

Normentwurf für ein Prüfverfahren zur Bestimmung von Deck- schichtwiderständen an Zinküberzügen mittels gelartiger Elektrolyte

Bericht Nr. 173
Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V.
2022

Forschungsbericht zum Verbundforschungsvorhaben

**„Normentwurf für ein Prüfverfahren zur Bestimmung von
Deckschichtwiderständen an Zinküberzügen mittels
gelartiger Elektrolyte“**

im WIPANO- Förderschwerpunkt „Normung und Standardisierung“

Akronym: GELELEK

Berichtszeitraum: 01.10.2018 bis 30.09.2021

Fördermittelgeber: Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK)
11019 Berlin

Projektträger: Projektträger Jülich (PTJ)
Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ), Gründungs-, Transfer- und
Innovationsförderung
10923 Berlin

Verbundpartner	Projektbeteiligte	Förderkennzeichen
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Unter den Eichen 87 12205 Berlin <i>[Verbundkoordinator]</i>	Dr.-Ing. Martin Babutzka Dr.-Ing. Andreas Burkert Dr.-Ing. Svenja Valet Dipl.-Ing. Stefan Kotula	03TNH014A
ITW Befestigungssysteme GmbH Carl-Zeiss-Straße 19 D-30966 Hemmingen	Dipl.-Ing. (FH) Klaas Gümmer	03TNH014B
iLF Magdeburg GmbH Fichtestraße 29 39112 Magdeburg	Dr.-Ing. Susanne Bender	03TNH014C
Institut Feuerverzinken GmbH Mörsenbroicher Weg 200 40470 Düsseldorf	Dipl.-Ing. Mark Huckshold Dipl.-Ing. (FH) Patrick Düren-Rost Dipl.-Ing. (FH) Dietmar Hildebrandt Dipl.-Ing. (FH) Gunnar Pöppe	03TNH014D
ITW Fastener Products GmbH Powertrain Fastening Liegnitzer Straße 1 58642 Iserlohn <i>[assoziiertes Partner]</i>	Dipl.-Ing. Florian Oelschig Dipl.-Ing. Bernd Göge Dipl.-Ing. Andreas Franziskus	-

Kurzzusammenfassung

Das Grundproblem der heute verfügbaren und normativ geregelten Prüfverfahren für Zinküberzüge besteht neben den realitätsfernen Prüfbedingungen vor allem in der subjektiv geprägten Auswertung der Prüfergebnisse. Die systematische Betrachtung der Entwicklungen der letzten Jahre zeigt, dass die üblichen Verfahren den aktuellen Anforderungen damit schon vom Ansatz her nicht gerecht werden können und auch die bisher betriebene, fortlaufende Variation und Anpassung von Prüfbedingungen keinen grundlegend neuen Lösungsansatz bieten können. Ein solcher ergibt sich nur, wenn die Zinküberzüge hinsichtlich der kinetischen Eigenschaften der Deckschichtbildung und -auflösung umfassend beschrieben werden können, was nur durch den Einsatz elektrochemischer Untersuchungsmethoden mittels Gelelektrolyten möglich ist.

Aus diesem Grund wurde im Verbundforschungsvorhaben GELELEK auf der Basis elektrochemischer Methoden unter Verwendung eines Gelelektrolyten ein Normenvorschlag für eine Prüfnorm erarbeitet und zur Normungsreife geführt, welcher den Anforderungen an ein Messsystem für Feldanwendungen entspricht.

Im Verbundforschungsvorhaben GELELEK wurde eine gezielte Kombination von Laboruntersuchungen mit Untersuchungen im Feld und Bauteilen unter realen Einsatzbedingungen angestrebt. Randbedingungen für eine gesicherte Messung von atmosphärisch bewitterten Zinküberzügen unter Einsatz von Gelelektrolyten wurden erarbeitet und im Normenvorschlag festgeschrieben. Darüber hinaus wurde ein mobiles Messgerät für Messungen mit Gelelektrolyten an realen Bauteilen entwickelt. Nach Abschluss des Forschungsvorhabens steht Industrievertretern und Prüfinstituten ein wissenschaftlich gesichertes Messverfahren basierend auf Kennwerten zur Verfügung, um Zinküberzüge und deren momentane Schutzwirkung unter praxisrelevanten Bedingungen einschätzen und normativ geregelt prüfen zu können.

Der vorliegende Forschungsbericht gibt einen Überblick über die Motivation zur Durchführung des Forschungsvorhabens, wichtige Arbeitsschritte, Details zur entwickelten Prüfmethode sowie Einsatzmöglichkeiten für Prüfinstitute und Unternehmen.

Inhaltsverzeichnis

1. Ausgangssituation und Bedarf an neuartigen Prüfmethoden	5
2. Projektdetails zum Forschungsvorhaben GELELEK.....	6
3. Besonderheiten von Gelelektrolyten bei der Untersuchung von Zink.....	8
4. Elektrochemische Messmethodik: Verfahren und Aussagekraft	10
5. Anwendungsbeispiele für den Einsatz von Gelelektrolyten.....	12
5.1. Beschreibung der Deckschichtbildung an der Atmosphäre	12
5.2. Durchführung von Feldmessungen an Realbauteilen.....	13
5.3. Begleitung von beschleunigten Korrosionsprüfungen.....	16
5.4. Messung von Nägeln mit Zinküberzügen für den Holzbau	18
6. Zusammenfassung und Ausblick auf weitere Tätigkeiten	19
7. Literaturverzeichnis	21
8. Relevante Publikationen der Forschungspartner zum Thema.....	22

1. Ausgangssituation und Bedarf an neuartigen Prüfmethoden

Zinkwerkstoffe und Zinküberzüge besitzen eine herausragende Bedeutung für Korrosionsschutzanwendungen unter atmosphärischen Bedingungen, insbesondere im Bauwesen und in der Automobilindustrie. Der Korrosionsschutz und damit die Dauerhaftigkeit von Zink und verzinkten Stählen an der Atmosphäre ist direkt mit der Bildungs- und Auflösungskinetik von schützenden Deckschichten aus festhaftenden Korrosionsprodukten verknüpft. Zink bildet in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen Deckschichten aus, die sich hinsichtlich ihres Korrosions- und Degradationsverhaltens deutlich voneinander unterscheiden können. Erst durch eine Interaktion von atmosphärischen Einflussfaktoren und sich bildenden Korrosionsprodukten können sich nach einiger Zeit gut schützende Deckschichten ausbilden. Diese sind im Idealfall bei Zutritt von Feuchtigkeit nahezu unlöslich, wodurch die weitere Auflösung des Zinks stark gehemmt wird. Für die weitere Korrosion und Degradation sind dann neben den atmosphärischen Einflüssen auch die Morphologie, Zusammensetzung, Homogenität und elektrochemische Stabilität der Schicht von Bedeutung.

Die atmosphärische Korrosion von Zink wird durch die Interaktion verschiedener Einflussfaktoren (Befeuchtungsdauer der Oberfläche, Chloridangebot, Schwefeldioxidangebot, Niederschläge) bestimmt. Je nach Standort können einzelne Einflüsse zeitweise dominanter werden als andere. Umfangreiche Versuchsreihen verschiedener nationaler und internationaler Forschungseinrichtungen konnten bei atmosphärischer Bewitterung belegen, dass Schwefeldioxid und die aus ihm resultierenden Sulfate keinen dominierenden Einfluss mehr auf die Deckschichtbildung und -degradation von Zink, auch nicht mehr in der Bundesrepublik Deutschland, besitzen. In der Folge ändern sich die Mechanismen der Deckschichtbildung von Zink an der Atmosphäre und bisher gültige Deckschichtbildungsmodelle und Regelwerke verlieren ihre Bedeutung. Bei neueren Betrachtungen spielen Niederschlagsereignisse bei der Bildung schützender Deckschichten eine größere Rolle als bisher angenommen. Niederschlagsereignisse scheinen eine notwendige Voraussetzung zu sein, um genügend Zinkkorrosionsprodukte bereitzustellen, aus denen sich bei nachfolgender Abtrocknung stabile und gut schützende Deckschichten aus carbonathaltigen Korrosionsprodukten bilden.

Bisher wird die Bildung von Deckschichten durch das Modell von Odnevall Wallinder und Leygraf [1] beschrieben. Das Modell beschreibt, dass sich erste Schichten aus Oxiden und Hydroxiden bereits nach wenigen Nanosekunden bis Sekunden bilden können. Diese sind nur wenige Nanometer dünn, mit bloßem Auge nicht sichtbar und bieten noch keinen ausreichenden Korrosionsschutz. Sie können sich aber innerhalb weniger Stunden bis Tage und bei einem ausreichenden Feuchtigkeits- und CO_2 -Angebot in carbonathaltige Schichten umwandeln, die einen sehr guten und dauerhaften Korrosionsschutz bieten, da die Korrosionsgeschwindigkeit stark herabgesetzt wird. Verzinkte Bauteile müssen bei freier Bewitterung gut belüftet sein, um einen Zutritt von CO_2 aus der Luft zur Zinkoberfläche zu gewährleisten. Dauerfeuchte Bedingungen müssen deshalb vermieden werden, da sie den CO_2 -Zutritt hemmen. Zinkcarbonatverbindungen bieten einen ausgezeichneten Schutz gegen atmosphärische Einflüsse aufgrund ihrer geringen Löslichkeit. In Atmosphären mit erhöhten Schwefeldioxid- (Industrieluft) und Chloridgehalten (maritimer Bereich) können sich die Schichten anschließend über längere Zeiträume in sulfat- und chloridhaltige Deckschichten umwandeln. Diese weisen wieder höhere Korrosionsgeschwindigkeiten auf, wobei vor allem Schwefeldioxid auf die Korrosion von Zink beschleunigend wirkt. Durch Ablagerung von Chloriden und Sulfaten werden dabei schützende Schichten in wasserlöslichere und weniger schützende Schichten umgewandelt. Vordergründig verlaufen diese Reaktionen über die stetige Auflösung der Schutzschicht aus basischem Zinkcarbonat, die dann immer wieder erneuert werden muss.

Ein Grundproblem bei der Korrosionsprüfung besteht darin, dass heute verfügbare, normativ geregelte Prüf- und Untersuchungsverfahren (vor allem Kammerprüfverfahren und beschleunigte Korrosionsprüfungen) für Zinkbauteile und Zinküberzüge reale Bedingungen nicht abbilden, da zu korrosive Belastungen eingesetzt werden. Durch Verschärfung der Versuchsbedingungen werden so Korrosionsbedingungen bzw. auch Korrosionserscheinungen erzeugt, die keinerlei Relevanz unter praktischen Einsatzbedingungen haben [2]. Darüber hinaus ist die Ableitung korrosionsrelevanter Kennwerte aus künstlichen Klimatests fehlerbehaftet und z. T. kaum möglich. Auch fehlen oftmals die Feucht-Trocken-Zyklen, die die atmosphärische Korrosionsmechanismen kennzeichnen [3, 4]. Einige Normen und Informationsblätter [5-9] weisen bereits auf die Unzuverlässigkeit der zyklischen Tests hin. So steht z.B. in der DIN EN ISO 14713-1, dass durch Anwendung von Salzsprühprüfungen auf Stahl mit Zinküberzug kein realistisches Ergebnis erreicht werden kann, weil diese Sprühprüfungen den Versagensmechanismus auf falsche Weise beschleunigen [7]. In der DIN EN ISO 1461 ist vermerkt, dass Ergebnisse von beschleunigten oder Kurzzeit-Korrosionsprüfungen nicht verwendet werden sollten, um die Langzeit-Korrosionsbeständigkeit von Zinküberzügen vorherzusagen [3]. Bisher dominieren dennoch die Bestimmung von flächenbezogenen Massenverlusten und der Schichtdickenreduzierung sowie visuelle Bewertungsmethoden, die relativ ungenau, aufwendig, häufig zerstörend und damit für eine Bewertung des Korrosionsschutzes und der Dauerhaftigkeit insgesamt unbefriedigend sind. Ist die Beurteilung des Korrosionsschutzes somit bereits bei den etablierten Überzugsvarianten fehlerbehaftet und ungenau, verschärft sich diese Problematik für neuartige und in Hinsicht auf ihr Korrosionsverhalten unbekannte Zinküberzugssysteme zusätzlich.

Bei Auslagerungsversuchen an der Atmosphäre bezieht sich der Großteil der vorhandenen Literaturergebnisse auf die Bewitterung über einen Zeitraum von einem Jahr und mehr. Die ersten Tage und Wochen der Deckschichtbildung werden in der Literatur nur selten betrachtet, da die gebildeten Deckschichten im Anfangsstadium unter Feuchtigkeitseinfluss eine hohe Tendenz zur Auflösung und Umbildung zeigen, wodurch sie mit bisher verfügbaren, konventionellen und elektrochemischen Prüf- und Untersuchungsverfahren messtechnisch kaum erfassbar sind. Allerdings finden besonders in diesem frühen Zeitraum die Reaktionen statt, welche die Grundlage für die gute Dauerhaftigkeit von Zink an der Atmosphäre legen.

Die systematische Betrachtung der Entwicklungen der letzten Jahre zeigt, dass weder die üblichen Prüfverfahren den aktuellen Anforderungen gerecht werden noch die bisher betriebene, fortlaufende Variation und Anpassung der Prüfbedingungen einen grundlegend neuen Lösungsansatz bieten können. Ein solcher ergibt sich nur, wenn zur Bewertung nicht mehr ein Korrosionsabtrag in relativ kurzen Prüfzeiten erreicht werden muss, sondern die Überzüge und deren Deckschichten aus Korrosionsprodukten hinsichtlich der kinetischen Eigenschaften der Deckschichtbildung und -auflösung umfassend beschrieben werden können. Dies ist durch den Einsatz elektrochemischer Untersuchungsmethoden mittels Gelelektrolyten möglich. Die Verwendbarkeit von elektrochemischen Methoden mit Gelelektrolyten für Zink und Zinküberzüge wurde im WIPANO-Verbundforschungsvorhaben GELELEK erforscht. Wichtige Ergebnisse und Erkenntnisse werden im vorliegenden Forschungsbericht vorgestellt.

2. Projektdetails zum Forschungsvorhaben GELELEK

Das Verbundforschungsvorhaben GELELEK wurde im Zeitraum vom 01.10.2018 bis zum 30.09.2021 bearbeitet. Die Förderung erfolgte im Rahmen des Förderprogramms „WIPANO - Wissens- und Technologietransfer durch Patente und Normen“ im Förderschwerpunkt „Normung und Standardisierung“ unter den Förderkennzeichen 03TNH014A bis D. Das Vorhaben wurde fachlich und administrativ durch den Projektträger Jülich (PTJ) betreut.

Im Verlauf des Vorhabens wurde daran geforscht, ein elektrochemisches Messverfahren auf Basis von Gelelektrolyten durch geeignete Randbedingungen so anzupassen, dass eine normative Prüfung der elektrochemischen Deckschichteigenschaften möglich wird. Gleichzeitig wurden die Randbedingungen für ein normatives Prüfverfahren derart vereinfacht und parametrisiert, dass eine allgemeine Prüfrichtlinie erstellt werden konnte. Alle Arbeitsschritte erfolgten mit Blick auf die Anforderungen, die sich aus Entwicklung und Einsatz von Zinküberzugssystemen in Bezug auf die Dauerhaftigkeitsbewertung ergeben. Dafür sollte das Prüfverfahren die Möglichkeit bieten, die momentane Schutzwirkung unter praxisrelevanten Bedingungen einschätzen zu können. Um die gesetzten Ziele zu erreichen, wurden die folgenden grundlegenden Arbeitsschritte verfolgt:

- Weiterentwicklung der ursprünglichen Labormethode zu einer Methode für Feldmessungen,
- Entwicklung eines Messkopfes für Feldmessungen mit modular aufgebauter Messtechnik,
- Freibewitterungsversuche in realen Atmosphären und Auslagerungsversuche im Labormaßstab zur gezielten Bildung von Deckschichtzuständen mit unterschiedlichen Eigenschaften im Zeitmaßstab von wenigen Wochen bis zu 2 Jahren,
- Untersuchungen und Messkampagnen im Feld an Bestandsbauwerken zur Bestimmung von Kennwerten nach langen bis sehr langen Bewitterungszeiträumen (>15 Jahre),
- Ermittlung von Problemen beim Handling der Messapparatur,
- Korrosionsuntersuchungen an Zinkdeckschichten mittels Gelelektrolyten zum Abprüfen der Verfahrensgrenzen,
- Standardkorrosionsversuche in Klimakammern zur Korrelation mit neuartiger Messtechnik,
- Schaffung einer umfassenden Datenbasis für repräsentative Messwerte und Bewertung der Werte hinsichtlich der Korrosionsschutzwirkung und daraus resultierenden Dauerhaftigkeit,
- Ringversuch mit verschiedenen Anwendern und Prüfinstituten,
- Entwurf eines Normenvorschlags als Grundlage für ein DIN-Normungsprojekt.

Zunächst wurde in Laborversuchen eine geeignete elektrochemische Untersuchungsmethode auf Basis von Gelelektrolyten ermittelt, die reproduzierbare Aussagen zu atmosphärisch gebildeten Deckschichten auf Zink und Zinküberzügen zulässt. Zur Weiterentwicklung und Eingrenzung der Prüfparameter wurden Freibewitterungsversuche in realen Atmosphären und Auslagerungsversuche im Labormaßstab zur gezielten Bildung von Deckschichtzuständen durchgeführt und die entsprechenden Proben mit der neuen Messmethodik untersucht. Darüber hinaus wurden verschiedene Verzinkungsvarianten untersucht, um die Verfahrensgrenzen abzuprüfen. Anschließend wurde die Methodik für Feldmessungen weiterentwickelt, so dass Felduntersuchungen an realen Bauwerken zur Bestimmung von Kennwerten nach sehr langen Bewitterungszeiträumen durchführbar waren. Zur Überprüfung der entwickelten Messmethodik wurde ein Ringversuch mit verschiedenen Anwendern und Prüfinstituten durchgeführt. Anschließend wurden anhand der Erkenntnisse der Ringversuchsteilnehmer die Prüfparameter und die Ergebnisdarstellung angepasst und festgelegt. Als letzter Arbeitsschritt stand der Entwurf eines Normenvorschlags und der Start eines Normungsprojektes an. Dabei soll die Prüfnorm die Prüfung von Zinküberzügen und deren Schutzwirkung unter praxisrelevanten Bedingungen ermöglichen.

Die folgenden Verbundpartner waren an der Bearbeitung des Forschungsvorhabens GELELEK beteiligt:

- die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), vertreten durch den Fachbereich 7.6 „Korrosion und Korrosionsschutz“: Der Fachbereich 7.6 besitzt langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet der Korrosion im Bauwesen und im Bereich der Methoden-

entwicklung. Die BAM war sowohl Forschungsstelle als auch Verbundkoordinator eingebunden. Die BAM war verantwortlich für die wissenschaftlichen Untersuchungen im Labormaßstab, die Weiterentwicklung des Messsystems für Feldanwendungen und Messungen an Realbauteilen im Feld.

- die ITW Befestigungssysteme GmbH mit Sitz in Hemmingen als Vertrieb von hochwertigen Profi-Produkten für die Baubranche: ITW Hemmingen stellte typisches Probenmaterial von verzinkten Befestigungsmitteln aus der Holzbaubranche zur Verfügung und überprüfte die neue Methode auf ihre Durchführbarkeit an den Proben. Zusätzlich übernahm ITW Hemmingen Beratungstätigkeiten im Rahmen des Holzbaus, identifizierte Messobjekte des Holzbaus für Feldmessungen und war in der Normung tätig.
- das Institut Feuerverzinken GmbH (IFG): Das IFG berät die Industrie in Korrosionsfragen in Form von z. B. Vorträgen und Gutachten. Das IFG unterstützte im Vorhaben durch Herstellung von verzinkten Probekörpern, bei der Identifizierung und Messung von Realbauwerken und half, die praktische Anwendbarkeit und Verifizierung der neuen Messmethode sicherzustellen. Zusätzlich übernahm das IFG Beratungstätigkeiten zu feuerverzinkten Überzügen und hat einen Beitrag zur Normung geleistet.
- das iLF Magdeburg GmbH als akkreditierter Prüfungsdienstleister für Oberflächen und deren Schutzsysteme. Das iLF hat vergleichende und begleitende Prüfungen mittels konventionellen Prüfverfahren (Klimakammer- und Salzsprühnebeltests) durchgeführt, die Prüfmethode auf ihre Durchführbarkeit hin untersucht sowie mit dem Blick eines Prüfinstitutes beraten.
- die ITW Fastener Products GmbH mit Sitz in Iserlohn als assoziierter Partner. ITW Iserlohn, lieferte Probenmaterial aus der Automotive-Industrie, beteiligte sich aktiv an Versuchsreihen (Ringversuch) und übernahm beratende Tätigkeiten.

3. Besonderheiten von Gelelektrolyten bei der Untersuchung von Zink

Werden wässrige Elektrolyte für elektrochemische Korrosionsuntersuchungen von Zink und Zinküberzügen verwendet, kann eine Veränderung oder Auflösung der atmosphärisch gebildeten Korrosionsproduktschichten stattfinden. Daher sind sie für sensitive Oxidfilme und leicht lösliche Überzüge insbesondere im Anfangsstadium einer Bewitterung ungeeignet. Die Verwendung von Gelelektrolyten verringert diese Probleme, da durch die erschwerten Diffusionsbedingungen im Gelelektrolyten im Vergleich zum wässrigen Elektrolyten die Auflösung der Schichten verhindert [10] oder zumindest deutlich verzögert wird. Ein vielversprechendes Material als Gelelektrolyt ist Agar, da es zu einem Phänomen neigt, das sich Synärese nennt. Synärese bezeichnet die spontane Trennung eines Zweiphasensystems [11], was zu der Ausbildung eines dünnen Feuchtfilms an der Grenzfläche Gel/Metalloberfläche führt, der den elektrolytischen Kontakt zwischen den Messelektroden (Gegenelektrode und Bezugselektrode) und der Probe (Arbeitselektrode) sicherstellt [3, 12, 13]. Durch eine elektrochemische Instrumentierung des Gelelektrolyten können dann Kennwerte wie Deckschichtwiderstände und Korrosionsströme ermittelt werden, die Aussagen zur Deckschichtbildung und zur Stabilität der gebildeten Deckschichten ermöglichen [14]. Dabei ist die Prüfung mit Gelelektrolyten minimalinvasiv, da die natürlich gebildeten Deckschichten auf Zinküberzügen nur in geringem Maße durch den dünnen Feuchtfilm des Gelelektrolyten beeinflusst werden [14-16]. Die Abbildung 1a) zeigt eine schematische Abbildung eines Setups zur Messung mit Gelelektrolyten. Abbildung 1b) zeigt einen typischen Gelelektrolyten in Form eines kreisrunden Gelpads.

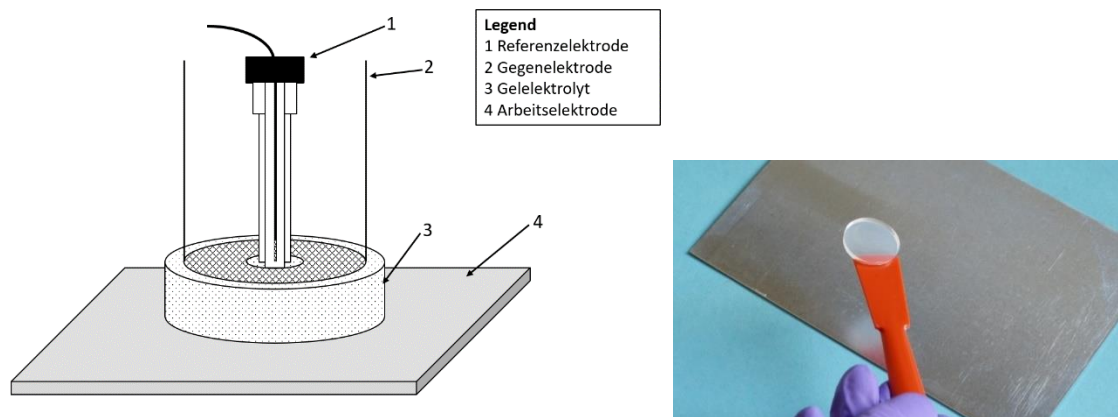


Abbildung 1: a) Schematische Abbildung eines elektrochemischen 3-Elektrodenaufbaus für die Messung mit Gelelektrolyten; b) Beispiel eines typischen Gelpads aus Agar.

Gelelektrolyte besitzen eine gallertartige Konsistenz und können in die für die Prüfung gewünschte Form gebracht werden. Für einen Einsatz im Labor und Feld haben sich kreisförmige Gelpads mit einer Fläche von $2,84 \text{ cm}^2$ bewährt.

Die Gelelektrolyte aus Agar können durch zwei verschiedene Methoden hergestellt werden, die beide ein gleichwertiges Produkt zur Folge haben. Beiden Methoden gemein ist, dass $1,5 \text{ g}$ hochreines Agarpulver in 50 ml vollentsalztes Wasser gegeben wird. *Methode 1* beinhaltet das Aufkochen der Suspension in einem Glaskolben auf einer Heizplatte unter permanentem Rühren. Kocht die Suspension, wird der Kolben von der Heizplatte heruntergenommen, um auf etwa $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abzukühlen. Anschließend wird die Suspension in eine PMMA/Glas-Schale gegossen. Beim Abkühlen geliert die Wasser-Agar-Mischung. *Methode 2* verwendet statt einer Heizplatte eine konventionelle Mikrowelle. Da hier ein permanentes Umrühren nicht möglich ist, muss der Kochvorgang mehrfach unterbrochen werden. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens erfolgt im Normentwurf. Methode 2 eignet sich für Anwender, die keine Laborausstattung zur Verfügung haben.

Nach dem Erreichen von Raumtemperatur wird das Agargel im Kühlschrank bis zu seinem Einsatz aufbewahrt. Zur Messung selbst muss das Agargel Raumtemperatur besitzen.

Die Menge an zugegebenem Agar pro 100 mL vollentsalztem Wasser kann in den Pads variiert werden, um gezielt den Feuchtfilm zu beeinflussen. Somit können Pads an verschiedene Gegebenheiten angepasst werden und die Handhabung der Pads variiert werden. Bei einer geringen Menge an Agar im Gelpad ist das Wasserrückhaltevermögen gering. Dementsprechend ist das Pad sehr weich und feucht und nicht formstabil, was die Handhabbarkeit einschränkt. Das Pad eignet sich dann aber besser, um eine Oberfläche oder Zinkdeckschicht gezielt zu durchfeuchten. Weiterhin kann die Ankoppelung an rauere Oberflächen verbessert werden. Wird die Menge an Agar dagegen erhöht, kann das Netzwerk aus Agar das Wasser deutlich besser zurückhalten. Das Pad ist trockener und steifer, was die Formgebung erschweren kann, aber die Wasserabgabe verringert. Pads mit höherem Agargehalt eignen sich somit gut für sehr hygroskopische Oberflächen. Als Versuchsstandard haben sich Agargele mit einem Agargehalt von 3 g auf 100 mL Wasser bewährt, da sie ein Optimum in vielen der genannten Bereiche darstellen.

Generell können die Gelpads aus Agar in beliebiger Dicke gegossen und somit der Messaufgabe angepasst werden. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde eine Paddicke von $2,8 \text{ mm} \pm 0,3 \text{ mm}$ als Optimum erarbeitet.

Rohstoffbedingt kommt es zu Schwankungen im Ionengehalt der Gelpads. Da Agar ein Naturprodukt ist, können die Mengen an Chloriden, Sulfaten und Phosphaten bei verschiedenen Chargen und Herstellern variieren. Prinzipiell lassen sich mit Blick auf die Prüfaufgabe zwei Wege verfolgen: entweder werden Gelelektrolyte mit möglichst geringen Ionengehalten hergestellt (Verwendung von hochreinem Agar und destilliertem Wasser), um so eine minimal-invasive Messung zu ermöglichen. Somit können sensible und instabile Schichten gemessen werden. Bei einer neuen Charge an Agar kann die Menge an Ionen jedoch anders ausfallen. Alternativ kann der Ionengehalt in den Gelen gezielt auf einen Grenzwert eingestellt werden, so dass eine Sicherstellung der Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen vorliegt. Allerdings besteht so die Möglichkeit, dass sensible Zinkschichten während der Messung beeinflussen werden können.

4. Elektrochemische Messmethodik: Verfahren und Aussagekraft

Bei der Verwendung von Gelelektrolyten können verschiedene elektrochemische Methoden genutzt werden, um Messobjekte auf ihre Korrosionseigenschaften hin zu untersuchen. Untersuchungen reichen von der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) über dynamische Polarisationsmethoden bis hin zu statischen Polarisationsmethoden. Im Rahmen dieses Projektes wurde nach einer Vielzahl von Messungen der sogenannte Deckschichtwiderstand R_L als Hauptkennwert definiert. Dieser ist für den Anwender mit den meisten kommerziell verfügbaren Messgeräten leicht zu ermitteln und ist in der Lage, verschiedene Oberflächen- und Deckschichtzustände zu unterscheiden. Der Deckschichtwiderstand ist aus elektrochemischer Sicht ein Summenwiderstand, der sich aus dem Polarisationswiderstand der Metalloberfläche, Übergangs- und Diffusionswiderständen der Deckschicht sowie dem Elektrolytwiderstand des Gelpads zusammensetzt. Er gibt Informationen über den Zustand der Deckschicht zum Zeitpunkt der Messung.

Der Deckschichtwiderstand wird über eine potentiodynamische Polarisation bestimmt und entspricht von der Verfahrensweise her der LPR-Technik (LPR: Linear Polarisation Resistance). Es wird mittels dynamischer Polarisation ein Stromdichte-Potential-Verlauf in einem Bereich mit geringer Abweichung vom freien Korrosionspotential (± 10 mV vs. E_{cor}) aufgenommen. In diesem Bereich ist die Strom (I)-Potential (E)-Kurve idealisiert linear und der Deckschichtwiderstand kann über die folgende Beziehung bestimmt werden:

$$R_L = A \cdot \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

A ist die Messfläche und $\Delta E/\Delta I$ die inverse Steigung der E-I-Funktion im Nulldurchgang. Die Bestimmung von $\Delta E/\Delta I$ erfolgt im Bereich ± 3 mV um den Nulldurchgang des gemessenen Polarisationsverlaufs. Tiefergehende Informationen zum Deckschichtwiderstand können in der Open Access Publikation [17] nachgelesen werden. Genaue Ausführungen zur Durchführung der Messung sind Bestandteil des Normentwurfs.

Anhand einer Vielzahl von Messobjekten im Feld und Proben im Labor konnten im Projekt spezifische Bereiche für Deckschichtwiderstände definiert werden. Reinzinkoberflächen und Oberflächen feuerverzinkter Bauteile haben typischerweise Deckschichtwiderstände R_L im Bereich von 0,1 bis 1000 k Ω ·cm². Die Höhe des Deckschichtwiderstandes hängt dabei von den Eigenschaften und der Stabilität der Deckschichten ab. Empirische R_L -Werte aus Labor- und Feldversuchen zeigt die Tabelle 1.

Tabelle 1: Empirische Werte von Deckschichtwiderständen aus Labor- und Feldversuchen und Korrelation zur Korrosionsschutzwirkung einer Deckschicht aus Korrosionsprodukten auf Zink; gemessen bei Raumtemperatur

Deckschichtwiderstand R_L in $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Zustand der Deckschicht
$0,1 < R_L \leq 50$	Deckschicht instabil; keine oder geringe Korrosionsschutzwirkung
$50 < R_L \leq 100$	Bildung einer stabilen Deckschicht noch nicht abgeschlossen; mittlere Korrosionsschutzwirkung
$R_L > 100$	stabile Deckschicht; gute bis hervorragende Korrosionsschutzwirkung

Zur Verdeutlichung der Bedeutung der Werte des Deckschichtwiderstandes ist in Abbildung 2 ein Beispiel dargestellt. Eine Reinzinkprobe wurde sowohl im Ausgangszustand als auch nach einer Langzeitbewitterung in Stadtatmosphäre von 1 Jahr gemessen. Bereits mit bloßem Auge sind die unterschiedlichen Oberflächenzustände erkennbar. Während die Zinkprobe im Ausgangszustand einen Deckschichtwiderstand von etwa $20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ besitzt, weist die freibewitterte Probe einen Deckschichtwiderstand von etwa $400 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ auf. Anhand von Tabelle 1 lässt sich aus den Werten schließen, dass bei der Probe im Ausgangszustand noch keine Deckschicht mit Korrosionsschutzwirkung vorliegt.

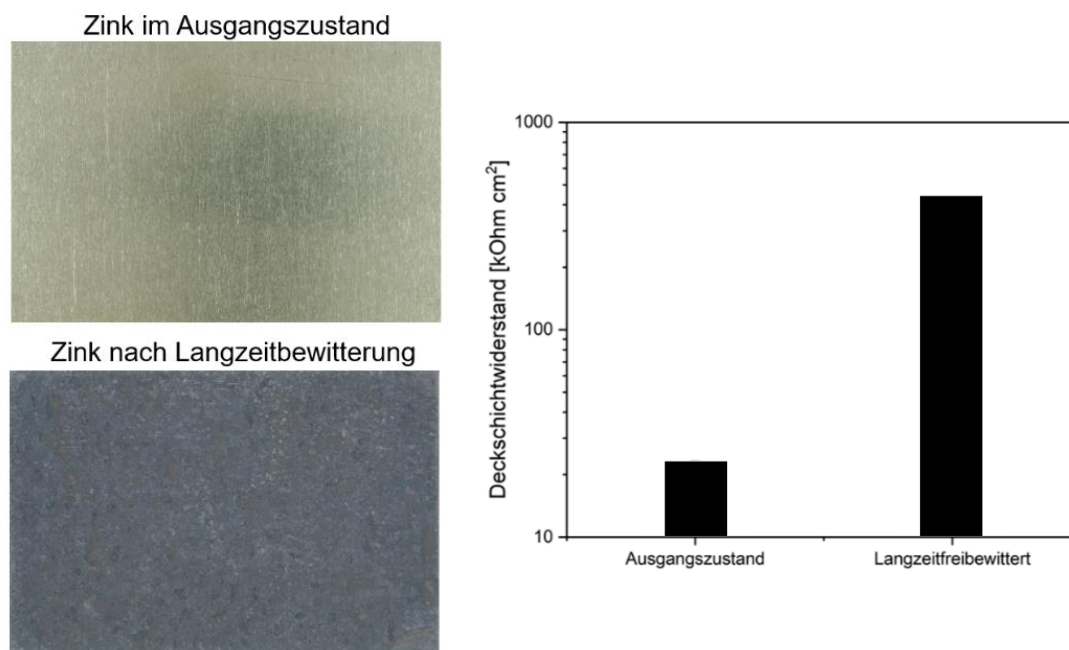


Abbildung 2: Verdeutlichung der Bedeutung des Deckschichtwiderstandes an Reinzink im Ausgangszustand und nach Langzeitbewitterung in Stadtatmosphäre (Korrosivitätskategorie C3, freie Bewitterung)

Ein Einzelwert von R_L gibt Informationen über den Zustand der Deckschicht zum Zeitpunkt der Messung an. Soll die zeitliche Entwicklung von Deckschichten im Verlauf einer Bewitterung in natürlichen oder künstlichen Atmosphären beschrieben werden, müssen Deckschichtwiderstände in einer geeigneten zeitlichen Abfolge bestimmt werden.

5. Anwendungsbeispiele für den Einsatz von Gelelektrolyten

5.1. Beschreibung der Deckschichtbildung an der Atmosphäre

Die Verwendung von Gelelektrolyten für elektrochemische Untersuchungen ist ein neuer Ansatz in der Korrosionsforschung. Mittels Gelelektrolyten können Fragestellungen im Hinblick auf atmosphärische Korrosions- und Deckschichtbildungsvorgänge bei Zink betrachtet werden, die ohne ihren Einsatz nur schwer oder überhaupt nicht messtechnisch erfassbar sind. Mit Hilfe des kombinierten Einsatzes von Gelelektrolyten und oberflächenanalytischen Verfahren kann beispielsweise nachgewiesen werden, dass sich bei freier Bewitterung von Zink an der Atmosphäre unterschiedliche Stadien der Ausbildung von Deckschichten unterscheiden lassen. Die Abbildung 3 verdeutlicht die vier Stadien der Deckschichtbildung anhand eines repräsentativen Verlaufes des Deckschichtwiderstandes, der ein Maß für die Stabilität der Deckschicht ist.

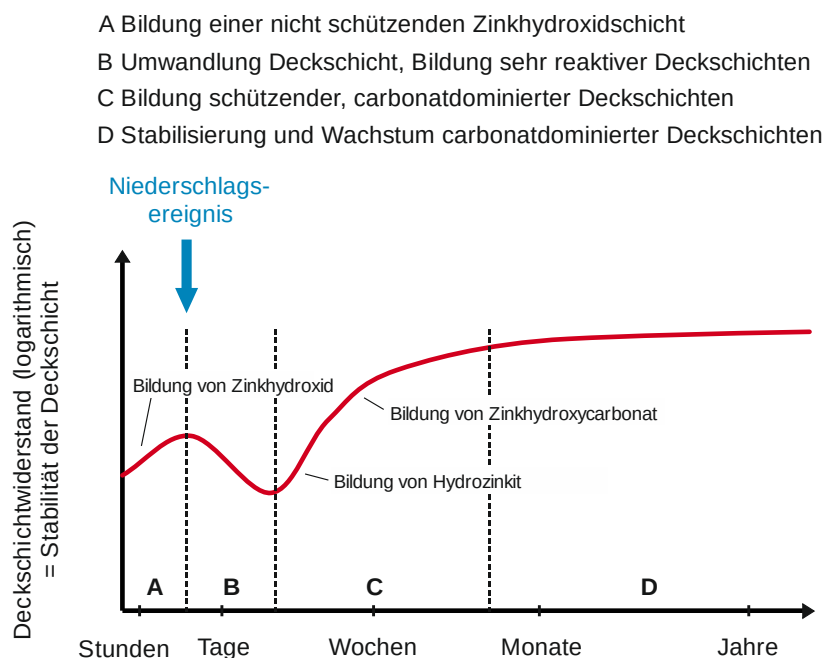


Abbildung 3: Stadien der Deckschichtbildung auf Zink bei freier Bewitterung an Stadtatmosphäre (C3), entnommen aus [18]

Gelelektrolyte ermöglichen es, Änderungen in der Stabilität der Deckschicht nachzuvollziehen. In *Stadium A* ab Beginn der Bewitterung erfolgt die Bildung von Deckschichten aus Zinkhydroxid. Je nach Bewitterungsbedingungen sind diese Schichten aber zunächst weniger stabil. Die Bildung und Stabilisierung der Zinkhydroxidschicht resultieren im ersten Stadium aus dem Einfluss der durchlaufenen Feucht-/Trockenzyklen und Temperaturwechsel. Durch das erste Niederschlagsereignis kommt es zu einer Umwandlung der Deckschicht (*Stadium B*). Die niedrigen Deckschichtwiderstände sind ein Hinweis für sehr reaktive Deckschichten aus nicht schützenden Korrosionsprodukten. Das *Stadium C* ist gekennzeichnet durch die Bildung stabiler Deckschichten, deren Zusammensetzung zunehmend durch carbonathaltige Verbindungen dominiert wird. Die Bildung schützender Deckschichten erfolgt bei freier Bewitterung bei günstigen Bedingungen innerhalb weniger Tage bis zu wenigen Wochen nach

einem Niederschlagsereignis. Die Bildung stabiler und dichter Deckschichten aus carbonathaltigen chemischen Verbindungen sind mit einer deutlichen Erhöhung des Deckschichtwiderstandes mit Werten über $100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ verbunden. Das *Stadium D* ist geprägt durch die Stabilisierung der carbonatdominierten Deckschichten. Die Zusammensetzung der Deckschichten verschiebt sich mit zunehmender Bewitterungszeit von Hydrozinkit zu Zinkhydroxycarbonat. Bereits nach 70 Tagen freier Bewitterung an Stadtatmosphäre konnte eine Deckschicht aus Korrosionsprodukten nachgewiesen werden, die ausschließlich aus Zinkhydroxycarbonat bestand. Mit zunehmender Bewitterungszeit ändert sich die Zusammensetzung der Deckschichten nicht mehr signifikant. So sind die Deckschichten auch nach drei Jahren Bewitterung an Stadtatmosphäre dominiert von Zinkhydroxycarbonat. Die Deckschichtwiderstände sinken dabei nicht mehr auf Werte unterhalb von $100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ und verweisen nach Tabelle 1 auf eine gute bis hervorragende Korrosionsschutzwirkung.

5.2. Durchführung von Feldmessungen an Realbauteilen

Mittels Gelelektrolyten sind elektrochemische Messungen im Feld und an realen Bauteilen möglich. Im Vergleich zu wässrigen Elektrolyten besteht ein deutlich verbessertes Handling und es sind Überkopfmessungen an Zinkbauteilen realisierbar. Für Feldmessungen wurde im Rahmen des Verbundforschungsvorhabens ein spezielles, modular aufgebautes Messsystem entwickelt, bestehend aus einem Kunststoffmesskopf zur Elektroden- und Gelpadaufnahme, Kabeln, mobilem Potentiostat (PalmSens4 Potentiostat) und einem Laptop mit Steuersoftware. Der Messkopf für Feldmessungen ist in Abbildung 4 zu sehen.

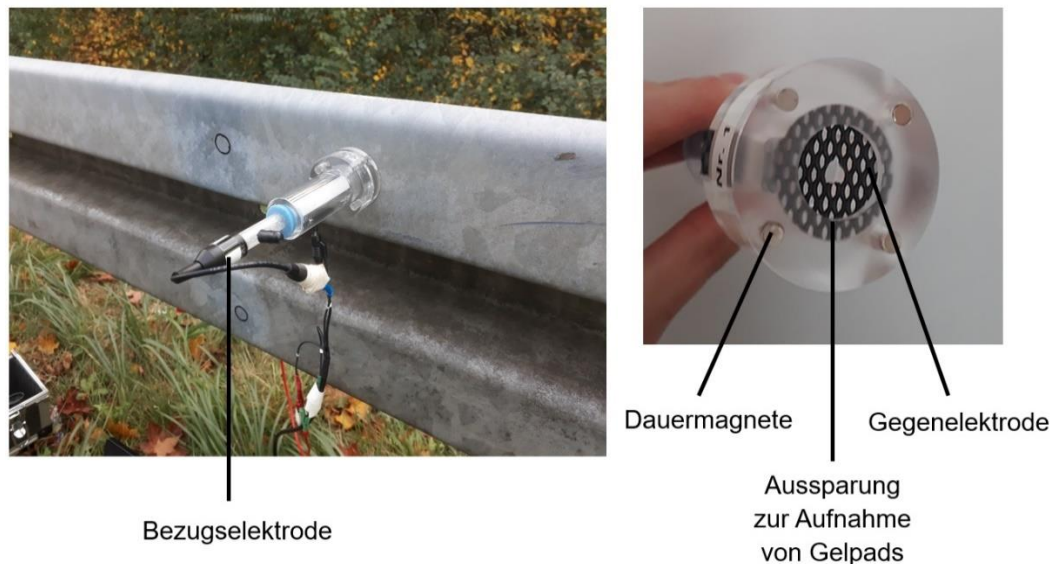


Abbildung 4: Prototyp eines Messkopfes für Messungen an Realbauteilen

Der Messkopf besteht aus einem Schaft zur Aufnahme und zum Schutz der empfindlichen Bezugselektrode, einer Aussparung zur Aufnahme der Gelpads, der netzförmigen Gegenelektrode und integrierten Dauermagneten, um einen festen Halt an verzinktem Stahl zu gewährleisten. Am Beispiel zweier im Verlauf des Forschungsvorhabens durchgeführten Feldmesskampagnen sollen im Folgenden die Vorteile der neuen Messmethodik für Zink und verzinkte Bauteile verdeutlicht werden.

Autobahnbrücke A44 bei Waldkappel/Bischhausen

Das erste Messobjekt war ein feuerverzinkter Brückenträger einer Autobahnbrücke über die A44. Zum Zeitpunkt der Messkampagne am 22. Juli 2021 war die Brücke 5 Jahre alt. Die darunter liegende A44 wurde zum Zeitpunkt der Messung noch nicht in Betrieb genommen. Die Brücke befindet sich am Landwirtschaftsweg „Am Weinberg“ in 37285 Waldkappel/Bischhausen (GPS: 51°08'36.7" N, 9°56'11.7" E). Während der Messkampagne wurden verschiedene Positionen an der Innen- und Außenseite eines der beiden feuerverzinkten Trägers untersucht. Die Abbildung 5 zeigt Bilder der Messkampagne und des Messgerätes.



Abbildung 5: Messkampagne an einem feuerverzinkten Brückenträger über die A44 bei Waldkappel, links: Brücke mit feuerverzinktem Brückenträger, rechts: Feldmessgerät für die Bestimmung von Deckschichtwiderständen mittels Gelelektrolyt

Während der Messung mittels Gelelektrolyt wurden die Deckschichtwiderstände an verschiedenen Positionen des Trägers ermittelt. Dabei konnten unterschiedliche Deckschichtwiderstände in Abhängigkeit der Messposition bestimmt, siehe Abbildung 6.

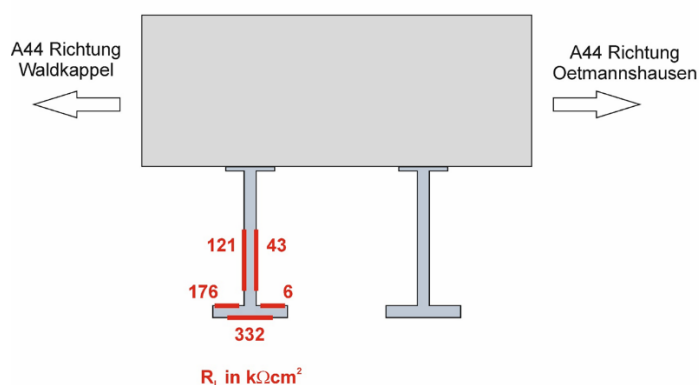


Abbildung 6: Ermittelte Mittelwerte der Deckschichtwiderstände an einem 5 Jahre alten feuerverzinkten Brückenträger über die A44 bei Waldkappel/Bischhausen

Die Messwerte können nach Tabelle 1 eingeordnet werden. Es zeigt sich, dass deutliche Unterschiede beim Zustand der Zinkdeckschicht an ein und demselben Bauteil in Abhängigkeit

der Position und der Bewitterungsbedingungen vorliegen. Im Innenbereich des Trägers (überdacht, vor Regen geschützt) werden deutlich geringere Deckschichtwiderstände gemessen als am Außenbereich oder der Unterseite des Trägers. Im Außenbereich des Trägers bilden sich durch den Einfluss von Niederschlägen korrosionsstabilere Schichten, die einen optimalen Langzeitschutz bieten. Die Schichten im Innenbereich des Trägers dagegen konnten sich noch nicht optimal ausbilden und sind noch instabil. Somit bieten sie keine gute Korrosionsschutzwirkung. Für weitere Informationen zum Unterschied zwischen freier und überdachter Bewitterung wird an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen [18].

Höllmeckebrücke bei Werdohl

Als zweites Messobjekt wird die Messkampagne an der Höllmeckebrücke vorgestellt. Bei dieser Brücke handelt es sich um eine feuerverzinkte Brücke über den Fluss Lenne bei Werdohl (GPS: 51°15'50.9" N, 7°44'35.8" E), die vor etwa 32 Jahren in Betrieb genommen wurde. Während die Brückenpfosten und die Unterseite der Brückenbögen ein typisches Zinkblumenmuster zeigen, erscheint die Oberseite der Brückenbögen rostrot. Hier handelt es sich um eine durchgewachsene Zink-Eisen-Legierungsschicht. Die Abbildung 7 gibt Eindrücke von der Vor-Ort-Messkampagne an der Höllmeckebrücke bei Werdohl.



Abbildung 7: Eindrücke von der Feldmesskampagne an der Höllmeckebrücke bei Werdohl
a) links oben – Übersichtsbild Höllmeckebrücke bei Werdohl, ländliche bis städtische Atmosphäre
b) rechts oben – Eindruck der parallel verlaufenden Messungen der Messpartner
c) links unten – angebrachte Messzelle an der Unterseite der Brücke
d) rechts unten – angebrachte Messzelle an Trägern der Brücke, durchgewachsene Zink-Eisen-Legierungsschichten

Die Brücke besitzt mehrere Bogensegmente, sodass es vorkommen kann, dass ein Teil der Brücke bereits in der Sonne liegt, während ein anderer Teil noch verschattet ist. Zur Untersuchung dieses Einflusses wurden Brückenbögen bei zwei verschiedenen Bauteiltemperaturen gemessen – einmal bei 25°C (Schatten) und einmal bei 37°C (Sonne). Es zeigte sich, dass bei höheren Oberflächentemperaturen der Deckschichtwiderstand signifikant abnimmt. Ein Einfluss extremer Bauteiltemperaturen auf das Messergebnis konnte somit belegt werden und muss für die Ausarbeitung der Prüfnorm berücksichtigt werden.

Bei Messungen an den Pfosten konnte ein typischer Deckschichtwiderstand von 300 kΩ·cm² ermittelt werden. Dieser liegt im Erwartungsbereich für eine sehr gut schützende Deckschicht nach langen Bewitterungszeiten. Wird an derselben Stelle die Oberfläche (Deckschicht) gezielt mittels Schleifpapiers abgetragen und somit aktiviert, sinkt der Widerstand deutlich auf einen Wert von 10 kΩ·cm² – dieser Wert liegt im Erwartungsbereich von aktivem Zink ohne schützende Deckschicht (Tabelle 1).

Weiterhin wurde der Bogen auf der Oberseite (der rostrot erscheint) mit der Unterseite (die keine Rotfärbung aufweist) und dem Pfosten verglichen. Der Deckschichtwiderstand der Unterseite liegt mit 200 kΩ·cm² etwas geringer als beim senkrechten Pfosten mit 300 kΩ·cm². Beide Werte liegen aber im Bereich von sehr gut schützenden Deckschichten. Auf der Oberseite der Brücke (Zink-Eisen-Legierungsschichten) liegt der Deckschichtwiderstand dagegen bei 50 kΩ·cm².

5.3. Begleitung von beschleunigten Korrosionsprüfungen

Ein weiteres Einsatzgebiet der neuartigen Messmethodik mittels Gelelektrolyten liegt in der Begleitung von beschleunigten Korrosionsprüfungen und der Beschreibung der dort ablaufenden Korrosionsvorgänge. Mittels der neu entwickelten Messmethodik wurden zwei verschiedene Kammerprüfungen begleitet. Nicht vorbewitterte Probenbleche aus Reinzink wurden für bis zu 7 Tage einer Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9227 und einer Bewitterung mit definierten Feucht-/ und Trockenzyklen ausgesetzt: ein Bewitterungszyklus in der Klimakammer bestand aus jeweils einer Feuchtphase (95 % r. F. für 2 h, 28 °C) mit anschließender Trockenphase (60 % r. F. für 4 h, 21 °C). Somit wurden innerhalb von 24 h entsprechend 4 Zyklen durchlaufen. Die Abbildung 8 zeigt die Oberflächenzustände der Proben im Ausgangszustand und nach 1, 5 und 7 Tagen Bewitterung.

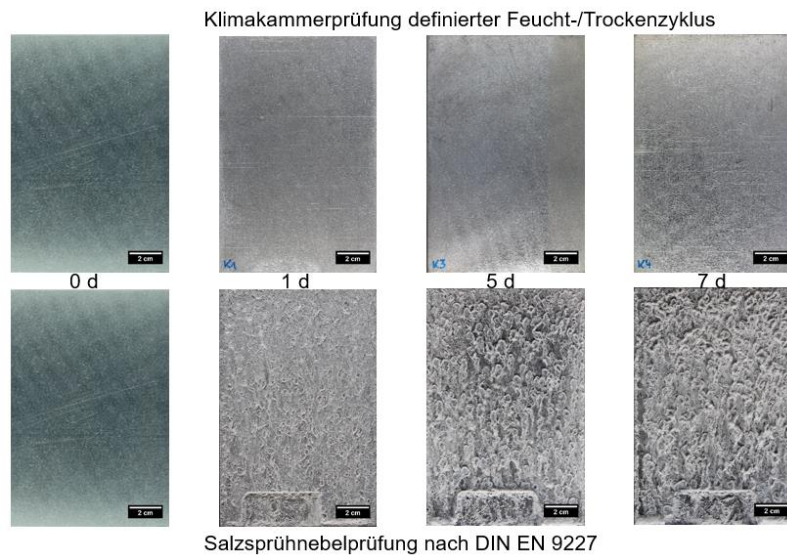


Abbildung 8: Oberflächenaufnahmen von Reinzinkproben nach Bewitterung in Klimakammern

Nach der Klimakammerprüfung wurden die Massenverluste der Proben bestimmt. Diese sind in Abbildung 9 in Abhängigkeit der Bewitterungszeit aufgetragen.

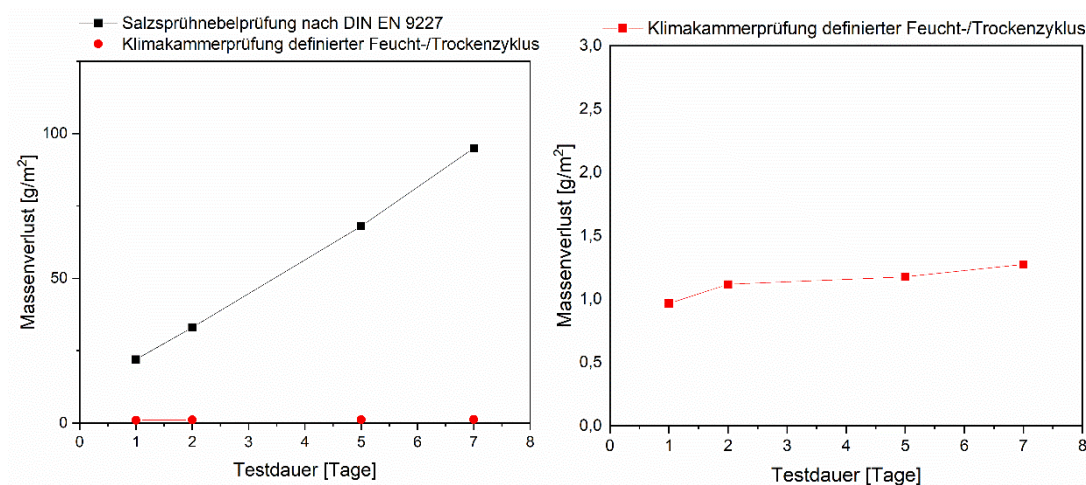


Abbildung 9: Massenverlust von Reinzink in Abhängigkeit der Dauer einer künstlichen Bewitterung; rechts: Vergrößerter Maßstab

Es sind deutliche Unterschiede hinsichtlich der Massenverluste der beiden verschiedenen Klimakammerprüfungen zu erkennen. Bei der Salzsprühnebelprüfung steigt der Masseverlust mit zunehmender Testdauer linear an, während er bei einem definierten Feucht-/Trockenzyklus innerhalb des ersten Tages am stärksten ansteigt. Anschließend ist nur noch ein sehr geringer Massenverlust zu erkennen. Nach 7 Tagen künstlicher Bewitterung erreicht der Massenverlust bei der Salzsprühnebelprüfung einen Wert von 98 g/m^2 , während er bei dem zyklischen Test lediglich $1,3 \text{ g/m}^2$ beträgt. Unter den stark korrosiven Bedingungen der Salzsprühnebelkammer scheinen sich keine schützenden Deckschichten ausbilden zu können, die für einen dauerhaften Korrosionsschutz von atmosphärisch beanspruchtem Zink ausschlaggebend sind. Zur Untersuchung des Oberflächenzustandes wurden begleitende Messungen

des Deckschichtwiderstandes an den bewitterten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 dargestellt.

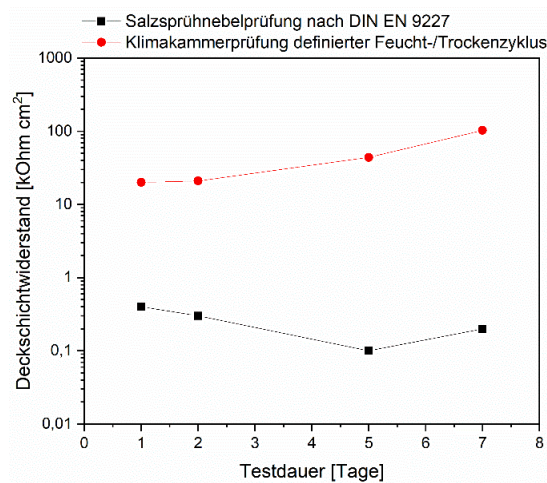


Abbildung 10: Verlauf des Deckschichtwiderstandes von Reinzink in künstlichen Klimaten

Bereits bei der ersten Messung nach einem Tag künstlicher Bewitterung sind deutliche Unterschiede zwischen den beiden Kammerprüfungen sichtbar. Die Deckschichtwiderstände der Zinkproben weisen nach der Salzsprühnebelprüfung sehr geringe Werte unterhalb von $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ auf und verbleiben über die gesamte Messdauer auf sehr niedrigem Niveau. Dieses Verhalten deutet auf sehr korrosionsaktive Oberflächen hin (Tabelle 1), was sich entsprechend in den hohen Massenverlusten widerspiegelt.

Bei dem Feucht-/Trockenzyklus werden dagegen nach einem Tag in der Klimakammer Deckschichtwiderstände von $20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ gemessen. Mit zunehmender Bewitterungsdauer steigen sie weiter an und erreichen schließlich nach 7 Tagen künstlicher Bewitterung einen Wert von $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Im Gegensatz zur Salzsprühkammer bilden sich bei dem zyklischen Kammertest schützende Deckschichten aus Korrosionsprodukten aus, die schützende Eigenschaften aufweisen und einen geringen Massenverlust zur Folge haben.

Somit unterscheidet sich das Verhalten von Zinkoberflächen bei einer Salzsprühnebelprüfung deutlich vom Verhalten bei einem definierten Feucht-/Trockenzyklus, was mittels Gelelektrolyte belegt werden kann. Die Messungen mit Gelelektrolyten bestätigen, dass eine künstliche Bewitterung unter Einwirkung einer dauerhaften Feuchtigkeit und unter Einwirkung von Chlorid nicht zur Prüfung von Zink und verzinkten Bauteilen geeignet ist. Der definierte Feucht-/Trockenzyklus zeigt dagegen beispielhaft, dass man sich durch geschickte Wahl der Parameter den realen Korrosionsbedingungen an der Atmosphäre zwar nähern kann, aber das komplexe Wechselspiel aus verschiedenen atmosphärischen Einflussfaktoren lässt sich aber nur unzureichend nachstellen. Es konnte gezeigt werden, dass sich die neuartige Messmethodik eignet, um den Einfluss verschiedener Parameter und Bewitterungszyklen eines Klimawechseltests auf Zinkoberflächen zu beschreiben und zu bewerten.

5.4. Messung von Nägeln mit Zinküberzügen für den Holzbau

Im vorgestellten Projekt sind nicht nur Bleche mit planen Oberflächen untersucht worden, sondern auch Nägel für den Holzbau. Nägel benötigen einen anderen Messaufbau und sind

daher deutlich komplizierter und aufwendiger zu messen als Bleche. Dennoch ist das Messen mittels Gelelektrolyten prinzipiell möglich. Die Abbildung 11 zeigt den schematischen und den tatsächlichen Aufbau zur Messung von Nägeln.

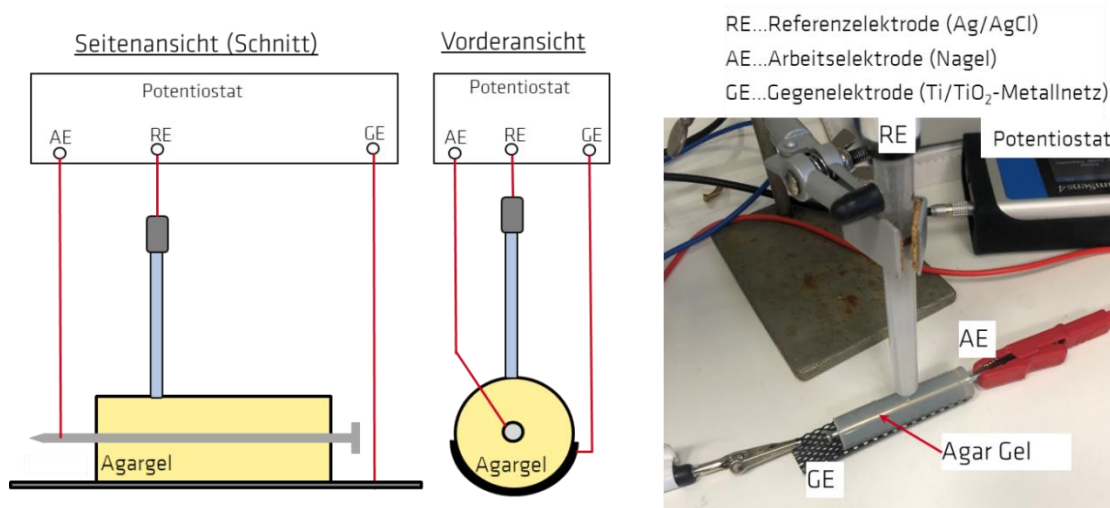


Abbildung 11: Messaufbau zur Messung von Nägeln mittels Gelelektrolyten

Da die Nägel eine gekrümmte Oberfläche besitzen, ist die Verwendung von Gelpads mit planer Ankopplungsfläche nicht möglich. Stattdessen wird ein zylinderförmiges Gel verwendet und der Nagel durchgestochen. Die Gegenelektrode muss in diesem Fall auch gebogen sein, so dass sie durchgängig Kontakt zum Gelzylinder herstellt und die Feldlinien optimal verteilt sind. Die gemessene Kontaktfläche kann ermittelt und die Ergebnisse normiert werden. Feuerverzinkte Nägel, die noch nicht in Holz oder an der Atmosphäre bewittert wurden, weisen im Bereich des Nagelschaftes einen Deckschichtwiderstand von $25 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ auf. Nach Tabelle 1 besitzen sie somit keine schützenden Deckschichten aus Korrosionsprodukten. Bei galvanisch verzinkten Nägeln, die zusätzlich zu einer galvanisch abgeschiedenen Zinkschicht eine Cr(III)-Konversionsschicht und einen Topcoat besitzen, liegt der Wert des Deckschichtwiderstandes dagegen bei $200 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Das ist ein Hinweis darauf, dass mittels eines Topcoats und einer Konversionsschicht die Beständigkeit einer Zinkschicht bei Nägeln zunächst temporär erhöht werden kann.

Die Messungen an Nägeln konnten im Verbundforschungsvorhaben GELELEK noch nicht zur Normungsreife gebracht werden. Es sind noch weitere Untersuchungen und Anpassungen notwendig, um ein gesichertes normatives Prüfverfahren zur Verfügung zu stellen.

6. Zusammenfassung und Ausblick auf weitere Tätigkeiten

Das Hauptziel des Verbundforschungsprojektes GELELEK war es, die wissenschaftlichen Erkenntnisse und Erfahrungen zu elektrochemischen Messungen mittels eines Gelelektrolyten zu bündeln, zu erweitern und in einen Normvorschlag für eine Prüfnorm zu überführen. Die Prüfnorm soll es Anwendern und Prüfinstituten ermöglichen, Zinküberzüge und deren Schutzwirkung unter praxisrelevanten Bedingungen prüfen zu können. Eine gezielte Kombination von Laboruntersuchungen mit Untersuchungen im Feld und Bauteilen unter realen Einsatzbedingungen wurde angewandt, um die Prüfparameter und die Ergebnisdarstellung zu definieren und anzupassen. Nach Abschluss des Projektes steht nun Industrievertretern und Prüfinstituten ein wissenschaftlich gesichertes Messverfahren basierend auf elektrochemischen

Kennwerten zur Verfügung, um Zinküberzüge und deren momentane Schutzwirkung unter praxisrelevanten Bedingungen einschätzen und prüfen zu können.

Die Methode wurde bereits im Rahmen eines Ringversuches erfolgreich bei 20 Teilnehmern aus Hochschulen, Unternehmen und Prüfinstituten angewandt. Dabei wurden Erkenntnisse zum Handling und zur Verbesserung der Methode und des Normvorschlags erarbeitet. Die Ergebnisse des Ringversuches fließen direkt in den künftigen Normentwurf ein.

Der im Rahmen des Forschungsprojektes erstellte Normvorschlag wurde dem NA 062-01-77 AA „Korrosionsprüfverfahren“ des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP) vorgestellt. Er wurde befürwortet und wird mit Start zum Juni 2022 in ein offizielles Normungsprojekt mit einer Dauer von 18 Monaten überführt. Der Normvorschlag stellt Angaben zum Anwendungsbereich, zu Herstellung und Eigenschaften von Gelelektrolyten, zum Aufbau der elektrochemischen Messzelle, den Anforderungen an die zu messende Fläche, die Umgebungsbedingungen während einer Messung und zur Bestimmung des Deckschichtwiderstandes zur Verfügung. Darüber hinaus gibt er Hinweise zum Aufbau der Prüfberichte. Dem Normvorschlag wird ein informativer Anhang beigelegt, der weitergehende Informationen zur Verwendung und Verarbeitung der Messwerte enthält.

Die Hauptziele des Forschungsvorhabens GELELEK wurden erreicht. Es wurde ein Beitrag zur Förderinitiative WIPANO im Förderschwerpunkt „Normung und Standardisierung“ geleistet.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Leygraf, C., et al., *Atmospheric Corrosion*. 2 ed, ed. T.E.S. Series. 2016, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. .
- [2] Burkert, A., A. Heyn, and T. Müller, *Untersucht, geprüft und dann... Lässt sich Korrosion vorhersagen?* 2013, GfKORR - Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. p. 10-16.
- [3] Langklotz, U., et al., *The combination of minimally invasive electrochemical investigations and FTIR-spectroscopy to analyze atmospheric corrosion product layers on zinc*. Materials and Corrosion, 2019. 70: p. 1314-1325.
- [4] Diler, E., et al., *Characterization of corrosion products of Zn and Zn–Mg–Al coated steel in a marine atmosphere*. Corrosion Science, 2014. 87: p. 111-117.
- [5] DIN, *Zinc coatings – Guidelines and recommendations for the protection against corrosion of iron and steel in structures – Part 1: General principles of design and corrosion resistance (ISO 14713-1:2009); German version EN ISO 14713-1:2009*. 2017, Beuth Verlag.
- [6] DIN, *Corrosion tests in artificial atmospheres – Salt spray tests (ISO 9227:2017); German version EN ISO 9227:2017*. 2017, Beuth Verlag.
- [7] DIN, *Hot dip galvanized coatings on fabricated iron and steel articles – Specifications and test methods (ISO 1461:2009); German version EN ISO 1461:2009*. 2009, Beuth Verlag.
- [8] Association, E.G.G., *Salt spray testing – why it should not be used to compare different types of coatings*. 2013.
- [9] DIN, *Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Guiding values for the corrosivity categories (ISO 9224:2012); German version EN ISO 9224:2012*. 2012, Beuth Verlag.
- [10] Babutzka, M. and A. Heyn, *Dynamic tafel factor adaption for the evaluation of instantaneous corrosion rates on zinc by using gel-type electrolytes*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017. 181(1): p. 012021.
- [11] Arnott, S., et al., *The agarose double helix and its function in agarose gel structure*. Journal of Molecular Biology, 1974. 90(2): p. 269-284.
- [12] Ramírez Barat, B. and E. Cano, *The use of agar gelled electrolyte for in situ electrochemical measurements on metallic cultural heritage*. Electrochimica Acta, 2015. 182: p. 751-762.
- [13] Monrrabal, G., et al., *Design of gel electrolytes for electrochemical studies on metal surfaces with complex geometry*. Electrochimica Acta, 2016. 220: p. 20-28.
- [14] Babutzka, M. and A. Heyn, *Korrosionsuntersuchungen mit gelartigen Elektrolyten*, in *Werkstoffe und werkstofftechnische Anwendungen*. 2016, Werkstofftechnisches Kolloquium der TU Chemnitz. p. 313-323.
- [15] Babutzka, M. and A. Heyn. *Corrosion investigations by using gel-type electrolytes*. in *EUROCORR 2016*. 2016.
- [16] Cano, E., et al., *A novel gel polymer electrolyte cell for in-situ application of corrosion electrochemical techniques*. Electrochemistry Communications, 2014. 41: p. 16-19.

- [17] Valet, S., et al., *Determination of the corrosion product layer resistance on zinc and electrolytically galvanized steel samples by using gel electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2021. 385: p. 138191.
- [18] Babutzka, M., *Neue Erkenntnisse zur Deckschichtbildung von Zink an der Atmosphäre*. 2020, Dissertation, RWTH Aachen University.

8. Relevante Publikationen der Forschungspartner zum Thema

A) Hochschulschriften

- A1. Babutzka, M.: *Neue Erkenntnisse zur Deckschichtbildung von Zink an der Atmosphäre*, Dissertation, RWTH Aachen University, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik, Shaker Verlag GmbH, Düren, 2020, ISBN: 978-3-8440-7626-4.

B) Originalartikel in Fachzeitschriften (referiert)

- B1. Babutzka, M.; Grabowski, S.; Sahrhage, H.; Lampke, T. (2022): Electrochemical corrosion investigations on binary and ternary zinc alloy coatings using gel electrolytes. In: *Advanced Engineering Materials*, DOI: 10.1002/adem.202101336.
- B2. Valet, S.; Burkert, A.; Ebell, G.; Babutzka, M. (2021): Determination of the corrosion product layer resistance on zinc and electrolytically galvanized steel samples by using gel electrolytes. In: *Electrochimica Acta*, Vol. 185, 138191.
- B3. Langklotz, U.; Babutzka, M.; Schneider, M.; Burkert, A. (2019): The combination of minimally-invasive electrochemical investigations and FTIR spectroscopy to analyze atmospheric corrosion product layers on zinc. In: *Materials and Corrosion*, Vol. 70 No. 7, 1314-1325.
- B4. Babutzka, M.; Heyn, A. (2017): Dynamic tafel factor adaption for the evaluation of instantaneous corrosion rates on zinc by using gel-type electrolytes. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 19th Chemnitz Seminar on Materials Engineering, 181 (2017).

C) Artikel in Branchenzeitschriften und in Tagungsbänden (nicht referiert)

- C1. Babutzka, M.; Burkert, A.; Heise, S.; Heyn, A. (2019): Korrosionsuntersuchungen mit gelartigen Elektrolyten an Zink - Eine innovative Prüfmethodik. In: *Tagungsband zur GfKORR-Jahrestagung „Nachhaltiger Korrosionsschutz mit Zink“*, 12. und 13. November 2019.
- C2. Burkert, A.; Babutzka, M. (2019): Korrosionsschutz durch Deckschichtbildung und Passivität. In: *Tagungsband zur 18. Tagung „Korrosionsschutz in der maritimen Technik“*, 30. und 31. Januar 2019, 25-38.
- C3. Babutzka, M.; Burkert, A.; Heyn, A. (2018): Corrosion investigations on zinc coatings by using gel-type electrolytes. In: *25th International Galvanizing Conference - Conference Papers*, 17. bis 22. Juni 2018, 385-392.
- C4. Babutzka, M.; Burkert, A.; Heyn, A. (2017): Korrosionsuntersuchungen mit gelartigen Elektrolyten zur Beschreibung der Korrosionsschutzwirkung von Zinküberzügen. In: 16.

Sommerkurs Werkstoffe und Fügen am Institut für Werkstoff- und Fügetechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 08. und 09. September 2017, 119-128.

- C5. Babutzka, M.; Burkert, A.; Heyn, A. (2017): Korrosionsuntersuchungen mit gelartigen Elektrolyten zur Beschreibung der Korrosionsschutzwirkung von Zinküberzügen. In: Tagungsband zur 16. Tagung „Korrosionsschutz in der maritimen Technik“, 25. und 26. Januar 2017, 35-44.
- C6. Babutzka, M.; Burkert, A.; Heyn, A. (2016): Korrosionsuntersuchungen mit gelartigen Elektrolyten an natürlich gebildeten Zinkdeckschichten. In: Fortschritte in der Werkstoffprüfung für Forschung und Praxis, Tagung Werkstoffprüfung 2016, 1. und 2. Dezember 2016, 125-130.
- C7. Babutzka, M.; Heyn, A. (2016): Korrosionsuntersuchungen mit gelartigen Elektrolyten. In: Werkstoffe und werkstofftechnische Anwendungen, Band 59: 18. Werkstofftechnisches Kolloquium der TU Chemnitz, 10. und 11. März 2016, 313-323.