



Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie

Masterarbeit



Über das Korrosionsverhalten von HF-
geschweißten Rohren für
Sprinkleranlagen

Michael Wenger, BSc

März 2019

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 20.03.2019



Unterschrift Verfasser/in
Michael, Wenger
Matrikelnummer: 01035174

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 2018 bis März 2019 am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie in Zusammenarbeit mit dem R&D-Bereich der Firma Wuppermann Engineering verfasst.

Allen voran gilt mein Dank meinem Betreuer Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gregor Mori. Herr Mori stand mir immer mit Rat und Tat zur Seite und war mir bei der Gestaltung dieser Arbeit eine große Hilfe. Weiters danke ich Herrn Hubert Falk für die Einweisung bei der Durchführung der elektrochemischen Versuche.

Der Firma Wuppermann Engineering danke ich für die uneingeschränkte Unterstützung und Finanzierung dieser Arbeit sowie für die Bereitstellung aller verfügbaren Ressourcen. Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Rolf Brisberger.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern der Qualitätssicherung und der R&D-Abteilung der Firma Wuppermann bedanken, speziell bei Herrn Florian Fussi, Herrn Harald Vasold und Herrn Konstantin Fischak, die mich bei der Entstehung dieser Diplomarbeit fachlich sowie auch anderwärtig unterstützt haben.

Größter Dank gilt meiner gesamten Familie, welche ständig an mich geglaubt und mich unterstützt hat.

Michael Wenger

Leoben, März 2019

Kurzfassung

Über das Korrosionsverhalten von HF-geschweißten Rohren für Sprinkleranlagen

Bei Sprinklerrohren handelt es sich um längsnahtgeschweißte Rohre, welche in unterschiedlichster Dicke und Oberflächenausführung ausgeführt werden. Sprinklersysteme sind Rohrnetzwerke, die in Gebäudekomplexen zur lokalisierten Brandbekämpfung eingesetzt werden. Um eine langfristige Haltbarkeit und Schutz vor Korrosion gewährleisten zu können, werden die Rohre aus einem kontinuierlichen feuerverzinkten Stahlband hergestellt. Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung der Wirkung unterschiedlichster Medien einschließlich Inhibitoren auf das Korrosionsverhalten dieser Systeme. Der Korrosionsangriff ist sehr komplex und hängt unter anderem von der Art des Überzugs, des Füllmediums, dem Füllgrad sowie der Umgebungstemperatur ab. Aus diesen Gründen wurde eine Versuchsmatrix definiert, wo die zuvor genannten Einflussparameter variiert wurden. Um die Systeme zusätzlich so praxisnahe wie möglich testen zu können, wurden diese in einem speziellen Laborversuchsstand untersucht. Anhand der folgenden metallografischen und chemischen sowie elektrochemischen Analysemethoden konnten deutliche Unterschiede aufgezeigt werden. Die Versuche zur Charakterisierung der Korrosionseigenschaften zeigten, dass sich der Überzug aus Zink-Magnesium im Vergleich zu der standard-feuerverzinkten Variante deutlich beständiger gegenüber lokaler Korrosion verhält.

Abstract

On the corrosion behavior of HF-welded pipes for sprinkler systems

Sprinkler pipes are longitudinally welded pipes with a wide range of thicknesses and surface finishes. Sprinkler systems are pipe networks which are used in building complexes for localised firefighting. In order to guarantee a long-term resistance and protection against corrosion, the pipes are manufactured from a continuous hot-dip galvanized steel strip. The target of this work was the characterisation of the effect of different media including inhibitors on the corrosion behaviour of these systems. The corrosive attack is very complex and depends, on the type of coating, the filling medium, the degree of filling and the ambient temperature. For these reasons, a test matrix was defined in which the before mentioned influencing parameters were varied. To be able to test the systems as practically as possible, a special laboratory test stand was used to perform these investigations. The following metallographic, chemical and electrochemical analysis methods showed clear differences. The experiments to characterise the corrosion properties showed that the zinc-magnesium coating is much more resistant to localised corrosion than the standard hot-dip galvanised version.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Sprinklersysteme	2
2.1	Aufbau	2
2.2	Herstellung von Sprinklerrohren.....	4
2.2.1	Verzinken von Warmband	4
2.2.2	Rohrherstellung	6
2.2.3	Umformverhalten von Zink- und Zinkmagnesiumbeschichtungen	8
2.3	Korrosion in Sprinkleranlagen	9
2.3.1	Angreifende Medien	9
2.3.2	Korrosionsarten	11
2.3.3	Korrosionseigenschaften von Zink und Zinklegierungen.....	19
2.4	Inhibitoren.....	21
2.4.1	Allgemeines über Inhibitoren	21
2.4.2	Arten von Inhibitoren	22
2.4.2.1	Anorganische Inhibitoren	22
2.4.2.2	Organische Inhibitoren	26
3	Experimenteller Teil.....	28
3.1	Charakterisierung der untersuchten Werkstoffe inkl. Medien	28
3.1.1	Grundwerkstoff Stahl	28
3.1.2	Metallografische Untersuchung der Zink-Schicht.....	29
3.1.3	Metallografische Untersuchung der Zn-Mg-Al-Schicht.....	30
3.2	Versuchsmatrix.....	34
3.3	Versuchsaufbau und Durchführung	36
3.3.1	Versuchsstand und Probenpräparation	36
3.3.2	Befüllung der Proben und Versuchsstart.....	37
3.3.3	Optische Untersuchungen	39
3.3.4	REM Untersuchungen	39
3.3.5	Wasseranalysen	39
3.3.6	Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften	40

4	Ergebnisse	42
4.1	Rohrinnendruckmessungen	42
4.2	Optische Untersuchungen	47
4.3	REM-Untersuchungen	59
4.4	Wasseranalysen	76
4.5	Elektrochemische Untersuchungen	84
5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	88
6	Literaturverzeichnis.....	92

1 Einleitung

Sprinklerrohre bestehen aus dem Grundwerkstoff Stahl, welcher vorab in einem Feuerverzinkungsprozess beschichtet wird. Um verzinktes Stahlband im Profilierprozess Widerstandspressschweißen zu können, müssen die Kanten von Zink befreit werden. Entweder wird das Band über einen Spaltprozess besäumt oder das Zink wird im Zuge der Kantenvorbereitung abgeschabt. Im Anschluss wird der Firma Wuppermann ein spezielles Inline-Verfahren zur Innen- und Außennachverzinkung der Schweißnaht verwendet. Dies schlägt sich in verbessertem Oberflächenschutz und optischen Merkmalen nieder.

Aufgrund des zusätzlichen Korrosionswiderstandes und des optisch ansprechenden Aussehens finden diese Rohre vermehrt Einsatz in unterschiedlichsten Bereichen, wobei in dieser Arbeit der Fokus auf den Bereich Sprinkler liegt. Hier kommt es zu Problemen in Anwesenheit von korrosiven Medien wie z.B. in Parkhäuser oder Gegenden in Meeresnähe. Weiteres führt die Nichteinhaltung von Montagevorgaben zu Luftblasen in den Anlagen, welche zu lokaler Korrosion führen. Durch Auflösen der Zinkschicht in wässriger Umgebung entsteht Wasserstoff. Der laufende Druckanstieg im System kann die Löschperformance beeinträchtigen und im schlimmsten Fall zu Explosionen führen.

Als neuer Ansatz, um den zuvor beschriebenen Einflüssen entgegen zu wirken, wurde eine neue Legierung für die Verzinkung, auf Zink-Magnesium Basis entwickelt. Diese Legierung findet bereits Einsatz in unterschiedlichsten Bereichen, angefangen von der Automobilindustrie bis in den Bereich der Photovoltaik-Anlagen.

Ziel dieser Arbeit ist, das Korrosionsverhalten von Sprinklersystemen zu untersuchen. Dafür wurde von der Firma Wuppermann Austria eine Probeserie an Rohren mit 3 unterschiedlichen Oberflächenausführungen produziert.

Um das Korrosionsverhaltens beurteilen zu können wurden die Rohrverbindungen über einen Zeitraum von 6 Monaten in einem bei Wuppermann entwickelten Versuchsstand bei 18-22 °C ausgelagert. Drucksensoren an jeder Rohrverbindung sollen evtl. Druckanstiege aufzeichnen und dokumentieren. Anschließend erfolgte eine visuelle und metallografische Beurteilung des Korrosionsangriffes in der R&D-Abteilung der Firma Wuppermann. Um grundlegende Erkenntnisse zu erhalten, wurden Stromdichte-Potential-Messungen am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie an der Universität Leoben sowie externe Wasseranalysen durchgeführt.

2 Sprinklersysteme

2.1 Aufbau

Sprinklersysteme finden ihre Anwendung zur Brandbekämpfung in öffentlichen sowie auch in privaten Gebäudekomplexen und liegen wie ein Netz über den zu schützenden Objekten. Unter den Decken von Gebäuden installiert, gewährleisten diese Rohrleitungen eine ständige Verfügbarkeit von Löschwasser. Sprinkleroutlets mit integrierten Schmelzloten werden bei einer bestimmten Umgebungstemperatur ausgelöst. Dadurch entsteht eine lokale Beregnung wobei nicht nur die Flammen erstickt, sondern auch Qualm gebunden und Löschwasser eingespart wird. [1, 2]

Die Sprinkler sind für unterschiedlichste Temperaturbereiche ausgelegt, wobei die Auslösetemperaturen meist 30°C über der höchstmöglichen zu erwartenden Temperatur für den zu schützenden Bereich liegt.

Im Sprinkler (**Abbildung 1**) ist ein Glasrohr integriert, das ein temperatursensibles Medium und einen geringen Anteil an Luft enthält. Bei einem Temperaturanstieg dehnt sich die Flüssigkeit im Glas aus, und sorgt für einen Druckanstieg. Bei Erreichen des kritischen Innendruckes, führt ein weiterer Anstieg zum Zerplatzen des Glasrohres. In weiterer Folge wird der Verschluss freigegeben und Löschwasser kann ausströmen. [1]

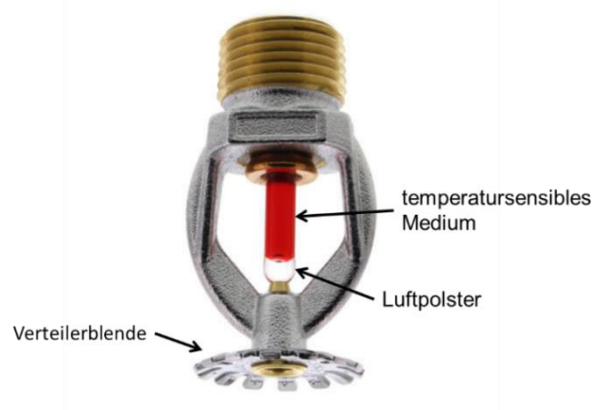


Abbildung 1: Sprinkleroutlet Detailaufnahme [3]

Arten von Sprinkleranlagen

Nassanlage

Bei Nassanlagen ist das gesamte Rohrleitungsnetz bis hin zu den Sprinklern mit Wasser gefüllt. Beim Öffnen des ersten Sprinklers strömt zusätzliches Löschwasser durch das Zufuhrventil in das Netzwerk.

Nassanlagen sind dort zu installieren, wo während des ganzen Jahres weder Frost- noch Überhitzungsgefahr für das Löschwasser im Sprinklerrohrnetz besteht. [1]

Trockenanlage

In Trockenanlagen befindet sich Wasser nur bis zum Trockenalarmventil, während das Sprinklerrohrnetz mit Druckluft gefüllt ist. Öffnet sich ein Sprinkler, so entweicht die Druckluft und das Ventil gibt die Löschwasserversorgung zu den Sprinklerdüsen frei. Diese Art von Anlage wird dort verwendet, wo aufgrund von Witterungseinflüssen eine Nassanlage unvorteilhaft ist oder erhebliche Schäden durch versehentliches Austreten von Wasser entstehen könnte. **Abbildung 2** zeigt zwei unterschiedlichen Ausführungsformen eines Sprinklersystems. [1]

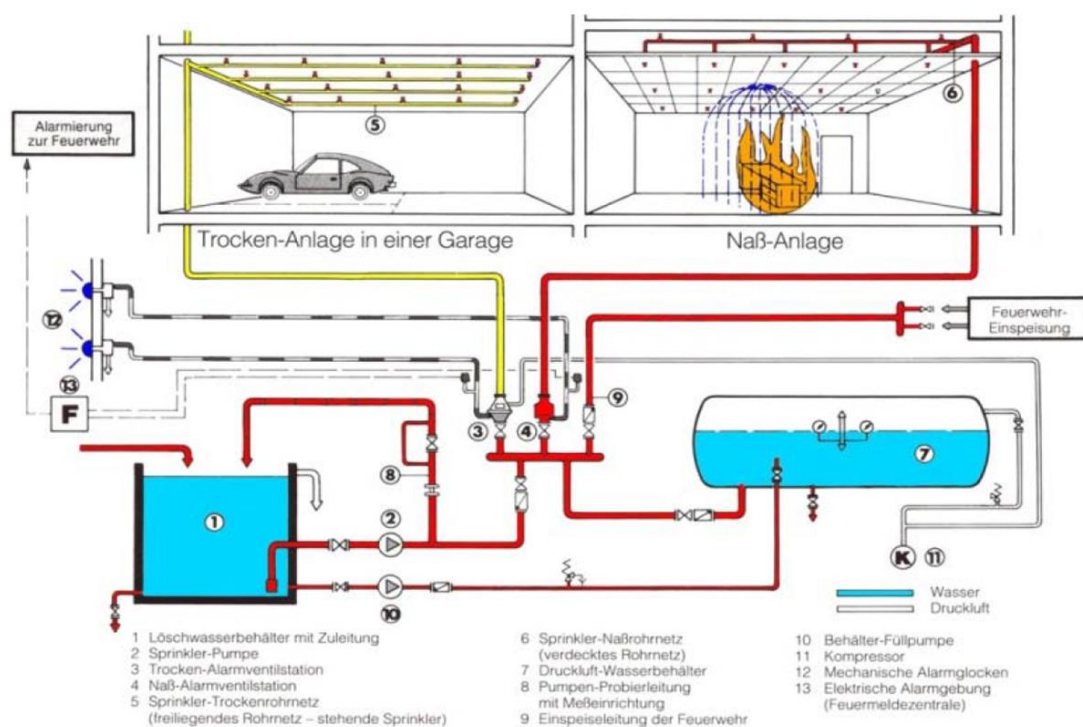


Abbildung 2: Sprinklersystem: Trocken- und Nassanlage [4]

Anwendungsbereiche

Durch Sprinklersysteme werden Brandherde schnell erkannt und verhindert, so dass sich diese nicht zu einem Großbrand ausweiten können. Die typischen Anwendungsgebiete sind unter anderem:

Industriebetriebe, Lager, Hotels, Bürogebäude, Flughäfen, öffentliche Gebäude und Tiefgaragen. [1, 2]

2.2 Herstellung von Sprinklerrohren

2.2.1 Verzinken von Warmband

Dieser Abschnitt erörtert das Aufbringen von Zink oder Zink-Magnesium Überzügen auf ein gebeiztes Warmband. Die Proben, welche in dieser Arbeit untersucht wurden, erhielten ihre Beschichtung in einem kontinuierlichen Bandverzinkungsprozess. Im Weiteren werden der Verzinkungsprozess und die Anlagenstruktur beschrieben. Der Wuppermann interne Bandverzinkungsprozess bildet den Grundstein für die weiteren Schritte.

Abbildung 3 zeigt ein schematisches Prozessbild von einer der Feuerverzinkungsanlagen der Firma Wuppermann.

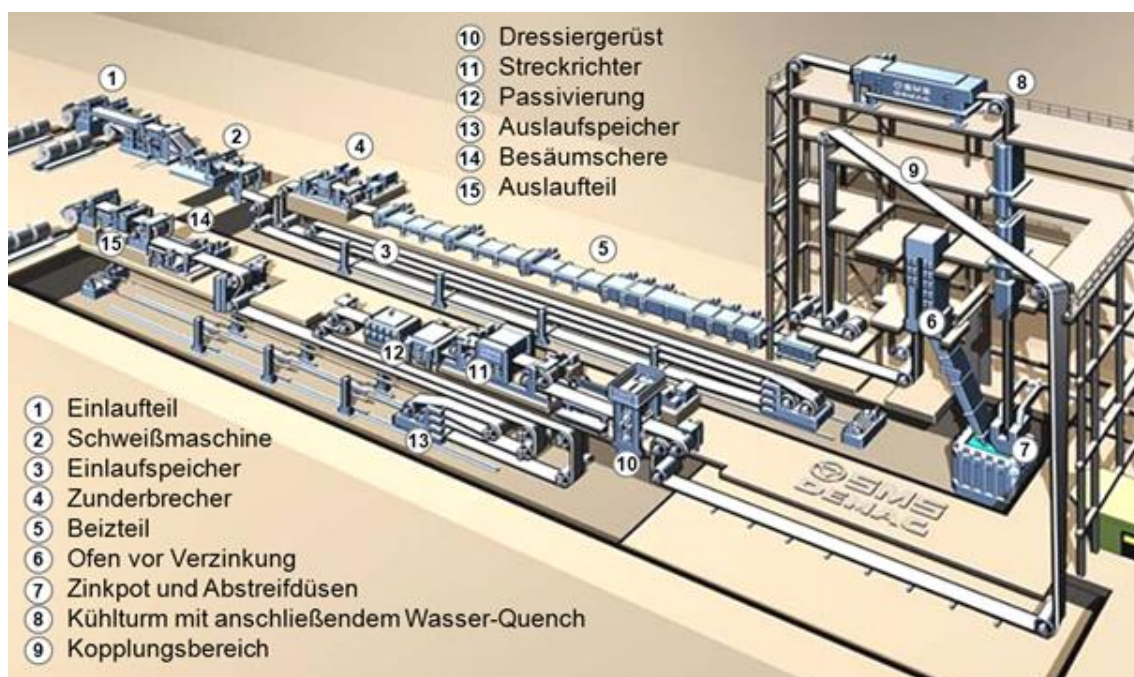


Abbildung 3: schematische Darstellung der Feuerverzinkungsanlage der Fa. Wuppermann

Um einen kontinuierlichen Prozess zu ermöglichen ist am Beginn der Anlage eine Schweißmaschine installiert, welche den laufenden Coil mit dem nächsten verbindet, um die Geschwindigkeit im Verzinkungsprozess konstant zu halten. Bevor das Warmband in das Zinkbad geführt wird, sind zahlreiche Reinigungs- bzw. Vorbehandlungsschritte vorgeschaltet. Eine saubere Oberfläche ist für diesen Prozess von großer Bedeutung, da Verunreinigungen jeglicher Art auf der Stahloberfläche negative Auswirkungen auf die Verzinkungsfähigkeit haben. Bei der Produktion von verzinktem Warmband dient der Ofen dem Vorwärmen und somit der „Aktivierung“ des Bandes. Aufgrund der Wasserstoff-Stickstoff- Atmosphäre im Ofen erfolgt gegebenenfalls noch zusätzlich eine Reduktion restlicher Oxide an der Bandoberfläche. [5–8]

Die Prinzipskizze in **Abbildung 4** zeigt, dass das Stahlband nach Verlassen des Ofens direkt in die Zinkschmelze eintaucht und dort über die Umlenkrolle und die Korrekturrollen vertikal aus dem Pot wieder hinausläuft. Zwei mit Stickstoff oder Luft betriebene Abstreifdüsen, welche an je einer Seite und der Unterseite angeordnet sind, stellen die gewünschte Schichtdicke des Überzugs aus Zink bzw. Zink-Magnesium-Legierungen ein. [7, 9]

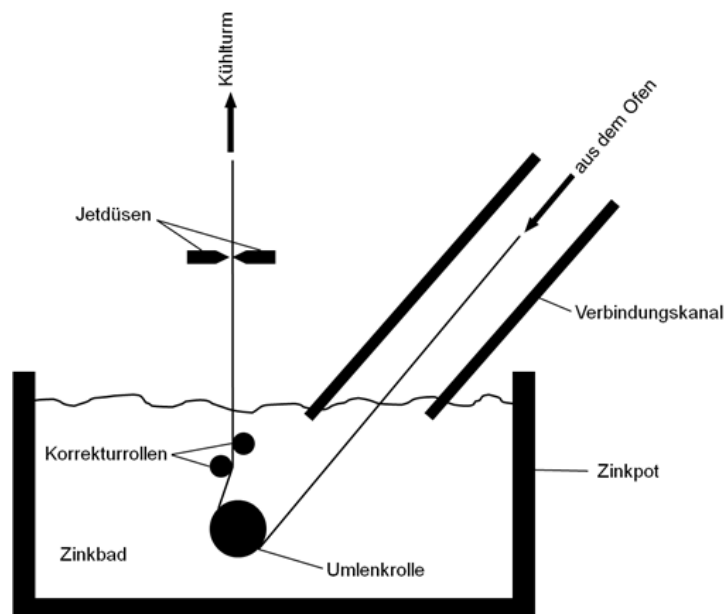


Abbildung 4: Querschnitt durch den Ofen und Zinkbadbereich einer Feuerverzinkungsanlage [5]

Anschließend folgt das Band einer vertikalen Kühlstrecke, wo es mittels Luft und in darauffolgender Wasserabschreckanlage (Waterquench) gekühlt wird. Bevor das Band erneut aufgehaspelt und geschnitten wird, können noch zusätzliche Behandlungsschritte wie Ölen, Passivieren und Walzen bzw. Dressieren erfolgen. [7–9]

2.2.2 Rohrherstellung

In diesem Kapitel wird nun auf den Wuppermann internen Herstellungsprozess von längsnahtgeschweißten Rohre eingegangen.

Das Walzprofilieren ist ein Kaltumformverfahren für die Fertigung von Profilen aus Bändern. Es können sowohl offene als auch geschlossene Profile hergestellt werden, wobei bei Letzteren zusätzlich zum Profilieren ein Fügeprozess notwendig ist. Dieser besteht in den meisten Fällen aus einem Schweißvorgang, der in **Abbildung 5** schematisch dargestellt ist.

[10]

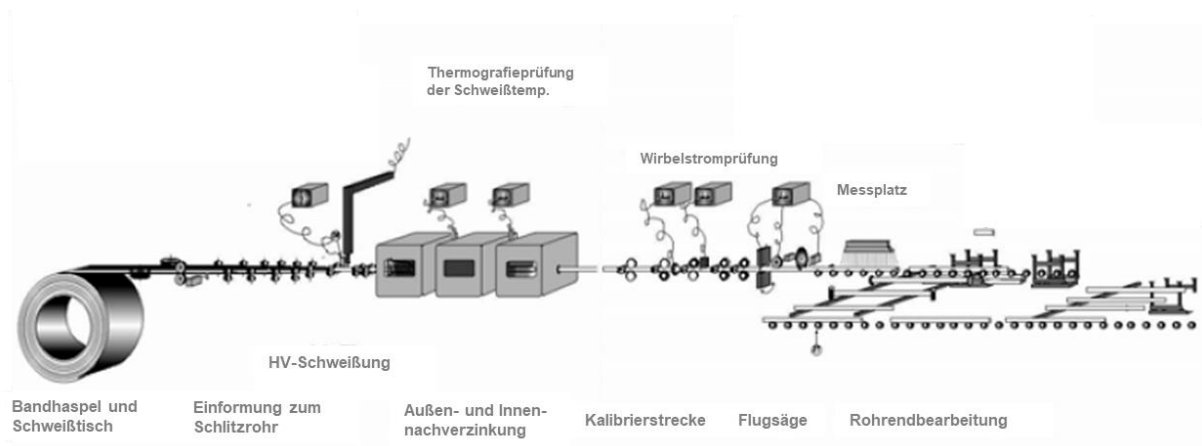


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Rohrprofilierungsanlage der Fa. Wuppermann

Die Anlage wird mit kontinuierlichen Prozessgeschwindigkeiten von 10 – 120m/min betrieben, wodurch diskontinuierliche Operationen wie die Beschickung und Ablängung entkoppelt behandelt werden müssen. Der Ringspeicher dient der Aufrechterhaltung der konstanten Prozessgeschwindigkeit von der Einförmung bis zur Ablängung. [10]

Als Vormaterial dient aufgewickelter- verzinkter oder gebeizter Bandstahl. Während des Walzprofilierprozesses tritt das Band durch den Spalt zwischen rotierenden Ober- und Unterrollen ein und wird dabei geformt. Das Formen bis zum gewünschten Zielquerschnitt (Schlitzrohr) erfolgt in einer 10-stufigen Einförmung. Die in den Stufen gewünschten Zwischenzustände werden durch den jeweiligen Spalt zwischen Ober- und Unterrolle vorgegeben. Der Grund für die Aufteilung der Gesamtumformung auf mehrere Stufen ergibt sich aus einer Betrachtung der Spannungs- und Formänderungszustände des Einsatzmaterials, wobei hier auf weiterführende Literatur verwiesen wird. [10]

Zur Vermeidung von Verschleiß und unzulässigen Temperaturerhöhungen während des Profilierens werden Schmiereinrichtungen integriert. Bei Wuppermann werden Emulsionen

eingesetzt, welche neben guter thermischer auch gute Polsterungseigenschaften zwischen den Rollen und dem Band aufweisen. Das darauffolgende Längsschweißen der Stahlrohre wird mit einem Hochfrequenzschweißstisch realisiert.

Beim Schweißverfahren wird die gleichzeitige Einwirkung von Druck und Wärme ausgenutzt, um die Bandkante des Schlitzrohres ohne Zusatzwerkstoff miteinander zu verschweißen. Die Zusammenführung des Schlitzrohres und das Aufbringen des für die Schweißung erforderlichen Druckes erfolgt durch Stauch- und Druckrollen im Schweißgerüst. Als Energie zur Wärmeerzeugung kommt Hochfrequenzwechselstrom zum Einsatz. Der hochfrequente Strom hat die Eigenschaft, aufgrund seiner hohen Frequenz im Kern des Leiters ein magnetisches Feld aufzubauen. Im Bereich dieses Feldes ist der Ohmsche Widerstand am größten und so fließen Elektronen den Weg des geringsten Widerstandes an der Außenhaut des Leiters (Skinneffekt) entlang. Somit fließt der Strom auf den Bandkanten des Schlitzrohres entlang zum Stoßpunkt der Bandkanten (Schweißpunkt) und findet hier, durch die Annäherungseffekte am Gegenleiter begünstigt, hohe Energieausnutzung. (**Abbildung 6**) [10]

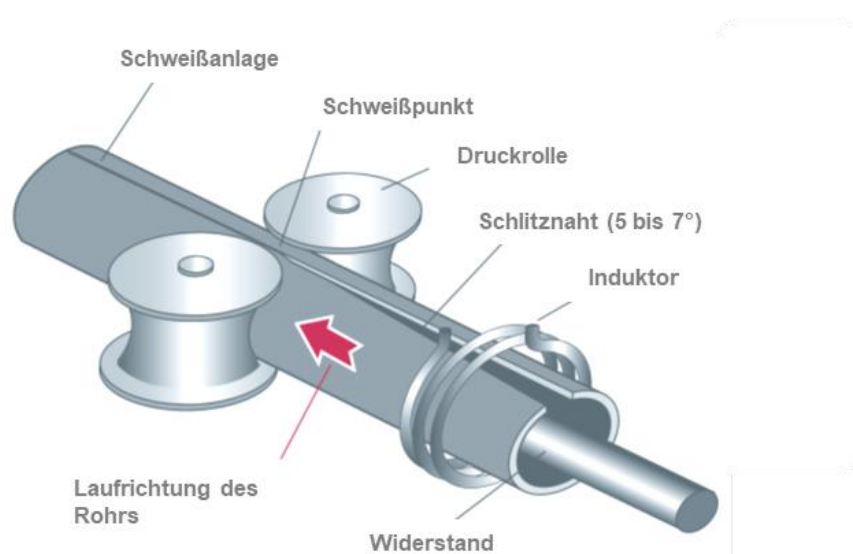


Abbildung 6: Prinzipskizze-HF-Schweißung [10]

Um ein verzinktes Band schweißen zu können, muss die Zinkschicht auf den Kanten mittels Schabermesser vor dem Schweißprozess entfernt werden. Das vorhandene Zink würde ansonsten zu Einschlüssen und unvollständigen Schweißnähten führen. Aus diesem Grund wurde bei Wuppermann ein spezielles Verfahren zum Schweißnaht Innen- und Außenverzinken entwickelt. Alle produzierten verzinkten Rohre weisen eine vollständige und vor allem lückenlose Verzinkung der äußeren und inneren Mantelfläche auf.

Nach dem Schweißprozess erfolgt die Kalibrierstrecke, wo eine Feinjustierung der Geometrie über 5 weitere Profilierwalzgerüste stattfindet. Die abschließende Geometriekontrolle wird durch eine zerstörungsfreie Prüfung des Rohrstranges (Wirbelstromprüfung) gewährleistet und im Anschluss von einer in Produktionsgeschwindigkeit mitlaufenden Trennvorrichtung zerteilt. Auf den Trennprozess folgen letzte Qualitätssicherungsmaßnahmen, z.B. manuelles und optisches Auswerten der Geometrie- und Oberflächenqualität, die Paketierung und der Transport zum Kunden. [10]

2.2.3 Umformverhalten von Zink- und Zinkmagnesiumbeschichtungen

Zink besitzt eine hexagonale Gitterstruktur welches nur 3 Gleitsysteme aufweist und hat aufgrund dessen nur eine geringe Verformbarkeit vorzuweisen. Als Verformungsmechanismen bei Zink-Schichten werden hauptsächlich das Gleiten entlang der Basisebenen und Zwillingsbildung beschrieben, wobei in der Nähe der Korngrenzen auch andere aktive Gleitsysteme vorliegen können. Bei einer einachsigen Dehnung von etwa 2 % ist im konventionell feuerverzinkten Material das Auftreten von Mikrorissen an den Korngrenzen der Zinkkristalle festzustellen. Die Korngrenzen stellen Schwachstellen im Zinküberzug dar, an der die Materialtrennung bevorzugt stattfinden kann. Diese Anrisse sind zunächst nur an der Schichtoberfläche zu finden. Ein vollständiges Durchdringen der gesamten Beschichtungsstärke wird erst bei einer Dehnung von 7 % beobachtet. Mikrorisse innerhalb der Kristalle bilden sich in Zinkschichten bei einer einachsigen Dehnung von etwa 20 %. Diese Risse zeigen eine Abhängigkeit von der Kristallorientierung. Durch die Zugabe von Magnesium verschlechtert sich das Rissverhalten. Verantwortlich hierfür ist der komplexe Schichtaufbau wie in **Kapitel 3.1.3** beschrieben. [60, 61]

Bei Zinkmagnesiumlegierungen sinkt die Rissbeständigkeit aufgrund der sehr harten und spröden $MgZn_2$ -Phase beträchtlich. Bei kleinen Magnesiumgehalten bis 0,2 % entstehen die Risse entlang der Korngrenzen. Bei höheren Zugaben an Magnesium bilden sich Risse entlang der Umformachse. Ausgangspunkte für Risse sind innerhalb der $MgZn_2$ -Phase zu finden, welche sehr hart und spröde ist. Ebenfalls lässt sich diese Phase im ternären Eutektikum in Form von großen hexagonalen Kristallen nachweisen. In diesen befinden sich häufig schon vor jeder Verformung Mikrorisse, welche sich bei Umformung in Makrorisse verwandeln können. Dies bedeutet zusammenfassend, dass Zink- bzw. Zinkmagnesiumüberzüge mit zunehmender Schichtdicke vermehrt zu Mikrorissen neigen, welche Ausgangsstellen für lokale Korrosion sein können. [62-64]

2.3 Korrosion in Sprinkleranlagen

2.3.1 Angreifende Medien

Löschwasser

Korrosion ist ein Prozess, der durch die Wechselwirkung (Reaktion) zwischen einem Material, einem Metall oder Legierung, und seiner Umgebung entsteht. In diesem Überblick, der sich auf den Abbau von Metallen und Legierungen im Bereich wässriger Systeme bezieht, sind folgende Umgebungsvariablen von Bedeutung: [11, 12]

- pH-Wert (Säuregehalt),
- Oxidationskraft (elektrochemisches Potential),
- Temperatur und Wärmeübertragung,
- Geschwindigkeit (Fluidbewegung) und
- Lösungskomponenten und deren Konzentration.

Die Korrosionsbeständigkeit eines Materials hängt von den Umgebungskomponenten und der Systemdynamik sowie der chemischen Zusammensetzung und Struktur des Materials ab. [11–14]

Chemische Analysen

In Sprinkleranlagen wird hauptsächlich Leitungswasser bzw. aufbereitetes Brauchwasser eingesetzt. In **Tabelle 1** sind Wasseranalysen von einigen Hauptexportländern der Firma Wuppermann für Sprinklerrohre angeführt. Die Analysen zeigen große Unterschiede vor allem im Bereich Leitfähigkeit, Cl⁻-Ionen und SO₄²⁻-Ionen. Die Wasserhärte in Verbindung mit Mg- und Ca-Gehalten weist auch eine große Schwankungsbreite auf, wobei diese einen kleinen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit von Zn- und ZnAlMg-Schichten hat. Anders ist dies bei den zuvor erwähnten Parametern (Cl⁻, SO₄²⁻, EL), diese können die Korrosion entscheidend beeinflussen.

Die Korrosionsbelastung ist somit von Land zu Land verschieden und sollte bei der Installation und Berechnung der Lebensdauer berücksichtigt werden.

Tabelle 1: Länderspezifische Leitungswasseranalysen

Untersuchungsparameter	Einheit	A-LW	S-LW	GB-LW
pH-Wert	-	7,8	8,5	7,23
Elektrische Leitfähigkeit Bezugstemperatur: 25°C	µS/cm	310	220	645,53
Sauerstoffgehalt (O ₂)	mg/l	5,66	-	-
Chlorid (Cl ⁻)	mg/l	6,1	13	45,75
Nitrat (NO ₃ ⁻)	mg/l	0,51	-	18,71
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	mg/l	19	38	55,28
Aluminium (Al)	mg/l	0,28	0,03	7,14
Calcium (Ca ²⁺)	mg/l	43	23	121,33
Magnesium (Mg ²⁺)	mg/l	7,7	3,8	4,5
Eisen (g.)	mg/l	0,15	<0,01	2,09
TOC	mg/l	0,36	3,2	1,14
Zink (Zn ²⁺)	mg/l	0,46	-	-

A.....Österreich, S.....Schweden, GB.....Großbritannien, LW.....Leitungswasser

Luftgefüllte Zonen

Atmosphärische Korrosion geht einher mit dem Abbau und der Zerstörung metallischer Werkstoffe durch Wechselwirkung mit der Erdatmosphäre, abhängig von Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit, etc. Die Mehrheit metallischer Bauteile und Strukturen ist bis zu einem gewissen Grad den terrestrischen Luftverhältnissen ausgesetzt und kann daher unter atmosphärischer Korrosion leiden. In einigen schweren Fällen kann das Metall vollständig zerstört und in Korrosionsprodukte umgewandelt werden. Die Kenntnis der wichtigsten Belastungsbedingungen und deren Einfluss auf die Metallkorrosion kann viele Korrosionsschäden vermeiden. [13, 15, 16]

Atmosphärische Korrosion tritt spontan auf. Die gebräuchlichen Metalle in der Erde sind thermodynamisch instabil und reagieren mehr oder weniger schnell mit der Atmosphäre bzw. mit Wasser. Das Metall ist auf einem höheren Energieniveau als sein Oxidationsprodukt, d.h. dass Metalle sich stetig in Korrosionsprodukte umwandeln.

Wenn Metalle mit der Atmosphäre (Sauerstoff) und Wasser (Feuchtigkeit), allenfalls auch in Gegenwart korrosiver Spezies wie Chloriden oder Schwefeldioxid, in Kontakt treten, beginnt der Korrosionsprozess und es entstehen Korrosionsprodukte wie Oxide, Hydroxide oder Oxyhydroxide. [15, 17, 18]

2.3.2 Korrosionsarten

Korrosion ist die chemische Reaktion zwischen einem Werkstoff und seiner Umgebung. Die Korrosion führt Metalle in einen oxidierten Zustand über. Oftmals kann Korrosion als Umkehrung der extraktiven Metallurgie gesehen werden. [13, 19–21]

Gleichförmige Korrosion

Bei der gleichförmigen Korrosion ist ein ebenmäßiger Abtrag über die gesamte Oberfläche zu detektieren (**Abbildung 7**). Dies ist auf die Ausbildung einer homogenen Mischelektrode zurückzuführen, wobei örtlich die Anoden und Kathoden statistisch wechseln. Die Korrosionsgeschwindigkeit hängt von der Elektrolytkonzentration, der Temperatur, der Relativbewegung (Elektrolyt/Bauteil), der Deckschichtbildung, von Inhibitoren und der Oberflächenrauigkeit ab. Die Gleichmäßige Korrosion kann anhand der Abtragsrate in mm/a oder $\text{g/m}^2\text{d}$ charakterisiert und berechnet werden. Einige Abtragsraten von Zinküberzügen sind in **Tabelle 2** angeführt. [22, 23]

Tabelle 2: Korrosionsraten und Korrosivitätskategorien von Zn-Überzügen [24]

Korrosivitäts- kategorie	Typische Umgebung		Korrosions- belastung	Durchschn. Zinkabtrag
	Innen	Außen		
C1	Geheizte Gebäude mit neutralen Atmosphären, z.B.: Büros, Läden, etc.		unbedeutend	< 0,1 µm/a
C2	Ungeheizte Gebäude, in denen Kondensation auftreten kann, z.B. Lager, Sporthallen, etc.	Atmosphären mit geringer Verunreinigung. Meistens ländliche Bereiche	gering	0,1 bis 0,7 µm/a
C3	Produktionsräume mit hoher Luftfeuchte und etwas Luftreinigung	Stadt- und Industriatmosphäre, mäßige Verunreinigungen durch Schwefeldioxid. Küstenbereich mit geringer Salzbelastung	mäßig	0,7 bis 2,1 µm/a
C4	Chemieranlagen, Schwimmbäder,	Industrielle Bereiche und Küstengebiete mit mäßiger Salzbelastung	stark	2,1 bis 4,2 µm/a

Unterteilen lässt sich diese Korrosionsart in wässrige oder gasförmige Korrosion. Eine Sonderform nimmt die Atmosphärische Korrosion ein. Dabei findet die Korrosionsreaktion in einer dünnen wässrigen Schicht auf der Metalloberfläche statt. [13, 25]

Ab ca. 70 % Luftfeuchtigkeit ist ein Angriff durch gleichmäßige Korrosion möglich. Dabei kondensieren Wassertropfen, die sich durch atmosphärische Verunreinigungen (SO₂, CO₂, NaCl, etc.) ansäuern und darauffolgend die Metalloberfläche angreifen. Vor allem Cl⁻- und SO₄²⁻-Ionen, geringe Wasserhärte und Mikroorganismen begünstigen eine höhere Abtragsrate. [22]

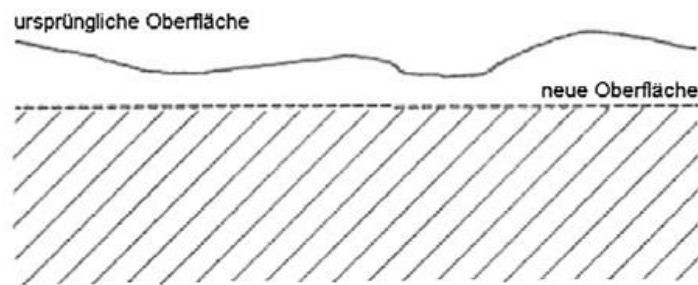


Abbildung 7: Schematische Darstellung der gleichförmigen Korrosion [27]

In den **Abbildung 8-9** ist die Abhängigkeit des Massenverlustes vom pH-Wert bei Eisen und Zink dargestellt. Eisen ist in stark basischen Medien sehr gut beständig. Bei einem pH-Wert von 10 erreicht Eisen eine konstante Abtragsrate bis in den sauren pH-Bereich. In sauren Lösungen nimmt die Beständigkeit stark ab und der Masseverlust steigt exponentiell an. Zink hingegen besitzt eine gute Beständigkeit in einem pH-Bereich von 6-12, klar ersichtlich am Minium des Kurvenverlaufs in **Abbildung 9**, pH-Werte unter 6 und größer als 12 führen zu einem starken Anstieg des Massenverlustes.

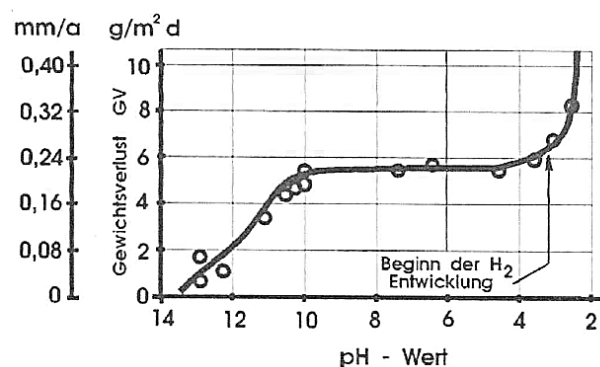


Abbildung 8: Einfluss des pH-Wertes auf die Korrosionsgeschwindigkeit bei Eisen [23]

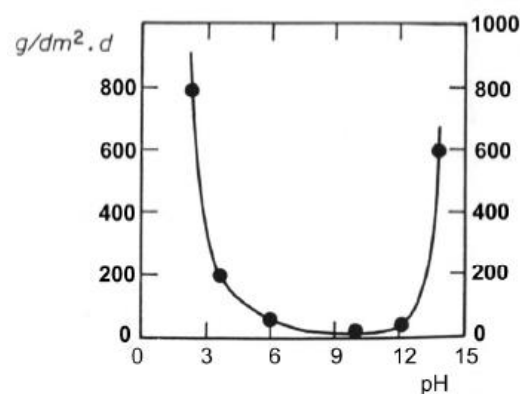


Abbildung 9: Einfluss des pH-Wertes auf die Korrosionsgeschwindigkeit bei Zink [28]

In **Abbildung 10** lässt sich Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf den Massenverlust bei Eisen darstellen. Ab einer Feuchtigkeit von ca. 40% in atmosphärischer Umgebung steigt der Massenverlust konstant mit zunehmender Feuchte an. Ruß und SO₂ in der Umgebung führen ab ca. 50% Luftfeuchtigkeit zu einem starken Anstieg des Masseverlustes.

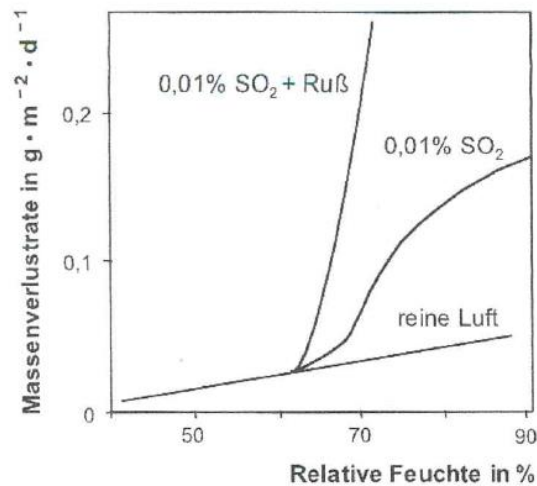


Abbildung 10: Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Korrosionsgeschwindigkeit bei Eisen [23]

Mechanismen in wässrigen Medien

Wässrige Korrosion ist ein elektrochemischer Prozess, der an der Schnittstelle zwischen einem Material und einer wässrigen Lösung stattfindet. Damit Korrosion auftreten kann, müssen eine Oxidationsreaktion und eine Reduktionreaktion gleichzeitig stattfinden: [26]



wobei M ein Metall und Me²⁺ ein gelöstes Metallkation bezeichnet, welches an eine kathodische Reaktion gekoppelt ist: [26]



In der kathodischen Reaktion wird Ox als ein lösliches Oxidationsmittel und Red. als reduzierte Form des Oxidationsmittels, das eine lösliche Spezies sein kann oder nicht, bezeichnet. Ein Beispiel für ein kathodisches Reagenz, das ein lösliches Produkt erzeugt, ist die Sauerstoffreduktion: [26]



Ein Beispiel für eine kathodische Reaktion, die ein gasförmiges Produkt erzeugt, ist die Protonenreduktion: [26]



Die Summe von zwei elektrochemischen Halbreaktionen, einer anodischen und einer kathodischen, ist die gesamte Korrosionsreaktion: [26]



Korrosion ist also die Kopplung zweier elektrochemischer Reaktionen auf derselben Oberfläche. Diese Kopplung erfolgt an einem einzigen Potential, dem so genannten Korrosionspotential (E_{corr}). Dieses Potential hängt von den relativen Raten der gekoppelten anodischen und kathodischen Reaktionen ab. Die Oxidationszahl des gelösten Metallkations kann sich mit der Änderung von E_{corr} ändern. So kann ein Oxidationsmittel, das in der Lage ist, das Korrosionspotential auf einen positiveren Wert zu ändern, eine höhere Oxidationszahl des Metalls erzeugen. Die Kombination aus Anode und Kathode auf einem Metall kann als kurzgeschlossene galvanische Zelle betrachtet werden, in der die Energie durch den Verbrauch von kathodischem Reagenz (Oxidationsmittel) abgebaut wird. Diese Situation ist in **Abbildung 11** dargestellt. [11, 12, 14, 26]

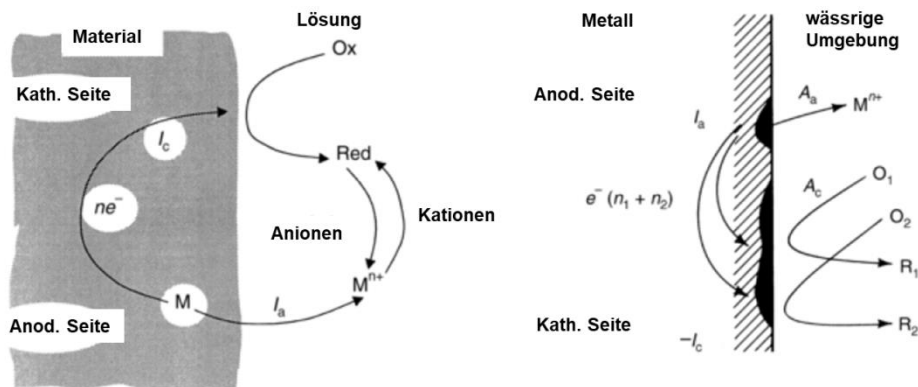


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Reaktionen in einer galvanischen Zelle [11]

Um ein Gleichgewicht aufrechtzuerhalten, muss die verbrauchte Menge an kathodischem Reagenz (Ox) gleich der Menge des gebildeten Korrosionsprodukts (Me^+) sein.

Da Elektronen durch die anodische Reaktion freigesetzt und durch die kathodische Reaktion verbraucht werden, kann Korrosion als elektrochemischer Strom (I) ausgedrückt werden. Darüber hinaus verlangt die Anforderung an den Massenausgleich, dass der in die kathodische Reaktion fließende Strom gleich dem aus der anodischen Reaktion fließenden Strom sein muss. [11, 12, 14, 26]

Per Definition unter Leerlauf- oder frei korrodierenden Bedingungen:

$$I_a = |I_c| = I_{\text{corr}} \quad (6)$$

wobei I_a der anodische Strom, I_c der kathodische Strom und I_{corr} der Korrosionsstrom ist. [11]

Wässrige Korrosion wird von vielen chemischen, elektrochemischen und metallurgischen Variablen beeinflusst: [20, 29]

- Zusammensetzung und die metallurgischen Eigenschaften des Metalls oder der Legierung,
- chemische Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften des Elektrolyten bzw. der umgebenden Atmosphäre,
- das Vorhandensein oder Fehlen von Oberflächenschichten und
- Eigenschaften der Oberflächenschichten, wie Widerstand, Dicke, Art der Defekte und Kohärenz.

Mechanismen der Atmosphärischen Korrosion

Metalle reagieren, wenn sie der Luft und speziell hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind. Wie bei den meisten chemischen Prozessen ist der Einsatz bei erhöhten Temperaturen aufgrund der exponentiellen Zunahme von Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur als kritisch zu bezeichnen. Der häufigste Reaktionspartner ist Sauerstoff in der Luft. [16]

Die Korrosion in Gasen unterscheidet sich von der wässrigen Korrosion dadurch, dass bei Gasreaktionen hauptsächlich Diffusionsprozesse stattfinden. Die Mechanismen der Oxidation sind in **Abbildung 12** schematisch dargestellt. Das Gas wird zunächst als atomarer Sauerstoff an der Metalloberfläche adsorbiert. Das Oxid bildet sich an der günstigsten Stelle und wächst zu einer dichten Schicht. Mit zunehmender Dicke der Schicht bildet diese eine schützende Oxidbarriere, um das Metall vor der umgebenden Atmosphäre zu schützen. Für weiteres Wachstum, müssen sich Elektronen durch das Oxid bewegen, um die an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffatome zu erreichen und Sauerstoff, Ionen, Metallionen oder beides müssen sich durch die Oxidbarriere bewegen. [13, 16, 20, 30]

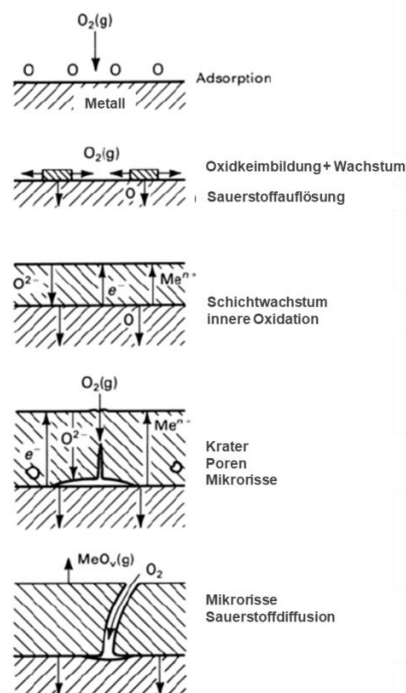


Abbildung 12: Oxidationsmechanismus an Luft, schematisch [30]

Innere Spannungen im Oxidfilm können Hohlräume und Mikrorisse im Film erzeugen, die den Oxidationsmechanismus verändern oder sogar dazu führen, dass die Oxidschicht das Metall nicht vor dem Gas schützt. Eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit kann durch die Auswahl geeigneter Legierungen für die jeweilige Umgebung und durch das Aufbringen von Schutzschichten erreicht werden. [30]

Muldenkorrosion

Bei dieser Art von Korrosion treten örtlich unterschiedliche Abtragungsraten auf. Liegt eine inhomogene Verteilung von Anoden- und Kathodenflächen auf dem Werkstoff vor, so führt dies zu Korrosionselementen, d.h. es tritt ein ungleichmäßiger Abtrag auf der Werkstoffoberfläche ein, der zur sogenannten Muldenkorrosion führt. Diese Korrosionselemente sind entweder auf Ungleichmäßigkeiten im Werkstoff oder in der Elektrolytlösung zurückzuführen. Beispiele dafür bilden eine ungleichmäßige Verteilung von Feuchtigkeit oder unterschiedliche Konzentrationen von Inhaltsstoffen des Elektrolyten, wobei dem Sauerstoff als wesentlichem Partner für die kathodische Teilreaktion eine bedeutende Rolle zukommt. Letztlich führen diese Konzentrationselemente zu örtlich unterschiedlichen Stromdichten der anodischen und kathodischen Teilreaktion mit daraus resultierenden höheren Abtragsraten an den Oberflächenbereichen mit höherer anodischer Teilstromdichte. [13, 25]

Der Flächenabtrag außerhalb der Vertiefung ist dabei als sehr gering zu bezeichnen. Bei fortgeschrittenem Korrosionsstadium können die lokalen Beschädigungen weit in das Grundmaterial eindringen und zum örtlichen Versagen des Bauteiles führen. Anzumerken gilt hier, dass in einigen Grenzfällen zwischen Mulden- und Lochkorrosion nicht eindeutig unterschieden werden kann. Eine typische Morphologie ist in **Abbildung 13** skizziert. [13, 26, 31, 32]

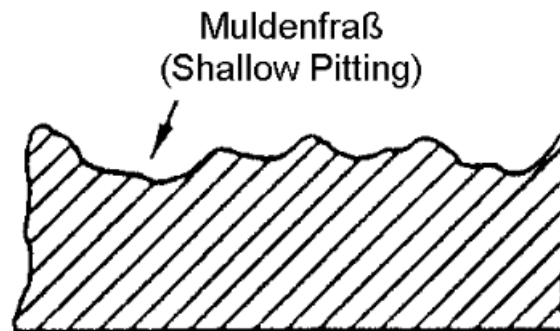


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Muldenkorrosion [23]

Spaltkorrosion

Der Spaltkorrosionsmechanismus ist ähnlich dem der Lochkorrosion. Sie tritt bevorzugt an Fugestellen bzw. Bauteilverengungen (z.B. Rissen etc.) auf. Spalt und Oberfläche bilden aufgrund unterschiedlicher Elektrolytzusammensetzung und Belüftung ein Korrosionselement aus, wobei die Werkstoffoberfläche die Kathode und der Spalt die Anode darstellt (**Abbildung 14**). Durch die steigende Elektrolytansäuerung im Spalt (H^+ -Ionen) wird die Metallauflösung (Me^{2+} -Ionen) beschleunigt und die Korrosionsrate weiter gesteigert. Für den Ladungsausgleich werden negativ geladene Ionen angeliefert. Dies führt speziell beim Vorhandensein von Cl^- -Ionen zu einer beschleunigten Reaktion. [22, 27]

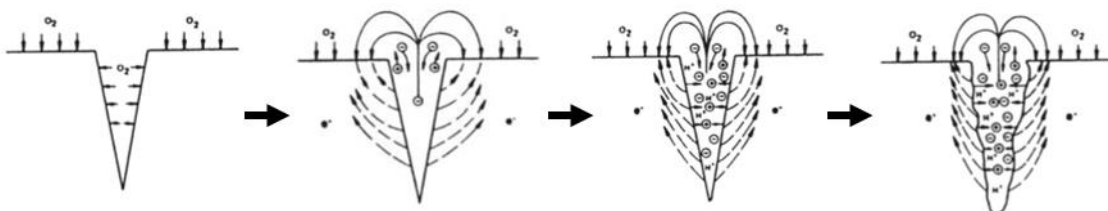


Abbildung 14: Schema der Spaltkorrosion [23]

2.3.3 Korrosionseigenschaften von Zink und Zinklegierungen

Zink besitzt ein sehr negatives Ruhepotential von -763 mV_H . Jedoch können die Ruhepotentiale abhängig von den unterschiedlichen Medien abweichen. Als Grund hierfür lassen sich sekundäre Reaktionen, wie Schutzschichtbildung nennen. Beispielhaft zeigt sich dies im gemessenen Ruhepotential von 772 mV_H in einer Lösung mit 50 ppm Cl^- wie in **Kapitel 3.3.6** verwendet. Aufgrund des negativen Normalpotentials besitzt Zink eine sehr gute kathodische Schutzwirkung gegenüber Stahl. Der kathodische Schutz tritt jedoch nur auf, wenn Zink und Stahl über einen Elektrolyten elektrisch leitend verbunden sind. Hierbei geht eine erhöhte Leitfähigkeit einher mit einer besseren Schutzwirkung. Die Beständigkeit des Zinks liegt im Wesentlichen zwischen einem pH-Wert von 6-12,5. [37–39]

Das gute Korrosionsverhalten von Zink ist bedingt durch die Ausbildung einer schützenden Deckschicht. Diese Deckschichten werden im Laufe der Zeit abgetragen und durch die darunter liegende Zn-Schicht stets erneuert. Aus diesem Vorgang resultiert der Massenverlust. Die Schutzdauer der Zinküberzüge ist annähernd proportional zur flächenbezogenen Masse des Zinküberzuges. Hauptsächlich entsteht unter atmosphärischer Einwirkung Zinkoxid. Bei hoher Luftfeuchtigkeit wird ZnO in Zinkhydroxid umgewandelt. [38]



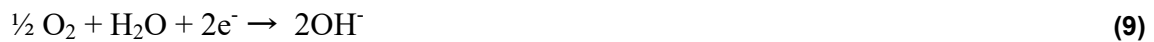
Bei anhaltender Feuchtigkeit oder Sauerstoffmangel in der Umgebung bilden sich lockere, poröse Korrosionsprodukte, welche hauptsächlich aus $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bestehen. Dieser sogenannte Weißrost hat keine schützende Eigenschaft. Er entsteht vor allem durch schlechte Belüftung und hohe Luftfeuchtigkeit. So kann es bei kontinuierlicher Einwirkung von Feuchtigkeit und Sauerstoffzufuhr zu einer raschen Zerstörung von Zink und Zinkschichten kommen. [43, 44]

Die Korrosion von Zink und Zinkschichten in Wässern ist vom pH-Wert, dem Kohlendioxidgehalt, der Temperatur und dem Salz- und Sauerstoffgehalt des Wassers abhängig. [37, 39]

Aufgrund der bekannten Verschlechterung der Korrosionseigenschaften von Zink in dauerfeuchten Umgebungen wurden Überzüge entwickelt, die in diesem Anwendungsfall ein besseres Verhalten aufweisen. Eine Möglichkeit ist der Einsatz von Zink-Legierungen. Bedeutendster Vorteil bei der Zugabe von Magnesium ist die bessere Korrosionsbeständigkeit des verzinkten Produktes. Untersuchungen an Zink-Magnesium überzogenen Stahlblech in Salzsprühtests und zyklischen Korrosionstests weisen im

Vergleich zu galvanisch verzinktem Stahlband eine etwa zehnmal größere Beständigkeit gegenüber Rotrostbildung und eine etwa fünfmal bzw. zehnmal höhere Beständigkeit gegenüber Weißrostbildung auf. **Abbildung 15** zeigt Ergebnisse eines Crevice Corrosion Temperature-Test (CCT) mit unterschiedlichen Zn-Legierungen, woraus klar ersichtlich wird, dass die Beständigkeit mit steigendem Mg-Gehalt zunimmt. Erklären lässt sich dies anhand der Anoden- und Kathoden-Reaktionen. [45, 46]

Kathodenreaktion [47]



Anodenreaktionen



Bei Zugabe von Aluminium und Magnesium wird die Reaktion nach (10) unterdrückt, die Reaktion nach (11) durch den $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Film gehemmt, sodass als Schlussfolgerung die (9) nur mehr verzögert abläuft. [47]

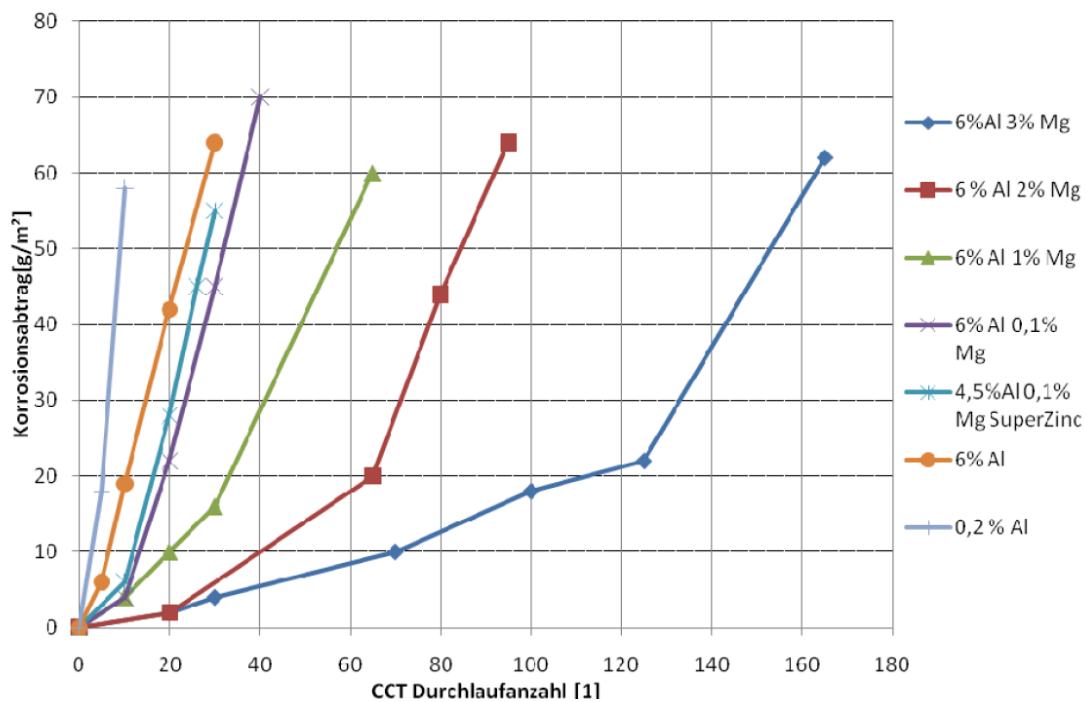


Abbildung 15: Abtragung unterschiedlicher Zn-Legierungen in einem CCT-Test [48]

2.4 Inhibitoren

2.4.1 Allgemeines über Inhibitoren

In gewisser Weise bildet ein Inhibitor durch Reaktion der Lösung mit der korrodierenden Oberfläche eine Schutzschicht. Die Korrosionshemmung ist reversibel, dafür ist es notwendig, dass eine Mindestkonzentration der hemmenden Verbindung vorhanden ist, um den Oberflächenfilm zu erhalten. Eine gute Zirkulation und das Fehlen von stagnierenden Bereichen sind notwendig, um die Hemmstoffkonzentration aufrechtzuerhalten. Synergieeffekte zwischen verschiedenen Spezies können die inhibierende Wirkung verstärken. [33–35]

Sulfite und Hydrazin dienen zur Kontrolle von gelöstem Sauerstoff. Oxidierende Ionen, wie z.B. Eisen(III) -Salze und -Nitrate, induzieren Passivität in aktiv-passiven Legierungen. Calcium, das Durchlaufwassersystemen zugesetzt wird, begünstigt die Bildung von Oberflächenschutzschichten durch Anpassung des Sättigungsindex. Bestimmte schwache Basen, wie Ammoniak und eine Reihe von Aminverbindungen, werden zur Neutralisierung von saurem Kesselwasser verwendet und verringern dadurch die Ätzwirkung. [33–35]

Inhibitoren können die anodische, die kathodische oder beide elektrochemischen Reaktionen unterdrücken. Durch Polarisationsmessungen kann gezeigt werden, welche dieser Reaktionen von einem Inhibitor beeinflusst wird. Chromat hat den stärksten Einfluss auf die kathodische Polarisation des Messings, mit einem schwächeren Einfluss auf die anodische Polarisation von Stahl. Messungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie zeigen ebenfalls ein erhebliches Potenzial für die Bewertung des Mechanismus und der Wirksamkeit von adsorbierten und abgeschiedenen Inhibitoroberflächenschichten. [34, 36]

2.4.2 Arten von Inhibitoren

Korrosionsinhibitoren können synthetische oder natürliche Chemikalien sein, welche wie folgt klassifiziert werden können:

- Über die chemische Eigenschaft, als organisch oder anorganisch;
- über den Wirkungsmechanismus, als anodisches, kathodisches oder anodisch-kathodisches Gemisch und durch Adsorption, oder;
- als Oxidationsmittel.

Im Allgemeinen haben die anorganischen Inhibitoren eine kathodische oder anodische Wirkung. Die organischen Inhibitoren haben sowohl eine kathodische als auch eine anodische Wirkung und wirken zusätzlich über Filmadsorption (**Abbildung 16**). [40–42]

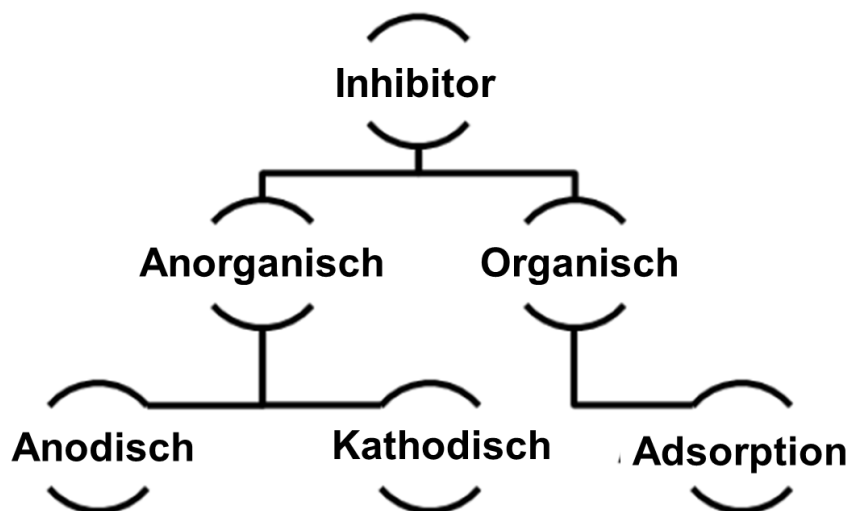


Abbildung 16: Kategorisierung der Inhibitoren [33]

2.4.2.1 Anorganische Inhibitoren

Anodische Inhibitoren

Anodische Inhibitoren (Passivierungsinhibitoren) wirken durch eine reduzierende anodische Reaktion, d.h. sie blockieren die Anodenreaktion und unterstützen die natürliche Reaktion zur Bildung einer Passivschicht. Zusätzlich führt das Vorhandensein dieses Inhibitors zur Bildung eines auf dem Metall adsorbierten Films. Im Allgemeinen reagieren die Inhibitoren mit dem zunächst gebildeten Korrosionsprodukt, was zu einem kohäsiven und unlöslichen Film auf der Metalloberfläche führt. [42]

Abbildung 17 zeigt ein potentiostatisches Diagramm einer Lösung mit Inhibitor. Die anodische Reaktion beeinflusst das Korrosionspotential des Metalls und verschiebt dieses in positivere Werte. Außerdem nimmt der Wert des Stroms in der Kurve mit dem Vorhandensein des Korrosionsinhibitors ab. [33, 40, 41]

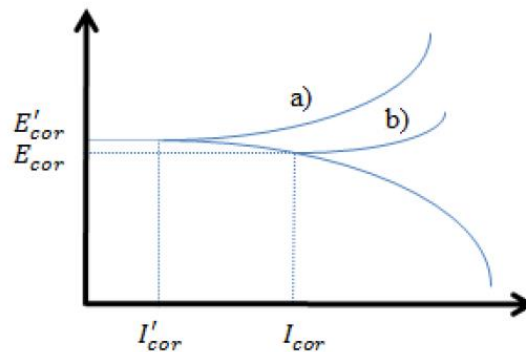


Abbildung 17: Potentiostatisches Polarisationsdiagramm: elektrochemisches Verhalten eines Metalls in einer Lösung mit anodischem Inhibitor (a) gegenüber ohne Inhibitor (b) [33]

Die anodischen Inhibitoren reagieren mit den auf der Anode erzeugten Metallionen Me^+ und bilden im Allgemeinen unlösliche Hydroxide, die als unlöslicher Film auf der Metalloberfläche abgeschieden und für Metallionen undurchlässig sind. Aus der Hydrolyse von Inhibitoren entstehen OH^- Ionen. **Abbildung 18** zeigt wie der Mechanismus der anodischen Hemmwirkung funktioniert. [33, 40, 41]

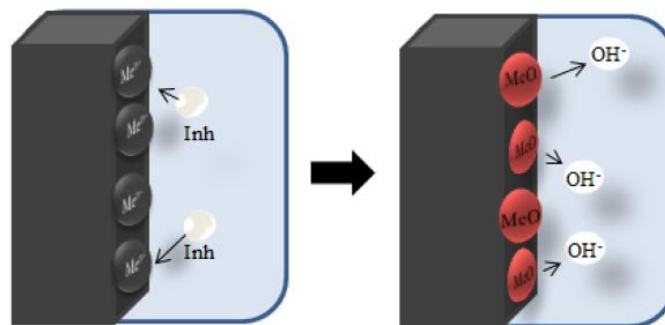


Abbildung 18: Schematische Darstellung der anodischen Hemmwirkung [33]

Wenn die Konzentrationen des Inhibitors hoch genug sind, wird die kathodische Stromdichte am primären Passivierungspotential höher als die kritische anodische Stromdichte, d.h. das Potential wird zu einem edleren Wert verschoben, somit wird das Metall passiviert. [40, 41]

Für die Wirkung der anodischen Inhibitoren ist es wichtig, dass die Inhibitorkonzentration der Lösung hoch genug ist. Die Konzentration beeinflusst die Bildung des Filmschutzes, da sie das Metall im Falle einer zu geringen Konzentration nicht vollständig bedecken. Konzentrationen unterhalb des Grenzwertes führen zu höheren Korrosionsraten als durch den Verzicht auf Inhibitoren. Zu kleine Inhibitorkonzentrationen können zu Lochkorrosion führen, da die anodische Fläche im Vergleich zur Kathode reduziert wird. Einige Beispiele für anorganische, anodische Inhibitoren sind Nitrate, Molybdate, Natriumchromate, Phosphate, Hydroxide und Silikate. [40, 41]

Kathodische Inhibitoren

Während des Korrosionsprozesses verhindern die kathodischen Inhibitoren das Auftreten der kathodischen Reaktion des Metalls. Diese Inhibitoren beinhalten Metallionen, die aufgrund der Alkalität eine kathodische Reaktion hervorrufen können, wodurch unlösliche Verbindungen entstehen, die selektiv an kathodischen Bereichen ausfallen. Diese lagern sich auf dem Metall in Form eines kompakten Films ab, der die Diffusion von reduzierbaren Verbindungen in diesen Bereichen einschränkt. So wird die Impedanz der Oberfläche erhöht, wobei diese Inhibitoren eine hohe kathodische Hemmung verursachen. Die **Abbildung 19** zeigt ein Beispiel für eine Polarisationskurve des Metalls in einer Lösung mit einem Kathodeninhibitor. Wenn die kathodische Reaktion beeinflusst wird, verschiebt sich das Korrosionspotenzial zu negativeren Werten. [40–42]

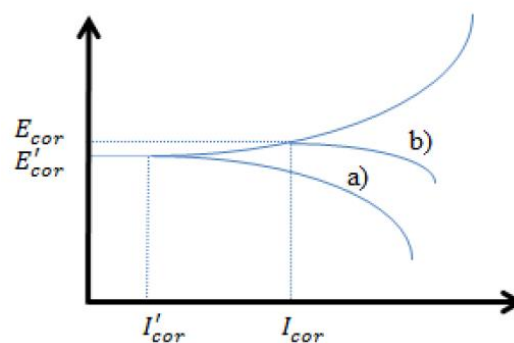


Abbildung 19: Potentiostatisches Polarisationsdiagramm: elektrochemisches Verhalten des Metalls in einer Kathodeninhibitorlösung (a), im Vergleich zur gleichen Lösung, ohne Inhibitor (b) [33]

Die kathodischen Inhibitoren bilden eine Barriere aus unlöslichen Ausscheidungen über dem Metall. Die beschränkt den Metallkontakt mit der Umgebung und verhindert das Auftreten der Korrosionsreaktion. Dadurch ist der Kathodenhemmer konzentrationsunabhängig und damit wesentlich sicherer als der Anodenhemmer. [40, 41]

Abbildung 20 zeigt die Darstellung einer mechanischen Wirkung von Kathodenhemmern zur Eindämmung der Korrosion.

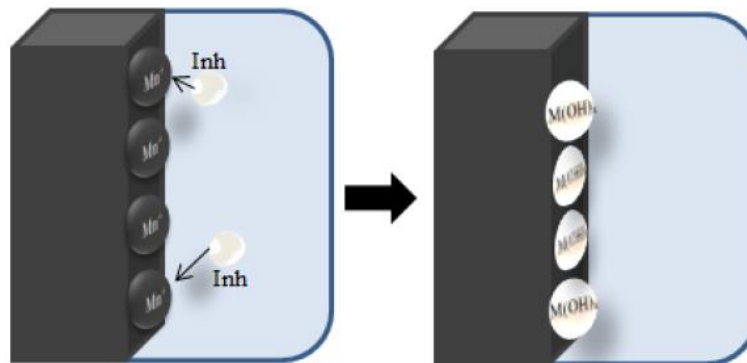


Abbildung 20: Schematische Darstellung der anodischen Hemmwirkung [33]

Einige Beispiele für anorganische Kathodeninhibitoren sind die Ionen des Magnesiums, des Zinks und des Nickels, die mit der Hydroxylgruppe (OH^-) des Wassers reagieren und unlöslichen Hydroxide wie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bilden, die auf der kathodischen Stelle der Metalloberfläche abgeschieden werden. [33, 40, 41]

Wenn vorübergehend hartes Wasser über das Metall fließt, kann die Keimbildung von Carbonaten unterstützt werden. Die Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichts ermöglichen die Ausfällungen auf der Metalloberfläche. Diese Niederschläge, wie CaCO_3 , bedecken den kathodischen Bereich und schützen das Metall. So hängt dieser kathodische Inhibitor nur von der Chemie des Wassers ab und ist nicht auf die Metallzusammensetzung zurückzuführen. Somit können diese Inhibitoren auf alle Metalle angewendet werden. [33, 40]

Als Beispiel können Oxide und Salze von Antimon, Arsen und Wismut genannt werden, welche im Kathodenbereich in sauren Lösungen abgeschieden werden, wobei die Freisetzung von Wasserstoffionen minimiert wird. Diese Reaktion basiert auf den Grundlagen der Wasserstoffüberspannung, wobei die Entladung des Wasserstoffs erschwert wird. [40, 41]

2.4.2.2 Organische Inhibitoren

Organische Verbindungen, die als Inhibitoren verwendet werden, wirken gelegentlich als kathodische, anodische oder zusammen. In der Regel wirken diese durch einen Prozess der Oberflächenadsorption. Diese Inhibitoren bestehen aus Molekülen mit einer starken Affinität zu Metalloberflächen, und ein geringes Umweltrisiko aufweisen. [40]

Diese Verbindungen bilden auf der Metalloberfläche ein schützendes hydrophobes, filminduziertes Molekül, das eine Barriere für die Auflösung des Metalls im Elektrolyten bildet. Sie müssen im umgebenden Medium löslich oder dispergierbar sein. In **Abbildung 21**, die eine Polarisationskurve darstellt ist zu sehen, dass die Wirkung der Lösung mit organischem Inhibitor auf das Metall zu einem anodischen und kathodischen Verhalten führt. Nach der Zugabe des Inhibitors bleibt das Korrosionspotenzial gleich, aber der Strom sinkt von I_{corr} zu I'_{corr} . [40–42]

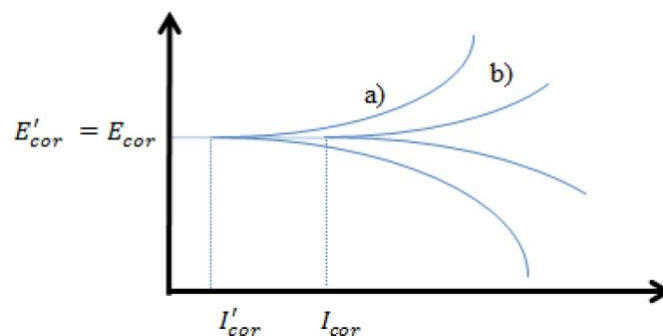


Abbildung 21: Potentiostatisches Polarisationsdiagramm: elektrochemisches Verhalten eines Metalls in einer Lösung, die einen kathodischen und einen anodischen Inhibitor (a) enthält, im Vergleich zu der gleichen Lösung ohne den Inhibitor (b) [33]

In **Abbildung 22** ist der Mechanismus der Wirkung von organischen Inhibitoren dargestellt, wie sie an der Metalloberfläche adsorbiert werden und einen Schutzfilm auf ihr bilden.

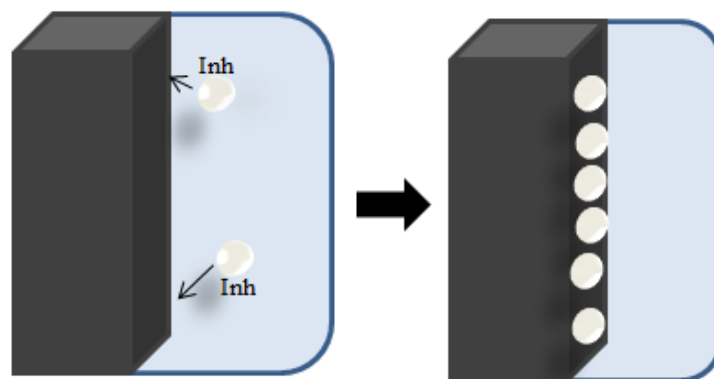


Abbildung 22: Schematische Darstellung der organischen Inhibitorwirkungsweise [33]

Die Effizienz eines organischen Inhibitors hängt von folgenden Faktoren ab: [33, 40]

- Chemische Struktur, Aromatizität und der Kohlenstoffkettenlänge;
- Art und der Ladungen der Metalloberfläche im Adsorptionsmodus, wie z.B. die Bindungsstärke zu Metallsubstrat;
- Fähigkeit, einen Komplex mit dem Atom als Festkörper innerhalb des Metallgitters zu bilden;
- Art der Elektrolytlösung.

Die Effizienz dieser organischen Korrosionsinhibitoren hängt mit dem Vorhandensein von polaren funktionellen Gruppen mit S⁻, O⁻ oder N-Atomen im Molekül und π -Elektronen zusammen. [40]

Der organische Säureinhibitor, der Sauerstoff, Stickstoff und/oder Schwefel enthält, wird an der metallischen Oberfläche adsorbiert und blockiert die aktiven Korrosionsstellen. Obwohl die effizientesten organischen Inhibitoren Verbindungen sind, die π -Bindungen aufweisen, weisen sie biologische Toxizität und umweltschädliche Eigenschaften auf. Einige Beispiele sind Amine, Harnstoff, Mercaptobenzothiazol (MBT), Benzotriazolotolotriazol, Aldehyde, heterocyclische Stickstoffverbindungen, schwefelhaltige Verbindungen und Acetylenverbindungen sowie Ascorbinsäure, Bernsteinsäure, Tryptamin, Koffein und Extrakte aus Naturstoffen. Es gibt auch spezielle Inhibitoren, die in der Dampfphase wirken (flüchtiger Korrosionsinhibitor). Beispiele dafür sind: Dicioexilamonio Benzoat, Diisopropylammoniumnitrit oder Benzoat, Ethanolamin, Benzoat oder Carbonat und auch die Kombination von Harnstoff und Natriumnitrit. [33, 40–42, 49]

3 Experimenteller Teil

3.1 Charakterisierung der untersuchten Werkstoffe inkl. Medien

3.1.1 Grundwerkstoff Stahl

Für die Produktion von Sprinklerrohren findet ausschließlich die Stahlgüte S315MC Verwendung. Bei dieser Stahlgüte handelt es sich um einen mikrolegierten Feinkornbaustahl, welcher in seiner Herstellung einer thermomechanischen Behandlung unterzogen wird. Dies ist ein Walzverfahren mit einer Endumformung in einem Temperaturbereich von 800 - 900°C, das zu einem Werkstoffzustand mit Eigenschaften führt, die durch eine Wärmebehandlung allein nicht zu erreichen ist. Diese Stahlsorte eignet sich aufgrund ihrer hohen erreichbaren Streckgrenze besonders für die Kaltumformung. Die minimale obere Streckgrenze R_{eh} liegt lt. EN 10149-2 bei 315 MPa und die Zugfestigkeit R_m zwischen 390 bis 510 MPa. Die Festigkeitssteigerung wird durch eine geringe Zugabe an Mikrolegierungselemente, wie Vanadium bzw. Niob aufgrund deren karbidbildenden Eigenschaften erreicht. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Funkenspektrometrie überprüft und mit der Norm EN 10149-2 verglichen. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3** zu sehen.

Tabelle 3: Chemische Analyse des verwendeten Stahles

[Gew. -%]	C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	V
\bar{x} (n=4)	0,103	0,025	0,781	0,024	0,0067	0,015	<0,0030	0,063
EN 10149 max.	0,12	0,50	1,30	0,025	0,020	0,015	0,09	0,20

Das Gefüge in **Abbildung 23** zeigt ein nahezu rein ferritisches Gefüge mit einem geringen Anteil an Perlit und Karbidausscheidungen. Die geringen Gehalte der Ausscheidungen und übrigen Legierungselemente weisen auf eine gute Verzinkbarkeit und Kaltumformbarkeit dieser Stahlsorte hin.

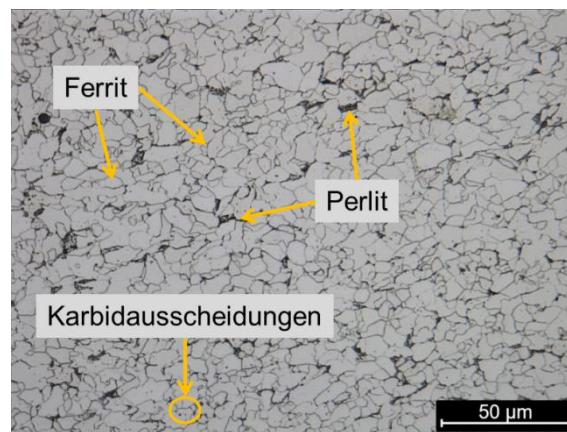


Abbildung 23: Gefüge des Stahls S315MC bestehend aus Ferrit, Perlit und feinen Karbidausscheidungen

Die Korngröße beträgt zwischen 5 und 10 µm was auf eine thermomechanische Behandlung schließen lässt.

3.1.2 Metallografische Untersuchung der Zink-Schicht

Die Zinkschicht besteht aus drei Zonen (**Abbildung 24**):

- Einer sehr dünnen intermetallischen Schicht (Fe_2Al_5) zwischen der Zinkschicht und dem Stahl (Dicke ca. 100 nm)
- der Zinkschicht selbst
- einer oxidierten, mit Aluminium angereicherten oberen Schicht (Dicke ca. 50 nm)

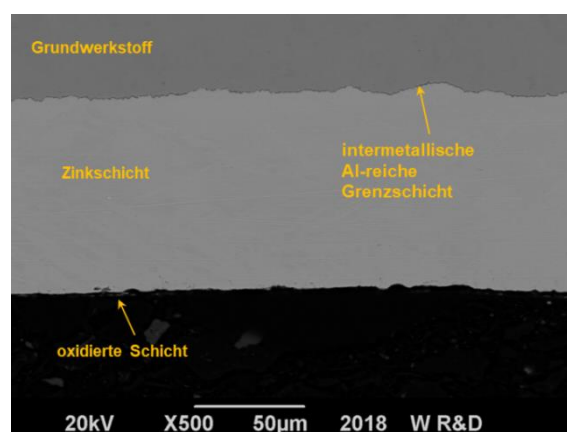
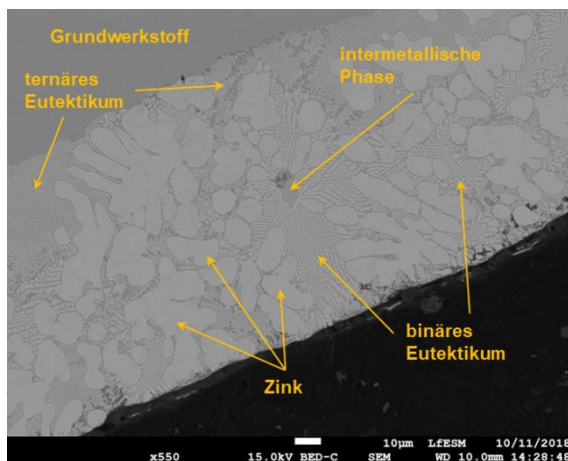


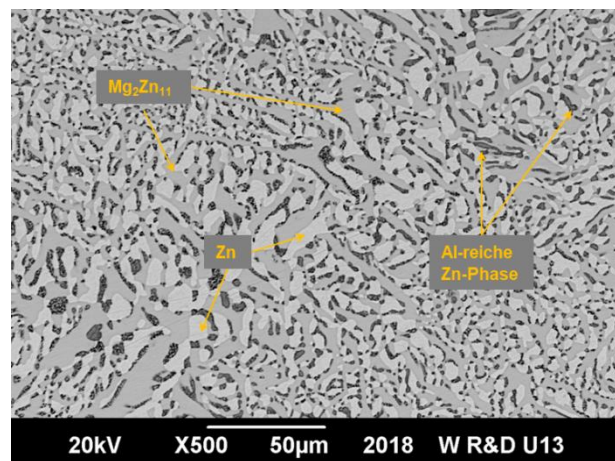
Abbildung 24: Querschliff durch ein feuerverzinktes Stahlblech

3.1.3 Metallografische Untersuchung der Zn-Mg-Al-Schicht

Die Wuppermann Gruppe verwendet in all ihren Werken eine untereutktische Legierung mit Aluminium- und Magnesiumgehalten von jeweils knapp unter 2 %. Das ternäre Eutektikum des 3-Stoff-Systems Zn-Al-Mg liegt ungefähr bei 4 % Al und 3 % Mg. Ausgenommen einer rein eutektischen Legierung weisen alle ZM Auflagen die in **Abbildung 25 (a)** dargestellten drei typischen Erstarrungsformen auf. Neben dem primär erstarrten reinen Zink befinden sich im Gefüge auch das ternäre Eutektikum und das binäre Zn-MgZn₂ Eutektikum. Das ternäre, Eutektikum, das in **Abbildung 25 (b)** abgebildet ist besteht aus Zn, Mg₂Zn₁₁ und einer Al-reichen Zn-Phase.



(a)



(b)

Abbildung 25: Querschliff durch das verwendete ZM-feuerverzinktes Stahlblech mit 0,2% Al und 99,8% Zn (a) sowie durch eine eutektische Legierung mit 3,6% Al, 2,8% Mg und 93,6% Zn (b)

Die im Rasterelektronenmikroskop durchgeführten EDX Analysen, dargestellt in **Abbildung 26** und **Abbildung 27**, beweisen einerseits die in der Literatur beschriebenen Phasen und zeigen andererseits, dass sich Aluminium auch zwischen den Lamellen des binären Eutektikums anreichert.

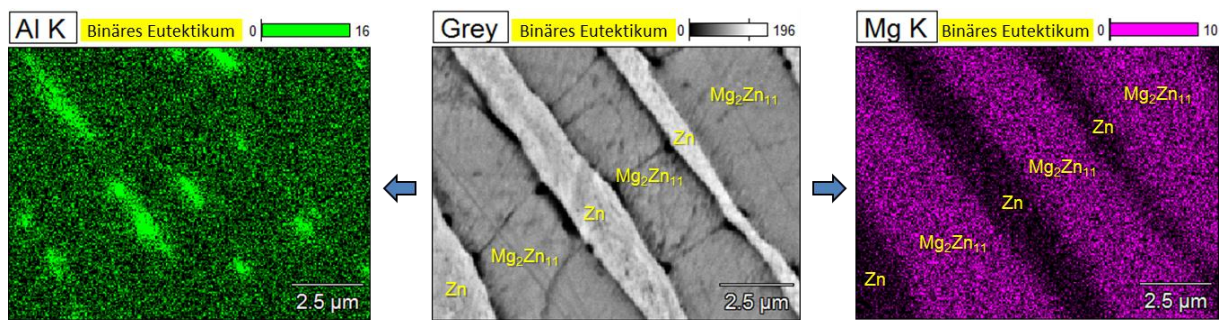


Abbildung 26: EDX Mapping des binären Zn-MgZn₂ Eutektikums

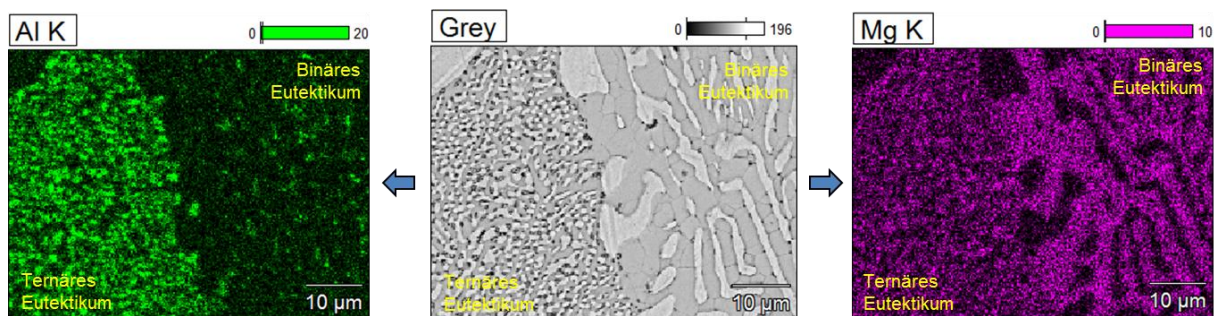


Abbildung 27: EDX Mapping beider Eutektika des ZM Überzugs

Die Proben weisen allesamt denselben Grundwerkstoff wie in **Kapitel 3.1.1** beschrieben auf und werden nur aufgrund der Beschichtung unterschieden. Um eine bessere Übersicht in den nachfolgenden Kapiteln gewährleisten zu können, wurden Abkürzungen eingeführt, die ab diesem Zeitpunkt Anwendung finden.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Oberflächenausführungen aus

Oberflächenausführung	Zusammensetzung	Abkürzung
Bandverzinkt	99,8 % Zn 0,2% Al	Zn
Zink-Magnesium	2,4 % Al 2,3 % Mg 95,3 % Zn	ZM
Gebeizt/ leicht geölt	-	G

Die **Tabelle 4** zeigt die über Funkenspektrometrie bestimmte chemische Zusammensetzung der zu untersuchenden Oberflächenbeschichtungen der Proben.

Neben dem Standardfüllmedium Wasser wurden auch korrosionshemmende Zusatzstoffe verwendet, welche folgend in **Tabelle 5** und **Tabelle 6** charakterisiert werden. In dieser Arbeit wurden 3 unterschiedliche Inhibitoren aus der Gruppe der organischen, wasserlöslichen Kategorie verwendet. Sie enthalten die unterschiedlichsten Wirksubstanzen Amine, Imidazoline. Alle Inhibitoren wurden in den vom Hersteller empfohlenen Konzentrationen dem Leitungswasser beigemischt.

Tabelle 5: Füllmedien

Füllmedium	Konzentration [%]	Abkürzung
Leitungswasser Judenburg	-	LW
PipeShield	5	Inh. 1
RN518	0,0075	Inh. 2
Sentinel X100	1	Inh. 3
Glykol	50	Gk
Leitungswasser Judenburg – 1h Ar gespült	-	LWAr

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Inhibitoren, entnommen aus den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern.

Inhibitorbezeichnung	Inhaltsstoffe	Anteil [%]
Inh.1	1-Decanaminium	n.A.
	N-decyl-N	
	N-dimethylcarbonat	
	Methanol	
Inh.2	Ethandiol	10-30
	Phosphatester, neutralisiert mit Imidazolinen	10-30
	Quaternäre Ammoniumverbindungen	1-10
	Imidazolinazetat	1-10
	Amine ethoxyliert	<1
	Alkylamintensid, Acetatsalz	<1
Inh.3	Potassium tetraborate tetrahydrate	1-5
	Natriummolybdat	1-5
	Natriumnitrat	1-3
	Triethanolamin	1-10

In **Tabelle 7** soll die verwendete Nomenklatur erläutert werden:

Tabelle 7: Versuchsnomenklatur

Oberflächenausführung	Z	verzinkt (grau)
	ZM	ZnMg beschichtet (blau)
	G	gebeizt (rot)
Füllgrad	voll	Rohr vollgefüllt
	hvoll	Rohr halbgefüllt
	f	Rohr feucht
Füllmedium	LW	Leitungswasser
	Inh. 1	Leitungswasser + Inhibitor 1
	Inh. 2	Leitungswasser + Inhibitor 2
	Inh. 3	Leitungswasser + Inhibitor 3
	G	Leitungswasser + Glykol
	LWAr	Leitungswasser Ar gespült

3.2 Versuchsmatrix

Aufgrund der großen Anzahl an unterschiedlichen Ausführungsvarianten wurde eine Versuchsmatrix je Oberflächenausführung definiert, um möglichst viele praxisnahe Varianten testen zu können. Alle Proben wurden zusätzlich mit einer laufenden Untersuchungsnummer versehen, wie zuvor in der Probenomenklatur beschrieben.

Tabelle 8: Versuchsmatrix Oberflächenausführung Bandverzinkt

Füllgrad	LW	Inh.1	Inh.2	Inh.3	G	LWAr
voll	Z-voll-	Z-voll-	Z-voll-	Z-voll-	Z-voll-	-
	LW-21	Inh.1-27	Inh.2-30	Inh.3-24	Gk-33	
halbvoll	Z-hvoll-	Z-hvoll-	Z-hvoll-	Z-hvoll-	Z-hvoll-	Z-hvoll-
	LW-22	Inh.1-28	Inh.2-31	Inh.3-25	Gk-34	LWAr-36
feucht	Z-f-	Z-f-	Z-f-	Z-f-	Z-f-	-
	LW-23	Inh.1-29	Inh.2-32	Inh.3-26	Gk-35	

Tabelle 9: Versuchsmatrix Oberflächenausführung [Zink-Magnesium](#)

Füllgrad	LW	Inh.1	Inh.2	Inh.3	G	LWAr
voll	ZM-voll-	ZM-voll-	ZM-voll-	ZM-voll-	ZM-voll-	-
	LW-01	Inh.1-07	Inh.2-10	Inh.3-04	Gk-13	
halbvoll	ZM-hvoll-	ZM-hvoll-	ZM-hvoll-	ZM-hvoll-	ZM-hvoll-	ZM-hvoll-
	LW-02	Inh.1-08	Inh.2-11	Inh.3-05	Gk-14	LWAr-16
feucht	ZM-f-	ZM-f-	ZM-f-	ZM-f-	ZM-f-	-
	LW-03	Inh.1-09	Inh.2-12	Inh.3-06	Gk-15	

Tabelle 10: Versuchsmatrix Oberflächenausführung **Gebeizt**

Füllgrad	LW	Inh.1	Inh.2	Inh.3	G	LWAr
voll	G-voll- LW-37	G-voll- Inh.1-43	G-voll- Inh.2-46	G-voll- Inh.3-40	G-voll- Gk-49	-
halbvoll	G-hvoll- LW-38	G-hvoll- Inh.1-44	G-hvoll- Inh.2-47	G-hvoll- Inh.3-41	G-hvoll- Gk-50	G-hvoll- LWAr-52
feucht	G-f- LW-39	G-f- Inh.1-45	G-f- Inh.2-48	G-f- Inh.3-42	G-f- Gk-51	-

3.3 Versuchsaufbau und Durchführung

3.3.1 Versuchsstand und Probenpräparation

Für die Herstellung der Sprinklerrohrverbindungen wurden je Rohrtyp ein Versuchsbund auf der Wuppermann eigenen Profilieranlage hergestellt. Aus den Bündeln wurden 600 mm lange Proben geschnitten und im Anschluss auf beiden Enden mit einer Rollnut zur Anbringung der notwendigen Kupplungen versehen. Da die Versuche so praxisnahe wie möglich ausgelegt werden sollten, wurde das Miniatur-Sprinklersystem (**Abbildung 28**) aus je 2 Rohren mit 2 unterschiedlichen Schweißnahtlagen (6 Uhr und 12 Uhr Position) aufgebaut. Um die Outlets für die Sprinkler montieren zu können, mussten alle Rohre zusätzlich mit einer 12 mm Bohrung versehen werden.

Die kontinuierliche Überwachung des Systeminnendruckes erfolgte über montierte Drucksensoren an den Endkappen. Die Steuerung und Dokumentation übernahm hier ein auf Linux basierendes System.



Abbildung 28: Miniatur-Sprinklersystem

Die Probenverbindungen sollten möglichst praxisnahe in einer horizontalen Lage mit den Sprinkleroutlets nach unten gerichtet gelagert werden. Hierzu wurde ein Versuchstand konstruiert und in einem auf 20°C klimatisierten Labor aufgestellt. Die Überwachung der Umgebungstemperatur und der Wasserinnentemperatur erfolgte ebenso über das Linux basierte System.

Um die Innentemperatur möglichst exakt bestimmen zu können, wurde eine Referenzrohrverbindung mit einem Endstopfen versehen, welcher mit einem nach innen ragendem hohlem Messingrohr ausgestattet war. Die Temperaturaufzeichnung erfolgte anschließend über einen mit Thermopaste eingepressten Temperaturfühler.



Abbildung 29: Versuchstand



Abbildung 30: Überwachungssystem

3.3.2 Befüllung der Proben und Versuchsstart

Die Proben wurden laut der in **Punkt 3.2** definierten Prüfmatrix mit den entsprechenden Füllmedien und den jeweiligen Füllgrad befüllt. Um eine konstante Konzentration an Zusatzstoffen in allen Rohrverbindungen garantieren zu können, erfolgte die Vermischung mit Leitungswasser in 20 l Kanister bei 20 °C Raumtemperatur. Speziell bei den vollgefüllten Proben musste hier auf eine blasenfreie Füllung geachtet werden. (siehe **Abbildung 33**) Eine besondere Herangehensweise gestaltete sich bei den mit Argon gespülten und den Restfeuchte-Proben. Die entsprechenden Verbindungen wurden zur Hälfte gefüllt und im Anschluss entweder entleert und verschlossen oder mit Ar-Gas gespült. Die zu spülenden Proben wurden in schräger Position für ca. eine Stunde bis zu einem O₂-Gehalt von 7,00 ppm mit Argon gespült. Das schwerere inerte Gas Argon verdrängt mit fortlaufender Zeitdauer den leichteren Sauerstoff aus der Rohrverbindung. Zur Überwachung des O₂-Gehaltes in den Proben wurde ein Messgerät vom Typ Systemtech Model EC913 verwendet. Der gesamte Befüll-Vorgang ist in den **Abbildung 31** bis **Abbildung 32** dargestellt.

**Abbildung 31:** Ar-Flutung**Abbildung 32:** Sauerstoffmessung**Abbildung 33:** Füllprozedere der Rohrsysteme

Nach dem Befüllen und Verschließen aller Proben wurden diese an das Messsystem angeschlossen und für 6 Monate im 20°C klimatisierten Labor auf dem Versuchstand ausgelagert. Nach Ablauf der Auslagerungszeit wurden alle Proben entnommen, in Halbschalen zerschnitten und die Flüssigkeiten aus den Rohrverbindungen wurden in Probebehälter aus Glas aufgefangen, um eine Wasseranalyse durchführen zu können.

3.3.3 Optische Untersuchungen

Zur optischen Beurteilung des Korrosionsangriffes wurde je eine Halbschale aus der 12 Uhr und eine aus der 6 Uhr Position herangezogen. Bei der Dokumentation kam eine Kompaktkamera mit Stativ zum Einsatz, um eine bestmögliche Vergleichbarkeit schaffen zu können. Ziel dieser Untersuchung war es den Korrosionsangriff in Form von Korrosionsprodukten an den Halbschalen feststellen zu können. Zusätzlich kann die unterschiedlich angegriffene Oberfläche der einzelnen Proben und der jeweils nassen bzw. trockenen Halbschalen bestmöglich veranschaulicht werden.

3.3.4 REM Untersuchungen

Für die Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop wurden Schliffproben hergestellt. Die Schliffe wurden im Anschluss mittels halbautomatischer Maschinen bis zu einer Körnung von 1 µm geschliffen und poliert.

Es wurde ein Elektronenmikroskop JEOL JSM-6390 und EDX Detektor von Fa. Thermofischer verwendet.

3.3.5 Wasseranalysen

Nach der 6-monatigen Auslagerungsphase wurden von allen voll bzw. halbvoll befüllten Proben Wasserproben entnommen. Als Referenzprobe fand des verwendeten Leitungswassers am Fülltag Anwendung.

Die Analyse diente dazu, um Rückschlüsse auf den Korrosionsfortschritt bezüglich auf die in Lösung gegangenen Ionen schließen zu können.

Durchgeführt wurde die gesamte Untersuchung am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft der Montanuniversität Leoben und sind in detaillierter Form in [58] beschrieben.

3.3.6 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften

Drei in ihrer Beschichtung unterschiedliche Proben sind im Zuge dieser Arbeit auf ihr elektrochemisches Verhalten untersucht worden. Es waren hier die Flachproben mit Standard-Zn-, Standard-ZnMg- und Eutektischer-ZnMg- Beschichtung.

Elektrolyt

Da elektrochemische Versuche mit reinem Leitungswasser aufgrund der geringen Leitfähigkeit nicht durchführbar sind, wurde bei diesem Experiment als Elektrolyt Leitungswasser mit 50ppm Cl^- zugegeben als NaCl verwendet.

Zum Ansetzen wurde die benötigte Menge an NaCl für die gewünschte Konzentration auf eine Füllmenge von 500 ml wie folgt berechnet.

$$\text{Einwaage NaCl} = \frac{\delta_{\text{Wasser}[20^\circ\text{C}]} \times \text{ppm}_{\text{Cl}}}{0,5\text{kg}} \quad (12)$$

Versuchsaufbau und Durchführung

Die elektrochemischen Versuche wurden mit einer elektrochemischen Messzelle durchgeführt, welche in **Abbildung 34** dargestellt ist.

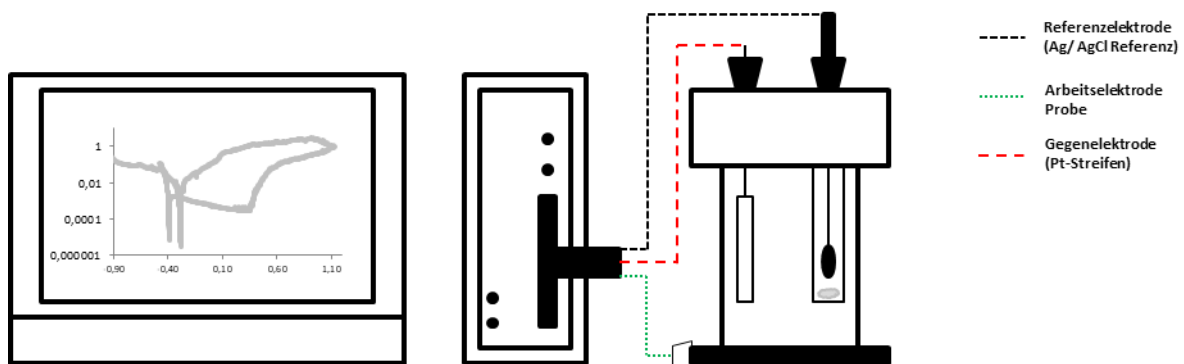


Abbildung 34: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues der elektrochemischen Messung

Die Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven erfolgte mit einem Gamry Potentiostaten des Typs „Reference 600“.

Die Messzelle selbst musste aufgrund der Probenform (50x50 mm) selbst hergestellt werden. Dazu wurde ein zylinderförmig am Boden aufgeschnittener Kunststoffmessbehälter auf der Probenoberfläche mit Hilfe von Silikon aufgeklebt. Die Messzelle bietet Platz für die Gegen- und Bezugselektrode, wobei die Probenoberfläche als Arbeitselektrode dient. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Referenzelektrode fand eine Kalomel-Elektrode Anwendung. Ihr Potential liegt bei $-240 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (standard hydrogen electrode). Die Gegenelektrode war in Form eines reinen Platinstreifens ausgeführt.

Bei dieser Form der Messung auch 3-Elektrodensystem genannt, handelt es sich um eine Zusammenschaltung, des zu untersuchenden Materials als Arbeitselektrode, mit einer Gegen- und einer Bezugselektrode in einem Elektrolyten. Zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode wird der Strom gemessen. Zwischen der Arbeitselektrode und Bezugselektrode wird die Spannung bestimmt.

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Potentiostat/Galvanostat/ZRA, Reference 600/20065 der Fa. GAMRY Instruments verwendet.

Die Steuerung des Potentiostaten erfolgte mittels einer am PC installierten Software „Gamry Instruments Framework“. Diese dient zur Festlegung der Ruhepotentialmessung, der Potentialvorschubgeschwindigkeit und der Dauer der Polarisation. Die vorhandenen Messdaten wurden im Anschluss über MS Excel ausgewertet und in Form von Stromdichte-Potential-Kurven visualisiert. Als Potentialvorschubgeschwindigkeit wurde 600 mV/h gewählt. Die Proben wurden vor der Messung 10 min auf dem Ruhepotential gehalten.

Das Startpotential aller Messungen wurde durch das Ruhepotential abzüglich $100 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ definiert und das Probenpotential mit einem vorgegebenen Potentialvorschub von 600 mV/h kontinuierlich erhöht und die sich dabei einstellenden Ströme aufgezeichnet.

4 Ergebnisse

4.1 Rohrinnendruckmessungen

Die Dokumentation der Innendrucke wie im **Kapitel 3.3.1** beschrieben, diente hauptsächlich dazu, um Wasserstoffentstehung, welche im Zuge des Korrosionsangriffs auf die der Rohre bzw. derer Beschichtungen entstehen konnte, nachzuweisen. Bei jeder Verbindung wurde der Innendruck mittels integrierter Drucksensoren kontinuierlich alle 10 min. über die gesamte Versuchsdauer von 6 Monaten aufgezeichnet.

Die Auswertung der aufgenommenen Verläufe zeigt ein deutlich unterschiedliches Korrosionsverhalten in Abhängigkeit von Beschichtung und Füllmedium bzw. Füllgrad. Die Streuung der Messpunkte ist auf die Abhängigkeit der schwankenden Umgebungstemperatur rückzuschließen. Tag/Nacht-Unterschiede im Bereich von 0,5°C führten zu Drucksprüngen von bis zu 50 mbar. Um den Druckanstieg-Trend aus der Messkurve besser darstellen und vergleichen zu können, wurde eine Trendlinie durch eine Polynomfunktion erstellt. In **Abbildung 35 (a) bis (d)** sind 3 Ergebnisse gegenübergestellt.

Bei Versuch **Z-voll-LW-21** kann man anhand des stetig steigenden Innendruckes erkennen, dass es bei diesem Versuch zu vermehrter Korrosion und in weiterer Folge zu Wasserstoffbildung gekommen ist. Hier konnte ein Anstieg des Druckes um ca. 850 mbar festgestellt werden. Im Vergleich zeigt sich beim Versuch **ZM-voll-LW-01** nur ein minimaler Anstieg des Druckes um ca. 50 mbar und dieser verläuft über die komplette Zeitdauer nahezu konstant. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei der unbeschichteten Ausführung **G-voll-LW-37**. Aufgrund des im System nicht vorhandenen Zinks kommt es hier zu keiner Wasserstoffbildung und folglich zu keinem signifikanten Druckanstieg, Durch die Korrosion wird an der lokalen Kathode ausschließlich $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ zu OH^- -Ionen reduziert. **Tabelle 11** zeigt eine Übersicht der Innendruckverläufe über die gesamte Versuchsdauer aller durchgeführten Versuche. Die roten Kurven zeigen einen klaren Druckanstieg, die schwarzen einen leichten Druckverlust und die grünen keine signifikante Innendruckveränderung. Größter Korrosionsangriff war bei den halbfüllten Varianten zu erwarten, jedoch konnte hier der tatsächliche Druckanstieg nur bedingt detektiert werden, da sich eine größere Menge Gas im Rohr befindet und der Druckanstieg durch korrosiv entstehenden Wasserstoff gering war. Hingegen reichte bei vollgefüllten Varianten eine minimale Gasbildung um einen Druckanstieg feststellen zu können.

Die Wirkung der unterschiedlichen Mediums-Zusätze wurden immer auf die Standardvariante mit reinem Leitungswasser bezogen, um etwaige Unterschiede besser aufzeigen zu können.

ZM-Beschichtung

Bei Zink-Magnesium beschichteten Verbindungen kann durch Zusätze an Inhibitoren keine Verbesserung hinsichtlich Gasentwicklung im Rohr festgestellt werden. Inhibitor 1 & 3 führten sogar zu einer deutlich stärkeren Gasentwicklung. Inhibitor 2 blieb ebenfalls völlig wirkungslos. Bei den Ausführungen mit Glykol und Ar konnte kein Druckanstieg festgestellt werden.

Z-Beschichtung

Auch bei den verzinkten Versionen führte Inhibitor 3 zu einer merklich stärkeren Gasentwicklung. Im Vergleich zu den ZM-Versionen führte die Zugabe von Inhibitor 2 zu einer leichten Reduzierung des Druckanstieges, wobei hingegen Inhibitor 1 scheinbar zu keiner Verbesserung führte. Im Gegensatz zu ZM scheinen sich auch bei den Verbindungen mit Glykol-Zusatz Reaktionsgase zu bilden. Die Variante mit Ar wies hier ebenso keinen Druckanstieg auf.

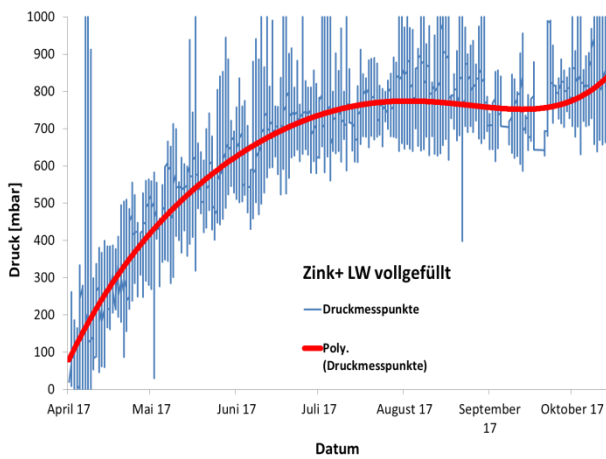
Keine Beschichtung

Die unbeschichteten Versionen zeigen generell die niedrigsten bzw. kaum Druckanstiege auf. Dies ist jedoch auf die unterschiedlichen Korrosionsvorgänge von Zn und Fe wie zuvor beschrieben zu rückführen. Nur die Beimischung von Inhibitor 3 führte zu einer Gasbildung innerhalb des Rohrsystems.

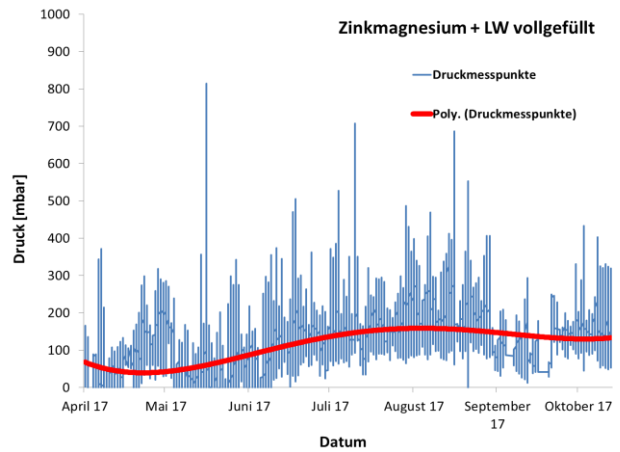
Zusammenfassung

Grundsätzlich ist in den Versuchen zu erkennen, dass sich die ZM-Varianten im Standardanwendungsfall mit reinem Leitungswasser deutlich besser verhalten, als standardverzinkte Versionen. Der Inhibitor 2 kann als einziger eine Reduzierung der Gasentwicklung bei den standardverzinkten Ausführungen bewirken. Alle anderen Kombinationen aus Inhibitor und Oberflächenbeschichtung führten zum Teil zu Verschlechterungen oder hatten kaum eine schützende Wirkung.

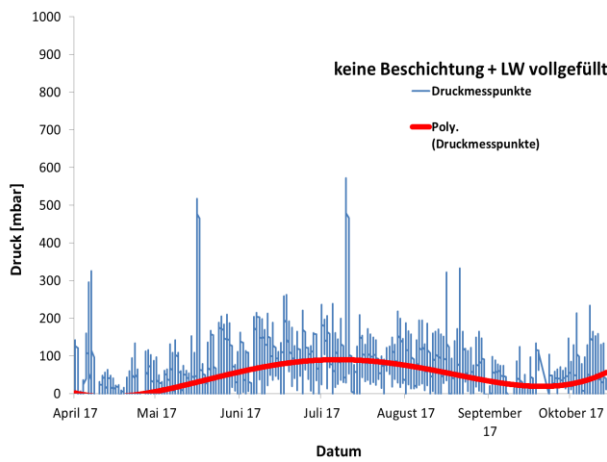
Bei Zink-Magnesium in Kombination mit Glykol war keinerlei Gasentwicklung nachzuweisen.



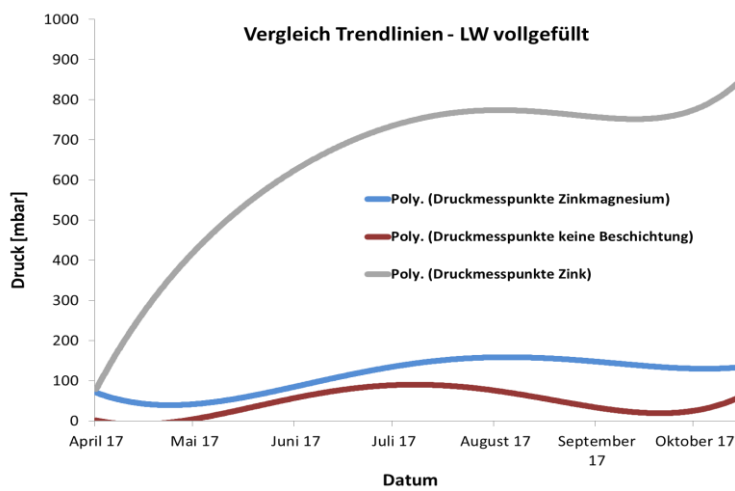
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 35: Ergebnisse der Druckaufzeichnung: (a) Z-voll-LW-21, (b) ZM-voll-LW-01, (c) G-voll-LW-37 und (d) Trendlinien-Vergleich

Tabelle 11: Gesamtübersicht (Druck) aller untersuchten Proben, **rot** → Druckanstieg, **schwarz** → Druckverminderung, **grün** → konstanter Druck

	Z			ZM			G		
	voll	hvoll	f	voll	hvoll	f	voll	hvoll	f
LW	(21) Z Leitw. pur 100%	(22) Z Leitw. pur 50%	(23) Z Leitw. pur 1%	(56) ZM Leitw. pur 100%	(2) ZM Leitw. pur 50%	(3) ZM Leitw. pur 1%	(37) Geb. Leitw. pur 100%	(38) Geb. Leitw. pur 50%	(15) ZM Glyk. 50%ig 1%
Inh. 1	(27) Z MIC-E 5%ig 100%	(28) Z MIC-E 5%ig 50%	(29) Z MIC-E 5%ig 1%	(7) ZM MIC-E 5%ig 100%	(8) ZM MIC-E 5%ig 50%	(9) ZM MIC-E 5%ig 1%	(43) Geb. MIC-E 5%ig 100%	(44) Geb. MIC-E 5%ig 50%	(45) Geb. MIC-E 5%ig 1%
Inh. 2	(30) Z UNI-I 75ppm 100%	(31) Z UNI-I 75ppm 50%	(32) Z UNI-I 75ppm 1%	(10) ZM UNI-I 75ppm 100%	(11) ZM UNI-I 75ppm 50%	(12) ZM UNI-I 75ppm 1%	(46) Geb. UNI-I 75ppm 100%	(47) Geb. UNI-I 75ppm 50%	(48) Geb. UNI-I 75ppm 1%
Inh. 3	(24) Z Sent. 1%ig 100%	(25) Z Sent. 1%ig 50%	(26) Z Sent. 1%ig 1%	(4) ZM Sent. 1%ig 100%	(5) ZM Sent. 1%ig 50%	(6) ZM Sent. 1%ig 1%	(40) Geb. Sent. 1%ig 100%	(41) Geb. Sent. 1%ig 50%	(42) Geb. Sent. 1%ig 1%
LW + G	(33) Z Glyk. 50%ig 100%	(34) Z Glyk. 50%ig 50%	(35) Z Glyk. 50%ig 1%	(13) ZM Glyk. 50%ig 100%	(14) ZM Glyk. 50%ig 50%	(15) ZM Glyk. 50%ig 1%	(49) Geb. Glyk. 50%ig 100%	(50) Geb. Glyk. 50%ig 50%	(51) Geb. Glyk. 50%ig 1%
LWAr		(36) Z W-Ar pur 50%			(16) ZM W-Ar pur 50%			(52) Geb. W-Ar pur 50%	

4.2 Optische Untersuchungen

In diesem Kapitel wird das Korrosionsverhalten anhand von Oberflächenbildern der Rohrhalbschale beschrieben und untereinander verglichen. Um eine bessere Übersicht gewährleisten zu können, sind die Ergebnisse in 6 Tabellen abhängig vom Füllmedium zusammengestellt.

Leitungswasser

Voll:

Das bandverzinkte Material aus Versuch Z-voll-LW-21 wies auf der Ober- sowie auf der Unterseite deutliche Weißrostbildung auf. Auf der unbeschichteten sowie auf der Variante mit ZM-Beschichtung sind nahezu keine Rückstände zu erkennen. Die Oberfläche ist kaum angegriffen. (**Tabelle 12**)


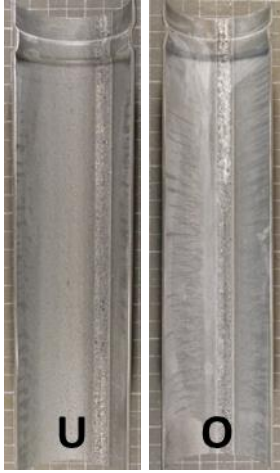







Halbvoll:

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei dieser Ausführung. Standardverzinktes Material hat auf der Oberseite eine starke Weißrostbildung. Die Unterseite, welche über die Versuchsdauer im Wasser eingetaucht war, weist ähnlichen Korrosionsfortschritt wie das voll gefüllte Rohr auf. Die weiße Schicht auf der Oberseite des ZM beschichteten Rohres erweist sich als oberflächliche Ablagerung an Calcium, Magnesium und Zinkoxid, wie später im **Kapitel 4.4** verdeutlicht wird. Im Vergleich zu der voll gefüllten Ausführung kann beim gebeizten Rohr eine konstante Rotrostbildung an der 12 Uhr Position festgestellt werden. Dies auf einen gleichförmigen Angriff schließen.

Feucht:

Durch das Spülen dieser Verbindungen vor dem Zusammenbau und Verschließen sammelt sich die Restfeuchte an der Rohrunterseite. Diese Bereiche führen aufgrund der Feuchtigkeit und idealen Belüftung zu meist verstärkter Korrosion. Bei allen 3 Ausführungsvarianten zeigt sich ein identisches Bild. In den lokal nassen Bereichen tritt mäßig bis starker Weißrost sowie Rotrost auf. Auffällig ist, dass beim standardverzinkten Material zum Teil Rotrost zu erkennen ist, was auf einen lokalen Durchbruch der Zinkschicht hindeutet.

Tabelle 12: Halbschalendokumentation, Füllmedium Leitungswasser

	Zink	Zinkmagnesium	Ohne Beschichtung
voll	 <p>Z-voll-LW-21</p>	 <p>ZM-voll-LW-01</p>	 <p>G-voll-LW-37</p>
halbvoll	 <p>Z-hvoll-LW-22</p>	 <p>ZM-hvoll-LW-02</p>	 <p>G-hvoll-LW-38</p>
feucht	 <p>Z-f-LW-23</p>	 <p>ZM-f-LW-03</p>	 <p>G-f-LW-39</p>

Leitungswasser + Inhibitor 1**Voll:**

Durch die Zugabe des Inhibitors 1 kann beim standardverzinkten Material optisch ein klarer Rückgang der Weißrostbildung festgestellt werden. ZM und unbeschichtetes Material weisen hingegen kaum signifikante Unterschiede zu den Versionen mit reinem Leitungswasser auf.

Halbvoll:



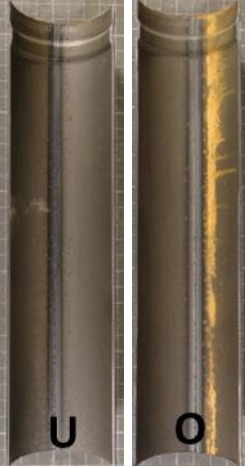

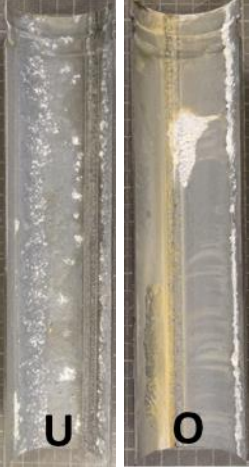




Die Oberseite des standardverzinkten Materials weist ebenso eine starke Weißrostbildung auf, wobei diese etwas geringer als bei reinem Leitungswasser auszufallen scheint. Die Unterseite ist nahezu identisch mit der voll gefüllten Version.

Das ZM-beschichtete Rohr wurde kaum angegriffen. Die leicht orangen Ablagerungen auf der Oberseite erwiesen sich als Inhibitorrückstände, da die ZM-Schicht wie im folgenden **Kapitel 4.3** dargestellt, vollständig intakt ist. Auch die unbeschichtete Version zeigt an der 12 Uhr- sowie bei der 6 Uhr Position keinerlei signifikanten Korrosionsangriff.

Feucht:

Bei allen 3 Ausführungsvarianten kann der Inhibitor 1 zu keiner Verbesserung beitragen. Auch hier tritt in den lokal nassen Bereichen mäßig bis starke Weißrost- sowie Rotrostbildung auf. Wie bei Test Z-f-LW-23 ist beim standardverzinkten Material zum Teil Rotrost zu erkennen, was auf einen lokalen Durchbruch der Zinkschicht hindeutet.

Tabelle 13: Halbschalendokumentation, Füllmedium Leitungswasser + Inhibitor 1



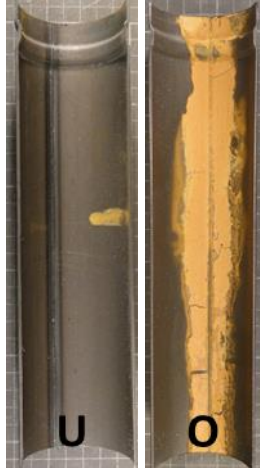

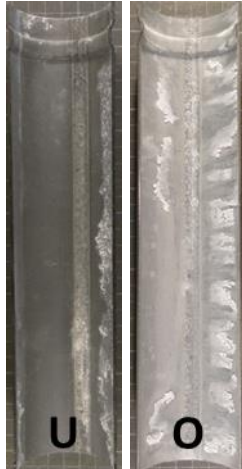
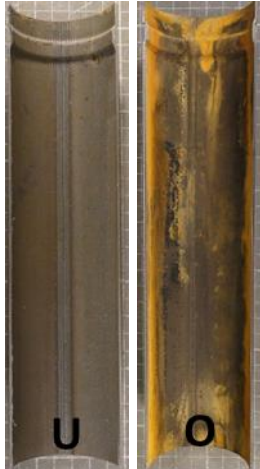



	Zink	Zinkmagnesium	Ohne Beschichtung
voll	 <p>Z-voll-Inh.1-27</p>	 <p>ZM-voll-Inh.1-07</p>	 <p>G-voll-Inh.1-43</p>
halbvoll	 <p>Z-hvoll-Inh.1-28</p>	 <p>ZM-hvoll-Inh.1-08</p>	 <p>G-hvoll-Inh.1-44</p>
feucht	 <p>Z-f-Inh.1-29</p>	 <p>ZM-f-Inh.1-09</p>	 <p>G-f-Inh.1-45</p>

Leitungswasser + Inhibitor 2

Bei standardverzinktem Material kann anhand der rein optischen Beurteilung der Oberfläche der halb gefüllten Variante Z-hvoll-Inh.2-31 keine Reduzierung des Weißrostes festgestellt werden. Die Ausführung feucht und voll weisen einen ähnlichen Korrosionsangriff wie unter reinem Leitungswasser auf. Auch auf die ZM-beschichteten Rohre hat der Inhibitor 2 keine Wirkung. Die Sprinklersysteme verhalten sich ähnlich wie in reinem Leitungswasser.

Vergleicht man die unbeschichteten mit den Standard-Leitungswasser Versionen, können aus optischer Sicht keine merklichen Verbesserungen durch Zugabe des Inhibitors 2 festgestellt werden. Das unbeschichtete Rohr wird in den meisten Fällen leicht gleichförmig angegriffen, worauf auch der orange Rückstand auf den Halbschalen hinweist.

Tabelle 14: Halbschalendokumentation, Füllmedium Leitungswasser + Inhibitor 2

	Zink	Zinkmagnesium	Ohne Beschichtung
voll	 <p>Z-voll-Inh.2-30</p>	 <p>ZM-voll-Inh.2-10</p>	 <p>G-voll-Inh.2-46</p>
halbvoll	 <p>Z-hvoll-Inh.2-31</p>	 <p>ZM-hvoll-Inh.2-11</p>	 <p>G-hvoll-Inh.2-47</p>
feucht	 <p>Z-f-Inh.2-32</p>	 <p>ZM-f-Inh.2-12</p>	 <p>G-f-Inh.2-48</p>

Leitungswasser + Inhibitor 3**Voll:**

Auf allen 3 Oberflächenausführungen hat die Beimischung von Inhibitor 3 kaum eine Auswirkung. Standardverzinktes Material hat wie bei reinem Leitungswasser leichte Weißrostbildung, ZM und unbeschichtete Halbschalen weisen kaum einen korrosiven Angriff auf.

Halbvoll:


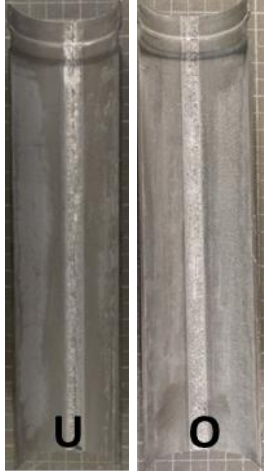







An der 12 Uhr Position aller 3 halb gefüllten Versionen ist eine deutliche Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber reinem Leitungswasser zu erkennen. Durch die Beimischung entstehen beim standardverzinkten Material massive Weißrostflächen und lokale Durchbrüche der Zinkschicht. ZM wird hier zwar sehr wenig angegriffen, jedoch sind auch hier an der Oberfläche Bereiche mit Weißrost zu erkennen. Im Vergleich mit Zink gilt jedoch positiv zu vermerken, dass es zu keinem einzigen Durchbruch der ZM-Schicht gekommen ist.

Beim unbeschichteten Material kommt es neben der gleichförmigen Korrosion auch zu zusätzlichen lokalen Korrosionsangriffen.

Feucht:

Auch hier tritt in den lokal nassen Bereichen, mäßig bis starker Weißrost sowie Rotrostbildung auf. Das standardverzinkte Material weist viele lokale Korrosionsangriffe auf und hat im Vergleich mit der ZM-beschichteten Variante deutlich mehr Weißrostbildung an der Oberfläche vorzuweisen.

Tabelle 15: Halbschalendokumentation, Füllmedium Leitungswasser + Inhibitor 3

	Zink	Zinkmagnesium	Ohne Beschichtung
voll	 <p>U O</p> <p>Z-voll-Inh.3-24</p>	 <p>U O</p> <p>ZM-voll-Inh.3-04</p>	 <p>U O</p> <p>G-voll-Inh.3-40</p>
halbvoll	 <p>U O</p> <p>Z-hvoll-Inh.3-25</p>	 <p>U O</p> <p>ZM-hvoll-Inh.3-05</p>	 <p>U O</p> <p>G-hvoll-Inh.3-41</p>
feucht	 <p>U O</p> <p>Z-f-Inh.3-26</p>	 <p>U O</p> <p>ZM-f-Inh.3-06</p>	 <p>U U</p> <p>G-f-Inh.3-42</p>

Leitungswasser + Glykol**Voll:**

Die Zumischung des Kältemittels Glykol führt bei dem standardverzinkten Material zu verstärkter Weißrostbildung an der gesamten Oberfläche.

Vergleicht man nun die standardverzinkten mit den ZM-beschichteten Varianten, ist ein eindeutiger Vorteil von ZM zu erkennen. Die Halbschalen der ZM beschichteten Rohre stellen sich als völlig unbeschädigt dar. Auch die unbeschichtete weist bis auf leichte Oberflächenkorrosion eine intakte Oberfläche auf.










Halbvoll:

Wobei ZM und unbeschichtete Rohre ähnliche Ergebnisse wie in reinem Leitungswasser vorzuweisen haben, wird die Standardzinkschicht Ausführungen vermehrt angegriffen. In **Tabelle 16** kann dies durch die vorhandene Weißrostbildung an der Oberfläche erkannt werden.

Feucht:

Im Bereich der Restfeuchte werden alle 3 Oberflächenausführungen angegriffen. Die unbeschichtete Variante hat bis auf einige lokale Korrosionsstellen, die besten Ergebnisse zu verzeichnen.







Tabelle 16: Halbschalendokumentation, Füllmedium Leitungswasser + Glykol

	Zink	Zinkmagnesium	Ohne Beschichtung
voll	 <p>U O</p> <p>Z-voll-Gk-33</p>	 <p>U O</p> <p>ZM-voll-Gk-13</p>	 <p>U O</p> <p>G-voll-Gk-49</p>
halbvoll	 <p>U O</p> <p>Z-hvoll-Gk-34</p>	 <p>U O</p> <p>ZM-hvoll-Gk-14</p>	 <p>U O</p> <p>G-hvoll-Gk-50</p>
feucht	 <p>U O</p> <p>Z-f-Gk-35</p>	 <p>U O</p> <p>ZM-f-Gk-15</p>	 <p>U O</p> <p>G-f-Gk-51</p>

Vergleich: Leitungswasser Argon geflutet und Leitungswasser

In **Tabelle 17** sind die mit Leitungswasser halbgefüllten Varianten und die mit Argon gespülten Ausführungen gegenübergestellt. Das Verdrängen von Sauerstoff durch ein Inertgas führt zu einer optisch deutlichen Reduzierung des Korrosionsangriffes. Durch den nahezu nicht vorhandenen Sauerstoff kommt die Korrosionsreaktion sofort zum Erliegen. Somit weisen alle Beschichtungsarten nahezu keine Weiß- sowie Rotrostbildung auf.

Tabelle 17: Vergleich des Korrosionsabtrags von Sprinklerrohren in Argon gefluteten Leitungswasser und reinem Leitungswasser

	Zink	Zinkmagnesium	Ohne Beschichtung
Leitungswasser Ar geflutet halbvoll	 <p>Z-hvoll-LWAr-36</p>	 <p>ZM-hvoll-LWAr-16</p>	 <p>G-hvoll-LWAr-52</p>
Leitungswasser belüftet halbvoll	 <p>Z-hvoll-LW-22</p>	 <p>ZM-hvoll-LW-02</p>	 <p>G-hvoll-LW-38</p>

Zusammenfassung

Bei der Untersuchung der einzelnen Halbschalen lässt sich grundsätzlich das unterschiedliche Korrosionsverhalten der Beschichtungen in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen (Füllgrad, Füllmedium) sehr gut vergleichen.

Besonders hervorzuheben ist die Versuchsvariante mit reinem Leitungswasser, da diese Ausführung in der Regel in der Praxis Anwendung findet. Dabei stellt sich die Zinkmagnesium-Beschichtung, als deutlich beständiger gegenüber der standardverzinkten Variante heraus. Sowohl bei den als kritisch betrachteten Varianten „halbvoll“ und „feucht“ treten eindeutig weniger Bereiche mit Weißrost auf.

Alle 3 Inhibitoren führen zum Großteil zu keiner Verbesserung oder sogar zu einer Verschlechterung der Ergebnisse. Eine Ausnahme bildet als einziger der Inhibitor 1, welcher in Kombination mit standardverzinktem Material zu einer leichten Reduzierung der Weißrostbildung führt.

Der Einsatz von Glykol als Frostschutzmittel bei verzinkten Sprinklersystemen ist aufgrund der verstärkten Korrosion generell nicht zu empfehlen. Bei optischer Betrachtung der standardverzinkten Halbschalen zeigt sich demnach erhöhtes Auftreten von Weißrost und somit starker Angriff der Zinkschicht. Hier spiegelt sich wiederum der Vorteil von Zinkmagnesium, welches im Vergleich nahezu kaum angegriffen wird.

Die alternative das komplette Rohrsystem mit einem Inertgas, hier Argon, zu spülen, führt sichtlich zu den besten Ergebnissen. Bei allen Beschichtungstypen kann durch Reduzierung von Sauerstoff im System die Korrosion nahezu vollständig eliminiert werden. Den hervorragenden Ergebnissen stehen einige Nachteile gegenüber. Bei großen Sprinkleranlagen z.B. in Parkgaragen oder öffentlichen Gebäude werden große Mengen an Inertgas benötigt, was zum Teil mit erheblichen Mehrkosten verbunden ist. Zusätzlich muss das System vollständig luftdicht ausgeführt sein, um einen unerwünschten Falschlufteintrag verhindern zu können, dies ist in der Praxis nahezu nicht umsetzbar.

Abschließend kann man aus den Ergebnissen sehr gut erkennen, dass generell die „halb-vollen“ und „feuchten“ Versuchsausführungen zu verstärktem Korrosionsangriff führen. Vollständig gefüllte Systeme verhalten sich aufgrund des geringen freien Sauerstoffanteiles wesentlich günstiger.

4.3 REM-Untersuchungen

Alle Proben wurden bezüglich ihrer Beschichtung und Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Auch hier wurden die Bilder zu den Versuchen abhängig von den unterschiedlichen Füllmedien in Tabellen zusammengestellt.

Leitungswasser

Voll:

Das standardverzinkte Material wie in **Tabelle 21** ersichtlich weist zum Teil bereits leichte Risse auf. Hier handelt es sich um typische Spalt- bzw. Muldenkorrosion. Vermutlich entsteht dieser Korrosionsfortschritt aufgrund von Mikrorissen, welche im Zuge der Umformung bei hohen Zinkauflagen in die Zinkschicht eingebracht werden. Diese Bereiche führen in weiterer Folge zu einem beschleunigten Korrosionsangriff. Auffällig ist auch, dass sich ein Teil der Zinkschicht bereits zusätzlich gleichförmig in das Korrosionsprodukt ZnO umgewandelt hat. Die Zinkmagnesiumschicht sowie das unbeschichtete Material weisen im Vergleich keine signifikanten Beschädigungen auf. Bei der ZM-Schicht hat sich die ursprüngliche Dicke von 75 µm als unverändert dargestellt.

Halbvoll:

An der 6 Uhr Position (in Wasser eingetaucht) sind beim standardverzinkten Material bereits große korrodierte Bereiche zu erkennen. Zum Teil wurde hier bereits ein Drittel der schützenden Schicht in ZnO umgewandelt. Bei der Zinkmagnesium und der unbeschichteten Oberflächenausführung zeigt sich ein nahezu ähnliches Bild wie bei den „vollen“ Versuchen. Die Schicht ist vollständig intakt und die Oberfläche kaum angegriffen.

Die 12 Uhr Position der verzinkten Rohre weisen massive Beschädigungen entlang der Mikrorisse auf. Einige Krater durchdringen bereits die gesamte Zinkschicht und legen die blanke Stahloberfläche frei. Zwischen den einzelnen Rissen wird die Zinkschicht gleichförmig angegriffen und in Weißrost umgewandelt. Anhand der folgenden EDX-Punktanalyse wurde in dem in **Abbildung 36 (a)** ersichtlichen Riss die Zusammensetzung des Korrosionsproduktes bestimmt.

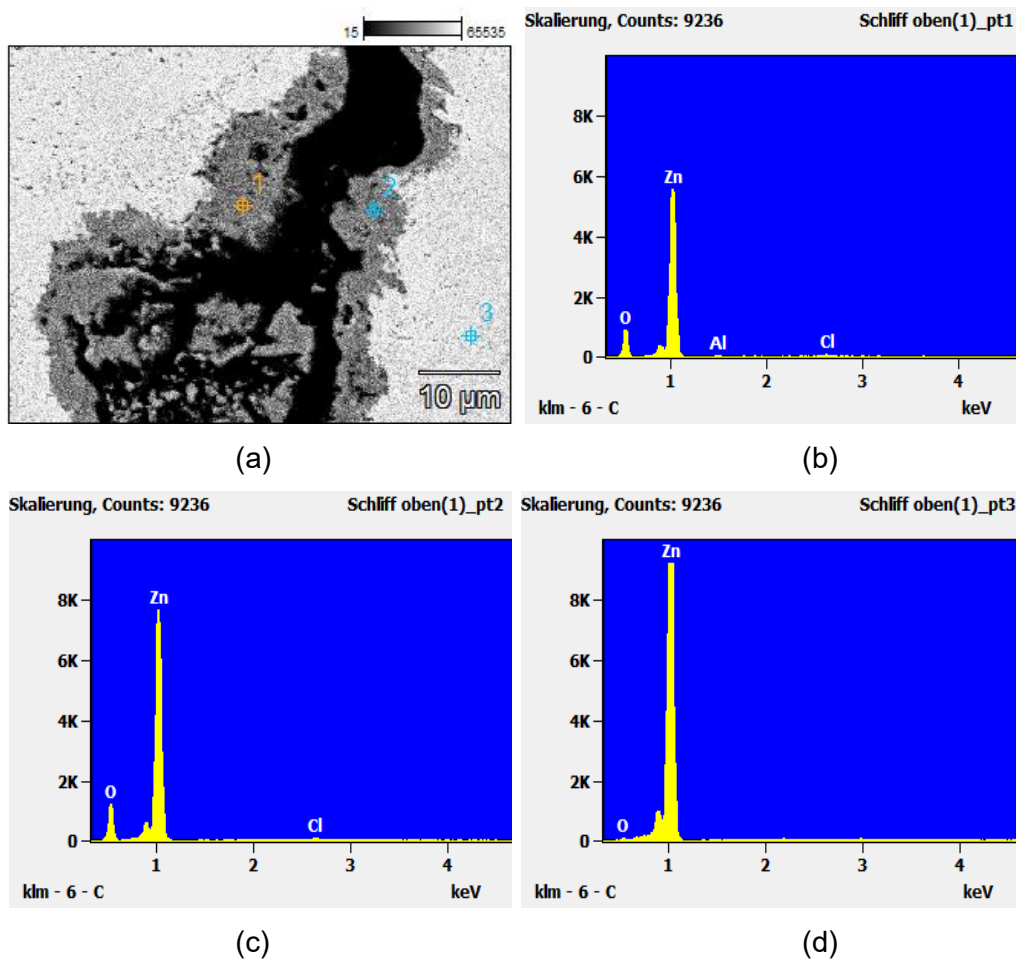


Abbildung 36: EDX-Punktanalyse des korrodierten Bereichs aus Versuch Z-hvoll-LW-22: (a) REM-Bild mit Analysepunktauswahl, (b) Analyse Punkt 1, (c) Analyse Punkt 2 und (d) Analyse Punkt 3

Tabelle 18: EDX-Ergebnisse Versuch Z-hvoll-LW-22

Probe	O [Gew.-%]	Al [Gew.-%]	Cl [Gew.-%]	Zn [Gew.-%]
Zn-hvoll-LW-22_P1	20,72	0,71	0,49	78,07
Zn-hvoll-LW-22_P2	20,35		0,37	79,27
Zn-hvoll-LW-22_P3	0,97			99,03

Laut Analyse (**Tabelle 18** P1 & P2) können die dunkelgrauen Bereiche in **Abbildung 36 (a)** eindeutig als Korrosionsprodukte von Zn identifiziert werden.

Bei der Beurteilung der oberen ZM-Halbschalen können keine Risse detektiert werden. Die schützende Schicht ist intakt, und es wurden nur ca. 5 µm der Ausgangsstärke gleichförmig und muldenförmig in Korrosionsprodukte umgewandelt, welche auch über eine EDX-Analyse in ihrer Zusammensetzung nachfolgend charakterisiert wurden.

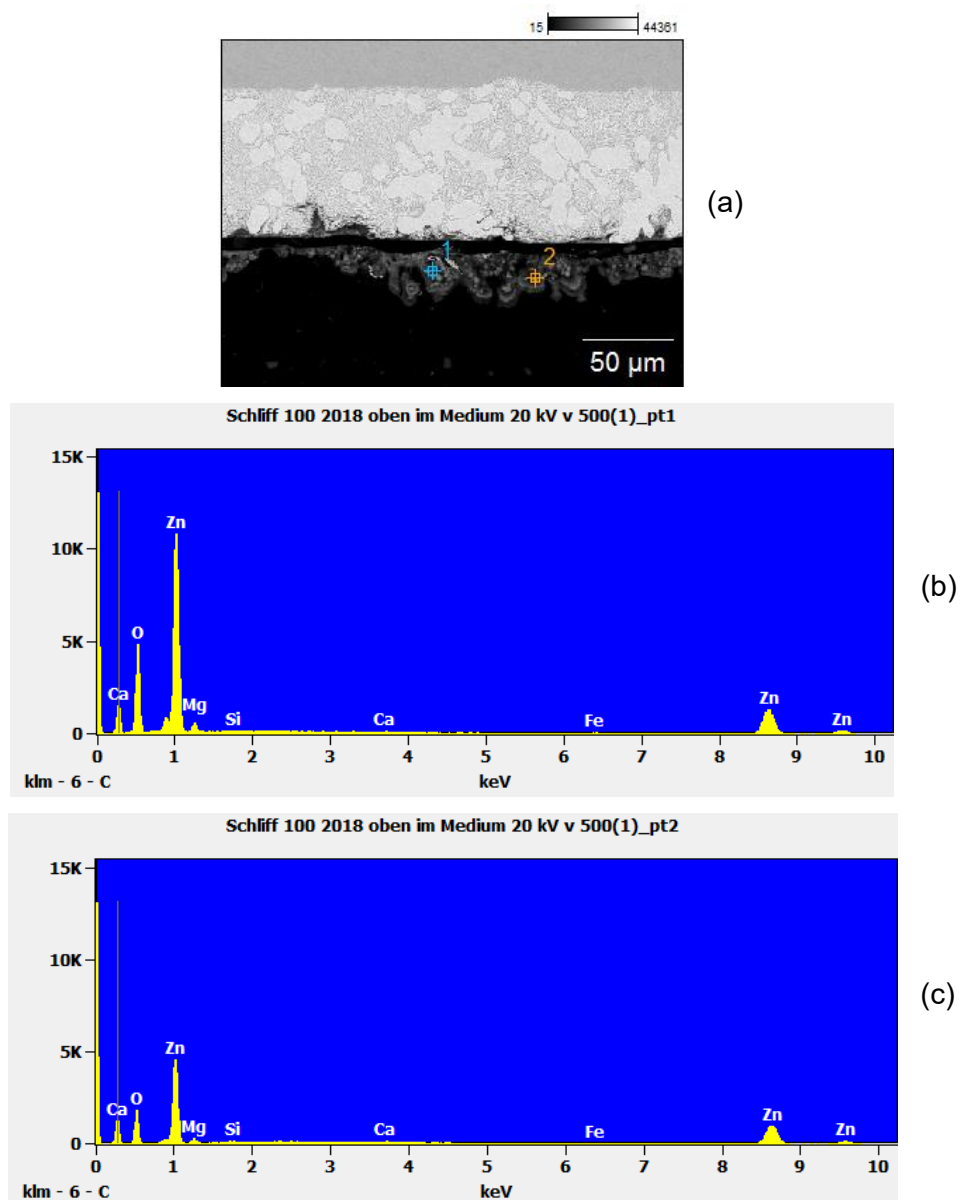


Abbildung 37: EDX-Punktanalyse des korrodierten Bereichs aus Versuch [ZM-hvoll-LW-02](#): (a) REM-Bild mit Analysepunktauswahl, (b) Analyse Punkt 1 und (c) Analyse Punkt 2

Tabelle 19: EDX-Ergebnisse Versuch [ZM-hvoll-LW-02](#)

Probe	O [Gew.-%]	Mg [Gew.-%]	Si [Gew.-%]	Zn [Gew.-%]
ZM-hvoll-LW-02_P1	37,68	4,10	0,49	78,07
ZM-hvoll-LW-02_P2	24,67	4,13	0,37	79,27

Laut Analyse (**Tabelle 19** P1 & P2) können die dunkelgrauen Bereiche in **Abbildung 37 (a)** eindeutig als oxidische oder hydroxidische Korrosionsprodukte identifiziert werden.

Die unbeschichteten Halbschalen weisen einen gleichförmigen Korrosionsangriff auf. An der Oberfläche der REM-Bilder lässt sich der kraterförmige Korrosionsfortschritt sehr gut erkennen. Das Material hat im Schnitt nur im Bereich von 2-4µm an seiner Ausgangsdicke verloren. Um auch hier die Korrosionsprodukte identifizieren zu können und eindeutig nachzuweisen kam die nachfolgende EDX Analyse zum Einsatz.

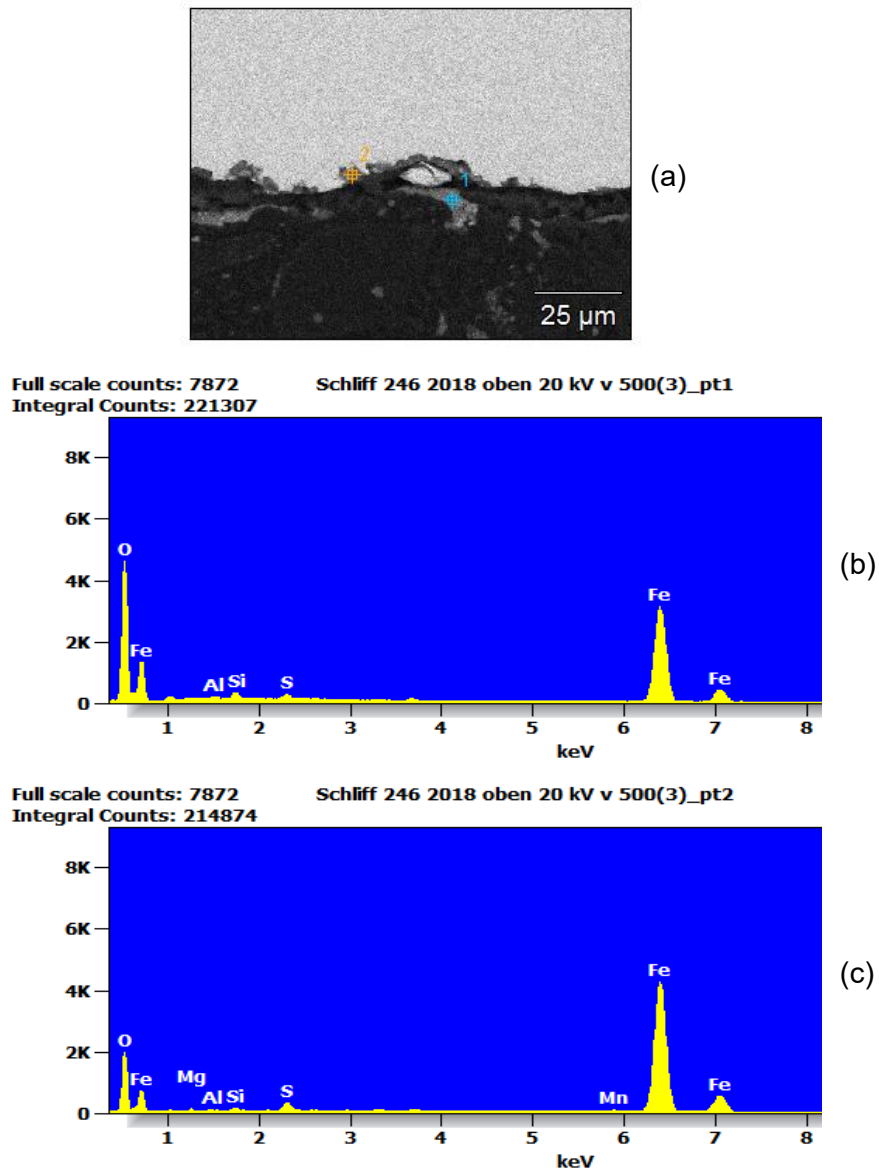


Abbildung 38: EDX-Punktanalyse des korrodierten Bereichs aus Versuch G-hvoll-LW-38: (a) REM-Bild mit Analysepunktauswahl, (b) Analyse Punkt 1 und (c) Analyse Punkt 2

Tabelle 20: EDX-Ergebnisse Versuch G-hvoll-LW-38

Probe	O [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]	Si [Gew.-%]	Al [Gew.-%]	S [Gew.-%]
G-hvoll-LW-38_P1	31,62	65,75	0,92	0,36	0,77
G-hvoll-LW-38_P2	9,15	87,14	0,53	0,45	1,25

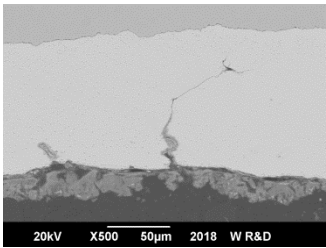
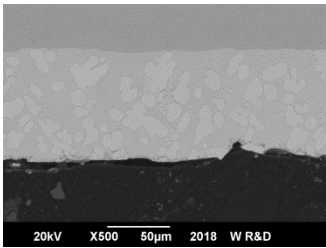
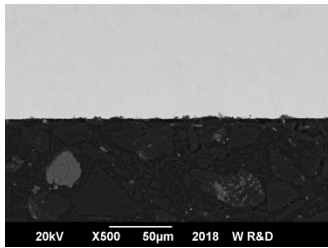
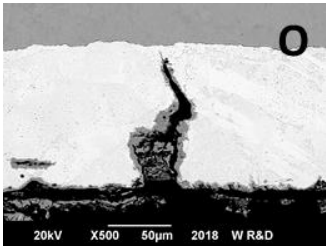
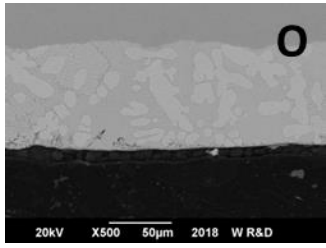
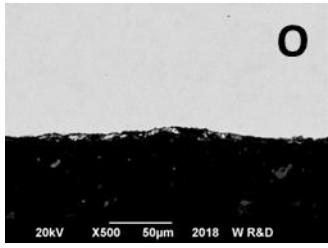
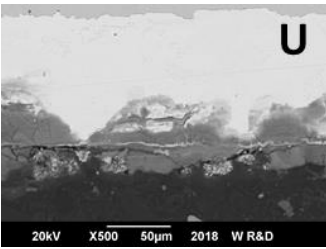
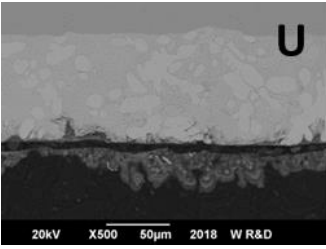
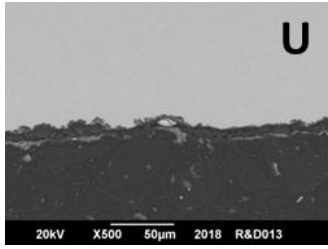
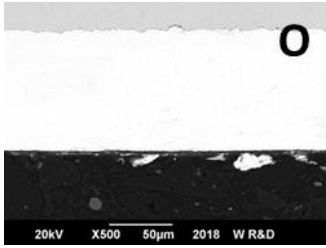
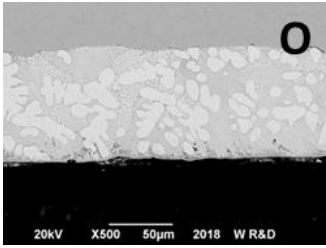
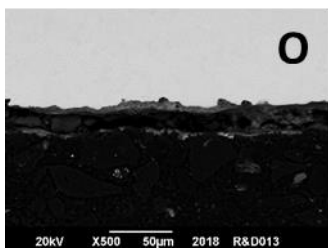
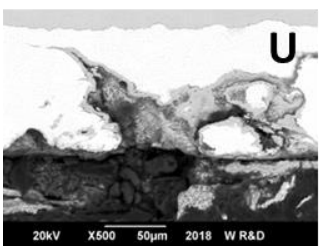
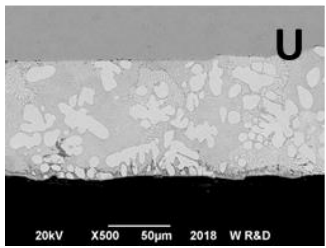

Die in **Abbildung 38 (a)** ausgewählten grauen Bereiche zeigen, dass sich die korrodierten Bereiche (dunkelgrau) des verwendeten Baustahls wie erwartet in Eisenoxide bzw. Eisenhydroxide umgewandelt haben.

Feucht:

Beim standardverzinkten Material zeigt sich in den restfeuchten Bereichen, dass die Risse in der Schicht wieder stark durch Spaltkorrosion angegriffen sind. Die Risse und Krater reichen weit in die Zinkschicht hinein und legen auch hier zum Teil die blanke Stahloberfläche bereits frei. Des Weiteren kann man anhand der Bilder sehr gut erkennen, dass sich in diesem Bereich große Teile der schützenden Schicht in ZnO umgewandelt haben. Vergleicht man dazu die ZM-beschichteten und unbeschichteten Ausführungen zeigen sich diese bis auf einen minimalen gleichförmigen Oberflächenangriff unauffällig.

Die 6 Uhr Position aller drei Versionen zeigen sich wie in den Makrobildern in **Kapitel 4.2 Tabelle 12** zu erwarten unauffällig und weisen nahezu keinen Angriff aufgrund von Korrosion auf.

Tabelle 21: REM-Dokumentation, Füllmedium Leitungswasser

	Zink	Zinkmagnesium	Ohne Beschichtung
voll	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>Z-voll-LW-21</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>ZM-voll-LW-01</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>G-voll-LW-37</p>
halbvoll	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p>
	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>Z-hvoll-LW-22</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>ZM-hvoll-LW-02</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 R&D013</p> <p>G-hvoll-LW-38</p>
feucht	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 R&D013</p>
	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>Z-f-LW-23</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>ZM-f-LW-03</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 R&D013</p> <p>G-f-LW-39</p>

Leitungswasser + Inhibitor 1

Voll:

Bei der verzinkten Ausführung zeigt sich, wie aus der optischen Beurteilung bereits ersichtlich, ein klarer Rückgang des Korrosionsangriffes. Die schützende Schicht lässt im Vergleich zur reinen Leitungswasser-Ausführung keinen signifikanten gleichförmigen Korrosionsfortschritt zu. An der ZM-Schicht sowie am unbeschichteten Material können keine Unterschiede zum Versuchsaufbau mit reinem Wasser festgestellt werden.

Halbvoll:

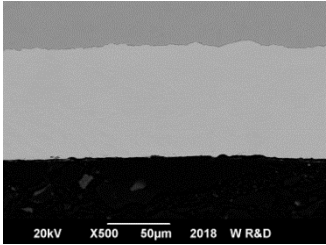
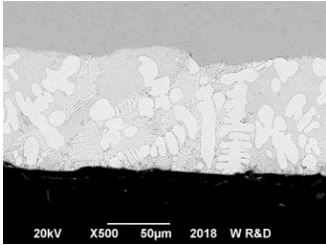
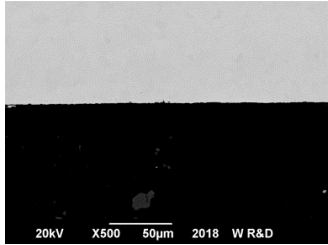
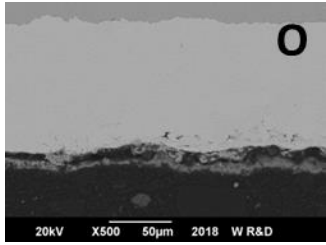
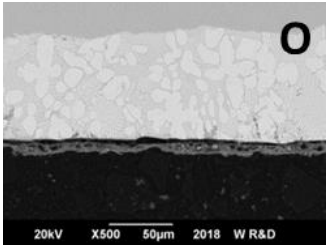
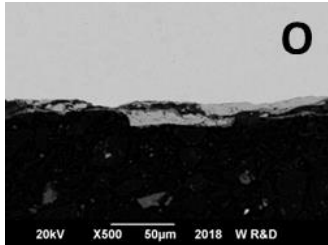
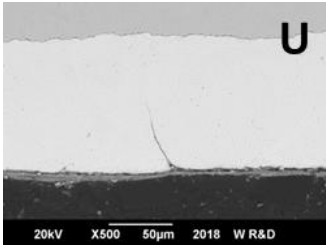
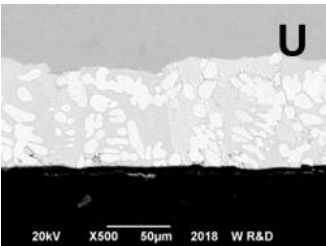
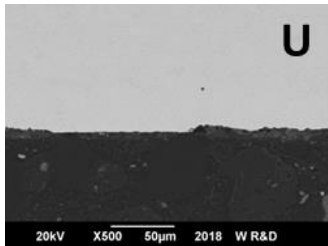
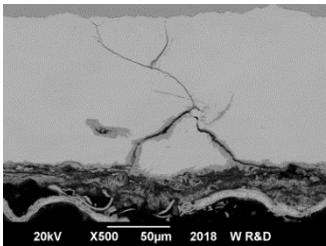
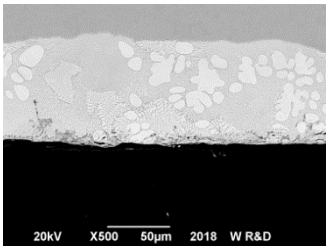
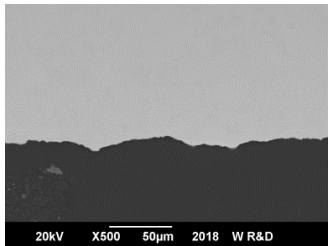
Bei der Betrachtung der halbgefüllten Rohre wird aus der REM-Untersuchung ersichtlich, dass alle Proben nahezu identisch gleichförmige Korrosion an der 12 Uhr Position zeigen. Lokale Korrosion ist wie beim Versuch Z-hvoll-LW-22 nicht festzustellen, was die positive Wirkung des Inhibitor 1 auf das standardverzinkte Material unterstreicht.

An der in Wasser eingetauchten Seite zeigt sich ein ähnliches Bild. ZM und unbeschichtete Rohre sind kaum angegriffen, wo hingehend bei den verzinkten Rohren beginnende gleichförmige Korrosion nachzuweisen sind. Art und Ausprägung gestalten sich aber deutlich reduziert als beim Versuch Z-hvoll-LW-22. Die Zn-Schicht zeigt mehrfach Risse.

Feucht:

Der Korrosionsangriff bei der standardverzinkten Probe ist deutlich reduziert, jedoch weist auch hier die Schicht in den feuchten Bereichen zum Teil tiefe Risse in der Zinkschicht auf. Die Zinkmagnesiumschicht ist deutlich beständiger als die Zn-Schicht und zeigt keinerlei Anzeichen von Korrosion. Die einzelnen Krater der Probe **G-f-Inh.1-45** deuten darauf hin, dass die Oberfläche der Halbschale leicht korrodiert ist. Im Vergleich zu LW lässt sich aber keine Verbesserung feststellen.

Tabelle 22: REM-Dokumentation, Füllmedium Leitungswasser + Inhibitor 1

	Zink	Zinkmagnesium	Ohne Beschichtung
voll	 <p>Z-voll-Inh.1-27</p>	 <p>ZM-voll-Inh.1-07</p>	 <p>G-voll-Inh.1-43</p>
	 <p>O</p>	 <p>O</p>	 <p>O</p>
halbvoll	 <p>U</p> <p>Z-hvoll-Inh.1-28</p>	 <p>U</p> <p>ZM-hvoll-Inh.1-08</p>	 <p>U</p> <p>G-hvoll-Inh.1-44</p>
feucht	 <p>Z-f-Inh.1-29</p>	 <p>ZM-f-Inh.1-09</p>	 <p>G-f-Inh.1-45</p>

Leitungswasser + Inhibitor 2

Voll:

Das verzinkte Material weist im Vergleich zu den Leitungswasser-Ausführungen einen leichten Rückgang des gleichförmigen Korrosionsangriffes auf. Weiteres können keine Risse in der Schutzschicht detektiert werden. ZM-beschichtete und unbeschichtete Rohre zeigen identisches Verhalten wie in reinem Leitungswasser als Füllmedium.

Halbvoll:

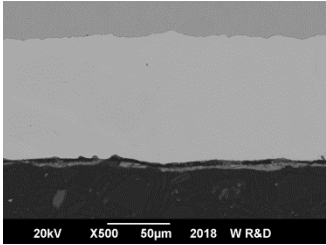
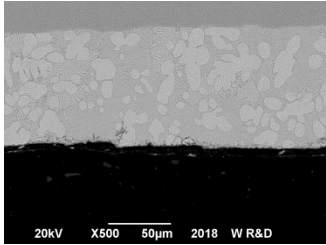
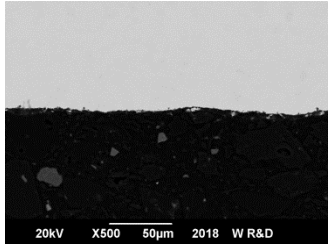
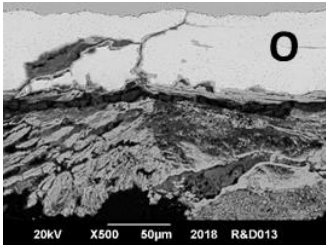
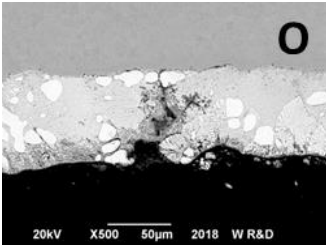
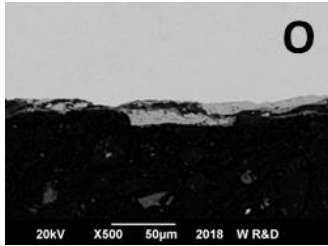
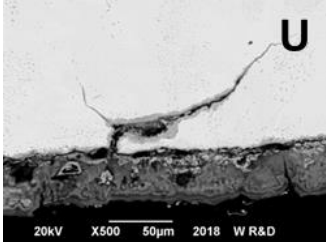
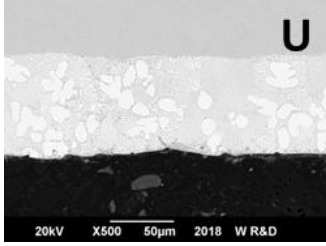
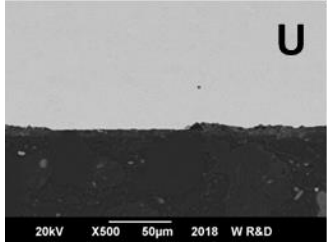
Laut REM-Untersuchung sind an der 12 Uhr Position große ausgedünnte Bereiche der Zinkschicht, wie in **Tabelle 23** Z-hvoll-Inh.2-31 ersichtlich, vorhanden. Zusätzlich sind sowohl die 12 Uhr Position sowie die 6 Uhr Position durch Spaltkorrosion entlang von Rissen geschädigt. Aus diesen Ergebnissen lässt sich eindeutig belegen, dass der Inhibitor 2 auf das standardverzinkte Material keine bzw. eine verschlechternde Wirkung gegenüber reinem Leitungswasser zeigt. Die Risse in der Zn-Schicht werden bei beiden Ausführungen gleichermaßen durch Spaltkorrosion angegriffen.

Im Vergleich zu [ZM-hvoll-LW-02](#) und [G-voll-LW-38](#) sind auf den Varianten mit Inh. 2 an beiden Positionen stärkerer Korrosionsangriffe vorhanden. Das Eutektikum der Zinkmagnesiumschicht an der 12 Uhr Position wird durch lokale Muldenkorrosion massiv angegriffen, wobei die blanke Stahloberfläche freigelegt wird. Die in Wasser eingetauchten Bereiche verhalten sich jedoch unauffällig und liefern ähnliche Ergebnisse wie die im Leitungswasser geprüften Rohrproben.

Feucht:

Auch in den restfeuchten Bereichen zeigen sich beim standardverzinkten Material wieder starke Korrosion entlang der Mikrorisse und eine deutliche Ausdünnung durch gleichförmigen Korrosionsangriff. Vergleicht man dazu die ZM-beschichtete Ausführungen [ZM-hvoll-LW-02](#) und [ZM-hvoll-Inh.2-11](#) zeigt sich durch Zugabe von Inhibitor 2, dass das binäre Eutektikum zum Teil in Korrosionsprodukt umgewandelt wird. Die Krater in [G-f-Inh.2-48](#) deuten auf den zu erwartenden gleichförmigen Korrosionsangriff des gebeizten Materials hin. Die 12 Uhr Positionen aller drei Versionen sind unauffällig und vollständig intakt.

Tabelle 23: REM-Dokumentation, Füllmedium Leitungswasser + Inhibitor 2

	Zink	Zinkmagnesium	Ohne Beschichtung
voll	 20kV X500 50µm 2018 W R&D Z-voll-Inh.2-30	 20kV X500 50µm 2018 W R&D ZM-voll-Inh.2-10	 20kV X500 50µm 2018 W R&D G-voll-Inh.2-46
halbvoll	 20kV X500 50µm 2018 R&D013 Z-hvoll-Inh.2-31	 20kV X500 50µm 2018 W R&D ZM-hvoll-Inh.2-11	 20kV X500 50µm 2018 W R&D G-hvoll-Inh.2-47
feucht	 20kV X500 50µm 2018 W R&D Z-f-Inh.2-32	 20kV X500 50µm 2018 W R&D ZM-f-Inh.2-12	 20kV X500 50µm 2018 W R&D G-f-Inh.2-48

Leitungswasser + Inhibitor 3

Voll:

Obwohl in den Makrobildern keine wirkliche Verschlechterung festzustellen ist, kann mit Hilfe der REM-Untersuchungen wieder eindeutige Korrosion entlang der Risse in der Zinkschicht festgestellt werden. Die ZM beschichteten und unbeschichteten Rohre hingegen geben die Ergebnisse der Makrobilder wieder und sind vollständig intakt.

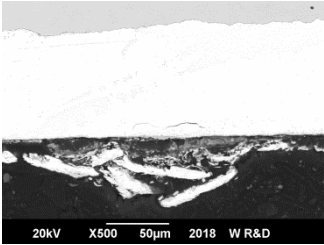
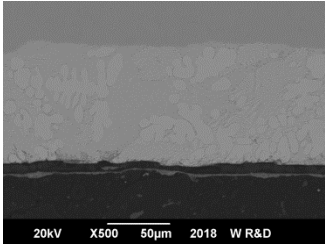
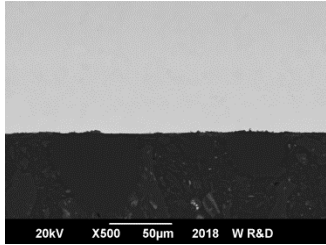
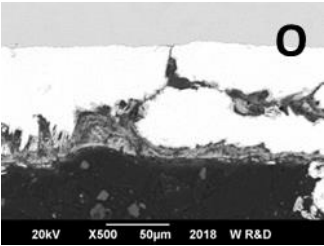
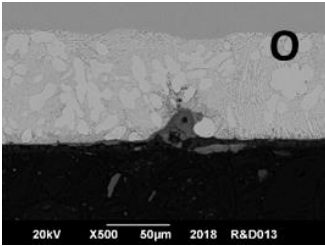
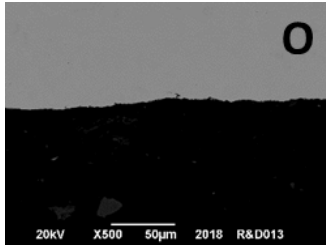
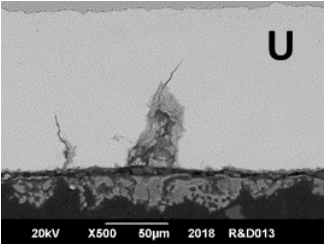
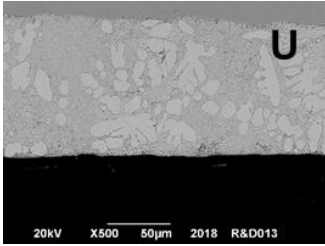
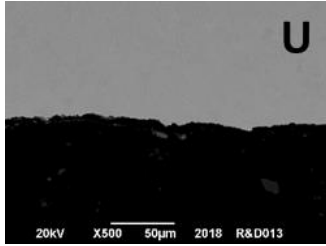
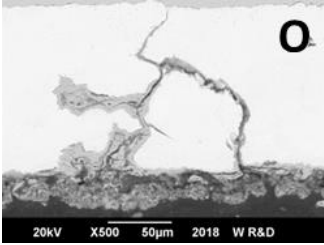
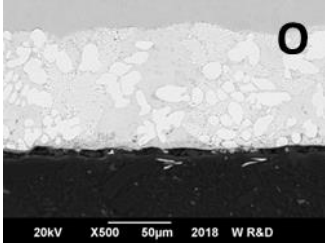
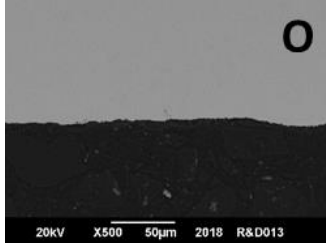
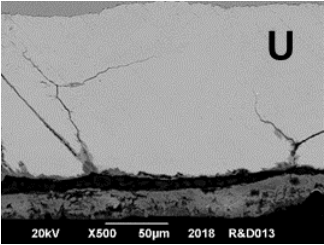
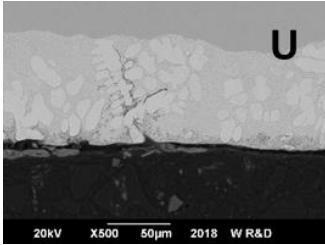
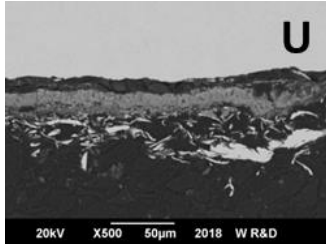
Halbvoll:

Die 12 Uhr Position der Ausführungen Z-hvoll-Inh.3-25 und [ZM-hvoll-Inh.3-05](#) weisen mit dem Medium LW + Inh. 3 eine verringerte Korrosionsbeständigkeit gegenüber jener im reinen Leitungswasser auf. Die Schicht ist vollständig mit Rissen durchzogen und zum Teil unterwandert. Zinkmagnesium wird entlang des binären Eutektikums angegriffen. In der in Wasser eingetauchten Halbschale ist bei der Z-Ausführung auch schon leichter Spaltkorrosionsangriff zu erkennen, wogegen die ZM-Version eine sehr gute Beständigkeit aufweist. Auf die gebeizten Halbschalen hat die Beimischung von Inhibitor 3 kaum eine Auswirkung. Die Oberfläche ist unauffällig und intakt

Feucht:

Die REM-Untersuchungen bestätigen auch hier die Ergebnisse der Makrooberflächenbilder. Die lokal nassen Bereiche an den 6 Uhr Position aller 3 Ausführungen Z-f-Inh.3-26, [ZM-f-Inh.3-06](#) und [G-f-Inh.3-42](#) weisen Weiß- bzw. Rotrostbildung und lokale Beschädigungen der schützenden Schicht auf. An der Oberseite hat die Standardzinkschicht als einzige zusätzlich starken lokalen Korrosionsangriff vorzuweisen.

Tabelle 24: REM-Dokumentation, Füllmedium Leitungswasser + Inhibitor 3

	Zink	Zinkmagnesium	Ohne Beschichtung
voll	 <p>Z-voll-Inh.3-24</p>	 <p>ZM-voll-Inh.3-04</p>	 <p>G-voll-Inh.3-40</p>
halbvoll	 <p>Z-hvoll-Inh.3-25</p>	 <p>ZM-hvoll-Inh.3-05</p>	 <p>G-hvoll-Inh.3-41</p>
	 <p>Z-hvoll-Inh.3-25</p>	 <p>ZM-hvoll-Inh.3-05</p>	 <p>G-hvoll-Inh.3-41</p>
feucht	 <p>Z-f-Inh.3-26</p>	 <p>ZM-f-Inh.3-06</p>	 <p>G-f-Inh.3-42</p>
	 <p>Z-f-Inh.3-26</p>	 <p>ZM-f-Inh.3-06</p>	 <p>G-f-Inh.3-42</p>

Leitungswasser + Glykol

Voll:

Das Kältemittel Glykol führt zu einer verstärkten Weißrostbildung beim standardverzinkten Material. In der Version Z-voll-Gk-33 ist bereits ein Teil der schützenden Zn-Schicht durch gleichförmige Korrosion in Oxide bzw. Hydroxide umgewandelt. ZM und unbeschichtete Ausführungen weisen eine vollständig intakte Oberfläche auf.

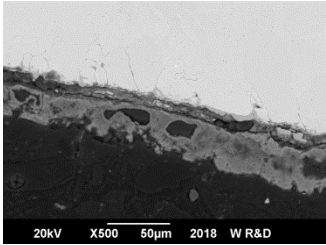
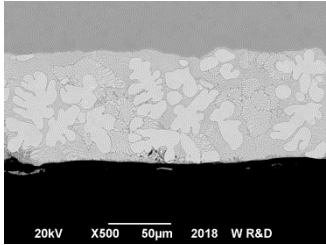
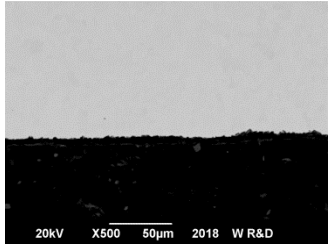
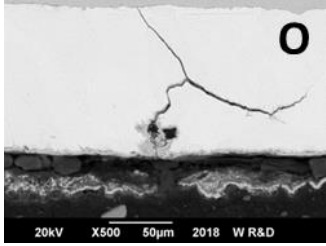
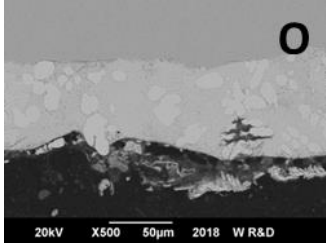
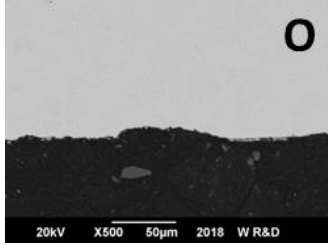
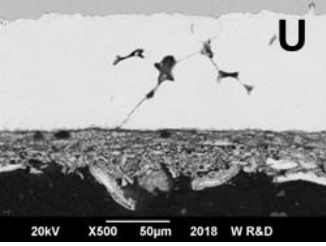
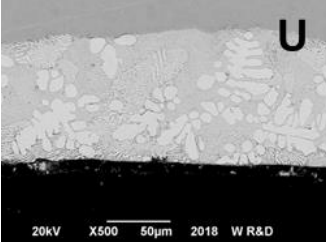
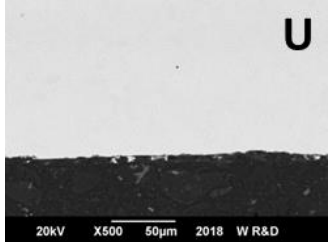
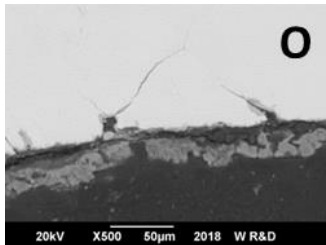
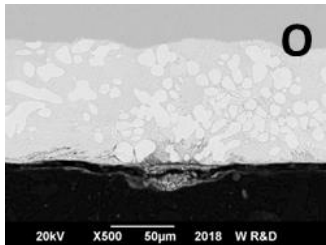
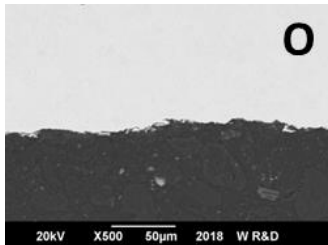
Halbvoll:

Durch die REM-Untersuchung in **Tabelle 25** werden auch die zum Teil tiefgehenden Risse in der Zinkschicht deutlich ersichtlich. An und in den Rissen lassen sich bereits Korrosionsprodukte feststellen, was in weiterer Folge zu einem beschleunigten Korrosionsfortschritt und Versagen des Bauteils führen kann. Die Version mit Zinkmagnesium zeigt sich deutlich beständiger. Nur die Oberseite der Ausführung **ZM-hvoll-GK-14** weist lokalen Muldenkorrosionsangriff auf. Auch hier sind Risse in der Schutzschicht, welche jedoch im Vergleich zu Zink weniger stark angegriffen werden. Während der REM-Untersuchung wurden eindeutig weniger beschädigte Bereiche festgestellt als bei der standardverzinkten Halbschale. Bei den unbeschichteten Rohrtypen lassen sich kaum Krater und gleichförmiger Angriff feststellen. Somit können die Unterschiede zu reinem Leitungswasser als gering bezeichnet werden.

feucht:

Massiv zeigt sich der Korrosionsfortschritt an der Unterseite der Z-f-Gk-35 Ausführungen, wo nahezu die gesamte Schicht in ZnO umgewandelt wird. ZM und unbeschichtete Rohre zeigen bis auf gleichförmigen Korrosionsfortschritt und leichter lokaler Muldenkorrosion keine großen Beschädigungen.

Tabelle 25: REM-Dokumentation, Füllmedium Leitungswasser + Glykol

	Zink	Zinkmagnesium	Ohne Beschichtung
voll	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>Z-voll-Gk-33</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>ZM-voll-Gk-13</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>G-voll-Gk-49</p>
halbvoll	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>Z-hvoll-Gk-34</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>ZM-hvoll-Gk-14</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>G-hvoll-Gk-50</p>
	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>Z-f-Gk-35</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>ZM-f-Gk-15</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>G-f-Gk-51</p>
feucht	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>Z-f-Gk-35</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>ZM-f-Gk-15</p>	 <p>20kV X500 50µm 2018 W R&D</p> <p>G-f-Gk-51</p>

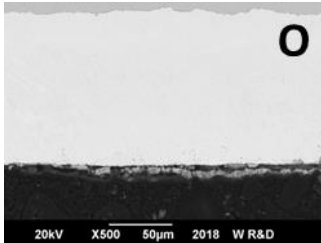
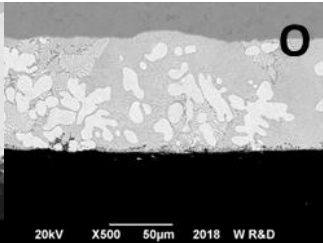
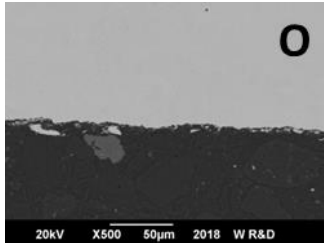
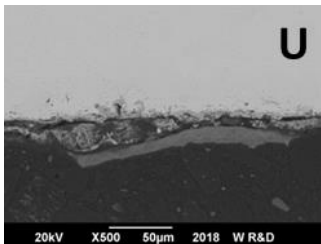
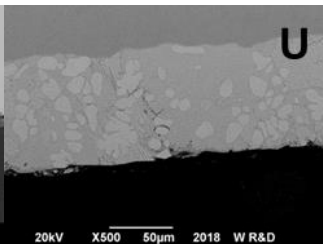
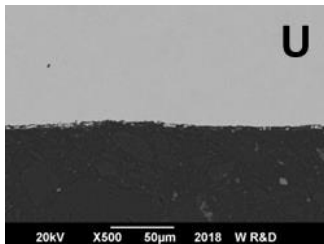
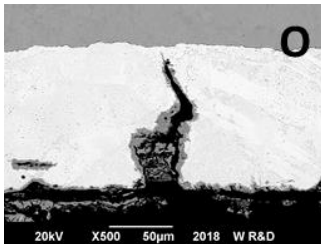
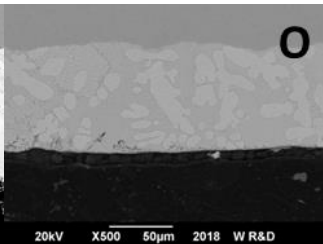
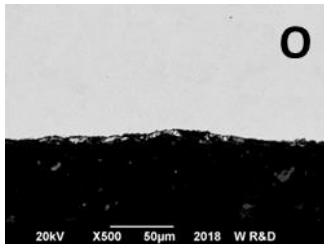
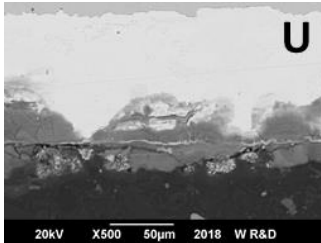
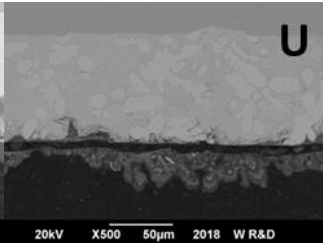
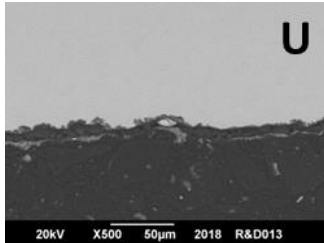
Vergleich: Leitungswasser Argon geflutet und Leitungswasser belüftet

Durch das Verdrängen von Sauerstoff mit dem Inertgas Argon kann die Reduzierung des Korrosionsangriffs auch bei der REM-Untersuchung bestätigt werden.

Ausdrücklich zeigt sich der Unterschied bei der standardverzinkten Rohrausführung, wo die Korrosion entlang der Mikrorisse in der Schicht vollständig vermieden werden kann. ZM und unbeschichtetes Material können ebenso einen Rückgang der gleichförmigen Korrosion verzeichnen, wobei die Beschädigung in reinem Leitungswasser bereits äußerst gering ausgefallen ist.

Trotz des minimalen Sauerstoffgehaltes sind Unterschiede in der Beständigkeit gegen Korrosion zwischen Z-hvoll-LWAr-36 und [ZM-hvoll-LWAr-16](#) zu erkennen. Leichte hellgraue ZnO-Bereiche sind in **Tabelle 26** Z-hvoll-LWAr-36 zu erkennen, wobei diese bei Zinkmagnesium vollständig ausbleiben.

Tabelle 26: REM-Dokumentation, Vergleich des Korrosionsabtrags von Sprinklerrohren in Argon gefluteten Leitungswasser und reinem Leitungswasser

	Zink	Zinkmagnesium	Ohne Beschichtung
Leitungswasser Ar geflutet halbvoll			
			
	Z-hvoll-LWAr-36	ZM-hvoll-LWAr-16	G-hvoll-LWAr-52
			
Leitungswasser belüftet halbvoll			
	Z-hvoll-LW-22	ZM-hvoll-LW-02	G-hvoll-LW-38

Zusammenfassung

Beim konventionellen Standardfüllmedium Leitungswasser lassen sich eindeutig Vorteile der ZM-Schicht darstellen. Wo man bei den Proben Z-voll-LW-21, Z-hvoll-LW-22 und Z-f-LW-23 in **Tabelle 21** Korrosion entlang der Mikrorisse der Zinkschicht und massiven gleichförmigen Korrosionsfortschritt erkennen kann, zeigt sich die Zinkmagnesiumschicht unbeschädigt und hat einen ähnlich geringen gleichförmigen Korrosionsfortschritt wie die unbeschichtete Variante. Anzumerken gilt hier, dass die ZM-Schicht aufgrund der Schichtdicke, der etwas höheren Härte und der bedingten Umformgrade im Zuge der Rohrherstellung auch leichte Mikrorisse aufweist. Aufgrund der besseren Korrosionsbeständigkeit der ZM-Legierung sind diese Risse gegenüber standardverzinktem Material weniger kritisch und führen zu keiner beschleunigten Korrosion.

Durch den Zusatz von korrosionshemmenden Inhibitoren 1 bis 3 konnte, wie bereits aus den Makrobildern der Halbschalen zu vermuten war, keine wirklichen Verbesserungen erzielt werden. Inhibitor 2 führt bei Zinkmagnesium sogar zu einer deutlichen Verschlechterung, wobei das binäre Eutektikum massiv angegriffen wurde. Zu Erwähnen ist, dass der Inhibitor 1 den Korrosionsfortschritt beim standardverzinkten Material geringfügig verlangsamt.

Auch beim Einsatz des Frostschutzmittels Glykol spiegeln sich die Vorteile von Zinkmagnesium wider. Die Zinkschicht ist über weite Strecken durch Spalt- und Muldenkorrosion angegriffen und unterliegt starker Umwandlung in Weißrost. Zinkmagnesium hingegen zeigt nur lokal einige leichte Angriffsstellen in der nicht standardmäßigen Einbauform **ZM-hvoll-Gk-14**. Anhand der vielen ausgeprägten Krater lässt sich auch beim unbeschichteten Material ein gleichförmiger Korrosionsangriff feststellen.

Die Ergebnisse aus **Kapitel 4.2** können mit den REM-Untersuchungen unterstrichen werden. Vergleicht man Z-hvoll-LWAr-36 und **ZM-hvoll-LWAr-16** wird deutlich, dass Zinkmagnesium keinem, und Zink einem gleichförmigen Abtrag unterliegt.

Zusammenfassend korrelieren die Ergebnisse aus der REM-Untersuchung und der optischen Begutachtung der Halbschalen. Zinkmagnesium verhält sich weitaus beständiger als Zink und die „vollgefüllten“ Varianten sind deutlich unkritischer als die „halbnassen“ und „feuchten“ Versuchsausführungen zu betrachten. Die Ursache für das bessere Verhalten von Zinkmagnesium gegenüber Zink ist in der deutlich besseren Korrosionsbeständigkeit trotz Mikrorisse in den Schichten zu suchen. Dadurch findet bei Zink ein rascherer und in die Tiefe gehender Angriff durch Eindringen des Elektrolyten in die Risse statt. Bei ZM hingegen findet nahezu kein beschleunigter Angriff statt.

4.4 Wasseranalysen

Aus allen „halbvollen“ und „vollen“ Proben wurden Wasserproben entnommen und wie in **Kapitel 3.3.5** beschrieben analysiert. Ziel dieser Analyse war es anhand der gelösten Ionen im Füllmedium Rückschlüsse auf den Korrosionsfortschritt zu treffen. Speziell wurde auf die Elemente Eisen, Magnesium und Zink eingegangen, da diese maßgebende Indikatoren für einen Korrosionsabtrag sind.







Leitungswasser

Die vollen Varianten, wie in **Tabelle 27** zu erkennen, zeigen kaum eine signifikante Erhöhung an in Lösung gegangenen Elementen im Vergleich zum Blindwert des Leitungswassers. Bei der unbeschichteten Variante ist als einziger ein deutlicher Anstieg an Fe-Ionen im Füllmedium nachzuweisen. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass niedrig legierter Baustahl einem stärkeren gleichförmigen Abtrag als die beschichteten Materialausführungen unterliegt. Bei den halbvollen Proben zeigen sich generell höhere Gehalte an in Lösung gegangenen Elementen. Vor allem bei Z-hvoll-LW-22 kann ein Anstieg um 52,94 mg/l Zink festgestellt werden. ZM-hvoll-LW-02 zeigt nur einen Anstieg von 5,83 mg/l Zn und 7,3 mg/l Mg. Aus diesen Ergebnissen lassen sich die zuvor in **Kapitel 4.3** beschriebenen Ergebnisse bestätigen. Zinkmagnesium hat im Vergleich zu Zink eine höhere Korrosionsbeständigkeit bzw. Abtragsrate und wird nur minimal in Form von gleichförmiger Korrosion angegriffen. Die Reduzierung des Ca-Gehaltes im Wasser von 43 mg/l auf 4,1 mg/l deutet auf eine Ablagerung von Ca-Verbindungen an der Oberfläche der Rohrhalbschalen wie in **Tabelle 12 ZM-hvoll-LW02** anhand der weißen Schicht zu erkennen, hin. Bei der unbeschichteten Versuchsausführung G-hvoll-LW-38 führt der hohe Sauerstoffanteil in der halbnassen Ausführung zu einem verstärkten Angriff, was sich in Form von mehr als doppelt so hohem Gehalt an gelösten Fe widerspiegelt. Beachtet man zusätzlich die Wasserprobe G-hvoll-LW-38 in **Tabelle 27** kann ein eindeutiger NS im Füllmedium nachgewiesen werden. Der Niederschlag wurde im Zuge dieser Arbeit nicht weiter analysiert, aber es ist davon auszugehen, dass es sich hier um Eisenoxide bzw. Eisenhydroxide handelt.

Auch hier lassen sich eindeutige Beziehungen zu den Ergebnissen der REM und optischen Oberflächenuntersuchungen feststellen. Voll gefüllte Versuchsvarianten zeigen sich bezüglich Korrosionsfortschritt deutlich unkritischer als die halbvollen Ausführungen.

Tabelle 27: Chemische Analyse Füllmedium: Leitungswasser

Einheit	LW	Z-voll- LW-21	ZM-voll- LW-01	G-voll- LW-37	Z-hvoll- LW-22	ZM-hvoll- LW-02	G-hvoll- LW-38
Ca ²⁺ mg/l	43	40	33	40	47	4,1	16
Mg ²⁺ mg/l	7,7	7,6	14	7,3	4,9	15	6,6
Al mg/l	0,28	0,030	0,048	0,084	0,089	0,031	0,11
Zn ²⁺ mg/l	0,46	3,13	1,83	0,94	53,40	6,29	0,38
Fe _{ges.} mg/l	0,15	0,49	0,12	44,50	0,17	0,20	90,00
NO ₃ ⁻ mg/l	0,51	0,53	0,64	0,34	0,38	0,6	0,28
SO ₄ ²⁻ mg/l	19	18	23	22	3,4	13	0,6
EL mS/cm	0,31	0,447	0,319	0,294	0,538	0,191	0,163
pH	-	7,8	7,9	8,7	8,4	10	8,4

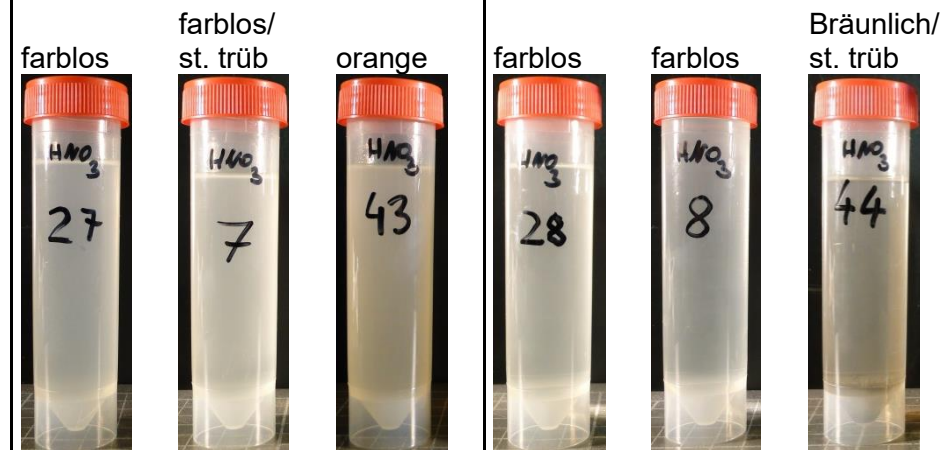
farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	Farblos/ NS
					

Leitungswasser + Inhibitor 1

Die vollen Varianten zeigen sich auch durch Zugabe von Inhibitor 1 unauffällig. Alle 3 Oberflächenausführungen liefern nahezu ähnliche Ergebnisse wie in reinem Leitungswasser. Ersichtlich wird die Verbesserung durch Inhibitor 1 bei Z-hvol-Inh.1-28 in **Tabelle 22**, hier geht um 46,67 mg/l weniger Zink in Lösung, was auf einen verminderten Korrosionsfortschritt hindeutet. Bei Zinkmagnesium hingegen hat dieser Inhibitor keine schützende Wirkung. Beachtlich sind auch die Unterschiede beim unbeschichteten Material. 70 mg/l Fe mehr werden im Vergleich zum Füllmedium Wasser gelöst. Auch die starke Trübung und die bräunliche Farbe der Wasserprobe zeigen, dass dieser Inhibitor zu einem beschleunigten gleichförmigen Korrosionsangriff der unbeschichteten Rohrausführung führt.

Tabelle 28: Chemische Analyse Füllmedium: Leitungswasser + Inhibitor 1




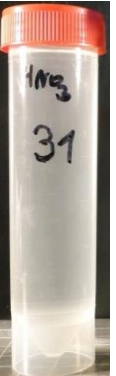


Einheit	LW	Z-voll- Inh.1-27	ZM-voll- Inh.1-07	G-voll- Inh.1-43	Z-hvoll- Inh.1-28	ZM-hvoll- Inh.1-08	G-hvoll- Inh.1-44
Ca ²⁺ mg/l	43	46	20	44	38	4,9	28
Mg ²⁺ mg/l	7,7	7,4	14	6,7	5,6	13	5,9
Al mg/l	0,28	0,15	0,044	0,220	0,054	0,057	0,30
Zn ²⁺ mg/l	0,46	2,40	1,29	1,25	6,73	4,94	1,07
Fe _{ges.} mg/l	0,15	0,28	0,14	34,40	0,21	0,30	160,0
NO ₃ ⁻ mg/l	0,51	2,3	1,3	4,1	1,6	1,8	0,57
SO ₄ ²⁻ mg/l	19	23	18	22	9,8	8,4	22
EL mS/cm	0,31	0,55	0,343	0,402	0,451	0,253	0,256
pH -	7,8	8,4	8,9	8,3	9,5	10,1	8,7



Leitungswasser + Inhibitor 2

Auch hier liefern die vollen Varianten ähnliche Ergebnisse wie in reinem Leitungswasser. Bei den halbvollen Versuchsvarianten konnten Verbesserungen bei Z-hvoll-Inh.2-31 und G-hvoll-Inh.2-47 verzeichnet werden. Das Füllmedium der standardverzinkten Rohre zeigt einen Gehalt von 17,40 mg/l, was einer Differenz von 36 mg/l zu Z-hvoll-LW-22 entspricht und ebenso wird beim gebeizten Material der gelöste Fe-Gehalt um 35,40 mg/l gesenkt. Verschlechternd wirkt sich der Inhibitor 2 bei Zinkmagnesium aus, wie aus den Untersuchungen zuvor bereits nachgewiesen wurde. Die in Lösung gegangenen Gehalte halten sich zwar in Grenzen, jedoch ist ein deutlicher Unterschied zwischen ZM-hvoll-LW-02 und ZM-hvoll-Inh.2-11 im Zinkgehalt zu erkennen.







Tabelle 29: Chemische Analyse Füllmedium: Leitungswasser + Inhibitor 2

Einheit	LW	Z-voll- Inh.2-30	ZM-voll- Inh.2-10	G-voll- Inh.2-46	Z-hvoll- Inh.2-31	ZM-hvoll- Inh.2-11	G-hvoll- Inh.2-47	
Ca ²⁺ mg/l	43	38	39	45	41	6,6	21	
Mg ²⁺ mg/l	7,7	7,8	12	7,7	5,2	7,3	6,9	
Al mg/l	0,28	0,027	0,051	0,060	0,031	0,076	0,087	
Zn ²⁺ mg/l	0,46	1,58	2,62	0,630	17,40	19,50	0,470	
Fe _{ges.} mg/l	0,15	0,180	0,240	15,60	0,110	0,120	54,60	
NO ₃ ⁻ mg/l	0,51	0,62	0,4	0,21	0,32	0,56	0,33	
SO ₄ ²⁻ mg/l	19	18	18	20	2,2	9,2	0,52	
EL mS/cm	0,31	0,44	0,326	0,318	0,504	0,166	0,198	
pH	-	7,8	8,3	8,8	8,1	8,7	10,2	8,1
		farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos/NS	
								

Leitungswasser + Inhibitor 3

Auf das unbeschichtete Material hat der Inhibitor laut Mediums-Analyse keine Wirkung. Sowohl die halbvollen wie auch die vollen Versuchsausführung zeigen ähnliche Ergebnisse wie unter reinem Leitungswasser als Füllmedium. Bei Standard-Zink und Zinkmagnesium können sowohl bei den vollen als auch bei den halbvollen Varianten zum Teil sehr große Anstiege an in Lösung gegangenen Elemente festgestellt werden. Durch die Zugabe von Inhibitor 3 wird die Korrosionsbeständigkeit von ZM erniedrigt und scheint auch zu Durchbrüchen der schützenden Schicht führen wie unter dem Fe-Gehalt (0,83 mg/l) von **ZM-hvoll-Inh.3-05** in **Tabelle 30** zu erkennen ist.


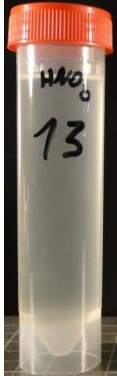

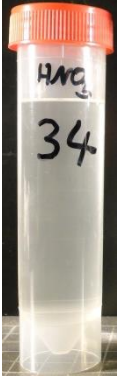

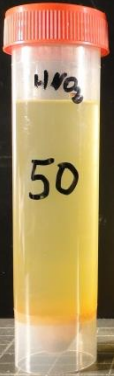
Tabelle 30: Chemische Analyse Füllmedium: Leitungswasser + Inhibitor 3

Einheit	LW	Z-voll- Inh.3-24	ZM-voll- Inh.3-04	G-voll- Inh.3-40	Z-hvoll- Inh.3-25	ZM-hvoll- Inh.3-05	G-hvoll- Inh.3-41
Ca²⁺ mg/l	43	38	38	47	39	40	51
Mg²⁺ mg/l	7,7	6	13	7,2	6,6	21	7,1
Al mg/l	0,28	0,056	0,034	0,063	0,058	0,048	0,19
Zn²⁺ mg/l	0,46	110,00	43,00	0,75	88,30	100,00	17,50
Fe_{ges.} mg/l	0,15	0,60	0,310	50,70	0,950	0,830	91,40
NO₃⁻ mg/l	0,51	0,56	1,1	0,48	2,1	0,87	0,78
SO₄²⁻ mg/l	19	31	26	29	28	29	28
EL mS/cm	0,31	1,34	0,815	0,859	1,505	1,069	0,898
pH -	7,8	8	7,8	7,8	7,7	7,8	7,8
		farblos	farblos	gelblich/ sw. trüb	farblos	farblos/ sw. trüb	orange/ st. trüb
							

Leitungswasser + Glykol

Bei Glykol als Zusatz korrelieren die Ergebnisse der Wasseranalyse nicht eindeutig mit den Ergebnissen der REM und Oberflächen-Untersuchung. Standardverzinkte und unbeschichtete Rohrausführungen zeigen identische Ergebnisse wie bei reinem Leitungswasser, wobei bei den Oberflächenanalysen deutlich mehr Korrosionsfortschritt zu verzeichnen ist. Speziell zeigt sich bei Zinkmagnesium eine Verschlechterung, wobei hier im Vergleich zu reinem Leitungswasser 27,21 mg/l höhere Gehalte an Zink im Medium nachgewiesen wurden.

Tabelle 31: Chemische Analyse Füllmedium: Leitungswasser + Glykol







Einheit	LW	Z-voll- Gk-33	ZM-voll- Gk-13	G-voll- Gk-49	Z-hvoll- Gk-34	ZM-hvoll- Gk-14	G-hvoll- Gk-50
Ca²⁺ mg/l	43	33	28	30	33	8,2	25
Mg²⁺ mg/l	7,7	4,7	6,9	3,8	3,1	13	3,3
Al mg/l	0,28	0,039	0,031	0,160	0,083	0,072	0,092
Zn²⁺ mg/l	0,46	2,28	2,59	1,26	54,40	33,50	0,97
Fe_{ges.} mg/l	0,15	0,29	0,58	40,30	0,59	0,20	58,20
NO₃⁻ mg/l	0,51	2,4	2,9	3,3	0,26	0,47	1,7
SO₄²⁻ mg/l	19	13	14	17	1	3,6	16
EL mS/cm	0,31	0,162	0,112	0,107	0,192	0,095	0,089
pH -	7,8	8,2	8,7	8,1	8,2	9,9	7,8
		farblos	farblos/ sw. trüb	gelblich/ sw. trüb	farblos	farblos/ sw. trüb	gelblich/ sw. trüb
							

Vergleich: Leitungswasser Argon geflutet und Leitungswasser belüftet

Beim Vergleich der halbvollen Proben mit Füllmedium belüftetes Wasser und der Argon gefluteten Variante, zeigen letztere herausragende Ergebnisse. Der Korrosionsfortschritt kann wie an den gelösten Elementen in **Tabelle 32** ersichtlich weitgehend unterbunden werden. Die Gehalte an gelösten Elementen Zink und Eisen reduzieren sich bei den mit Argon gefluteten Varianten um bis zu über 90%.

Tabelle 32: chemische Analyse Füllmedium: Vergleich von Argon gefluteten Leitungswasser und reinem Leitungswasser belüftet

Einheit	LW	Z-hvoll- LW-22	ZM-hvoll- LW-02	G-hvoll- LW-38	Z-hvoll- LWAr-36	ZM-hvoll- LWAr-16	G-hvoll- LWAr-52
Ca²⁺ mg/l	43	47	4,1	16	39	35	37
Mg²⁺ mg/l	7,7	4,9	15	6,6	7	14	7,6
Al mg/l	0,28	0,089	0,031	0,110	0,031	0,040	0,013
Zn²⁺ mg/l	0,46	53,40	6,29	0,380	1,67	2,50	0,19
Fe_{ges.} mg/l	0,15	0,17	0,20	90,00	0,120	0,28	4,03
NO₃⁻ mg/l	0,51	0,38	0,6	0,28	0,19	0,97	0,16
SO₄²⁻ mg/l	19	3,4	13	0,6	11	20	19
EL mS/cm	0,31	0,538	0,191	0,163	0,424	0,314	0,293
pH -	7,8	8,8	10	8,4	9,1	9	8,2

	farblos	farblos	Farblos/ NS	farblos	farblos/ sw. trüb	gelblich
						

Zusammenfassung

Speziell in Verbindung mit dem Füllmedium Wasser zeigt Zinkmagnesium sehr gute Korrosionsbeständigkeit, was in Form der minimalen Gehalte an Zink, Magnesium und Eisen im Medium bestätigt wird. Deutlich ersichtlich wird dieser Vorteil in der kritischen Einbauvariante „halbvoll“, wo aufgrund von erhöhten Gehalten an Eisen bzw. Zink im Medium der unbeschichteten und standardverzinkten Varianten, auf Korrosion geschlossen werden kann. Die pH-Werte aller Proben befinden sich im für Zink bzw. Zinklegierungen unkritischen basischen Bereich von 8-10 und stiegen im Vergleich zum Leitungswasser (7,8) nur minimal an. Grund hierfür sind die basischen Korrosionsprodukte der in Lösung gegangenen Elemente. Bei allen Z- und ZM-Proben ist ein leichter Anstieg an Al im Medium zu erkennen wobei die gebeizten Proben eine leichte Minimierung des Aluminium-Gehaltes zeigen. SO_3^{2-} und NO_3^- Gehalte verhalten sich unauffällig. Hier können die Gehalte aufgrund der Inhibitor-Zusammensetzung beeinflusst sein. Da jedoch die chemische Zusammensetzung dieser Zusatzstoffe im Zuge dieser Arbeit nicht analysiert wurde, kann hier nicht weiter darauf eingegangen werden. Die Farbe aller Z- und ZM-Proben war meist farblos, nur bei Proben mit verstärktem Korrosionsangriff konnte ein weißer Bodensatz bzw. eine weiße Trübung detektiert werden. Die gebeizten Proben weisen bei verstärkter Korrosion eine gelblich/braunliche Färbung und einen orange/roten Bodensatz auf.

4.5 Elektrochemische Untersuchungen

Bei diesen Untersuchungen sollte das elektrochemische Verhalten zwischen standardverzinktem, zinkmagnesiumverzinkten und rein eutektischem zinkmagnesiumverzinkten Material verglichen werden.

Eutektische ZM-Schicht

Die getestete eutektische Schmelze hat eine Zusammensetzung von 4,1 Mass.-% Al und 3,2 Mass.-% Mg und wird anhand der roten Linie im binären Phasendiagramm von Mg-Zn in

Abbildung 39 veranschaulicht.

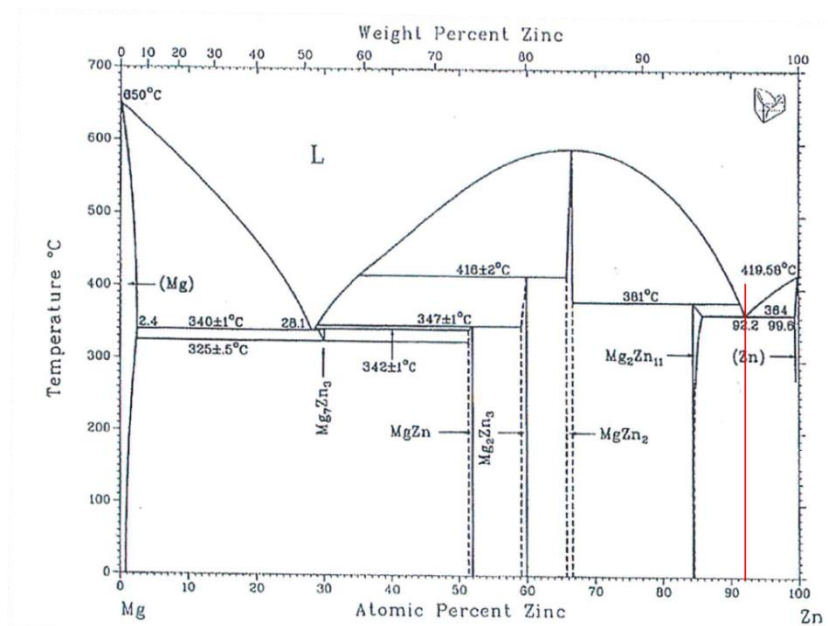


Abbildung 39: Zweiphasendiagramm Mg-Zn [59]

Der Querschliff (**Abbildung 40**) durch die ZM-Schicht im REM zeigt keine oder nur sehr geringe Anteile an primär- erstarrtem Zink. Vielmehr besteht das Gefüge aus dem groben lamellenförmig erstarrten binären Eutektikum $Zn-Mg_2Zn_{11}$ und der feinlamellaren ternären eutektischen Phase.

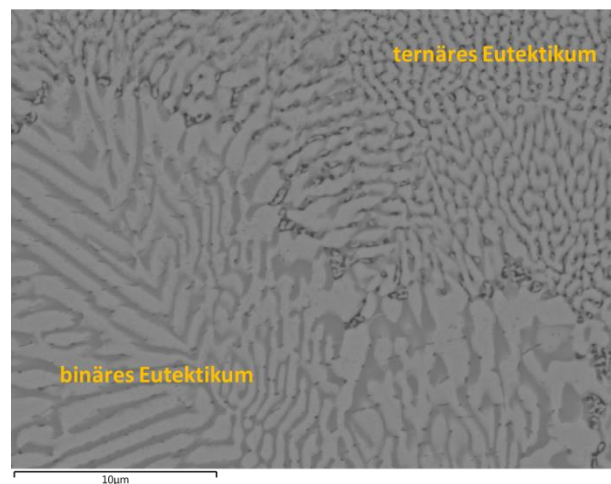


Abbildung 40: Querschliff eutektisch erstarrte ZM-Legierung

Anhand eines EDX-Mappings (**Abbildung 41**) wird die Verteilung der einzelnen Elemente im Gefüge verdeutlicht. Speziell anhand von Al zeigt sich, wie auch an den dunkelgrauen Bereichen in **Abbildung 40** zu erkennen ist, die erhöhte Konzentration in der ternären Phase. Die grauen Bereiche können als Mg-reiche und die hellgrauen als Zn-reiche Phasen identifiziert werden.

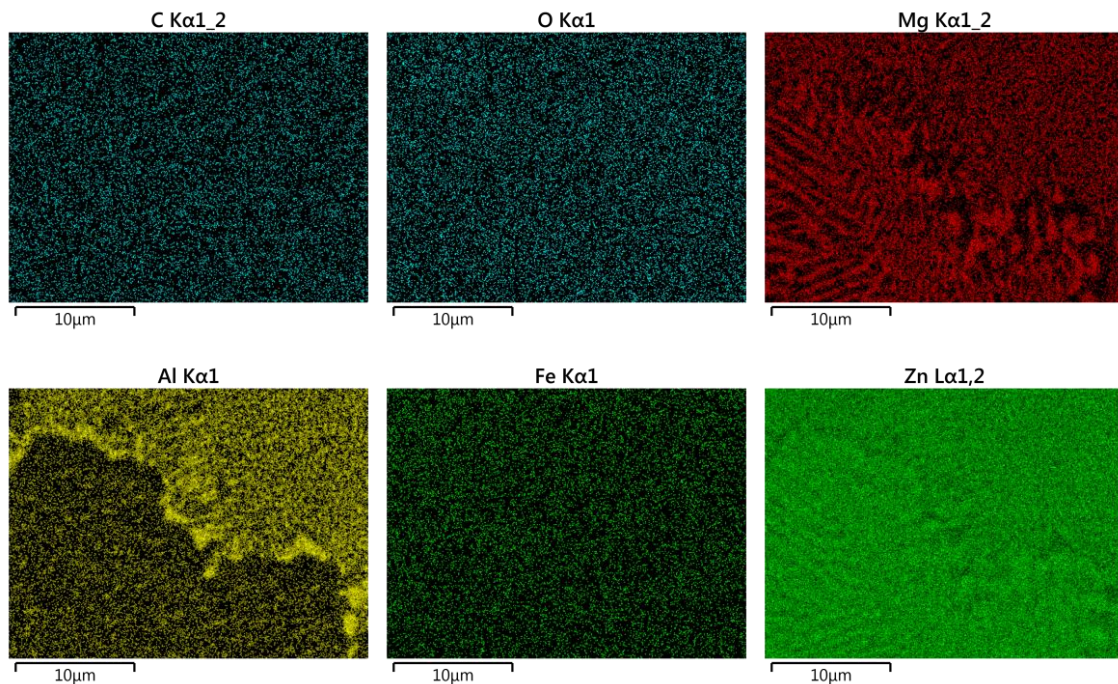


Abbildung 41: EDX-Mapping der eutektisch erstarrten ZM-Legierung

In **Tabelle 34** sind die chemischen Analysen der 3 untersuchten Zn-Legierungen enthalten.

Abbildung 42 zeigt die Polarisationskurven der untersuchten Proben. Die in **Tabelle 34** angeführten Korrosionspotentiale (E_{corr}) und Korrosionsstromdichten (i_{corr}) wurden nach dem Tafel-Extrapolationsverfahren ermittelt. Hierzu wurde eine Tangente am linearen Abschnitt des kathodischen Astes angelegt. Über eine weitere Tangente durch E_{corr} ergibt sich ein Schnittpunkt welcher i_{corr} und damit der Korrosionsrate entspricht. Die Formen der Polarisationskurven sind sehr ähnlich, jedoch ergeben sich deutliche Unterschiede in E_{corr} und i_{corr} . Aktives Lösungsverhalten kann bei allen Proben aufgrund der stark ansteigenden anodischen Polarisationskurve beobachtet werden. Die kathodische Stromdichte von Zn-Standard ist am höchsten, gefolgt von **ZM-Standard** und **ZM-eutektisch**. Dies bedeutet, dass die kathodischen Reaktionen durch die zusätzlichen Legierungselemente Mg und Al beeinflusst werden. Gemäß ASTM G102-89(2010) ist die Korrosionsrate immer abhängig von der Korrosionsstromdichte. [26]

$$MV = k * i_{\text{corr}} * \ddot{A}G \quad (13)$$

In **(13)** ist k ein konstanter Wert, i_{corr} der Korrosionsstrom und $\ddot{A}G$ das Äquivalentgewicht der entsprechenden Legierung.

Das Äquivalentgewicht wurde nachfolgender **(14)** und lt. der chemischen Zusammensetzung der Legierungen berechnet (**Tabelle 33**). [26]

$$\ddot{A}quivalentgewicht = \frac{Atomgewicht}{Wertigkeit} \quad (14)$$

Tabelle 33 Chemische Zusammensetzung und Äquivalentgewicht der Proben

Probe	Zn [%]	Al [%]	Mg [%]	ÄG [g]
Zn-Standard	99,8	0,2	-	32,652
ZM-Standard	95,3	2,4	2,3	31,758
ZM-eutektisch	93,6	3,6	2,8	29,986

Da sich nur eine geringe Differenz in den Äquivalentgewichten zeigt und k in **(13)** ein konstanter Wert ist, kann man davon ausgehen, dass die Massenverlustrate nahezu proportional der Korrosionsstromdichte ist. Der Masseverlust ist laut **Tabelle 34** bei **ZM-Standard** 5mal und bei **ZM-eutektisch** sogar 24mal geringer als bei Zn-Standard.

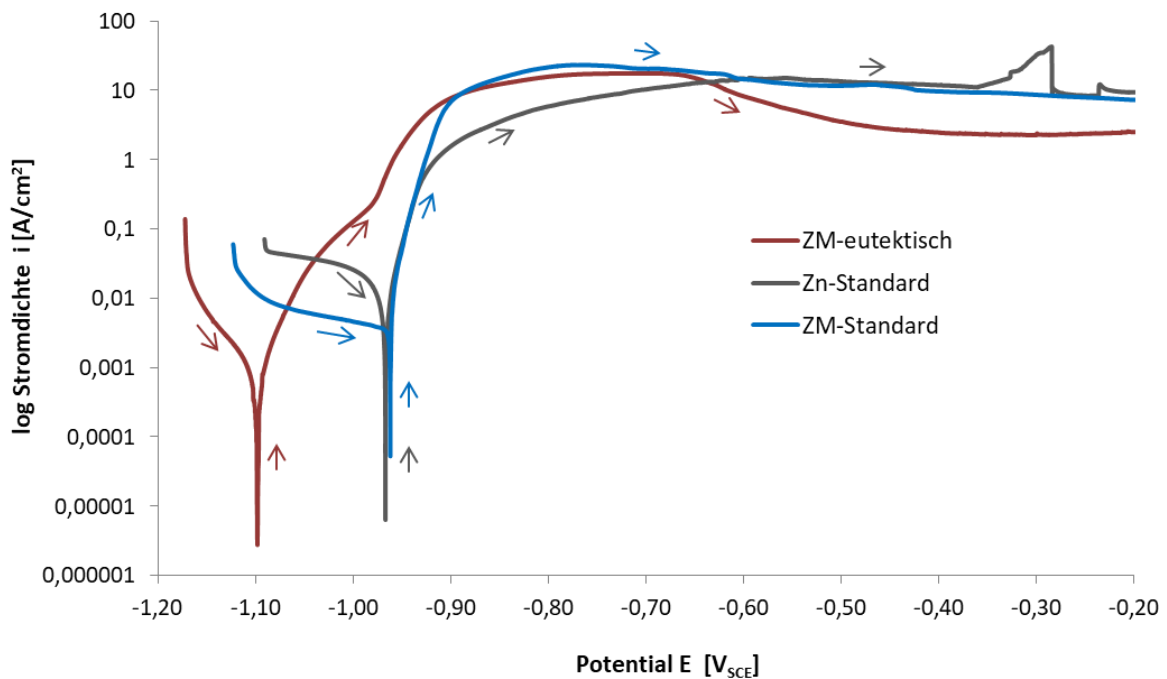


Abbildung 42: Stromdichte-Potentialkurve der Werkstoffe Zn-Standard, ZM-Standard, ZM-eutektisch in 50 ppm Cl^- Lösung bei RT, unbelüftet, 600 mV/h

Tabelle 34 Korrosionspotentiale und Korrosionsstromdichten der untersuchten Proben

Probe	E_{corr} [V_{SCE}]	i_{corr} [A/cm^2]
Zn-Standard	-0,967	$20,40 \times 10^{-3}$
ZM-Standard	-0,962	$3,99 \times 10^{-3}$
ZM-eutektisch	-1,10	$0,85 \times 10^{-3}$

Auffallend zeigt sich, dass Zn-Standard im aktiven anodischen Bereich eine geringere Steigung im Kurvenverlauf im Vergleich zu den Zinkmagnesiumproben aufweist. Rückgeführt kann dieses Verhalten auf die starke Zinkhydroxid-Bildung, welche sich auf der Oberfläche der Probe als schützende Schicht ablegte. Ab ca. $-0,5 \text{ V}_{\text{SCE}}$ erreichen alle Proben die Grenzstromdichte. ZM-Standard und Z-Standard liefern dabei identische Werte von ca. 10 A/cm^2 , wobei ZM-eutektisch eine Stromdichte von $2,25 \text{ A/cm}^2$ vorzuweisen hat.

5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In dieser Arbeit wurde das Korrosionsverhalten von unterschiedlich oberflächenbeschichteten Sprinklerrohren untersucht. Die Versuche wurden so praxisnahe als möglich ausgeführt, um repräsentative Aussagen hinsichtlich Sprinkleranlagen treffen zu können. Die Ergebnisse in dieser Arbeit beruhen auf kontinuierlicher Drucküberwachung, optischer Dokumentation, REM mit EDX-Analysen, Wasseranalysen und elektrochemischen Untersuchungen.

Die eingesetzten Rohrtypen werden bei der Firma Wuppermann über eine Rohrprofilieranlage mit integrierter HF-Schweißung und Innennachverzinkung hergestellt. Als Einsatzmaterial dienen Spaltbänder aus warmgewalzten Stahlgüten. Die Oberflächenbeschichtungen der Stahlbänder werden in einer kontinuierlichen Feuerverzinkungslage in den gewünschten Dicken und Legierungszusammensetzungen aufgebracht. Auslöser dieser Arbeit waren diverse Reklamationen aufgrund von Leckagen der in Sprinklersystemen verbauten standardverzinkten Rohre. Das Zusammenspiel zwischen dem nicht Einhalten von Einbauvorschriften und dem Korrosionsverhalten von Zink führte zu einem raschen Versagen dieser Anlagen. Als Ziel galt es zu untersuchen, ob das neu für Sprinklerrohre entwickelte, auf Zinkmagnesium basierende Legierungssystem, Vorteile hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu den anderen Oberflächenbeschichtungen aufweist.

Zur Durchführung der Versuche wurde ein Probenstand und ein möglichst praxisnahes Miniatur-Sprinklersystem entwickelt. Die Systeme bestanden aus 2x600 mm langen rollgenuteten Rohren in welchen in 12 Uhr und in 06 Uhr Position der Schweißnaht Sprinkleroutlets montiert wurden. Um den Korrosionsfortschritt feststellen zu können wurden die Proben über einen Zeitraum von 6 Monaten ausgelagert. Die Simulation von nicht ordnungsgemäßer Einbauweise fand dabei über unterschiedliche Füllgrade statt. Zusätzlich wurde die Wirkungsweise von 3 ausgewählten Inhibitoren, Glykol und das Inertgasspülen des Rohrsystems auf den Korrosionsfortschritt untersucht. Daraus ergab sich ein Spektrum von 48 Proben. Aufgrund eines Vorfalles aus der Vergangenheit, wo es bei einem aus Standardzink beschichteten Rohren konstruierten Sprinklersystem zu einer Explosion kam, wurden zusätzlich die Innendrucke der Proben kontinuierlich aufgezeichnet.

Nach dem Auslagerungszeitraum wurden die Rohre in Halbschalen geschnitten und die Oberfläche dokumentiert und analysiert. Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops konnten Fehlstellen und der Korrosionsfortschritt eindeutig dargestellt werden.

Alle Medien der halbvollen und vollen Ausführungen wurden chemisch analysiert und im Anschluss verglichen bzw. bewertet. Abschließend fand eine elektrochemische Untersuchung von unterschiedlichen auf Zink basierenden Legierungssystemen statt. Diese sollten einen Aufschluss über die Unterschiede in Korrosionsbeständigkeit und die Abtragsungsrate liefern.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

- Die Drucküberwachung zeigt eindeutige Vorteile von ZM und unbeschichteten gegenüber dem standardverzinkten Material. Wohingegen bei Zink aufgrund von Korrosion Wasserstoff als Reaktionsgas gebildet wird, weist Zinkmagnesium nur einen minimalen Druckanstieg auf. Die Inhibitoren scheinen bis auf Kombination Z-Inh.2 zu keiner nennenswerten Verbesserung zu führen. In Kombination mit dem Kältemittel Glykol wurde bei den Z-Ausführungen ein Druckanstieg verzeichnet. ZM und unbeschichtete Ausführungen verhielten sich bezogen auf den Innendruck unauffällig. Durch das Fluten der Rohre mit dem Inertgas Argon werden sämtliche Druckanstiege bei allen Oberflächenausführungen vermieden.
- Bei der optischen Betrachtung der Halbschalen zeigt wieder ZM eine geringere Weißrostbildung als Standardzink. Die unbeschichteten Varianten zeigen leichten Rotrost an der Oberfläche. Eine positive Wirkung der 3 Inhibitoren auf ZM und unbeschichteter Oberfläche konnte nicht festgestellt werden. Nur die Kombination Z-Inh.1 führte zu einer optisch erkennbaren Reduzierung der Weißrostbildung. Beim Einsatz von Glykol liegt auf der Oberfläche von standardverzinkten Rohren stärkere Weißrostbildung vor. ZM und unbeschichtetes Material werden kaum angegriffen. Inertgasfluten der Systeme verringert den Korrosionsfortschritt signifikant. Die Halbschalen aller Ausführungen weisen nahezu keine Korrosionsprodukte auf.
- Bei der Untersuchung der Oberflächen im REM ist bei nahezu allen Z-Schichten massive gleichförmige Korrosion und ausgeprägte Spaltkorrosion entlang von Mikrorissen in der Schicht zu erkennen. Die Zinkmagnesiumschicht sowie die gebeizte Oberfläche werden nur leicht durch gleichförmige bzw. durch Muldenkorrosion angegriffen und haben kaum an Schichtdicke verloren. Auch in den Detailaufnahmen ist zu erkennen, dass der Einsatz von Inhibitoren zu nahezu gleichen oder schlechteren Ergebnissen führt wie unter reinem Leitungswasser als Füllmedium. Glykol führt bei Zink zu einem beschleunigten Korrosionsangriff, wobei an einigen Stellen bereits 2/3 der schützenden Schicht in ZnO umgewandelt wird.

Zinkmagnesium hingegen besticht durch sehr gute Beständigkeit. Auch auf dem gebeizten Material sind viele Krater an den REM-Bildern zu erkennen, was auf einen gleichförmigen Korrosionsangriff hindeutet. Wie bei den anderen Ergebnissen zeigt sich, dass durch das Verdrängen ein Sauerstoffs die Korrosionsangriff weitgehend unterbunden wird.

- Anhand der Wasseranalysen können die zuvor beschriebenen Ergebnisse bestätigt werden. Bei den ZM-Ausführungen ist eine deutlich geringere Konzentration an Zn gelöst, was die höhere Beständigkeit dieser Schicht im Vergleich zu Zink untermauert. In den analysierten Füllmedien der unbeschichteten Rohrverbindungen wird eine erhöhte Konzentration an Eisen detektiert und zeigt somit, dass auch diese Oberflächenausführung gleichförmiger Korrosion unterliegt.
- Um auf den Masseverlust schließen zu können, wurden elektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Zinkmagnesium-Standard weist dabei eine um den Faktor 5 geringere Abtragsrate gegenüber Zink-Standard auf. Um das Legierungssystem der Firma Wuppermann weiterzuentwickeln, wurde zusätzlich das elektrochemische Verhalten einer rein eutektisch erstarrten Zn-Al-Mg Legierung analysiert. Durch das Vermeiden von $\text{Zn}_{\text{primär}}$ -Ausscheidungen kann die Abtragsrate um auf den Faktor 20 im Vergleich zu Zink-Standard verringert werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Zinkmagnesium eindeutige Vorteile hinsichtlich Korrosion aufweist. Selbst bei den unüblichen Einbauformen „feucht“ und „halbvoll“ kann nur ein geringer Angriff festgestellt werden. Somit stellen Zinkmagnesium - Rohre eine sehr wartungsarme Ausführung für Sprinkleranlagen dar. Zusätzlich sind Mikrorisse in den ZM-Schichten welche bedingt durch hohe Auflagen und Umformgrade auftreten können, deutlich unkritischer in Hinsicht auf beschleunigten Korrosionsangriff zu sehen. Standardverzinktes Material wird speziell bei diesen Fehlstellen beschleunigt angegriffen, wodurch die Haltbarkeit deutlich herabgesetzt wird.

Die Verwendung von empfohlenen Inhibitoren ist als kritisch zu bezeichnen, da keine eindeutigen positiven Ergebnisse festzustellen sind und im Einbau die vorgeschriebene Konzentration im gesamten System vorhanden sein muss. Durch den geringen Korrosionsangriff in Verbindung mit dem Medium Glykol eignen sich ZM-Rohre auch für Kälteanlagen.

Das Verdrängen von Sauerstoff durch Inertgasspülen führt bei allen Ausführungen zu den besten Ergebnissen. Hier werden bei Sprinkleranlagen große Mengen an Gas benötigt und eine wiederholter Spülvorgang ist, nach jedem Wartungsintervall von Nöten, was mit erhöhten Installations- und Wartungskosten einhergeht. Durch Anpassen des Legierungssystems und Vermeiden von $Zn_{\text{primär}}$ -Phasen kann die Korrosionsbeständigkeit von ZM weiter gesteigert werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Ahmed, A. Mansor, A. Albagul, Design and Fabrication of an Automatic Sprinkler Fire Fighting System, Springer International, Schweiz, 2015
- [2] K. Vishnoi, Piping layout for fire sprinkler system: An overview. International Journal of Engineering and Applied Sciences 4 (2017) 41-49
- [3] IndiaMART Payment Protection, Stainless Steel and Brass Fire Sprinkler, www.indiamart.com, 25.02.2019
- [4] IBS-Institut für Brandschutztechnik und Sicherheitsforschung, Sprinkleranlagen 2010, www.ibs-austria.at, 26.02.2019
- [5] M. Brunner, Charakterisierung von Zn-Al-Mg-Legierungen für das kontinuierliche Feuerverzinken, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2010
- [6] P. Maaß (ed.), Handbuch Feuerverzinken, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2008, 4-7, 321-345,
- [7] B. Wehling, The hot-strip galvanizing line at Wuppermann Stahl in Moerdijk, MPT International 4 (2002) 64-68
- [8] H. Altendorfer, E. Fuhrmann, C. Torker, Concepts for hot dip galvanising of HR strip, Steel Times International 6 (1996) 12-14
- [9] R. Hüttner, Zur Verzinkung von Stahlband, Elektrowärme International 53 (1995) 209-214
- [10] C. Müller, G. Groche, Walzprofilieren von Flacherzeugnissen aus Stahl, Stahl-Informationen-Zentrum, Düsseldorf, 2013, 2-32
- [11] D.W. Shoesmith, Kinetics of Aqueous Corrosion, Corrosion: Testing, and Protection. ASM International 13A (2003) 42-51
- [12] D.C. Silverman, Aqueous Corrosion: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM International 13A (2003) 190-195
- [13] D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Pearson, London, 1996, 8, 17, 199-230, 357, 477-513
- [14] D.C. Silverman, Aqueous Corrosion: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM International 13A (2003) 190-195

-
- [15] L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein (ed.), Corrosion: Metal/Environment Reactions 3rd ed., Oxford, Butterworth-Heinemann, 1994,
- [16] L. Veleva and R.D. Kane, Atmospheric Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM International 13A (2003) 196-209
- [17] S. Syed, Atmospheric Corrosion of Metals, Emirates Journal of Engineering Research 11 (2006) 1-24
- [18] C. Leygraf, T. Graedel, Atmospheric Corrosion, Wiley-Interscience, Weinheim, 2000, 1-21, 79-99, 302-315, 348-359
- [19] P. A. Schweitzer, Fundamentals of metallic corrosion: Atmospheric and media corrosion of metals. 2nd ed., CRC Press Taylor & Francis Group, Broken, 2007, 2-12, 24, 39-55
- [20] P. A. Schweitzer, Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods, CRC Press Taylor & Francis Group, Broken, 2010; 5-25, 41-44, 77-87, 92-94, 106, 109-112, 281-290, 309-326
- [21] P. Marcus, Introduction to the Fundamentals of Corrosion: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM International 13A (2003) 3-4
- [22] E. Kunze (ed.), Korrosion und Korrosionsschutz: Band 1 Einführung und wissenschaftliche Grundlagen, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001, 77-79, 80-138
- [23] G. Mori, Korrosionskunde, Skriptum für Vorlesung Nr. 120.020, Montanuniversität Leoben, 2010, 38-46
- [24] W. Bleck, D. Beste, Schmelztauchüberzüge, in: F. W. Bach, A. Laarmann, K. Möhwald, T. Wenz (Ed.), Wiley-VCH, Schauen, 2007, 243-260
- [25] B.S. Covino, S.D. Cramer, Introduction to Forms of Corrosion, ASM International 13A (2003) 189
- [26] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, Korrosionsschadenkunde. 1st ed, Springer Vieweg, Berlin, 2012, 10-46, 47-256
- [27] C. Kammer, Aluminium Taschenbuch: Band 1 - Grundlagen und Werkstoffe, 16th ed., Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, Düsseldorf, 2002
- [28] M. Pourbaix (ed.), Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International (1974) 422-428, 132-158
- [29] P. Marcus and V. Maurice. Fundamental aspects of corrosion of metallic materials. Materials Science and Engineering 2 (1997) 2-10
-

-
- [30] P. Kofstad, Oxidation Mechanisms for Pure Metals in Single Oxidant Gases: High Temperature Corrosion, NACE International (1983) 123-138
- [31] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting Corrosion of Metals, NACE International, Houston, 1986
- [32] W. Miao, I. S. Cole, A. K. Neufeld, S. Furmanb, Pitting Corrosion of Zn and Zn-Al Coated Steels in pH 2 to 12 NaCl Solutions, Journal of the Electrochemical Society 154 (2006) 7-15
- [33] G. C. Dariva, A. F. Galio, Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, Development in Corrosion Protection 1 (2014) 365-375
- [34] D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Pearson, London, 1996, 8, 17, 199-230, 357, 477-513
- [35] A. A. Al-Amiery, A. A. H. Kadhum, A. Kadhum, A. B. Mohamad, C. K. How, S. Junaedi. Inhibition of Mild Steel Corrosion in Sulfuric Acid Solution by New Schiff Base, Journal of Applied Electrochemistry 7(2) (2014) 539-544
- [36] R.W. Revie, H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control An Introduction to Corrosion Science and Engineering, John Wiley & Sons, New Jersey, 2008, 51, 269-283
- [37] E. Kunze (ed.), Korrosion und Korrosionsschutz: Band 2 - Korrosion der verschiedenen Werkstoffe, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001, 110-123
- [38] H. J. Böttcher, W. Friehe, D. Horstmann, C. L. Kruse, W. Schwenk, Korrosionsverhalten von Zn-Überzügen, Handbuch Feuerverzinken, Wiley-VCH, Weinheim, 1965, 321
- [39] W. Wiederholt (ed.), Korrosionsverhalten von Zink: Band 2-Verhalten von Zink in Wässern, Metall-Verlag GmbH, Berlin, 1965
- [40] H.H. Uhlig, R.W. Revie (ed.), Uhlig's corrosion handbook 2nd ed, John Wiley & Sons, New Jersey, 2011, 1-14, 299-326, 879-892
- [41] P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, John Wiley & Sons, New Jersey, 2000, 157, 169, 299-331, 579-600, 615-619, 879-892, 1021-1032
- [42] D. D. N. Singh, Corrosion Inhibitors, Industrial Corrosion Evaluation & Mitigation (1996) 119-135
- [43] U. Nürnberger, Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, 1995

-
- [44] U. Nürnberger, Korrosionsverhalten von feuerverzinktem Stahl bei Berührung mit Baustoffen, *Werkstoffe und Korrosion* 37 (1986) 302-309
- [45] R. Hausbrand, Elektrochemische Untersuchungen zur Korrosionsstabilität von polymerbeschichteten Zink-Magnesiumüberzug auf Stahlband: Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum, 2003
- [46] T. Johnsson, V. Kuvera, Possibilities of improving the corrosion resistance of zinc coatings by alloying Proc. 13th international galvanized conference, London, 1982, 47/1-47/6
- [47] K. Tano, S. Higuchi, Development and Properties of Zinc- Aluminium Alloy Coated Sheet with High Corrosion Resistance (Super Zinc), *Nippon Steel Technical Report* 25 (1985) 29–37
- [48] T. Tsujimura, A. Komatsu, A. Andoh, Influence of Mg content in coating layer and coating structure on corrosion resistance of hot-dip Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet, 5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, 2001, 145-152
- [49] K.L. Vasanth, Vapor Phase Corrosion Inhibitors, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM International 13A (2003) 871–877
- [50] American Galvanizers Association, Zinc Coatings, www.galvanizeit.org, 12.12.2018
- [51] C. Noble, Corrosion of Galvanized Piping in Domestic Water Systems, *M&M Engineering Association* 12(1) (2013) 1-10
- [52] K.B. Tator, Zinc-Rich Coatings: *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM International 13A (2003) 837-844
- [53] D. Thierry, D. Persson, G. Luckeneder, K. H. Stellnberger, Atmospheric corrosion of ZnAlMg coated steel during long term atmospheric weathering at different worldwide exposure sites, *Corrosion Science* (2018) 338-354
- [54] T. A. Keppert, G. Luckeneder, K. H. Stellnberger, C. Commenda, G. Mori, H. Antrekowitsch, The effect of magnesium on the corrosion of hot-dip galvanized steel in chloride containing environments, *Materials and Corrosion* 65(9) (2014) 871-880
- [55] T. Prosek, A. Nazarov, U. Bexell, D. Thierry, J. Serak, Corrosion mechanism of model zinc-magnesium alloys in atmospheric conditions, *Corrosion Science* 50 (2008) 1-16

-
- [56] M. Salgueiro Azevedo, C. Alley, K. Ogle, P. Volovitch, Corrosion mechanisms of Zn(Mg, Al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. The role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate, *Corrosion Science* 90 (2015) 1-10
- [57] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, Berlin-Heidelberg, Springer 1977
- [58] W. Koelle, *Wasseranalysen - Richtig Beurteilt: Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe*, John Wiley & Sons, Newark, 2017
- [59] N. Larche, T. Prosek, M. Vlot, F. Goodwin, D. Thierry, Zn-Mg coatings in open and confined zones in conditions simulating automotive applications, *Materials and Corrosion* 61(5) (2010) 412-420
- [60] E. Schedin, G. Engberg, S. Karlsson, R. Kiusalaas, H. Klang, Plasticity of Pure- Zinc Hot-Dip Galvanized Coatings, *Proceeding at International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech* 89 (1989) 493-499
- [61] S. Shah, R. J. A. Dilweijns, R. D. Jones, The structure and deformation behavior of zinc-rich coatings on steel sheet, *Journal of Materials Engineering and Performance* 5 (1996) 601-608
- [62] E. De Bruycker, *Zn-Al-Mg Alloy Coatings: Thermodynamic Analysis and Microstructure- Related Properties*, Dissertation, Universität Gent, 2006
- [63] E. De Bruycker, Z. Zermout, B.C. De Cooman, Zn-Al-Mg Coatings: Thermodynamic Analysis and Microstructure Related Properties, *Materials Science Forum* 539-543 (2007) 1276-1281
- [64] H. Zunko, *Analyse des Umformverhaltens von Zn-Al-Mg-Beschichtungen*, *BHM* 7 (2009) 334-341