ref.: W/rapport/fmpaeng

FREE TRANSLATION OF THE FMPA REPORT

CONCLUSIONS

In contact with steel and immersed in realistic electrolytic media (drinking water & sea- (salt)water) the investigated "FILMVERZINKUNG" (ZINGANISATION = galvanised film) proves to be an effective anode.
The cathodic effectiveness is considerably higher than that of FEUERVERZINKUNG (Hot dip galvanized) at the beginning of the test but it decreases afterwards, probably due to the rapid formation of salt layers caused by the initially higher dissolving current.
Obviously there is electrical contact between the zincparticles of the layer on the one hand, and between the zinc layer and the basic material (steel) on the other hand. The electrochemical behaviour of the particles is therefore similar to that of metallic recoverings. It can be assumed that these properties are maintained during immersion in other electrolytic media over longer periods of time and when thicker layers are used, although quantitative differences due to structure and composition may be expected (differences in comparison to metallic recoverings).

FORSCHUNGS- UND
MATERIALPRÜFUNGSANSTALT
BADEN-WÜRTTEMBERG - OTTO-GRAF-INSTITUT -

FMPA

Pfaffenwaldring 2, 7000 Stuttgart 80 T: 0711/685-2745

Abteilung III: Bautenschutz, Bausanierung
Referat 34: Korrosionsschutz
Metallische Werkstoffe

UNTERSUCHUNGSBERICHT

Antragsteller: AGESO
Dipl.-Ing. H. Schwarz
Agnes-van-Drakel-Str. 34

D 4060 Viersen 1

Betrifft: Vergleichsuntersuchung Filmverzinkung/
thermische Verzinkung

Datum des Berichtes: 07.08.1992

Auftrag: 34-14098

Textseiten: 8

Beilagen: 5

Die Vervielfältigung und Veröffentlichung des Prüfungszeugnisses sowohl in vollem als auch in gekürztem Wortlaut sowie die Verwendung zur Werbung ist nur mit unserer schriftlichen Genehmigung und nur innerhalb eines Zeitraumes von 2 Jahren nach der Ausstellung zulässig. Gerichtsstand und Erfüllungsort ist Stuttgart.

1. Ziel der Untersuchung

Die kathodische Schutzwirkung von KALTZINK HS 300-AGESO^R gegenüber Stahl soll im Vergleich mit metallischen Zinküberzügen (Feuerverzinkung) untersucht werden. Das einkomponentige Produkt mit sehr hohem Anteil an metallischem Zink in einem speziellen Bindemittel, kann auf Stahloberflächen durch Pinselauftrag, Spritzen oder Tauchen aufgebracht werden. Der Vorgang wird vom Hersteller als "Filmverzinken" bezeichnet, die aufgebrachte Schicht als "Filmverzinkung".

2. Schutzwirkung von Zinküberzügen

Aus der Tatsache, daß Zink in vielen korrosiven Medien elektrochemisch unedler ist als Stahl, ergibt sich eine kathodische Schutzwirkung für Stahloberflächen, die mit Zink elektrisch und elektrolytisch leitend verbunden sind. Die kathodische Schutzwirkung beruht auf der Ausbildung eines galvanischen Elementes, in dem Zink als Anode verstärkt aufgelöst wird, wobei die Auflösungsgeschwindigkeit der Kathode (Stahl) zurückgeht. Zink hat somit die Funktion einer Opferanode.

Die Wirksamkeit eines solchen galvanischen Elementes (und damit auch die kathodische Schutzwirkung von Zink) hängt von folgenden Größen ab:

-Ruhepotential von Anode und Kathode
-Polarisationswiderstand von Anode und Kathode
-Leitfähigkeit des Elektrolyten
-Flächenverhältnis Kathode/Anode
-Geometrie (Anordnung von anodischen und kathodischen Bereichen, Elektrolytschichtdicke etc.)

Eine Erläuterung der nicht ganz einfachen Zusammenhänge findet sich in Anlage 1 und im DIN Taschenbuch 219.

Die höchste Wirksamkeit wird erreicht, wenn:

-der Elektrolyt eine hohe Leitfähigkeit hat
-das Ruhepotential der Anode niedrig liegt
-die Polarisierbarkeit der Anode gering ist (steile Stromdichte-Potentialkurve)
-die Anodenfläche im Verhältnis zur Kathode groß ist

Die technische Bedeutung der kathodischen Schutzwirkung von Zinküberzügen liegt daher im Schutz von nicht zu großen kathodisch wirkenden Metalloberflächen (Schnittkanten, Verletzungen der Zinkschicht an verzinktem Stahl, metallischen Befestigungselementen an verzinkten Teilen) in korrosiven Medien mit relativ hoher elektrolytischer Leitfähigkeit (Meerwasser, Böden, salzhaltige Wässer, "saurer Regen").

2.2 Kathodische Schutzwirkung von Zinkstaub-Beschichtungen

Zinkstaubanstriche bzw. Beschichtungen können eine kathodische Schutzwirkung aufweisen. Voraussetzung dafür ist eine elektrisch leitende Verbindung zwischen den Zinkpartikeln untereinander und zum Untergrund Stahl. Dazu wäre zumindest ein sehr hoher Zinkstaubgehalt (≥ ca.95 Gew.%) notwendig. Nach Ansicht einiger Autoren muß diese Verbindung nicht unbedingt als metallischer Kontakt zwischen dicht gepackten Zinkpartikeln aufgefaßt werden; Er kann durch elektronenleitende Halbleiter (Zinkoxid und Hydroxide) hergestellt werden oder, bei bestimmten Benetzungseigenschaften

des Bindemittels, durch "bridging" (Überbrückung durch Ketten von kleineren Zinkpartikeln). Das Ausmaß der kathodischen Schutzwirkung hängt im Wesentlichen vom Zinkstaubgehalt und der Art des Bindemittels ab. In deckschichtbildenden Elektrolyten geht die kathodische Schutzwirkung mit der Zeit zurück, da die aktive Oberfläche durch Salzschichten (meist basische Karbonate) zunehmend blockiert wird. Dies gilt jedoch auch für galvanisch oder thermisch erzeugte Zinkschichten.

3. Nachweis der Schutzwirkung

Zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit eines flächig und gleichmäßig korrodierenden Metalles (=anodische Teilstromdichte einer homogenen Mischelektrode) und dem Elektrodenpotential besteht unter stationären Bedingungen eine eindeutige Beziehung (Stromdichte-Potentialkurve). Es kann daher ein Potentialwert angegeben werden, bei dessen Unterschreiten die Korrosionsgeschwindigkeit vernachlässigbar oder gleich Null wird (Schutzpotential). So liegt z.B. das Schutzpotential von Stahl in Meerwasser und Erdboden bei -0.53 V gemessen gegen die Normalwasserstoffelektrode (= -0.77 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode). Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die kathodische Schutzwirkung durch Potentialmessungen nachzuweisen. Durch Ausmessen des Potentialfeldes über den interessierenden Metalloberflächen im elektrolytischen Trog kann überdies die Reichweite des kathodischen Schutzes für beliebige geometrische Anordnungen und korrosive Medien erfaßt werden.

Die kathodische Schutzwirkung von Opferanoden ist stets mit einer gegenüber der Eigenkorrosion erhöhten Abtragsrate des

Anodenmaterials verbunden, die sich als Kurzschlußstrom zwischen Anode und Kathode messen läßt. Im Idealfall wird durch diesen Kurzschlußstrom die kathodische Teilreaktion der Korrosion an der Kathode genau kompensiert, so daß die Auflösungsrate der Kathode auf Null zurückgeht. Der Kurzschlußstrom kann daher als Maß für die kathodische Schutzwirkung herangezogen werden.

4. Durchgeführte Untersuchungen

4.1 Proben

a.)Stahlblech, blank, 5cmx15cm

b.)Stahlblech, 5cmx15cm, feuerverzinkt mit ausgeprägter Reinzinkschicht (Zinkblumen). Zinkschichtdicke 84 µm

c.)Stahlblech, 5cmx15cm, sandgestrahlt (SA 2 1/2) und Kaltzink HS 300 AGESO^{R} durch einmaligen Pinselauftrag unverdünnt aufgetragen. Trockenzeit vor Versuchsbeginn: 1Woche. Schichtdicke (trocken) 49 µm

Alle Proben wurden auf der Unterseite mit Epoxidharz beschichtet und vor Versuchsbeginn auf der Oberseite mit wasserfreiem Ethanol entfettet. Die angegebenen Schichtdicken wurden magnetisch bestimmt und als Mittelwert von ≥ 21 Messungen/Probe angegeben.

4.2 Elektrolyt

Als Elektrolyt wurde verwendet:

a.) Stuttgarter Leitungswasser, Leitfähigkeit 340 µS/cm

b.) künstliches Meerwasser nach ASTM D1141-75, Leitfähigkeit 48mS/cm; pH 8,2

4.3 Versuchsaufbau, Meßtechnik

Der Versuchsaufbau ist in Anlage 2 dargestellt. Die Apparatur besteht aus einem PE-Trog, auf dessen Boden die zu untersuchenden Bleche gelegt werden. Gemessen wird:

a.) das Potential über der Oberfläche (mit Kalomelelektrode über Elektrolytbrücke und Haber-Luggin-Kapillare, Eingangswiderstand des A/D Wandlers (mV-Meter): 10^7 Ohm

b.) die Position der Meßsonde (über einen potentiometrischen Längengeber)

c.) der Kurzschlußstrom des Elementes (mit Kurzschlußstrom-Meßgerät)

Elektrolytvolumen: 28 l

Höhe des Flüssigkeitsspiegels über der Meßfläche: 15 cm

Höhe der Sondenöffnung über der Meßfläche: 0,5 cm

Anordnung der Bleche: jeweils ein blankes Stahlblech und ein verzinktes bzw. filmverzinktes Blech, an der schmalen

Kante auf Stoß, koplanar angeordnet.

5. Ergebnisse

Die Ergebnisse von Potentialmessungen und Kurzschlußstrom-Messungen sind in Anlage 3-5 enthalten.

5.1 Potentialmessung

Die Potentialmessung in Leitungswasser zeigt deutlich das unterschiedliche Verhalten von verzinktem bzw. filmverzinktem Stahl und blankem Stahlblech. Da die Reichweite der Elementwirkung aufgrund der relativ niedrigen Leitfähigkeit des Elektrolyten gering ist (einige Zentimeter), werden hier im wesentlichen Ruhepotentiale gemessen. Diese liegen für Stahl zwischen -0,4 und -0,5 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode), für die Feuerverzinkung zwischen -0,68 und -0,7 V (Anlage 3o). Die filmverzinkte Probe zeigt kurz nach Eintauchen bereits ein um ca. 150mV niedrigeres Potential als Stahl, aktiviert sich jedoch zunehmend, und erreicht nach einigen Stunden ein der Feuerverzinkung vergleichbares Potential. In Meerwasser, welches eine um zwei Zehnerpotenzen höhere Leitfähigkeit aufweist, kommt die kathodische Wirkung voll zum Tragen: Das Potential der Stahlprobe wird über die gesamte Oberfläche durch das Potential der Anode bestimmt und nimmt sowohl bei Kontakt mit feuerverzinktem, als auch mit filmverzinktem Stahl Werte unter -1 V GKE an (Anlage 3u), die deutlich unterhalb des Schutzpotentials für Stahl liegen. Zum Vergleich ist in Anlage 3 unten der unter gleichen Bedingungen gemessene Potentialverlauf über einem Element dargestellt, in welchem an Stelle der Filmverzinkung eine handelsübliche Zinkstaub-Beschichtung (Bindemittel: EP, Zinkgehalt im ausgehär-

teten Film: 90,5 M% ;metallisches Zink: ca. 87%) auf Stahl aufgetragen wurde. In diesem Fall bestimmt das Ruhepotential des Stahles den Potentialverlauf. Die Werte liegen etwa 500 mV anodischer als bei Kontakt mit "aktiven" Zinkoberflächen und damit oberhalb des Schutzpotentials.

5.2 Strom/Zeit-Verlauf

In der Anlage 4 sind die Ergebnisse der Kurzschlußstrom-Messung in Meerwasser dargestellt: Während die Feuerverzinkung einen relativ konstanten Strom zwischen 1 und 2 mA liefert, der mit der Zeit langsam absinkt, zeigt die filmverzinkte Vergleichsprobe einen zunächst innerhalb einer Stunde bis auf ca. 4mA ansteigenden Stromverlauf. Der Anstieg und der im Vergleich zur Feuerverzinkung mehr als doppelt so hohe Kurzschlußstrom erklären sich aus der Aktivierung einer sehr viel größeren "effektiven" Oberfläche. Mit der Zeit geht der Strom, vermutlich wegen der Ausbildung von Salzdeckschichten aus Korrosionsprodukten des Zinks zurück, wobei die Abnahme etwas ausgeprägter ist als im Falle der Feuerverzinkung.

Das der Elementstrom während der gesamten Versuchszeit zum vollständigen kathodischen Schutz einer gleichgroßen Stahloberfläche ausreicht, zeigen die Potentialverläufe, die während des Versuches mehrmals gemessen wurden (Anlage 5): Im Falle der Filmverzinkung werden die niedrigsten Potentiale erwartungsgemäß zum Zeitpunkt maximalen Stromes festgestellt (-1,08V), während die Werte gegen Ende des Versuches wieder ansteigen. Die Feuerverzinkung zeigt über die gesamte Versuchszeit etwa konstante Verhältnisse, mit Potentialwerten um -1,03 V. Zu Beginn der korrosiven Beaufschlagung würde

somit auch eine feuerverzinkte Oberfläche durch die Filmverzinkung kathodisch geschützt. Die über den Versuchszeitraum integrierte Gesamtladung, die von dem Elementstrom transportiert wird, ist für die Feuerverzinkung und die Filmverzinkung mit 321 bzw. 301 As fast identisch.

6. Schlußfolgerungen

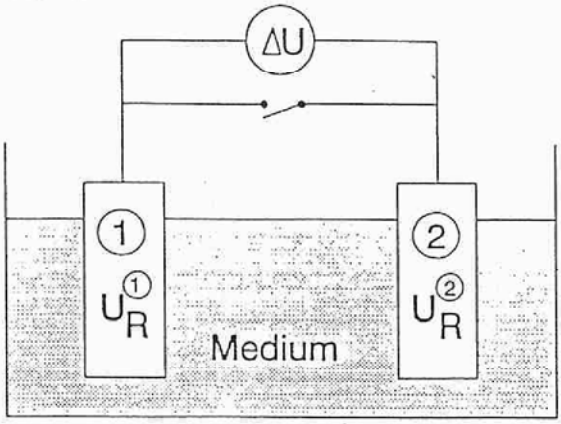
Die untersuchte Filmverzinkung stellt in Kontakt mit Stahl in praxisrelevanten Elektrolyten (Leitungswasser und Meerwasser) eine wirksame Anode dar. Die kathodische Wirksamkeit ist zu Beginn der korrosiven Einwirkung deutlich höher als diejenige einer Feuerverzinkung, geht jedoch, vermutlich wegen der rascheren Bildung von Salzdeckschichten aufgrund des höheren Auflösungsstromes etwas früher zurück. Die Zinkpartikel der Schicht sind offenbar leitend miteinander und mit dem Grundmaterial verbunden und verhalten sich deswegen elektrochemisch vergleichbar einem metallischen Überzug. Es kann davon ausgegangen werden, daß diese Eigenschaften auch in anderen Elektrolyten, über längere Zeit und bei höherer Schichtdicke prinzipiell erhalten bleiben, wenngleich quantitative Unterschiede im Vergleich zu metallischen Überzügen aufgrund von Struktur und Zusammensetzung zu erwarten sind.

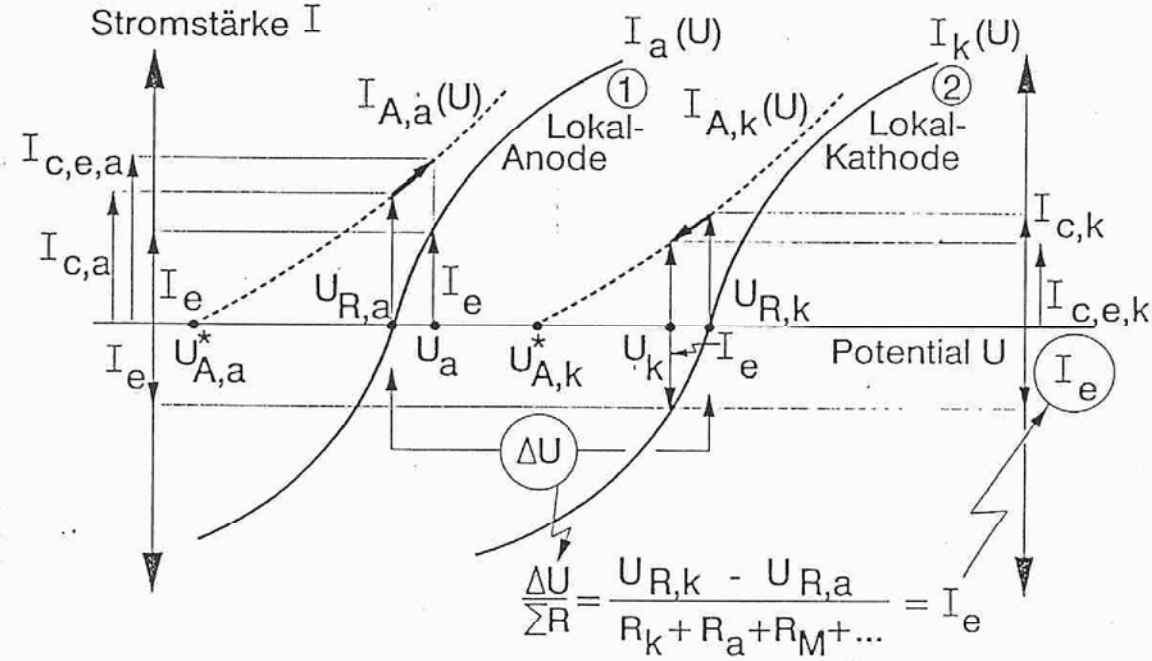
der Sachbearbeiter

Dr.-Ing. Klaus Menzel

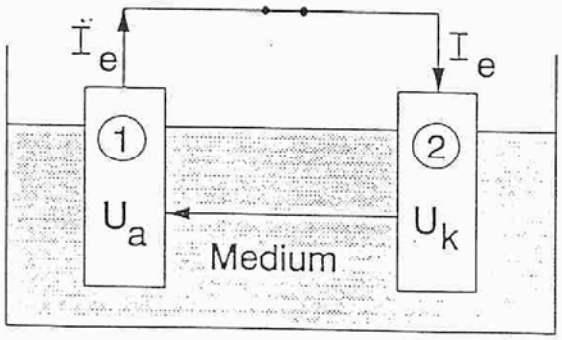
der Abteilungsleiter

Dr.-Ing. habil Ulf Nürnberger





$$\frac{\Delta U}{\sum R} = \frac{U_{R,k} - U_{R,a}}{R_k + R_a + R_M + \ldots} = I_e$$

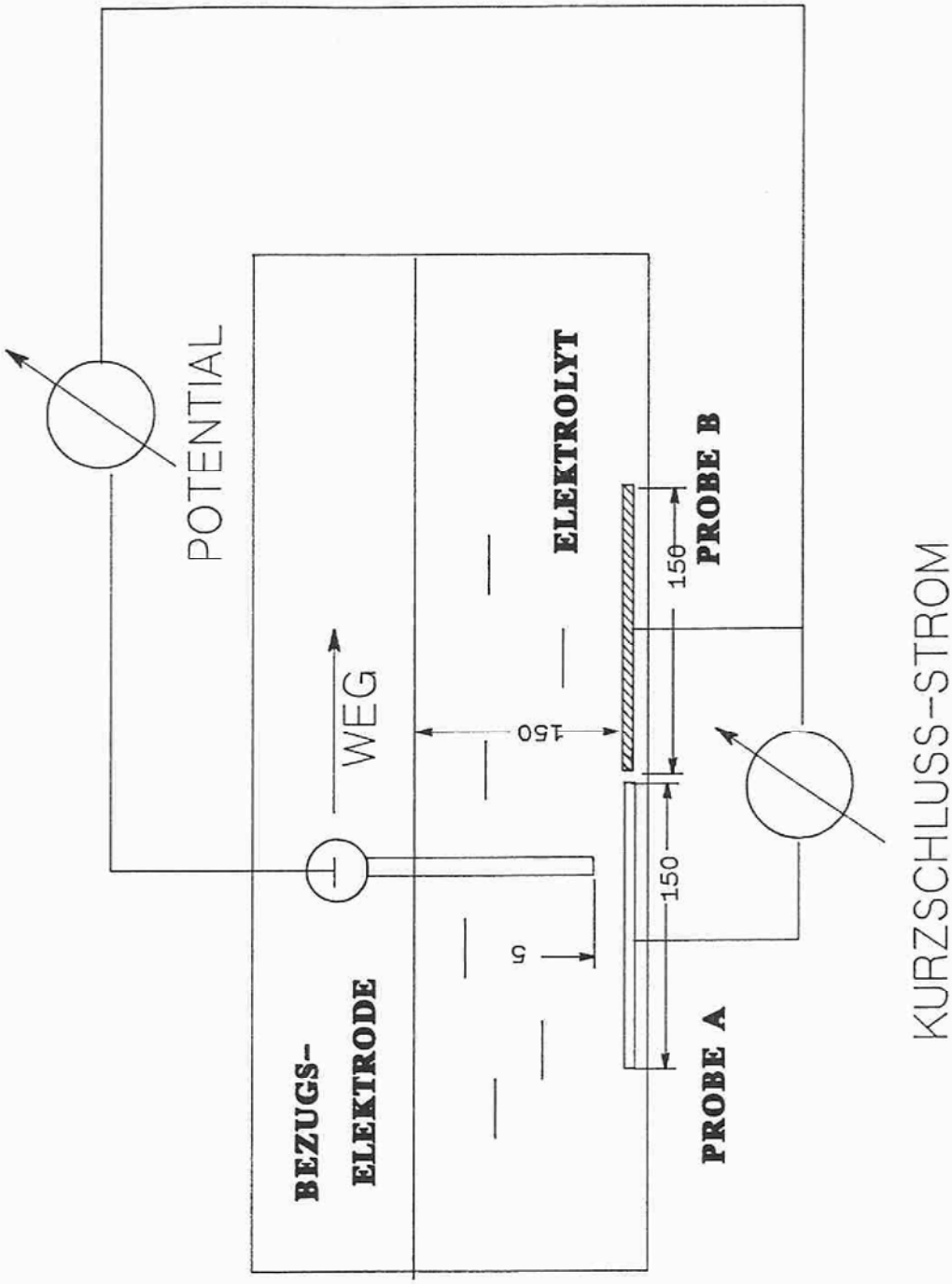


Index	Bedeutung
a, k	Anode bzw. Kathode
A, K	Anodische bzw. kathodische Teilreaktion
M	Medium
R	Summenstrom = 0
I_c	Korrosionsstrom bei Summenstrom = 0
I_e	Elementstrom

Kontaktkorrosion
(bei homogener Stromverteilung)

Stromdichte-Potential-Beziehungen für ein galvanisches Kurzschlußelement (Schmitt)

MESSAUFBAU FÜR POTENTIALVERLAUF



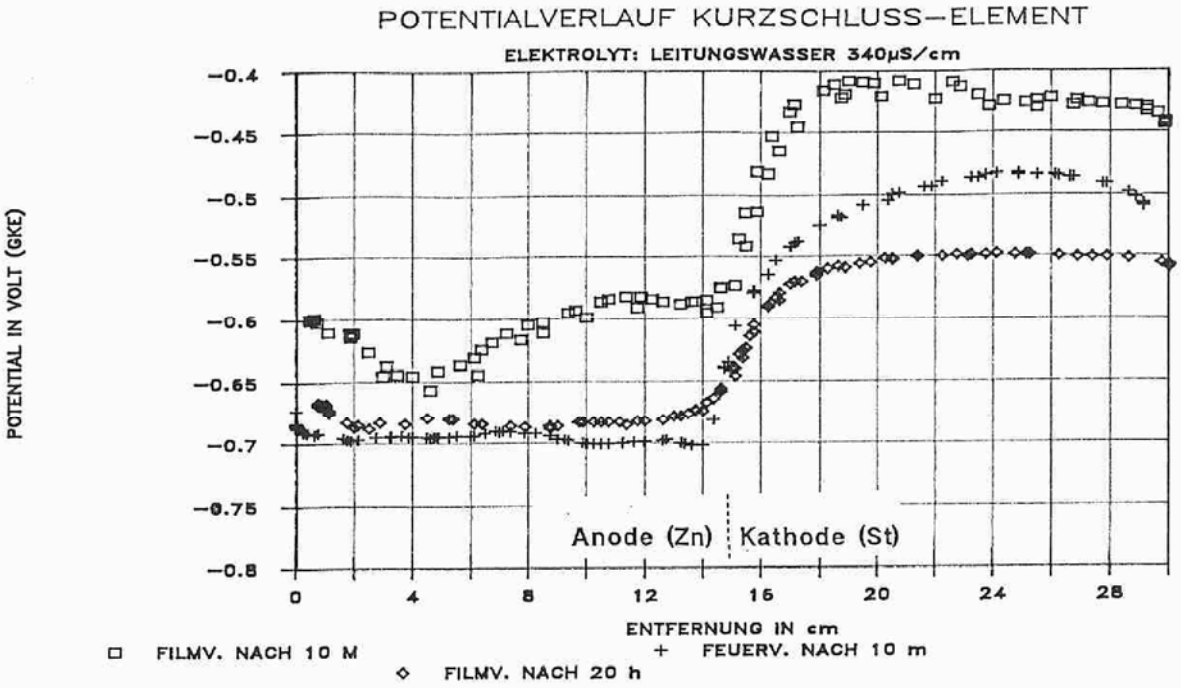
FMPA

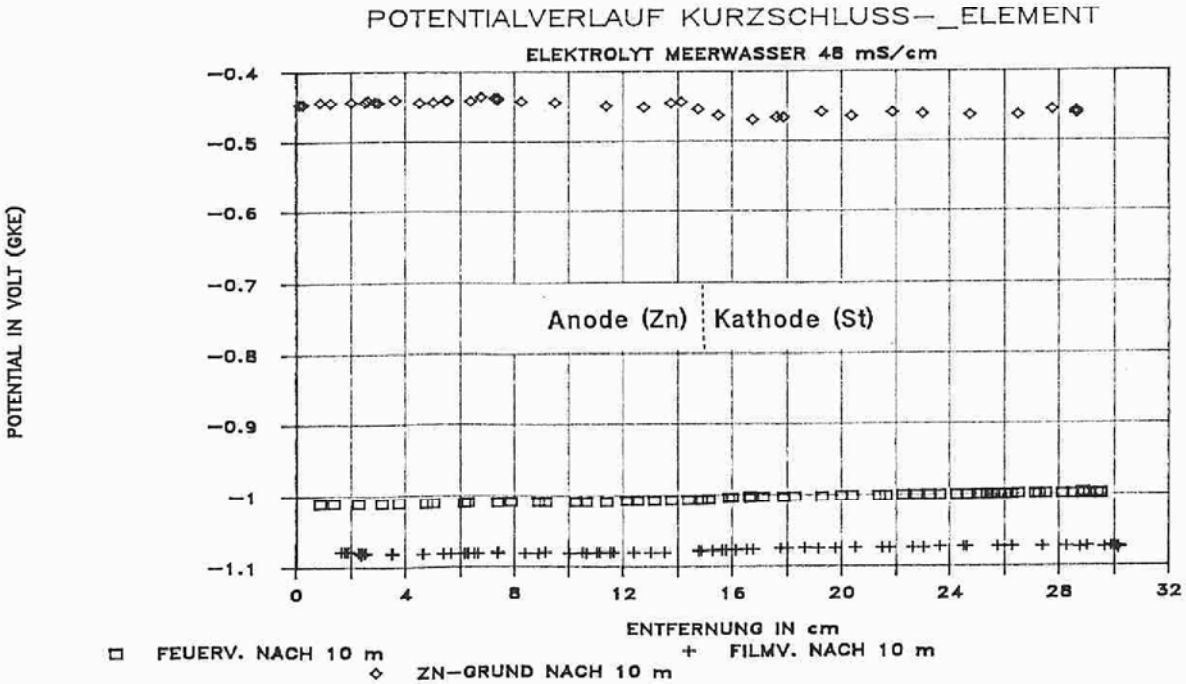
Seite

zum Bericht 34-14098

Beilage 3

vom 7.08.1992





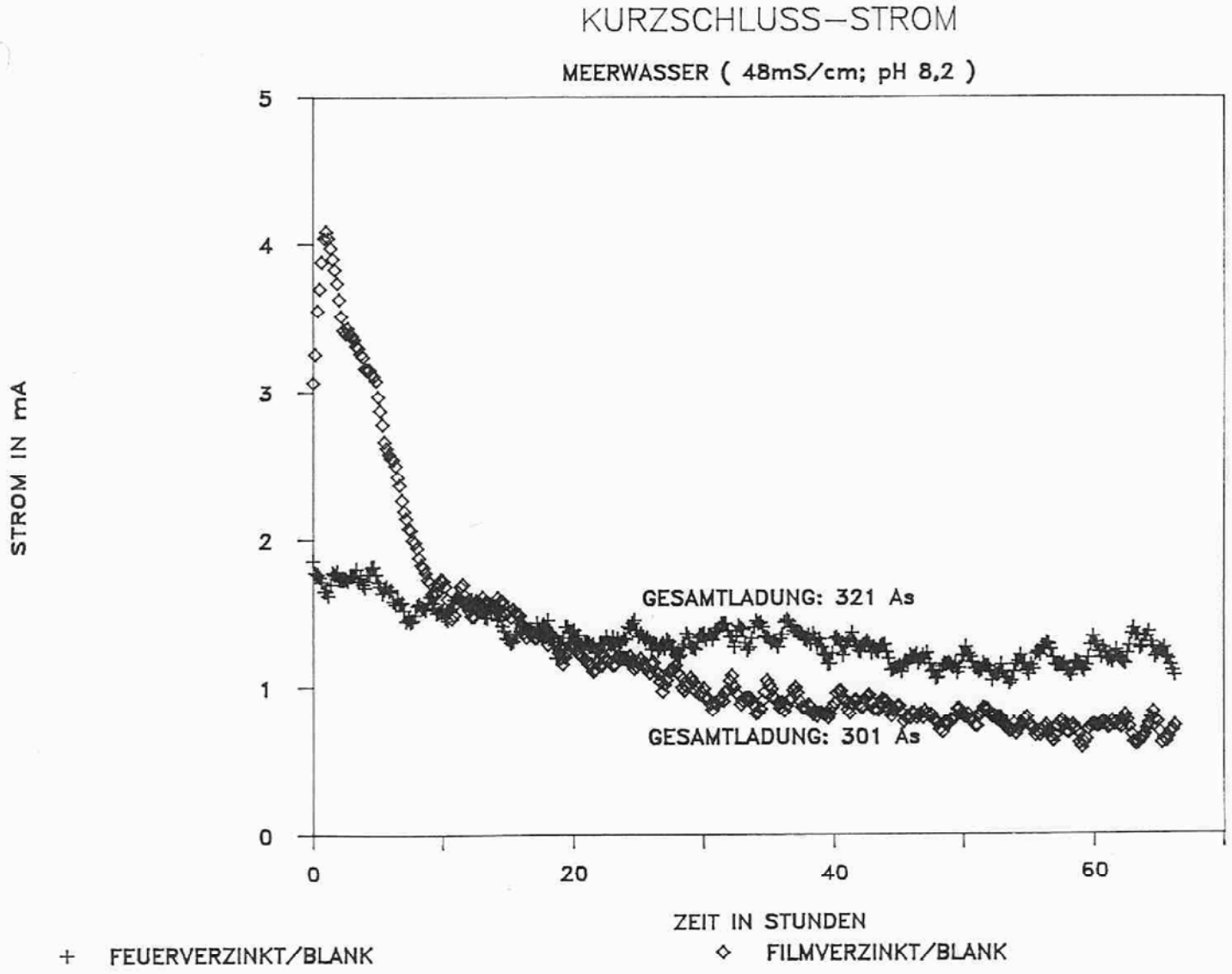
FMPA

Seite

zum Bericht 34,-14098

Beilage 4

vom 7.08.1992



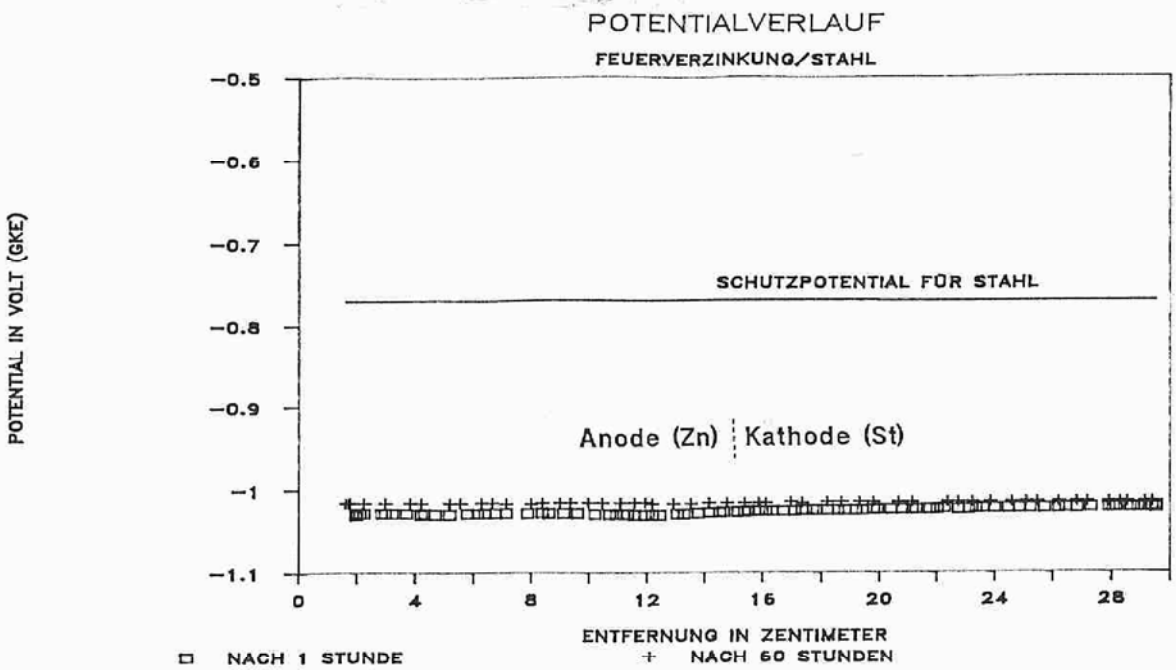
FMPA

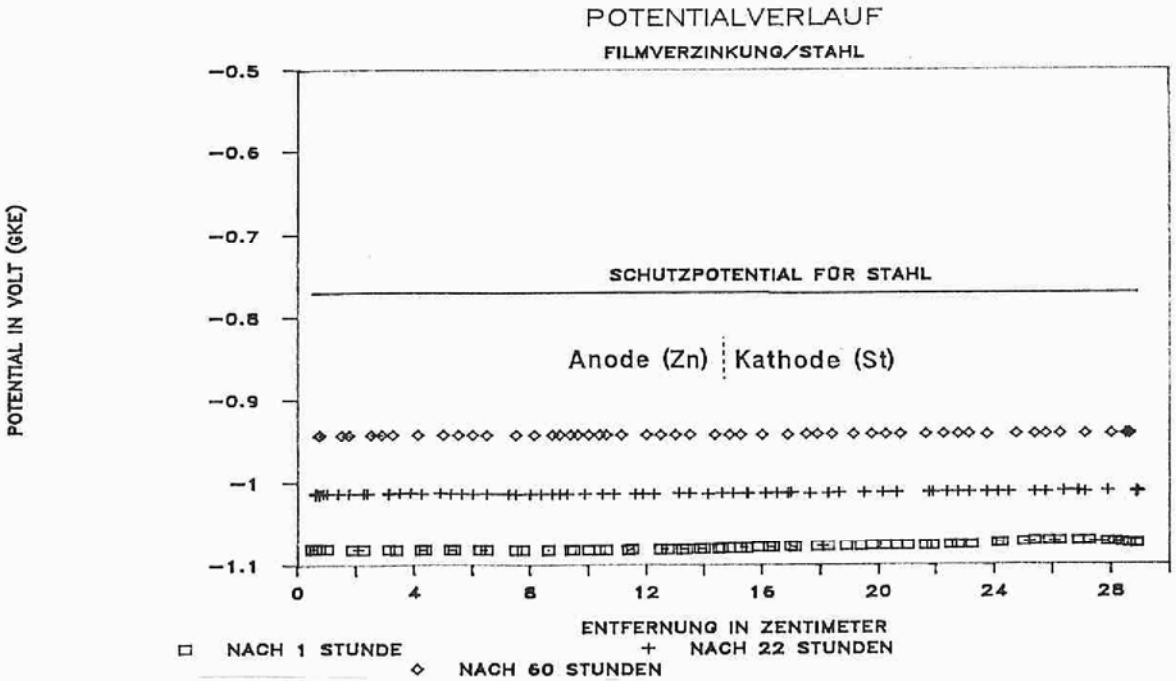
Seite

Beilage 5

zum Bericht 34-14098

vom 7.08.192





Potentialverlauf zur Kurzschlußstrom-Messung aus Anlage 4