedenen Gebieten, Teil 1. Wiley-Verlag Weinheim, 2001
- [26] Pourbaix M.: Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der elektrochemischen Korrosionsprüfmethoden und dem Verhalten der Werkstoffe in der Praxis. Werkstoffe und Korrosion, 1964, Heft 10, S. 821-832
- [27] Linicus W.: Korrosionsverhalten von Aluminium und –Legierungen. Werkstoff-Handbuch Nichteisenmetalle, VDI-Verlag, Düsseldorf 1960
- [28] Huppertz W., Krajewski H.: Untersuchungen zur Korrosionsresistenz von einigen gebräuchlichen Aluminiumwerkstoffen in Meerwasser. Werkstoffe und Korrosion 30, 1979, S. 673-684
- [29] Bajka L.: Merkmale einer Technologie des Tauchaluminierens. Metalloberfläche 33, 1979, Heft 7, S. 282-284
- [30] v. Oeteren K.: Metallspritzüberzüge. Stahlbau 7, 1987, p 222
- [31] Hoff I.: Einführung in das thermische Spritzen. PCE, 2000, S. 10-13
- [32] Schulz W.-D.: Thermisches Spritzen von Zink, Aluminium und deren Legierungen als Korrosionsschutz von Stahlkonstruktionen. Schweißen & Schneiden 48, 1996, Heft 2, S. 137-142

- [33] Longo F.N., Durmann G.J.: Corrosion Prevention with Thermal-Sprayed Zinc and Aluminium Coatings. In: Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Metals. 1978, pp 97-114
- [34] Johnsson T., Kucera V.: Possibilities of improving the corrosion resistance of zinc coatings by alloying. Proc. 13th international galvanized conference, London, May 1982, pp 47/1-47/6
- [35] Suzuki R., Nagasaka H., Shibata T.: Corrosion Behaviour of Zn-Al Alloy sheets and Sprayed Films in Sodium Chloride Solution. Proceedings of Interfinish 80, 1980, pp 459-462
- [36] Schulz W.-D.: Der Stand des thermischen Spritzens von Zink, Aluminium und deren Legierungen. IKS Dresden, 1992
- [37] Schulz W.-D., Eisengräber A., Gorgas V.: Zum Korrosionsverhalten von Zink-, Aluminium- und Zink-Aluminium-Spritzschichten im Kurzzeitkorrosionsversuch. Sonderdruck aus Schweißen & Schneiden, 1992, Heft 12, S. 1-4
- [38] Matthes S. A., Cramer S. D., Bullard S. J., Covino B. S., Holcomb G. R.: Atmospheric Corrosion and Precipitation Runoff from Zinc and Zinc Alloy Surfaces. NACE, Corrosion 2003, Paper 03598
- [39] Townsend H.E., Borzillo A.R.: Thirty-Year Atmospheric Corrosion Performance of 55% Aluminium-Zinc Alloy-Coated Sheet Steel. Galvatech '95 Conference Proceedings, 1995, pp 171-177
- [40] Ranck T.: Galfan re-awakens. MBM 2003, pp 15-17
- [41] Palma E., Fernández B., Morcillo M.: Long-term atmospheric cathodic protection of 55% Al-Zn coating on steel and its comparison with galvanized steel. Materials and Corrosion 48, 1997, pp 765-769
- [42] Sullivan J. H., Worsley D. A.: Zinc runoff from galvanised steel materials exposed in industrial / marine environment. British Corrosion Journal, Vol. 37, 2002, No. 4, pp 282-288
- [43] Rocha L.A., Barbosa M.A.: Microstructure, Growth Kinetics, and Corrosion Resistance of Hot-Dip Galvanized Zn-5% Al Coatings. NACE Corrosion Science Vol. 47, No. 7, 1991
- [44] Nünninghoff R., Hageböling V.: Metallkundliche Untersuchung des Korrosionsmechanismus einer Zn/Al 5 Gew.-%-Legierung. Sonderdruck der Zeitschrift Draht 46, 1995, Hefte 3+4, S. 1-14
- [45] Allegra L., Dutton R.J., Humayun A.: Galvalume sheet – new technical developments. 1st Int. Conf. Zinc – Coated Sheet, ZDA, 1985, pp A1/A15
- [46] Harvey G.J.: Properties and uses of bare and prepainted 55 % Al-Zn alloy coated steel. La Revue de Métallurgie – CIT 1990, pp 183-191

- [47] Watkins K.G., Jones R.D., Beahan P.G.: Electrochemical Investigation of the Corrosion Rate of 55 Aluminium-Zinc Alloy Coated Steel. *Materials Letters*, Vol. 8, No. 1,2, 1989, pp 26-30
- [48] Kohl F.W.: Galvalume – Oberflächenveredeltes Stahlblech mit Aluminium-Zink-Überzug – Neuer Werkstoff mit hervorragenden Eigenschaften. *Metall* 43. Jahrgang, 1989, Heft 6, S. 543-548
- [49] Townsend H.E., Meitzner C.F.: Corrosion resistance of zinc–4% aluminium and zinc–7% aluminium alloy coatings compared to zinc and zinc–54% aluminium alloy coatings. *Proceedings of the Thirteen International Galvanizing Conference*, London, 1982, p 46/1
- [50] Zoccola J.C., Townsend H.E., Borzillo A.R., Horton J.B.: Atmospheric Corrosion of Aluminium-Zinc Alloy-Coated Steel. *Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Metals*. 1978, pp 165-184
- [51] Nürnberger U., Zecho M.: Korrosionsschutz im Bauwesen durch Zink-Spritzschichten. Ergänzung zum Abschlussbericht zum AiF-Vorhaben Nr. 9590, 1999
- [52] Jailloux J.-M., Menzel K., Zecho M.: Corrosion protection of steel in soil by sprayed zinc-aluminium coatings. *Otto-Graf-Journal*, Vol. 7, 1996, pp190-205
- [53] Leclercq M.: The electrochemical determination of the proportions of metal and oxide in zinc-base coatings obtained by hot spraying. *Anti-corrosion* 1978, pp 5-11
- [54] Nünninghoff R., Fischer H.: Korrosionsverhalten von Zink-Aluminium-Legierungen auf Stahldrähten. *Stahl und Eisen* 105, 1985, S. 55-60
- [55] Kuroda S., Kawakita J., Takemoto M.: Marine Exposure Tests of Thermal Sprayed Coatings in Japan. *Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying Technology*, pp 343-352
- [56] Zecho M.: Korrosionsverhalten gespritzter Zink-Aluminium-Überzüge in Kurzzeitbewitterungstests. *Materials and Corrosion* 53, 2002, pp 422-425
- [57] DIN 50021: Sprühnebelprüfung mit verschiedenen Natriumchloridlösungen. 1988
- [58] DIN 50018: Beanspruchung im Kondenswasser-Wechselklima mit schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre. 1997 und DIN EN ISO 6988: Metallische und andere anorganische Überzüge: Prüfung mit Schwefeldioxid unter allgemeiner Feuchtigkeitkondensation. 1997
- [59] Schulz W.-D., Seidel M., Kaiser W.-D., Spriestersbach J.: Metallspritz-Überzüge aus Zink und Aluminium: Verbessern der Haftfestigkeit durch Nachbehandlung mit Beschichtungsstoffen. *mo Metalloberfläche* 49, 1995, Heft 8, S. 609-613
- [60] Nassenstein K.: Neue Anlagenkonzepte beim thermischen Spritzen. *Schweißen & Schneiden* 54, 2002, Heft 2, S. 67-71

- [61] Heinrich P.: Thermisches Spritzen – Aktueller Stand der Technik und Zukunftsperspektiven. DVS-Berichte 209: Schweißen & Schneiden 2000. S. 314-319
- [62] Nassenstein K., Schnick T.: Trends und neue Methoden beim thermischen Spritzen hinsichtlich Qualitätsmanagement und Online-Prozesskontrolle. Schweißen & Schneiden 55, 2003, Heft 7, S. 388+390
- [63] E DIN EN 657: Thermisches Spritzen. Begriffe, Einteilung. April 2003
- [64] Satke W.: Verfahren und Anwendungen des Thermischen Spritzens. Besonderheiten beim Pulver-Flammspritzen. Korrosionsschutzseminar: „Thermisches Spritzen heute“, 1993 in Dresden
- [65] DIN EN ISO 8501-1:Vorbereitung von Stahloberflächen vor dem Auftragen von Beschichtungsstoffen. Visuelle Beurteilung der Oberflächenreinheit. Teil 1: Rostgrade und Oberflächenvorbereitungsgrade von unbeschichteten Stahloberflächen und Stahloberflächen nach ganzflächigem Entfernen vorhandener Beschichtungen. 2002
- [66] E DIN EN ISO 2063: Thermisches Spritzen – Metallische und andere anorganische Schichten: Zink, Aluminium und ihre Legierungen. Sep. 2002
- [67] DIN EN 22063: Metallische und andere anorganische Schichten – Thermisches Spritzen: Zink, Aluminium und ihre Legierungen. August 1994
- [68] Matting A., Steffens H.-D.: Haftung und Schichtaufbau beim Lichtbogen- und Flammspritzen. T 1. Metall 17, 1963, Heft 6, S. 583-593
- [69] Smolka K.: Thermisches Spritzen: Ein Leitfaden für den Praktiker. Die schweißtechnische Praxis, Band 15, 1985
- [70] Matting A., Steffens H.-D.: Haftung und Schichtaufbau beim Lichtbogen- und Flammspritzen. T 3. Metall 17, 1963, Heft 12, S. 1213-1230
- [71] Steffens H. P., Kaczmarek R., Babiak Z.: Thermisches Spritzen - Verfahren, Möglichkeiten, Grenzen. VDI Berichte 866, 1990, S. 29-53
- [72] Steffens, H. D.: Metallurgie bei Lichtbogenspritzen von Stahl in Schutzgaskammern. Haus der Technik Vortragsveröffentlichungen, Heft 137, 1967
- [73] Kanetzki B.: Plasmaspritzen; Verfahren und Anwendung. Interne Mitteilung der Firma Plasma-Technik AG, Schweiz
- [74] Rollason E.C.: Porosity in spraying coatings and its measurement. Metallurgia 1937, pp 125-128
- [75] Busse K.-H.: Thermisches Spritzen – Moderne Oberflächentechnik. Oberfläche + JOT 28, 1988, Heft 9, S. 30-39
- [76] Putzier U.: Thermisch gespritzte technische Oberflächen – Erzeugung, Bearbeitung, Eigenschaften. DVS 130, Thermische Spritzkonferenz, TS 12, 1990, Essen, S. 92-96

- [77] Shaw B.A. , Leimkuhler A. M., Moran P.J.: Corrosion Performance of Aluminium and Zinc-Aluminium Thermal Spray Coatings in Marine Environments. ASTM Special Technical Publication 947, 1986, pp 246-264
- [78] Dorfmann M., Vargas J., Clayton C.R., Herman H.: Cavitation behaviour of active thermal-sprayed coatings. Thin Solid Films, 64, 1979, pp 351-357
- [79] Bundesausschuss Farbe und Sachwertschutz (Hrsg.): Beschichtungen auf Zink und verzinktem Stahl. Merkblatt Nr. 5, 1982
- [80] Friehe W., Hoffmann E., Schwenk W.: Die Schutzwirkung verschiedener Beschichtungssysteme mit Untergründen aus metallischem Zink. Stahl und Eisen 104, 1984, Nr. 8, S. 395-399
- [81] Varacalle D.J., Zeek D.P., Zanchuck V., Sampson E., Couch K. W., Benson D., Cox G. S.: Experimental Studies of Twin-Wire Electric Arc Sprayed Zinc / Aluminium Alloy Coatings. Journal of Thermal Spray Technology Vol. 7, 1998, 4, pp 513-520
- [82] Nürnberger U., Zecho M.: Korrosionsschutz im Bauwesen durch Zink-Spritzschichten. Abschlussbericht zum AiF-Vorhaben Nr. 9590, 1997
- [83] Kobayashi T., Maruyama T., Kano M.: Characterization of Pure Aluminium and Zinc Sprayed Coatings Produced by Flame Spraying. Materials Transactions, Vol. 44, No. 12, 2003, pp 2711-2717
- [84] Ashary A. A.: Corrosion Characteristics of selected thermal spray coatings. NACE, Corrosion 93, Paper No. 24, pp 24/1-24/13
- [85] Reiningger H.: Gespritzte Metallüberzüge. Erzeugung, Gefüge, Eigenschaften und praktische Nutzenanwendung. Carl Hanser Verlag München, 1952
- [86] v. Hofe H. : Hochwertiger Rostschutz durch Metallspritzen. Der Maschinenschaden 28, 1955, Heft 3/4, S. 265-274
- [87] Nagasaka H., Suzuki R.: Corrosion behaviour of various composition ZnAl alloys and coatings sprayed from them. DVS 80, 10th International Thermal Spraying Conference, ITSC 10, 1983, Essen, pp 191-194
- [88] Schulz W.-D.: Haftfestigkeit von Spritzschichten. Einfluss der Rauheit von Substratoberflächen auf Spritzschichten aus Zink und Aluminium. mo Metalloberfläche 47, 1993, Heft 2, S. 86-89
- [89] Schulz W.-D., Seidel M., Priestersbach J.: Einfluss nachträglich aufgebrachtener Beschichtungen auf die Haftfestigkeit von Metallspritzschichten aus Zink und Aluminium. DVS 175, Thermische Spritzkonferenz, 1996, S. 194-197
- [90] DIN EN ISO 12944 T. 4: Beschichtungssysteme: Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme. Teil 4: Arten von Oberflächen und Oberflächenvorbereitung. 1998

- [91] Wielage B., Podlesak H., Fleischer K., Henker A.: Bewertung von thermisch gespritzten Schichten mit elektronenoptischen Verfahren. DVS 175, Thermische Spritzkonferenz, 1996, S. 369-374
- [92] Lenling W.J., Gilson P.R., Ohmann D.L.: Beispiele für thermische Spritzbeschichtungen in der industriellen Anwendung. Schweißen und Schneiden 51 (1999) Heft 2, S. 101-105
- [93] Bach F.-W., Lugscheider E.: Aktuelle Übersicht über die thermische Spritztechnik. Schweißen & Schneiden 54, 2002, Heft 2, S. 64-67
- [94] Spriestersbach J., Melzer, A., Wisniewski J., Winkels A., Knepper M.: Lifetime Extension of Thermally Sprayed Zinc Anodes for Corrosion Protection of Reinforced Concrete Structures by Using Organic Topcoatings. EUROCORR 99
- [95] DIN EN ISO 12944-2: Beschichtungsstoffe – Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme. Teil 2: Einteilung der Umgebungsbedingungen. 1998
- [96] Hamann C. H., Vielstich W.: Elektrochemie. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 1998
- [97] Kortüm, G.: Lehrbuch der Elektrochemie. Verlag Chemie, 1972
- [98] DIN 53479: Bestimmung der Dichte. 1976
- [99] Institut für Korrosionsschutz Dresden (Hrsg.): Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen. Teil 1: Korrosion. 1996
- [100] DIN 55928 T1: Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungen und Überzüge. Allgemeines, Begriffe, Korrosionsbelastungen. 5/1991
- [101] Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V. (Hrsg.): Korrosionsverhalten von feuerverzinktem Stahl. 2001
- [102] Baboian R.: Corrosion Tests and Standards. ASTM Manual Series 20, Philadelphia, PA, 1995
- [103] Nürnberger U.: Korrosionsverhalten feuerverzinkter und schwarzer Bewehrungsbänder bei Bauwerken aus Bewehrter Erde. Bauingenieur 66, 1991, S. 573-583
- [104] Nürnberger, U.: Korrosionsverhalten feuerverzinkter und unverzinkter Bewehrungsbänder bei Bauwerken aus Bewehrter Erde. Deutscher Verzinkerei Verband e.V., Düsseldorf, 1988
- [105] Nürnberger U.: Korrosionsverhalten feuerverzinkter Baustähle in überwiegend sandhaltigen Böden. Werkstoffe und Korrosion 40, 1989, S. 7-16
- [106] DIN 81249: Korrosion von Metallen in Seewasser und Seeatmosphäre. 1991
- [107] DIN EN ISO 8565: Metalle und Legierungen: Korrosionsversuche in der Atmosphäre; Allgemeine Anforderungen an Freibewitterungsversuche. 1995

- [108] DIN EN ISO 11306: Korrosion von Metallen und Legierungen: Richtlinien für die Auslagerung von Metallen und Legierungen in oberflächennahem Meerwasser und für die Auswertung. 1998
- [109] DIN ISO 4628-2: Beschichtungsstoffe – Beurteilung von Beschichtungsschäden – Bewertung der Menge und Größe von Schäden und der Intensität von gleichmäßigen Veränderungen im Aussehen. Teil 2: Bewertung des Blasengrades. 2004
- [110] DIN EN ISO 2178: Nichtmagnetische Überzüge auf magnetischen Grundmetallen – Messen der Schichtdicke – Magnetverfahren. 1995
- [111] DIN EN ISO 3882: Metallische und andere anorganische Überzüge - Übersicht über Verfahren zur Schichtdickenmessung. 2003
- [112] DIN EN ISO 8044: Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe und Definitionen. 1999
- [113] Heitz E., Henkhaus R., Rahmel A.: Korrosionskunde im Experiment. Untersuchungsverfahren – Messtechnik – Aussagen. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990
- [114] Reinhardt, H.-W.: Korrosion und Korrosionsschutz. Arbeitsblätter zur Vorlesung Werkstoffe im Bauwesen I. Uni Stuttgart 2001
- [115] Reinhardt, H.-W.: Transportvorgänge. Arbeitsblätter zur Vorlesung Werkstoffe im Bauwesen II. Uni Stuttgart 2002/2003
- [116] Elsener, B., Büchler M., Böhni H.: Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete. In: Corrosion of Reinforcement in Concrete – Monitoring, Preventing and Rehabilitation ed. J. Mietz, B. Elsener and R. Polder, Institute of Materials, London (1998) European Federation of Corrosion Publication No 25

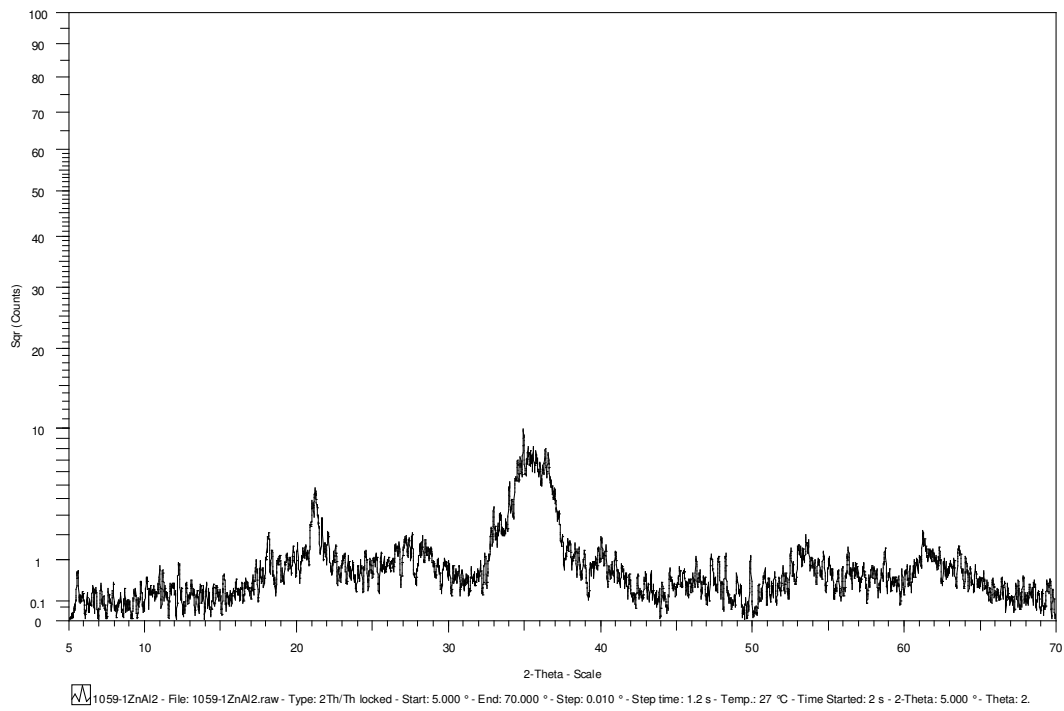


Abb. 49: Diffraktometrie – ZnAl 2

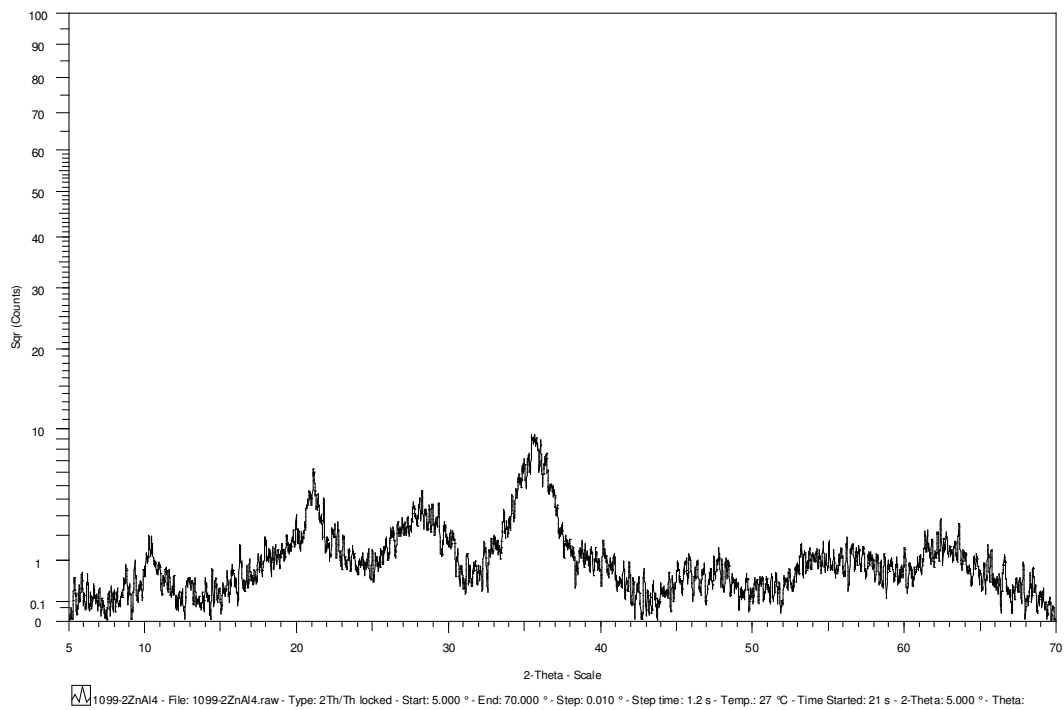


Abb. 50: Diffraktometrie – ZnAl 4

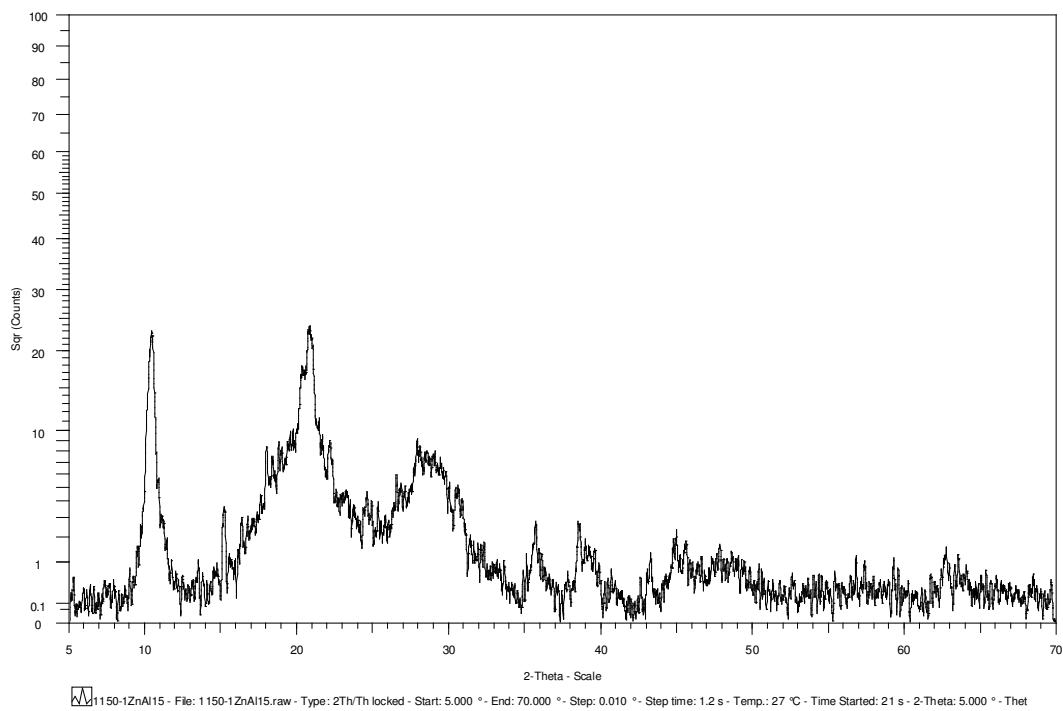


Abb. 51: Diffraktometrie – ZnAl 15

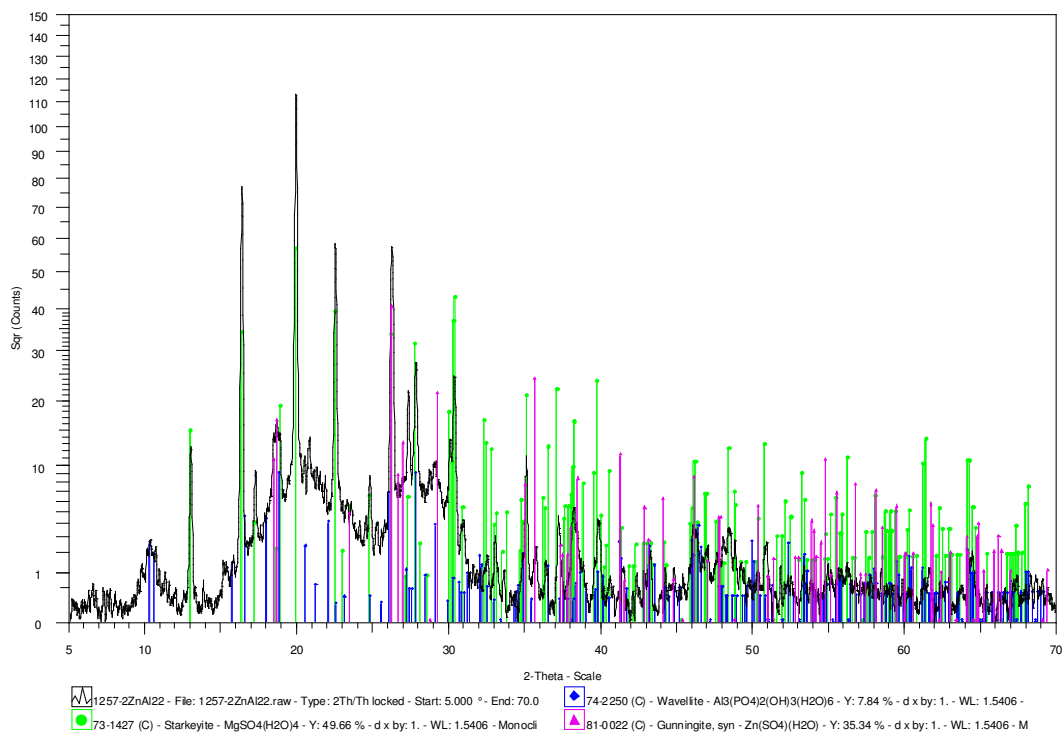


Abb. 52: Diffraktometrie – ZnAl 22

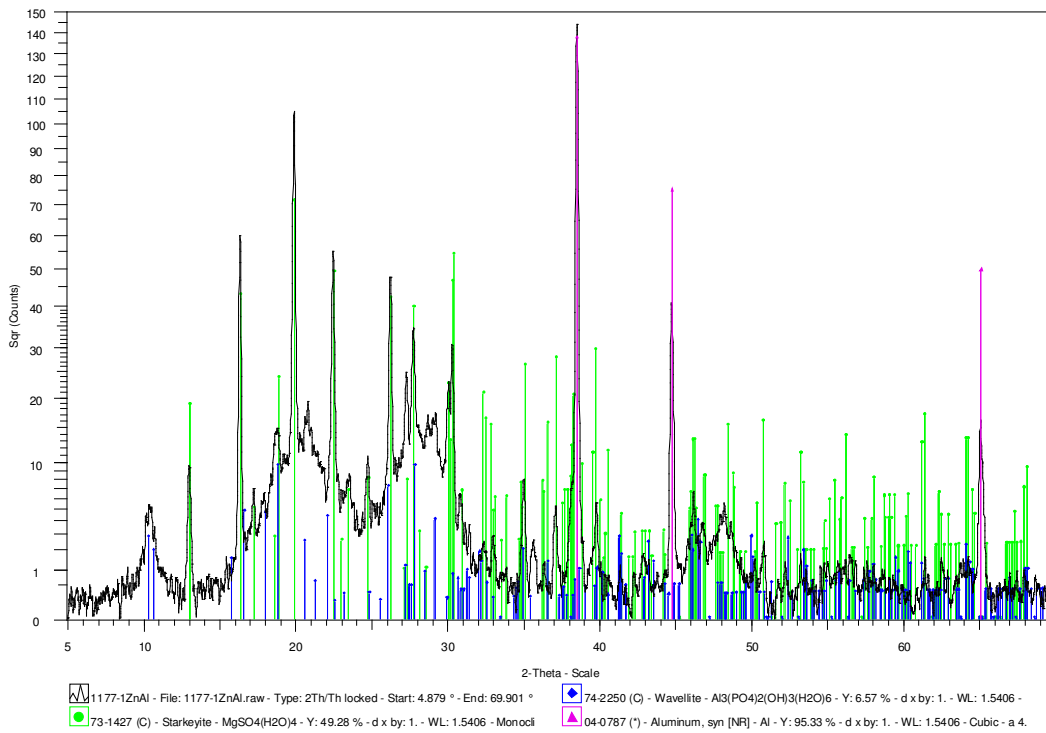


Abb. 53: Diffraktometrie – ZnAl

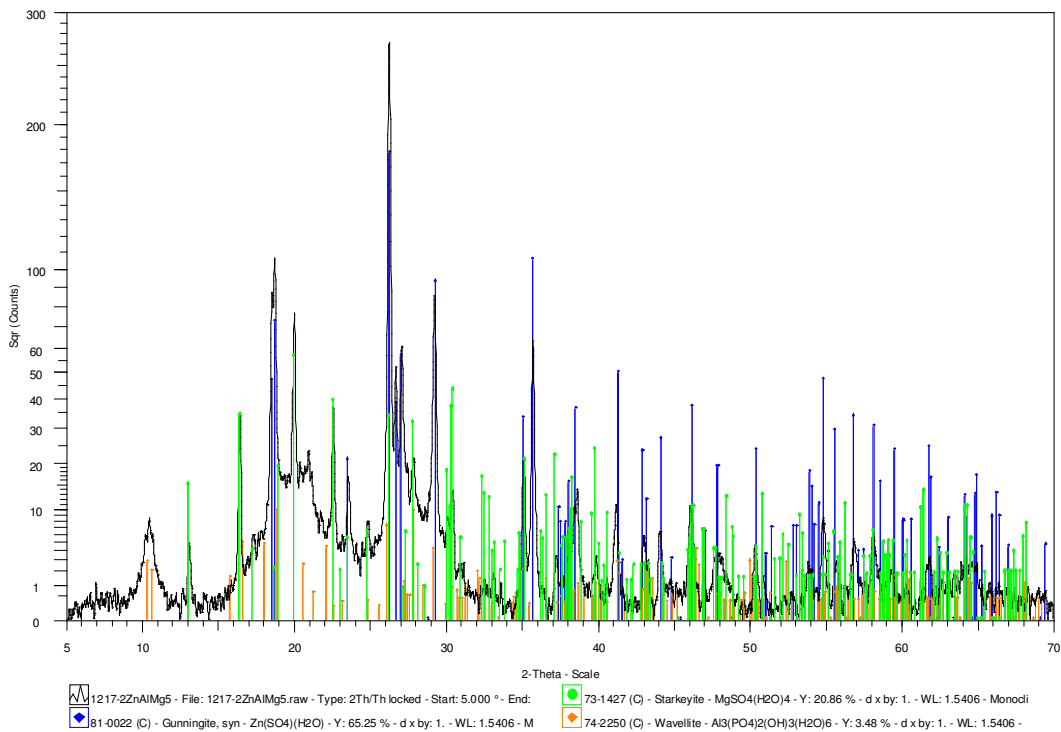


Abb. 54: Diffraktometrie – ZnAlMg 5

Lebenslauf

persönliche Daten

Marita Büteführ
geboren am 18. Februar 1967 in Duisburg

Ausbildung

- 1973 - 1977 Grundschule in Hagen
- 1977 - 1986 Gymnasium in Hagen mit Abitur
- 1987 - 1993 Studium an der Ruhr-Universität Bochum
- Fachrichtung Bauingenieurwesen
 - Abschluss: Diplom (TH)
- 1994 - 1996 Vorbereitungsdienst für die Laufbahn des höheren bautechnischen Verwaltungsdienstes des Landes NW
- Abschluss: 2. Staatsprüfung
- 1998 - 2000 Zusatzstudium an der Märkischen Fachhochschule Iserlohn
- Fachrichtung: Korrosionsschutztechnik
 - Abschluss: Diplom (FH)

beruflicher Werdegang

- 1993 - 1994 Wissenschaftliche Mitarbeiterin
am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und
Umwelttechnik der Ruhr-Universität Bochum
- 1997 - 2002 Projektmitarbeiterin an der Märkischen
Fachhochschule in Iserlohn am Lehrstuhl für
Korrosionsschutztechnik
- seit 2002 Mitarbeiterin an der Materialprüfungsanstalt
Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut,
im Referat Korrosion und Korrosionsprüfung