



Berichte aus dem
Institut für Eisenhüttenkunde



Alexander Mertke

**Einfluss von Transportprozessen und
Grenzflächenreaktionen in porösen
Zink- und Zink-Aluminium-
Spritzüberzügen auf die Kinetik der
Korrosion in wässrigen Medien**

**Einfluss von Transportprozessen und Grenzflächenreaktionen
in porösen Zink- und Zink-Aluminium-Spritzüberzügen
auf die Kinetik der Korrosion in wässrigen Medien**

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

zur Erlangung des akademischen Grades des

Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Herrn M.Sc. (FH) Alexander Mertke

aus Alexejewka, Kasachstan

Berichter: Herr Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck

Herr Prof. Dr.-Ing. Ralf Feser

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Mai 2020



**Berichte aus dem
Institut für Eisenhüttenkunde**

Alexander Mertke

**Einfluss von Transportprozessen und
Grenzflächenreaktionen in porösen Zink- und
Zink-Aluminium-Spritzüberzügen auf die Kinetik der
Korrosion in wässrigen Medien**

Herausgeber:

Prof. Dr.-Ing. W. Bleck
Prof. Dr.-Ing. U. Krupp
Prof. Dr.-Ing. S. Münstermann
Prof. Dr.-Ing. D. Senk

Band 1/2021

Shaker Verlag

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 2021

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7792-6

ISSN 0943-4631

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

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Labor für Korrosionsschutztechnik an der Fachhochschule Südwestfalen in Iserlohn durchgeführt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ralf Feser, der durch seine hervorragende Betreuung, stete Diskussionsbereitschaft sowie der Gewährung ausgezeichnete Arbeitsbedingungen entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bleck bedanke ich mich für die Unterstützung in Form wertvoller Anregungen und Hilfestellungen.

Ein großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Christian Thomas, Herrn Prof. Dr. Jörg Meyer und Herrn Tekie Ogbazghi von der Hochschule Hamm-Lippstadt für die Durchführung computertomographischer Untersuchungen.

Allen Mitarbeitern des Labors für Korrosionsschutztechnik der Fachhochschule Südwestfalen in Iserlohn und des Instituts für Instandhaltung und Korrosionsschutztechnik danke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und ihre vielseitige Unterstützung.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei meiner Familie und insbesondere bei meiner Freundin. Durch ihre uneingeschränkte Unterstützung und ihren Rückhalt haben sie maßgeblichen Anteil an dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Formelzeichen und Abkürzungen	III
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	3
2.1 Korrosionsverhalten von Zink- und Zink-Aluminium-Überzügen	3
2.1.1 Zink-Überzug	3
2.1.2 Zink-Aluminium-Überzüge	6
2.2 Thermisches Spritzen	9
2.2.1 Lichtbogenspritzverfahren	10
2.2.2 Charakteristika thermisch gespritzter Überzüge	10
2.2.3 Korrosionsverhalten von Zink- und Zink-Aluminium-Spritzüberzügen	12
2.2.4 Modelle zu legierungsabhängigen Korrosionsmechanismen	15
2.3 Transportprozesse in porösen Systemen	17
2.3.1 Fluidodynamik	17
2.3.2 Diffusion	19
3 Experimentelles	20
3.1 Probenmaterial	20
3.2 Methoden zur Charakterisierung der Spritzschichten	21
3.3 Untersuchung des Korrosionsverhaltens	28
3.3.1 Elektrochemische Methoden zur Charakterisierung der Korrosion	28
3.3.2 Analytische Methoden zur Charakterisierung der Korrosion	42
4 Ergebnisse	44
4.1 Untersuchung der Spritzschichtcharakteristika	44
4.1.1 Spritzschichtaufbau	44
4.1.2 Spritzschichtoberfläche	52
4.1.3 Oberflächenenergie (OWRK-Methode)	54
4.1.4 Durchlässigkeit	56

4.2 Impedanzspektroskopische Untersuchungen	58
4.2.1 Einfluss der Modellporen auf die Impedanzspektren	59
4.2.2 Messungen an Referenzproben	62
4.2.3 Messungen an Spritzüberzügen	64
4.2.4 Auswertung der impedanzspektroskopischen Untersuchungen	68
4.3 Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des freien Korrosionspotentials ...	78
4.4 Untersuchungen zur Kinetik der Korrosion von Spritzschichten	80
4.5 Charakterisierung des Korrosionsangriffs	82
4.5.1 Infrarotspektroskopische Untersuchung	82
4.5.2 Metallographische Untersuchung korrodierter Spritzschichten	84
4.5.3 Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit mittels Lösungsanalytik	94
4.5.4 Messung der Belastungsdauer bis zur Rotrostbildung	96
5 Diskussion	98
5.1 Transportprozesse durch Spritzschichten	98
5.1.1 Transportprozesse ohne Korrosionseinfluss	98
5.1.2 Transportprozesse mit Korrosionseinfluss	103
5.2 Korrosionskinetik von Spritzüberzügen	106
5.2.1 Korrosion von isolierten Spritzschichten	106
5.2.2 Korrosion von Spritzüberzügen auf Stahlblechen	113
5.3 Modell zur Lebensdauerabschätzung von Zn- und ZnAl15-Spritzschichten auf Stahlkonstruktionen	116
5.3.1 Herleitung des Modells	116
5.3.2 Anwendung des Modells auf unterschiedliche Zn-Spritzschichten	120
6 Zusammenfassung	122
7 Literaturverzeichnis	126

Verzeichnis der häufig verwendeten Formelzeichen:

<u>Zeichen</u>	<u>Einheit</u>	<u>Beschreibung</u>
A	$[m^2]$	Fläche
A_{BET}	$[m^2]$	Fläche, die mittels BET-Methode ermittelt wurde
A_{EA}	$[m^2]$	elektrochemisch aktive Fläche
$A_{Geo.}$	$[m^2]$	geometrische Fläche
A_{Pore}	$[m^2]$	Porenoberfläche
A_{Rau}	$[m^2]$	raue Fläche
$A_{Tats.}$	$[m^2]$	tatsächliche Fläche
$A_{\%}$	$[m^2]$	prozentuale Oberflächenvergrößerung
$A_{BET/Geo.}$		Verhältnis der mittels BET-Methode bestimmten Fläche zur geometrischen Fläche
$A_{EA/Geo.}$		Verhältnis der elektrochemisch aktiven Fläche zur geometrischen Fläche
α		Durchtrittsfaktor
a		freier Parameter
β		Konstriktivität ($\beta = (r_{min}/r_{max})^2$; $0 \leq \beta \leq 1$)
b		freier Parameter
C	$[F]$	Kapazität
C_{Ges}	$[F]$	Gesamtkapazität eines Systems
C_{dl}	$[F \cdot cm^{-2}]$	Doppelschichtkapazität
C_{ds}	$[F \cdot cm^{-2}]$	Kapazität einer Deckschicht
$C_{O,R}$	$[mol \cdot m^{-3}]$	Stoffmengenkonzentration oxidierender bzw. reduzierender Spezies
c_s	$[mol \cdot m^{-3}]$	Stoffmengenkonzentration einer Spezies
C_v	$[F \cdot cm^{-2}]$	Verlustkapazität
D	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	Diffusionskoeffizient
$D_{e,s}$	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	effektiver Diffusionskoeffizient einer Spezies

$D_{o,R}$	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	Diffusionskoeffizient oxidierender, reduzierender Spezies
D_s	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	Diffusionskoeffizient einer Spezies
$D_{Zn,ZnAl15}$	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	Diffusionskoeffizient von Spezies durch korrodierten Zn- bzw. ZnAl15-Spritzüberzug
d	$[m]$	Schichtdicke
d_{dl}	$[m]$	Dicke einer Doppelschicht
d_{ds}	$[m]$	Dicke einer Deckschicht
d_N	$[m]$	Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht
e		eulersche Zahl
ε	$[\%]$	Gesamte Porosität ($\varepsilon = V_{\text{Pore}} / V_{\text{Körper}}$; $0 \leq \varepsilon \leq 1$)
ε_0	$[\frac{A \cdot s}{V \cdot m}]$	absolute Dielektrizitätskonstante
ε_r		relative Dielektrizitätskonstante
η	$[Pa \cdot s]$	Dynamische Viskosität
F	$[\frac{A \cdot s}{mol}]$	Faraday-Konstante
φ	$[^\circ]$	Phasenwinkel, -differenz
φ_U, φ_I	$[^\circ]$	Phasenwinkel der Spannung bzw. des Stroms
γ	$[S \cdot m^{-1}]$	Leitfähigkeit
h_l	$[cm]$	Flüssigkeitshöhe
I	$[A]$	Strom
I_s	$[A]$	Summenstrom
$\tilde{I}_{(\omega)}$	$[A]$	sinusförmiger Wechselstrom
\tilde{I}_0	$[A]$	Amplitude des Wechselstroms
j		imaginäre Einheit, komplexe Zahl
j_0	$[A \cdot cm^{-2}]$	Austauschstromdichte
j_{Korr}	$[A \cdot cm^{-2}]$	Korrosionsstromdichte
j_{Korr_Zn}	$[A \cdot cm^{-2}]$	Korrosionsstromdichte der Zinkreferenzprobe
$j_{Korr_SpS-Zn,ZnAl15}$	$[A \cdot cm^{-2}]$	Korrosionsstromdichte des Zn-, ZnAl15-Spritzüberzugs

J_S	$[\frac{mol}{m^2 \cdot s}]$	Teilchenfluss einer Spezies
K_N	$[s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante der Nernst-Impedanz
κ	$[m^2]$	Permeabilität
l_D	$[m]$	Diffusionslänge diffundierender Spezies
$l_{geod.}$	$[m]$	geodätische Porenlänge
l_{HLK}	$[m]$	Abstand der Haber-Luggin-Kapillare zur Elektrode
l_{Pore}	$[m]$	Porenlänge
M	$[kg \cdot mol^{-1}]$	molare Masse
ω	$[s^{-1}]$	Kreisfrequenz
p	$[Pa]$	Druck
p_i	$[Pa]$	hydrostatischer Druck einer Flüssigkeit
p_g	$[Pa]$	Gasdruck
$\Delta p / \Delta d$	$[Pa \cdot m^{-1}]$	Druckgradient entlang betrachteter Schichtdicke
R	$[\frac{kg \cdot m^2}{s^2 \cdot mol \cdot K}]$	Allgemeine Gaskonstante
R_Ω	$[\Omega]$	Ohmscher Widerstand
R_{ct}	$[\Omega \cdot cm^2]$	Durchtrittswiderstand
R_{ds}	$[\Omega \cdot cm^2]$	Widerstand einer Deckschicht
R_{El}	$[\Omega \cdot cm^2]$	Elektrolytwiderstand
R_j	$[\Omega]$	unterschiedliche Widerstände eines Systems
R_p	$[\Omega \cdot cm^2]$	Polarisationswiderstand
$R_{p,A}, R_{p,K}$	$[\Omega \cdot cm^2]$	Polarisationswiderstand einer Anode bzw. Kathode
r	$[m]$	Porenradius
r_h	$[m]$	Hydraulischer Porenradius ($r_h = \varepsilon / S_v$)
r_{min}, r_{max}	$[m]$	kleinster, größter Porenradius einer Pore Flüssigkeit
s		Formfaktor
S_a	$[\mu m]$	arithmetische Flächenrauheit
S_{dr}		Profil-Flächen-Verhältnis

S_V	$[m^2 \cdot m^{-3}]$	spezifische Porenfläche (Porenoberfläche bezogen auf betrachtetes Körpervolumen)
σ	$[mN \cdot m^{-1}]$	Oberflächenspannung bzw. Oberflächenenergie
$\sigma^{d,p}$	$[mN \cdot m^{-1}]$	disperser, polarer Anteil der Oberflächenspannung
$\sigma_{L,S}$	$[mN \cdot m^{-1}]$	Oberflächenspannung von Flüssigkeit, Festkörper
σ_{SL}	$[mN \cdot m^{-1}]$	Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und
t	$[s]$	Zeit, Dauer
T	$[K, ^\circ C]$	Temperatur
τ	$[^\circ]$	Tortuosität ($\tau = l_{pore} / d \geq 1$)
$\tau_{geod.}$		geodätische Tortuosität ($\tau = l_{geod.} / d \geq 1$)
$\tau_{(\omega)}$	$[s]$	Zeitkonstante $\tau_{\omega} = RC = \omega^{-1}$
θ	$[^\circ]$	Benetzungswinkel
U	$[V]$	Spannung, Potential
U_0	$[V]$	Standardpotential
U_A, U_K	$[V]$	Korrosionspotential einer Anode bzw. Kathode
$U_{R,A}, U_{R,K}$	$[V]$	Ruhepotential einer Anode bzw. Kathode
U_{Korr}	$[V]$	Freies Korrosionspotential, Ruhepotential
$\tilde{U}_{(\omega)}$	$[V]$	sinusförmige Wechselspannung
\tilde{U}_0	$[V]$	Amplitude der Wechselspannung
v		Verlustfaktor
\dot{V}	$[m^3 \cdot s^{-1}]$	Volumenstrom
$V_{Körper}$	$[m^3]$	Gesamtvolumen des geometrischen Körpers
V_{Pore}	$[m^3]$	Gesamtvolumen der Poren
W	$[\Omega \cdot s^{-1/2}]$	Warburg-Parameter
x	$[m]$	Dicke
z		Anzahl an einer Reaktion beteiligter Elektronen
$Z(\omega)$	$[\Omega \cdot cm^2]$	Impedanz, Wechselstromwiderstand
$ Z $	$[\Omega \cdot cm^2]$	Impedanzbetrag
Z_{real}, Z_{im}	$[\Omega \cdot cm^2]$	imaginärer bzw. realer Impedanzanteil

Exponenten:

a	Exponent der Porosität
b	Exponent der Konstriktivität
c	Exponent der Tortuosität

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

2D		zweidimensional
3D		dreidimensional
AAS		Atomabsorptionsspektrometer
BET-Methode		Analyseverfahren zur Oberflächenbestimmung mittels Gasadsorption nach Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller
CT		Computertomographie
EDX		energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS		Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FTIR		Fourier-Transform-Infrarot
IR		Infrarot
IZA		International Zinc Association
LDH		Layered Double Hydroxide
LM		Lichtmikroskopie
l_{Bohr}	[m]	Bohrtiefe
M.%	[%]	Massenprozent
n_{Bohr}		Anzahl der Bohrlöcher
PE		Polyethylen
REM		Rasterelektronenmikroskopie
VE		vollentsalzt
V_{MV}	$\frac{mg}{cm^2 \cdot a}$	Massenverlustrate
\emptyset		Durchmesser
\emptyset_{Bohr}		Bohrdurchmesser
σ		empirische Standardabweichung