

Martin Babutzka

**Neue Erkenntnisse zur
Deckschichtbildung von Zink an
der Atmosphäre**

Neue Erkenntnisse zur Deckschichtbildung von Zink an der Atmosphäre

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch -Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

M. Sc. Martin Babutzka

aus Blankenburg (Harz)

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Brita Daniela Zander
apl. Prof. Dr.-Ing. Wolfram Fürbeth

Tag der mündlichen Prüfung: 24.08.2020

Berichte aus der Werkstofftechnik

Martin Babutzka

**Neue Erkenntnisse zur Deckschichtbildung
von Zink an der Atmosphäre**

Shaker Verlag
Düren 2020

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2020)

Copyright Shaker Verlag 2020

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7626-4

ISSN 0945-1056

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Kurzfassung

Die Korrosionsbeständigkeit und die Dauerhaftigkeit von Zink und Zinküberzügen an der Atmosphäre sind direkt mit der Bildungs- und Auflösungskinetik von schützenden Deckschichten aus festhaftenden Korrosionsprodukten verknüpft. Bei einem optimalen Zusammenwirken und einer günstigen Abfolge von atmosphärischen Einflussfaktoren bilden sich gut schützende, bei Feuchtigkeit Zutritt nahezu unlösliche Deckschichten aus. Art und Eigenschaften der gebildeten Deckschichten hängen dabei insbesondere von den Luftinhaltsstoffen der Einsatzumgebung, wie Chloriden und Schwefeldioxid, sowie von spezifischen Temperatur-Feuchte-Zyklen ab. Dabei besteht das Problem, dass sich die klimatischen Bedingungen und infolge auch die Deckschichtbildungsreaktionen bei Zink an der Atmosphäre im Laufe der letzten Jahrzehnte stark geändert haben.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die systematische Untersuchung und Beschreibung von Korrosions- und Deckschichtbildungsvorgängen bei Reinzink unter den aktuell in der Bundesrepublik Deutschland vorherrschenden klimatischen Bedingungen. Die Untersuchungen zielen in ihrer Gesamtheit auf das Hinterfragen aktueller und die Etablierung neuer Betrachtungsweisen zur Deckschichtbildung bei Reinzink unter atmosphärischen Korrosionsbedingungen ab und sollen damit einen wesentlichen Beitrag für das Verständnis des Korrosionsschutzes durch Zink und Zinküberzüge liefern. Dabei wurde der Fokus insbesondere auf das Anfangsstadium der Deckschichtbildung gelegt. Eine systematische Untersuchung dieses Zeitraums, der von sehr reaktiven Deckschichten geprägt ist, wurde erst durch den gezielten Einsatz gelartiger Elektrolyte ermöglicht. Die kurzen Zeiträume zu Beginn einer Bewitterung sind nun messtechnisch greifbar und deren Einfluss auf die Deckschichtbildung und die Kinetik der Deckschichtbildung kann beschrieben werden. Durch Kombination des neuen messtechnischen Ansatzes mit gravimetrischen, analytischen und mikroskopischen Verfahren konnten im Rahmen der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit neue Erkenntnisse sowohl auf methodischer als auch auf wissenschaftlicher Ebene gewonnen werden.

Auf methodischer Ebene konnte die Bestimmung von sogenannten Deckschichtwiderständen etabliert werden. Durch die Untersuchung einer Vielzahl von verschiedenen Deckschichtzuständen konnte gezeigt werden, dass sich Deckschichtwiderstände sehr gut eignen, um die Deckschichtbildung und die Aktivität einer Deckschicht bei Reinzink zu beschreiben. Die Deckschichtwiderstände können dabei unter minimalinvasiven Bedingungen bestimmt werden. Durch Korrelation von Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) mit analytischen Untersuchungen zur Zusammensetzung der Deckschichten konnten charakteristische Verläufe der Phasenverschiebung erkannt und zugeordnet werden, um Korrosionsprodukte zu unterscheiden. Durch die Rückführung der EIS-Messungen auf die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen ist es somit möglich, innerhalb bestimmter Grenzen anhand des Phasenverlaufs im Bodeplot Rückschlüsse zu Art und Zusammensetzung atmosphärisch gebildeter Deckschichten zu ziehen.

Durch Bewitterungsstudien an ländlichen, städtischen und maritimen Standorten konnte nachgewiesen werden, dass unter den aktuell vorherrschenden Bedingungen der Einfluss der Bewitterungsbedingungen in Form von freier Beregnung oder geschützter Bewitterung unter Überdachung den signifikantesten Einfluss auf die Deckschichtbildung und die Art der gebildeten Deckschicht hat. Insbesondere im ersten Jahr einer Bewitterung und somit im Anfangsstadium können atmosphärische Einflussfaktoren bei freier und überdachter Bewitterung sehr unterschiedlich wirken. Die Ergebnisse der Bewitterungsstudien haben belegt, dass sich bei freier Bewitterung standortunabhängig carbonatdominierte Deckschichten bilden, die keine signifikanten Mengen an Chlorid und Sulfat beinhalten. Diese besitzen eine sehr hohe Stabilität und Schutzwirkung und setzen die Korrosionsgeschwindigkeit deutlich herab. Bei überdachter Bewitterung bestehen die Deckschichten fast ausschließlich aus chlorid- und sulfathaltigen Verbindungen sowie aus Mischphasen beider Verbindungen, die je nach Art der Zusammensetzung eine niedrige oder erhöhte Schutzwirkung besitzen. Das Schutzniveau carbonathaltiger Deckschichten wird aber nicht erreicht.

Außerhalb der Hauptfragestellungen dieser Arbeit wurden örtliche Korrosionserscheinungen in die Betrachtungen einbezogen. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass örtliche Korrosionser-

scheinungen bei atmosphärischer Bewitterung von Zink nicht ausschließlich an das Vorhandensein von Chlorid gebunden sind, aber durch ein erhöhtes Chloridangebot in maritimer Atmosphäre zusätzlich begünstigt werden können. Niederschlagsereignisse begünstigen bei freier Bewitterung das Wachstum von örtlichen Defekten zusätzlich.

Die Untersuchungen und Ausführungen in dieser Arbeit belegen in ihrer Gesamtheit, dass verfügbare Modellvorstellungen zur Beschreibung der Deckschichtbildung und Korrosion von Zink unter aktuellen atmosphärischen Bedingungen nicht mehr gültig sind und neu bewertet werden müssen. So können beispielsweise bisher verfügbare Prognosemodelle den Korrosionsfortschritt nicht mehr ausreichend beschreiben, da veränderte Mechanismen vorliegen.

Abstract

The corrosion resistance and durability of zinc and zinc coatings in the atmosphere are directly linked to the formation and dissolution kinetics of protective layers of tightly adherent corrosion products. With an optimum interaction and a beneficial sequence of atmospheric influencing factors, well-protective layers are formed which are almost insoluble under humid conditions. The type and properties of the corrosion product layers formed depend in particular on air constituents of the operational environment, such as chlorides and sulphur dioxide, as well as on specific temperature/humidity cycles. The problem arises that climatic conditions and, as a result, the corrosion product formation on zinc in the atmosphere have changed considerably over the past decades.

The aim of the present study is the systematic investigation and description of corrosion and corrosion product formation processes of pure zinc under the climatic conditions currently prevailing in the Federal Republic of Germany. The investigations in their entirety aim at questioning current and establishing new ways of looking at the formation of corrosion products of pure zinc under atmospheric corrosion conditions. Thus, they should make a significant contribution in understanding corrosion protection by zinc and zinc coatings. In particular, the focus is placed on the initial stage of the corrosion product formation. A systematic investigation of this time range, which is characterized by very reactive corrosion products, is only made possible by using gel-type electrolytes. The short periods of time at the beginning of weathering is now measurable and their influence on the formation of corrosion products and the kinetics of layer formation describable. By combining the new electrochemical approach with gravimetric, microscopic and analytical methods, new insights could be gained both on a methodic and scientific level.

On a methodological level, the determination of so-called corrosion layer resistances could be established. By investigating a variety of different surface layers, it was possible to show that corrosion layer resistances are suited to describe the formation of different corrosion products and their activity on pure zinc surfaces. The corrosion layer resistances can be determined under minimally invasive conditions. By correlating electrochemical impedance spectroscopy (EIS) with analytic investigations of the composition of the corrosion products, it was possible to identify and assign characteristic curves of the phase shift to differentiate corrosion products. By correlating the EIS measurements with the results of the analytical investigations, it is thus possible to draw conclusions about the type and composition of atmospherically formed surface layers within certain limits based on the phase progression in the bode plot.

Exposure studies in rural, urban and maritime locations have shown that under the current environmental conditions, the influence of weathering conditions in the form of free or sheltered exposure has the most significant influence on the formation and the type of corrosion products. Particularly in the first year of exposure, and thus in the initial stage, atmospheric factors can result in very different effects on free and sheltered exposure. The results of the exposure studies have shown that carbonate-dominated top layers, which do not contain significant amounts of chloride and sulphate, are formed independently of their location during free exposure. These layers exhibit a very high stability and protective effect and thus significantly reduce the corrosion rate. Under sheltered exposure, the top layers consist almost exclusively of chloride and sulphate-containing compounds as well as mixed phases of both, which have a low or increased protective effect compared to their composition. However, the protective level of carbonate-containing top layers is not achieved.

Beyond the focus of this thesis, local corrosion phenomena were included in the considerations. The results clearly show that local corrosion phenomena during atmospheric exposure of zinc are not exclusively linked to the availability of chlorides but can be enhanced by an increased chloride supply in the maritime atmosphere. Precipitation additionally favours the growth of local defects during exposure.

The investigations and explanations in this work prove in their entirety that available models for describing the formation of corrosion product formation and corrosion of zinc under

current atmospheric conditions are no longer valid and must be reassessed. For example, currently available prognosis models can no longer adequately describe corrosion progress because of changed mechanisms.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Korrosionsverhalten und Deckschichtbildung bei Zink	3
2.1	Thermodynamische und kinetische Betrachtungen an Zink	3
2.2	Korrosionsverhalten und Deckschichtbildungskinetik unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen	6
2.2.1	Zusammensetzung atmosphärisch gebildeter Deckschichten	6
2.2.2	Bildungsbedingungen für Deckschichten in Abhängigkeit der Atmosphäre	10
2.2.3	Abschätzung des Korrosionsfortschritts an der Atmosphäre	14
2.3	Einfluss von atmosphärischen Parametern auf die Korrosion von Zink	16
2.3.1	Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Befeuchtungsdauer und Niederschlag	16
2.3.2	Schwefeldioxid	17
2.3.3	Salzaerosole	19
2.3.4	Ozon, Stickoxide, Ammoniak, Carbonatverbindungen und UV-Licht	20
2.3.5	Überdachung und Schutz vor Niederschlägen	21
2.4	Bestimmung und Abschätzung der Korrosivität von Standorten	22
2.5	Korrosionsgeschwindigkeiten von Zink in Abhängigkeit des Standortes und der Expositionszeit	24
2.6	Zink-Runoff als Erklärungsansatz für die Degradation von Zink und Zinküberzügen	26
2.7	Örtliche Korrosionserscheinungen an Zink	28
3	Entwicklungstendenzen bei der Prüfung von Zinkdeckschichten	31
3.1	Bewertung und Beschreibung des Korrosionsverhaltens von Zink in beschleunigten Korrosionsprüfungen und in künstlichen Klimaten	31
3.2	Anwendbarkeit analytischer Methoden	34
3.3	Aktuelle Entwicklungen bei elektrochemischen Untersuchungsverfahren	35
3.4	Anwendung von Prüfmethode zur Untersuchung der Deckschichtbildung und Deckschichtdegradation an Zink	38
4	Präzisierung der Aufgabenstellung	41
5	Experimentelles	45
5.1	Untersuchte Werkstoffe und Probenpräparation	45
5.2	Bewitterung und korrosive Beanspruchung der Proben zur gezielten Deckschichtbildung	45
5.2.1	Deckschichtbildung unter definierten Bedingungen im Labor	45
5.2.2	Bewitterung auf Standardprüfständen in verschiedenen Makro- und Mikroklimaten	46
5.2.3	Bestimmung relevanter Einflussfaktoren des Klimas für die Untersuchungen auf den Standardprüfständen	49
5.3	Gravimetrie und Bestimmung von Korrosionsgeschwindigkeiten mittels Standardproben	50

5.4	Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen	51
5.4.1	Elektrolytvarianten für die elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen	51
5.4.2	Messaufbau und verwendete Messtechnik	51
5.4.3	Elektrochemische Methoden zur Bestimmung korrosionsrelevanter Kennwerte	52
5.5	Analytische Methoden zur Bestimmung der Deckschichtzusammensetzung	53
5.6	Metallografische und mikroskopische Untersuchungen	55
6	Ergebnisse	57
6.1	Charakterisierung des verwendeten Werkstoffs im Ausgangszustand	57
6.1.1	Gefüge- und Topografieuntersuchungen	57
6.1.2	Elektrochemische Untersuchungen mittels gelartiger Elektrolyte	58
6.1.3	Analytische Untersuchungen	61
6.2	Untersuchung der Deckschichtbildungskinetik in Abhängigkeit der Ausgangszustände	62
6.2.1	Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen mittels gelartiger Elektrolyte	62
6.2.2	Analytische Untersuchungen	66
6.2.3	Auswertung von Klimadaten für den Untersuchungszeitraum	68
6.3	Untersuchung des Einflusses von konstanter Luftfeuchtigkeit auf die Deckschichtbildungskinetik	68
6.3.1	Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen mittels gelartiger Elektrolyte	68
6.3.2	Analytische Untersuchungen	71
6.3.3	Bestimmung der Befeuchtungsdauer	72
6.4	Deckschichtbildung nach einem Zeitraum von 70 Tagen bei freier Bewitterung und konstanter Luftfeuchtigkeit	72
6.4.1	Metallografische Untersuchungen und Betrachtung der Oberflächentopografie	72
6.4.2	Elektrochemische Untersuchungen mittels gelartiger Elektrolyte	74
6.4.3	Analytische Untersuchungen	77
6.4.4	Auswertung von Klimadaten	79
6.5	Untersuchung der Deckschichtbildungskinetik bei freier Bewitterung innerhalb der ersten 100 Tage	80
6.5.1	Metallografische Untersuchungen und Bestimmung von Lochtiefen	80
6.5.2	Elektrochemische Untersuchungen mittels gelartiger Elektrolyte	83
6.5.3	Auswertung von Klimadaten im Bewitterungszeitraum	86
6.6	Untersuchung der Deckschichtbildung in Abhängigkeit des Startzeitpunktes der Bewitterung innerhalb eines Jahres	86
6.6.1	Untersuchungen innerhalb der ersten 50 Tage ab Beginn der Bewitterung	86
6.6.1.1	Elektrochemische Untersuchungen mittels gelartiger Elektrolyte	86
6.6.1.2	Auswertung von Klimadaten im Bewitterungszeitraum	92
6.6.2	Untersuchungen nach einem Jahr ab Beginn der Bewitterung	95
6.6.2.1	Elektrochemische Untersuchungen mittels gelartiger Elektrolyte	95
6.6.2.2	Analytische Untersuchungen	98

6.7	Langzeitbewitterungsstudie unter verschiedenen klimatischen Bedingungen	99
6.7.1	Ermittlung atmosphärischer Einflussfaktoren	99
6.7.2	Bestimmung von Korrosionsgeschwindigkeiten und Korrosivitätskategorien	100
6.7.3	Elektrochemische Untersuchungen mittels gelartiger Elektrolyte	104
6.7.3.1	Messung des Korrosionspotentials	104
6.7.3.2	Bestimmung von Kennwerten anhand von Stromdichte-Potentialverläufen	107
6.7.3.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	111
6.7.4	Analytische Untersuchungen	116
6.7.5	Bestimmung von Lochtiefen	118
7	Anwendbarkeit und Grenzen der verwendeten Methoden	121
7.1	Elektrochemische Untersuchungen mittels gelartiger Elektrolyte	121
7.2	Bedeutung von Polarisations- und Deckschichtwiderständen	123
7.3	Bedeutung der Phasenverschiebung im Bodeplot der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie	126
7.4	Analytische Methoden	127
7.5	Ermittlung von Korrosionsgeschwindigkeiten und Korrosivitätskategorien	128
7.6	Metallografische Methoden und Bestimmung von Lochtiefen und Deckschichtdicken	129
7.7	Kombination verschiedener Methoden zur Steigerung des Informationsgehaltes	129
8	Diskussion	131
8.1	Beschreibung der Kinetik der Deckschichtbildung bei Zink unter atmosphärischen Bedingungen	131
8.1.1	Einfluss des Ausgangszustandes auf die Deckschichtbildung	131
8.1.2	Einfluss einer kontanten Luftfeuchtigkeit auf die Deckschichtbildung bei Zink	132
8.1.3	Beitrag der Befeuchtungsdauer und klimatischer Einflussfaktoren zur Deckschichtbildung	135
8.1.4	Bedeutung von Niederschlagsereignissen bei der Deckschichtbildung	137
8.1.5	Kinetik der Deckschichtbildung am Beispiel freier Bewitterung an Stadtatmosphäre	139
8.1.6	Beschreibung der Deckschichtzusammensetzung und der Schutzwirkung der Deckschicht in Abhängigkeit der Bewitterungsbedingungen	142
8.2	Bedeutung örtlicher Korrosionserscheinungen bei der atmosphärischen Korrosion von Reinzink	145
8.3	Bewertung bekannter Deckschichtbildungsmodelle	148
8.3.1	Betrachtungen zur Anpassung von Deckschichtbildungs- und Degradationsmodellen	148
8.3.2	Aussagekraft der Prognosemodelle zum Korrosionsfortschritt	149
9	Zusammenfassung und Ausblick	153
10	Literaturverzeichnis	157

11	Anhang	167
11.1	Angaben zu Messabweichungen der elektrochemischen Untersuchungen	167
11.2	Verläufe relevanter Klimadaten	170
11.3	Auswertung der EIS-Untersuchungen mittels Ersatzschaltbildern	172
12	Veröffentlichungen und Präsentationen zum Thema	175