

Korrosionsverhalten von Zn-Al-Mg-beschichtetem Stahlband



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der montanistischen Wissenschaften

eingereicht an der Montanuniversität Leoben

von

Dipl.-Ing. Susanne Schürz

Linz, im September 2010

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Christian Doppler Labors für Örtliche Korrosion an der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Als Projektpartner fungierte die voestalpine Stahl GmbH in Linz.

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

Linz, im September 2010

Dipl.-Ing. Susanne Schürz

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 2007 bis August 2010 unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori im CD-Labor für Örtliche Korrosion am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie an der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit der voestalpine Stahl GmbH, Linz, angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori für die kompetente Betreuung der wissenschaftlichen Arbeit.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Albert Kneißl, Lehrstuhl für Metallographie, für die Begutachtung der Arbeit und für die konstruktiven Gespräche.

Herrn Dr. Gerald Luckeneder als Betreuer der Arbeit seitens voestalpine Stahl GmbH für die Unterstützung und die Diskussionsbereitschaft während der Arbeit.

Der Abteilung Korrosion und Korrosionsschutz der voestalpine Stahl GmbH unter der Leitung von Herrn Dr. Karl-Heinz Stellberger für die äußerst gute Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Martin Fleischanderl für die vielen anregenden Diskussionen.

Den Mitarbeitern der Abteilung B4P-2, im speziellen Herrn Thomas Haunschmied, für die Unterstützung bei den analytischen Arbeiten.

Allen Kollegen im CD-Labor für Örtliche Korrosion für die freundschaftliche Aufnahme in das Team und die gute Zusammenarbeit.

Viel zum Gelingen dieser Arbeit haben auch meine Familie und mein Freund Robert beigetragen, die immer Interesse zeigten und mich stets mit viel Geduld und Zuneigung unterstützt haben. Außerdem danke ich Liselotte für das gewissenhafte und geduldige Korrekturlesen der Arbeit.

Ebenso sei allen ein Dankeschön ausgesprochen, die nicht namentlich Erwähnung fanden, aber zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

INHALTSVERZEICHNIS

I	EINLEITUNG	1
II	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
1	Zn-Al-Legierungen	5
1.1	Galvalume	6
1.2	Galfan	7
2	Zn-Al-Mg-Legierungen	9
2.1	Super Zinc	11
2.2	Dymazinc	12
2.3	ZAM	14
2.4	Super Dyma	15
2.5	MagiZinc	16
2.6	ZMg EcoProtect	18
2.7	Zink-Magnesium	19
3	Korrosionsmechanismen	20
3.1	Korrosion von Zink	20
3.1.1	<i>Elektrochemisches Verhalten von Zink</i>	20
3.1.2	<i>Atmosphärische Korrosion von Zink</i>	24
3.2	Korrosion von Zn-Al-Systemen	26
3.2.1	<i>Galvalume</i>	26
3.2.2	<i>Galfan</i>	27
3.3	Korrosion von Zn-Al-Mg-Systemen	29
3.3.1	<i>Grundlegende Korrosionsuntersuchungen</i>	29
3.3.2	<i>Spezielle Schichtsysteme</i>	35
3.3.3	<i>Schlussfolgerungen</i>	53
III	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	56
1	Untersuchte Materialien	56
1.1	Zn-Al-Mg-Systeme	56
1.2	Zn-Al-Systeme	56
1.3	Klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband	57

2	Korrosionsprüfungen	57
2.1	Chloridhaltige Prüfmedien	58
2.1.1	<i>Neutraler Salzsprühtest</i>	58
2.1.2	<i>Einfluss des pH-Wertes</i>	58
2.1.3	<i>Einfluss des Kations</i>	58
2.2	Chloridfreie Prüfmedien	58
2.2.1	<i>Kondenswasser-Konstantklima-Test</i>	58
2.2.2	<i>Kondenswasser-Wechselklima-Test</i>	59
2.3	Freibewitterung.....	59
3	Probenauswertung.....	60
3.1	Rasterelektronenmikroskopie und Focussed Ion Beam.....	60
3.2	Röntgendiffraktometrie	62
3.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	64
3.4	Atomabsorptionsspektrometrie.....	67
3.5	Infrarotspektroskopie.....	68
3.6	Raman-Spektroskopie.....	71
IV	ERGEBNISSE	74
1	Chloridhaltige Prüfmedien	74
1.1	Neutraler Salzsprühtest.....	74
1.1.1	<i>Proben ohne mechanische Beanspruchung.....</i>	74
1.1.2	<i>Proben mit mechanischer Beanspruchung.....</i>	131
1.2	Einfluss des pH-Wertes	145
1.2.1	<i>Prüfung bei pH 3</i>	145
1.2.2	<i>Prüfung bei pH 12.....</i>	153
1.3	Einfluss des Kations	158
2	Chloridfreie Prüfmedien	166
2.1	Kondenswasser-Konstantklima-Test.....	166
2.1.1	<i>ZnAlMg 2-2.....</i>	166
2.1.2	<i>ZnAl 0.2.....</i>	170
2.2	Kondenswasser-Wechselklima-Test.....	173
2.2.1	<i>ZnAlMg 2-2.....</i>	173
2.2.2	<i>ZnAl 0.2.....</i>	177
3	Freibewitterung.....	180

V	DISKUSSION	186
1	Chloridhaltige Prüfmedien	186
1.1	Neutraler Salzsprühtest	186
1.1.1	<i>Proben ohne mechanische Beanspruchung</i>	186
1.1.2	<i>Proben mit mechanischer Beanspruchung</i>	192
1.2	Einfluss des pH-Wertes	193
1.3	Einfluss des Kations	194
2	Chloridfreie Prüfmedien	196
2.1	Kondenswasser-Konstantklima-Test	196
2.2	Kondenswasser-Wechselklima-Test	196
3	Freibewitterung	197
VI	ZUSAMMENFASSUNG	199
VII	AUSBLICK	202
VIII	LITERATURVERZEICHNIS	203

I EINLEITUNG

1 Verzinktes Stahlband

Verzinktes Stahlband ist ein wichtiger Rohstoff für die Automobil-, Bau- und Hausgeräteindustrie, da es einen deutlich verbesserten Korrosionsschutz im Vergleich zu unbeschichtetem kaltgewalztem Stahl aufweist. Dieser erhöhte Korrosionsschutz beruht auf den speziellen Eigenschaften der Zinkbeschichtung: Zum einen trennt der Zinküberzug das darunterliegende Stahlsubstrat von der korrosiven Umgebung, und der korrosive Angriff findet deshalb zunächst am Zinküberzug statt, während der Grundwerkstoff darunter geschützt ist (Barrierschutz). Zum anderen bietet der Zinküberzug auch einen galvanischen Schutz. Zink stellt mit seinem Standardpotential von $U_0 = -0,763$ V ein unedles Metall dar. In Verbindung mit Stahl als Grundwerkstoff verhält sich Zink in den meisten Umgebungen bei Raumtemperatur anodisch und wird deswegen bevorzugt angegriffen, selbst wenn Teile des Stahlsubstrates freiliegen, wie es etwa an Schnittkanten oder bei Verletzungen der Zinkbeschichtung bis zur Stahloberfläche der Fall ist. In weiterer Folge kann es nach der korrosiven Auflösung von Teilen der metallischen Zinkbeschichtung zur Bildung von Zinkhydroxid, $Zn(OH)_2$, kommen, das einen zusätzlichen Barrierschutz bietet und somit die Korrosionsrate weiter reduziert [1].

Für die großtechnische Herstellung von Zinküberzügen auf Stahlband kommen die klassische Schmelztauchverzinkung, die elektrolytische Verzinkung oder das thermische Spritzen zum Einsatz [1,2]. Für diese Arbeit über schmelztauchverzinkte Zinklegierungsüberzüge ist ausschließlich das erstgenannte Verfahren von Bedeutung.

2 Kontinuierliche Schmelztauchverzinkung

Beim kontinuierlichen Schmelztauchverzinken werden zusammengeschweißte Stahlbänder mit einer Geschwindigkeit von bis zu 200 m/min mit einem metallischen Überzug versehen. Eine schematische Darstellung einer typischen Schmelztauchverzinkungsanlage ist in Abbildung 1 dargestellt. Der Großteil an schmelztauchverzinktem Stahlband wird in Anlagen produziert, die nach dem Sendzimir-Prozess [3] betrieben werden. Bei diesem Prozess kommt ein Ofen mit oxidativen und reduktiven Bereichen zum Einsatz [1,2].

Eine typische Schmelztauchverzinkungsanlage besteht aus einer Reinigungseinheit, einem Durchlaufofen, dem Schmelzbad, einer Vorrichtung zur Einstellung der Zinkauflage und einer Kühlstrecke. Das eingesetzte Stahlband durchläuft zunächst einen üblicherweise alkalischen Reinigungsschritt, in dem Verschmutzungen wie etwa Walzöle von der Oberfläche entfernt werden. Dieser Vorgang führt zum einen zu einer Verbesserung der Haftung der später aufgetragenen metallischen Beschichtung, und zum anderen verhindert er die Einbringung von Verschmutzungen in das Schmelzbad [1,2].

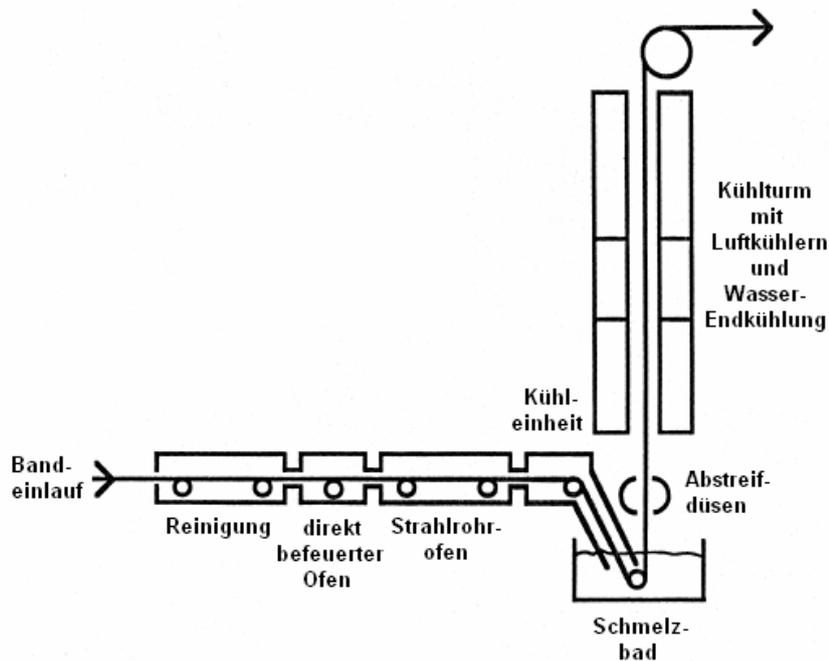


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Schmelztauchverzinkungsanlage (nach [1]).

In der Vorwärmzone des Ofens, der Oxidationszone, wird das Band schnell auf 450-650 °C erwärmt, und es erfolgt die oxidative Reinigung des Stahlbandes. Anschließend durchläuft das Stahlband einen auf 500-760 °C aufgeheizten und unter N₂/H₂-Atmosphäre betriebenen Ofen. Die reduzierende Atmosphäre des Ofens entfernt die restlichen organischen Verschmutzungen und Oberflächenoxide. In einem nächsten Schritt wird das Band bei einer Temperatur von etwa 700 °C gegläht, und es kommt zur Rekristallisation des zuvor kaltgewalzten Stahlbandes, wobei die gewünschten mechanischen Eigenschaften des Grundwerkstoffes eingestellt werden. In der Kühlzone wird das Band unter Schutzgas auf eine Temperatur nahe der Schmelzbadtemperatur abgekühlt. Daraufhin taucht das Stahlband in das Schmelzbad ein. Da das Stahlband durch den vorangegangenen Schritt noch ausreichend vorgewärmt ist, wird dabei die Badtemperatur kaum beeinflusst. Die Badtemperatur hängt neben der Badzusammensetzung vom Schmelzpunkt der für den

Überzug verwendeten Legierung und der Bandtemperatur vor dem Eintauchen ab. Bei Zink beträgt die Badtemperatur etwa 460 °C. Das Band taucht schräg nach unten in das Schmelzbad ein, wird durch eine Rolle im Bad nach oben umgelenkt und verlässt das Schmelzbad wieder. Typische Tauchzeiten beim Schmelztauchverzinken liegen zwischen vier und acht Sekunden. Die gewünschte Überzugsdicke auf dem Stahlband wird beim Verlassen des Schmelzbades mithilfe des Düsenabstreifverfahrens eingestellt, bei dem das überschüssige, noch flüssige Metall mit einem gerichteten Gasstrahl aus einer breiten Flachdüse auf der Vorder- und Rückseite abgestreift wird. Die Überzugsdicke hängt von der Bandgeschwindigkeit, dem Abblasdruck und dem Düsenabstand des Bandes ab. Anschließend kommt es in einer Kühleinrichtung zur Erstarrung der metallischen Beschichtung. Zuletzt wird das Band je nach den Erfordernissen nachgewalzt (dressiert), gerichtet und mit einem Oberflächenschutz versehen [1,2].

Um den Verzinkungsprozess und die Schichteigenschaften zu verbessern, enthält das Schmelzbad neben Zink noch etwa 0.2 Gew.-% Aluminium. Dieses bildet einerseits eine dünne Aluminiumoxid-Schicht auf dem Schmelzbad und schützt die Zinkschmelze so vor Verdampfen und verhindert außerdem den Zutritt von Luftsauerstoff, der zu starker Verschlackung führen würde. Zum anderen unterbindet die Zugabe von Aluminium die Bildung von spröden ZnFe-Phasen an der Grenzfläche zwischen metallischem Überzug und Stahlsubstrat. Die ZnFe-Phasen verschlechtern die Haftung des Überzuges gravierend und würden beim Umformen des Werkstoffes zu einem Abplatzen der Beschichtung führen. Stattdessen kommt es zur Ausbildung von Fe-Al-Phasen an der Grenzfläche [1,2].

3 Einsatz von Legierungen in der Schmelztauchverzinkung

Zinkbeschichtetes Stahlband wird aufgrund seiner guten Korrosionsschutzeigenschaften in der Automobil-, Bau- und Hausgeräteindustrie eingesetzt. Die Schutzeigenschaften des Zinküberzuges hängen dabei von der Schichtdicke und den äußeren Bedingungen ab. Die Bemühungen der Stahlindustrie gehen schon seit längerer Zeit in Richtung Entwicklung alternativer Zinkbeschichtungssysteme, die bei gleichbleibender bzw. geringerer Schichtdicke einen verbesserten Korrosionsschutz bieten. Dünnere Überzüge bringen zusätzlich weitere verarbeitungstechnische Vorteile beim Umformen und Fügen. Zudem ermöglichen korrosionsbeständigere Überzüge den teilweisen bis gänzlichen Verzicht auf weiterführende Korrosionsschutzmaßnahmen. Dies stellt besonders bei steigenden Rohstoffpreisen und strengeren Umweltschutzgesetzen eine finanzielle Entlastung für die betreffenden Unternehmen dar.

In den letzten 40 Jahren wurde versucht, den Korrosionsschutz von Zinküberzügen für Stahlband durch den Einsatz von Zinklegierungen weiter zu verbessern. Bereits sehr früh wurde entdeckt, dass die Zugabe von Aluminium zum Schmelzbad neben verarbeitungstechnischen Vorteilen auch eine Verbesserung des Korrosionsschutzes bewirkt. Diese Entdeckung stellte die Grundlage für die Entwicklung von Zn-Al-Beschichtungssystemen dar. Neben einem kathodischen Schutz durch Zink bieten derartige Beschichtungen durch die Fähigkeit von Aluminium, eine dichte Oxidschicht zu bilden, auch eine zusätzliche Barrierschutzwirkung.

Durch die Zugabe von Magnesium kann eine weitere Verbesserung der Korrosionseigenschaften erzielt werden. Ausgehend vom asiatischen Raum führte dies später auch am europäischen Markt zur Entwicklung zahlreicher Zn-Al-Mg-Systeme.

Abbildung 2 zeigt die zeitliche Entwicklung der wichtigsten Zn-Al-Überzüge und Zn-Al-Mg-Beschichtungen (fett geschrieben).

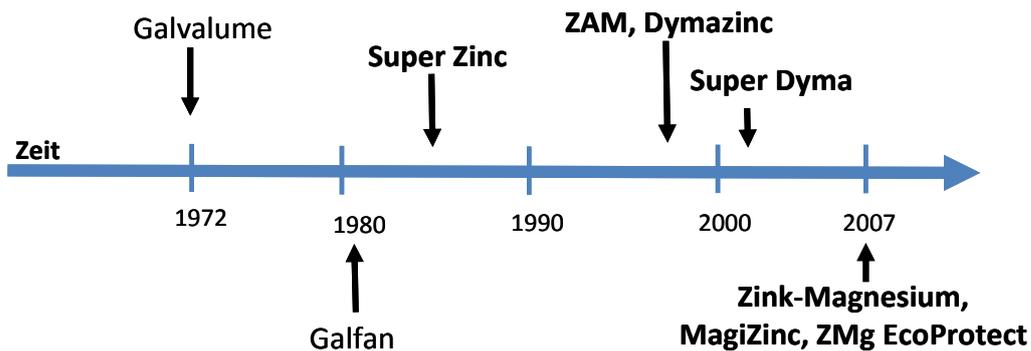


Abbildung 2: Zeitliche Entwicklung von Zinklegierungsüberzügen.

II THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1 Zn-Al-Legierungen

Abbildung 3 zeigt das Zustandsdiagramm des binären Systems Aluminium–Zink. Es setzt sich aus den drei festen Phasen β' , β und η und der Schmelze zusammen. Die β' - und die β -Phase beschreiben die Zn-armen bzw. Zn-reichen kubisch flächenzentrierten Aluminium-Mischkristalle. Die Löslichkeit von Zink in den Aluminium-Mischkristallen steigt mit zunehmender Temperatur auf 32.4 Gew.-% (16.5 at%) Zn bei der eutektoiden Temperatur von 277 °C und auf 83.1 Gew.-% (67.0 at%) Zn bei der eutektischen Temperatur von 381 °C. Die η -Phase beschreibt den Bereich der Zink-Mischkristalle und ist hexagonal dichtest gepackt mit einer maximalen Löslichkeit an Aluminium von 1.2 Gew.-% (2.8 at%) bei der eutektischen Temperatur. Die Löslichkeit sinkt auf 0.7 Gew.-% (1.6 at%) bei der eutektoiden Temperatur und auf 0.03 Gew.-% (0.07 at%) bei Raumtemperatur. Die im System Aluminium-Zink möglichen Phasenumwandlungen sind in Tabelle 1 angeführt.

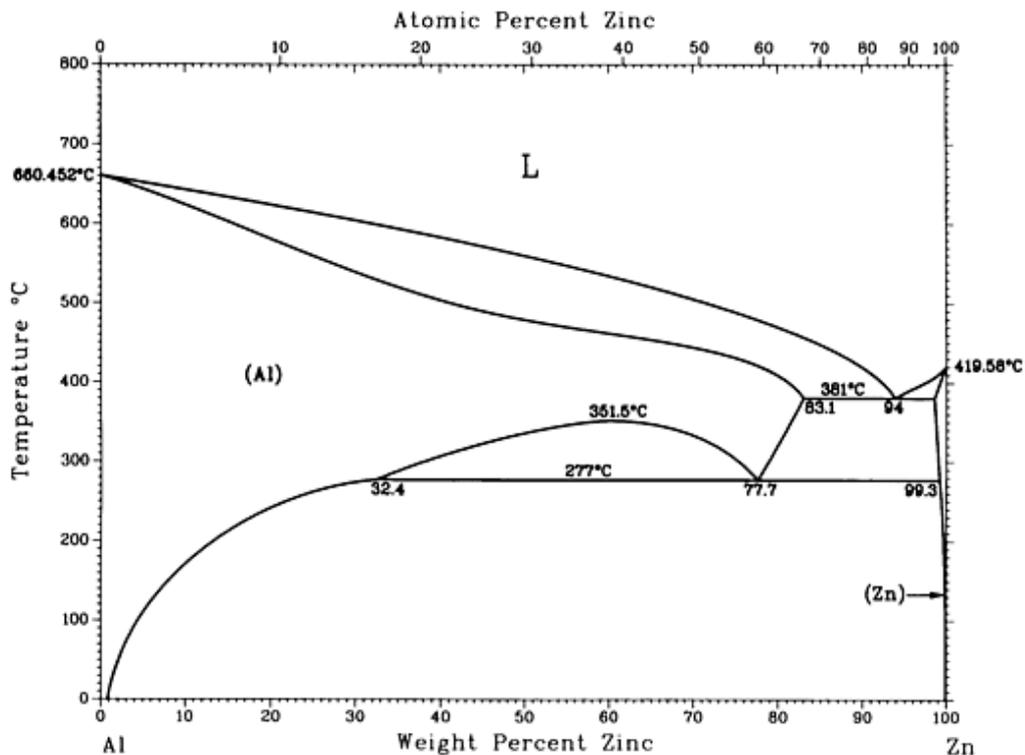


Abbildung 3: Zustandsdiagramm Aluminium–Zink [4].

Tabelle 1: Phasenumwandlungen im Al-Zn-System (nach [1]).

Phasenumwandlung	Zinkgehalt / Gew.-% (at%)	Temperatur (°C)	Umwandlungstyp
$L \rightarrow \beta + \eta$	95.0 (88.7)	381	eutektisch
$\beta \rightarrow \beta' + \eta$	77.7 (59.0)	277	eutektoid
$(Al) \rightarrow \beta' + \beta$	61.3 (39.5)	351.5	kritisch
$L \rightarrow (Al)$	0 (0)	660.5	kongruent
$L \rightarrow \eta$	100 (100)	419.6	kongruent

Dabei handelt es sich um ein Eutektikum bei 95.0 Gew.-% (88.7 at.%) Zn und ein Eutektoid bei 77.7 Gew.-% (59.0 at%) Zn. Weiters existiert eine Mischungslücke mit einer kritischen Temperatur von 351.5 °C bei 61.3 Gew.-% (39.5 at%) Zn [1].

Bei den wichtigsten heute am Markt befindlichen Zn-Al-Legierungen für die Schmelztauchverzinkung handelt es sich um Galvalume [5,6] und Galfan [7,8,9]. Generell zeichnen sich Legierungen mit einem erhöhten Aluminiumanteil durch einen verbesserten Korrosionsschutz und Vorteile beim Umformen aus. Details zu diesen beiden Zn-Al-Beschichtungssystemen können Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Zusammensetzung kommerzieller Zn-Al-Beschichtungen.

Handelsname	Zusammensetzung / Gew.-%			Entwickler
	Zn	Al	andere	
Galvalume	43.4	55	1.6 Si	Bethlehem Steel Corp., USA
Galfan	95	5	<0.05 Gew.-% La-Ce- Mischmetall	Centre de Recherches Metallurgiques, Belgien

1.1 Galvalume

Bereits 1962 startete Bethlehem Steel ein Forschungsprogramm, das die Entwicklung neuartiger, auf Zink und Aluminium basierender Überzüge für Stahlband zum Ziel hatte. Man wollte damit eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erreichen. 1972 wurde die im Zuge dieser Untersuchung entwickelte Zn-Al-Beschichtung namens Galvalume erstmals großtechnisch hergestellt.

Galvalume besteht aus Zink mit 55 Gew.-% Al und 1.6 Gew.-% Si. Die Zugabe von Silizium ist notwendig, um eine sehr stark exotherme Reaktion zwischen dem Schmelzbad und dem

Stahlband zu verhindern. Diese Reaktion ist ohne das Vorhandensein von Silizium ausschließlich von der Diffusionsgeschwindigkeit von Aluminium zum Stahlsubstrat gesteuert [10]. Durch die Zugabe von Silizium bildet sich beim Eintauchen des Stahlbandes in das Schmelzbad eine dünne siliziumhaltige Schicht am Stahlsubstrat, die eine Diffusionsbarriere für Aluminium darstellt [11]. Hinsichtlich der am Stahlsubstrat gebildeten Grenzschicht gibt es unterschiedliche Ergebnisse. Man findet in der Literatur zum einen eine Zusammensetzung von 55.8 Gew.-% Al + 33.7 Gew.-% Fe + 6.7 Gew.-% Si + 3.8 Gew.-% Zn für eine einphasig aufgebaute Grenzschicht. Daneben wird auch das Auftreten einer zweiphasigen Grenzschicht aus 53.1 Gew.-% Al + 25.0 Gew.-% Fe + 8.9 Gew.-% Si + 13.0 Gew.-% Zn bzw. 56.6 Gew.-% Al + 36.7 Gew.-% Fe + 3.0 Gew.-% Si + 3.7 Gew.-% Zn beschrieben [12].

Über dieser Grenzschicht wird die Mikrostruktur von Galvalume, die in einer elektronenmikroskopischen Darstellung in Abbildung 4 zu sehen ist, von Al-Dendriten, Zn-reichen interdendritischen Bereichen und fein verteilten Si-Nadeln dominiert. Die Al-Dendriten können bis zu 18 Gew.-% Zn und 1.8 Gew.-% Si enthalten [12]. In den Zn-reichen interdendritischen Bereichen sind teilweise Al-Ausscheidungen zu erkennen.

Große Mengen an Galvalume-beschichtetem Stahlband werden aufgrund der ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit in unlackierter Form für den Bau von Hallendächern verwendet [13].

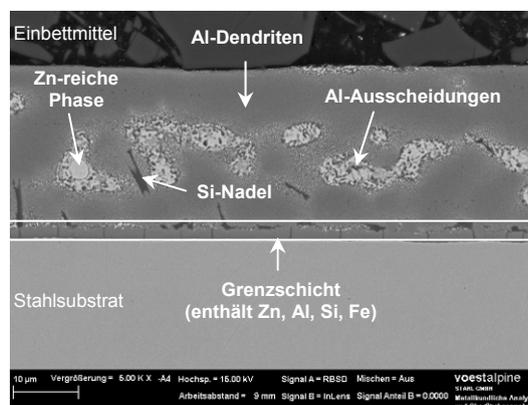


Abbildung 4: Mikrostruktur von Galvalume.

1.2 Galfan

Die Zusammensetzung von Galfan entspricht jener des binären Zink-Aluminium-Eutektikums, das bei einem Aluminiumgehalt von 5 Gew.-% liegt. Zusätzlich enthält Galfan noch geringe Mengen an Lanthan-Cer-Mischmetall.

Pelerin et al. [8] untersuchten im Rahmen einer von der ILZRO (International Lead Zinc Research Organisation) geförderten Studie (ILZRO-Projekt 285) zur Entwicklung neuer

Schmelztauchüberzüge, welchen Einfluss die Zugabe weiterer Legierungselemente zu einer Zn-5 Gew.-% Al-Basislegierung auf die Fließeigenschaften und die Benetzbarkeit hat. Im Zuge dieser Studie wurden Zn-5 Gew.-% Al-Systeme mit unterschiedlichen Gehalten an Blei, Antimon, Magnesium, Lithium, Zinn, Beryllium, Calcium, Titan, Cadmium, Silizium, Lanthan und Cer untersucht. Es zeigte sich, dass die Zugabe von geringen Mengen (<0.05 Gew.-%) an Lanthan-Cer-Mischmetall das Auftreten von kahlen, nicht beschichteten Stellen am Stahlsubstrat deutlich verringert. Daraus leitete sich schließlich das Galfan-System aus Zn + 5 Gew.-% Al + Lanthan-Cer-Mischmetall ab.

Abbildung 4 zeigt eine REM-Aufnahme von Galfan-beschichtetem Stahlband im Querschliff. Die Mikrostruktur von Galfan ist durch eine Zweiphasenstruktur aus einer Zn-reichen proeutektischen η -Phase, die von einer eutektischen Matrix aus β -Aluminium- und η -Zink-Lamellen umgeben ist, charakterisiert.

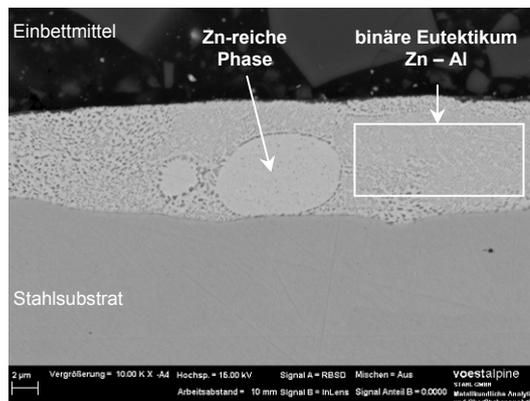


Abbildung 5: Mikrostruktur von Galfan.

Die exakte Ausbildung der Mikrostruktur ist jedoch stark von der Abkühlrate abhängig [14]. Bei der Erstarrung der Galfan-Schicht kommt es zunächst zur Bildung von proeutektischen Zinkpartikeln, bevor schließlich die Erstarrung der eutektischen Matrix erfolgt [1,9]. Der Anteil an proeutektischer Phase kann mit etwa 18 Gew.-% berechnet werden [15]. Eine schematische Darstellung des Erstarrungsprozesses der Galfan-Schicht ist in Abbildung 6 dargestellt.

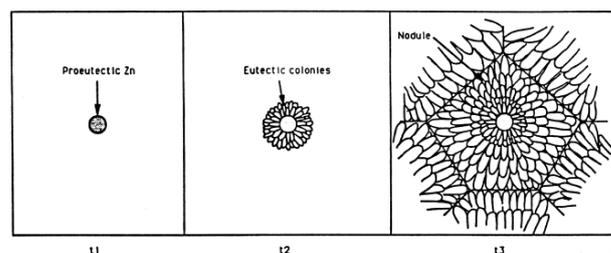


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Erstarrung von Galfan [16].

Bei hohen Schichtauflagen zeigt Galfan eine gewisse Rauheit, die spezifische Probleme beim späteren Lackieren mit sich bringen kann. Die Härte der Beschichtung liegt zwischen jener von Galvalume und dem klassischen Schmelztauchüberzug. Galfan zeichnet sich durch eine exzellente Umformbarkeit und Schichthaftung aus. Die Schweißbarkeit von Galfan-beschichtetem Stahlband ist etwa so gut wie jene von klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband. Im Salzsprühtest nach ASTM zeigt die Galfan-Beschichtung eine um den Faktor 2 gesteigerte Rotrostbeständigkeit im Vergleich zum klassischen Schmelztauchüberzug. In der Freibewitterung ist die Korrosionsrate für Galfan, die durch Bestimmung des Masseverlustes errechnet werden kann, nur halb so hoch wie für klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband [9].

2 Zn-Al-Mg-Legierungen

Die Entwicklung von Zn-Al-Mg-Beschichtungen startete bereits in den 1980er Jahren. Bei den wichtigsten auf dem asiatischen Markt eingesetzten Zn-Al-Mg-Systemen handelt es sich um Super Zinc [17], Dymazinc [18,19,20,21], ZAM [22,23,24] und Super Dyma [25,26,27]. Sie schneiden besonders im Salzsprühtest hervorragend ab und sind daher für maritimes Klima bestens geeignet [24].

In den vergangenen Jahren wurden auch von europäischen Stahlherstellern neuartige Zn-Al-Mg-Beschichtungen entwickelt. Diese weisen jedoch einen deutlich geringeren Anteil an Legierungselementen (Al: 0.4-2.0 Gew.-%, Mg: 1.0-2.0 Gew.-%) als die asiatischen Entwicklungen (Al: 0.2-11.0 Gew.-%, Mg: 0.1-3.0 Gew.-%) auf. Bei den wichtigsten kommerziell erhältlichen europäischen Zn-Al-Mg-Systemen handelt es sich um MagiZinc [28,29,30,31], ZMg EcoProtect [32,33,34,35,36] und Zink-Magnesium [37,38,39].

Details zu den Zn-Al-Mg-Beschichtungen können Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 3: Zusammensetzung kommerzieller Zn-Al-Mg-Beschichtungen.

Handelsname	Zusammensetzung / Gew.-%				Entwickler
	Zn	Al	Mg	andere	
Super Zinc	95.4	4.5	0.1	-	Nippon Steel Corp., Japan
Dymazinc	99,3	0.2	0.5	-	Nippon Steel Corp., Japan
ZAM	91	6.0	3.0	-	Nisshin Steel Corp., Japan
Super Dyma	85.8	11.0	3.0	0.2 Si	Nippon Steel Corp., Japan
MagiZinc	97	1.5	1.5	-	Corus Steel, Großbritannien
ZMg EcoProtect	98	0.3-1	1	-	Thyssen Krupp Stahl, Deutschland
Zink-Magnesium	96	2	2	-	voestalpine Stahl, Österreich

In Abbildung 7 ist die Mikrostruktur der verschiedenen Zn-Al-Mg-Beschichtungen schematisch dargestellt.

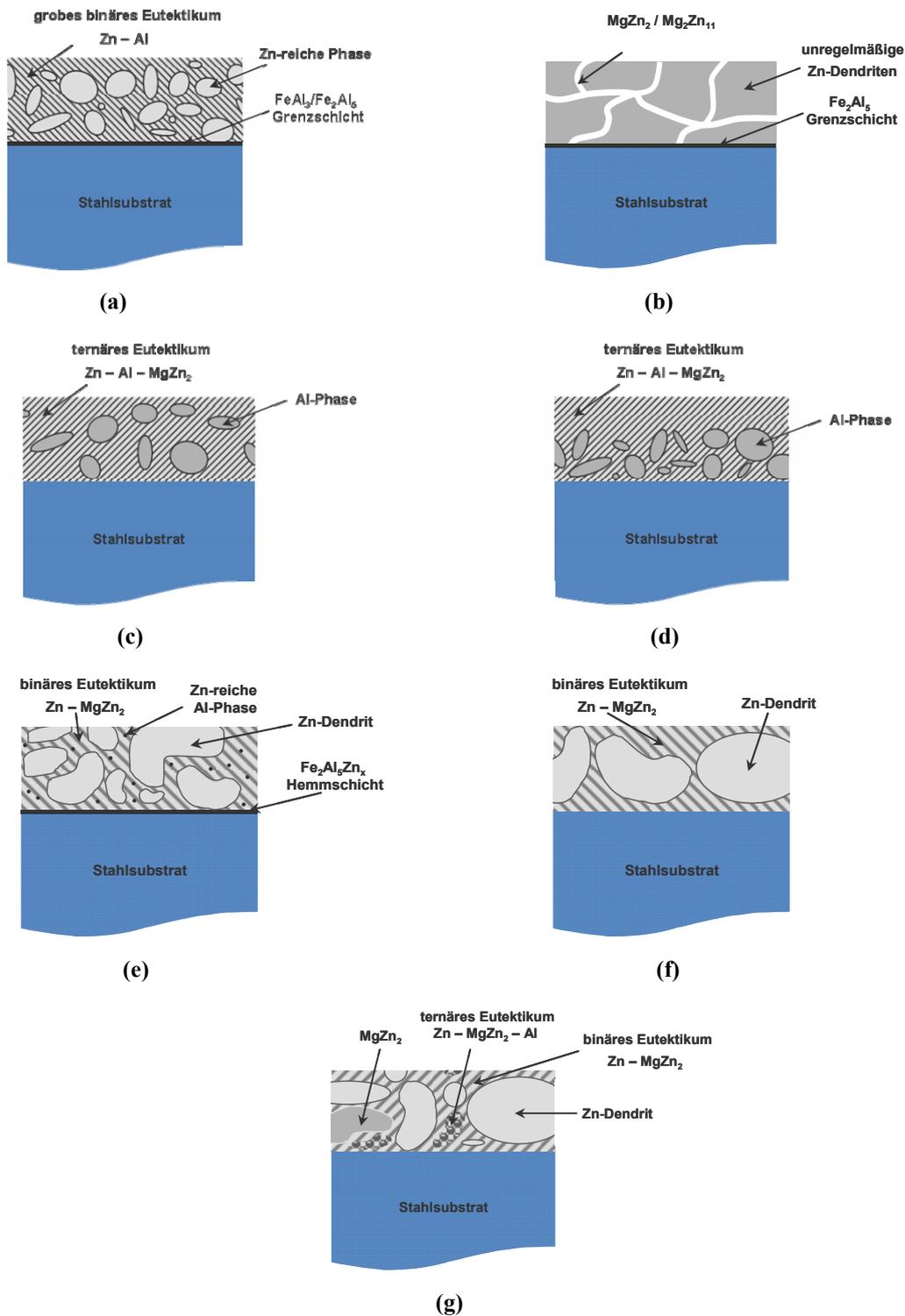


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Mikrostruktur von (a) Super Zinc (nach [40]), (b) Dymazinc (nach [19]), (c) ZAM (nach [22]) (d) Super Dyma (nach [25,26]), (e) MagiZinc (nach [28]), (f) ZMg EcoProtect (nach [32,36]), (g) Zink-Magnesium (nach [39]).

2.1 Super Zinc

Tano und Higuchi [17] untersuchten 1985 den Einfluss von Aluminium und anderen Elementen auf die Korrosionsbeständigkeit von Zinkbeschichtungen. Sie kamen nach einer ersten Untersuchungsserie zu dem Ergebnis, dass die besten Resultate bei einem Aluminiumgehalt zwischen 4.5 und 10 Gew.-% erzielt werden können. Für die weiteren Untersuchungen wurde der Aluminiumgehalt auf 4.5 Gew.-% festgesetzt, da dieser nahe an der Zusammensetzung des binären Zn-Al-Eutektikums liegt, bei dem der Schmelzpunkt ein Minimum annimmt. Die niedrige Schmelztemperatur ermöglicht eine leichte technische Umsetzbarkeit und eine Anlagenfahrweise bei niedrigen Temperaturen. Zur damaligen Zeit war es üblich, beim klassischen Schmelztauchverzinken (neben geringen Mengen an Aluminium) auch Blei und Cadmium dem Schmelzbad zuzugeben, hauptsächlich um zum einen das Auftreten von Zinkblumen zu fördern und zum anderen eine glatte, homogene Schichtausbildung auch bei hohen Bandgeschwindigkeiten zu gewährleisten. Deshalb untersuchten Tano und Higuchi [17] den Einfluss von Blei, Cadmium, Zinn und Eisen (diese Elemente sind immer im Schmelzbad enthalten) auf die Eigenschaften der Zn-4.5 Gew.-% Al-Beschichtung. Cadmium und Eisen zeigten keinen nachteiligen Effekt auf das Beschichtungssystem. Blei und Zinn hingegen zeigen einen deutlichen Einfluss auf die Schichthaftung (s. Abbildung 8). Zusätzlich neigt die Schicht dann zum vermehrten Auftreten von intergranularer Korrosion. Um diesen negativen Effekten entgegenzuwirken, wurde in einem weiteren Screeningversuch der Einfluss der Zugabe von Magnesium, Titan, Kupfer und Beryllium untersucht.

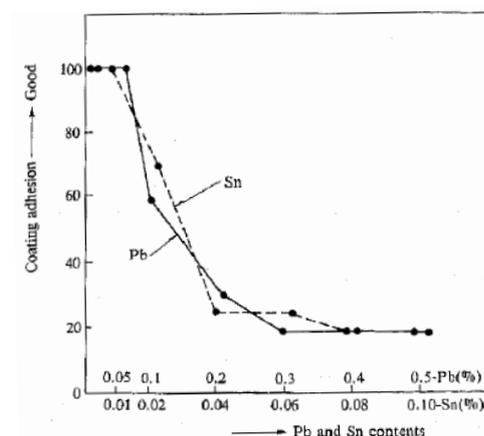


Abbildung 8: Einfluss von Blei und Zinn auf die Schichthaftung [17].

Es stellte sich heraus, dass die Zugabe von Magnesium hinsichtlich mehrerer Parameter wie den Kosten, der Effektivität und der Handhabung bzw. Zugabe zum Schmelzbad am geeignetsten ist. Durch die Zugabe von Magnesium konnten außerdem verbesserte

Korrosionseigenschaften erzielt werden. Bereits ab einem Magnesiumgehalt von 0.1 Gew.-% kann bei lackiertem Material die Blasenbildung an Ritzen deutlich verringert werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde für Super Zinc eine Zusammensetzung von Zn + 4.5 Gew.-% Al + 0.1 Gew.-% Mg gewählt.

Super Zinc zeigt im Blankeinsatz eine deutlich verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegenüber klassisch schmelztauchverzinktem Stahl und besitzt zudem eine ausgesprochen gute Schichthaftung. Wird der Super Zinc-Überzug in weiterer Folge lackiert, so wird das Auftreten von Rotrost im Vergleich zu lackiertem, klassisch schmelztauchverzinktem, Stahlband deutlich verzögert.

Die Mikrostruktur von Super Zinc (s. Abbildung 7 (a)) ähnelt jener von Galfan (s. Abbildung 5). Die auftretenden Zn-reichen Phasen sind von einem binären Eutektikum bestehend aus Zink und Aluminium umgeben. Die Zugabe von Magnesium bewirkt aber eine Zunahme der Zn-reichen Phasen und eine gröbere Struktur des binären Eutektikums im Vergleich zu Galfan. Am Übergang Stahlsubstrat – Beschichtung bildet sich eine $FeAl_3/Fe_2Al_5$ -Grenzschicht aus [40].

2.2 *Dymazinc*

Ausgehend von einem Legierungssystem bestehend aus Zn + 0.2 Gew.-% Al untersuchten Nishimura et al. [19] den Einfluss der Zugabe von Magnesium auf die Eigenschaften der Beschichtung. Der Magnesiumgehalt wurde dabei von 0 bis 3 Gew.-% variiert. Die Oberfläche dieser Beschichtungssysteme zeigte ein mattes Erscheinungsbild, und die Größe der Zinkblumen nahm mit zunehmendem Magnesiumgehalt ab. Wie in Abbildung 9 dargestellt, ist auch die Härte der Beschichtungen vom Magnesiumanteil in der Schicht abhängig. Mit zunehmendem Magnesiumgehalt steigt die Härte der Beschichtung deutlich an. Ab einem Magnesiumanteil von mehr als 0.5 Gew.-% ist die Zunahme der Härte allerdings nur mehr sehr gering.

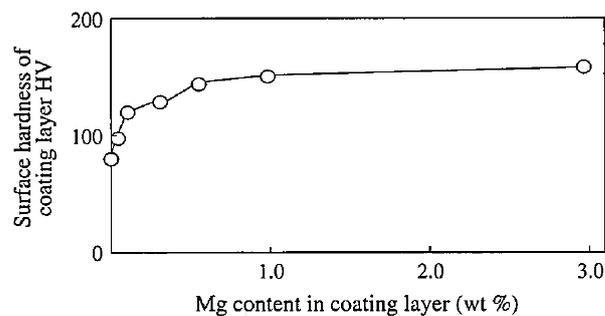


Abbildung 9: Einfluss des Magnesiumgehaltes auf die Schichthärte [18,19].

Nishimura et al. [19] konnten weiters zeigen, dass sich Magnesium hauptsächlich an den Korngrenzen der unregelmäßig geformten Zinkdendriten anlagert. Die Größe der Mg-angereicherten Schicht an den Korngrenzen nimmt mit zunehmendem Magnesiumanteil in der Schicht zu. Magnesium liegt dabei in Form von $MgZn_2$ (hexagonal, $a=5.28$, $b=8.52$) und Mg_2Zn_{11} (kubisch, $a=8.552$) vor. Nishimura et al. [19] nehmen an, dass die Bildung dieser intermetallischen Phasen an den Korngrenzen der Grund für die höhere Härte der untersuchten Zn-Al-Mg-Systeme ist.

Shindo et al. [20] untersuchten ebenfalls den Einfluss von Magnesium auf ein Zn + 0.2 Gew.-% Al-System. Bereits ein Magnesiumgehalt von 0.3 Gew.-% brachte eine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Abbildung 10 zeigt die Abhängigkeit der Korrosionsrate vom Magnesiumgehalt. Bis zu einem Magnesiumanteil von etwa 0.5 Gew.-% kann eine deutlich Verringerung der Korrosionsrate verzeichnet werden. Über diesem Magnesiumgehalt ist die zu erwartende Steigerung der Korrosionsbeständigkeit lediglich gering.

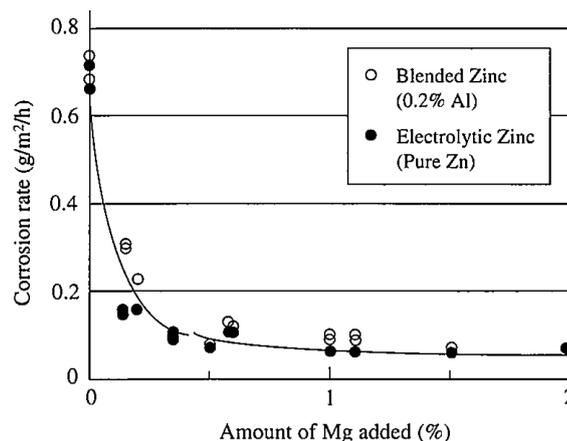


Abbildung 10: Einfluss des Magnesiumgehaltes auf die Korrosionsrate [20].

Aufgrund dessen wurde für Dymazinc der Magnesiumanteil bei 0.5 Gew.-% festgesetzt. Der Aluminiumanteil wurde bei 0.2 Gew.-% belassen.

Dymazinc schneidet bei Untersuchungen bezüglich der kosmetischen Korrosion (Korrosion lackierter Proben, wobei die Lackschicht zuvor durch einen Ritz oder den gezielten Aufprall von Rollsplittsteinchen verletzt wurde) und Korrosion an der Schnittkante wesentlich besser ab als klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband [18,19,20,21]. Da Dymazinc deutlich härter ist als ein klassischer Zinküberzug, zeigt es eine hohe Beständigkeit gegenüber mechanischen Verletzungen [19,20,21].

Eine schematische Darstellung der Mikrostruktur von Dymazinc ist in Abbildung 7 (b) dargestellt. Unregelmäßige Zinkdendriten dominieren das Aussehen der Schicht. An den

Korngrenzen kommt es zur Anreicherung von Magnesium in Form von $MgZn_2$ und Mg_2Zn_{11} [18,19,20].

2.3 ZAM

Tsujimura et al. [22] untersuchten den Einfluss von Magnesium auf die Korrosionseigenschaften einer Zn + 6 Gew.-% Al-Legierung. Der Magnesiumgehalt wurde dabei zwischen 0 und 3 Gew.-% variiert. Abbildung 11 zeigt die Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit der untersuchten Systeme vom Magnesiumgehalt in einem zyklischen Korrosionstest. Dabei lässt sich erkennen, dass die Korrosionsbeständigkeit mit zunehmendem Magnesiumgehalt deutlich zunimmt. Von den im Rahmen dieser Untersuchungen getesteten Legierungssysteme erzielte jenes mit 3 Gew.-% Mg das beste Ergebnis in diesem Korrosionstest. Es ist festzuhalten, dass von 2 auf 3 Gew.-% Mg noch eine signifikante Verbesserung der Korrosionseigenschaften zu erzielen ist. Jedoch merken Tsujimura et al. [22] auch an, dass bei einer Magnesiumkonzentration von mehreren Prozent die Handhabung des Schmelzbades eher schwierig wird, da Magnesium sehr stark zur Oxidation und somit zur Verschlackung des Bades neigt. Durch die Wahl der geeigneten Aluminiumkonzentration kann die Oxidation von Magnesium aber vermindert werden. Als optimale Zusammensetzung für ZAM wurde Zn + 6 Gew.-% Al + 3 Gew.-% Mg gewählt.

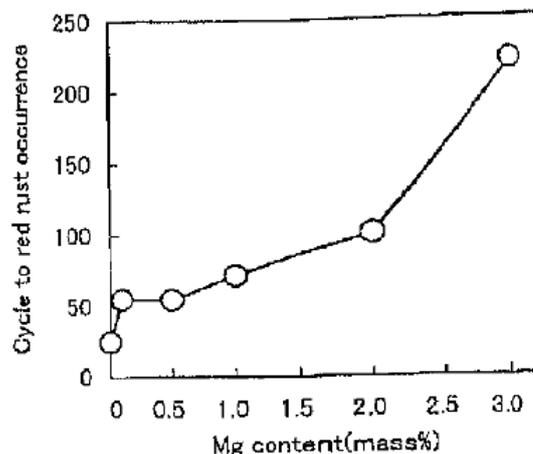


Abbildung 11: Einfluss des Magnesiumgehaltes auf die Korrosionsbeständigkeit in einem zyklischen Korrosionstest nach JASO M609-91 (2 h Salzsprühstest, 35 °C / 4 h trocknen, 60 °C, 30 % R.H. / 2 h Feuchtebelastung, 50 °C, 95 % R.H.; Schichtgewicht: $90 \pm 5 \text{ g/m}^2$) [22].

Tsujimura et al. [22] untersuchten in weiterer Folge die Mikrostruktur von ZAM, die in Abbildung 7 (c) schematisch dargestellt ist. Das System besteht aus Al-Phasen, die auch einen erheblichen Anteil an Zink aufweisen. Umgeben sind diese Al-Phasen von einem ternären

Eutektikum bestehend aus Zink, Aluminium und $MgZn_2$ [22,23]. Bei Raumtemperatur kann es zu einer eutektoiden Umwandlung der Zn-hältigen Al-Phase zu Zink und einer Zn-ärmeren Al-Phase kommen [22]. Eine spezielle Grenzschicht zwischen Grundmaterial und metallischer Beschichtung wird in der Literatur nicht beschrieben.

Neben einer ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit zeigt die ZAM-Beschichtung auch eine sehr gute Oberflächenbeschaffenheit und Kratzfestigkeit. ZAM-Beschichtungen können auf konventionellen Schmelztauchverzinkungsanlagen appliziert werden [23].

2.4 Super Dyma

Bei Super Dyma handelt es sich um eine Weiterentwicklung von Super Zinc. Tanaka et al. [25] untersuchten den Einfluss von Aluminium, Magnesium und Silizium auf das Korrosionsverhalten von Zinkbeschichtungssystemen. Zu diesem Zweck stellten sie Zinklegierungssysteme mit einem Aluminiumgehalt von 5 bis 11 Gew.-%, einem Magnesiumgehalt von 0 bis 3 Gew.-% und einem Siliziumgehalt von 0 bis 0.2 Gew.-% her.

Die Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest nach JIS Z 2371 konnte demnach mit zunehmendem Aluminiumgehalt nur leicht gesteigert werden (s. Abbildung 12 (a)), während eine Erhöhung der Magnesiumkonzentration das Korrosionsverhalten deutlich verbesserte (s. Abbildung 12 (b)).

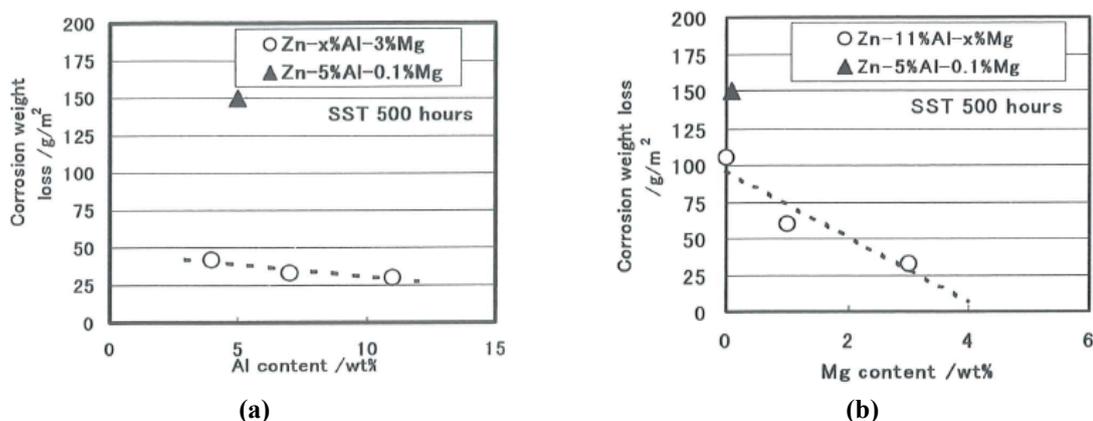


Abbildung 12: Einfluss von (a) Aluminium und (b) Magnesium auf das Korrosionsverhalten im Salzsprühtest [25].

Die Zugabe von Silizium hat ebenso einen positiven Effekt auf die Korrosionseigenschaften. Bereits eine Zugabe von 0.2 Gew.-% Silizium führt zu einer signifikanten Steigerung der Korrosionsbeständigkeit, wie Abbildung 13 belegt [25,26].

Für Super Dyma wurde aufgrund der gewonnenen Ergebnisse eine Zusammensetzung von Zn + 11 Gew.-% Al + 3 Gew.-% Mg + 0.2 Gew.-% Si gewählt.

Super Dyma zeigt bei kosmetischer Korrosion deutlich bessere Ergebnisse als Super Zinc. Die durchschnittliche Unterwanderung an der Schnittkante ist bei Super Dyma nur halb so groß wie bei Super Zinc [25,26,41]. Super Dyma verfügt über eine sehr gute Schichthaftung und ebenso gute Verarbeitungseigenschaften beim Schweißen und Lackieren [42].

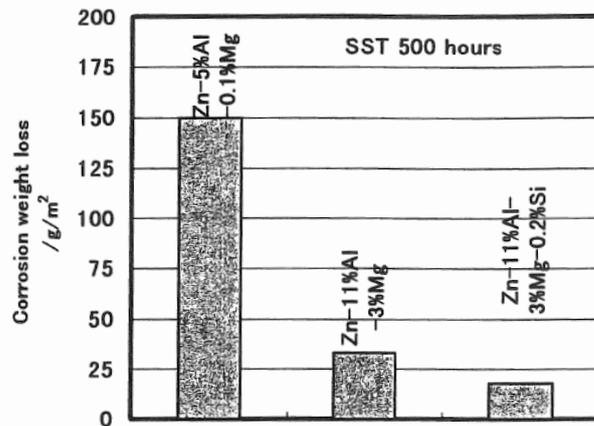


Abbildung 13: Einfluss von Silizium auf das Korrosionsverhalten im Salzsprühstest [25].

In Abbildung 7 (d) ist die Mikrostruktur von Super Dyma schematisch dargestellt. Super Dyma besteht aus einer Al-reichen Phase, die sich vorwiegend in der Nähe des Stahlsubstrates befindet. Diese Phase ist von einem ternären Eutektikum bestehend aus Zink, Aluminium und der Laves-Phase $MgZn_2$ umgeben [25,26]. Über eine Grenzschicht zwischen Beschichtung und Stahlsubstrat, wie sie bei Super Zinc auftritt, wird in der Literatur nicht berichtet.

2.5 *MagiZinc*

Hersteller Corus gibt keine exakten Angaben zur Zusammensetzung von MagiZinc. Man erfährt einzig, dass MagiZinc aus Zink mit 1-2 Gew.-% Al und 1-2 Gew.-% Mg besteht [28,29,30,31]. Aktuelle Publikationen des French Corrosion Institut [43,44] und der Swansea University [45,46] in Zusammenarbeit mit dem MagiZinc-Hersteller Corus beschreiben allerdings eine Legierung mit 1.5 Gew.-% Al und 1.5 Gew.-% Mg. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um die von Corus für MagiZinc gewählte Zusammensetzung handelt.

Vlot et al. [28] untersuchten die Korrosionseigenschaften von MagiZinc-Beschichtungen mit einem Aluminium- bzw. Magnesiumanteil von jeweils 1 bis 2 Gew.-%. Sie konnten zeigen, dass Systeme mit gleicher Menge an Aluminium und Magnesium die besten Ergebnisse im Salzsprühstest erzielten. Dies ist in Abbildung 14 graphisch dargestellt. Man kann hier sehr deutlich erkennen, dass etwa die Zn + 1 Gew.-% Al + 1 Gew.-% Mg-Legierung eine

wesentlich bessere Korrosionsbeständigkeit zeigt als das Zn + 1 Gew.-% Al + 2 Gew.-% Mg - System. Die Zugabe weiterer Mengen an Aluminium oder Magnesium führt nicht zwangsläufig zu einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Zuweilen kann dies, wie im obigen Beispiel, das Ergebnis sogar verschlechtern. Im Rahmen dieser Untersuchung zeigte eine System mit 1.6 Gew.-% Al und 1.6 Gew.-% Mg die größte Steigerung der Korrosionsbeständigkeit bezogen auf klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband [28].

Die Mikrostruktur der untersuchten MagiZinc-Systeme zeichnet sich durch das Auftreten von Zinkdenriten, die von einem binären Eutektikum aus Zink und $MgZn_2$ umgeben sind, aus. Die Bildung von Mg_2Zn_{11} , die laut Phasendiagramm durchaus möglich wäre, kann bei den untersuchten MagiZinc-Systemen nicht beobachtet werden. Zusätzlich findet man noch eine geringe Menge an zinkreichen Aluminiumphasen in den Beschichtungen. Mit zunehmender Aluminium- und Magnesiummenge nimmt der eutektische Anteil im System, hauptsächlich an der Oberfläche und in der Nähe des Stahlsubstrates, zu. Am Übergang zum Stahlsubstrat bildet sich ähnlich wie beim klassischen Schmelztauchüberzug eine Hemmschicht aus $Fe_2Al_5Zn_x$ [28].

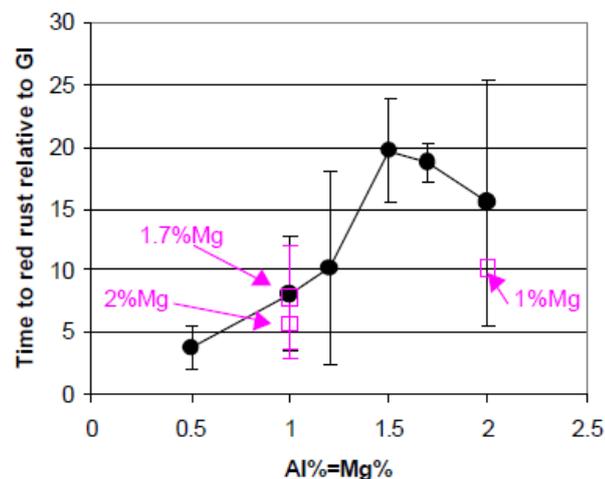


Abbildung 14: Rotrostbeständigkeit von Zn-Al-Mg-Beschichtungen bezogen auf klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband vergleichbarer Schichtdicke; gleiche Mengen an Al und Mg sind durch schwarze Punkte dargestellt, unterschiedliche Mengen an Al und Mg durch offene Quadrate, wobei die Pfeile die exakte Menge Mg anzeigen [28].

MagiZinc zeichnet sich durch eine glatte Oberflächenbeschaffenheit aus. Jedoch zeigt sich bei Applikation von dickeren Schichten eine gewisse Unebenheit der Beschichtung. Durch Erhöhen der Badtemperatur von MagiZinc und die gleichzeitige Erhöhung der Bandgeschwindigkeit kann den Unebenheiten bei hohen Schichtauflagen entgegengewirkt werden [28].

MagiZinc weist eine sehr gute Umformbarkeit auf und vermindert zudem das Auftreten von Galling (Abrieb). Obwohl bei der Umformung von MagiZinc Mikrorisse entstehen, ist die Korrosionsbeständigkeit in keinem Fall beeinträchtigt. Hinsichtlich der Punktschweißbarkeit zeigt MagiZinc ein etwas schlechteres Ergebnis als klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband [28].

2.6 ZMg EcoProtect

Nach einem ersten Betriebsversuch im März 2006 begann ThyssenKrupp Stahl 2007 mit der Markteinführung von ZMg EcoProtect, einem Zinklegierungssystem mit 0.3-1 Gew.-% Al und 1 Gew.-% Mg [32,33,35].

Abbildung 15 zeigt die Mikrostruktur von ZMg EcoProtect. Sie besteht hauptsächlich aus primär ausgeschiedenem Zink, das von einem binären Eutektikum aus Zink und $MgZn_2$ umgeben ist. Auf der Oberfläche der Beschichtung findet man Oxide von Zink, Aluminium und Magnesium bzw. Aluminiumhydroxid [32].

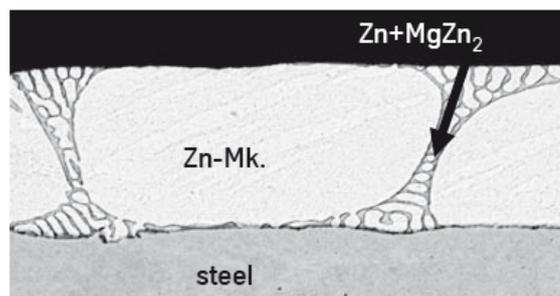


Abbildung 15: Mikrostruktur von ZMg EcoProtect [32].

Vor allem hinsichtlich der Korrosion an der Schnittkante soll ZMg EcoProtect erhebliche Vorteile im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem Stahl bringen [32,33,35]. Beim Umformen zeigt ZMg EcoProtect in Bezug auf charakteristische Parameter wie den Abrieb und die Reibung vergleichbare Ergebnisse wie der klassische Schmelztauchüberzug. Beim Widerstandspunktschweißen zeigt ZMg EcoProtect ebenfalls gleiche Eigenschaften und vergleichbare Elektroden-Standmengen wie klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband (s. Abbildung 16) [32]. Zudem besitzt ZMg EcoProtect eine sehr gute Lackierbarkeit. Durch die Coil-Coating-Lackierung werden die Eigenschaften des Materials weiter verstärkt [35].

Aufgrund der besseren Korrosionsbeständigkeit von ZMg EcoProtect im Vergleich zum klassischen Schmelztauchverzinkungsüberzug ist laut Sommer et al. [32] und Bendick et al. [33] eine Reduktion der Schichtauflage von 140 g/m^2 auf 100 g/m^2 bzw. von 275 g/m^2 auf 130 g/m^2 möglich.

Als Anwendungsgebiete für ZMg EcoProtect werden vom Hersteller die Bau-, Garagentor-, Hausgeräte- und Automobilindustrie angegeben [33].

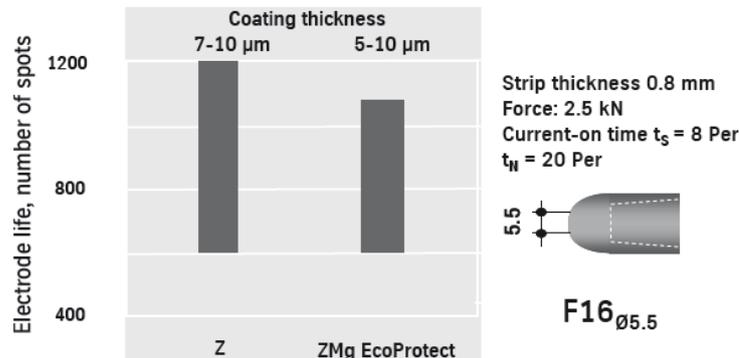


Abbildung 16: Elektroden-Standmenge beim Widerstandspunktschweißen [32].

2.7 Zink-Magnesium

1995 wurde bei der voestalpine Stahl GmbH mit der Entwicklung von Vakuumbeschichtungsmethoden zur Abscheidung von Zn-Mg-Schichten auf Stahlband begonnen [47]. Motiviert durch die exzellenten Korrosionsergebnisse und eine eingehende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurde 2005 die Entwicklungsstrategie von der teuren Vakuumtechnik auf die wesentlich kostengünstigere Schmelztauchverzinkungstechnologie umgestellt. Nach ausgedehnten Untersuchungen, in denen Beschichtungssysteme mit einem Aluminiumanteil von 0.3-3 Gew.-% und einem Magnesiumgehalt von 0.5-3 Gew.-% getestet wurden, wurde für Zink-Magnesium schließlich eine Zusammensetzung Zn + 2 Gew.-% Al + 2 Gew.-% Mg gewählt. Bei diesem Schichtscreening wurde neben den Korrosionseigenschaften auch auf andere verarbeitungstechnische Eigenschaften wie die Umformbarkeit, Schweißbarkeit und Lackierbarkeit eingegangen.

Abbildung 17 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von Zink-Magnesiumbeschichtetem Stahlband in der Draufsicht und im Querschliff.

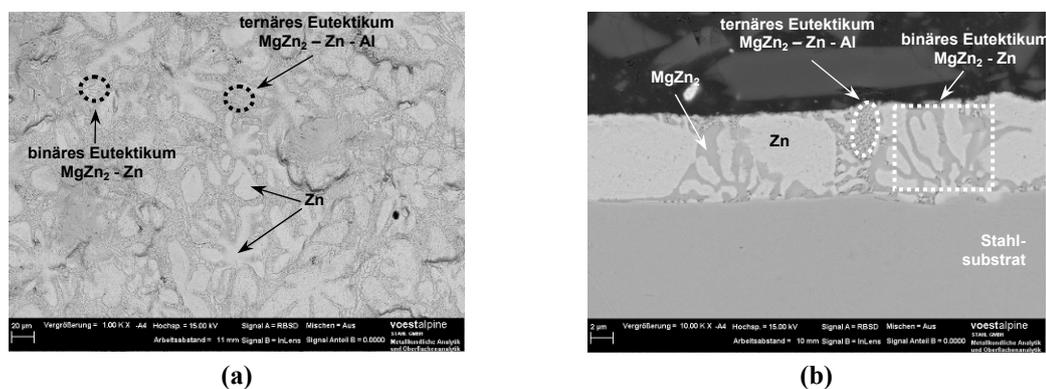


Abbildung 17: Mikrostruktur von Zink-Magnesium; (a) Draufsicht, (b) Querschliff.

Die Mikrostruktur von Zink-Magnesium ist äußerst komplex. Zink liegt in Form von blütenförmigen Dendriten vor, die vor allem bei der Betrachtung der Schicht in der Draufsicht mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops besonders deutlich zu sehen sind. Die Zinkdendriten können auch eine gewisse Menge an Aluminium enthalten, das für die hohe Härte der Dendriten verantwortlich ist. Weiters kommt es zur Bildung der Laves-Phase $MgZn_2$, die sich durch eine sehr hohe Sprödigkeit auszeichnet. Daneben besteht das System auch aus einem binären Eutektikum aus Zink und $MgZn_2$ und einem ternären Eutektikum, das aus Zink, Aluminium und $MgZn_2$ gebildet wird [48,49].

Das Zulegen von Magnesium und Aluminium führt zu einer höheren Härte des metallischen Überzuges; die Härte von Zink-Magnesium entspricht somit in etwa jener des Stahlbandes. Zink-Magnesium-beschichtetes Stahlband lässt sich generell sehr gut umformen. Selbst bei starker Umformbeanspruchung ist lediglich ein minimaler Abrieb des metallischen Überzuges erkennbar. Durch die sehr gute Schichthftung und die im Vergleich zum klassischen Schmelztauchverzinkungsüberzug etwas härtere Schicht lässt sich Zink-Magnesium-beschichtetes Stahlband auch hervorragend profilieren [39].

Speziell im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 erzielt Zink-Magnesium deutlich bessere Ergebnisse als klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband mit vergleichbarer Schichtauflage. Dabei zeigen die auf Zink-Magnesium gebildeten Korrosionsprodukte eine deutlich geringere Mächtigkeit, und es kann eine Steigerung der Beständigkeit gegenüber einem Grundmaterialangriff bis um den Faktor 10 verglichen mit klassischem Schmelztauchüberzug erzielt werden [37,38,39].

3 Korrosionsmechanismen

Ein spezifisches Merkmal von Zn-Al- und Zn-Al-Mg-Systemen für die Schmelztauchverzinkung ist ihre ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. In den nächsten Abschnitten wird nun besonders auf die in der Literatur für die einzelnen Systeme vorgeschlagenen Korrosionsmechanismen eingegangen. Zu Beginn wird zunächst ein kurzer Überblick über die Korrosion von Zink gegeben.

3.1 Korrosion von Zink

3.1.1 Elektrochemisches Verhalten von Zink

Die Korrosion von Zink in wässrigen Elektrolyten mit der anodischen Teilreaktion



kann in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Sauerstoffgehalt unter Wasserstoffentwicklung und/oder Sauerstoffreduktion erfolgen [50].

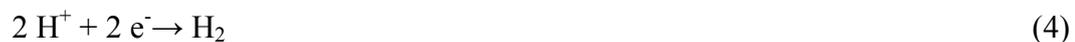
Die anodische Teilreaktion kann unter bestimmten Bedingungen auch aus zwei Folgereaktionen bestehen. In NaClO_4 -Lösung erfolgt sie in zwei konsekutiven Durchtrittsreaktionen



über einwertige adsorbierte Zn-Kationen [51].

Folgende kathodische Teilreaktionen kommen in Betracht [50]:

- *Entladung von Wasserstoff in sauren und neutralen Medien:*



- *Wasserreduktion in alkalischen Medien:*



- *Reduktion von gelöstem Sauerstoff:*



bzw.



Während die Zinkoxidation nach Gleichung (1) nur wenig polarisierbar ist, sind die kathodischen Teilreaktionen gehemmt, sodass die elektrochemische Korrosion des Zinks kathodisch kontrolliert abläuft [50].

Die Hemmung wesentlicher Teilschritte von Gleichung (4) ist der Grund für die Wasserstoffüberspannung, die für Zink mit 0.7 V in 0.05 M zinkhaltiger H_2SO_4 relativ groß ist [52]. Dies begründet die verhältnismäßig geringe Auflösungsgeschwindigkeit von Reinzink in schwach sauren Medien.

Die Reduktion der stabilen Wassermoleküle nach Gleichung (5) ist ebenfalls stark gehemmt, sodass bei Raumtemperatur die Korrosion von Zink in neutralen Medien unter Wasserzersetzung zu vernachlässigen ist [50].

Die diffusionskontrollierte Sauerstoffreduktion nach Gleichung (6) kann nach Kaesche [53] in zwei Zwei-Elektronenschritten erfolgen:



Diese beiden Reaktionen hängen bei Zink von der Art und Konzentration der Anionen in der Lösung ab [2]. Wird dabei eine hohe Überspannung für den Teilschritt nach Gleichung (8) erforderlich, so können zwei definierte Grenzstromdichten für die Sauerstoffreduktion gemessen werden (s. Abbildung 18). Sie entsprechen der Teilreaktion nach Gleichung (7) und der Summenreaktion nach Gleichung (6b). Das Verhältnis der beiden Grenzstromdichten beträgt etwa 1:2 und entspricht somit dem Verhältnis der ausgetauschten Elektronen [50].

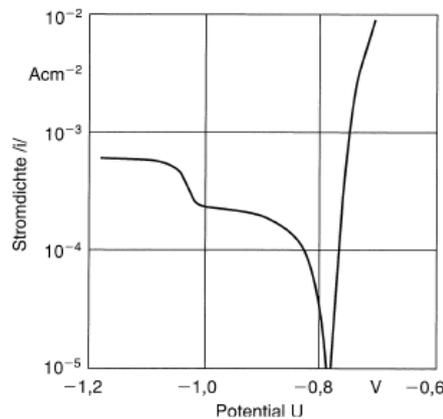


Abbildung 18: Summenstromdichte-Potential-Kurve für Zink in 0.15 M NaCl-Lösung, pH 10, 25 °C [50].

Die Bildung stabiler hydroxidischer und oxidischer Deckschichten im neutralen und schwach alkalischen pH-Bereich beeinflusst die elektrochemischen Eigenschaften von Zink entscheidend. Diese Schutzschichten sind der Grund für die gute Korrosionsbeständigkeit von Zink im pH-Bereich von 7 bis 12. Im sauren und stärker alkalischen Bereich werden die Schutzschichten infolge des amphoteren Charakter des Zinks jedoch ständig gelöst, und Zink ist in der Regel unter diesen Bedingungen nicht korrosionsbeständig (s. Abbildung 19) [50].

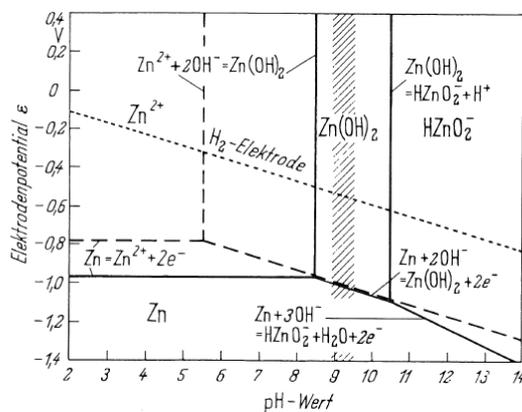
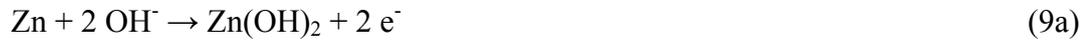


Abbildung 19: Pourbaix-Diagramm von Zink [50].

Je nach pH-Wert folgt aus der anodischen Auflösung von Zink nach Gleichung (1) die Bildung von Zinkhydroxid nach



bzw.



oder von Zinkat-Ionen nach



Die Passivität von Zink ist an die Ausbildung einer weitgehend dichten Zinkoxidschicht gebunden. Im neutralen pH-Bereich, in Wasser oberhalb von 60 °C, passiviert sich Zink spontan nach



wobei sich das Korrosionspotential stark in anodische Richtung verschiebt und jenes des Eisens übersteigt. Dieser Effekt ist als die Potentialumkehr des Zinks bekannt [50].

In alkalischer Lösung zeigt Zink die für passivierbare Metalle typische Stromdichte-Potential-Kurve. Die Passivstromdichte liegt aber so hoch, dass nach Schwabe [54] nicht von einer Passivität im technisch-praktischem Sinne gesprochen werden kann. Eine Untersuchung des Aktivbereiches und des Aktiv-Passiv-Überganges an rotierenden Zink-Scheibenelektroden durch Hull et al. [55] lieferte im gesamten untersuchten Potentialbereich eine deutliche Abhängigkeit des Auflösungsstromes von der Drehzahl; die Elektrodenreaktionen sind demzufolge diffusionsgesteuert (s. Abbildung 20).

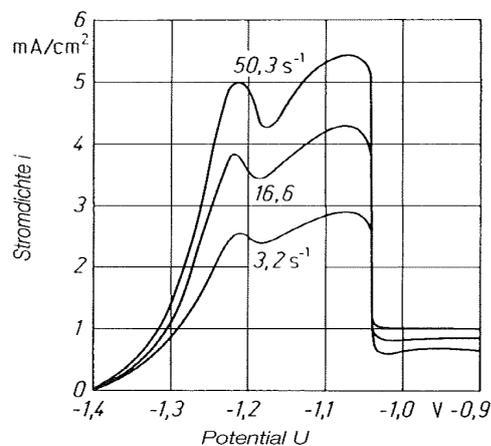


Abbildung 20: Potentiodynamische anodische Stromdichte-Potential-Kurven für rotierende Zink-Scheibenelektrode in 1 M KOH-Lösung bei verschiedenen Scheibendrehzahlen (nach [55]) [50].

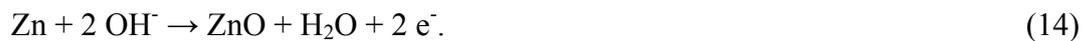
Der Mechanismus ist relativ kompliziert und vollzieht sich unter Zusammenwirken mehrerer Reaktionen, z.B. der Zinkauflösung unter Zinkatbildung



der Bildung eines porösen Primärfilmes aus Zinkhydroxid



und der Bildung von nicht vollständig dichtem Oxid in den Poren des Primärfilmes nach



Das Zinkoxid kann weiters durch Hydroxid zu Zinkat gelöst werden



wodurch eine intermediäre Aktivierung erfolgt, bis die verursachte pH-Wert-Absenkung zur Ausscheidung von schwerlöslichem ZnO führt. Mit der verminderten anodischen Zinkauflösung nach Gleichung (14) steigt der pH-Wert, und es erfolgt ein zyklischer Aktiv-Passiv-Wechsel in einem begrenzten Übergangspotentialbereich [56]. Zur Erklärung der Stabilität der ZnO-Schicht bei höheren Potentialen wird eine Phasenänderung des ZnO unter Bildung eines bei hohen pH-Werten relativ unlöslichen Zinkoxides angenommen [50].

3.1.2 Atmosphärische Korrosion von Zink

Zur üblichen atmosphärischen Zinkkorrosion kommt es dann, wenn weiches Wasser mit wenigen Härtebildnern (z.B. Kondenswasser) bei gehemtem Luftzutritt auf Zink einwirkt. Systematische Untersuchungen [57,58] zeigten, dass das entstandene Korrosionsprodukt ein Gemisch aus Zinkcarbonat und Zinkhydroxid ist und dass mit zunehmendem Carbonatgehalt der Anteil der lose haftenden Korrosionsprodukte (Weißrost) zugunsten festhaftender Deckschichten zurückgedrängt wird. Der CO₂-Gehalt in der Umgebung beeinflusst die Korrosion von Zink maßgeblich. Die chemische Zusammensetzung von typischem Weißrost liegt etwa bei 2 ZnCO₃ · 3 Zn(OH)₂ · 3 H₂O. Wird der ZnCO₃-Anteil größer, so werden die Schichten zunehmend festhaftender und dichter. Man spricht in der Praxis von Zinkpatina, die im Extremfall nahezu aus reinem ZnCO₃ bestehen kann und die einen guten Korrosionsschutz für Zink darstellt [50].

Die Korrosionsgeschwindigkeit von Zink in schadstoff- und CO₂-freier Luft hängt von der relativen Luftfeuchte ab. Bei einer relativen Luftfeuchte zwischen 75 und 95 % erreicht die

Korrosionsgeschwindigkeit ein Maximum, während sie bei einer relativen Feuchte von unter 70 % und nahe 100 % deutlich absinkt (s. Abbildung 21) [59].

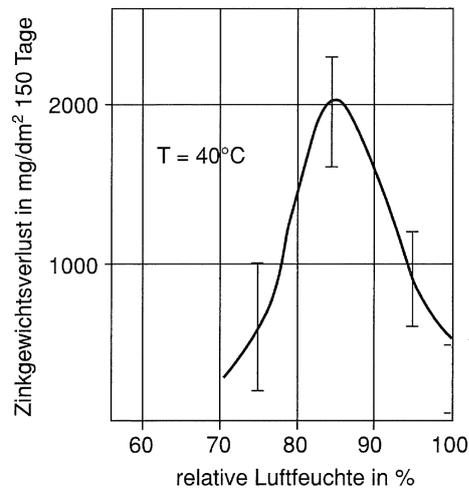


Abbildung 21: Masseverlust von Zink in Abhängigkeit von der relativen Feuchte bei Abwesenheit von CO₂ und SO₂ [50].

Dies liegt darin begründet, dass sich bei einer relativen Luftfeuchte von weniger als 70 % kein durchgehender Flüssigkeitsfilm auf der Zinkoberfläche bilden kann. Bei vollständiger Befeuchtung der Oberfläche, wie dies bei einer relativen Feuchte von 100 % der Fall ist, ist die Sauerstoffdiffusion durch diesen geschlossenen Flüssigkeitsfilm behindert, und die Korrosionsgeschwindigkeit sinkt. Die unter schadstoff- und CO₂-freien Bedingungen entstandene Weißrostschicht ist relativ festhaftend aber porös und durchlässig. In Abhängigkeit von der Temperatur tritt bei der Erhöhung von 25 °C auf 60 °C etwa eine Verzehnfachung der Korrosionsgeschwindigkeit ein [50].

Einen besonderen Einfluss auf die atmosphärische Korrosion von Zink hat Schwefeldioxid. Allgemein gilt, dass SO₂ die für die atmosphärische Metallkorrosion mit Abstand wichtigste Luftverunreinigung ist. Dieser Einfluss beruht vor allem darauf, dass SO₂ mit Wasser (Regen, Schwitzwasser) zu einer Erniedrigung des pH-Wertes führt. Die bei der SO₂-bedingten Zinkkorrosion entstehenden schwefelhaltigen Korrosionsprodukte sind weiß bis leicht grau, mit steigendem SO₂-Gehalt der Luft sehr voluminös, hygroskopisch und sehr gut wasserlöslich, wodurch keine deckende Korrosionsproduktschicht gebildet werden kann [50]. Im Gegensatz zur geringen Beständigkeit in SO₂-haltiger Atmosphäre ist Zink gegenüber Chloriden in der Atmosphäre relativ beständig. Die korrodierende Wirkung der Chloridionen liegt zwar darin, dass sie die Leitfähigkeit des einwirkenden Elektrolyten erhöhen und so die Korrosionsgeschwindigkeit während der Betauungsphase vergrößern. Gleichzeitig bilden sich aber auch schwerlösliche basische Zinkchloride, die festhaftend sind und deshalb eine

Korrosionsschutzwirkung aufweisen. Wichtig in diesem Zusammenhang ist der Effekt, dass Magnesiumsalze in maritimer Umgebung als Inhibitor wirken und die Korrosionsgeschwindigkeit von Zink vermindern [60]. Aus diesem Grund ist Zink in Meeres- und Küstenregionen als relativ beständig einzustufen, sofern eine zusätzliche SO₂-Belastung ausgeschlossen werden kann [50].

3.2 Korrosion von Zn-Al-Systemen

3.2.1 Galvalume

Zoccola et al. [61] untersuchten die atmosphärische Korrosion von Galvalume. Dabei kommt es zunächst zum Angriff der Zn-reichen interdendritischen Bereiche. Die Beschichtung bietet so einen galvanischen Schutz. Schreitet die Korrosion weiter fort, werden Teile der gebildeten Zinkkorrosionsprodukte in den interdendritischen Bereichen eingeschlossen und wirken so zusätzlich als Korrosionsschutzbarriere. Nach elfjähriger Auslagerung zeigte die Galvalume-Beschichtung in allen untersuchten Umgebungen (industriell, ländlich, maritim) eine um den Faktor zwei bis vier verbesserte Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zum klassischen Schmelztauchüberzug. Abbildung 22 zeigt die von Zoccola et al. [61] gefundenen Korrosionsraten für Galvalume und die Referenzmaterialien. Generell zeigt sich für Galvalume ein parabolischer Verlauf der Korrosionsrate [61,62].

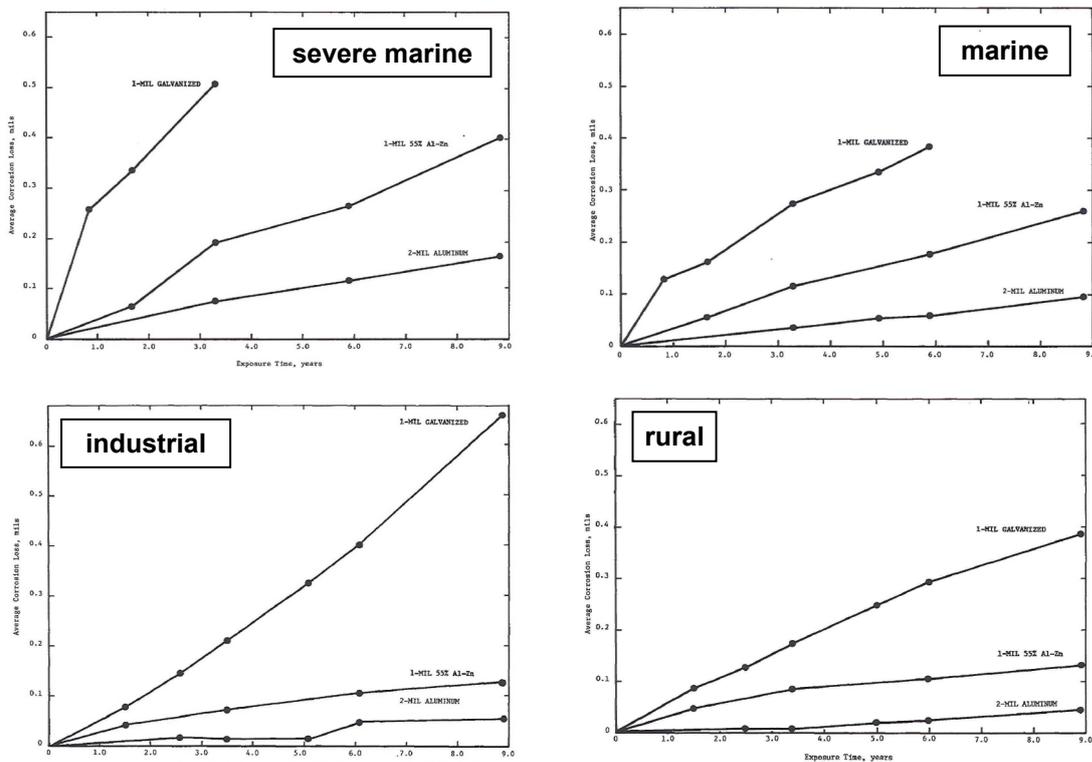


Abbildung 22: Korrosionsraten bei atmosphärischer Korrosion (1 mil = 25.4 µm) [61].

Palma et al. [63] untersuchten ebenfalls das Verhalten von Galvalume bei atmosphärischer Korrosion. Auch sie konnten zeigen, dass der korrosive Angriff in den Zn-reichen interdendritischen Bereichen beginnt. Dabei wird selektiv Zink angegriffen. Anschließend greift die Korrosion auf die angrenzenden Aluminiumdendriten über. Bestimmte korrosive Spezies können trotz des Vorhandenseins von restlichen Aluminiumdendriten durch die interdendritischen Regionen zum Stahlsubstrat vordringen und einen Grundmaterialangriff verursachen. Die Aluminiumdendriten bleiben dabei in Form von Inseln auf dem Stahlsubstrat erhalten. Generell bieten die Aluminiumdendriten wie auch die Grenzschicht am Substrat jedoch einen wirksamen Barrierschutz. Nach fünfjähriger Freibewitterung konnte eine Steigerung der Korrosionsbeständigkeit von Galvalume um den Faktor 1.7 (maritim-industrielle Umgebung) bis 4.5 (ländliche Umgebung) im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem Stahl festgestellt werden [63].

Townsend et al. [13] untersuchten das Langzeitverhalten von Galvalume bei atmosphärischer Korrosion in lackiertem Zustand. Nach 30-jähriger Freibewitterung in maritimen, industriellen und ländlichen Regionen zeigte Galvalume eine um den Faktor zwei gesteigerte Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu klassischen Zinküberzügen [13].

3.2.2 *Galfan*

Goodwin [64] untersuchte die atmosphärische Korrosion der Galfan-Beschichtung in industriellen, ländlichen und maritimen Regionen. Die Korrosion von Galfan läuft in zwei Schritten ab: Zunächst kommt es zum korrosiven Angriff der β -Aluminium-Lamellen im Eutektikum, und eine Aluminiumoxid-Passivschicht kann sich an der Oberfläche ausbilden. Im zweiten Schritt kommt es zum Angriff von Zink. Dabei wird vermutet, dass Zink durch die Aluminiumoxidschicht an die Oberfläche diffundiert und sich dort in Form von Zinkkorrosionsprodukten niederschlägt. Der zweite Schritt läuft wesentlich langsamer ab als der erste, da die Reaktionsgeschwindigkeit von der Zinkdiffusion durch die Aluminiumoxidschicht kontrolliert ist. Goodwin dient dies auch als Erklärung der geringeren Korrosionsrate der Galfan-Beschichtung im Vergleich zur klassischen Schmelztauchverzinkungsschicht. Erstere kann durch die Bildung einer Aluminiumoxid-Passivschicht den korrosiven Angriff von Zink verzögern, während dieser bei zweiterer sofort eintritt. In allen untersuchten Umgebungen korrodiert klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband zwei- bis dreimal schneller als Galfan-beschichteter Stahl [64].

Weiterführende Untersuchungen zeigten, dass der korrosive Angriff von Zink in der Zn-reichen η -Phase in den proeutektischen Bereichen und in den eutektischen Lamellen gleichzeitig erfolgt [65].

Aoki et al. [66] untersuchten ebenfalls die atmosphärische Korrosion von Galfan. Dazu wurden Proben zehn Jahre in ländlichen, industriellen und maritimen Regionen ausgelagert. Untersuchungen der Proben im Querschliff zeigten, dass bei klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband nach zehnjähriger Freibewitterung keine metallische Rest-Zinkschicht mehr vorhanden ist. Bei Galfan können nach dieser Auslagerungsdauer noch metallische Komponenten der Beschichtung nachgewiesen werden (s. Abbildung 23).

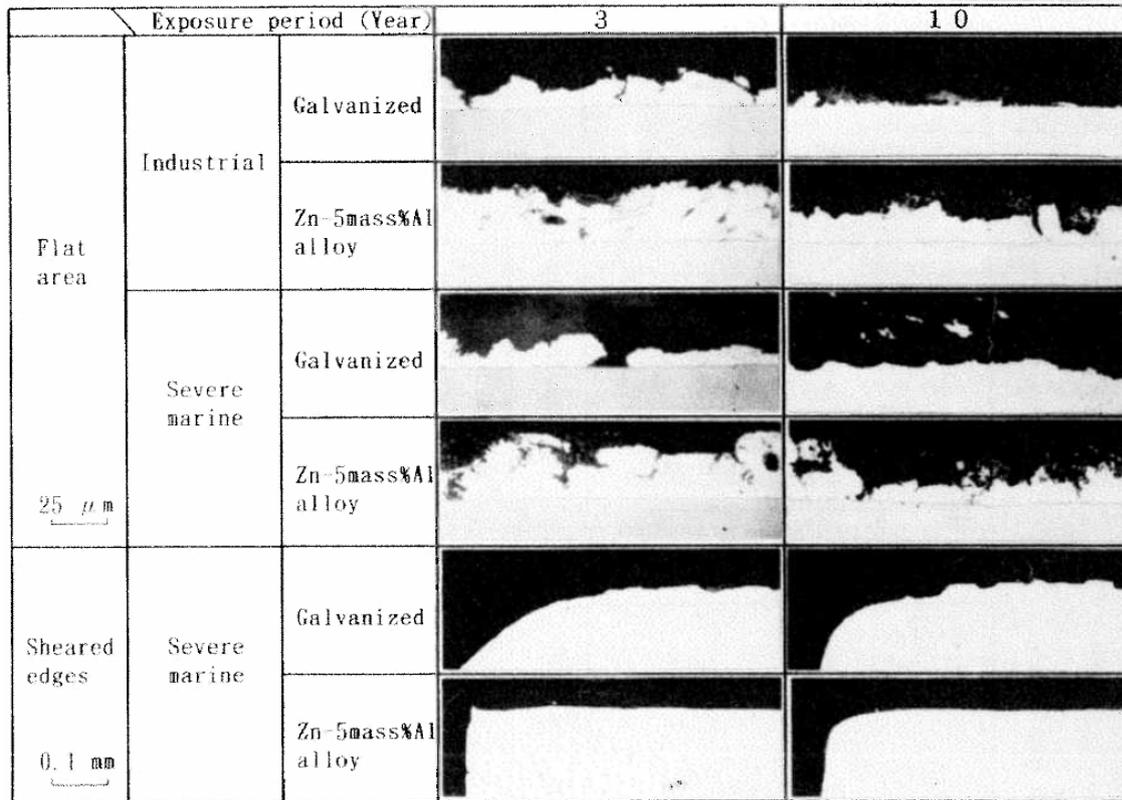


Abbildung 23: Galfan- bzw. klassisch schmelztauchverzinktem Stahl nach 3 bzw. 10 Jahren Freibewitterung [66].

Bei Galfan konnte dabei eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit um den Faktor zwei im Vergleich zu klassischen Zinküberzügen festgestellt werden. Die Korrosionsrate für Galfan zeigt einen parabolischen Verlauf, während der Korrosionsfortschritt bei klassischen Zinkbeschichtungen linear verläuft (s. Abbildung 24) [66].

Pelerin et al. [9] untersuchten die Beständigkeit von Galfan im Salzprühtest nach ASTM-Norm. Auch in diesem Test konnte für Galfan eine Steigerung der Korrosionsbeständigkeit um den Faktor 2 im Vergleich zum klassischen Schmelztauchüberzug gezeigt werden. Abbildung 25 zeigt dazu die erzielten Rotrostzeiten für den klassischen Schmelztauchüberzug und die Galfan-Beschichtung bei Auslagerung im Salzprühtest in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

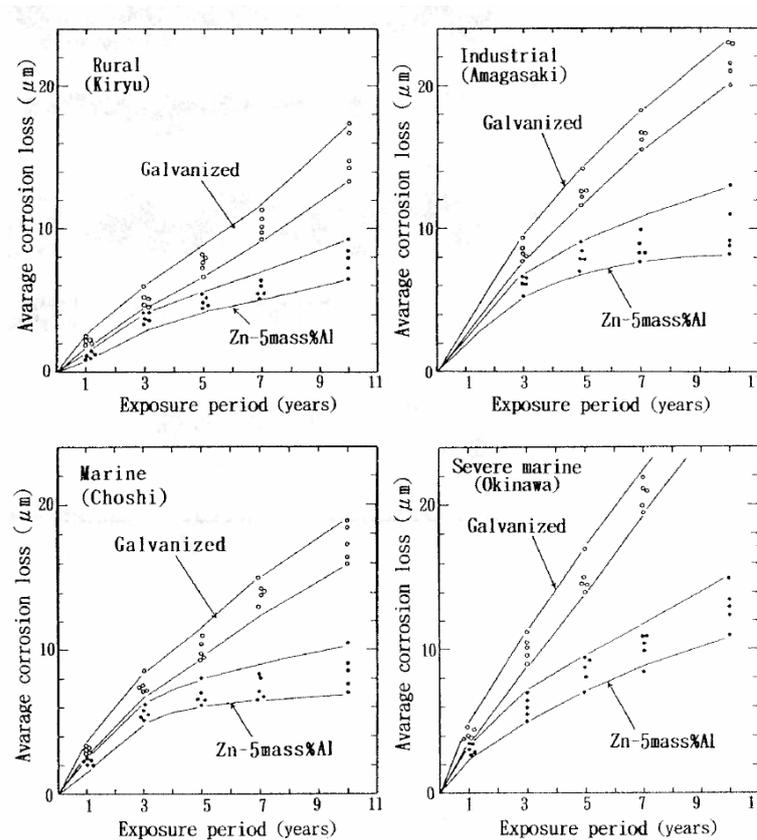


Abbildung 24: Korrosionsraten bei atmosphärischer Korrosion [66].

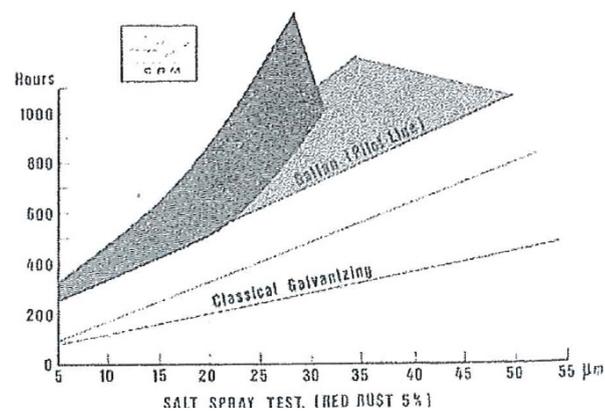


Abbildung 25: Rotrostzeiten im Salzsprühtest in Abhängigkeit von der Schichtdicke [9].

3.3 Korrosion von Zn-Al-Mg-Systemen

3.3.1 Grundlegende Korrosionsuntersuchungen

Bevor auf den Korrosionsmechanismus der einzelnen kommerziell erhältlichen Zn-Al-Mg-Legierungssysteme ausführlich eingegangen wird, sind noch einige grundlegende Untersuchungen an Systemen bestehend aus Zink, Aluminium und Magnesium beschrieben.

Hausbrand et al. [67] beschäftigten sich eingehend mit dem Einfluss von Magnesium auf die Korrosionsbeständigkeit von Zn-Al-Beschichtungen. Dazu verwendeten sie Zink und die intermetallische Phase $MgZn_2$, die in vielen Zn-Al-Mg-Systemen zu finden ist und lagerten beides in chloridhaltigen Lösungen bei unterschiedlichen pH-Werten aus. Sie konnten zeigen, dass sich $MgZn_2$ in alkalischem Milieu ähnlich verhält wie Zink und passiviert. Das Korrosionspotential von $MgZn_2$ liegt auch sehr nahe bei jenem von Zink. Lediglich die Wasserstoffentwicklung und die Passivstromdichte sind für $MgZn_2$ etwas geringer. Es kann dennoch davon ausgegangen werden, dass dies keinen wesentlichen Einfluss auf die Korrosionsrate hat. Bei einem pH-Wert von 7.7 fanden Hausbrand et al. [67], dass weder Zink noch $MgZn_2$ eine Passivschicht ausbilden können. Sowohl Korrosionsstromdichte als auch Korrosionspotential von Zink und $MgZn_2$ liegen im selben Bereich. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten im elektrochemischen Verhalten von Zink und $MgZn_2$ kann geschlossen werden, dass es beim korrosiven Angriff von $MgZn_2$ zu einer Freisetzung von Mg^{2+} kommt. Zusätzlich untersuchte Hausbrand [68] das Verhalten von Eisen und Zink in Mg^{2+} -haltigen Lösungen. Er konnte zeigen, dass sich auf einer Zinkoberfläche nach 30-minütiger Auslagerung in einer Mg^{2+} -haltigen Lösung eine dünne Oxid-Hydroxid-Schicht ausbilden kann, die in etwa aus gleichen Anteilen Zink und Magnesium besteht. Eine anschließend durchgeführte anodische Polarisation führte zu Lochfraßkorrosion. Jedoch konnte an den Stellen, an denen es zum lokalen Angriff kam, kein Magnesium nachgewiesen werden, was zum Schluss führte, dass Magnesium ausschließlich in den kathodischen Bereichen der Schicht gebunden ist. Angenommen wird, dass Magnesium mit den Hydroxid-Ionen aus der Sauerstoffreduktion reagiert und Magnesiumhydroxid, $Mg(OH)_2$, ausfällt. Bei viertägiger Auslagerung der Zinkoberfläche in der Mg^{2+} -haltigen Lösung konnte die Bildung einer dicken, magnesiumhaltigen Schicht beobachtet werden, welche die Korrosion um etwa 40 % verminderte. Durch Eintauchen von Zink in eine Mg^{2+} -haltige Lösung kann demnach eine magnesiumhaltige Schicht, die vor weiterer Korrosion schützt, gebildet werden. Es wurde zudem gezeigt, dass dieser Effekt bei industriell hergestellten Zinküberzügen stärker ausgeprägt ist als bei reinem Zink. Taucht man Eisen in eine Mg^{2+} -haltige Lösung, so bildet sich nach Hausbrand [68] ebenso eine magnesiumhaltige Schicht in den kathodischen Bereichen, während in den Bereichen der aktiven Metallauflösung kein Magnesium nachgewiesen werden kann. Durch die Auslagerung der Eisenoberfläche in die Mg^{2+} -haltige Lösung kommt es zu einer Verschiebung des Korrosionspotentials von Eisen in kathodische Richtung, was für eine Inhibition der Sauerstoffreduktion spricht. Polarisiert man die Eisenprobe auf -0.8 V, was bei einer galvanischen Kopplung von Eisen und Zink der Fall ist,

so bildet sich eine voluminöse Schicht aus Magnesiumhydroxid, die die Sauerstoffreduktion unterdrücken kann. Diese Studien [67,68] zeigten, dass MgZn_2 bei korrosivem Angriff Mg^{2+} -Ionen freisetzt, die schützende Deckschichten auf Zink und Eisen bilden können, was zu einer Verminderung der Korrosionserscheinungen führt.

Prosek et al. [69] untersuchten den Einfluss von NaCl , CaCl_2 und MgCl_2 auf die atmosphärische Korrosion von Zink. Die Korrosivität der Kationen steigt dabei in der Reihenfolge $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$ an. Die höhere Korrosionsbeständigkeit von Zink in Anwesenheit von Ca^{2+} und Mg^{2+} verbinden Prosek et al. [69] damit, dass dies die Bildung von nicht vor Korrosion schützendem Zinkhydroxycarbonat unterdrückt.

In einer weiteren Untersuchung beschäftigten sich Prosek et al. [70] mit dem Korrosionsverhalten von Zn-Mg-Legierungen mit einem Magnesiumanteil von 1-32 Gew.-%. Als Referenzmaterialien kamen reines Zink und reines Magnesium zum Einsatz. Sie kontaminierten die Probenoberfläche gezielt mit Natriumchlorid und lagerten die Proben anschließend 28 Tage bei 80 % relativer Feuchte aus. Nach der Auslagerung wurden zunächst alle löslichen Korrosionsprodukte mit Wasser abgespült und die so erhaltene Lösung mittels Ionenchromatographie auf ihren Gehalt an Zn^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ und Cl^- hin untersucht (s. Abbildung 26).

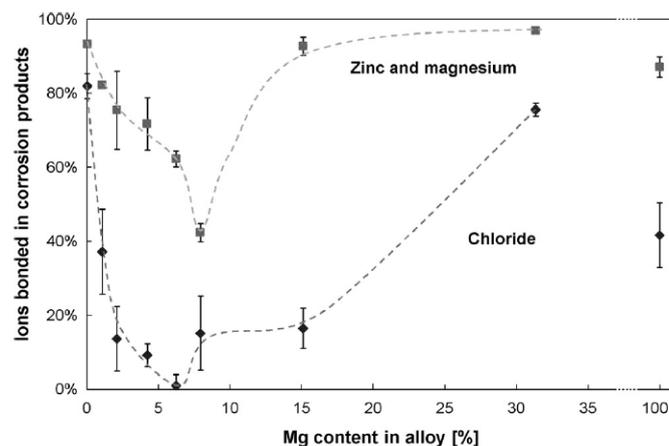


Abbildung 26: Relative Menge an in unlöslichen Korrosionsprodukten gebundenen Chlorid- und Metallionen ($\text{Zn}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) [70].

Auf Zink sind demnach mehr als 80 % des aufgebracht Chlorids in unlöslichen Korrosionsprodukten gebunden. Mit zunehmendem Magnesiumgehalt in der Legierung steigt der Anteil an löslichen Korrosionsprodukten, wobei ein Maximum bei 6 und 8 Gew.-% Mg erreicht wird. Weiters stellten Prosek et al. [70] fest, dass 2.5-5.6-mal mehr Mg^{2+} -Spezies in Form von löslichen Korrosionsprodukten gebunden sind verglichen mit dem Magnesiumgehalt in der Legierung. Dies kann zum einen bedeuten, dass Magnesium

bevorzugt korrodiert, oder zum anderen, dass Zink tendenziell unlösliche Korrosionsprodukte bildet [70].

Prosek et al. [70] untersuchten in weiterer Folge die unlöslichen Korrosionsprodukte mittels IR-Spektroskopie, wobei besonderes Augenmerk auf Zinkhydroxychlorid, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, und Zinkhydroxycarbonat, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, gelegt wurde. Mit zunehmendem Magnesiumgehalt in der Legierung nimmt die Menge an Zinkhydroxychlorid auf der Probe ab, und das Zinkhydroxychlorid/Zinkhydroxycarbonat-Verhältnis sinkt. Bei den Legierungen mit 2-8 Gew.-% Mg kann Zinkhydroxychlorid nur mehr in Spuren nachgewiesen werden. Magnesium fördert demnach die Bildung von Zinkhydroxycarbonat, während das Auftreten von Zinkhydroxychlorid weitestgehend unterbunden wird.

Zusätzlich bestimmten Prosek et al. [70] den durch die Korrosion verursachten Masseverlust nach Abbeizen der Korrosionsprodukte mit Glycin (s. Abbildung 27). Bereits die Zugabe von 1 Gew.-% Mg führte zu einer Verringerung des Masseverlustes um 50 %. Mit steigendem Magnesiumgehalt sinkt der Masseverlust weiter und erreicht sein Minimum bei 8 Gew.-% Mg. Bei dieser Zusammensetzung kann der Masseverlust um 90 % im Vergleich zu Zink verringert werden. Erhöht man den Magnesiumanteil im Legierungssystem weiter, so steigt der Masseverlust wieder an und erreicht sein Maximum bei ZnMg32.

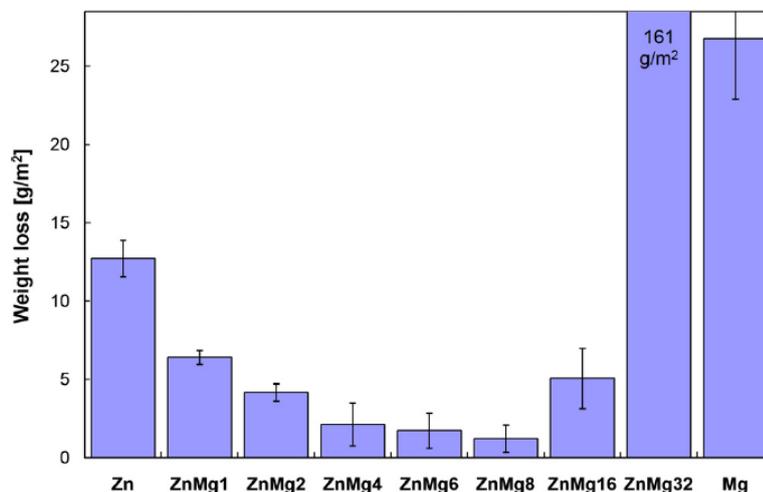


Abbildung 27: Masseverlust der NaCl-kontaminierten Proben nach Auslagerung in feuchter Atmosphäre [70].

Da Zinkhydroxycarbonat generell eine geringere Schutzwirkung vor einem korrosiven Angriff zugeschrieben wird als Zinkhydroxychlorid, nehmen Prosek et al. [70] an, dass es auf den Zn-Mg-Legierungsproben zusätzlich zur Bildung eines Mg-hältigen Schutzfilms kommt. Genaue Angaben über die chemische Zusammensetzung dieser Schutzschicht können sie

nicht machen, vermuten aber, dass es sich um ein gemischtes Oxid/Hydroxid oder eine Magnesiumcarbonat-Spezies handeln könnte.

Ishikawa et al. [71,72,73,74] beschäftigten sich mit „künstlichem Rost“, den sie aus diversen Metallsalzen synthetisierten. Dabei gingen sie von wässrigen Metallchloridlösungen aus, deren pH-Wert mit Ammoniumchlorid auf 9 gestellt wurde. Nach 24 h bei 50 °C wurden die festen Bestandteile aus der so entstandenen Suspension filtriert und bei 70 °C im Ofen getrocknet. Bei dem getrockneten Rückstand handelt es sich um den künstlichen Rost. Zunächst wurde der Einfluss diverser Metallionen (Al(III), Fe(III), Fe(II), Ni(II), Mg(II), Co(II)) auf die Bildung des künstlichen Zinkrostes getestet [71]. Durch die Zugabe der Metallionen verändert sich dieser ausgehend von Zinkoxid, ZnO, über eine Mischung aus Zinkoxid und Zinkhydroxychlorid, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, hin zu reinem Zinkhydroxychlorid. Zinkhydroxychlorid liegt in Form von flachen Partikeln vor, die eine kompakte Schichtstruktur ausbilden können. Dadurch versprechen sich die Autoren bessere Korrosionsergebnisse für Korrosionsproduktschichten aus Zinkhydroxychlorid. Durch die Zugabe von Al(III) kommt es verstärkt zur Ausbildung von Zinkhydroxychlorid-Partikeln. Ein Einbau von Al(III) zwischen die Zinkhydroxychlorid-Schichten durch Wasserstoffbrückenbindung und eine damit verbundene Stabilisierung des Produktes wird von Ishikawa et al. [71] als möglicher Grund angegeben. Durch die Zugabe von Mg(II) und Fe(III) zum System kann die Bildung von Zinkhydroxychlorid hingegen überhaupt nicht beobachtet werden. Nach weiteren Studien hinsichtlich der Synthese derartiger Rostschichten [72,73] beschäftigten sich Ishikawa et al. [74] schließlich mit aus $ZnCl_2$, $AlCl_3$ und $MgCl_2$ künstlich gebildeten Rostschichten. Es konnte gezeigt werden, dass sich ein gemischtes Metallhydroxychlorid, $[Zn(II)_wAl(III)_xMg(II)_y]^{(2w+3x+2y)+} (OH)_{2w+3x+2y-z} Cl_z \cdot n H_2O$, aus Zn(II), Al(III) und Mg(II) ausbildet. Um die Kompaktheit der gebildeten Schichten zu überprüfen, wurde eine Messung der Luftdurchlässigkeit vorgenommen. Alle gebildeten Partikelschichten zeigten eine geringere Luftdurchlässigkeit und damit verbunden eine höhere Kompaktheit als die Referenz Zinkoxid. Die höchste Kompaktheit erreichte jene Schicht, die aus einer Mischung der Metallchloride im Verhältnis Zn:Al:Mg = 1:1:1 synthetisiert wurde. Die Zugabe von Mg(II) macht die flachen Partikel generell kleiner und ermöglicht so eine kompaktere Schichtbildung. Die Autoren vermuten, dass der verbesserte Korrosionsschutz von Zn-Al-Mg-Legierungssystemen mit der Bildung derartiger gemischter Metallhydroxychlorid-Schichten erklärt werden kann [74].

Thierry et al. [75] und Persson et al. [76] untersuchten die atmosphärische Korrosion des klassischen Schmelztauchüberzuges, von Galfan, Galvalume und einer Zn-11 Gew.-% Al-

3 Gew.-% Mg-Legierung, deren Zusammensetzung damit ähnlich jener von Super Dyma ist. Ob es sich bei dem untersuchten Zn-Al-Mg-System tatsächlich um Super Dyma handelt, geht aus der Literatur nicht hervor, scheint aber durchaus möglich zu sein. Sie konnten mittels XPS zeigen, dass im Falle der Zn-Al-Mg-Legierung ein schichtartiger Aufbau der Korrosionsprodukte entsteht. Die äußere Schicht der Korrosionsprodukte ist dabei reich an Zink und besteht laut IR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie (XRD) hauptsächlich aus Zinkhydroxycarbonat mit geringen Mengen an Zinkhydroxychlorid und Zink-Aluminiumhydroxycarbonat. Die letztgenannte Verbindung konnte allerdings nur mittels IR-Spektroskopie, nicht aber mit XRD nachgewiesen werden. Die Korrosionsprodukte in der inneren Schicht sind an Magnesium und Aluminium angereichert und werden von Thierry et al. [75] und Persson et al. [76] für die verbesserte Korrosionsbeständigkeit verantwortlich gemacht. Sie vermuten, dass es sich bei dem schützenden Korrosionsprodukt um Magnesium-Aluminiumhydroxycarbonat, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$, handelt, dessen Struktur sehr ähnlich jener von Zink-Aluminiumhydroxycarbonat ist. Sie nehmen an, dass die schützende Magnesium-Variante durch den Austausch von Zink aus Zink-Aluminiumhydroxycarbonat entsteht. [75,76]. Der experimentelle Beweis dieser Theorie steht allerdings noch aus.

Tanaka et al. [77] untersuchten den Einfluss von Magnesium und Silizium auf die Mikrostruktur und den Korrosionsmechanismus von Zn-Al-Schmelztauchüberzügen. Dabei verglichen sie eine Zn-Al-Beschichtung aus Zn + 6 Gew.-% Al mit einem System bestehend aus Zn + 6 Gew.-% Al + 0.5 Gew.-% Mg + 0.1 Gew.-% Si, also einem System mit ähnlicher Zusammensetzung wie Super Dyma. Bei der Erstarrung der Zn-Al-Beschichtung kommt es zunächst zur Bildung von groben Al-Dendriten. Die Erstarrung der Schmelze in den interdendritischen Bereichen führt zur Entstehung von Lunkern. Bei der Zn-Al-Mg-Si-Variante verbleiben feine Magnesiumoxid-Partikel in der Schmelze, die als Kristallisationskeime für die Al-Dendriten wirken. Es kommt daher zur Ausbildung von mehr und feineren Al-Dendriten. Auch die Lunkerbildung ist damit weitestgehend unterdrückt. Der korrosive Angriff bei der Zn-Al-Beschichtung erfolgt lokal in den Lunkerbereichen, während beim Zn-Al-Mg-Si-Überzug ein gleichmäßiger Angriff zu beobachten ist. Weiters kann eine erhöhte Menge Magnesium in der äußersten Schicht des Überzuges nachgewiesen werden, während Silizium in den inneren Schichten angereichert ist. Diese Verteilung führt laut Tanaka et al. [77] zu einer Verlangsamung des Korrosionsfortschrittes bei der Zn-Al-Mg-Si-Beschichtung im Vergleich zur Zn-Al-Variante.

3.3.2 Spezielle Schichtsysteme

3.3.2.1 Super Zinc

Tano und Higuchi [17] setzten sich eingehend mit dem Korrosionsverhalten von Super Zinc auseinander. Im Rahmen eines Screeningversuches, bei dem der Magnesiumgehalt zwischen 0 und 0.3 Gew.-% variiert wurde (Aluminium konstant bei 4.5 Gew.-%), konnte bereits festgestellt werden, dass bei lackiertem Material die Unterwanderung am Ritz bei einem Magnesiumanteil von 0.1 Gew.-% ein Minimum annimmt (s. Abbildung 28).

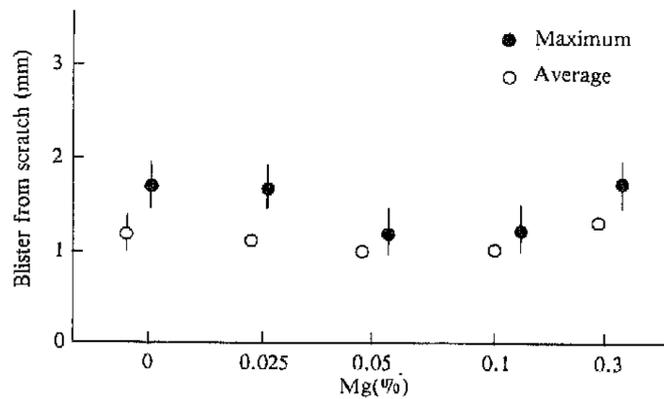


Abbildung 28: Einfluss von Magnesium auf die Ritzunterwanderung bei lackiertem Material [17].

Auch im Salzsprühtest werden die Vorteile durch die Zugabe von Magnesium zum System Zn + 4.5 Gew.-% Al deutlich. Abbildung 29 zeigt den Masseverlust im Salzsprühtest nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest in Abhängigkeit vom Magnesiumgehalt.

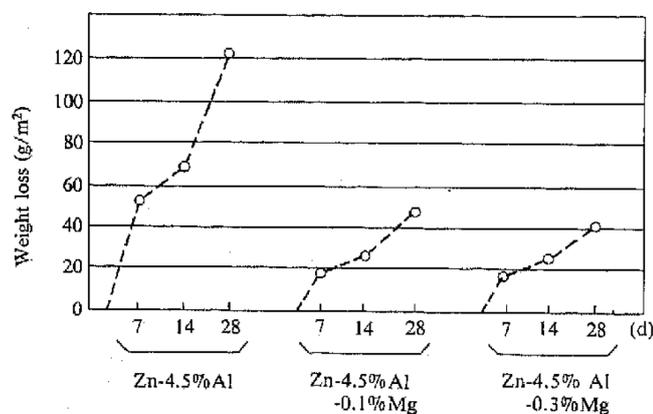


Abbildung 29: Masseverlust bei unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest in Abhängigkeit vom Magnesiumgehalt [17].

Bereits bei einem Magnesiumanteil von 0.1 Gew.-% kann eine deutliche Verbesserung im Vergleich zur magnesiumfreien Variante erzielt werden. Erhöht man die Magnesiumkonzentration auf 0.3 Gew.-%, so kann nur mehr eine marginale Verbesserung erzielt werden [17].

Abbildung 30 zeigt die Korrosionsraten von Super Zinc im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband bei Auslagerung in maritimen, ländlichen und industriellen Regionen. Man kann erkennen, dass der Masseverlust von Super Zinc um 40 bis 66 % gegenüber dem Vergleichsmaterial verringert ist [17].

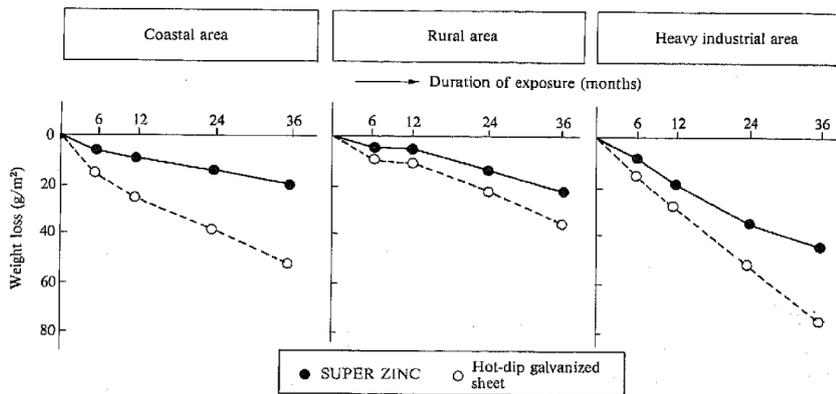


Abbildung 30: Korrosionsraten für Super Zinc im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband in der Freibewitterung [17].

In Abbildung 31 ist die Korrosionsbeständigkeit von Super Zinc in einem zyklischen Korrosionstest (mit Salzsprühphasen und Kühl-/Heizphasen) gezeigt. Super Zinc zeigt deutlich verbesserte Korrosionseigenschaften als klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband [17].

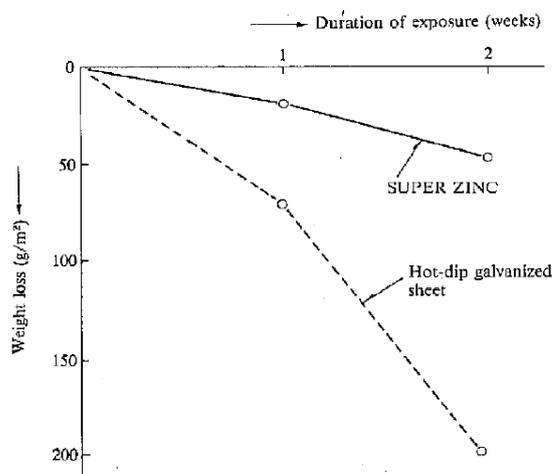


Abbildung 31: Korrosionsbeständigkeit von Super Zinc im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband in einem zyklischen Korrosionstest [17].

Das Korrosionsverhalten von Super Zinc in einem beschleunigten Korrosionstest mit Schwefeldioxid ist in Abbildung 49 gezeigt. Auch hier kann noch eine deutliche Steigerung der Korrosionsbeständigkeit von Super Zinc im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem Stahl erzielt werden [17].

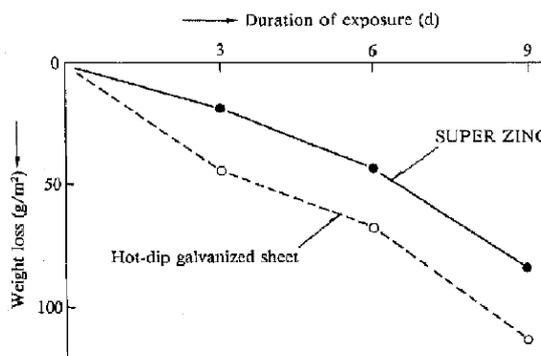


Abbildung 32: Korrosionsbeständigkeit von Super Zinc im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband in SO_2 -hältiger Atmosphäre nach DIN 50018 (40 °C, 95 % R.H., 0.7 % SO_2 , 7h/d) [17].

Tano und Higuchi [17] beschreiben, dass Super Zinc bei korrosiver Belastung sofort von einer Korrosionsproduktschicht bedeckt wird, die unter anderem aus schützendem Zinkhydroxid, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, besteht, das aufgrund seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit die Sauerstoffreduktion und damit den weiteren Korrosionsfortschritt hemmt.

3.3.2.2 Dymazinc

Shindo et al. [20] untersuchten die Beständigkeit von Dymazinc in beschleunigten Laborkorrosionsprüfungen. Abbildung 33 zeigt die für Dymazinc und klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband im Salzsprühstest erzielten Rotrostzeiten in Abhängigkeit von der Überzugsdicke. Man kann sehr deutlich erkennen, dass Dymazinc bereits bei geringen Schichtdicken eine deutliche Steigerung der Korrosionsbeständigkeit bietet.

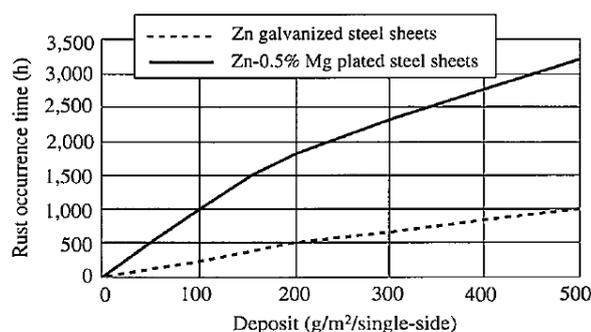


Abbildung 33: Korrosionsbeständigkeit von Dymazinc im Salzsprühstest [20].

In einem zyklischen Korrosionstest, der neben Salzsprühphasen auch Trockenphasen und Feuchte-Trocken-Wechselklimatas beinhaltet, schneidet Dymazinc ebenfalls deutlich besser ab als das Referenzmaterial (s. Abbildung 34) [20,21].

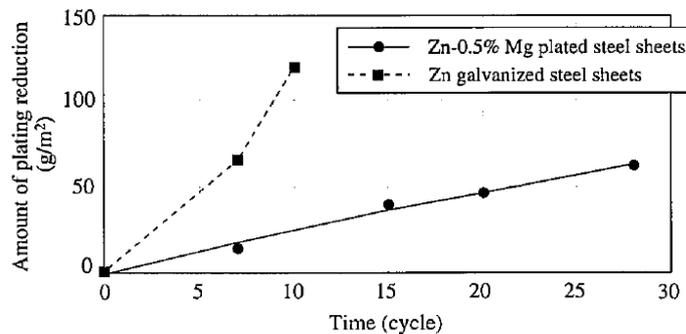


Abbildung 34: Korrosionsbeständigkeit von Dymazinc in einem zyklischen Korrosionstest [20,21].

Shindo et al. [20] untersuchten zusätzlich noch die atmosphärische Korrosion von Dymazinc. Dabei zeigt Dymazinc sowohl in industrieller als auch in industriell-maritimer Umgebung eine eindeutig bessere Korrosionsbeständigkeit als klassisch schmelztauchverzinkter Stahl. Die Schichtabtragsraten sind für Dymazinc deutlich geringer (s. Abbildung 35).

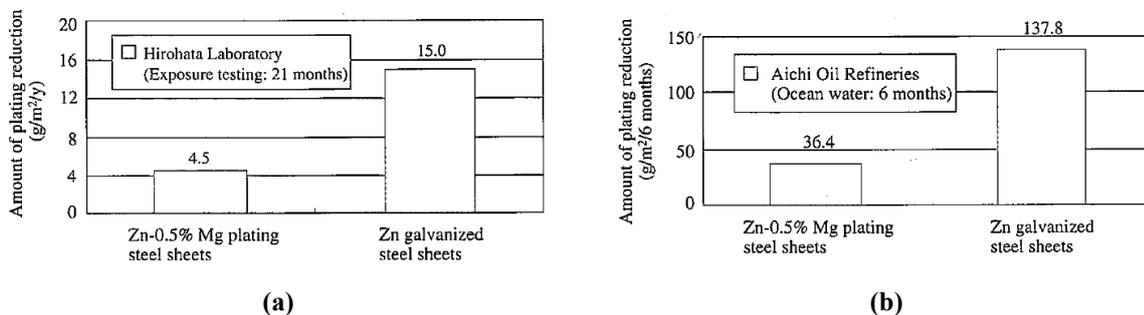
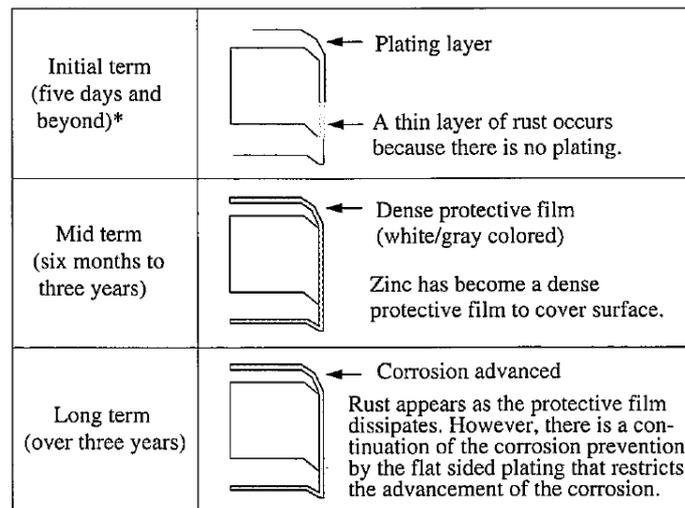


Abbildung 35: Atmosphärische Korrosion von Dymazinc; (a) industriell, (b) industriell-maritim [20].

Laut Shindo et al. [20] zeigt Dymazinc auch hinsichtlich der Korrosion an der Schnittkante einen erhöhten Schutz. Das von ihnen aufgestellte Modell der Schnittkantenkorrosion bei Dymazinc-beschichtetem Stahl bei atmosphärischer Korrosion ist in Abbildung 36 dargestellt. Demnach kommt es in Bereichen auf der Schnittkante, die nicht von der metallischen Beschichtung bedeckt sind, zunächst zu einem leichten korrosiven Angriff des Stahles. Bei zunehmender Auslagerungsdauer bildet Dymazinc eine dichte, kompakte Schutzschicht auf der gesamten Schnittkante aus, die vor einem weiteren korrosiven Angriff des darunterliegenden Stahles schützt. Erst wenn die Schutzschicht nach langen Auslagerungszeiten abgetragen wird, kommt es zu einem starken korrosiven Angriff des Stahlsubstrates an der Schnittkante.



* Years in the parentheses are assumed in atmosphere exposure.

Abbildung 36: Korrosion an der Schnittkante [20].

Shindo et al. [20] und Nishimura et al. [18,19] gehen in ihren Untersuchungen auch näher auf die auf Dymazinc gebildeten Korrosionsprodukte ein. Shindo et al. [20] charakterisierte und quantifizierte die Korrosionsprodukte auf Dymazinc und klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband mit Röntgendiffraktometrie. Das Ergebnis der Quantifizierung ist in Abbildung 37 (a) graphisch dargestellt. Auf klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband kann verhältnismäßig viel Zinkoxid, ZnO , nachgewiesen werden. Dagegen findet man auf Dymazinc eine verhältnismäßig große Menge an Zinkhydroxychlorid, $ZnCl_2 \cdot 4 Zn(OH)_2$, wobei der Großteil des Zinks noch in metallischer Form vorliegt. Aufgrund dessen führen Shindo et al. [20] die verbesserte Korrosionsbeständigkeit von Dymazinc im zyklischen Korrosionstest auf die Bildung einer dichten, kompakten Zinkhydroxychlorid-Schicht zurück. Nishimura et al. [18,19] machten eine vergleichbare Untersuchung an Proben, die zehn Monate in der beschleunigten Freibewitterung (einmal täglich Salzsprühphase) ausgelagert waren. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 37 (b) dargestellt. Der größte Teil von Dymazinc liegt noch in seiner ursprünglichen metallischen Form vor. Es lässt sich deutlich mehr $ZnCl_2 \cdot 4 Zn(OH)_2$ als ZnO nachweisen. Beim klassischen Zinküberzug überwiegt ZnO und nur mehr wenig metallische Restschicht kann nachgewiesen werden. Laut Nishimura et al. [18,19] soll die Kompaktheit der Korrosionsproduktschicht auf Dymazinc die Diffusion von Sauerstoff hindern und so die Korrosionsbeständigkeit erhöhen. Die Zugabe von Magnesium zum Beschichtungssystem steigere vermutlich die Stabilität der Zinkhydroxychlorid-Schicht [18,19].

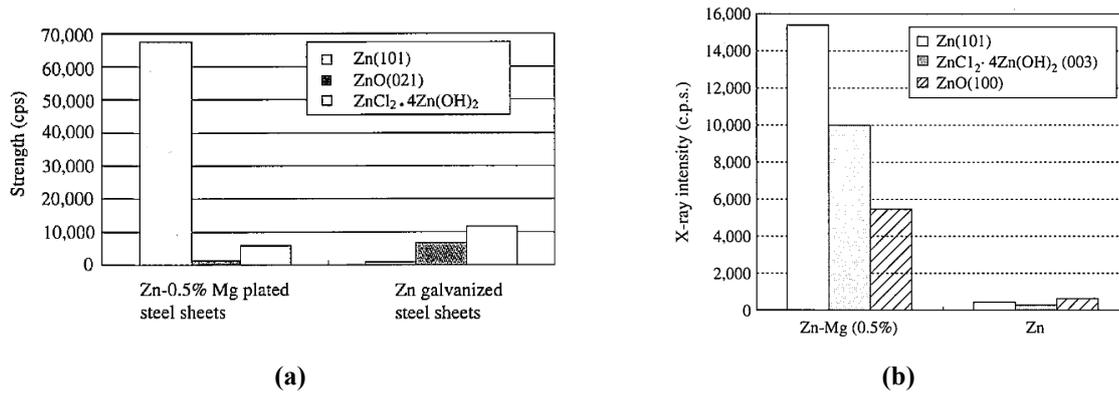


Abbildung 37: Korrosionsprodukte von Dymazinc im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem Stahl nach (a) 5 Zyklen im zyklischen Korrosionstest [20], (b) 10-monatiger Freibewitterung [18,19].

3.3.2.3 ZAM

Tsujimura et al. [22] beschäftigten sich eingehend mit den Korrosionseigenschaften von ZAM. Bei Auslagerung in einem zyklischen Korrosionstest mit Salzsprüh-, Trocken- und Feuchtphasen (nach JASO M609-91) konnten sie zeigen, dass ZAM mit einer Zusammensetzung von Zn + 6 Gew.-% Al + 3 Gew.-% Mg deutlich bessere Ergebnisse hinsichtlich des Masseverlustes und damit verbunden der Korrosionsbeständigkeit liefert. Dieser Sachverhalt ist graphisch in Abbildung 40 dargestellt.

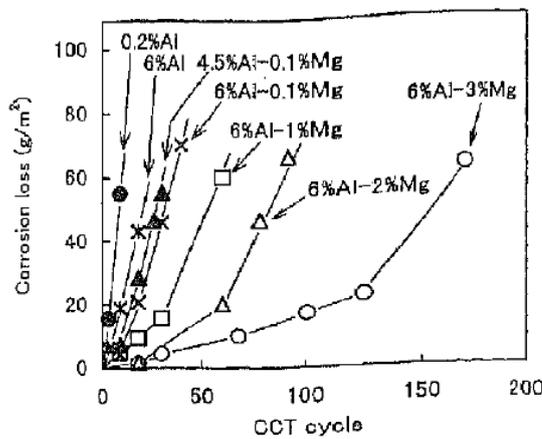


Abbildung 38: Masseverlust von ZAM und ausgewählten Referenzmaterialien bei Auslagerung in einem zyklischen Korrosionstest [22].

Im Anfangsstadium der Korrosion kommt es laut Tsujimura et al. [22] zum korrosiven Angriff der MgZn₂-Phase, und es bildet sich eine dünne Schicht aus Mg-hältigem Zinkkorrosionsprodukten auf der Beschichtung. Zink und Magnesium reichern sich dementsprechend in den oberflächennahen Schichten der ZAM-Beschichtung ab, wodurch es an diesen Stellen zu einer relativen Zunahme der Aluminiumkonzentration kommt. Diese

Mg-hältige Zinkkorrosionsproduktschicht schützt die verbliebene ZAM-Schicht und verlangsamt den Korrosionsfortschritt. Tsujimura et al. [22] führten in weiterer Folge eine Charakterisierung und Quantifizierung der Korrosionsprodukte auf ZAM sowie auf zwei Referenzmaterialien durch (s. Abbildung 39). Auf klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband (Zn + 0.2 Gew.-% Al) können Zinkoxid, ZnO, Zinkhydroxycarbonat, $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und Zinkhydroxychlorid, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nachgewiesen werden. Auf Super Zinc (Zn + 4.5 Gew.-% Al + 0.1 Gew.-% Mg) ist die Bildung von Zinkoxid und Zinkhydroxycarbonat bis zum zehnten Zyklus unterdrückt, steigt dann allerdings abrupt an. Auf ZAM kann nach 20 Zyklen Zinkhydroxychlorid als einziges Korrosionsprodukt nachgewiesen werden, wobei die Intensität geringer ist als auf den Referenzmaterialien. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Mg-hältigen Zinkkorrosionsproduktschicht um Mg-hältiges Zinkhydroxychlorid handelt.

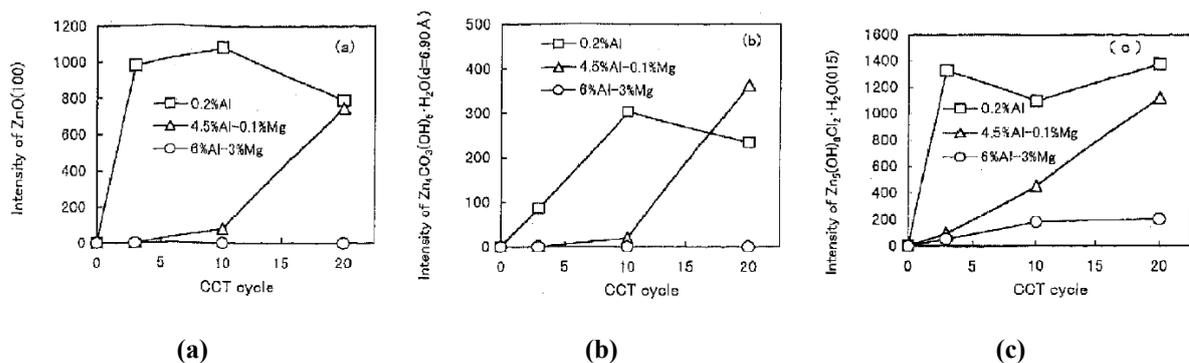


Abbildung 39: Zeitliche Veränderung der Korrosionsprodukte (Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie) auf ZAM und ausgewählten Referenzmaterialien; (a) ZnO, (b) $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [22].

Schreitet die Korrosion weiter fort (~ 100 Zyklen), so bildet das in den oberflächennahen Bereichen in der ZAM-Schicht verbliebene Aluminium eine stabile Schicht bestehend aus Mg-hältigem Zink-Aluminiumhydroxycarbonat. Dieses langlebige Korrosionsprodukt schützt die restliche, darunterliegende ZAM-Schicht und das Stahlsubstrat vor weiterer Korrosion. Der synergistische Effekt von Magnesium und Aluminium führt zu der beobachteten Steigerung der Korrosionsbeständigkeit. Eine schematische Darstellung des Korrosionsverlaufes von ZAM ist in Abbildung 40 dargestellt.

Yamamoto et al. [78] untersuchten die Schnittkantenkorrosion der lackierten ZAM-Proben im Salzsprühtest. In Abbildung 41 ist die Lackunterwanderung an der Schnittkante für die untersuchten Beschichtungssysteme in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer im Salzsprühtest dargestellt. ZAM zeigt in dieser Untersuchung eine deutlich geringere

Lackunterwanderung als die beiden Referenzmaterialien. Eine Reduzierung der Delamination auf weniger als die Hälfte kann durch den Einsatz von ZAM erreicht werden.

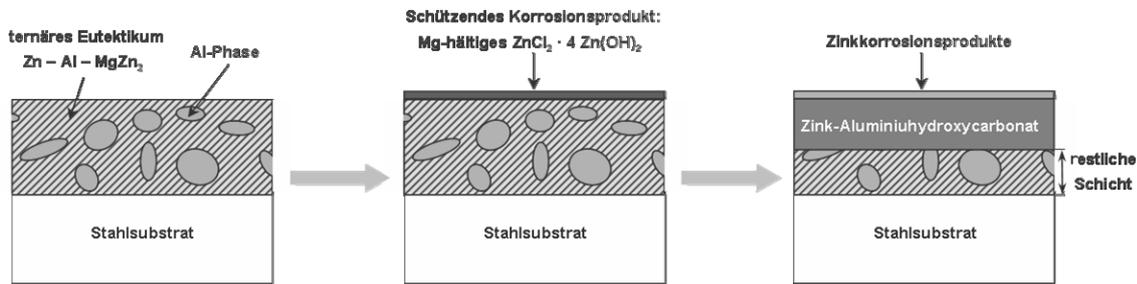


Abbildung 40: Schematische Darstellung des Korrosionsverlaufes von ZAM (nach [22]).

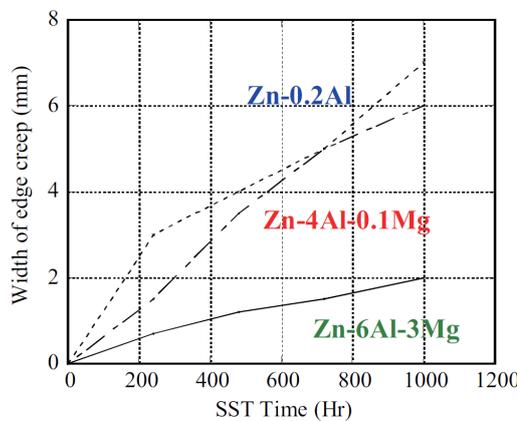


Abbildung 41: Lackunterwanderung an der Schnittkante nach Auslagerung im Salzsprühtest [78].

In einer aktuellen Veröffentlichung des ZAM-Herstellers Nisshin Steel Corp. [24] wird der Korrosionsschutz von ZAM wie folgt erklärt: Das in der Schicht enthaltene Magnesium und Aluminium bilden einen dünnen, fest anhaftenden Schutzfilm auf der Beschichtung. Dieser Schutzfilm ist in der Lage, die Korrosion zu unterdrücken und kann so die darunterliegende Beschichtung vor einem korrosiven Angriff schützen (s. Abbildung 42).

Mg and Al in the coating layer combine to form a fine, tightly adhered protective film. This thin surface structure suppresses corrosion of the ZAM® coating, thus effectively enhancing overall corrosion resistance.

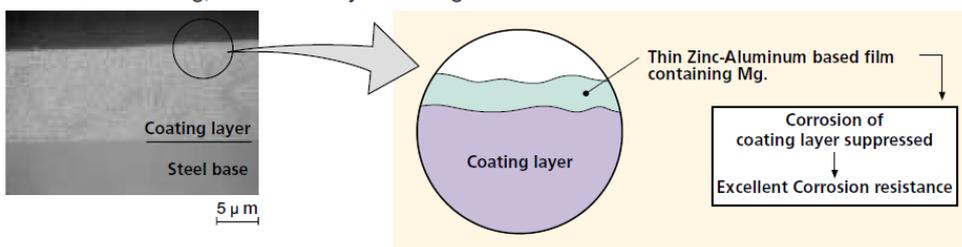


Abbildung 42: Schutzmechanismus von ZAM [24].

Im Salzsprühtest nach JIS Z2371 zeigt ZAM deutlich bessere Korrosionsschutzeigenschaften als die getesteten Referenzmaterialien. Graphisch ist dies in Abbildung 43 dargestellt [24].

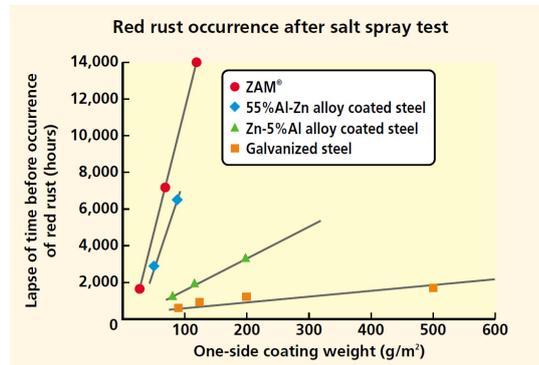


Abbildung 43: Verhalten von ZAM im Salzsprühtest nach JIS Z2371 [24].

In der Freibewitterung zeigt ZAM eine um den Faktor 4 gesteigerte Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband. Dies gilt sowohl für ländliche als auch für maritime Gebiete (s. Abbildung 46) [24].

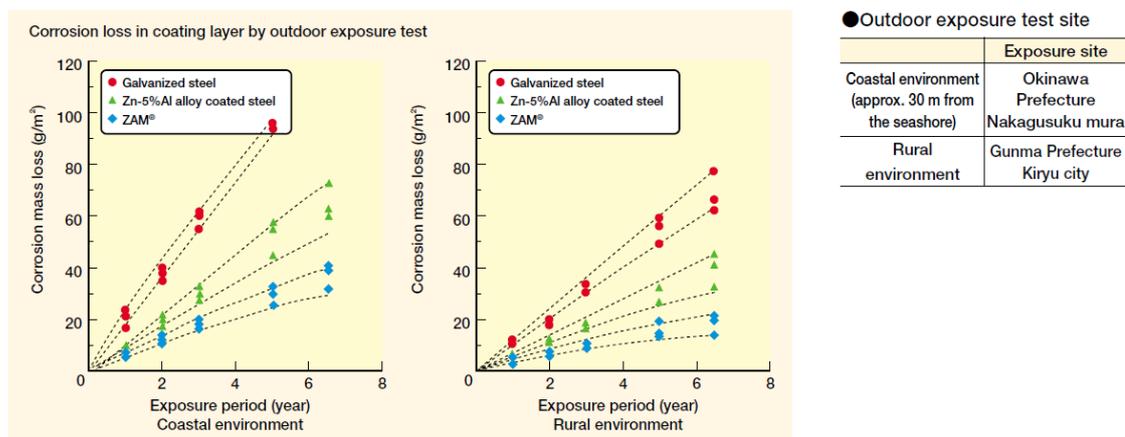


Abbildung 44: Atmosphärische Korrosion von ZAM [24].

3.3.2.4 Super Dyma

Tanaka et al. [25] untersuchten die Korrosionsbeständigkeit von Super Dyma in beschleunigten Laborkorrosionsprüfungen und in der Freibewitterung. Im Salzsprühtest nach JIS Z 2371 zeigt Super Dyma eine deutlich bessere Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu Zn + 5 Gew.-% Al + 0.1 Gew.-% Mg. Abbildung 45 kann entnommen werden, dass auch nach 2000 h Auslagerung im Salzsprühtest bei einer Schichtauflage von 70 g/m² pro Seite noch kein Rotrost auf den Super Dyma-beschichteten Proben zu erkennen ist, während im Fall von Zn + 5 Gew.-% Al + 0.1 Gew.-% Mg zu diesem Zeitpunkt bereits nahezu 60 % der Probenoberfläche mit Rotrost bedeckt sind.

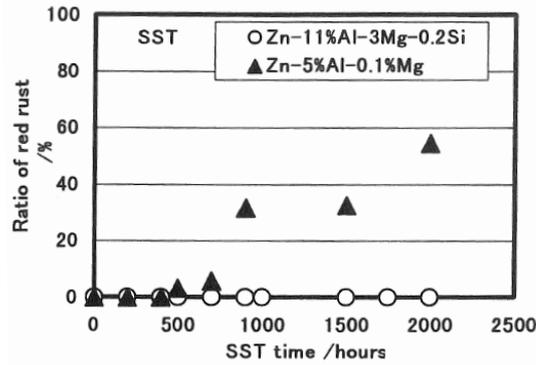


Abbildung 45: Korrosionsbeständigkeit von Super Dyma im Vergleich zu Super Zinc im Salzsprühtest nach JIS Z 2371 [25].

Im zyklischen Korrosionstest (1 Zyklus = 2 h Salzsprühtest, 35 °C / 4 h trocknen, 60 °C, 30 % R.H. / 2 h Feuchtebelastung, 50 °C, 98 % R.H.) zeigt Super Dyma das gleiche Verhalten wie im Salzsprühtest (s. Abbildung 46). Auch hier schützt Super Dyma lange Zeit vor einem Grundmaterialangriff [25].

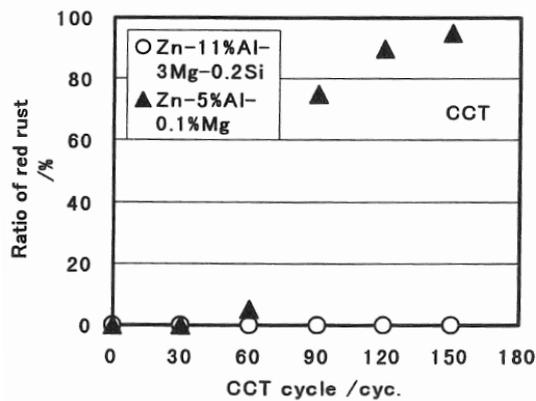


Abbildung 46: Korrosionsbeständigkeit von Super Dyma im Vergleich zu Super Zinc im zyklischen Korrosionstest [25].

Abbildung 47 zeigt Ergebnisse für die atmosphärische Korrosion von Super Dyma. Es zeigt sich eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu Zn + 5 Gew.-% Al + 0.1 Gew.-% Mg um den Faktor 2. Im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband ist die Verbesserung noch deutlicher [25].

Tanaka et al. [25] führen die verbesserten Korrosionsschutzeigenschaften von Super Dyma auf die Bildung einer schützenden Schicht aus Mg- und Si-hältigem Zinkhydroxychlorid, $ZnCl_2 \cdot 4 Zn(OH)_2$, zurück. Diese Schicht soll die Sauerstoffreduktion unterdrücken und so einen guten Korrosionsschutz darstellen. Sie bestimmten mittels Röntgendiffraktometrie den Gehalt von Zinkhydroxychlorid auf den untersuchten Beschichtungsproben nach

unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest und fanden dabei, dass der Anteil auf Super Dyma-beschichtetem Stahlband deutlich höher ist als auf den Referenzproben (s. Abbildung 48).

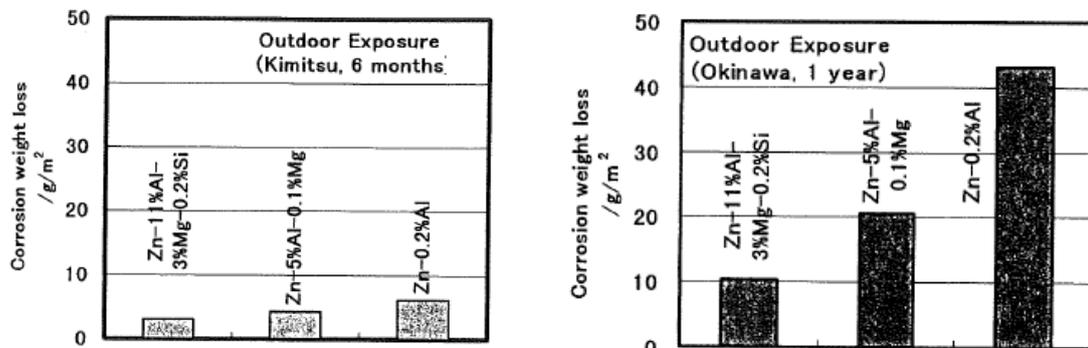


Abbildung 47: Atmosphärische Korrosion von Super Dyma [25].

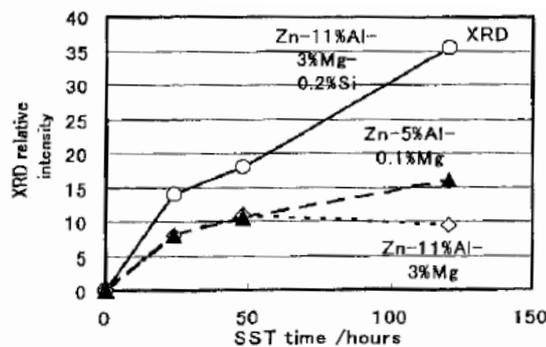


Abbildung 48: Intensität des Zinkhydroxychlorid-Signals im Röntgendiffraktogramm für die untersuchten Beschichtungssysteme bei unterschiedlich langer Auslagerungsdauer im Salzsprühtest [25].

Der Einbau von Magnesium in die schützende Zinkhydroxychlorid-Schicht soll dessen Lebensdauer deutlich verlängern. Eine schematische Darstellung der Beschichtung und der darauf gebildeten Korrosionsproduktschicht, wie sie von Tanaka et al. [25] postuliert wurde, kann Abbildung 49 entnommen werden.

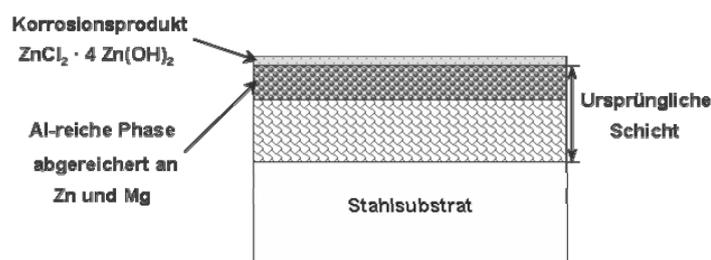


Abbildung 49: Schematische Darstellung der Korrosionsprodukte auf Super Dyma (nach [25]).

Kimata et al. [27] untersuchten die atmosphärische Korrosion von Super Dyma. Dazu wurden Proben in offener und geschlossener Geometrie für drei Jahre in maritimer Umgebung ausgelagert. Abbildung 50 zeigt den Masseverlust von Super Dyma („Type A“) im Vergleich zu Zn-5%Al-0.1%Mg („Type B“) und dem klassischen Schmelztauchüberzug („Type C“) bei Auslagerung in maritimer Umgebung in offener bzw. geschlossener Geometrie.

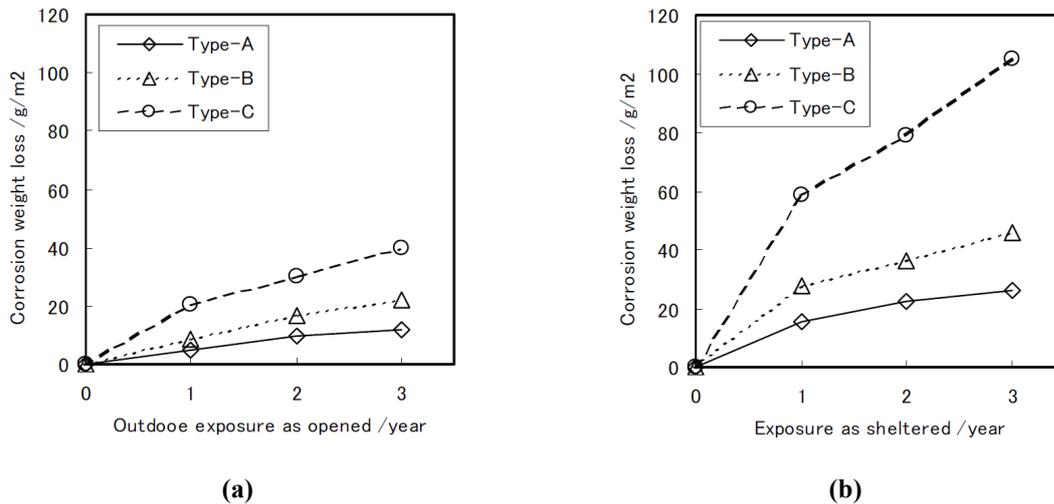


Abbildung 50: Masseverlust bei atmosphärischer Korrosion in maritimer Umgebung;
(a) offene Geometrie, (b) geschlossene Geometrie [27].

Dabei zeigt Syper Dyma eine um den Faktor 2 gesteigerte Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu Zn-5%Al-0.1%Mg. Verglichen mit dem klassischen Schmelztauchüberzug ist eine vierfache Steigerung festzustellen. Ein ähnlich gutes Ergebnis zeigte auch die Auswertung der Korrosion an der Schnittkante. Auch Kimata et al. [27] führen den verbesserten Korrosionsschutz von Super Dyma auf die Bildung einer dicken, stabilen Zinkhydroxychlorid-Schutzschicht zurück.

3.3.2.5 MagiZinc

Bleeker et al. [29] untersuchten im Rahmen ihrer Studien Systeme mit gleichen Anteilen Aluminium und Magnesium im Bereich von 1 bis 2 Gew.-%. Abbildung 51 zeigt die Rotrostbeständigkeit der untersuchten Materialien im zyklischen Korrosionstest nach VDA 621-415 [79] (1 d Salzsprühstest, 35 C / 4 d KFW-Test (6 h Feuchte, 40 °C, 100 % R.H. + 16 h Umgebungsbedingungen) / 2 Umgebungsbedingungen) bzw. SAE J 2334 [80] (6 h Feuchte, 50 °C, 100 % R.H. / 15 min Salzsprühstest, RT / 17 h 45 min trocknen, 60 °C, 50 % R.H.). Dabei wird zwischen Flachproben, Glasflanschen und Näpfchen unterschieden. Die Glasflansch- und Näpfchen-Geometrie sind in Abbildung 52 dargestellt.

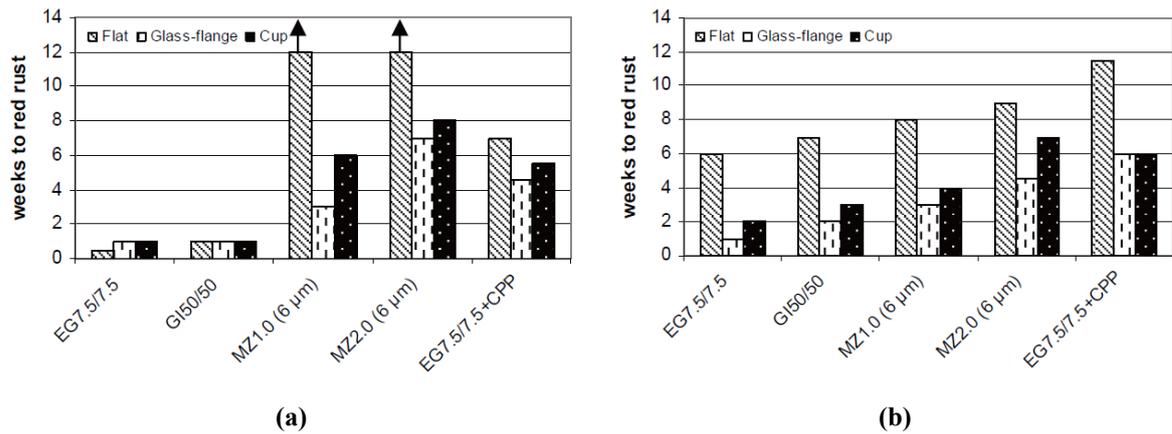


Abbildung 51: Rotrostbeständigkeit im zyklischen Korrosionstest nach (a) VDA 621-415, (b) SAE J 2334 [29].

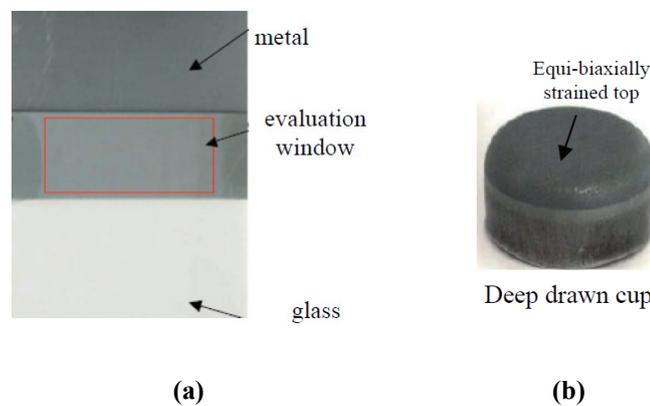


Abbildung 52: (a) Glasflansch, (b) Nöpfchen [29].

Im Test nach VDA 621-415 zeigten die beiden untersuchten Zn-Al-Mg-Varianten in allen Geometrien eine deutlich gesteigerte Rotrostbeständigkeit im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem (GI) und elektrolytisch verzinktem (EG) Stahlband. Gegenüber EG, das zusätzlich mit einem Korrosionsschutzprimer der 1. Generation versehen ist (EG+CPP), kann ebenfalls eine Steigerung der Korrosionsbeständigkeit erkannt werden [29].

Betrachtet man die Auswertung des Korrosionstests nach SAE J 2334, so kann man sehr deutlich den Einfluss der Testbedingungen auf das Testergebnis erkennen. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Schichtdicken (MZ2.0: 6 µm, EG+CPP: 7.5 µm), so kann man erkennen, dass die MZ2.0 als Flachprobe und im Glasflansch annähernd die gleiche Korrosionsbeständigkeit erzielt wie das System mit Korrosionsschutzprimer. In der Nöpfchen-Geometrie zeigt MZ2.0 sogar eine gesteigerte Rotrostbeständigkeit im Vergleich zu EG+CPP [29].

Bleeker et al. [29] untersuchten zudem das Verhalten von Zn-Al-Mg-Systemen nach einaxialer Streckung um 10 % im Salzsprühstest (s. Abbildung 53). Die plastische Verformung

verbesserte zu Beginn der Auslagerung die Korrosionsbeständigkeit von EG+CPP sogar ein wenig. Es wird durch die Streckung der Polymerbestandteile des Korrosionsschutzprimers während der Umformung erklärt, da dies ein Eindringen des Elektrolyten zur metallischen Beschichtung verhindert. Bei MZ1.6 war das Gegenteil zu erkennen. Hier kam es zu einer Verschlechterung der Korrosionsergebnisse gleich zu Beginn der Auslagerung. Nach sechs Wochen Auslagerung im Salzsprühstest zeigten beide Systeme eine klare Zunahme der Rotrostflächen auf der Oberfläche. MZ1.6 zeigt allerdings im gestreckten Zustand eine signifikant bessere Rotrostbeständigkeit als das vergleichbare EG+CPP-System [29].

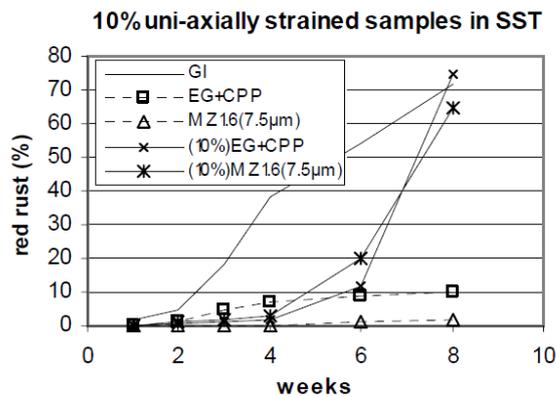


Abbildung 53: Korrosionsverhalten von nicht umgeformten und um 10 % einaxial gestreckten Proben im Salzsprühstest [29].

Prosek et al. [43,44] untersuchten das Korrosionsverhalten eines von Corus zur Verfügung gestellten Systems mit 1.5 Gew.-% Al und 1.5 Gew.-% Mg in einem beschleunigten Laborkorrosionstest (Volvo VCS 1027,149), wobei es sich dabei um einen Trockenphasen beinhaltenden Salzsprühstest mit 1%iger Natriumchloridlösung bei pH 4 handelt. Dabei kamen offene und geschlossene Geometrien zum Einsatz.

Abbildung 54 (a) zeigt den Massegewinn nach 18-wöchiger Auslagerung im Korrosionstest in offener bzw. geschlossener Geometrie. Im Vergleich zum kaltgewalzten Stahlband zeigen alle untersuchten Beschichtungssysteme eine Verringerung der Korrosionsrate. Im Fall der offenen Geometrie ist eine 8 bis 66-fache Verbesserung, bei der geschlossenen Geometrie eine 4 bis 27-fache Verbesserung zu verzeichnen. Der Massegewinn war beim untersuchten Zn-Al-Mg-System für alle Schichtdicken deutlich kleiner als für klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband. Für ZnAlMg-10 ist der Massegewinn um 68 bzw. 88 % geringer als für HDG-10 in geschlossener bzw. offener Geometrie. Alle untersuchten Beschichtungssysteme zeigten in der geschlossenen Geometrie einen größeren Massegewinn als in der offenen Anordnung [43,44].

In Abbildung 54 (b) ist die Zeit bis zum ersten Auftreten von Rotrost für die untersuchten Beschichtungssysteme in den jeweiligen Geometrien dargestellt. In der geschlossenen Geometrie zeigen Galfan-20, ZnAlMg-7 und ZnAlMg-10 das gleiche Ergebnis. Im Vergleich zu HDG-10 kann eine Verzögerung des Rotrostbeginnes um den Faktor 2 erzielt werden. Bei ZnAlMg-14 ist das erste Auftreten von Rotrost sogar um den Faktor 3.5 gegenüber HDG-10 verzögert. In der offenen Geometrie konnte ein Auftreten von Rotrost auf ZnAlMg-14 nach dieser Testdauer sogar gänzlich verhindert werden.

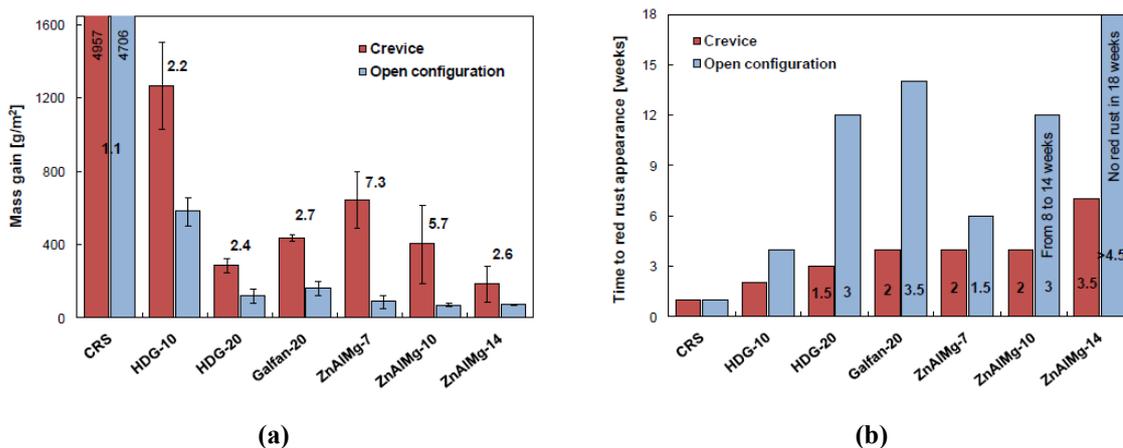


Abbildung 54: (a) Massegewinn und (b) Rotrostbeständigkeit nach 18-wöchiger Auslagerung im zyklischen Korrosionstest nach Volvo VCS 1027,149; CRS: kaltgewalztes Stahlband, HDG: klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband (die Zahl nach der Probenbezeichnung gibt die Schichtdicke in μm an) [43].

Vlot et al. [28] nehmen an, dass der Korrosionsmechanismus von MagiZinc gleich wie bei den japanischen Zn-Al-Mg-Systemen Dymazinc [20,21] und ZAM [22] funktioniert. Demnach führt die Zugabe von Magnesium zur vermehrten Bildung von Zinkhydroxychloriden auf der Oberfläche. Die Bildung von Zinkoxid, ZnO , wird unterbunden. Ähnliche Ergebnisse seien demnach auch durch die Zugabe von Aluminium zum Zinkbeschichtungssystem erzielt worden [81,82]. Vlot et al. [28] nehmen an, dass die Zugabe von gleichen Mengen an Aluminium und Magnesium einen synergetischen Effekt hat und die Korrosionsbeständigkeit so zweifach gesteigert werden kann. Den verbesserten galvanischen Schutz von MagiZinc führen Vlot et al. [28] auf die verminderte kathodische Aktivität des Stahlsubstrates durch die Bildung einer isolierenden Schicht an Korrosionsprodukten zurück. Dabei berufen sie sich auf Arbeiten von Hausbrand et al. [67].

3.3.2.6 ZMg EcoProtect

Laut Bendick et al. [33] verfügt ZMg EcoProtect über einen gleichwertigen kathodischen Schutz wie der klassische Schmelztauchüberzug. Bei der Blankkorrosion bilden sich sehr

dichte, kompakte und geordnete Deckschichten aus, die eine deutlich verbesserte Barrierewirkung und damit einen höheren Schutz gegen einen Korrosionsangriff aufweisen als herkömmliche Zink- und Zink-Aluminium-Beschichtungen bei vergleichbarer Schichtdicke (s. Abbildung 55). Der hohe Ordnungsgrad und die Morphologie der entstehenden Deckschichten führen zur Verlangsamung der Zinkauflösung und damit zu einer Verlängerung der Schutzwirkung [33].

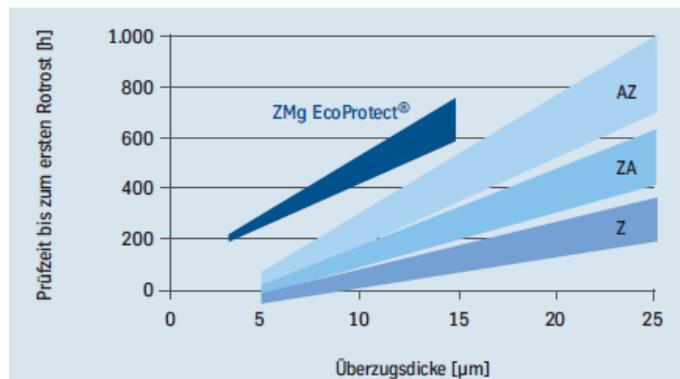


Abbildung 55: Korrosionsbeständigkeit von Flachproben im Salzsprühstest [33].

Weiters verfügt ZMg EcoProtect über einen verbesserten Schutz an ungeschützten Schnittkanten oder Verletzungen. Auch dies ist auf eine Deckschichtbildung zurückzuführen [32,33,35]. Nach Bendick et al. [33] reagieren Hydroxylionen mit Zink- und Magnesiumionen in einer Fällungsreaktion zu einer Deckschicht, die sich auf der offenen Schnittkante abscheidet. Die so entstandene Deckschicht weist eine dichte, geordnete Struktur auf und führt zu einer Verzögerung der kathodischen Sauerstoffreduktion am Eisen, woraus wiederum eine Minimierung des anodischen Teilschrittes, der Zinkauflösung, resultiert [33]. Eine schematische Darstellung dieses Vorganges ist in Abbildung 56 gezeigt.

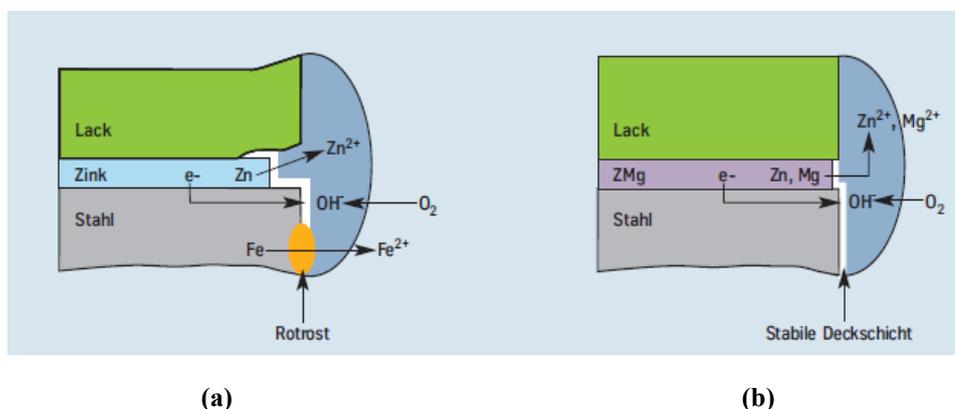


Abbildung 56: Schematische Darstellung der Korrosion an der Schnittkante bei lackiertem Stahlblech, (a) klassisch schmelztauchverzinkt, (b) ZMg EcoProtect [33].

Sommer et al. [32] untersuchten das Verhalten von umgeformten Bauteilen im Salzsprühstest (s. Abbildung 57). Dabei konnte für ZMg EcoProtect eine Steigerung der Rotrostbeständigkeit im Vergleich zum klassischen Schmelztauchüberzug um den Faktor 4 erzielt werden [32].

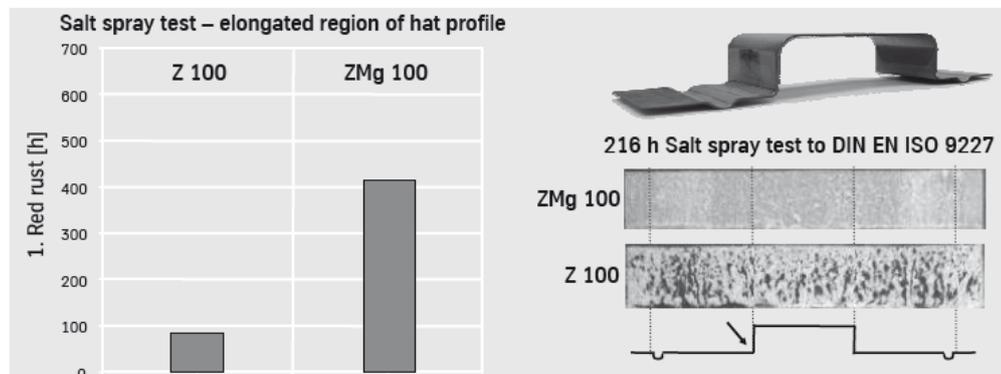


Abbildung 57: Korrosionsbeständigkeit von umgeformten Bauteilen im Salzsprühstest [33].

Weiters untersuchten Sommer et al. [33] ZMg EcoProtect hinsichtlich seiner Steinschlagbeständigkeit im lackierten Zustand bei Auslagerung im Wechselklimatetest nach VDA 621-415 [79]. Fotos der untersuchten Proben nach 10 Zyklen im Korrosionstest sind in Abbildung 58 dargestellt. Hier wird die deutlich bessere Korrosionsbeständigkeit von ZMg EcoProtect im Vergleich zum klassischen Schmelztauchüberzug augenscheinlich. Auch eine Schichtdickenreduzierung von 140 g/m^2 auf 100 g/m^2 mit gleichbleibender Korrosionsbeständigkeit scheint nach diesen Ergebnissen möglich zu sein [33].

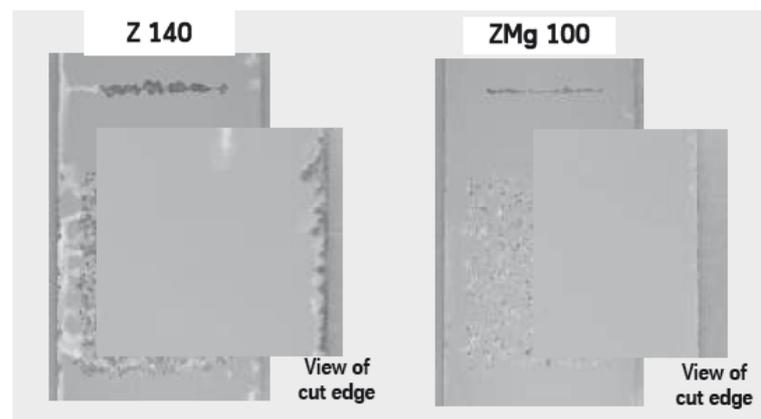


Abbildung 58: Steinschlagüberprüfung an lackiertem ZMg EcoProtect beschichtetem Stahlband im Vergleich zu lackiertem klassisch schmelztauchverzinktem Material nach 10 Zyklen im VDA 621-415 [33].

3.3.2.7 Zink-Magnesium

Hagler et al. [83] untersuchten die Rotrostbeständigkeit von Zink-Magnesium-beschichtetem Stahlband im Vergleich zu anderen Beschichtungssystemen bei Auslagerung im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227. Abbildung 59 zeigt die Zeit bis zum Rotrostbeginn in Abhängigkeit der Beschichtungsdicke für die untersuchten Überzugsvarianten. Man kann hier sehr deutlich die verbesserte Korrosionsbeständigkeit von Zink-Magnesium gegenüber Galfan und dem klassischen Schmelztauchüberzug erkennen.

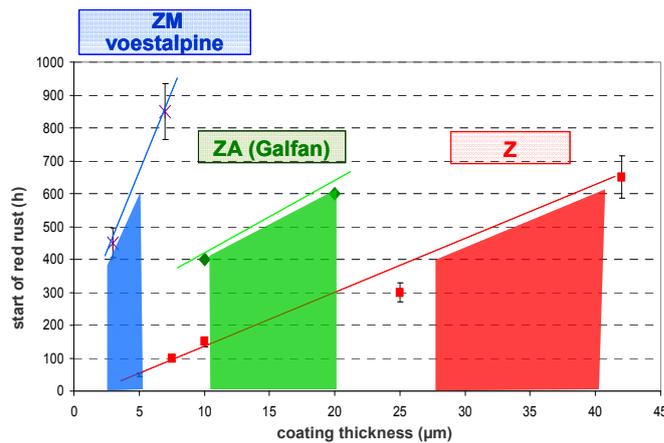


Abbildung 59: Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest [83].

Hagler et al. [38] beschäftigen sich mit dem Verhalten von Realbauteilen (Spalierpfählen) im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227. Sie merken an, dass das Zulegieren von Magnesium zu einer zusätzlichen Stabilisierung der entstehenden Korrosionsprodukte führt, wodurch die Schichtauflösung deutlich verlangsamt wird. Abbildung 60 zeigt exemplarisch die hohe Rotrostbeständigkeit von Zink-Magnesium auf einem Spalierpfahl nach Auslagerung im Salzsprühtest im Vergleich zum klassischen Schmelztauchüberzug und zum stückverzinkten Bauteil. Zink-Magnesium zeigt bei reduzierter Schichtdicke von 14 µm erst nach 800-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest erste Spuren von Rotrost, während dies bei den wesentlich dicker beschichteten Referenzen deutlich früher der Fall ist.

Faderl et al. [84] untersuchten Zink-Magnesium-beschichtetes Stahlband für die Verwendung in der Automobilindustrie. Dazu untersuchten sie Zink-Magnesium-beschichtetes Stahlband in Flanschgeometrie bei Auslagerung im Wechselklimatetest nach VDA 621-415 [79]. Beim Flansch wird mit Hilfe einer Glasplatte ein dünner Spalt (im Bereich von etwa 120 µm) über der Beschichtungsprobe erzeugt und dort die Korrosion beobachtet. Dieser Aufbau soll beim Automobilbau z.B. im Bereich der Türen vorkommende Geometrien simulieren. Zink-Magnesium zeigt auch in dieser Anordnung deutlich bessere Korrosionsergebnisse als die

Referenzmaterialien (klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband, elektrolytisch verzinktes Stahlband) bei vergleichbaren Überzugsdicken (s. Abbildung 61). Durch die verbesserten Korrosionsschutzeigenschaften können niedrigere Auflagen verwirklicht werden, was sich positiv auf die Kostenbilanz auswirkt. Außerdem ermöglichen dünnere Auflagen eine leichtere Weiterverarbeitung etwa beim Umformen oder beim Lackieren [84].



Abbildung 60: Korrosionsbeständigkeit von Realbauteilen (Spalierpfählen) im Salzsprühstest [37].

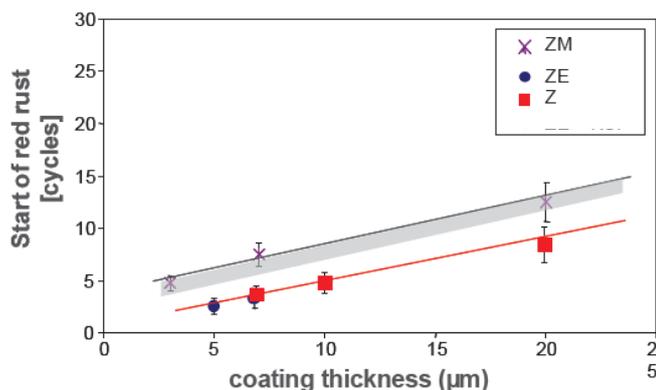


Abbildung 61: Flanschkorrosion im Wechselklimatetest nach VDA 621-415 [37].

3.3.3 Schlussfolgerungen

Wie die zahlreichen Untersuchungen der Korrosion von Zn-Al-Mg-Systemen zeigen, weisen derartige Beschichtungen einen im Vergleich zum klassischen Schmelztauchüberzug deutlich verbesserten Korrosionsschutz auf. Dieser zeigt sich speziell im Salzsprühstest und bei Auslagerung in maritimer Atmosphäre.

In den diversen grundlegenden Korrosionsuntersuchungen wird davon ausgegangen, dass sich eine magnesiumhaltige Schutzschicht bildet. Hausbrand [68] vermutet eine gemischte Oxid-Hydroxid-Schicht. Prosek et al. [70] meinen ebenfalls, ein gemischtes Oxid-Hydroxid oder

eine Magnesiumcarbonat-Spezies sei für den verbesserten Korrosionsschutz verantwortlich. Thierry et al. [75] und Persson et al. [76] vermuten die Bildung einer schützenden Schicht aus Magnesium-Aluminiumhydroxycarbonat, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, das sich aus dem Zink-Aluminium-Analogen bildet. Bei all diesen Gründen für den verbesserten Korrosionsschutz handelt es sich jedoch lediglich um Vermutungen. Keine dieser Theorien konnte bisher experimentell bzw. analytisch verifiziert werden.

Bei der Untersuchung der einzelnen bereits kommerziell erhältlichen Schichtsysteme kann man feststellen, dass lediglich die japanischen Beschichtungen eingehend auf die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte hin untersucht wurden. Bei den europäischen Entwicklungen MagiZinc, ZMg EcoProtect und Zink-Magnesium findet man in der Literatur hauptsächlich Ergebnisse von Korrosionstests, die die gute Korrosionsbeständigkeit des jeweiligen Produktes unterstreichen sollen. Auf den zugrundeliegenden Korrosionsmechanismus wird dabei nicht eingegangen. Im Fall von MagiZinc gehen Vlot et al. [28] ohne vorherige Analyse der ausgelagerten Proben gar davon aus, dass der Korrosionsmechanismus gleich wie bei den japanischen Beschichtungen Dymazinc [20,21] und ZAM [22] funktionieren müsste.

Tano und Higuchi [17] erklären die verbesserte Korrosionsbeständigkeit von Super Zinc mit der Bildung einer Korrosionsproduktschicht, die unter anderem aus Zinkhydroxid, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, besteht, welches in der Lage ist, die Sauerstoffreduktion und damit den Korrosionsfortschritt zu unterdrücken.

Bei den drei weiteren japanischen Zn-Al-Mg-Beschichtungen Dymazinc, Super Dyma und ZAM wurde bei der Untersuchung der Korrosionsprodukte speziell auf die Bildung von Zinkhydroxychlorid geachtet. Nishimura et al. [18,19] fanden bei Dymazinc, welches in der beschleunigten Freibewitterung ausgelagert war, deutlich mehr Zinkhydroxychlorid als bei klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband. Sie meinen, dass eine dicht gepackte Schicht aus Zinkhydroxychlorid für den verbesserten Korrosionsschutz verantwortlich sei. Magnesium fördere demnach die Bildung dieser Zinkhydroxychlorid-Schicht. Tanaka et al. [25] führen den verbesserten Korrosionsschutz von Super Dyma auf die Bildung eines Mg- und Si-hältigen Zinkhydroxychlorides zurück. Das vermehrte Auftreten von Zinkhydroxychlorid bei Auslagerung von Super Dyma im Salzsprühtest konnten sie mittels Röntgendiffraktometrie nachweisen, beim Einbau von Magnesium und Silizium in diese Verbindung handelt es sich um eine Vermutung. Tsujimura et al. [22] konnten auf ZAM nach 20 Zyklen in einem Wechselklimatetest mit Salzsprüh-, Trocken- und Feuchtephasen Zinkhydroxychlorid als einziges Korrosionsprodukt nachweisen, während beim klassischen

Schmelztauchüberzug, der als Referenz mitgeprüft wurde, ebenso Zinkoxid und Zinkhydroxycarbonat gefunden wurden. Sie gehen ebenfalls davon aus, dass Magnesium die Bildung von Zinkhydroxychlorid unterstützt. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen für Dymazinc, Super Dyma und ZAM stehen allerdings die Untersuchungen an Modelllegierungen von Prosek et al. [70]. Sie konnten einen entgegengesetzten Trend feststellen. Je höher der Magnesiumgehalt in der Legierung war, desto weniger Zinkhydroxychlorid konnten sie auf den Proben nach korrosiver Belastung nachweisen. Stattdessen kam es zur vermehrten Bildung von Zinkhydroxycarbonat.

Bei längerer Auslagerung (~100 Zyklen) von ZAM im oben erwähnten zyklischen Korrosionstest fanden Tsujimura et al. [22] zusätzlich noch eine dünne Schicht aus Mg-hältigem Zink-Aluminiumhydroxycarbonat, die die darunterliegende metallische Beschichtung vor weiterer Korrosion schützen soll. Eine ähnliche Theorie äußerten Thierry et al. [75] und Persson et al. [76] auch bezüglich der Korrosion eines Super Dyma ähnlichen Systems. Sie nehmen an, dass es zur Bildung von Magnesium-Aluminiumhydroxycarbonat kommt, konnten dies jedoch noch nicht experimentell belegen.

Beim Studium der Literatur bezüglich der Korrosion von Zn-Al-Mg-Beschichtungen für Stahlband muss man demnach feststellen, dass die Meinungen relativ weit auseinandergehen. Zum einen gibt es die Ansicht, dass sich eine schützende Zinkhydroxychlorid-Schicht bildet, wobei diverse zusätzliche Ionen darin eingebaut sein können [18,19,22,25]. Zum anderen konnte allerdings gezeigt werden, dass Magnesium die Bildung von Zinkhydroxychlorid hemmt [70]. Auch die Bildung einer Mg-hältigen Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht [22] oder von Magnesium-Aluminiumhydroxycarbonat [75,76] wird als Grund für den verbesserten Korrosionsschutz dieser Beschichtungssysteme angegeben. Man findet in der Literatur viele verschiedene Vermutungen, aber auch viel Widersprüchliches über den Korrosionsmechanismus von Zn-Al-Mg-Beschichtungen. Ziel dieser Arbeit soll es nun sein, die Korrosionseigenschaften einer bestimmten Zn-Al-Mg-Beschichtung, nämlich Zink-Magnesium, in diversen Korrosionsprüfungen zu untersuchen, um so weitere Erkenntnisse über den zugrundeliegenden Mechanismus zu erhalten.

III EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

1 Untersuchte Materialien

1.1 Zn-Al-Mg-Systeme

Neben Zink-Magnesium mit 2 Gew.-% Al und 2 Gew.-% Mg wurden vier weitere Zn-Al-Mg-Systeme mit einem Aluminiumgehalt von 0.3 bis 4.5 Gew.-% und einem Magnesiumanteil von 0.5 bis 3 Gew.-% geprüft. Die Schichtdicke betrug bei allen Beschichtungen 7 µm.

Alle Zn-Al-Mg-Systeme wurde großtechnisch auf einer Schmelztauchverzinkungsanlage auf das Stahlband appliziert. Bei den Stahlsubstraten handelte es sich zum einen um einen DX54D (Werkstoff-Nr. 1.0306, max. 0.12 % C, Weichstahl zum Kaltumformen gem. DIN EN 10346) und zum anderen um einen DC05 (Werkstoff-Nr. 1.0312, etwa 0.06 % C, Weichstahl zum Kaltumformen gem. DIN EN 10130).

Tabelle 4: Untersuchte Zn-Al-Mg-Beschichtungen.

Bezeichnung	Firmen- interne Bezeichnung	Zusammensetzung / Gew.-%				Stahl- substrat	Substrat- dicke (mm)	Schicht- dicke (µm)
		Zn	Al	Mg	sonst.			
ZnAlMg 2-2	ZM90MB	96.0	2.0	2.0	-	DX54D	0.82	7
ZnAlMg 0.3- 0.5	ZM 0.3 0.5	99.2	0.3	0.5	-	DC05	1.00	7
ZnAlMg 2-1	ZM 2 1	97.0	2.0	1.0	-	DC05	1.00	7
ZnAlMg 3-3	ZM 3 3	94.0	3.0	3.0	-	DC05	1.00	7
ZnAlMg 4.5-3	ZM 4.5 3	92.5	4.5	3.0	-	DC05	1.00	7

1.2 Zn-Al-Systeme

Zwei Zn-Al-Beschichtungsvarianten wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht: Zum einen Galfan (ZnAl 5) bestehend aus Zn + 5 Gew.-% Al mit einer Schichtdicke von 7 µm, und zum anderen Galvalume (ZnAlSi 55-1.6) bestehend aus Zn + 55 Gew.-% Al + 1.6 Gew.-% Si, wovon nur eine Variante mit einer Schichtdicke von 18 µm zur Verfügung stand. Beide Beschichtungen wurden industriell auf einer Schmelztauchverzinkungsanlage hergestellt. Bei

den verwendeten Stahlsubstraten handelte es sich um Baustähle zum Kaltumformen gem. EN 10346 (S220GD: Werkstoff-Nr. 1.0241, max. 0.2 % C; S280GD: Werkstoff-Nr. 1.0244, max. 0.2 % C).

Tabelle 5: Untersuchte Zn-Al-Beschichtungen.

Bezeichnung	Firmen- interne Bezeichnung	Zusammensetzung / Gew.-%				Stahl- substrat	Substrat- dicke (mm)	Schicht- dicke (μm)
		Zn	Al	Mg	sonst.			
ZnAl 5	ZA90MB	95.0	5.0	-	-	S220GD	0.50	7
ZnAlSi 55-1.6	AZ130MB	43.4	55.0	-	1.6 Si	S280GD	1.00	18

1.3 Klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband untersucht. Die Schichtdicke betrug 7 μm . Es wurde sowohl dressiertes (Z100MC) als auch undressiertes (Z100NA) Material für die Untersuchung herangezogen, wobei sich herausstellte, dass der Dressiergrad keinen Einfluss auf das Korrosionsergebnis hat. Darum wird in weiterer Folge auf diesen Unterschied nicht mehr näher eingegangen.

Beide Varianten wurde auf einer großtechnischen Schmelztauchverzinkungsanlage beschichtet.

Beim verwendeten Stahlsubstrat handelte es sich um einen DX56D (Werkstoff-Nr. 1.0322, max. 0.12 % C, Weichstahl zum Kaltumformen gem. DIN EN 10346)

Tabelle 6: Klassischer Schmelztauchüberzug.

Bezeichnung	Firmen- interne Bezeichnung	Zusammensetzung / Gew.-%				Stahl- substrat	Substrat- dicke (mm)	Schicht- dicke (μm)
		Zn	Al	Mg	sonst.			
ZnAl 0.2	Z100MC, Z100NA	99.8	0.2	-	-	DX56D	0.81	7

2 Korrosionsprüfungen

Für die beschleunigte Korrosionsprüfung im Labor wurden 150 x 100 mm große Proben verwendet. Die Proben wurden vor der Auslagerung alkalisch gereinigt (Ridoline C72W®, pH 13, 60 °C, 30 s). Die Schnittkanten wurden mit Klebeband abgedeckt.

2.1 Chloridhaltige Prüfmedien

2.1.1 Neutraler Salzsprühtest

Der Salzsprühtest wurde gemäß DIN EN ISO 9227 [85] durchgeführt. Es wurde, wie in der Norm festgesetzt, eine 5 Gew.-% Natriumchloridlösung verwendet. Der pH-Wert der Lösung lag zwischen 6.5 und 7.2. Die Lösung wurde in einer Erichsen Sprühkammer über Düsen bei einer konstanten Temperatur von 35 ± 2 °C versprüht. Die Proben waren auf einem Kunststoffständer in einem Winkel von 20° zur Vertikalen angeordnet. Das Volumen der versprühten Natriumchloridlösung wurde wöchentlich kontrolliert. Dazu wurde das über einen Trichter (Durchmesser 100 mm, daraus resultierende Auffangfläche: 80 cm^2) in einem Messzylinder innerhalb von 24 Stunden aufgefangene Volumen bestimmt. Dieses lag bei allen Prüfungen in dem von der Norm vorgeschriebenen Bereich von $36 \pm 12 \text{ ml/24 h}$. Die Chloridkonzentration der aufgefangenen Lösung wurde routinemäßig titrimetrisch überprüft und befand sich stets im normgerechten Bereich. Die Prüfdauer wird in Stunden angegeben.

2.1.2 Einfluss des pH-Wertes

In Anlehnung an den Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 wurden Salzsprühtests bei pH 3 und pH 12 durchgeführt. Der gewünschte pH-Wert wurde dabei durch die Zugabe von Natronlauge bzw. Salzsäure eingestellt. Alle anderen Parameter wurden bei diesen abgewandelten Salzsprühtests, wie in der Norm festgelegt, eingehalten.

2.1.3 Einfluss des Kations

In Anlehnung an den Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 wurde ein Salzsprühtest mit einem Gemisch aus Natriumchlorid und Ammoniumchlorid durchgeführt. Die Gesamtchloridkonzentration blieb dabei unverändert. Das Molverhältnis $\text{Na}^+:\text{NH}_4^+$ betrug 1.3:1. Alle anderen Parameter wurden bei diesem abgewandelten Salzsprühtest, wie in der Norm festgelegt, eingehalten.

2.2 Chloridfreie Prüfmedien

2.2.1 Kondenswasser-Konstantklima-Test

Der Kondenswasser-Konstantklima-Test (KK-Test) wurde gemäß DIN EN ISO 6270-2 [86] durchgeführt. Dazu wurden die Proben in einer Prüfkammer, die bei einer Temperatur von 40 ± 3 °C und einer relativen Luftfeuchte von 100 % mit Betauung der Probenkörper betrieben wurde, ausgelagert. Die Probenkörper wurden vertikal auf einem Kunststoffständer angeordnet. Die Prüfdauer wird in Tagen angegeben.

2.2.2 Kondenswasser-Wechselklima-Test

Der Kondenswasser-Wechselklima-Test mit Wechsel von Luftfeuchte und –temperatur wurde gemäß DIN EN ISO 6270-2 [86] durchgeführt. Dieser zyklische Test besteht aus einer 8-stündigen Betauungsphase bei 40 ± 3 °C mit einer relativen Luftfeuchte von 100 % und einer 16-stündigen Trockenphase, in der die Proben Umgebungsbedingungen ausgesetzt sind. Ein Zyklus dauert demnach 24 Stunden. Die Probenkörper wurden vertikal auf einem Kunststoffständer angeordnet.

2.3 Freibewitterung

Neben den zuvor beschriebenen beschleunigten Laborkorrosionsprüfungen wurden lackierte ZnAlMg 2-2-Proben auch auf dem Freibewitterungsgelände in Rainbach/Mühlkreis in Oberösterreich ausgelagert um die atmosphärische Korrosion in ländlicher Umgebung zu untersuchen. Die Schichtdicke des ZnAlMg 2-2-Überzuges betrug für diese Untersuchung 5 µm. Die Proben wurden vertikal in Richtung Norden angeordnet. Die Auslagerungsdauer betrug 1 Jahr.

In Tabelle 7 ist eine Übersicht der an den jeweiligen Beschichtungen durchgeführten Korrosionstests.

Tabelle 7: Übersicht über durchgeführte Korrosionsprüfungen.

Bezeichnung	Chloridhaltige Prüfmedien					Chloridfreie Prüfmedien		Freibewitterung
	Neutraler SST		SST pH 3	SST pH 12	SST NH ₄ Cl (pH 7)	KK	KFW	
	mit mechan. Beanspr.	ohne mechan. Beanspr.						
ZnAlMg 2-2	x	x	x	x	x	x	x	x
ZnAlMg 0.3-0.5		x						
ZnAlMg 2-1		x						
ZnAlMg 3-3		x						
ZnAlMg 4.5-3		x						
ZnAl 5		x						
ZnAlSi 55-1.6		x						
ZnAl 0.2		x	x	x	x	x	x	

SST:Salzsprühtest

KK:Kondenswasser-Konstantklima-Test

KFW:Kondenswasser-Wechselklima-Test

3 Probenauswertung

3.1 Rasterelektronenmikroskopie und Focussed Ion Beam

Das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie (REM) besteht darin, dass ein primärer fein fokussierter Elektronenstrahl mithilfe magnetischer Ablenssysteme definiert über eine Probe wandert und ein synchron gelenkter Elektronenstrahl eines Monitors, dessen Intensität über die Intensität eines vom primären Elektronenstrahl angeregten Signals gesteuert wird, auf dem Monitor ein vergrößertes Bild aufzeichnet [87,88].

Die wesentlichen Elemente eines Rasterelektronenmikroskops werden schematisch in Abbildung 62 dargestellt.

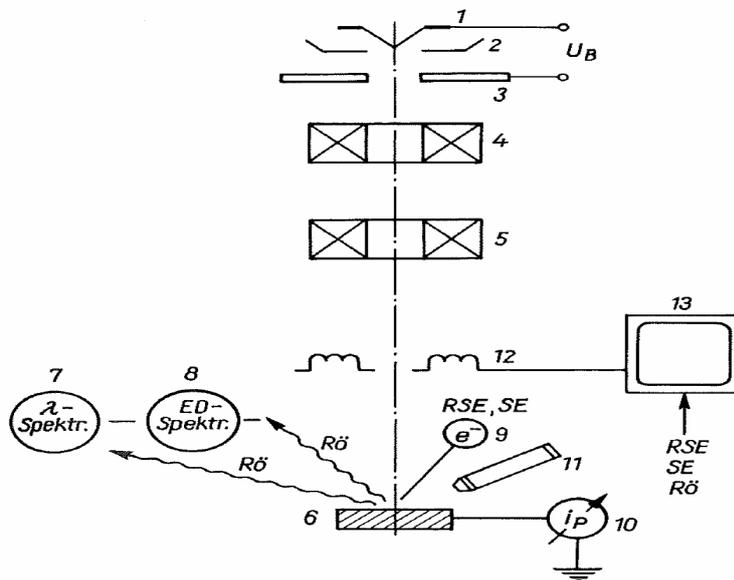


Abbildung 62: Prinzip eines Rasterelektronenmikroskops [87].

Mit einer Kathode (1) wird ein Elektronenstrahl durch thermische bzw. Feldemission generiert und durch eine angelegte Spannung von 1 bis 50 kV zwischen Kathode und Anode (3) beschleunigt. Im Fall des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Systems wurde eine Feldemissionskathode und eine Anregungsspannung von 15 kV verwendet. Mit Hilfe einer (magnetischen) Kondensorenlinse (4) und nachfolgender Objektivlinse (5) wird der Elektronenstrahl auf einen Punkt (Durchmesser: etwa 100 nm) auf dem Objekt (6) fokussiert. Mit den von den Detektoren (9) registrierten Intensitäten steuert man nach entsprechender Verstärkung die Helligkeit für den Elektronenstrahl des Monitors (13). Der Primärelektronenstrahl wird nun zeilenweise über die Oberfläche des Objektes geführt, während das Signal in Grauwertinformationen umgewandelt und synchron auf dem Bildschirm (13) dargestellt wird. Beim Auftreffen des primären Elektronenstrahles kann es zu

verschiedenen Wechselwirkungen kommen. Im Einzelnen sind das Röntgenbremsstrahlung, charakteristische Röntgenstrahlung, Sekundärelektronen, rückgestreute Elektronen, Auger-Elektronen und Kathodolumineszenz. Mit Ausnahme der Röntgenbremsstrahlung liefern alle diese Folgestrahlungen wertvolle Information über die Beschaffenheit der Probe [87,88].

Für die Rasterelektronenmikroskopie wird am häufigsten die Detektion der Sekundärelektronen (SE) zur Bildgebung genutzt. Sie kommen aus einer sehr geringen Tiefe und sind in ihrer Intensität stark abhängig vom Winkel zwischen dem anregenden Elektronenstrahl und der Oberfläche, jedoch kaum von der Ordnungszahl. Mit ihrer Hilfe kann daher effizient die Topografie von Oberflächen dargestellt werden [87,88].

Eine weitere Möglichkeit ist die Detektion der Rückstreuielektronen (RSE, engl. BSE). Ein Teil der einfallenden Elektronen wird in der Probe so gestreut, dass sie in Rückwärtsrichtung die Probe wieder verlassen können. Dabei erleiden sie nur geringe Energieverluste und sind daher energiereicher als Sekundärelektronen. Rückstreuielektronen kommen auch aus größeren Tiefen (bis etwa 1 μm) als Sekundärelektronen. Rückstreuielektronen-Bilder weisen sowohl einen Topografie- als auch einen Ordnungszahlkontrast auf [87,88].

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie nutzt man die Wechselwirkung des primären Elektronenstrahles mit der Probe, bei der charakteristische Röntgenstrahlung frei wird. Eine Spektralanalyse dieser Röntgenstrahlung erlaubt sowohl eine qualitative wie auch eine quantitative chemische Analyse. Dabei kommen energieauflösende Halbleiterdetektionssysteme zum Einsatz, die jedes absorbierte Strahlungsquant in einen elektrischen Impuls umwandeln, dessen Höhe proportional zur Quantenenergie ist. Über einen Vielkanalanalysator werden die auf den Detektor fallenden Quanten nach ihren Quantenenergien in verschiedenen Zählkanälen registriert. Man erhält ein Energiespektrum der charakteristischen Röntgenstrahlen. Aus den Maxima des Energiespektrums bestimmt man die Ordnungszahlen (qualitative Information) und aus den Intensitäten die Konzentration (quantitative Information) [87,88].

Bei der Focussed Ion Beam (FIB)-Methode nutzt man einen gebündelten Ionenstrahl (meistens Gallium oder Helium), um einen definierten Materialabtrag zu initiieren. Die Beschleunigung der Ionen im Hochvakuum in Richtung des zu bearbeitenden Substrates führt dazu, dass beim Auftreffen eine Impulsübertragung von den hochenergetischen Ionen auf das Substrat stattfindet und dessen Oberfläche zerstäubt und abgetragen wird. Dieser Prozess wird als Sputtern bezeichnet. Man kann den Ionenstrahl auch zum Erzeugen von Schnitten oder dünnsten Proben verwenden [89].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Zeiss Supra 35 Rasterelektronenmikroskop, das mit einer EDAX LEO 1530-Einheit für die EDX-Analysen kombiniert ist, verwendet. Falls nicht anders angegeben, wurde im Rückstrahldetektionsmodus gearbeitet. Dieser ermöglicht die Visualisierung der unterschiedlichen metallischen Phasen in der ZnAlMg 2-2-Beschichtung aufgrund der Differenzierung nach Ordnungszahlen. Um eine ausreichende Leitfähigkeit der Proben zu gewährleisten, wurden diese vor der Untersuchung mit Gold besputtert. Das Gold-Signal im EDX-Spektrum stammt aus diesem Sputtervorgang und ist nicht der Probe zuzuordnen. Bei der Untersuchung dünner Schichten im Querschliff kann unter Umständen ein Silizium-Signal im EDX-Spektrum erhalten werden. Dieses darf nicht der Probe zugeordnet werden, da das verwendete Einbettmittel siliziumhaltig ist und somit das Silizium-Signal verursacht. Für die FIB-Untersuchung wurde ein LEOXB 1540 verwendet.

3.2 Röntgendiffraktometrie

Röntgenstrahlen sind aufgrund ihrer kleinen Wellenlängen (im Bereich von etwa 10 bis 10^{-3} nm) zur Untersuchung von Materialien in atomarer Auflösung geeignet. Eine Bedingung für das Messen von Röntgenreflexen sind regelmäßig angeordnete Atomlagen in der Probe, denn nur dann kommt es, je nach Abstand zwischen diesen Atomlagen (Netzebenenabstand) und in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Röntgenstrahles zur Auslöschung oder zur Superposition der an den Elektronen der Gitteratome gestreuten Lichtwellen. Aus dem so erhaltenen Muster an Reflexen können Aussagen über die Kristallstruktur, die Bindungslängen und die Bindungswinkel gewonnen werden [90].

Durch eine kohärente Streuung von Strahlung an dreidimensional periodischen Strukturen kommt es zu Beugungserscheinungen, wenn der Abstand der Gitterlinien des Beugungsgitters in der Größenordnung der Wellenlänge der auftreffenden Wellen liegt [87]. Eine anschauliche geometrische Erklärung der Raumgitterinterferenzen an Kristallen gab Bragg [91] bereits Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts. Er betrachtete ihre Entstehung als Folge der Reflexion monochromatischer Röntgenstrahlen an aufeinander folgenden Netzebenen, wobei zwischen benachbarten reflektierten Strahlen ein Gangunterschied w auftritt, wie in Abbildung 63 dargestellt.

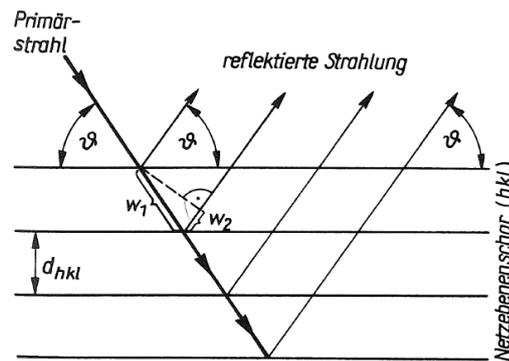


Abbildung 63: Reflexion von Röntgenstrahlung an einem Kristall [87].

Dieser Gangunterschied beträgt $w = w_1 + w_2$. Mit $w_1 = \frac{d}{\sin \vartheta}$ und $w_2 = w_1 \cos (180^\circ - 2\vartheta)$

findet man

$$w = \frac{d}{\sin \vartheta} (1 + \cos (180 - 2\vartheta)) =$$

$$\frac{d_{hkl}}{\sin \vartheta} (1 - \cos 2\vartheta) =$$

Gl. 1

$$\frac{d_{hkl}}{\sin \vartheta} (1 - \cos^2 \vartheta + \sin^2 \vartheta) =$$

$$2d_{hkl} \sin \vartheta$$

Eine Interferenz kann dann auftreten, wenn dieser Gangunterschied gerade ein ganzzahliges Vielfaches m der Wellenlänge λ wird, d.h. es gilt für die sogenannte Interferenzreflexion die Bedingung

$$m \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \vartheta \quad \text{Gl. 2}$$

Man bezeichnet m als die Interferenzordnung und ϑ als den Glanzwinkel (Bragg-Winkel).

Die Beziehung selbst ist als Bragg'sche Gleichung bekannt. Nur wenn diese Gleichung erfüllt ist, kann es zu einer Interferenzreflexion kommen. Mithilfe der Bragg'schen Gleichung kann nach einer Messung des Winkels ϑ der Netzebenenabstand berechnet werden [87].

Der schematische Aufbau eines Röntgendiffraktometers ist in Abbildung 64 gezeigt.

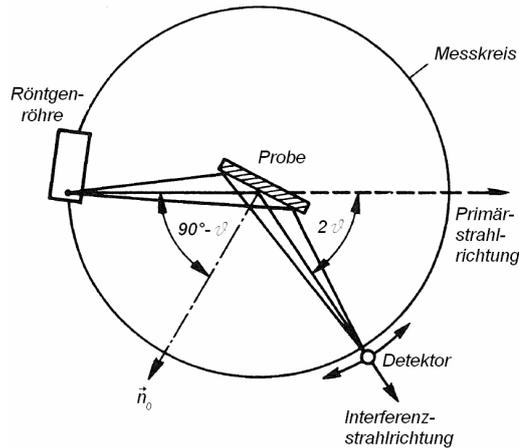


Abbildung 64: Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers (nach [87]).

Als Strahlungsquelle kommt dabei eine Röntgenröhre zum Einsatz, die das Röntgenspektrum des Röhrenmaterials abstrahlt. Im Falle des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Geräts wurde eine Kobaltröhre eingesetzt. Um monochromatische Röntgenstrahlung zu erhalten, löscht ein Filter (im Falle der Kobaltröhre ist dies ein Eisenfilter) das Bremskontinuum und alle Linien mit Ausnahme der $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Linien. Trifft der erzeugte monochromatische Röntgenstrahl nun auf eine um den Winkel φ gedrehte Probe, wird dieser teilweise absorbiert und zum Teil gebeugt. Durch die Beugung treten Wellenüberlagerungen auf, die je nach geometrischer Ausrichtung zu einer Verstärkung oder zur Auslöschung der Wellen führen. Wird die Bragg'sche Beziehung nach Gl. 2 erfüllt, tritt ein Intensitätsmaximum auf. Die Intensität des Reflexes wird mit einem Detektor gemessen, der sich bei Variation des Glanzwinkels φ so auf dem Messkreis mitbewegt, dass der Winkel zwischen Strahlrichtung und Detektor stets 2φ beträgt [87].

Für die Röntgendiffraktometrie wurde ein PANalytical X'Pert Pro MPD Röntgendiffraktometer verwendet. Falls nicht anders angegeben, wurden die Messungen in der Dünnschicht-Geometrie durchgeführt. Die Zuordnung der Signale wurde mithilfe der JCPDS-Datenbank vorgenommen.

3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine Methode zur oberflächensensitiven und zerstörungsfreien Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Festkörpern. Bei der Photoelektronenspektroskopie kann generell je nach Anregungsart zwischen der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS, Anregung mit UV-Licht) und der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, Anregung mit Röntgenstrahlung) unterschieden werden. Das Messprinzip der Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren

photoelektrischen Effekt. Dieser wurde bereits 1887 von Heinrich Hertz [92] und Wilhelm Hallwachs [93] experimentell nachgewiesen und schließlich durch Albert Einstein [94] quantenphysikalisch erklärt. Einstein erhielt dafür 1921 den Nobelpreis für Physik. Der äußere photoelektrische Effekt beschreibt die Emission von Elektronen aus Metalloberflächen durch Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlängen. Je nach Anregungswellenlänge werden die Elektronen aus bestimmten Regionen im Atom freigesetzt. Wird wie bei der UPS UV-Licht (vorwiegend aus Gasentladungslampen) zur Anregung der Probe verwendet, so werden Valenzelektronen aus dem untersuchten Material emittiert. Kommt wie bei der XPS energiereichere Röntgenstrahlung (charakteristische Röntgenstrahlung, meist $\text{Al}_{K\alpha}$ oder $\text{Mg}_{K\alpha}$) zum Einsatz, so stammen die emittierten Photoelektronen aus kernnahen Schalen [88,95]. Das Prinzip der Elektronenemission bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist schematisch in Abbildung 65 dargestellt.

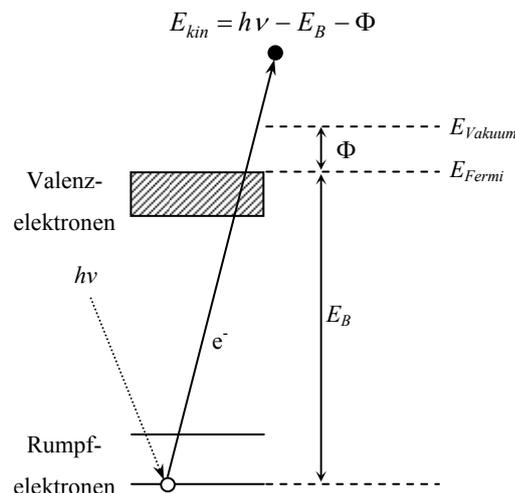


Abbildung 65: Prinzip der Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

Wie in der Graphik zu sehen ist, schlägt ein Photon des monofrequenten Röntgenstrahles bekannter Energie $h\nu$ ein Elektron e^- aus einer kernnahen Schale. Als Messgröße für die XPS dient die kinetische Energie E_{kin} des ausgesandten Elektrons, die wie folgt beschrieben werden kann:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad \text{Gl. 3}$$

mit

- E_{kin} : kinetische Energie des emittierten Elektrons
- $h\nu$: Energie der Anregungsstrahlung
- E_B : Bindungsenergie des emittierten Elektrons
- Φ : Austrittsarbeit ($\Phi = |E_{Vakuum} - E_{Fermi}|$)

Die kinetische Energie E_{kin} eines emittierten Elektrons setzt sich demnach aus der Energie der Anregungsstrahlung $h\nu$ abzüglich der Bindungsenergie des Elektrons E_B und der Austrittsarbeit Φ (Energie, die aufgewandt werden muss, um ein Elektron aus einem ungeladenen Festkörper zu lösen). Durch Umformen der Gleichung kann daraus die Bindungsenergie E_B des Elektrons berechnet werden:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi \quad \text{Gl. 4}$$

Die Bindungsenergie E_B ist charakteristisch für das Atom bzw. die Schale, aus dem das Elektron stammt. Der für die Messung verwendete Analysator, meist ein 180°-hemisphärischer Analysator, wird über elektrostatische Linsen und Gegenspannungen so eingestellt, dass nur Elektronen mit einer bestimmten Energie passieren und zum Detektor gelangen können. Als Detektor kommt meist ein Sekundärelektronenvervielfacher zum Einsatz. Das XPS-Spektrum erhält man durch Auftragen der Intensität (Zählrate) gegen die Bindungsenergie E_B der Photoelektronen [88,95,96].

Mithilfe der Photoelektronenspektroskopie lässt sich eine qualitative Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung durchführen. Weiters können Aussagen über die Oxidationsstufen der Elemente und über den Bindungstyp getroffen werden [88,97]. Mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium ist eine Identifizierung aller Elemente des Periodensystems möglich [98].

Im Zuge der XPS-Untersuchung wurde auch eine Auswertung der Daten mittels Wagner Chemical State Plot durchgeführt, wobei die kinetische Energie eines ebenfalls durch Röntgenstrahlung angeregten Auger-Elektrons auf der Ordinate gegen die Bindungsenergie eines emittierten Photoelektrons in negativer Richtung aufgetragen wird. Der nach Pierre Auger [99] benannte Auger-Effekt, auch innerer Photoeffekt bezeichnet, ist ein strahlungsloser Übergang eines Elektrons in der Elektronenhülle eines Atoms. Wenn auf ein kernnahes, fest gebundenes Elektron durch ein Photon oder ein Elektron genügend Energie übertragen wird, so wird dieses aus der Atomhülle herausgelöst. Der dadurch frei gewordene Platz in der kernnahen Schale wird durch ein Elektron aus einer weiter außen liegenden und somit höher energetischen Schale aufgefüllt, wobei die überschüssige Energie des Elektrons frei wird. Diese Energie kann durch Emission eines Photons, wie im Fall der charakteristischen Röntgenstrahlung, abgegeben werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass die Energie auf ein anderes Elektron übertragen wird, welches das Atom schließlich als Auger-Elektron verlässt. Die Energie des emittierten Auger-Elektrons ist von

den Energieniveaus des beteiligten Atoms abhängig daher charakteristisch für das Atom. Auf diesem Prinzip basiert die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), eine aufgrund der geringen Eindringtiefe von Elektronen äußerst oberflächensensitive Analysenmethode [95].

Für die XPS-Untersuchung der oberflächennahen Korrosionsprodukte kam ein Thermo Electron Theta Probe XPS-Spektrometer der Firma Thermo Fisher zum Einsatz. Für Referenzzwecke wurde die NIST XPS Datenbank [100] verwendet.

3.4 Atomabsorptionsspektrometrie

Grundlage der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist das Gesetz von Bunsen und Kirchoff, wonach ein Atom die Strahlung, die es emittieren kann, auch äußerst spezifisch absorbieren kann. Elektronen der betreffenden Atome gehen dabei in der Regel vom Grundzustand in einen angeregten Zustand über, der nur etwa 10^{-8} Sekunden dauert. Wenn das angeregte Elektron wieder in sein ursprüngliches Energieniveau zurückfällt, wird exakt die absorbierte Energie wieder in Form von Strahlung identischer Wellenlänge als absorbiert emittiert, die man als Fluoreszenzstrahlung messen kann [88,102,101].

Apparativ unterscheidet man zwischen der Flammen-AAS, der Graphitrohr-AAS und der Cold Vapour-AAS. Der prinzipielle Aufbau eines einfachen Flammen-AAS-Geräts ist in Abbildung 66 dargestellt.

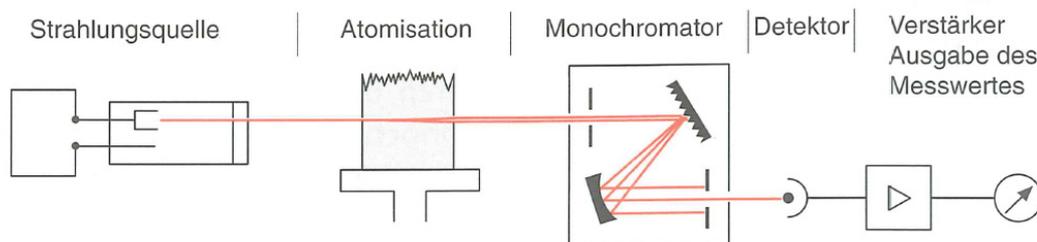


Abbildung 66: Prinzipieller Aufbau eines einfachen Flammen-AAS-Geräts [102].

Dabei emittiert eine Lichtquelle, üblicherweise eine Hohlkathodenlampe mit einer Kathode bestehend aus dem Element des Analyten, Licht verschiedener Wellenlänge mit einer bestimmten Intensität. Im Atomisator, der sich im Strahlengang befindet, wird die meist in Wasser gelöste Probe atomisiert. Im Falle der Flammen-AAS kommt dabei eine Gasflamme (üblicherweise aus einem Ethylen/Luft- oder Ethylen/Lachgas-Gemisch) zum Einsatz, in der die zu analysierende Lösung zerstäubt wird. Nach Schwächung (Absorption) des Lichtstrahles durch die atomisierte Probe wird seine Intensität hinter der Atomisiereinheit gemessen, mit der Intensität des eingestrahlenen Lichtstrahles verglichen und der Intensitätsverlust detektiert.

Die Messgröße der AAS ist wie bei allen quantitativen Absorptionsspektrometriearten die Extinktion E . Sie ist nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz direkt proportional der Konzentration c der absorbierenden Atome im Strahlengang und der Schichtdicke d der durchstrahlten Probe:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \qquad \text{Gl. 5}$$

mit

- E: Extinktion
- ε : elementspezifischer Extinktionskoeffizient (m^2/mol)
- c: Konzentration (mol/m^3)
- d: Schichtdicke der durchgestrahlten Probe (m)

Die Schichtdicke ist in der AAS eine durch die Ausmaße der Atomisierungseinheit festgelegte Konstante, sodass die Messgröße für ein bestimmtes Element nur noch von der Konzentration abhängig ist. Die Größe des Extinktionskoeffizienten ist für jedes Element und jede Absorptionslinie verschieden, denn sie hängt von der Wellenlänge ab. Um nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz die Konzentration des zu analysierenden Elementes in der Probe zu bestimmen, werden Kalibrierstandards verwendet. Bei der AAS handelt es sich also um ein Relativverfahren [88,102,101].

Für die AAS-Untersuchung wurde ein ICP-OES (induktiv gekoppeltes Plasma – Emissionsspektrometer) der Firma Perkin Elmer verwendet. Beim Modell handelte es sich um das Optima 4300 DV. Die Proben wurden zuvor sorgfältig mit VE-Wasser abgespült, die auf der Probe befindlichen unlöslichen Korrosionsprodukte und die darunterliegenden Reste der metallischen Beschichtung auf einer definierten Fläche bis zum Stahlsubstrat abgebeizt und die Beizlösung auf den Gehalt bestimmter Elemente mittels AAS untersucht.

3.5 Infrarotspektroskopie

Werden Atome entsprechend angeregt, so haben sie die Möglichkeit, durch Änderung der Atomabstände intern zu vibrieren oder um verschiedene Achsen zu rotieren. Die möglichen Übergänge korrespondieren mit Quantenenergien im Bereich der Infrarotstrahlung. Bei der Infrarotspektroskopie misst man die Wellenlänge und Intensität der Absorption infraroter Strahlung durch die Probe. Der infrarote Bereich des elektromagnetischen Spektrums befindet sich etwa zwischen 700 nm und 50 μm (das entspricht Wellenzahlen von 14300 cm^{-1} bis

200 cm^{-1}). Man unterscheidet dabei zwischen dem nahen Infrarot (NIR, Wellenlänge: 700 nm-2.5 μm , Wellenzahl: 12500-4000 cm^{-1}), dem mittleren oder klassischen Infrarot (MIR, Wellenlänge: 2.5-50 μm , Wellenzahl: 4000-200 cm^{-1}) und dem fernen Infrarot (FIR, Wellenlänge: 25-1000 μm , Wellenzahl: 400-10 cm^{-1}) [88,102,103].

Wird eine Molekülsorte mit Licht aus dem IR-Bereich bestrahlt, so stellt man bei einer Transmissionsmessung fest, dass bei bestimmten Wellenlängen Licht absorbiert wurde. Die Energie des fehlenden Lichtes hat im Molekül Schwingungen bzw. Rotation angeregt. Im Bereich des Fernen Infrarotlichtes werden vorwiegend Rotationen angeregt, im Bereich des Mittleren Infrarots die Grundschwingungen der Moleküle und im Bereich des Nahen Infrarotlichtes Kombinations- und Oberschwingungen. Wenn Atome oder Moleküle Strahlung absorbieren, erfolgt auch hier eine gequantelte Anregung in einen höheren Energiezustand [88,102,103].

Bei Molekülen mit mehr als zwei Atomen sind immer mehrere Bindungen von einem Schwingungsvorgang betroffen. Schon im einfachen Fall der CH_2 -Gruppe existieren sechs verschiedene Modi (s. Abbildung 67).

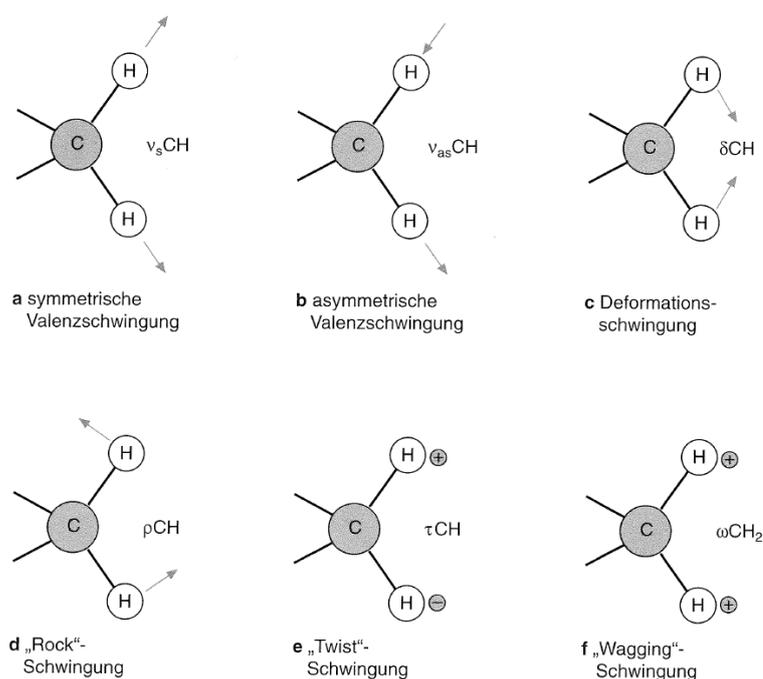


Abbildung 67: Schwingungsmoden einer CH_2 -Gruppe [102].

Die beobachteten Schwingungen lassen sich entweder als Streck- oder Biegeschwingung beschreiben, wobei die Streck-schwingung gleichbedeutend mit einer kontinuierlichen Änderung des interatomaren Abstandes entlang der Achse der Bindung zwischen zwei Atomen ist. Im Fall eines dreiatomigen Moleküls wie der CH_2 -Gruppe kann eine Streckung

der beiden C–H-Bindungen symmetrisch (a) in gleicher Richtung oder asymmetrisch (b) entgegengesetzt erfolgen. Die Streckschwingungen werden üblicherweise mit dem griechischen Buchstaben ν bezeichnet. Biegeschwingungen beinhalten eine Änderung des Bindungswinkels und lassen sich in vier Arten einteilen: (c) die Deformationsschwingung δ , (d) die Kippschwingung ρ (*rocking*), (e) die Torsionsschwingung τ (*twist*) und (f) die Nickschwingung ω (*wagging*) [88,102].

Zur spektralen Zerlegung der IR-Strahlung verwendet man dispersive oder nicht-dispersive Systeme. In Monochromatoren als Vertreter der dispersiven Systeme wurden früher auch Prismen eingesetzt, heute verwendet man wegen ihres höheren Auflösungsvermögens im IR-Bereich Gitter zur Aufspaltung des Lichtes. Im MIR-Bereich wird heutzutage üblicherweise die Interferenzmethode z.B. im Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FT-IR) angewendet. Im Gegensatz zur dispersiven Spektroskopiemethode wird hier das gesamte Spektrum über ein Interferogramm erfasst. In einem FT-IR Gerät (schematische Darstellung des Messprinzips s. Abbildung 68) wird das Licht der IR-Strahlungsquelle mittels eines Strahlenteilers C, auf den es in einem Winkel von 45° auftrifft, in zwei Strahlen geteilt. Der eine wird an einem feststehenden Spiegel A reflektiert, während der zweite von einem beweglichen Spiegel B reflektiert wird. Wenn die beiden Spiegel A und B äquidistant zum Strahlenteiler sind, tritt dort konstruktive Interferenz auf. Wird der bewegliche Spiegel um ein Viertel der Wellenlänge des auftreffenden Lichtes verändert, so bringt dies die reflektierenden Wellen des Strahlenteilers um 180° aus der Phase, sodass dort eine destruktive Interferenz stattfindet. Eine gleichförmige Bewegung des Spiegels B erzeugt so alternierend Energiemaxima und –minima entsprechend den beiden Interferenzarten. Ein Detektor zeichnet ein Interferogramm auf. Aufgrund der gleichförmigen Bewegung des Spiegels B zeigt es einen Intensitäts-Zeit-Verlauf.

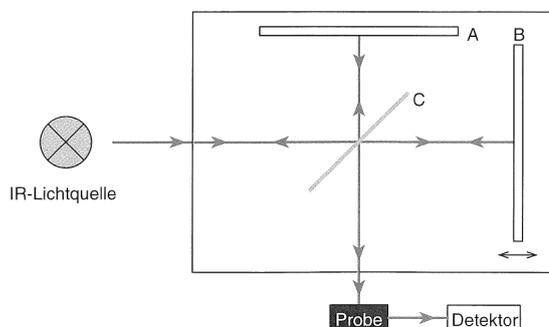


Abbildung 68: Schematische Darstellung des FT-IR-Prinzips (Michelson-Interferometer) [102].

Durch einen mathematischen Prozess, die sogenannte Fourier-Transform-Analyse, mithilfe derer diese Zeitabhängigkeit in eine Frequenzabhängigkeit umgewandelt wird, erhält man schließlich das gewünschte IR-Spektrum. FT-Spektrometer zeichnen sich vor allem durch eine exzellente Wellenlängengenauigkeit aus, sind aber mechanisch empfindlich. Da zum Erhalt des Spektrums immer der gesamte Frequenzbereich aufgenommen werden muss, sind diese Geräte auch langsamer als dispersive Systeme [88,102]. Für die IR-spektroskopische Untersuchung von Korrosionsproben wurde ein Bruker FT-IR-Spektrometer TENSOR 27 verwendet. Für die Untersuchung wurden die auf den Proben befindlichen Korrosionsprodukte mit einem Spatel abgekratzt, im Verhältnis 1:100 mit Kaliumbromid vermischt und zu einem Pressling geformt, der in weiterer Folge untersucht wurde. Um einen ausreichenden Homogenisierungsgrad im Pressling und eine Reproduzierbarkeit der Messung zu gewährleisten, wurden Parallelmessungen an drei verschiedenen Positionen am Pressling durchgeführt. Da diese in allen Fällen das gleiche Ergebnis zeigten, sind Homogenität und Reproduzierbarkeit der Messung als gegeben zu betrachten. Dieser Vorgang wurde für alle untersuchten Presslinge wiederholt. Falls nicht anders angegeben, handelt es sich bei den in dieser Arbeit angeführten IR-Spektren um Durchschnittsspektren aus den drei parallel gemessenen Einzelspektren pro Pressling.

3.6 Raman-Spektroskopie

Der sogenannte Raman-Effekt (auch Smekal-Raman-Effekt) wurde 1923 vom österreichischen Physiker Adolf Smekal [104] theoretisch vorhergesagt und 1928 von seinem indischen Kollegen Chandrasekhara Venkata Raman [105] experimentell bestätigt. Er beschreibt die inelastische Streuung von Licht an Molekülen [106].

Trifft der Laserstrahl auf die Probe, so gibt es mehrere Möglichkeiten, wie das Licht mit der Probe in Wechselwirkung tritt: Ein Großteil des Lichtes geht ungehindert durch und wird nicht detektiert. Ein geringer Teil des Lichtes (Faktor 10^{-4}) wird in alle Raumrichtungen gestreut, besitzt jedoch noch die Frequenz des eingestrahnten Lichts. Dabei handelt es sich um die sogenannte Rayleigh-Streuung. Ein noch geringerer Teil des Lichtes (Faktor 10^{-8}) wird ebenfalls in alle Raumrichtungen gestreut, unterliegt aber einer Frequenzverschiebung. Diese entsteht zum einen durch Absorption von Energie zur Anregung von Schwingungen im Molekül, wobei es zu einer energetischen Schwächung der anregenden Strahlung und damit verbunden einer Verschiebung zu größeren Frequenzen / kleineren Wellenzahlen kommt. Diese Art von inelastischer Streuung wird Stokes-Streuung genannt. Trifft der Strahl auf ein Molekül, das sich bereits in einem angeregten Schwingungszustand befindet, so kann diese Energie auf den eingestrahnten Lichtstrahl abgegeben werden, der dadurch höherenergetisch

und zu kleineren Frequenzen / größeren Wellenzahlen hin verschoben wird. Dabei handelt es sich um die sogenannte Anti-Stokes-Streuung (s. Abbildung 69).

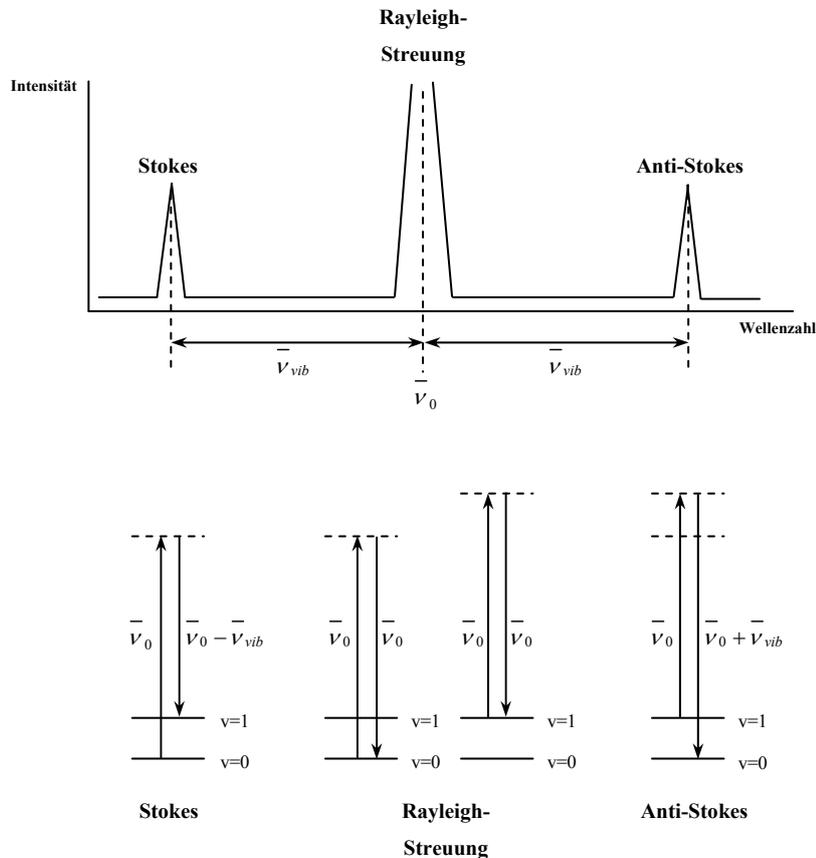


Abbildung 69: Arten der Streuung bei der Raman-Spektroskopie (eigene Darstellung).

Man verwendet zur Anregung einen Laser, dessen Wellenlänge im sichtbaren oder IR-Bereich liegt. Am häufigsten kommen dabei Nd-YAG-Laser (Wellenlänge: 1064 nm, Wellenzahl: 9398 cm^{-1}) oder Ar-Laser (Wellenlänge: 488 nm, Wellenzahl: 20492 cm^{-1}) zum Einsatz. Während der Bestrahlung wird das Spektrum der Streustrahlung in einem bestimmten Winkel (meist 90°) gemessen. Bei den meisten Raman-Spektrometern kommen Doppelmonochromatoren zum Einsatz, um unerwünschte Strahlung zu minimieren. Sekundärelektronenvervielfacher dienen in den meisten Geräten als Detektoren [88].

Bei Raman-Spektren ist es üblich, auf der Abszisse die Verschiebung der Wellenzahl, $\Delta \bar{\nu}$, aufzutragen, die als Differenz der Wellenzahlen von gemessener und anregender Strahlung definiert ist. Die Differenz zwischen der Frequenz des eingestrahlteten Lichtes und einer Raman-Linie ist die Frequenz der dazugehörigen Schwingung [88].

Sowohl bei der IR-Spektroskopie als auch der Raman-Spektroskopie werden im Molekül angeregte Schwingungszustände untersucht. Die Raman-Frequenzverschiebung und die Frequenz der Infrarot-Absorptionsbande sind dabei prinzipiell identisch. Eine Substanz ist

jedoch nur dann Raman-aktiv bzw. ist dann IR-inaktiv, wenn eine angeregte Schwingung symmetrisch ist, also keine Änderung des Dipolmoments bewirkt. Kommt es jedoch zur Änderung des Dipolmomentes aufgrund einer asymmetrischen Schwingung, so ist diese nur im IR-Spektrum zu sehen, nicht jedoch im Raman-Spektrum [88].

Bei der Untersuchung von anorganischen Substanzen zeigt die Raman-Spektroskopie deutliche Vorteile gegenüber der IR-Spektroskopie, da die Schwingungsenergien von Metall-Liganden-Bindungen meist im Bereich von 100 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} , einer Infrarot-Region, die sich nur schwer untersuchen lässt, liegen. Diese Schwingungen sind oft Raman-aktiv und Banden mit $\Delta\bar{\nu}$ -Werten in diesem Bereich sind leicht zu beobachten [88].

Für die Raman-spektroskopische Untersuchung der Korrosionsproben wurde ein Dilor-Jobin Yvon Horiba Raman-Spektrometer ausgestattet mit einem roten HeNe-Laser (632.8 nm) und einem Peltier-gekühltem CCD-Detektor verwendet.

IV ERGEBNISSE

1 Chloridhaltige Prüfmedien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Beschichtungen in unterschiedlichen chloridhaltigen Laborkorrosionsprüfungen getestet. Dabei wurde hauptsächlich der neutrale Salzsprühtest verwendet. Anschließend wurde auch auf den Einfluss des pH-Wertes und auf den des Kations im Salz eingegangen.

1.1 Neutraler Salzsprühtest

Im neutralen Salzsprühtest wurden alle Beschichtungssysteme ohne mechanische Beanspruchung und ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband mit einer definierten mechanischen Beanspruchung geprüft.

1.1.1 Proben ohne mechanische Beanspruchung

1.1.1.1 ZnAlMg 2-2

1.1.1.1.1 Visuelle und elektronenmikroskopische Auswertung der Probenoberfläche

Abbildung 70 zeigt Fotos der ZnAlMg 2-2-Proben nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten im Salzsprühtest. Bereits nach 24-stündiger Auslagerung im Korrosionstest ist die ZnAlMg 2-2-Probe dünn mit Korrosionsprodukten belegt. Mit zunehmender Auslagerungsdauer nimmt die Dicke der Korrosionsproduktschicht langsam zu. Durch die ungleichmäßige Ausbereitung der Weißrostschicht kann man bei genauer Betrachtung der Proben zwei farblich unterschiedliche Bereiche auf der Probenoberfläche ausmachen: Zum einen helle Regionen, die durch lokal relativ dicke Weißrostaufwachsungen charakterisiert sind; zum anderen graue Bereiche dazwischen, die lediglich von einer eher dünnen Korrosionsproduktschicht bedeckt sind. Ab einer Auslagerungsdauer von etwa 400 h ändert sich das Erscheinungsbild der ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben nur mehr wenig.

Den ersten Rotrost auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband kann man nach 1320 h Auslagerung im Salzsprühtest beobachten, wobei dieser lokal in Form äußerst kleiner Rotrostpunkte auftritt. Flächendeckenden Grundmaterialangriff und großflächige

Rotrostbereiche können erst bei noch längeren Auslagerungszeiten nachgewiesen werden. Eine 7 µm dicke metallische ZnAlMg 2-2-Beschichtung kann folglich das darunterliegende Stahlsubstrat 1320 h lang vor einem Grundmaterialangriff schützen, bevor es lokal zu einem korrosiven Angriff dieses kommt.

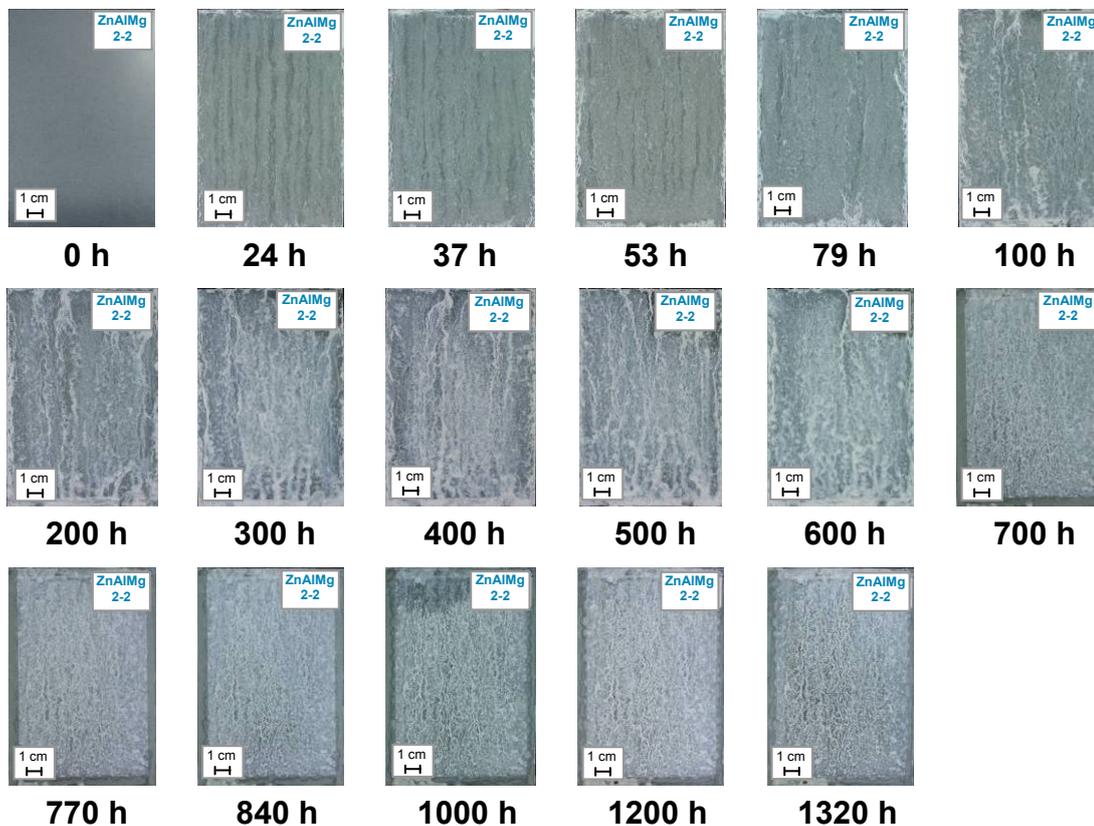


Abbildung 70: ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühstest.

In Abbildung 71 ist ein vom beginnenden lokalen Rotrost betroffener Bereich auf der 1320 h im Salzsprühstest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-Probe vergrößert gezeigt¹. Bei Betrachtung der vergrößerten Darstellung entsteht der Eindruck, dass das erste Auftreten von Rotrost bevorzugt in den grauen Regionen, also zwischen den dicken Weißrostaufwachsungen, stattfindet. Da es jedoch auch möglich erscheint, dass der Grundmaterialangriff in den weißen Bereichen erst gar nicht wahrgenommen werden kann, da er von den Weißrostaufwachsungen überdeckt wird, wurden in weiterer Folge im Bereich der Vergrößerung sämtliche oberflächennahen Korrosionsprodukte mit einem Spatel vorsichtig abgeschabt. Tatsächlich kann dadurch auch Rotrost in den weißen Bereichen festgestellt werden. Das erste Auftreten von Rotrost geht demzufolge definitiv nicht von einer bestimmten farblich ausgeprägten Region aus, sondern findet in den weißen und grauen Bereichen gleichermaßen statt.

¹ Die vergrößerte Darstellung wurde kurz nach dem Originalbild angefertigt. Da die Probe in der Zwischenzeit besser austrocknen konnte, erscheint die vergrößerte Darstellung etwas heller.

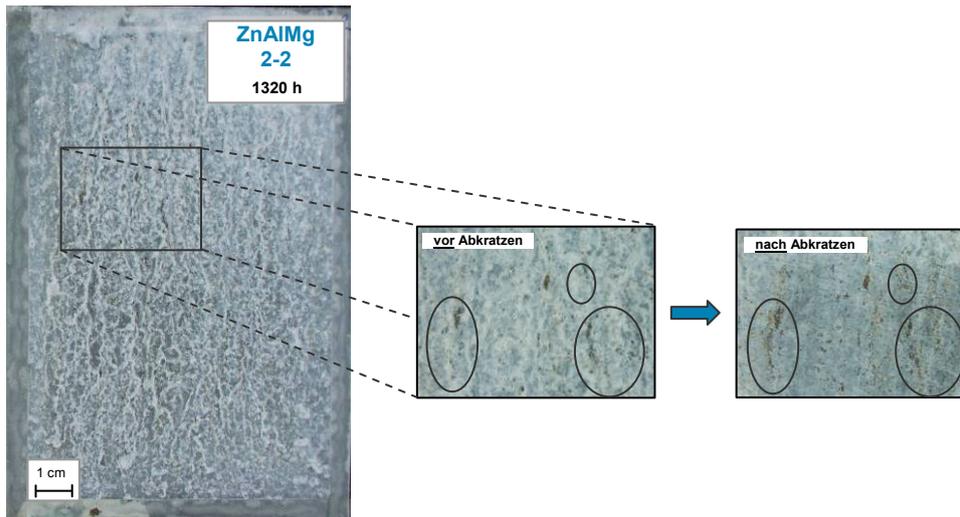


Abbildung 71: ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband nach 1320 h Auslagerung im Salzsprühtest.

Um die Korrosion der metallischen Beschichtung im Frühstadium zu untersuchen, wurde eine ZnAlMg 2-2-beschichtete Probe 12 h im Salzsprühtest ausgelagert und dazwischen in regelmäßigen Abständen (1.5 h, 3 h, 4.5 h, 6 h, 9 h, 12 h) aus der Korrosionsprüfkammer entnommen um die Oberfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop zu untersuchen. Vor der Auslagerung wurde die Probe mit vier Markierungspunkten, die in Form eines Quadrates angeordnet sind, versehen. Bei den Markierungen handelte es sich um pyramidenförmige Eindrücke in die ZnAlMg 2-2-Beschichtung, die mit Hilfe eines Vickers-Härteprüfgerätes erzeugt wurden. Ein Foto der betreffenden Probe vor der Auslagerung im Salzsprühtest ist in Abbildung 72 (a) zu sehen. Die Vickers-Eindrücke sind darin stark vergrößert eingezeichnet. Nach definierten Auslagerungszeiten wurde jeweils links und rechts von jeder Markierung eine REM-Aufnahme angefertigt (Schema s. Abbildung 72 (b)). Auf diese Weise konnte an acht Stellen (zwei pro Vickers-Eindruck) der Korrosionsverlauf auf der Oberfläche bildlich festgehalten werden.

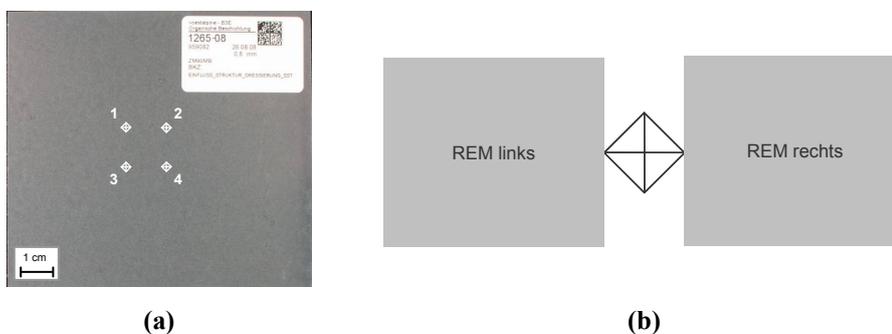


Abbildung 72: (a) ZnAlMg 2-2-Probe mit stark vergrößert eingezeichneten Vickers-Eindrücken;
(b) Schematische Darstellung der Position für die REM-Aufnahmen.

Abbildung 73 zeigt Fotos der ZnAlMg 2-2-beschichteten Stahlprobe nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten im Salzsprühtest.

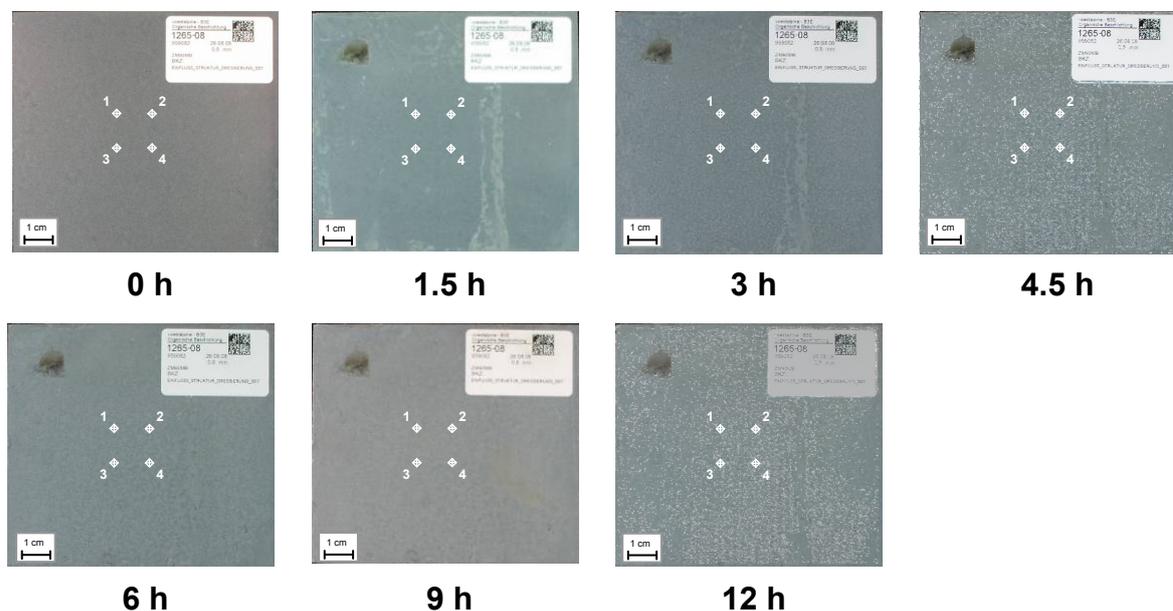


Abbildung 73: ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest (Anm.: der dunkle Fleck in der linken oberen Ecke stammt vom Ständer, auf dem die Probe platziert war).

Die Probe zeigt optisch lediglich eine dünne Belegung der Oberfläche mit Korrosionsprodukten, wodurch es zu einem matten Erscheinungsbild kommt. Um die Ausbildung der weißen und grauen Bereiche ebenfalls nachzuweisen, ist die Auslagerungsdauer von 12 h zu kurz.

Im Rahmen dieser Arbeit werden nun drei der acht Messstellen eingehender diskutiert. Dabei handelt es sich um folgende Positionen:

Position 1: links von Vickers-Eindruck 3: vermehrtes Auftreten von Zinkdendriten,

Position 2: links von Vickers-Eindruck 4: $MgZn_2$ -Phase dominierend,

Position 3: rechts von Vickers-Eindruck 4: reich an binärem Eutektikum Zn – $MgZn_2$.

Position 1 markiert jene Stelle links neben Vickers-Eindruck 3, an der vermehrt Zinkdendriten gefunden werden können. REM-Aufnahmen dieser Messstelle vor und nach Auslagerung im Salzsprühtest sind in Abbildung 74 gezeigt. Man kann bereits nach einer Auslagerungsdauer von 1.5 h lokal Korrosionsprodukte auf der Probenoberfläche feststellen. Bei genauerer Betrachtung lässt sich erkennen, dass diese vorwiegend über der $MgZn_2$ -Phase gebildet werden. $MgZn_2$ scheint demnach bei Auslagerung im Salzsprühtest bevorzugt angegriffen zu werden. Die Korrosionsprodukte breiten sich daraufhin kontinuierlich über alle Phasen aus und bedecken nach 12 h Auslagerung im Salzsprühtest die gesamte ZnAlMg 2-2-

Beschichtung. Nach dieser Auslagerungsdauer können auf der Probenoberfläche auch vereinzelt Kristalle gefunden werden.

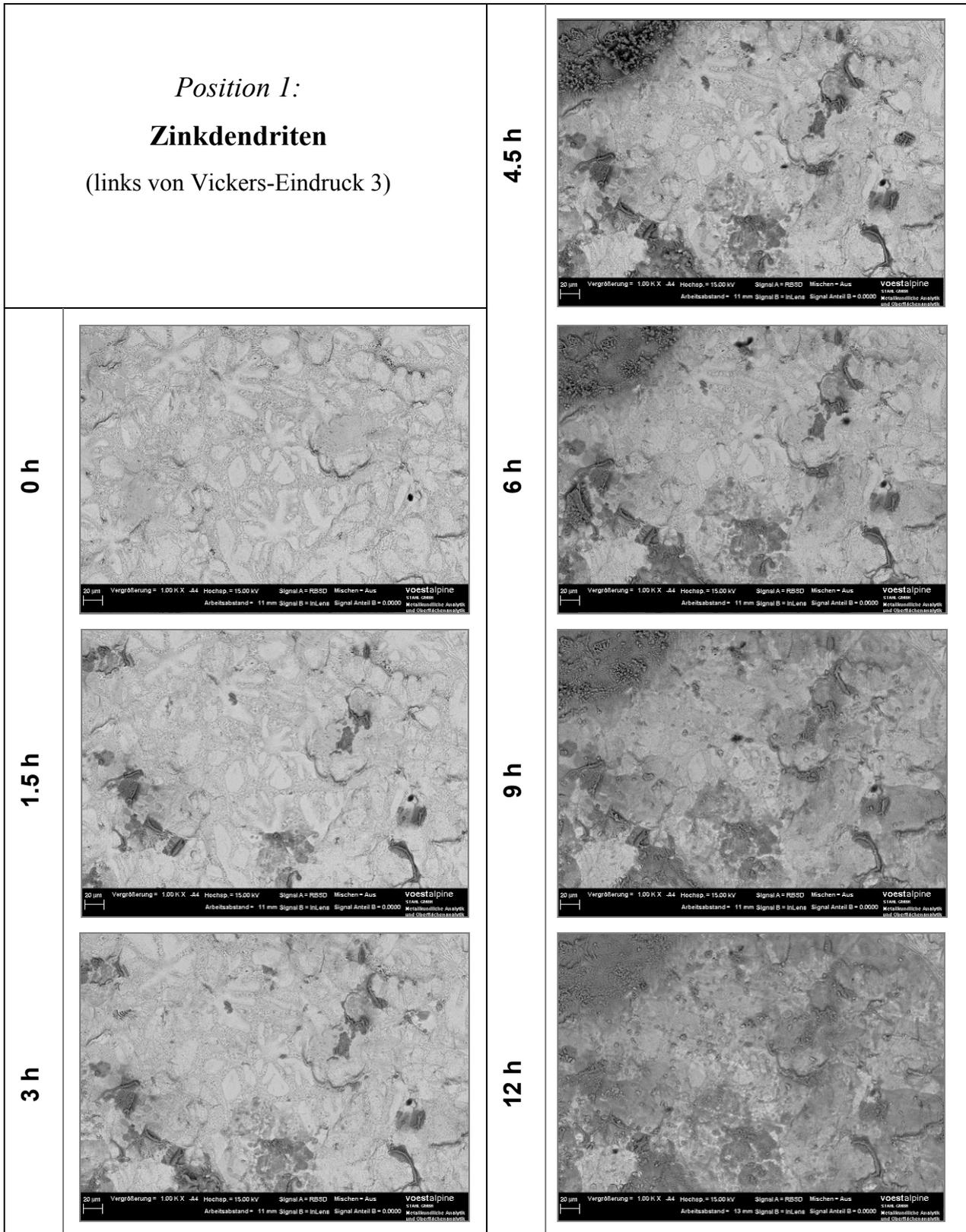


Abbildung 74: REM-Aufnahmen von Position 1 (Zinkdendriten) auf der ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe nach 0, 1.5, 3, 4.5, 6, 9 und 12 h Auslagerung im Salzsprühtest.

Die REM-Aufnahmen von Position 2, in der die $MgZn_2$ -Phase dominierend ist, werden in Abbildung 75 gezeigt. Auch hier kann wieder der bevorzugte korrosive Angriff von $MgZn_2$ festgestellt werden. Es kommt ebenfalls zur Bildung von kristallinen Korrosionsprodukten auf der Oberfläche. Diese Kristalle bleiben im weiteren Verlauf der Auslagerung erhalten und unterliegen keiner neuerlichen Umwandlung. Nach 12 h Auslagerung im Salzsprühtest ist die gesamte Probenoberfläche vollständig mit Korrosionsprodukten bedeckt, sodass die darunter liegende ZnAlMg 2-2-Beschichtung nicht mehr sichtbar ist.

Position 3 befindet sich rechts von Vickers-Eindruck 4 und ist durch das vermehrte Auftreten des binären Eutektikums aus Zink und $MgZn_2$ charakterisiert. Die dazugehörigen REM-Aufnahmen sind Abbildung 76 zu entnehmen. Es zeigt sich ein ähnliches Bild wie schon bei den zuvor untersuchten Stellen. Bereits nach kurzer Auslagerung von 1.5 h sind auf der Probe Korrosionsprodukte zu erkennen. In diesem Fall erstrecken sich die Korrosionsprodukte zunächst über das binäre Eutektikum, aus dem $MgZn_2$ selektiv herausgelöst wird. Es können ebenfalls Stellen mit kristallinen Korrosionsprodukten ausgemacht werden. Nach einer Auslagerungsdauer von 12 h ist die Korrosion über die gesamte untersuchte Fläche soweit fortgeschritten, dass die gesamte ZnAlMg 2-2-Beschichtung mit Korrosionsprodukten bedeckt ist.

Vergleicht man nun diese drei unterschiedlichen Stellen auf der ZnAlMg 2-2-Beschichtung, so kann kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Positionen festgestellt werden. In allen Fällen stellt die $MgZn_2$ -Phase, entweder primär ausgeschieden oder als Bestandteil des binären Eutektikums, jenen Bestandteil der Beschichtung dar, der zuerst selektiv einem korrosiven Angriff unterliegt. In allen Bereichen kann die Bildung von Kristallen nachgewiesen werden. Die Korrosionsprodukte breiten sich im weiteren Verlauf der korrosiven Belastung unabhängig von der darunter befindlichen Phase der ZnAlMg 2-2-Beschichtung kontinuierlich aus und erstrecken sich nach 12-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest an allen untersuchten Stellen über die gesamte Probenoberfläche.

In weiterer Folge wird nun näher auf die Zusammensetzung der auf der ZnAlMg 2-2-Oberfläche gebildeten Korrosionsprodukte, insbesondere auf die gebildeten Kristalle, eingegangen. In diesem Kontext werden auch REM-Aufnahmen und EDX-Analysen von anderen Positionen als den bisher präsentierten gezeigt. Zur besseren Übersicht wird dabei immer eine REM-Aufnahme der jeweiligen Stelle vor der Auslagerung im Salzsprühtest gezeigt, um genauere Informationen über die Mikrostruktur im Ausgangszustand zu geben.

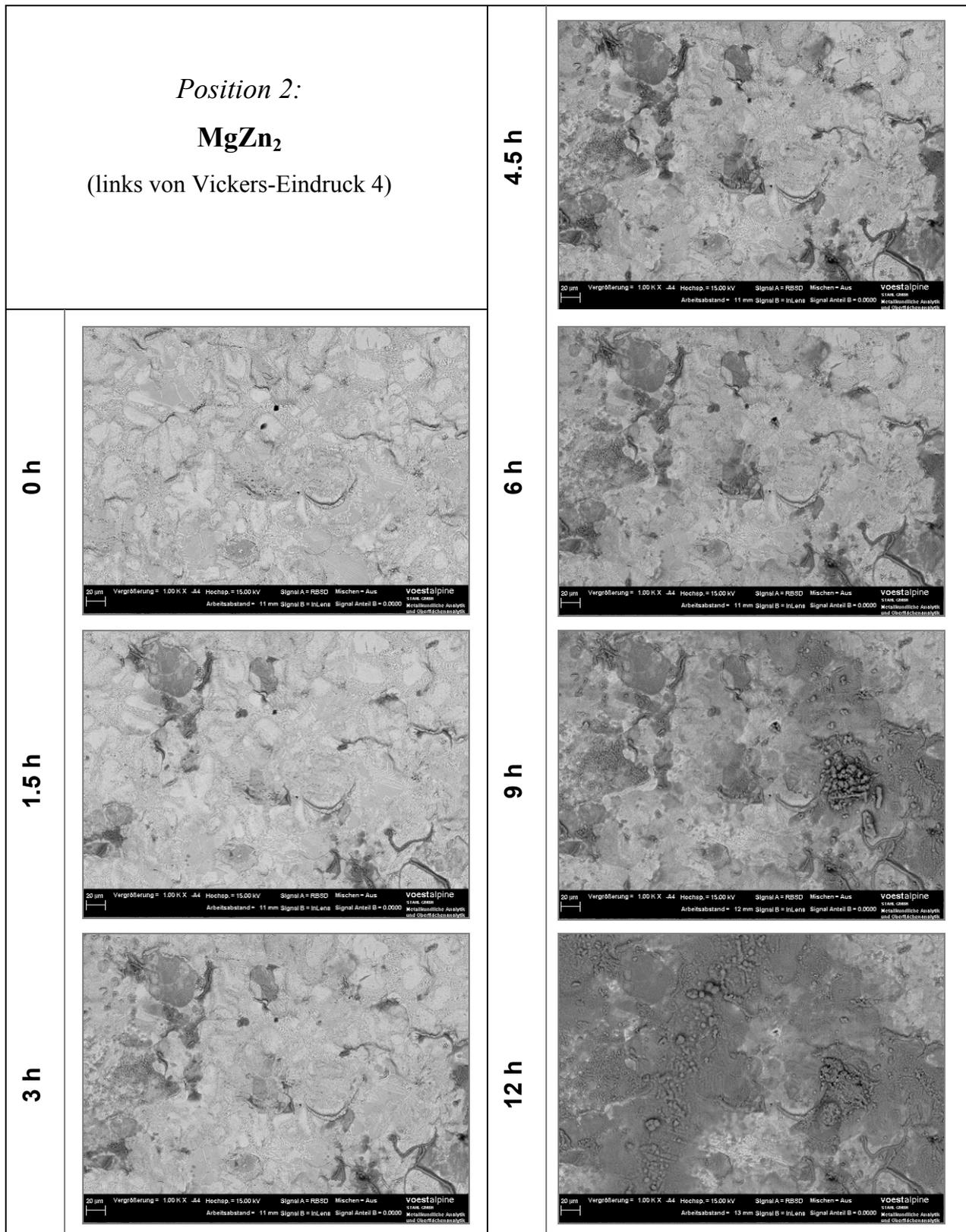


Abbildung 75: REM-Aufnahmen von Position 2 (MgZn₂) auf der ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe nach 0, 1.5, 3, 4.5, 6, 9 und 12 h Auslagerung im Salzsprühtest.

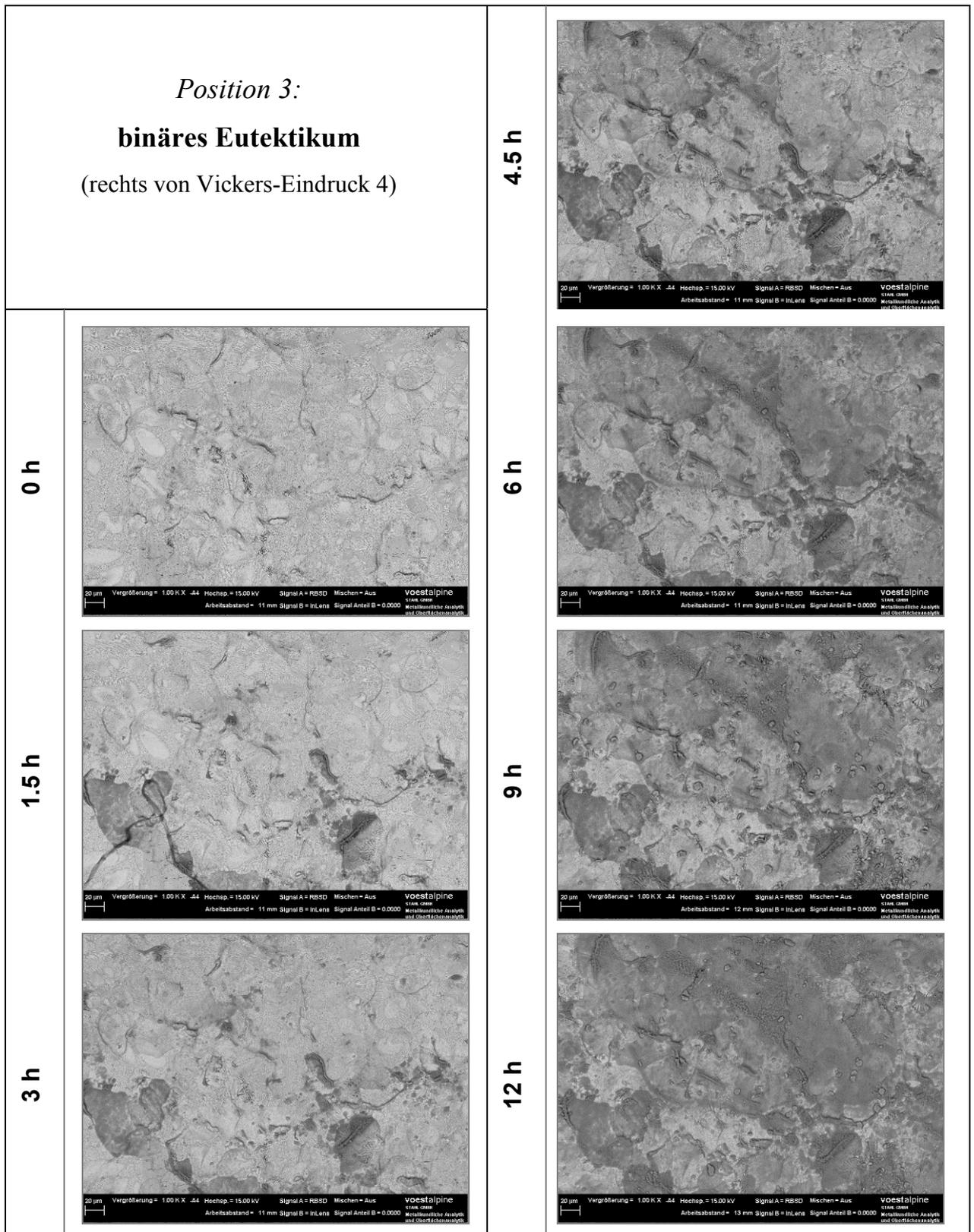


Abbildung 76: REM-Aufnahmen von Position 3 (binäres Eutektikum) auf der ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe nach 0, 1.5, 3, 4.5, 6, 9 und 12 h Auslagerung im Salzsprühtest.

Abbildung 77 zeigt die Stelle rechts von Vickers-Eindruck 3 vor und nach 1.5 h Auslagerung im Salzsprühtest. Detailaufnahmen der linken oberen Ecke mit Rückstreuelektronen- bzw. Sekundärelektronendetektor sind ebenfalls dargestellt.

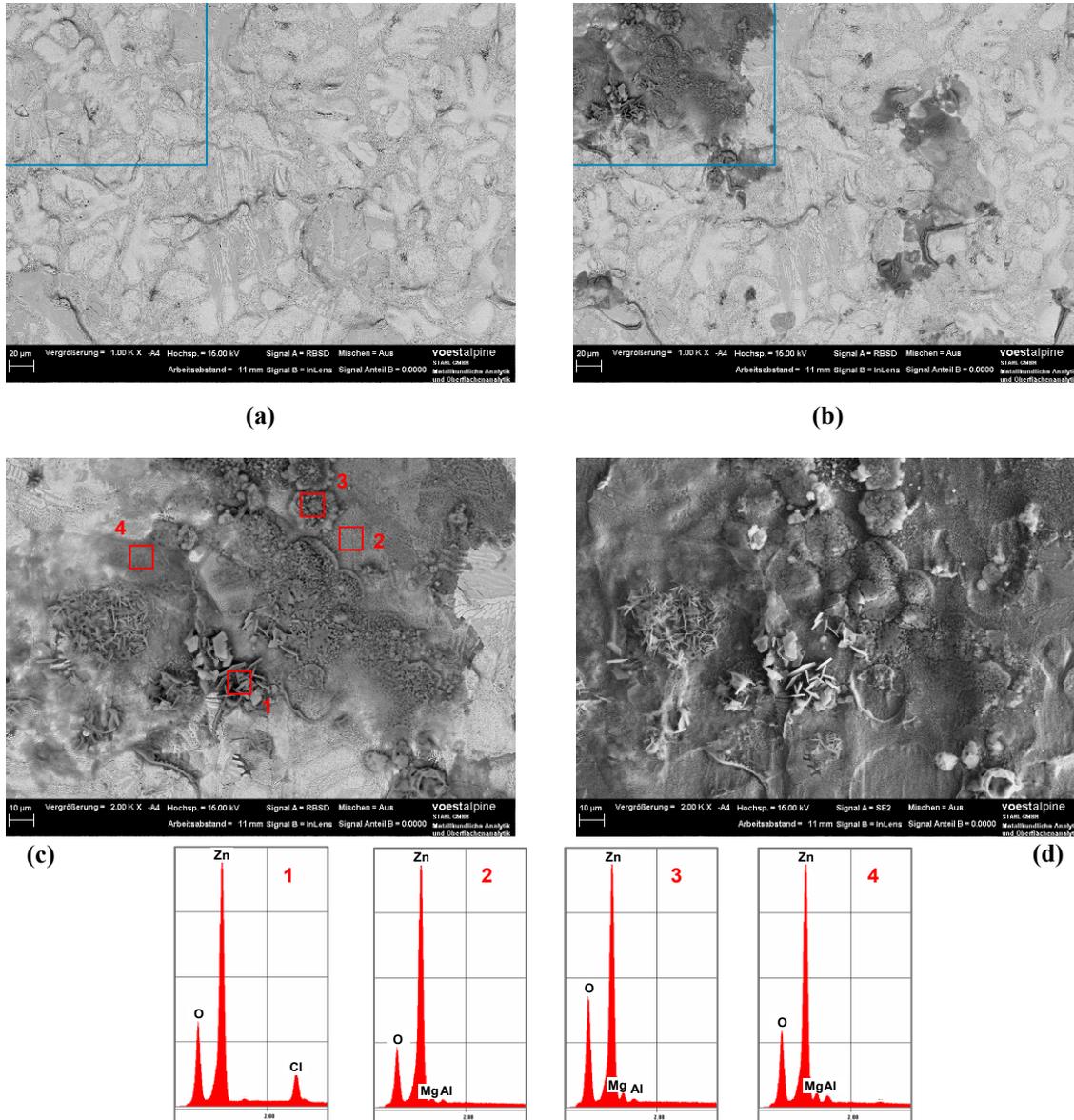


Abbildung 77: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren der Stelle rechts von Vickers-Eindruck 3; (a) vor Auslagerung; (b) nach 1.5 h Auslagerung, (c) Detailaufnahme nach 1.5 h Auslagerung (Rückstreuelektronendetektor); (d) Detailaufnahme nach 1.5 h Auslagerung (Sekundärelektronendetektor).

Auch hier kann man den selektiven Angriff des im Eutektikum gebundenen $MgZn_2$ (s. dazu linke obere Ecke) gut erkennen. Abbildung 77 (c) und (d) zeigen Detailaufnahmen dieses Bereiches. Man kann sehr deutlich die während der korrosiven Belastung ebenfalls gebildeten Kristalle erkennen. Laut EDX-Analyse (s. EDX 1) bestehen diese aus Zink, Sauerstoff und Chlor. Die in den angrenzenden Bereichen gebildeten Korrosionsprodukte enthalten jedoch kein Chlor; man kann dort nur Zink, Sauerstoff, Magnesium und Aluminium in den

Korrosionsprodukten nachweisen (s. EDX 2-4). Da die Korrosionsproduktschicht zu diesem Zeitpunkt allerdings noch äußerst dünn ist, ist nicht auszuschließen, dass bei dieser Untersuchung die darunterliegende metallische ZnAlMg 2-2-Beschichtung teilweise mitgemessen wurde, was eine Quantifizierung der in den Korrosionsprodukten gebundenen Elemente nicht erlaubt.

Abbildung 78 zeigt REM-Aufnahmen der Stelle links von Vickers-Eindruck 1 vor und nach 3-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest. Man kann auf der REM-Aufnahme nach der korrosiven Belastung zwei große dicht mit Kristallen bedeckte Bereiche ausmachen (s. rote Markierungen). Betrachtet man diese Stellen auf der REM-Aufnahme, die vor der Auslagerung im Korrosionstest angefertigt wurde, kann man erkennen, dass sich die Kristalle quer über sämtliche Phasengrenzen hinweg ausgebreitet haben. Die Bildung der Kristalle kann daher nicht mit einer bestimmten Phase des ZnAlMg 2-2-Systems in Zusammenhang gebracht werden.

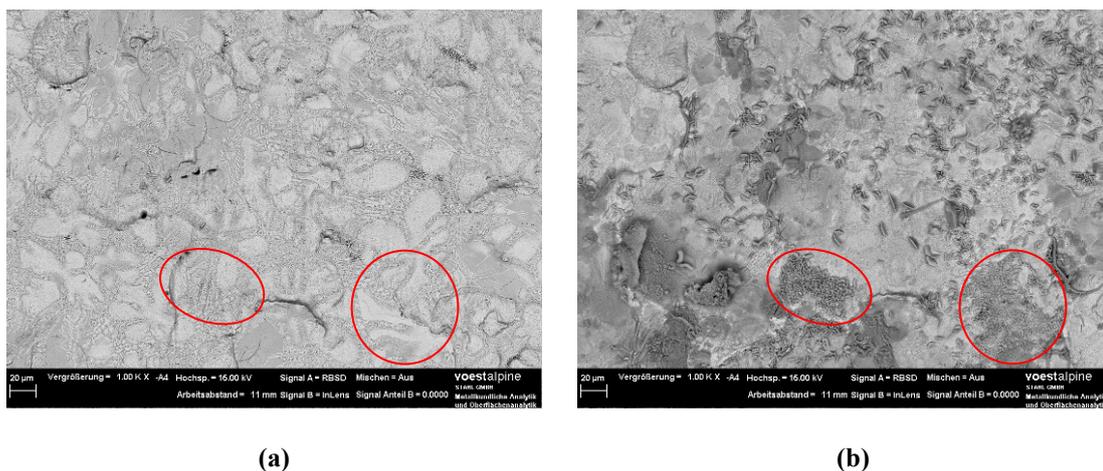


Abbildung 78: REM-Aufnahmen der Stelle links von Vickers-Eindruck 1;
(a) vor Auslagerung im Salzsprühtest; (b) nach 3 h Auslagerung im Salzsprühtest

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass schon bei sehr kurzen Auslagerungszeiten im Salzsprühtest ein korrosiver Angriff der ZnAlMg 2-2-Oberfläche erfolgt. $MgZn_2$ wird dabei zunächst selektiv angegriffen. Innerhalb der ersten 12 h Auslagerung kommt es zur Bildung einer dünnen, flächendeckenden Korrosionsproduktschicht, unabhängig davon, welche Phase in der ZnAlMg 2-2-Mikrostruktur vorherrschend ist. Weiters kommt es zur Bildung chloridhaltiger Kristalle, deren Auftreten allerdings nicht mit einer bestimmten Phase des ZnAlMg 2-2-Systems in Zusammenhang gebracht werden kann.

Bei länger im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-Proben fällt auf, dass sich auf der Probenoberfläche zwei farblich unterschiedliche Bereiche ausbilden. Auf einer 150 h im

Salzsprühtest ausgelagerten Probe, die in Abbildung 79 dargestellt ist, kann man dies besonders deutlich erkennen. Es handelt sich dabei zum einen um helle Regionen auf der Probe, die mit einer relativ dicken Schicht weißer Korrosionsprodukte bedeckt sind. Zum anderen können graue Bereiche ausgemacht werden, die nur von einer eher dünnen Korrosionsproduktschicht bedeckt zu sein scheinen. Diese verschiedenartigen Bereiche wurden in weiterer Folge näher untersucht. Zunächst wurden REM-Aufnahmen und EDX-Analysen in den entsprechenden Regionen durchgeführt.

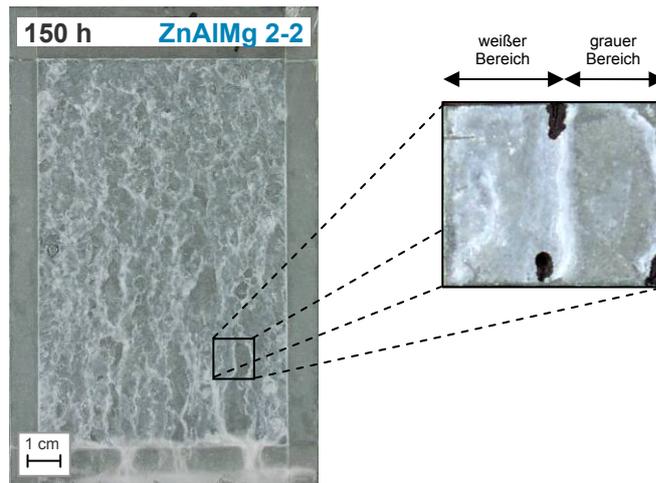


Abbildung 79: Weiße und graue Bereiche auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nach 150 h Auslagerung im Salzsprühtest.

Abbildung 80 zeigt REM-Aufnahmen und EDX-Spektren der weißen und grauen Bereiche auf einem ZnAlMg 2-2-beschichteten Stahlband nach 150-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest. In dieser Darstellung wird der Unterschied zwischen den beiden Bereichen augenscheinlich. Die Struktur der Korrosionsprodukte im weißen Bereich (s. Abbildung 80 (a)) ist überwiegend porös und schwammartig. Die Korrosionsprodukte sind auffallend voluminös. Zudem ist ihre Haftung äußerst schlecht; auf der REM-Aufnahme kann man erkennen, dass die Korrosionsprodukte bereits teilweise abgeplatzt sind. Die EDX-Analyse im weißen Bereich zeigt das Vorhandensein von Zink, Sauerstoff und geringen Mengen Magnesium an.

Im Gegensatz dazu ist die Struktur der Korrosionsprodukte im grauen Bereich gänzlich anders. In dieser Region kommt es zur Bildung von Kristallen an der Oberfläche (s. Abbildung 80 (b)). Laut EDX-Analyse enthalten diese Kristalle neben Zink und Sauerstoff auch eine erhebliche Menge an Chlor. Magnesium kann im grauen Bereich mit EDX nicht nachgewiesen werden. Es handelt sich demnach um jene Kristalle, die auch bei der vorangegangenen Untersuchung von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband, welches bis zu

12 h im Salzsprühtest ausgelagert war, nachgewiesen werden konnten. Um die exakte chemische Zusammensetzung der Kristalle zu ermitteln, wurde eine Untersuchung dieser mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt.

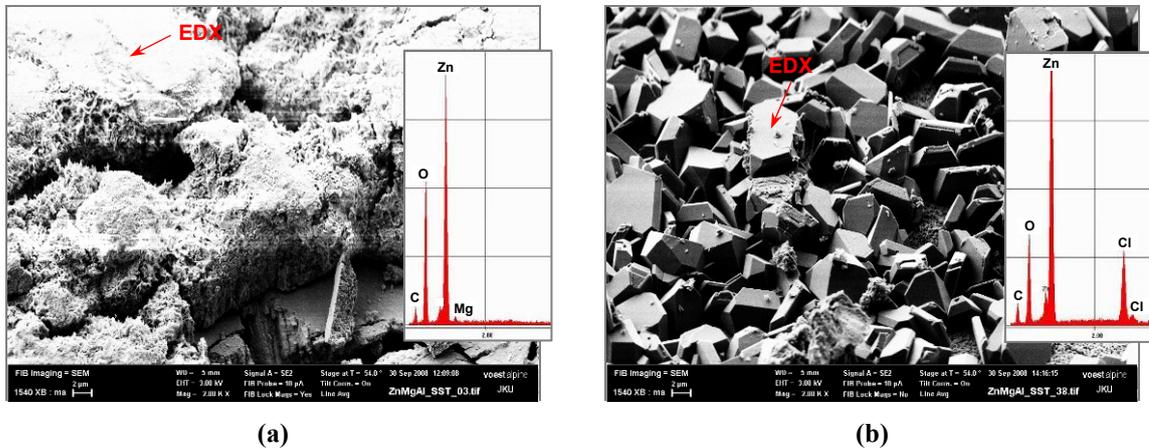


Abbildung 80: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren der ZnAlMg 2-2-Probenoberfläche nach 150 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) weißer Bereich, (b) grauer Bereich.

1.1.1.2 Raman-Spektroskopie

Abbildung 81 zeigt das Raman-Spektrum der im grauen Bereich gebildeten Kristalle. Die relevanten Banden sind dabei mit den entsprechenden Wellenzahlen versehen und können eindeutig Zinkhydroxychlorid, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, zugeordnet werden. Betrachtet man nun die Bereiche zwischen den Kristallen im grauen Bereich genauer, so kann man feststellen, dass es unter den Kristallen zur Bildung poröser Korrosionsprodukte, von der Struktur her ähnlich jenen im weißen Bereich, kommt. Dies erklärt auch das Auftreten weiterer Peaks im Raman-Spektrum, auf die jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird.

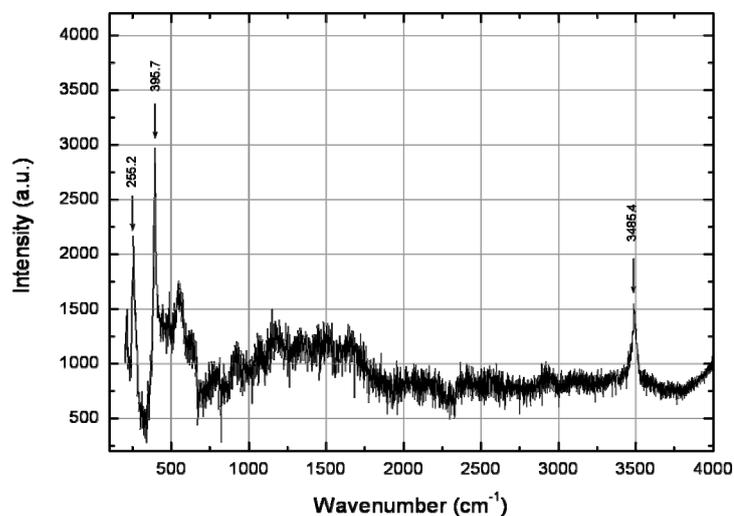


Abbildung 81: Raman-Spektrum der im grauen Bereich gebildeten Kristalle.
(Zuordnung [107]: 255.2 cm^{-1} : Zn-Cl, 395.7 cm^{-1} : Zn-O vib., 3485.4 cm^{-1} : O-H str.)

Um zusätzlich Erkenntnisse über die chemische Zusammensetzung der in den entsprechenden Bereichen gebildeten Korrosionsprodukte zu erhalten, wurden diese weiters mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert.

1.1.1.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Für die Untersuchung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde eine ZnAlMg 2-2-beschichtete Probe verwendet, die 360 h im Salzsprühtest ausgelagert war.

Abbildung 82 *links* zeigt ein Foto der Probe, wobei ein schwarzes Rechteck den für die Untersuchung herangezogenen Messbereich kennzeichnet. In Abbildung 82 *rechts* sind die analysierten grauen und weißen Stellen im Messbereich vergrößert dargestellt.

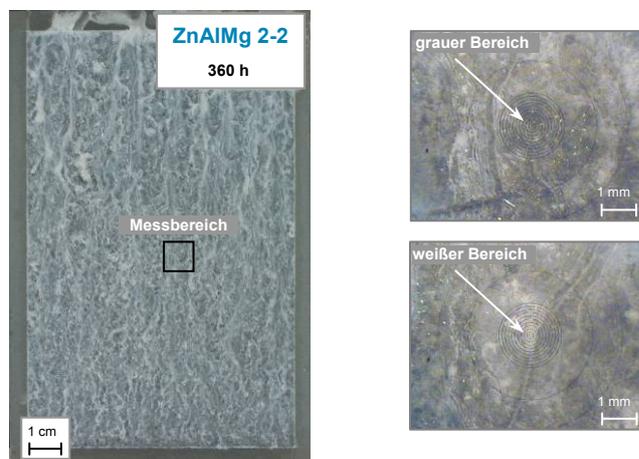


Abbildung 82: ZnAlMg 2-2-beschichtete Probe für die XPS-Untersuchung;

links: Foto der Probe mit eingezeichnetem Messbereich,

rechts: Vergrößerung der analysierten grauen und weißen Stellen im Messbereich.

Tabelle 8 zeigt das Ergebnis der Element-Quantifizierung mittels XPS. Hinsichtlich der Elementzusammensetzung bestätigt die XPS-Untersuchung die mittels EDX-Analyse gewonnenen Erkenntnisse. Die Magnesiumkonzentration ist im weißen Bereich signifikant höher als in der grauen Region. Bezüglich der Chlorkonzentration ist ein entgegengesetzter Trend zu beobachten: Die detektierte Menge an Chlor ist im grauen Bereich deutlich höher als in der weißen Messstelle, in der kaum Chlor nachgewiesen werden kann. Weiters gibt die Element-Quantifizierung auch erste Aufschlüsse darüber, in welcher Form Kohlenstoff in den Korrosionsprodukten gebunden ist. Die Konzentration an carbonatisch gebundenem Kohlenstoff ist demnach im weißen Bereich doppelt so hoch wie jene in der grauen Messstelle. Es kann also im weißen Bereich mit deutlich mehr carbonatischen Korrosionsprodukten gerechnet werden.

Tabelle 8: Element-Quantifizierung für den grauen und weißen Bereich mittels XPS.

Peak	Bindungsenergie (eV)	Konzentration (at.%)	
		grauer Bereich	weißer Bereich
Cl	198.7	9.9	0.3
C _{C-C}	284.8	10.3	3.9
C _{C-O}	286.4	2.2	1.0
C _{Carbonat}	289.1	5.2	10.7
O	531.6	40.7	52.2
Zn	1022.0	31.4	27.4
Mg	1304.1	0.3	4.5

Eine Charakterisierung der Element-Peakposition und der Peakform geben weitere Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung der auf der Probe befindlichen Korrosionsprodukte. Diese Auswertung wurde für die graue und weiße Messstelle gesondert durchgeführt, um die Unterschiede zwischen den beiden Regionen auf der ZnAlMg 2-2-Probe aufzuzeigen.

Abbildung 83 zeigt die untersuchten XPS-Peaks für Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff im grauen Bereich auf der ZnAlMg 2-2-Probe.

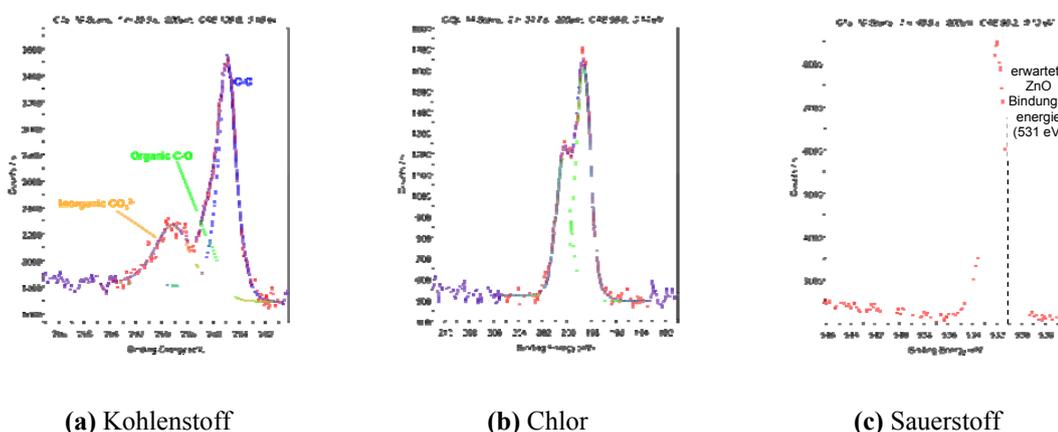


Abbildung 83: XPS-Peaks von (a) Kohlenstoff, (b) Chlor und (c) Sauerstoff im grauen Bereich einer 360 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe.

Dabei kann man im Kohlenstoff-Spektrum bei 288.5 eV einen markanten Peak erkennen, der anorganischem Carbonat zugeordnet werden kann. Da Zink das einzige im grauen Bereich nachgewiesene Metall ist, liegt der Schluss nahe, dass dieses anorganische Carbonat an Zink gebunden ist. Zusätzliche Kohlenstoff-Zustände (C-C, organische C-O) können im Spektrum ebenfalls identifiziert werden. Darauf wird jedoch nicht näher eingegangen, da diese von einer

Verschmutzung der Probenoberfläche nach der Auslagerung im Korrosionstest stammen und deshalb nicht der Probe zugeordnet werden dürfen.

Die Beurteilung des XPS-Spektrums hinsichtlich des Cl2p-Peaks zeigt, dass es sich bei dem im grauen Bereich detektierten Chlor um ein anorganisches Chlorid handelt. Hier muss es sich aufgrund der Tatsache, dass Zink das einzige im grauen Bereich nachgewiesene Metall ist, um eine chloridhaltige Zinkverbindung handeln. Dieses bestätigt auch das Ergebnis der vorangegangenen Raman-spektroskopischen Untersuchung, die das Vorhandensein von $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im grauen Bereich bestätigte. Die Duplett-Aufspaltung des Cl2p-Peaks wird durch eine Spin-Bahn-Kopplung verursacht.

Bei der Auswertung des Sauerstoff-XPS-Peaks erwartet man für Zinkoxid, ZnO, eine Bindungsenergie von 531 eV. Die tatsächlich gemessene Bindungsenergie ist leicht zu größeren Energien hin verschoben und beträgt 532 eV. Dies impliziert das Vorhandensein einer signifikanten Menge carbonatischer und hydroxidischer Verbindungen im grauen Bereich auf der ZnAlMg 2-2-Probe. Das Auftreten von ZnO auf der ZnAlMg 2-2-Probe kann aufgrund dieses Ergebnisses mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Üblicherweise unterliegen die mittels XPS bestimmten Bindungsenergien unterschiedlicher chemischer Verbindungen einer starken Verschiebung. Im Fall von Zink können diese Shifts jedoch sehr klein sein, was bedeutet, dass nur wenig Information über den Bindungszustand aus der alleinigen Betrachtung des Zink-XPS-Peaks gewonnen werden kann. Aus diesem Grund wird für die Bewertung von Zink der Wagner Chemical State Plot zu Hilfe genommen. Wagner et al. [108,109] fanden, dass eine Anordnung der Energie von Photoelektronen und Auger-Elektronen in einem zweidimensionalen Plot konkretere Aussagen über den Bindungszustand des untersuchten Elements und in weiterer Folge eine Identifikation der auf der Probe vorhandenen chemischen Verbindungen zulässt. In derartigen Plots werden die kinetische Energie eines ebenfalls durch Röntgenstrahlung angeregten Auger-Elektrons auf der Ordinate und die Bindungsenergie eines emittierten Photoelektrons in negativer Richtung auf der Abszisse aufgetragen. Die gemessenen Daten werden in diesem Plot dargestellt und Referenzwerten aus der Datenbank gegenübergestellt. Durch diesen Abgleich kann schließlich eine Charakterisierung der auf der untersuchten Probe befindlichen chemischen Verbindungen erfolgen. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde zu diesem Zweck die NIST-XPS-Datenbank [100] verwendet. Abbildung 84 zeigt den $\text{Zn}2p_{3/2}$ -XPS-Peak, den ZnLMM-Auger-Peak und den daraus erhaltenen Wagner Chemical State Plot für Zink im grauen Bereich einschließlich relevanter Referenzwerte aus der Datenbank.

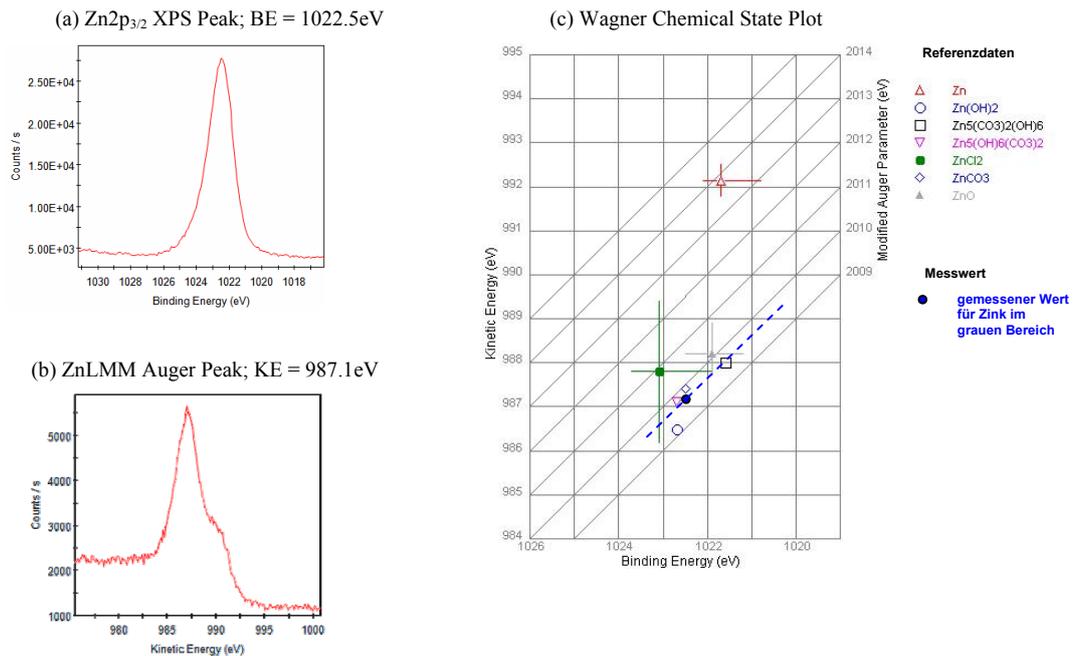


Abbildung 84: (a) XPS-Peak, (b) Auger-Peak und (c) Wagner Chemical State Plot für Zink im grauen Bereich einer 360 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe.

Die diagonalen Linien im Wagner Chemical State Plot zeigen die Werte für den modifizierten Auger-Parameter [110], die Summe aus kinetischer Energie des Auger-Elektrons und XPS-Bindungsenergie. Der modifizierte Auger-Parameter ist sehr nützlich, da er gegenüber einer Aufladung bei nichtleitenden Proben unempfindlich ist (wenn die Aufladung homogen ist). Falls für eine Verbindung zwei oder mehrere Werte für die kinetische Energie des Auger-Elektrons oder die XPS-Bindungsenergie in der Datenbank verfügbar waren, wurde im Wagner Chemical State Plot der Mittelwert aus den vorhandenen Daten angegeben. Die Linien markieren den Bereich, in dem alle verfügbaren Werte liegen (falls die Werte signifikant vom errechneten Mittelwert und somit von den geplotteten Symbolen abweichen). Die Auswertung des Wagner Chemical State Plots für Zink im grauen Bereich zeigt, dass der gemessene modifizierte Auger-Parameter nahe den Referenzwerten für Zinkhydroxycarbonat, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, liegt. Zusätzlich kann man bei der Beurteilung des $\text{Zn}2p_{3/2}$ -XPS-Peaks erkennen, dass weiters Zinkcarbonat, ZnCO_3 , auf der Probe vorhanden ist.

In Abbildung 85 sind die untersuchten XPS-Peaks für Kohlenstoff und Sauerstoff im weißen Bereich auf der ZnAlMg 2-2-Probe dargestellt. Die Auswertung des C1s-XPS-Peaks zeigt, dass auch im weißen Bereich Kohlenstoff als anorganisches Carbonat gebunden vorliegt. Die Menge an anorganischem Carbonat ist im weißen Bereich jedoch deutlich höher als in der grauen Messstelle. Die hinzukommenden Kohlenstoff-Zustände (C-C, organische C-O) sind Verschmutzungen auf der Probe zuzurechnen und werden nicht weiter diskutiert.

Bei der Beurteilung des Sauerstoff-XPS-Peaks kann man erkennen, dass die ermittelte Bindungsenergie für den weißen Bereich jener der grauen Stelle entspricht. Die Sauerstoff-Chemie ist also in beiden Bereichen ident und lässt auf carbonatische und hydroxidische Spezies schließen. Das Auftreten von ZnO kann auch im weißen Bereich ausgeschlossen werden.

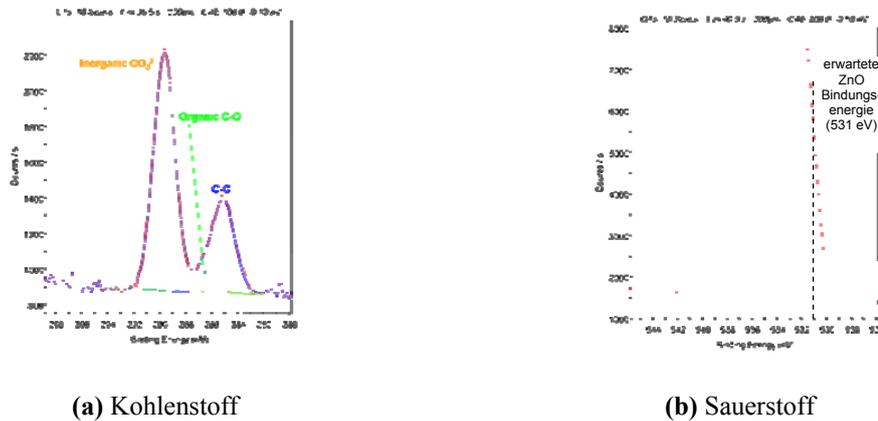


Abbildung 85: XPS-Peaks von (a) Kohlenstoff und (b) Sauerstoff im weißen Bereich einer 360 h im Salzsprühstest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe.

In Abbildung 86 sind der $Zn2p_{3/2}$ -XPS-Peak, der ZnLMM-Auger-Peak und der daraus erhaltene Wagner Chemical State Plot für Zink im weißen Bereich einschließlich relevanter Referenzwerte aus der Datenbank dargestellt. Dabei kann eine kleine Veränderung in der Absolutposition des gemessenen Wertes für den weißen Bereich, verglichen mit jenem für den grauen Bereich, festgestellt werden. Der modifizierte Auger-Parameter ist jedoch für beide Bereiche gleich. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass auch die Zink-Chemie in beiden Bereichen ähnlich ist, und das Auftreten von $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot H_2O$ neben $ZnCO_3$ nachgewiesen werden.

Abbildung 87 zeigt den $Mg1s$ -XPS-Peak, den MgKLL und den Wagner Chemical State Plot für Magnesium im weißen Bereich einschließlich relevanter Referenzwerte aus der Datenbank. Die Auswertung des $Mg1s$ -XPS-Peaks zeigt, dass Magnesium nicht in Form von Magnesiumhydroxid, $Mg(OH)_2$, vorliegen kann, da die gemessene Bindungsenergie gegenüber dem Referenzwert zu größeren Energien hin verschoben ist. Aus dem Wagner Chemical State Plot für Magnesium wird ersichtlich, dass auch kein Magnesiumoxid, MgO , auf der Probe vorhanden sein kann. Verbunden mit der Tatsache, dass im weißen Bereich eine deutliche Anreicherung von anorganischem Carbonat stattfindet, liegt der Schluss nahe, dass Magnesium in carbonatischer Form gebunden ist. Genauere Aussagen über die Art der Verbindung können anhand dieser Untersuchung aber nicht getroffen werden.

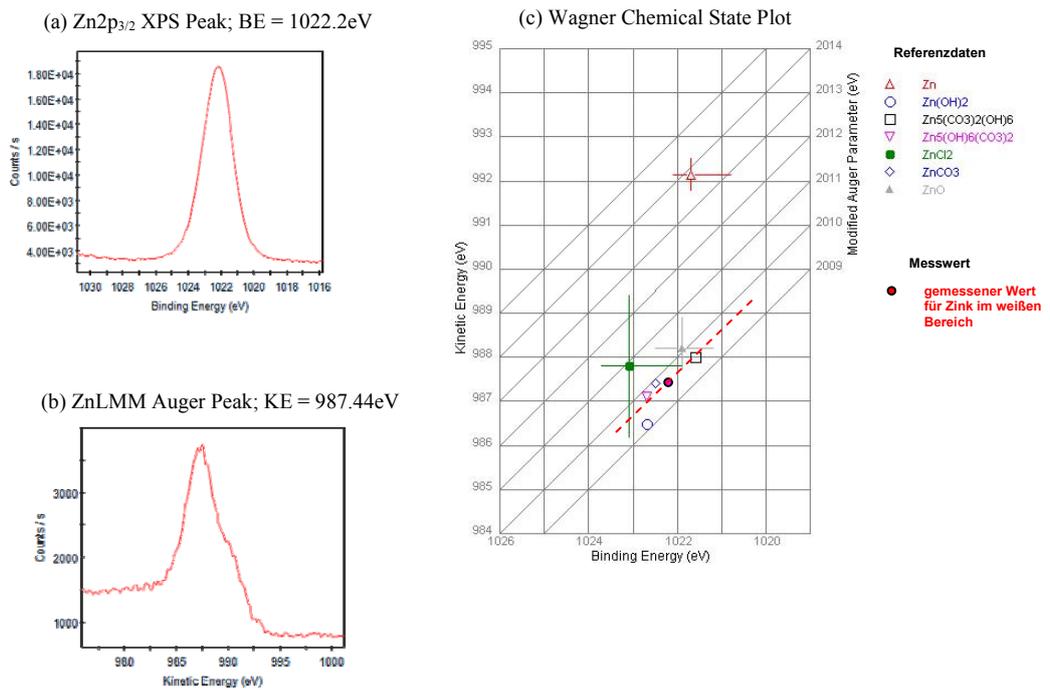


Abbildung 86: (a) XPS-Peak, (b) Auger-Peak und (c) Wagner Chemical State Plot für Zink im weißen Bereich einer 360 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe.

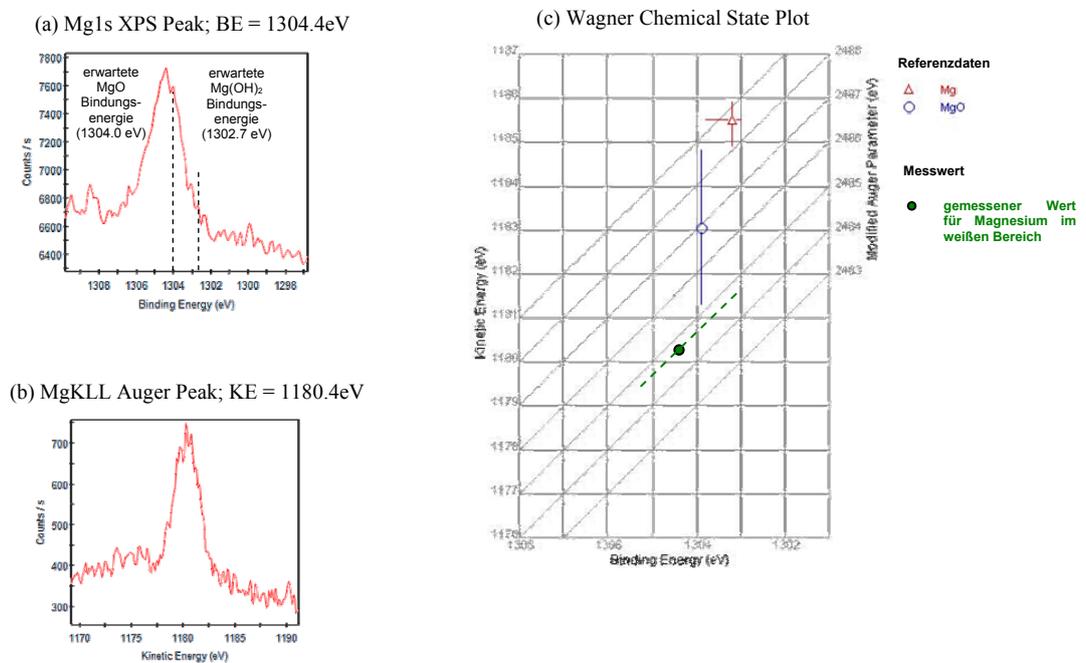


Abbildung 87: (a) XPS-Peak, (b) Auger-Peak und (c) Wagner Chemical State Plot für Magnesium im weißen Bereich einer 360 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten-Probe.

In den grauen Bereichen können demnach anorganisches Carbonat und Chlorid nachgewiesen werden. Da Zink das einzige im grauen Bereich nachgewiesene Metall darstellt, kann davon ausgegangen werden, dass carbonatische und chloridische Zink-Spezies gebildet werden. Die im Vorfeld durchgeführte Raman-spektroskopische Untersuchung zeigte bereits das Vorhandensein von Zinkhydroxychlorid im grauen Bereich. Die Sauerstoff-Chemie im grauen Bereich weist auf carbonatische und hydroxidische Verbindungen hin. Aus dem Zink-XPS-Peak und dem Wagner Chemical State Plot für Zink im grauen Bereich kann das Vorhandensein von Zinkhydroxycarbonat und Zinkcarbonat abgelesen werden.

Es können demzufolge folgende Verbindungen im grauen Bereich nachgewiesen werden: Zinkhydroxychlorid, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, Zinkhydroxycarbonat, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot H_2O$, Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, und Zinkhydroxid, $Zn(OH)_2$. Die chemische Quantifizierung im grauen Bereich zeigte ein $Zn:C_{Carbonat}$ -Verhältnis von 6, das erwartete $Zn:C_{Carbonat}$ -Verhältnis für $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot H_2O$ und $ZnCO_3$ liegt bei 2.5 bzw. 1. Das bedeutet also, dass im grauen Bereich mit einem deutlichen Überschuss an nicht-carbonatischer, hydroxidischer Spezies zu rechnen ist.

Im weißen Bereich kann ebenfalls anorganisches Carbonat nachgewiesen werden, wobei die Konzentration verglichen mit der grauen Stelle ungefähr doppelt so hoch ist. Die Sauerstoff-Chemie im weißen Bereich ist ähnlich jener in der grauen Stelle; sie weist auf carbonatische und hydroxidische Spezies hin, während die Existenz von oxidischen Verbindungen ausgeschlossen werden kann. Die Zink-Chemie im weißen Bereich ist ebenfalls ähnlich der im grauen Bereich, und man kann Zinkhydroxycarbonat und Zinkcarbonat identifizieren. Die Auswertung des Mg1s-XPS-Peaks zeigt, dass kein Magnesiumhydroxid auf der Probe vorhanden sein kann. Der Wagner Chemical State Plot für Magnesium im weißen Bereich schließt weiters das Vorhandensein von Magnesiumoxid aus. Verbunden mit der erhöhten Carbonat-Konzentration im weißen Bereich kann auf die Existenz einer carbonatischen Magnesium-Verbindung geschlossen werden, deren exakte chemische Zusammensetzung an dieser Stelle nicht näher bestimmt werden kann.

Somit können folgende Verbindungen im weißen Bereich nachgewiesen werden: Zinkhydroxycarbonat, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot H_2O$, Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, Zinkhydroxid, $Zn(OH)_2$ und eine carbonatische Magnesium-Spezies. Für das $Zn:C_{Carbonat}$ -Verhältnis im weißen Bereich kann ein Wert von 4 bestimmt werden, also ein etwas kleinerer Wert als für den grauen Bereich. Das bedeutet aber trotzdem noch, dass auch im weißen Bereich ein Überschuss an nicht-carbonatischen, hydroxidischen Verbindungen vorherrscht.

1.1.1.1.4 Elektronenmikroskopische Auswertung des Querschliffes

Die Oberfläche von korrodierten ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben wurde in den vorangegangenen Abschnitten bereits eingehend untersucht. Nun wird der Fokus auf tiefere Schichten gelegt. Zu diesem Zweck wurden zunächst FIB-Schnitte in den weißen und grauen Bereichen einer 150 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-Probe angefertigt. Es handelt sich dabei um jene Probe, die im Rahmen der elektronenmikroskopischen und Raman-spektroskopischen Untersuchung der Oberfläche herangezogen wurde.

Abbildung 88 *oben* zeigt REM-Aufnahmen der entsprechenden Bereiche, in denen die FIB-Schnitte ausgeführt wurden. Links ist der weiße Bereich dargestellt, rechts der graue. Pro Bereich wurden zwei FIB-Schnitte angefertigt. REM-Aufnahmen der entsprechenden Schnitte sind im unteren Teil von Abbildung 88 dargestellt.

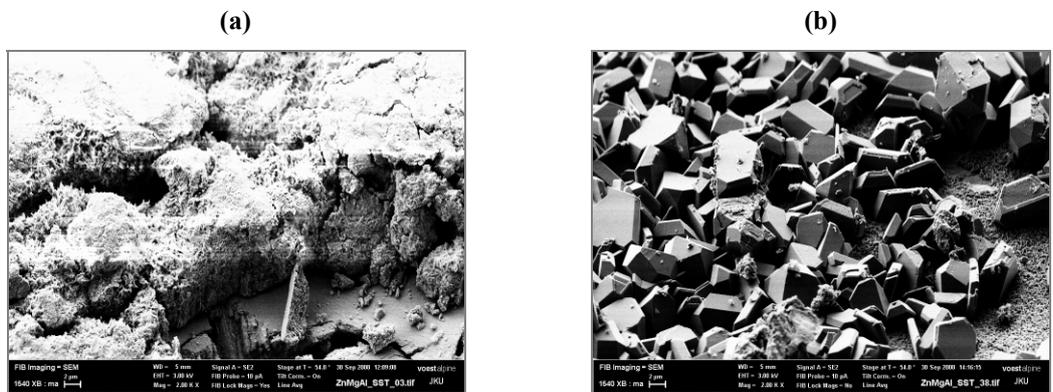
Auf den REM-Aufnahmen der beiden FIB-Schnitte im weißen Bereich (s. Abbildung 88 (a) *unten*) erkennt man, dass der korrosive Angriff der ZnAlMg 2-2-Schicht selektiv in der $MgZn_2$ -Phase beginnt. Dies wurde zuvor bei der Untersuchung der ZnAlMg 2-2-Oberfläche bereits vermutet und durch dieses Ergebnis schlussendlich bestätigt. Im oberen Bereich der Beschichtung ist diese intermetallische Phase bereits vollständig herausgelöst (gekennzeichnet durch das Rechteck). In substratnäheren Regionen liegt $MgZn_2$ noch unkorrodiert in metallischer Form vor. Die Zinkdendriten erleiden bei dieser Auslagerungsdauer noch keinen korrosiven Angriff. Die REM-Untersuchung der FIB-Schnitte bestätigt weiters, dass die selektiv korrodierte ZnAlMg 2-2-Beschichtung im weißen Bereich von einer relativ dicken Korrosionsproduktschicht bedeckt ist.

Für die FIB-Schnitte im grauen Bereich wurden zwei optisch verschiedene Stellen gewählt. Der erste Schnitt wurde direkt durch einen Kristall gelegt (1. REM-Aufnahme in Abbildung 88 (b) *unten*). Direkt unter dem Kristall kann eine sehr kompakt wirkende und daher dünne Korrosionsproduktschicht festgestellt werden. In der darunterliegenden ZnAlMg 2-2-Schicht kann man einen großen, leicht oxidierten Zinkdendriten erkennen. Im grauen Bereich scheint demzufolge bereits die Korrosion der Zinkphasen begonnen zu haben. Die $MgZn_2$ -Phase, die in diesem FIB-Schnitt nur in substratnahen Schichten auftritt, ist allerdings noch nicht angegriffen. Eine Erklärung hierfür ist, dass die $MgZn_2$ -Phase durch den sehr großen Zinkdendriten an der Oberfläche vom korrosiven Medium abgeschirmt und so geschützt ist.

Der zweite FIB-Schnitt im grauen Bereich erfolgte an einer Stelle, die nur vereinzelt mit Kristallen belegt war (2. REM-Aufnahme in Abbildung 88 (b) *unten*). Der Schnitt wurde zwischen zwei Kristallen ausgeführt. Ergänzend sei angemerkt, dass solche Stellen eher selten sind; der Großteil des grauen Bereiches ist dicht mit Kristallen bedeckt.

Bei Betrachtung des FIB-Schnittes im Zwischen-Kristall-Bereich kann man erkennen, dass die gesamte ZnAlMg 2-2-Beschichtung bereits korrodiert ist und das Stahlsubstrat nur mehr von Korrosionsprodukten bedeckt ist, vor einem korrosiven Angriff allerdings noch geschützt ist. Die Korrosionsprodukte sind sehr kompakt und unterscheiden sich deutlich von jenen im weißen Bereich, die ein eher schwammartiges Aussehen haben. Diese Kompaktheit der Korrosionsproduktschicht scheint auch der Grund dafür zu sein, dass es trotz des Fehlens der metallischen ZnAlMg 2-2-Beschichtung noch zu keinem Grundmaterialangriff gekommen ist. In bestimmten Bereichen der ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe ist also bereits nach 150 h Auslagerung im Salzsprühtest die gesamte metallische Beschichtung korrodiert.

Oberfläche



FIB-Schnitte

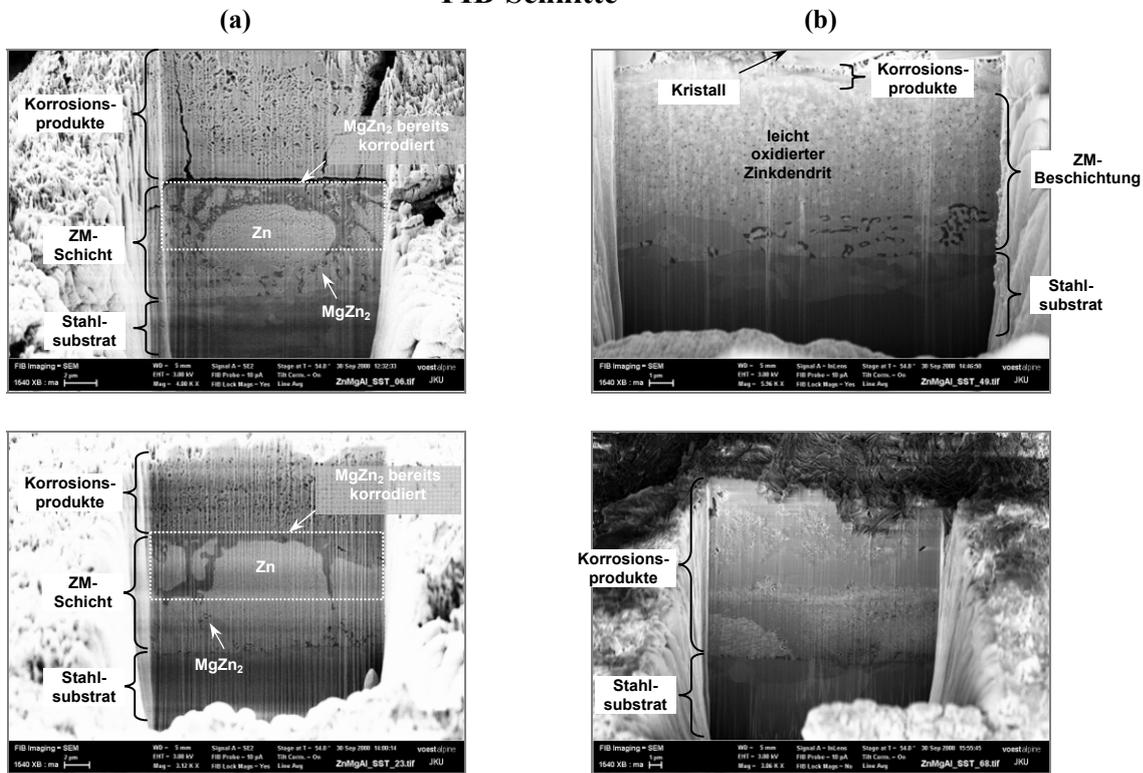


Abbildung 88: REM-Aufnahmen der Oberfläche und von FIB-Schnitten in ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nach 150 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) weißer Bereich, (b) grauer Bereich.

In weiterer Folge wurde der korrosive Angriff der ZnAlMg 2-2-Beschichtung im Salzsprühtest durch Charakterisierung der Probenquerschliffe mittels REM/EDX untersucht. REM-Aufnahmen von 24 h im Salzsprühtest ausgelagertem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff sind in Abbildung 89 dargestellt. Über weite Bereiche ist lediglich ein sehr geringer oberflächennaher Angriff (s. Abbildung 89 (a)) zu erkennen. Es kommt vereinzelt zum selektiven Angriff der $MgZn_2$ -Phase, wie er am linken Rand dieser REM-Aufnahme ersichtlich ist. Im Gegensatz dazu existieren jedoch auch einige wenige Stellen im Querschliff, an denen die ZnAlMg 2-2-Beschichtung schon über weite Bereiche einen deutlichen korrosiven Angriff erlitten hat. Ein Beispiel für eine derartige Stelle ist in Abbildung 89 (b) gezeigt. Dort ist die ZnAlMg 2-2-Beschichtung lokal bis zum Stahlsubstrat korrodiert. In Anbetracht der erst kurzen Auslagerungsdauer spricht dieses Verhalten für eine hohe Reaktivität des ZnAlMg 2-2-Überzuges. An den betreffenden Stellen kommt es zur Bildung einer kompakten dunklen Schicht, die das darunterliegende Stahlsubstrat vor einem korrosiven Angriff schützt. Laut EDX-Analyse kann in dieser Schutzschicht neben Zink auch ein relativ hoher Aluminiumgehalt festgestellt werden.

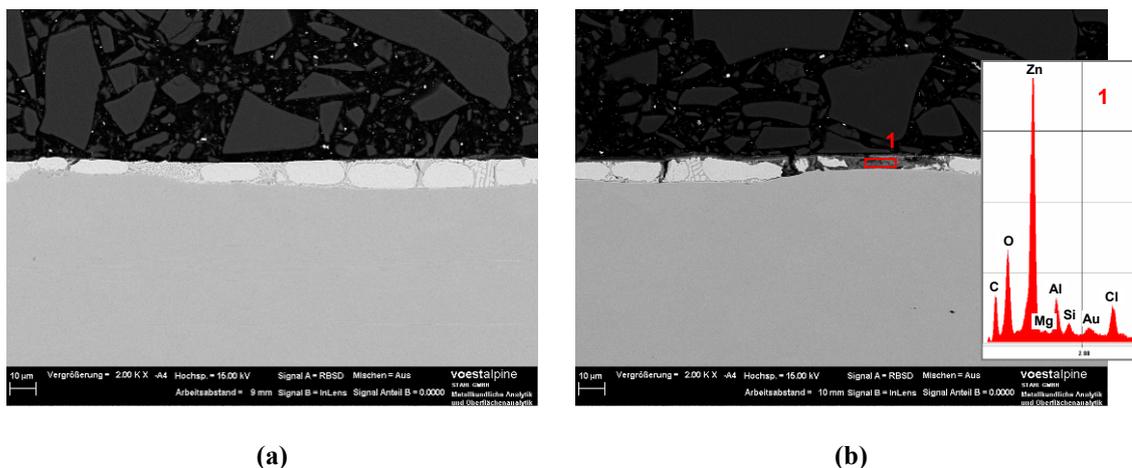


Abbildung 89: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 24 h Auslagerung im Salzsprühtest;
(a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Jene Probe, die für 37 h im Salzsprühtest ausgelagert war, zeigte ein ähnliches Verhalten wie die vorangegangene Probe. Auch bei dieser Probe wechseln sich bereits verhältnismäßig stark korrodierte Stellen mit nahezu intakten, kaum angegriffenen Bereichen ab. An den stark korrodierten Stellen kann wiederum eine Al-angereicherte Schutzschicht nachgewiesen werden.

Dieser Trend setzt auch bei der 53 h im Salzsprühtest ausgelagerten Probe fort. Die entsprechenden REM-Aufnahmen des Querschliffes sind in Abbildung 90 dargestellt. Es

können wiederum nahezu intakte Bereiche mit einem lediglich leichten Angriff der $MgZn_2$ -Phase gefunden werden (s. Abbildung 90 (a)). Daneben existieren aber schon vermehrt Stellen im ZnAlMg 2-2-Probenquerschliff, in denen die Korrosion stark fortgeschritten ist. Dort ist kein metallisches $MgZn_2$ mehr vorhanden, und auch die Eutektika sind bereits vollständig korrodiert. Zinkdendriten können in derartigen Bereichen als einzig verbliebene metallische Spezies der ZnAlMg 2-2-Beschichtung ausgemacht werden. Zwischen diesen findet man die dunkle Al-angereicherte Schicht, die das darunterliegende Stahlsubstrat bedeckt (s. Abbildung 90 (b)). Ein Grundmaterialangriff kann trotz der stark fortgeschrittenen Korrosion der ZnAlMg 2-2-Beschichtung in diesen Bereichen nicht festgestellt werden. Die Al-angereicherte Schicht schützt das Stahlsubstrat vor einem korrosiven Angriff.

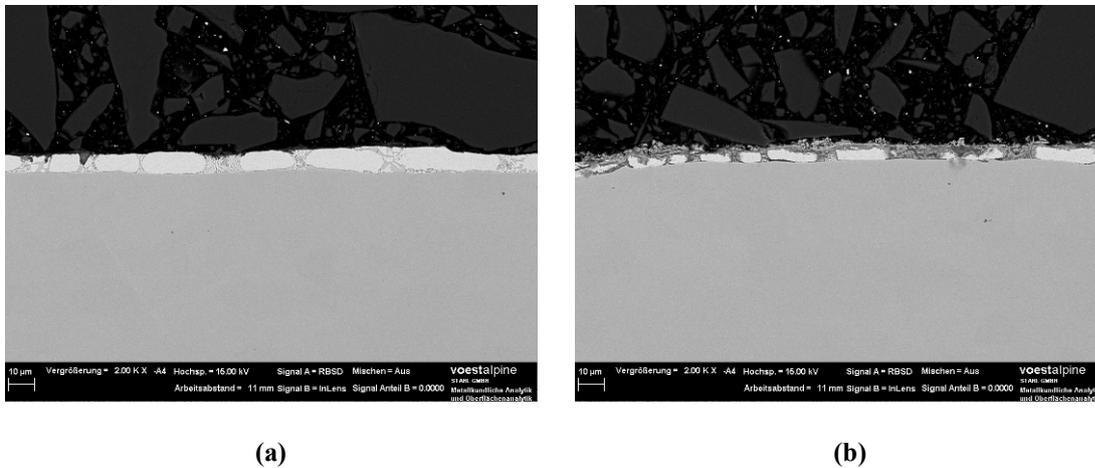
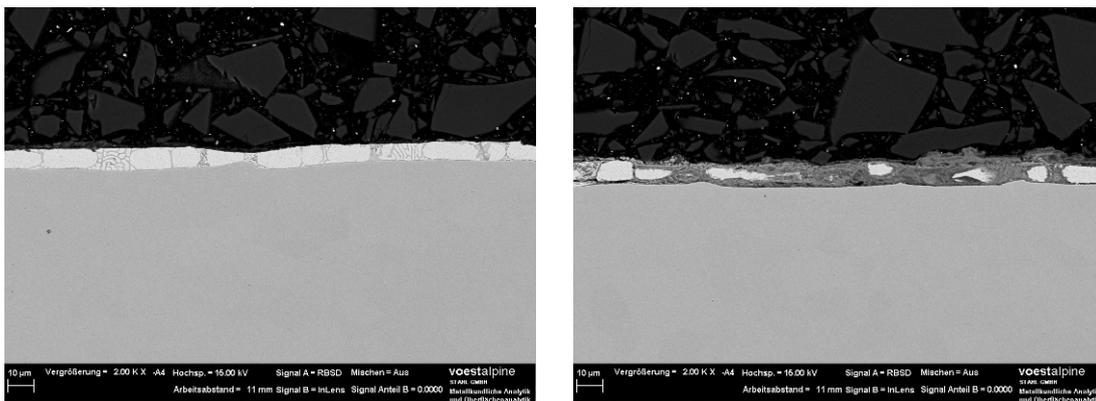


Abbildung 90: REM-Aufnahmen von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 53 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Abbildung 91 zeigt REM-Aufnahmen einer 79 h im Salzsprühtest ausgelagerten Probe im Querschliff. Wieder wechseln sich kaum angegriffene Stellen mit Bereichen, in denen die metallische Beschichtung fast vollständig korrodiert und die Al-angereicherte Schutzschicht nahezu flächendeckend ausgebildet ist, ab. Die Anzahl der verbliebenen metallischen Zinkdendriten, die in die Al-angereicherte Schutzschicht eingebettet sind, hat im Vergleich zur vorangegangenen Probe stark abgenommen.

Die Umwandlung der ZnAlMg 2-2-Schicht im Salzsprühtest vollzieht sich demnach zum Teil sehr rasch. Schon nach einer Auslagerungsdauer von 24 h existieren Bereiche, in denen die ZnAlMg 2-2-Beschichtung bis zum Stahlsubstrat korrodiert ist, durch die Bildung einer Al-angereicherten Schutzschicht das Auftreten von Grundmaterialangriff allerdings noch verhindert werden kann. Da ein ZnAlMg 2-2-Überzug mit einer Dicke von $7 \mu m$, wie er für diese Untersuchung verwendet wird, das Stahlsubstrat bis zu 1320 h vor einem korrosiven Angriff schützen kann (s. dazu Kapitel 4, Abschnitt 1.1.1.1, Abbildung 70, S. 75),

überrascht diese stellenweise rasche korrosive Auflösung der ZnAlMg 2-2-Beschichtung doch sehr. Vielmehr würde man von einer Beschichtung mit vergleichbarer Schutzwirkung in erster Linie erwarten, dass sie relativ lange in der ursprünglichen Form erhalten bleibt (etwa durch die Bildung einer schützenden Passivschicht an der Oberfläche) und prinzipiell eine sehr geringe Korrosionsrate besitzt. Da dies hier allerdings nicht der Fall ist, unterstreicht das einmal mehr die enorme Schutzwirkung der gebildeten Al-angereicherten Schutzschicht. Obwohl diese zum Teil schon nach 24 h ausgebildet ist, können Rotrostzeiten von bis zu 1300 h erzielt werden.



(a)

(b)

Abbildung 91: REM-Aufnahmen von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 79 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Nach 100-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest kann man auf der Probenoberfläche bereits weiße und graue Bereiche ausmachen. Daher wird in weiterer Folge auf diese beiden Bereiche separat eingegangen. In Abbildung 92 (a) sind eine REM-Aufnahme und ein EDX-Spektrum des Querschliffs durch einen weißen Bereiches nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest zu sehen. Ähnlich wie bei der Untersuchung der FIB-Schnitte kann auch hier der selektive Angriff der intermetallischen $MgZn_2$ -Phase festgestellt werden. In den oberflächennahen Schichten ist $MgZn_2$ bereits gänzlich korrodiert; in der Nähe des Stahlsubstrates liegt $MgZn_2$ noch metallisch vor. Im Gegensatz dazu zeigen der Zinkdendrit und das Zink im binären Eutektikum keinerlei korrosiven Angriff. Im Bereich des Eutektikums bleibt ein metallisches Zink-Gerüst erhalten. Die leicht korrodierte ZnAlMg 2-2-Beschichtung wird hier von einer verhältnismäßig dünnen Korrosionsproduktschicht bedeckt. Direkt auf der metallischen ZnAlMg 2-2-Beschichtung bildet sich im weißen Bereich eine dünne, kompakte Schicht, die laut EDX-Analyse große Mengen an Zink und Sauerstoff, aber auch Spuren von Aluminium und Magnesium enthält. Dass Magnesium in dieser Schicht gebunden ist, verwundert wenig, da $MgZn_2$ als erste Phase des Systems einen korrosiven Angriff erleidet. Der Nachweis von

Aluminium in dieser Korrosionsproduktschicht impliziert, dass Aluminium aus dem ternären Eutektikum bereits korrodiert sein muss. Betrachtet man die elektrochemische Spannungsreihe, so kann die selektive Auflösung von Aluminium ($E_0 = -1.706 V_{SHE}$ (25 °C) [111]) im Vergleich zu Zink ($E_0 = -0.763 V_{SHE}$ (25 °C) [111]) erwartet werden. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass diese dünne Korrosionsproduktschicht nicht durchgehend gebildet wird und sehr wohl auch Stellen im weißen Bereich beobachtet wurden, in denen dick poröse Korrosionsprodukte die ZnAlMg 2-2-Beschichtung bedecken.

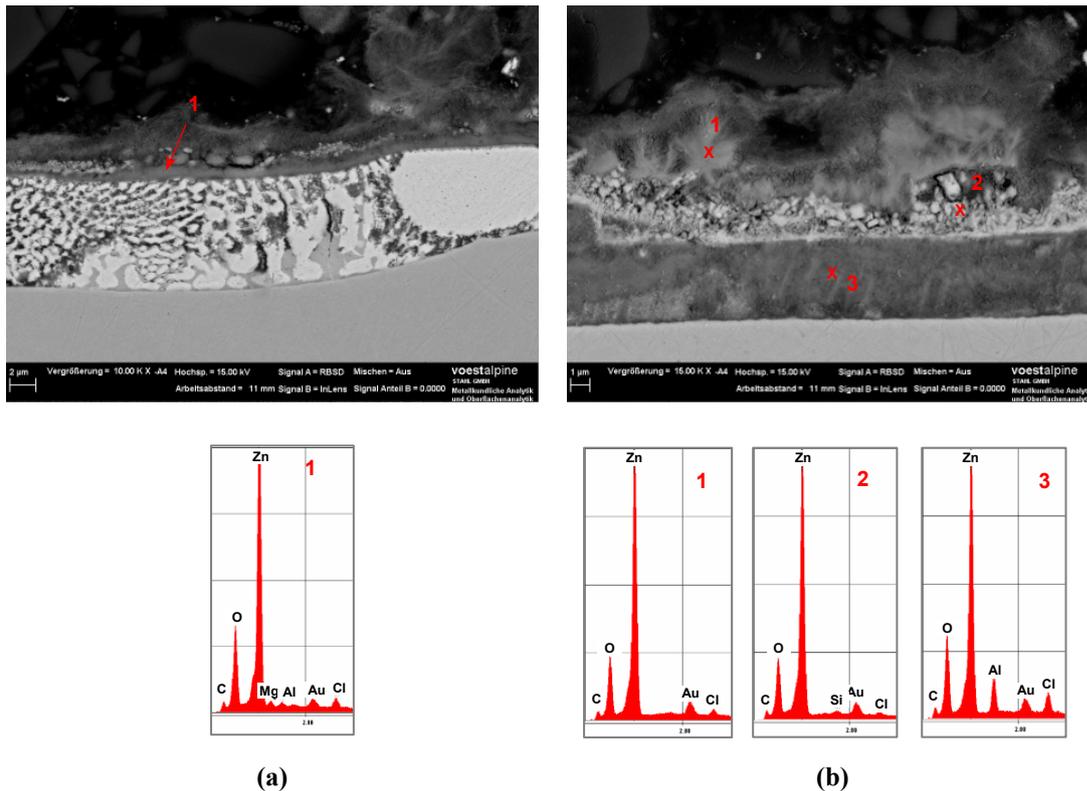


Abbildung 92: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 h Auslagerung im Salzsprühstest; (a) weißer Bereich, (b) grauer Bereich.

Abbildung 92 (b) zeigt eine REM-Aufnahme und EDX-Spektren des grauen Bereiches auf einer für 100 h im Salzsprühstest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-Probe im Querschliff. Man kann erkennen, dass im grauen Bereich bereits nach 100 h Auslagerungsdauer die gesamte ZnAlMg 2-2-Beschichtung korrodiert ist. In der untersuchten Stelle ist keine metallische ZnAlMg 2-2-Schicht mehr vorhanden. Stattdessen kommt es zur Bildung der Alangereicherten Schutzschicht. Diese dunkle Schicht, die hier in etwa eine Dicke von 4 µm aufweist, schützt das Stahlsubstrat erfolgreich vor einem korrosiven Angriff. Es kann an keiner einzigen Stelle im Querschliff Grundmaterialangriff festgestellt werden. Der Aluminiumgehalt (s. dazu EDX 3) in der Schutzschicht, in der zusätzlich noch Zink und Sauerstoff nachgewiesen werden können, ist deutlich höher als in der ursprünglichen

ZnAlMg 2-2-Schicht. Dieses Phänomen liegt darin begründet, da man bei der Quantifizierung mittels EDX lediglich Relativwerte als Ergebnis erhält. Während der korrosiven Belastung werden große Mengen an Zink an die Oberfläche transportiert und dort in Form von verschiedenartigen Zinkkorrosionsprodukten gebunden. Der Großteil des Aluminiums bleibt hingegen in den substratnahen Schichten. Betrachtet man das Zn:Al-Verhältnis, so nimmt dieses in der substratnahen Schutzschicht aufgrund des Abtransportes von Zink an die Oberfläche ab; die Menge an Aluminium nimmt folglich verhältnismäßig zu. Diese relative Zunahme von Aluminium gegenüber Zink wird im EDX-Spektrum dargestellt. Die über der Al-angereicherten Schutzschicht an der Oberfläche gebildeten Korrosionsprodukte enthalten kein Aluminium, sondern bestehen aus Zink, Sauerstoff und Chlor (s. Abbildung 92 (b) EDX 1 und 2).

Jene ZnAlMg 2-2-Probe, die für 200 h im Salzsprühtest ausgelagert war, zeigt das gleiche Verhalten wie die 100 h-Probe und wird daher nur kurz behandelt. Auf dieser Probe kann im grauen Bereich ebenfalls die Bildung einer Al-angereicherten Schutzschicht am Substrat festgestellt werden, während in den weißen Regionen noch Reste der metallischen ZnAlMg 2-2-Beschichtung zu finden sind. Das Stahlsubstrat ist auch bei dieser Probe erfolgreich vor einem korrosiven Angriff geschützt.

In Abbildung 93 sind REM-Aufnahmen und EDX-Spektren einer für 300 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-Probe im Querschliff dargestellt. Diese Probe zeigt deutliche Unterschiede gegenüber den zuvor analysierten Proben. Die ZnAlMg 2-2-Beschichtung ist über den gesamten Probenquerschliff korrodiert, und es können keine metallischen Reste mehr nachgewiesen werden. Stattdessen kommt es nun nach den grauen auch in den weißen Bereichen zur flächendeckenden Ausbildung der Al-angereicherten Schutzschicht am Stahlsubstrat (s. Abbildung 93 (a) und (b), jeweils EDX 1). Die beiden Bereiche unterscheiden sich nur hinsichtlich der Dicke der Korrosionsproduktschicht an der Oberfläche. In weißen Regionen wird die Al-angereicherte Schutzschicht von einer dicken Schicht aus Zinkkorrosionsprodukten bedeckt, während in den grau erscheinenden Stellen diese Korrosionsproduktschicht an der Oberfläche sehr dünn ausfällt bzw. gänzlich fehlt. Trotz der vollständigen Korrosion der metallischen ZnAlMg 2-2-Beschichtung kommt es aber noch zu keinem Grundmaterialangriff. Die Al-angereicherte Schutzschicht bietet ausreichend Schutz gegen einen korrosiven Angriff des Stahlsubstrates.

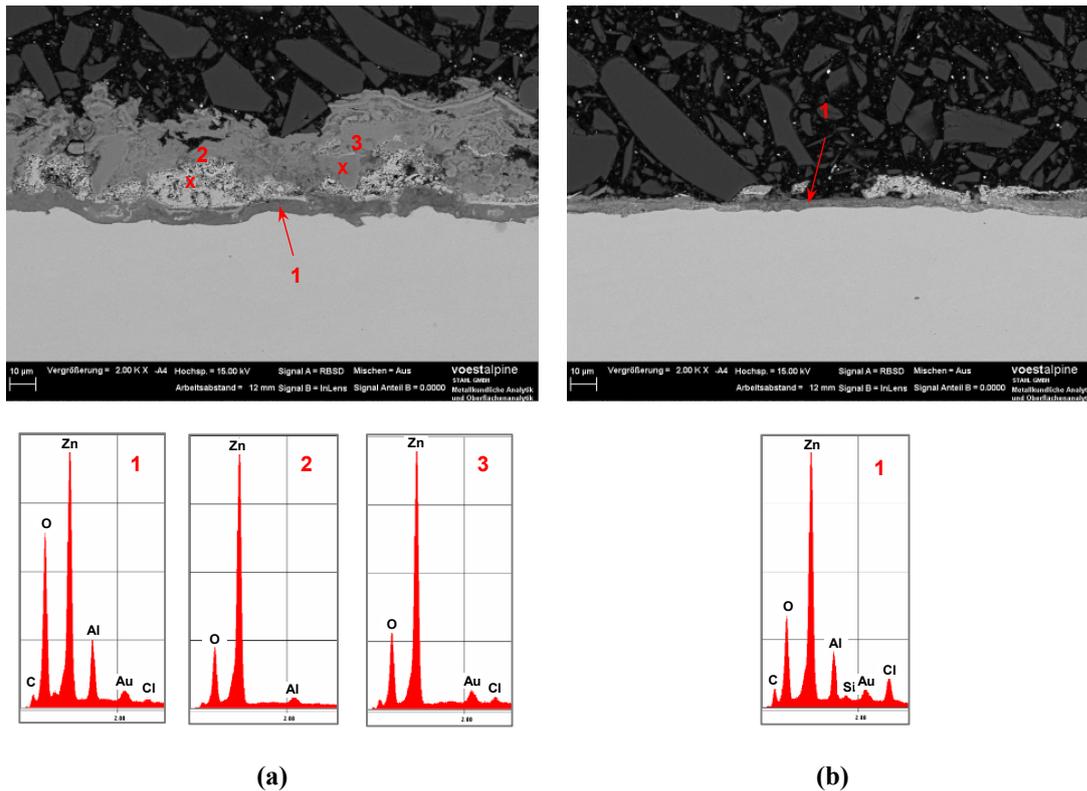


Abbildung 93: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 300 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) weißer Bereich, (b) grauer Bereich.

Jene ZnAlMg 2-2-Probe, die für 400 h im Salzsprühtest ausgelagert war, zeigt nur wenig Veränderung gegenüber der vorangegangenen Probe. In Abbildung 94 sind REM-Aufnahmen und EDX-Spektren dieser Probe im Querschliff zu sehen. Wieder kann die Al-angereicherte Schutzschicht am Stahlsubstrat nachgewiesen werden. Sie ist in den weißen Bereichen (s. Abbildung 94 (a)) von einer dicken Korrosionsproduktschicht bedeckt, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von der vorangegangenen Probe unterscheidet. In den grauen Regionen ist die Al-angereicherte Schutzschicht nur teilweise von Zinkkorrosionsprodukten bedeckt. Über weite Bereiche fehlt diese Deckschicht gänzlich. In der in Abbildung 94 (b) dargestellten REM-Aufnahme im grauen Bereich konnte zusätzlich noch der Rest eines kleinen metallischen Zinkdendriten gefunden werden. Es handelt sich jedoch um den einzigen nachgewiesenen metallischen Rückstand im gesamten Querschliff und muss daher als Ausnahme angesehen werden. Auch nach 400-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest kommt es durch die Schutzwirkung der Al-angereicherten Schicht noch zu keinem Angriff des Stahlsubstrates.

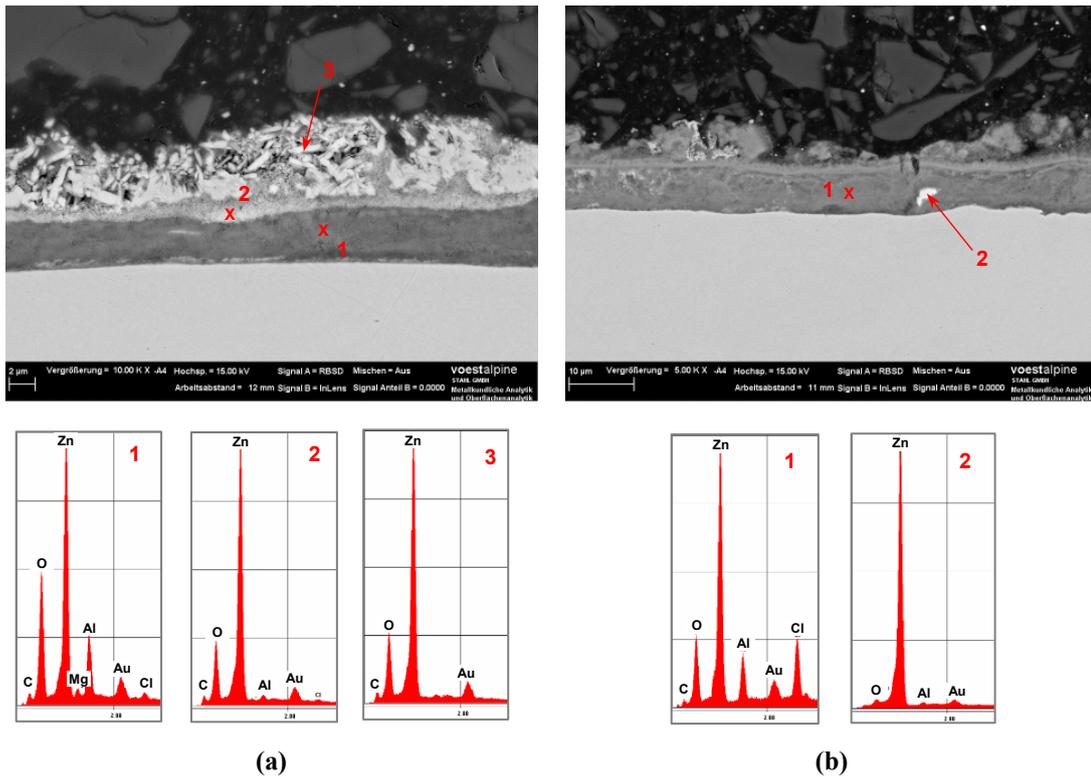


Abbildung 94: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 400 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) weißer Bereich, (b) grauer Bereich.

REM-Aufnahmen und EDX-Spektren von 500 h und 600 h im Salzsprühtest ausgelagerten Proben im Querschliff sind in Abbildung 95 und Abbildung 96 gezeigt. Für erstere ist exemplarisch nur eine REM-Aufnahme gezeigt, da keine entscheidenden Unterschiede zwischen den weißen und grauen Bereichen feststellbar waren. Im gesamten Probenquerschliff kann die Bildung einer Al-angereicherten Schutzschicht beobachtet werden, die von einer mehr (weiße Bereiche) oder weniger (graue Regionen) dicken Schicht aus Zinkkorrosionsprodukten bedeckt ist.

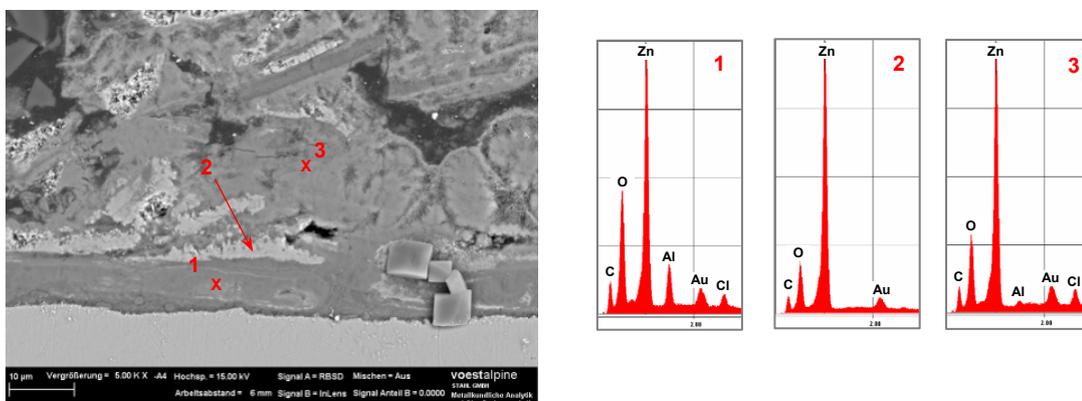


Abbildung 95: REM-Aufnahme und EDX-Spektren von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest.

Auch bei der 600 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-Probe kann die Al-angereicherte Schutzschicht nachgewiesen werden, die nach wie vor einen korrosiven Angriff des Stahlsubstrates verhindert. Spuren von Eisen, wie sie in Abbildung 96 (b), EDX 1 festzustellen sind, sind auf die Nähe des Messpunktes zum Stahlsubstrat und nicht auf einen korrosiven Angriff des Grundmaterials zurückzuführen

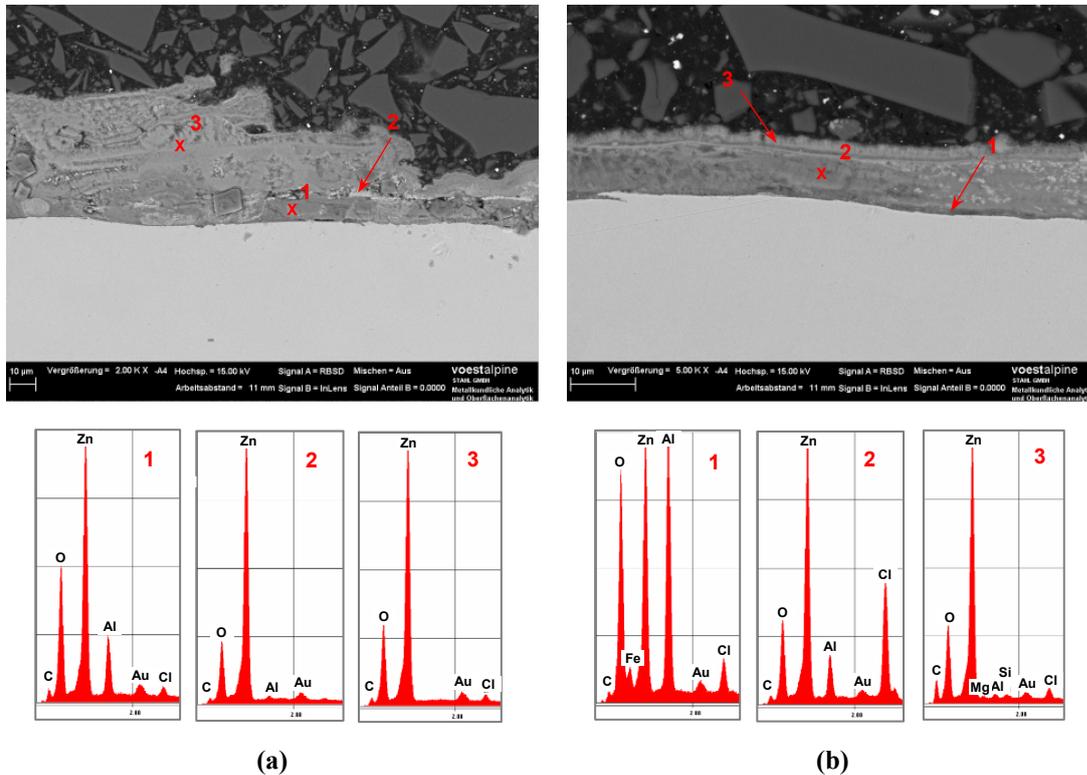


Abbildung 96: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 600 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) weißer Bereich, (b) grauer Bereich.

Im weiteren Verlauf der Auslagerung ändert sich das Erscheinungsbild der ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe nur mehr wenig. Abbildung 97 zeigt eine REM-Aufnahme und EDX-Spektren der 800 h im Salzsprühtest ausgelagerten Probe. Im gesamten Probenquerschliff kann die Al-angereicherte Schutzschicht gefunden werden (s. EDX 2). Diese schützt das darunterliegende Stahlsubstrat vor einem korrosiven Angriff. Im gesamten Querschliff kann kein Grundmaterialangriff festgestellt werden. Das in EDX 3 nachgewiesene Eisen stammt nicht von einem korrosiven Angriff des Stahlsubstrates, sondern von der Nähe zu diesem. Abbildung 98 zeigt eine REM-Aufnahme der 1000 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Stahlprobe. Noch immer schützt die Al-angereicherte Schutzschicht das Stahlsubstrat vor einem korrosiven Angriff.

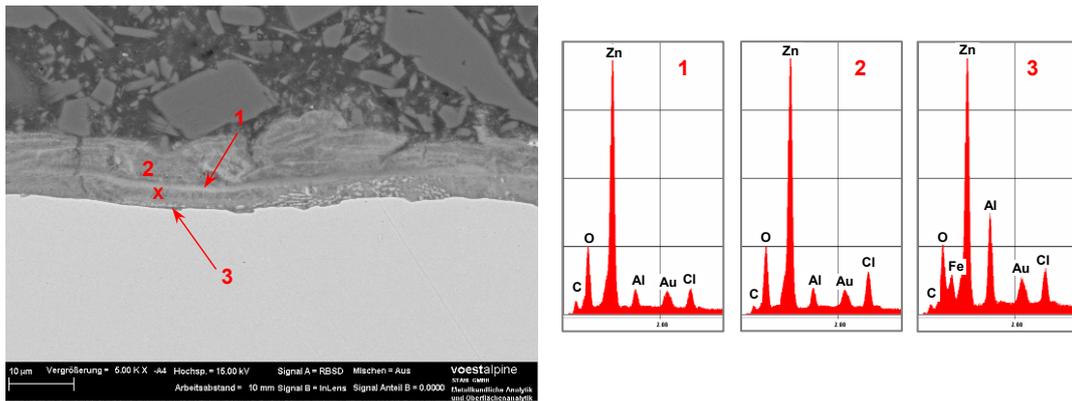


Abbildung 97: REM-Aufnahme und EDX-Spektren von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 800 h Auslagerung im Salzsprühstest.

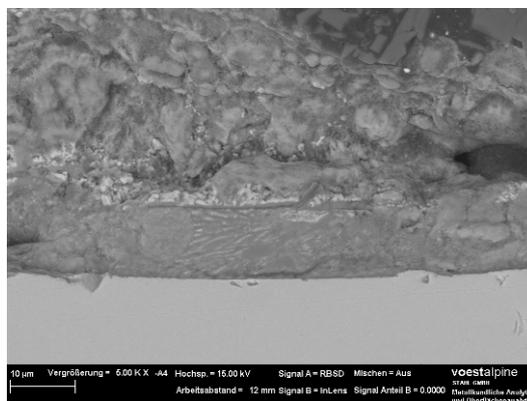


Abbildung 98: REM-Aufnahme von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 1000 h Auslagerung im Salzsprühstest.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Schutzwirkung der ZnAlMg 2-2-Beschichtung auf der Bildung einer Al-angereicherten Schutzschicht am Stahlsubstrat basiert. Diese ist schematisch in Abbildung 99 dargestellt. Innerhalb der ersten 300 h Auslagerung im Salzsprühstest kommt es in den weißen Bereichen zu einem leichten korrosiven Angriff der ZnAlMg 2-2-Beschichtung. Dieser Angriff findet zunächst bevorzugt in der intermetallischen $MgZn_2$ -Phase statt. An der Oberfläche bildet sich eine Korrosionsproduktschicht, deren Dicke stark schwankt. Im grauen Bereich ist hingegen die gesamte metallische ZnAlMg 2-2-Beschichtung bereits nach 100 h Auslagerung im Salzsprühstest korrodiert. Direkt auf dem Stahlsubstrat kommt es zur Bildung einer kompakten, Al-angereicherten Schicht, die vor einem Grundmaterialangriff schützt. Diese Al-angereicherte Schutzschicht ist lediglich dünn mit Zinkkorrosionsprodukten bedeckt bzw. vollkommen freiliegend. Nach einer Auslagerungsdauer von 300 h ist im weißen Bereich die gesamte metallische Beschichtung korrodiert, und auch hier ist es zur Bildung einer Al-angereicherten Schutzschicht gekommen. Die weißen und grauen Regionen unterscheiden sich nur mehr hinsichtlich der

oberflächennahen Korrosionsproduktschicht. Diese ist im Fall der weißen Bereiche meist sehr dick, während sie an den grauen Stellen sehr dünn ist bzw. gänzlich fehlt. Am Stahlsubstrat kommt es auf der gesamten Probe zur Bildung der schützenden Al-angereicherten Schicht. Als nächstes wurde diese Al-angereicherte Schutzschicht auf ihre chemische Zusammensetzung hin mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Infrarotspektroskopie eingehend untersucht.

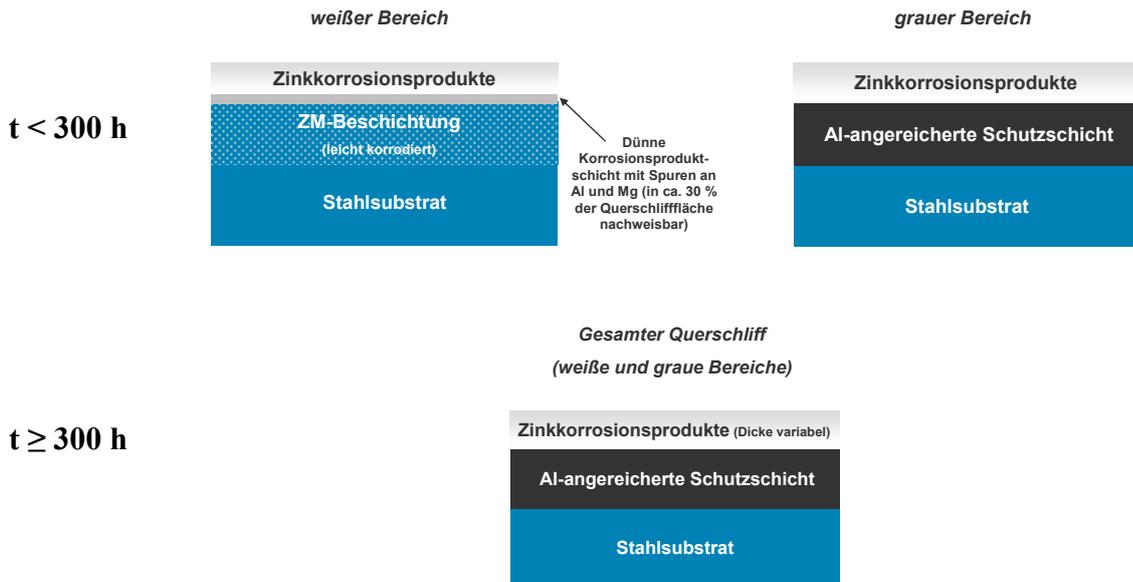


Abbildung 99: Schematische Darstellung des Querschliffes von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer im Salzprühtest.

1.1.1.1.5 Röntgendiffraktometrie

Um die chemische Zusammensetzung der Al-angereicherten Schutzschicht bei ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband zu klären, wurde zunächst eine Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Dazu wurde eine ZnAlMg 2-2-beschichtete Probe, die 900 h im Salzprühtest ausgelagert war, verwendet (s. Abbildung 100).

Die schützende Al-angereicherte Schicht wurde für die Untersuchung zugänglich gemacht, indem vor der Analyse auf einem schmalen Streifen (s. Abbildung 100 *links* Markierung) sämtliche weißen, oberflächennahen Korrosionsprodukte mit Hilfe eines Spatels sorgfältig abgekratzt wurden. Unter den weißen Korrosionsprodukten kommt dabei eine matt-graue, am Stahlsubstrat fest haftende Schicht zum Vorschein, bei der es sich um die gesuchte Al-angereicherte Schutzschicht handelt. Die so freigelegte und der Untersuchung mittels XRD unterzogene Stelle ist in der vergrößerten Darstellung des Streifens in Abbildung 100 *rechts* markiert.

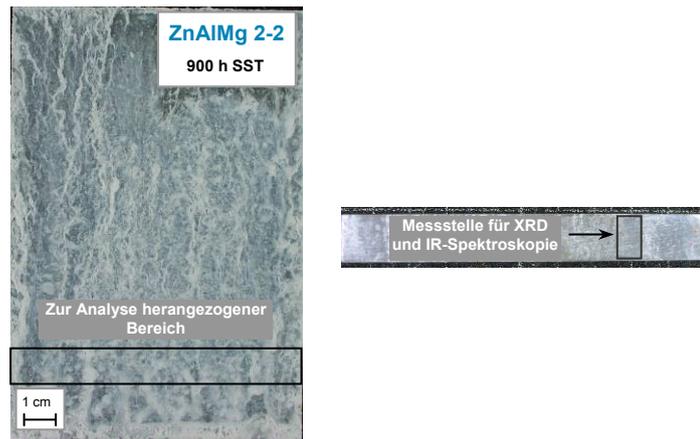


Abbildung 100: ZnAlMg 2-2-Probe für XRD und IR-Spektroskopie;

links: Foto der Probe mit dem zur Untersuchung herangezogenen Messbereich,

rechts: Vergrößerung des analysierten Bereiches, weiße Korrosionsprodukte an der Oberfläche abgekratzt.

Abbildung 101 zeigt das auf diese Weise erhaltene Röntgendiffraktogramm der ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe. Für die Zuordnung der Reflexe wurde die JCPDS-Datenbank verwendet. Die Al-angereicherte Schutzschicht kann dabei als Zink-Aluminiumhydroxycarbonat, $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$, charakterisiert werden. Diese Verbindung kann anhand von fünf Reflexen, die im Diffraktogramm durch die Angabe der Miller'schen Indizes gekennzeichnet sind, eindeutig zugeordnet werden. Die gleichzeitige Identifizierung von verschiedenen gängigen Zinkkorrosionsprodukten zeigt, dass sich noch vereinzelt Reste der oberflächennahen Korrosionsprodukte auf der Probe befinden, die ebenfalls analysiert werden.

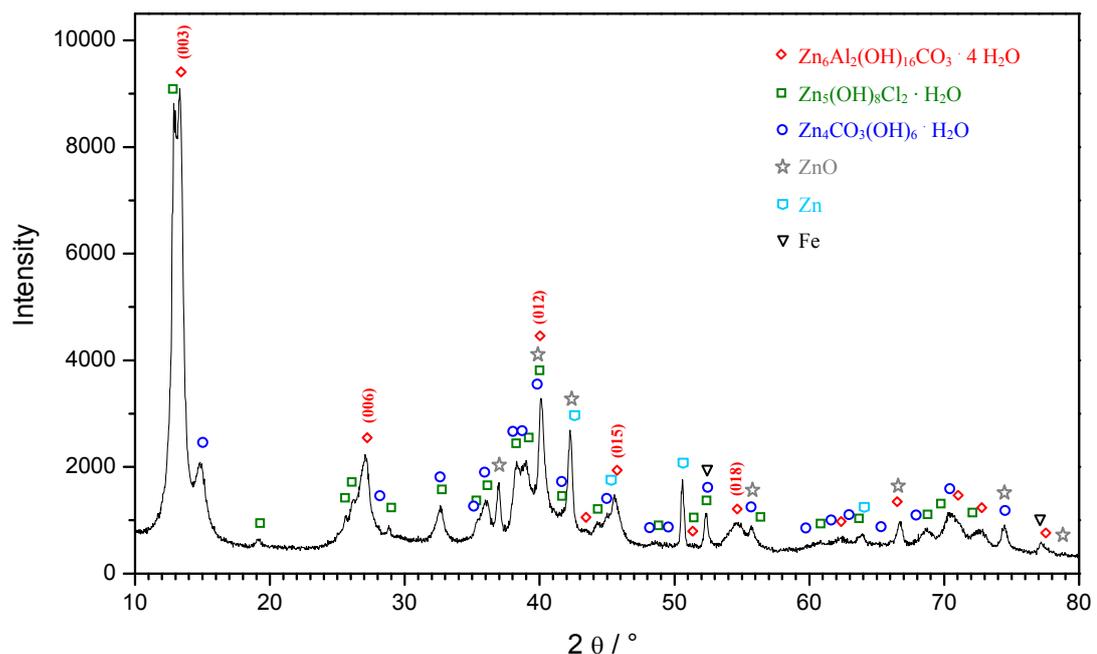


Abbildung 101: Röntgendiffraktogramm von 900 h im Salzsprühetest ausgelagertem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband.

1.1.1.1.6 Infrarotspektroskopie

Für die IR-spektroskopische Untersuchung wurden in dem zuvor mittels XRD analysierten Bereich sämtliche Korrosionsprodukte bis zum Stahlsubstrat (also auch die Al-angereicherte Schutzschicht) sorgfältig mit einem Spatel abgekratzt. Das erhaltene Pulver wurde mit Kaliumbromid im Verhältnis 1:100 vermischt und zu einer Tablette gepresst. An diesem Pressling wurde die IR-Untersuchung durchgeführt. Das auf diese Weise erhaltene IR-Spektrum ist in Abbildung 102 gezeigt.

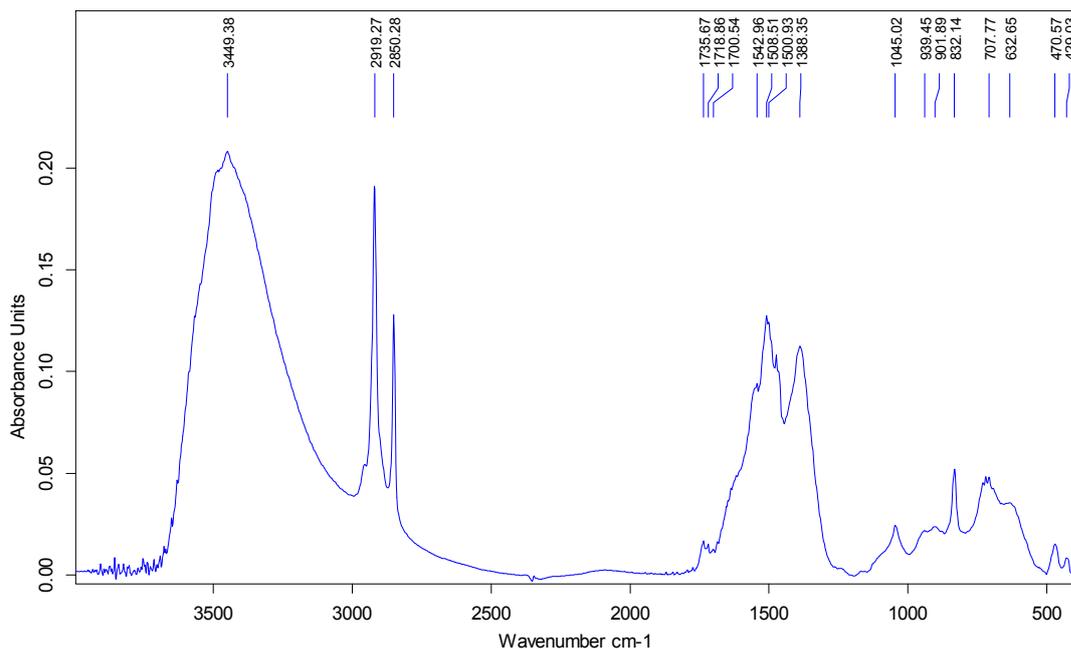


Abbildung 102: IR-Spektrum der Al-angereicherten Schutzschicht auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nach 900 h Auslagerung im Salzsprühstest. *Anmerkungen:* Die Banden bei ca. 2350 cm^{-1} sind CO_2 aus der Luft zuzuordnen; die beiden Banden bei 2850 cm^{-1} and 2919 cm^{-1} werden durch eine organische Verunreinigung (Zinkstearat) der Probe nach der Auslagerung im Korrosionstest verursacht und sind nicht der Probe zuzuschreiben.

Auch anhand dieser Untersuchung kann die Existenz von Zink-Aluminiumhydroxycarbonat nachgewiesen werden. Folgende Banden sind dabei charakteristisch für diese Verbindung: Bei 3449 cm^{-1} kann man die O-H Dehnschwingung erkennen, bei 1388 cm^{-1} und 1509 cm^{-1} die symmetrische und asymmetrische Dehnschwingung von C-O und C=O in CO_3^{2-} und bei 633 cm^{-1} die [Metall]-OH Dehnschwingung (Zuordnung nach [112]).

1.1.1.1.7 Atomabsorptionsspektroskopie

Betrachtet man ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband, so kann man Magnesium in Form von MgZn_2 primär ausgeschieden oder als Bestandteil der Eutektika finden. Magnesium kann über

die gesamte Beschichtung, relativ homogen verteilt, nachgewiesen werden. Betrachtet man nun ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband nach der Auslagerung im Salzsprühtest, so muss man feststellen, dass Magnesium nur mehr in bestimmten Bereichen, i.e. in den weißen Regionen auf der Probenoberfläche, zu finden ist. Bei der Untersuchung von im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben im Querschliff konnte gezeigt werden, dass Aluminium am Stahlsubstrat eine vor Grundmaterialangriff schützende Schicht zu bilden vermag, während Magnesium nur bei relativ kurzen Auslagerungszeiten nachweisbar ist. Bei längeren Auslagerungszeiten scheint die Magnesiumkonzentration auf der Probe merklich abzunehmen. Um diese Abreicherung von Magnesium aus der ZnAlMg 2-2-Beschichtung während der Auslagerung im Salzsprühtest auch analytisch nachzuweisen, wurde eine Quantifizierung der noch auf der Probe befindlichen Elemente durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband unterschiedlich lang im Salzsprühtest ausgelagert und anschließend sorgfältig mit voll entsalztem (VE-) Wasser abgespült. Daraufhin wurden auf einer definierten Fläche alle noch auf der Probe befindlichen Korrosionsprodukte und die darunterliegende (falls noch) intakte ZnAlMg 2-2-Beschichtung bis zum Stahlsubstrat abgebeizt. Die Beizlösung wurde in weiterer Folge auf ihren Gehalt an Zink, Aluminium und Magnesium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) untersucht. Die relative Konzentration von Zink, Aluminium und Magnesium auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband bezogen auf die Anfangskonzentration in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer im Salzsprühtest ist in Abbildung 103 dargestellt.

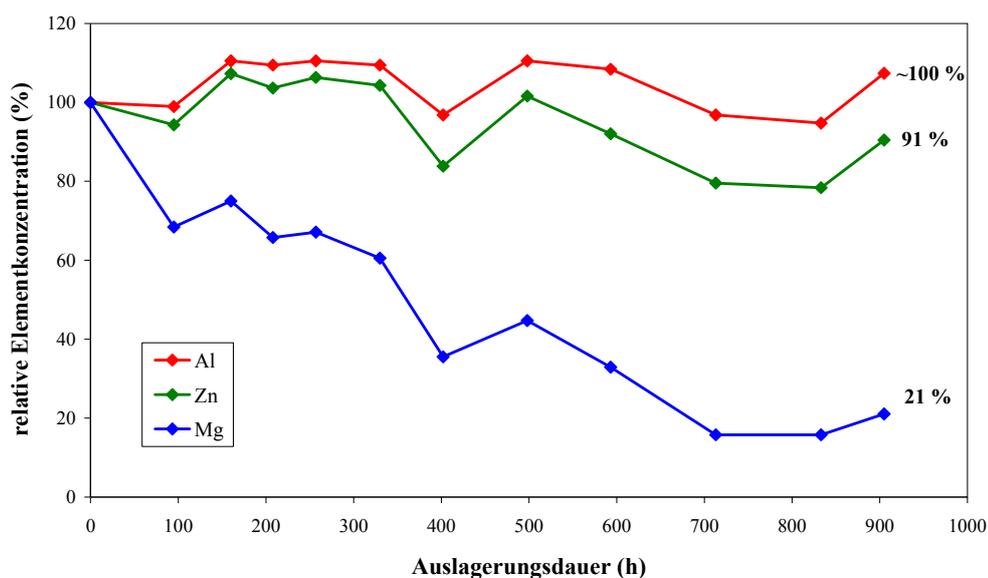


Abbildung 103: Zink-, Aluminium- und Magnesiumkonzentration auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nach Auslagerung im Salzsprühtest bezogen auf die jeweilige Ausgangskonzentration.

Die Aluminiumkonzentration auf den ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben bleibt während der Auslagerung im Salzsprühtest nahezu konstant. Die Zinkkonzentration nimmt leicht ab. Dagegen kann für Magnesium eine enorme Abnahme der Konzentration mit zunehmender Auslagerungsdauer im Salzsprühtest beobachtet werden. Etwa 80 % des auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband vorhandenen Magnesiums sind nach 900 h Auslagerung im Salzsprühtest in Form einer löslichen Magnesiumverbindung von der Probe abgewaschen worden.

1.1.1.2 Referenzmaterialien

1.1.1.2.1 Zn-Al-Mg-Systeme

Abbildung 104 zeigt die Mikrostruktur der weiteren untersuchten Zn-Al-Mg-Legierungsvarianten anhand von REM-Aufnahmen des Probenquerschliffes. Es handelt sich dabei um Zinklegierungen mit einem Aluminiumanteil von 0.3 bis 4.5 Gew.-% und einem Magnesiumgehalt von 0.5 bis 3 Gew.-%.

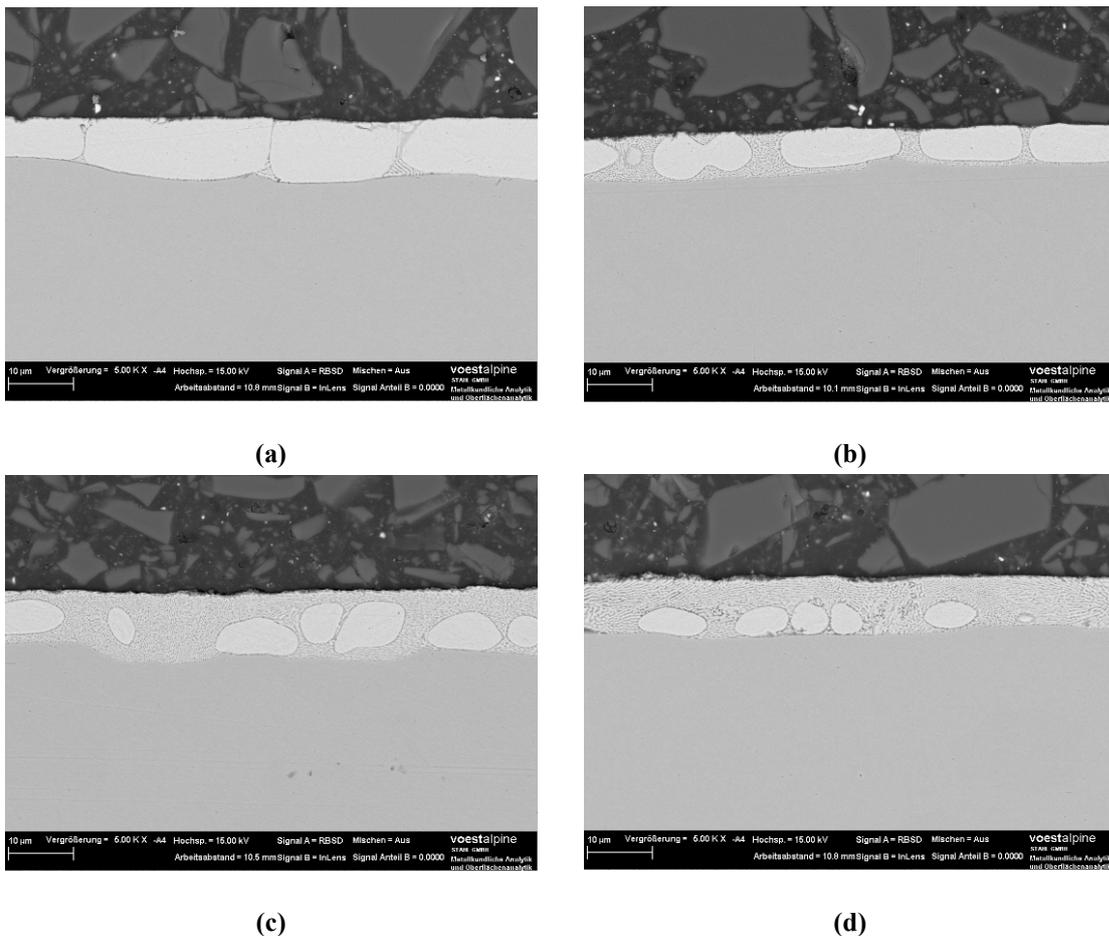


Abbildung 104: REM-Aufnahmen der untersuchten Zn-Al-Mg-Systeme im Querschliff;
(a) ZnAlMg 0.3-0.5, (b) ZnAlMg 2-1, (c) ZnAlMg 3-3, (d) ZnAlMg 4.5-3.

Man kann deutliche Unterschiede in der Mikrostruktur der einzelnen Legierungen erkennen. Bei den beiden niedrig legierten Varianten (ZnAlMg 0.3-0.5 und ZnAlMg 2-1) ist die Mikrostruktur durch das vermehrte Auftreten von Zinkdendriten geprägt. Durch die Steigerung des Anteiles an Legierungselementen kann ein Trend zur vermehrten Bildung von eutektischen Phasen hin beobachtet werden. Die Anzahl der Zinkdendriten im Gefüge nimmt bei den höher legierten Varianten (ZnAlMg 3-3, ZnAlMg 4.5-3) deutlich ab.

Die Legierungsproben wurden in weiterer Folge im Salzsprühtest ausgelagert und die Querschliffe anschließend mittels REM und EDX analysiert. Fotos der untersuchten Proben nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten sind in Abbildung 105 bis Abbildung 108 dargestellt. Auf den niedrig legierten Varianten (ZnAlMg 0.3-0.5 und ZnAlMg 2-1) kann der erste Rotrost nach 900 h Auslagerung festgestellt werden. Die hoch legierten Beschichtungssysteme (ZnAlMg 3-3 und ZnAlMg 4.5-3) zeigen auch nach 1000 h Auslagerung im Salzsprühtest noch keinen Grundmaterialangriff. Die Mächtigkeit der auf der Oberfläche gebildeten weißen Korrosionsprodukte variiert für die einzelnen Legierungssysteme sehr stark. Diese Unterschiede werden besonders deutlich, wenn man die am niedrigsten legierte ZnAlMg 0.3-0.5-Probe mit der am höchsten legierten ZnAlMg 4.5-3-Probe vergleicht. Die Mächtigkeit des gebildeten Weißrostes nimmt mit zunehmendem Anteil an Legierungselementen signifikant ab. Ob dieser Unterschied in der Dicke der oberflächennahen Korrosionsprodukte auch in Zusammenhang mit dem verfrühten Auftreten von Rotrost in Zusammenhang steht, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Beachtenswert ist allerdings, dass bereits die Zugabe von 0.3 Gew.-% Aluminium und 0.5 Gew.-% Magnesium zum Beschichtungssystem die Korrosionsbeständigkeit des erhaltenen Überzuges gegenüber klassisch schmelztauchverzinktem Stahl deutlich verbessert. Klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband (enthält neben Zink zusätzlich 0.2 Gew.-% Aluminium) mit vergleichbarer Schichtdicke zeigt üblicherweise bereits nach einer Auslagerungsdauer von 100 h einen deutlichen Angriff des Stahlsubstrates [48,113].

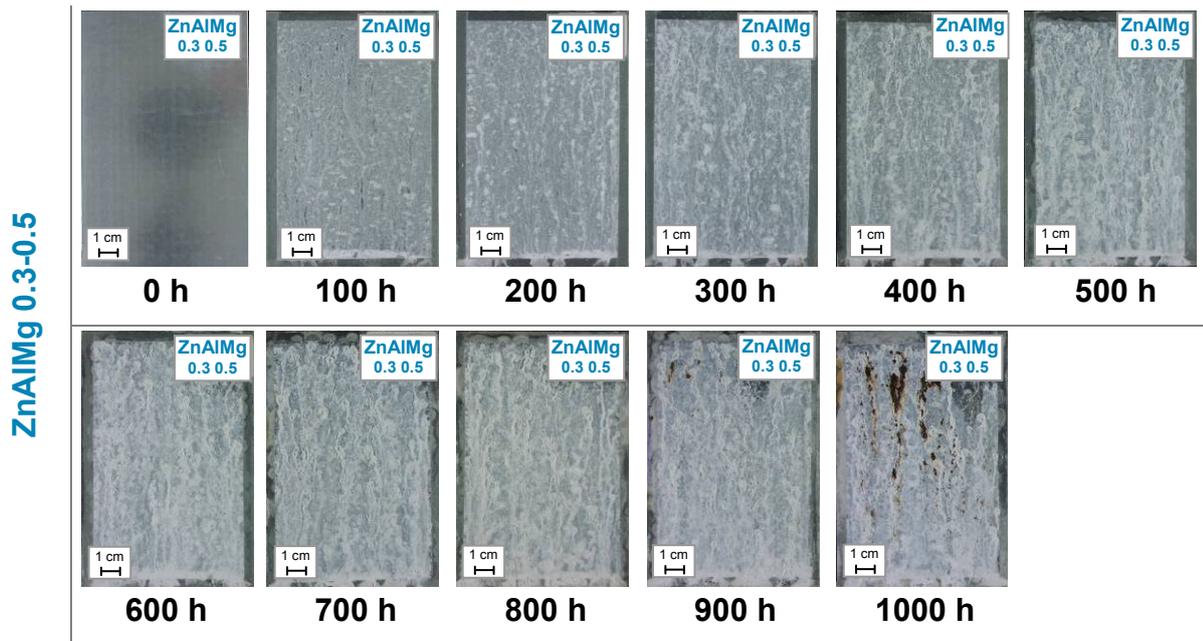


Abbildung 105: ZnAlMg 0.3-0.5-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest.

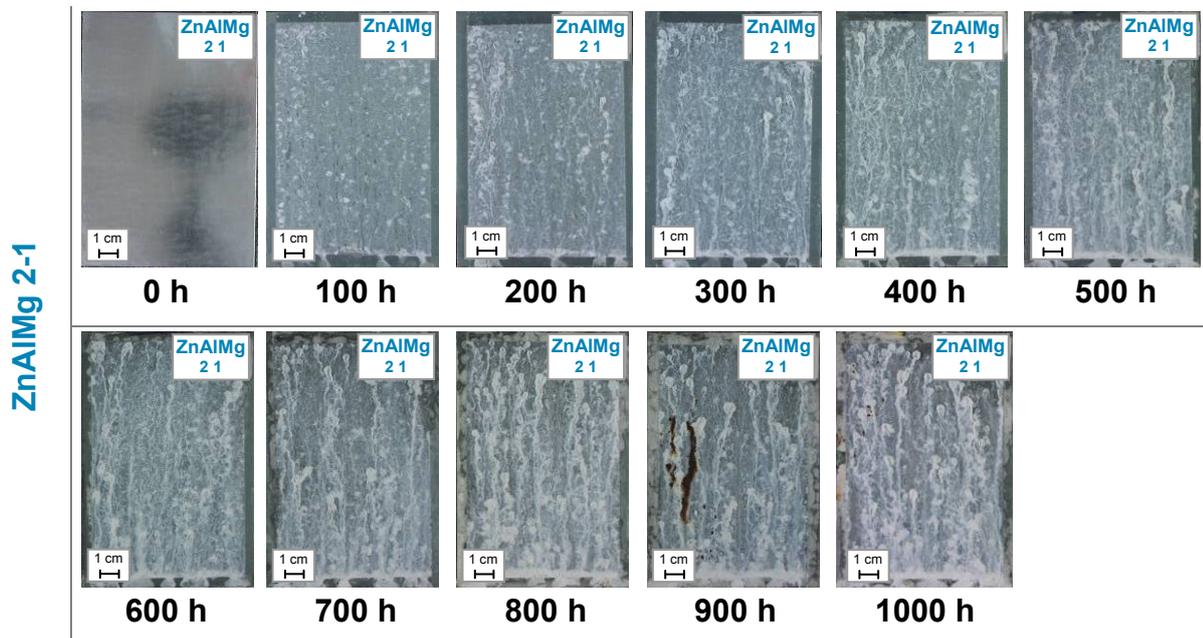


Abbildung 106: ZnAlMg 2-1-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest.

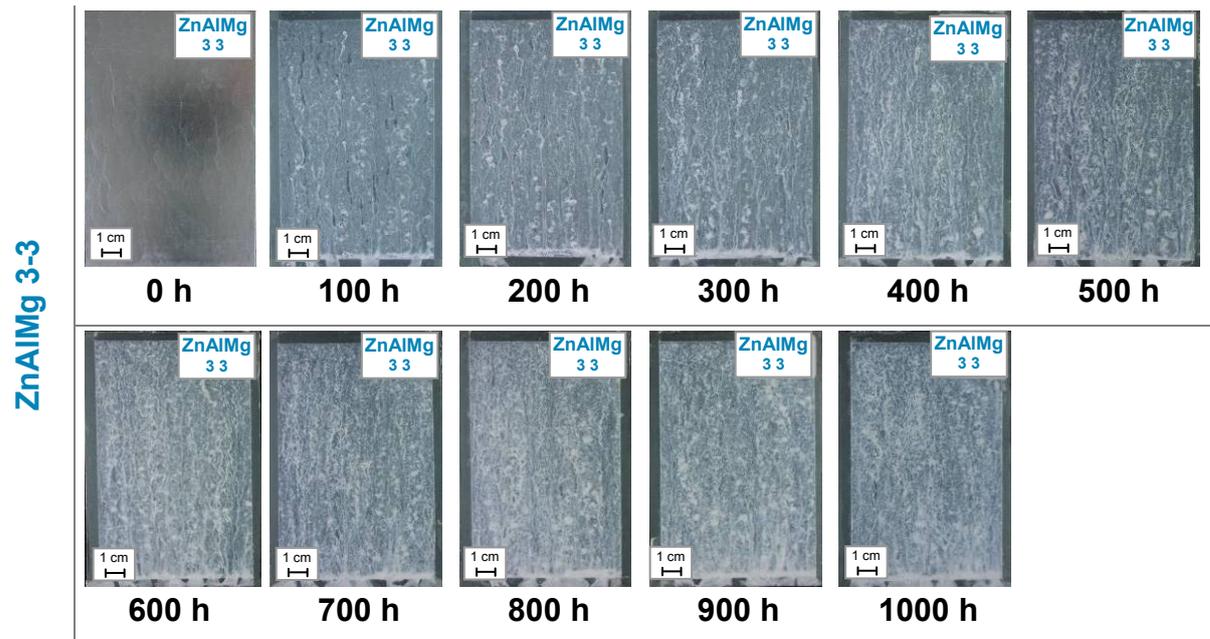


Abbildung 107: ZnAlMg 3-3-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest.

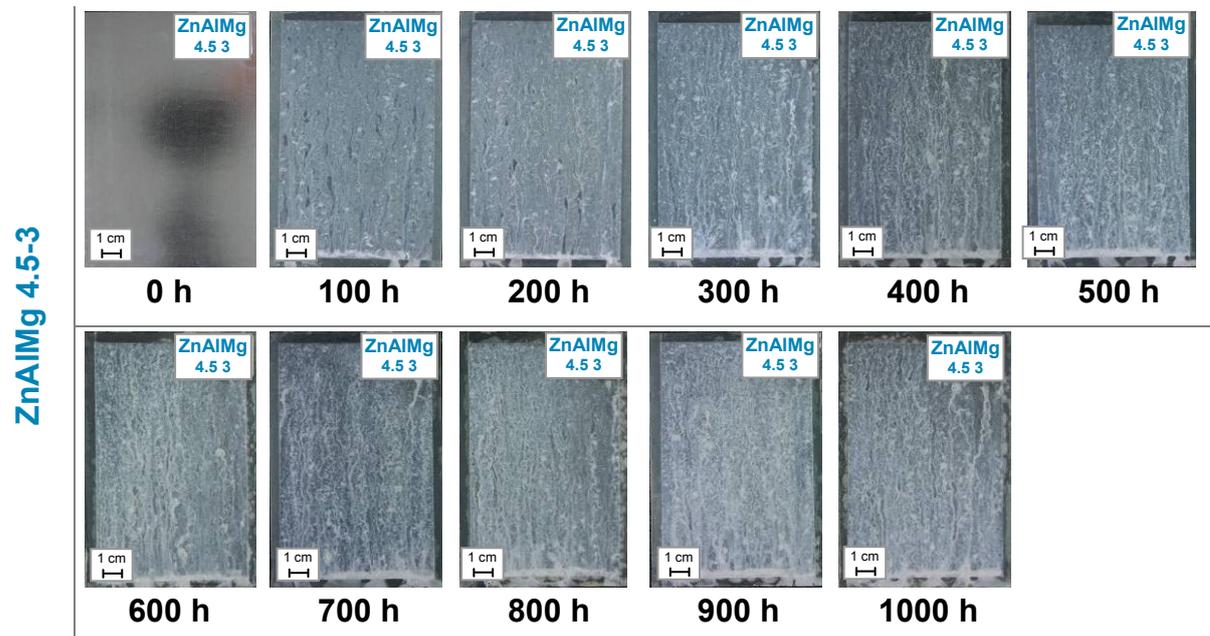


Abbildung 108: ZnAlMg 4.5-3-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest.

Die korrodierten Proben wurden in weiterer Folge im Querschliff mittels REM und EDX untersucht.

Die Mikrostruktur von ZnAlMg 0.3-0.5 ist überwiegend von Zinkdendriten geprägt. Nach der 100-stündigen Auslagerung im Salzsprühtest können im Querschliff noch sehr viele kaum

angegriffene Stellen gefunden werden (s. Abbildung 109 (a)). Dort kommt es lediglich zum korrosiven Angriff der in geringen Mengen vorhandenen $MgZn_2$ -Phase. Daneben existieren aber auch Bereiche, in denen der korrosive Angriff bereits stark fortgeschritten ist (s. Abbildung 109 (b)).

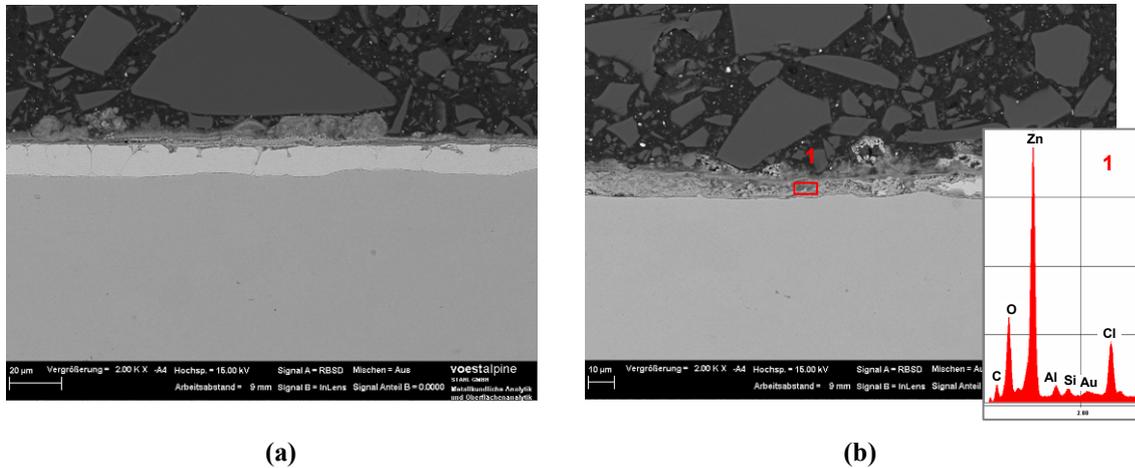


Abbildung 109: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 0.3-0.5-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

An diesen Stellen wird das Stahlsubstrat von einer Schicht aus Korrosionsprodukten bedeckt. Ein Grundmaterialangriff kann allerdings noch verhindert werden. Eine EDX-Analyse der Korrosionsschicht über dem Stahlsubstrat zeigt Zink, Sauerstoff und Chlor als Hauptbestandteile, daneben kann aber auch eine signifikante Menge an Aluminium nachgewiesen werden. Diese Schicht erinnert stark an jene, die auf ZnAlMg 2-2 nachgewiesen werden konnte. Die bei ZnAlMg 2-2 gebildete Schutzschicht weist aber einen erheblich höheren Aluminiumanteil auf. Da der Aluminiumgehalt in der ursprünglichen ZnAlMg 2-2-Beschichtung mit 2 Gew.-% aber von Beginn an deutlich höher ist als es bei der hier betrachteten Legierungsvariante mit lediglich 0.3 Gew.-% Aluminium der Fall ist, kann davon ausgegangen werden, dass auch die Korrosionsprodukte hinsichtlich ihres Aluminiumanteiles Unterschiede aufweisen. Die auf ZnAlMg 0.3-0.5 gebildete Schicht scheint allerdings auch über eine gewisse Schutzwirkung zu verfügen. Trotz des Fehlens einer metallischen Beschichtung kann durch die Bildung einer Al-hältigen Korrosionsschicht ein Grundmaterialangriff verhindert werden. Das Vorhandensein von Chlor in der Schicht spricht dafür, dass diese aus mehreren unterschiedlichen Korrosionsprodukten gebildet wird. Auch die farblichen Unterschiede der Schicht, die aus der REM-Aufnahme deutlich hervorgehen, lassen auf ein Gemisch aus verschiedenen Korrosionsprodukten schließen. Der verwendete Rückstreuelektronendetektor zeigt einen

Elementkontrast. Die Intensität des Signals ist primär von der mittleren Ordnungszahl des Materials abhängig. Je schwerer ein Element ist, desto stärker ist die Rückstreuung, so dass entsprechende Bereiche hell erscheinen. Bereiche mit leichteren Elementen erscheinen hingegen dunkler. In der REM-Aufnahme der auf ZnAlMg 0.3-0.5 gebildeten Schicht kann man deutlich farbliche Unterschiede innerhalb der Korrosionsproduktschicht am Stahlsubstrat erkennen, was für eine schwankende Elementzusammensetzung spricht. Dies bekräftigt die Vermutung, dass es sich bei der Schutzschicht um eine Mischung verschiedener Zinkkorrosionsprodukte mit einem oder mehreren Al-hältigen Korrosionsprodukten handelt. Die 200 h bzw. 300 h im Salzsprühtest ausgelagerten Proben zeigten ein sehr ähnliches Verhalten wie die bereits diskutierte Probe. Noch immer besteht die Beschichtung überwiegend aus schwach angegriffenen Stellen. Daneben findet man einige vollständig korrodierte Bereiche mit einer Al-hältigen Korrosionsproduktschicht. REM-Aufnahmen und EDX-Spektren der 400 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 0.3-0.5-Probe sind in Abbildung 110 dargestellt.

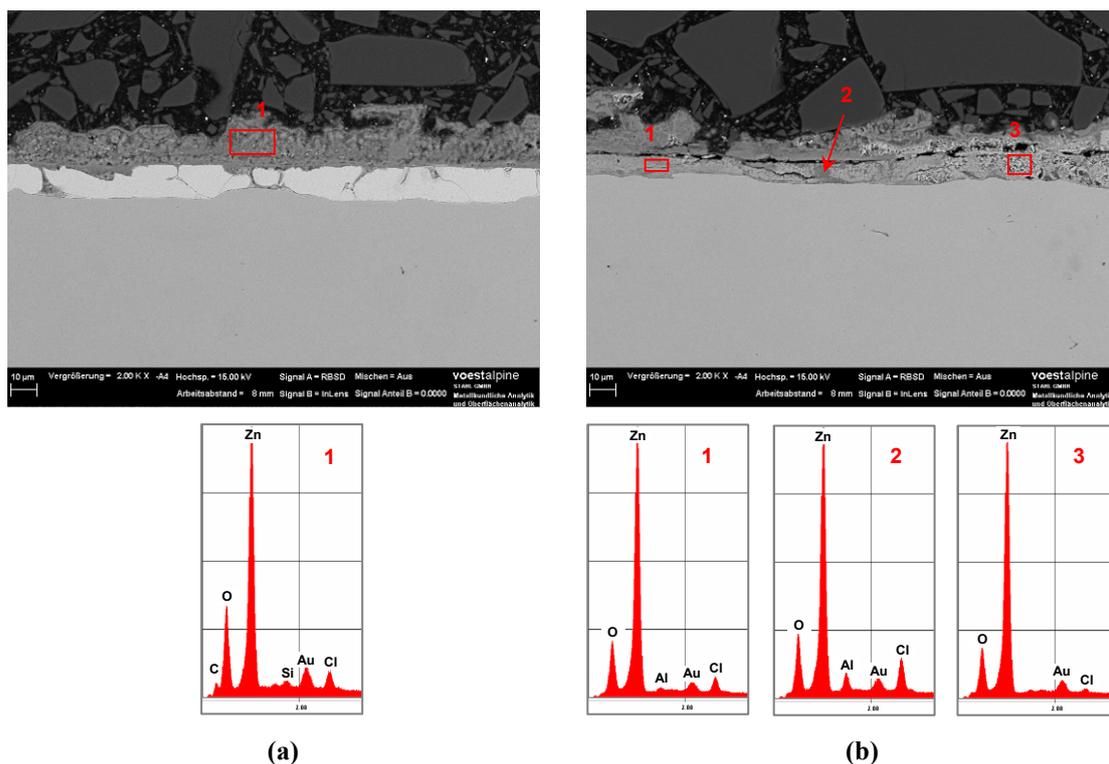


Abbildung 110: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren von ZnAlMg 0.3-0.5-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 400 h Auslagerung im Salzsprühtest;
(a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Selbst nach dieser Auslagerungsdauer findet man durchaus noch schwach angegriffene Bereiche im Probenquerschliff. Dort kommt es aber mittlerweile auch zur Korrosion der

Zinkdendriten (s. Abbildung 110 (a)). Über der Beschichtung bilden sich zinkhaltige Korrosionsprodukte (s. EDX 1). Abbildung 110 (b) zeigt eine sehr stark angegriffene Stelle auf der ZnAlMg 0.3-0.5-Probe im Querschliff. Es befindet sich eine Korrosionsproduktschicht auf dem Stahlsubstrat, die einen korrosiven Angriff des Grundmaterials bislang verhindert hat. Aufgrund der farblichen Unterschiede kann eine starke Inhomogenität der Schicht erkannt werden, die durch die EDX-Analysen bestätigt wird. EDX 1 zeigt einen Bereich, der einen geringen Aluminiumanteil aufweist. Der dunkler erscheinende Messpunkt 2 weist einen deutlich höheren Aluminiumgehalt auf. EDX 3 enthält dagegen nur noch Zink, Sauerstoff und geringe Mengen an Chlor. Aluminium kann dort nicht signifikant nachgewiesen werden. Die auf ZnAlMg 0.3-0.5 gebildete Schicht am Stahlsubstrat ist demnach deutlich inhomogener als jene auf ZnAlMg 2-2 gefundene. Sie schützt allerdings nach wie vor vor einem Grundmaterialangriff.

Nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest (s. Abbildung 111) kann im Querschliff keine metallische Restschicht mehr nachgewiesen werden. Waren nach 400 h noch überwiegend schwach angegriffenen Stellen, wie in Abbildung 110 (a) dargestellt, zu finden, so sind diese Bereiche innerhalb der nächsten 100 Stunden vollständig korrodiert. Im gesamten Querschliff kann eine mehr oder weniger stark Al-hältige Korrosionsproduktschicht auf dem Stahlsubstrat nachgewiesen werden. Jedoch kann an mehreren Stellen im Querschliff zum Teil massiver Grundmaterialangriff festgestellt werden. Nach der vollständigen Korrosion der Zinkdendriten kommt es also sofort zum korrosiven Angriff des Stahlsubstrates. Die gebildete Korrosionsproduktschicht auf ZnAlMg 0.3-0.5 enthält zwar geringe Mengen an Aluminium, bietet aber nur im Frühstadium Schutz vor einem Grundmaterialangriff.

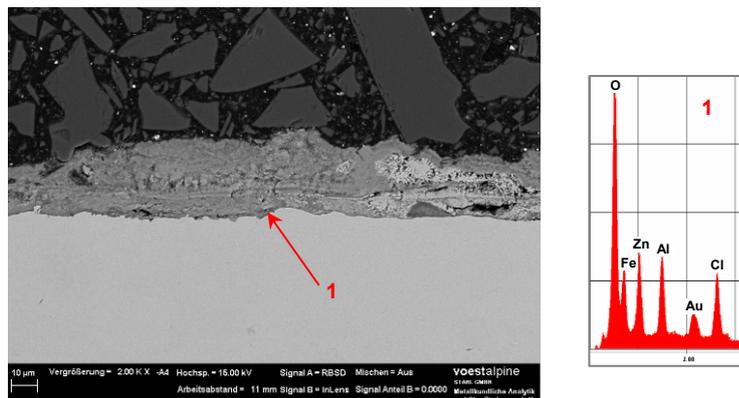


Abbildung 111: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von ZnAlMg 0.3-0.5-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest.

Nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest beginnt die Korrosion des Stahlsubstrates. Diese schreitet bei längerer Auslagerung weiter fort. Nach 900 h kann schließlich Rotrost auf der Oberfläche nachgewiesen werden.

Die Mikrostruktur von ZnAlMg 2-1 ist ebenfalls von Zinkdendriten geprägt. Allerdings sind Anzahl und Größe der Zinkdendriten deutlich geringer als bei ZnAlMg 0.3-0.5. Auch bei dieser Legierungsvariante kann man nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest Stellen mit leichtem (s. Abbildung 112 (a)) und mit schwerem korrosiven Angriff (s. Abbildung 112 (b)) finden. Es kommt auch hier zum selektiven korrosiven Angriff der $MgZn_2$ -Phase. Bei den stark angegriffenen Stellen sind die Bereiche rund um die Zinkdendriten bereits korrodiert, und eine dunkle, homogener als bei ZnAlMg 0.3-0.5 wirkende, Schicht aus Korrosionsprodukten, die laut EDX-Analyse auch einen höheren Aluminiumanteil aufweisen, hat sich gebildet. Die Zinkdendriten sind zu diesem Zeitpunkt schon leicht korrodiert.

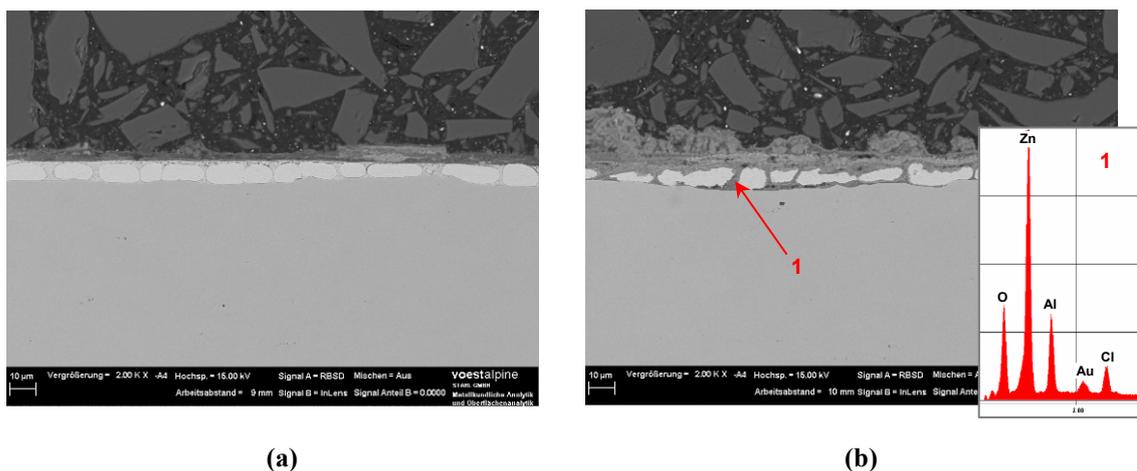
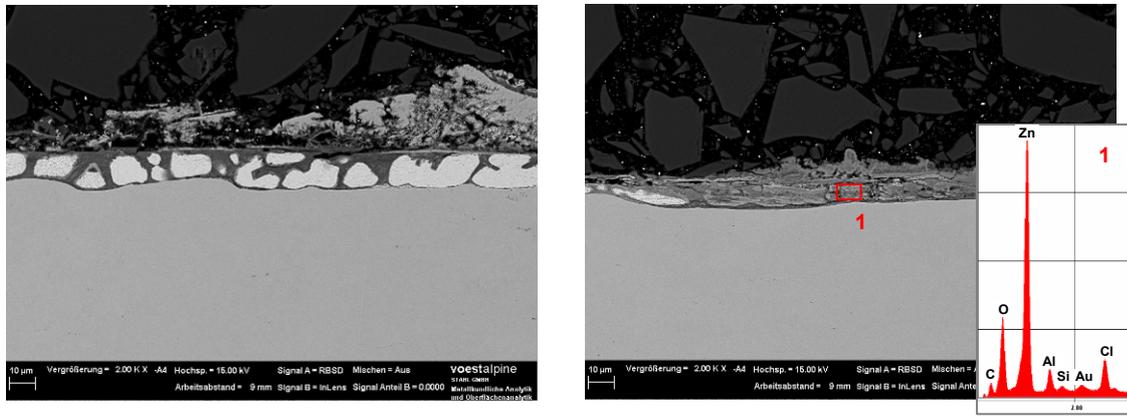


Abbildung 112: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-1-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest;
(a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Nach 200-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest hat die ZnAlMg 2-1-Probe über den gesamten Querschliff einen korrosiven Angriff erlitten. Eine Anordnung von unkorrodierten Zinkdendriten, die in eine Matrix aus dunklen, Al-hältigen Korrosionsprodukten eingebettet sind, prägt das Bild (s. Abbildung 113 (a)). Daneben existieren aber auch bereits Bereiche, in denen die gesamte metallische Beschichtung und damit auch die Zinkdendriten vollständig korrodiert sind und eine Al-hältige Korrosionsproduktschicht das Stahlsubstrat bedeckt (s. Abbildung 113 (b)). Obwohl dort keine metallische Beschichtung mehr vorhanden ist, kommt es noch zu keinem Grundmaterialangriff.

Nach einer Auslagerungsdauer im Salzsprühtest von 300 h bzw. 400 h zeigt die ZnAlMg 2-1-Probe kaum Unterschiede zur vorangegangenen Probe. Auch hier sind Bereiche mit Zinkdendriten, die von dunklen, Al-hältigen Korrosionsprodukten umgeben sind, vorherrschend.



(a)

(b)

Abbildung 113: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-1-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 200 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest ändert sich das Erscheinungsbild der ZnAlMg 2-1-Probe schlagartig (s. Abbildung 114). Über den gesamten Querschliff hat sich die Al-hältige Korrosionsproduktschicht ausgebildet. Zinkdendriten können nur mehr sehr vereinzelt gefunden werden. Zu einem Grundmaterialangriff, wie es bei der ZnAlMg 0.3-0.5-Probe zu diesem Zeitpunkt bereits der Fall war, kommt es aber nicht. Noch scheint die Korrosionsproduktschicht eine schützende Eigenschaft zu besitzen. Abbildung 114 zeigt den ZnAlMg 2-1-Probenquerschliff nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei einer Auslagerungsdauer von 600 h.

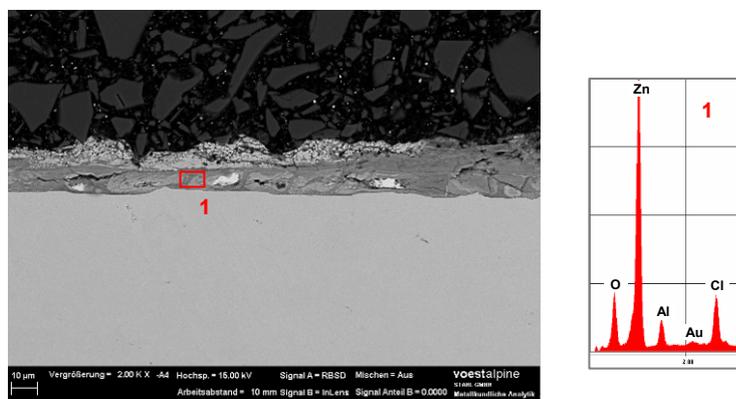


Abbildung 114: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-1-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest.

Nach 700-stündiger Auslagerung im Salzsprühetest sind keine Zinkdendriten mehr vorhanden. Das Stahlsubstrat ist im gesamten Querschliff von der Al-hältigen Korrosionsproduktschicht bedeckt (s. Abbildung 115). An manchen Stellen kann bereits Grundmaterialangriff festgestellt werden. Abbildung 115 zeigt eine derartige Stelle, wobei es sich hier um einen ungewöhnlich starken Angriff des Stahlsubstrates handelt. Der Grundmaterialangriff breitet sich mit steigender Auslagerungsdauer zunehmend aus. Nach 900 h Auslagerung im Salzsprühetest kann man schließlich auf der ZnAlMg 2-1-Probenoberfläche den ersten Rotrost erkennen.

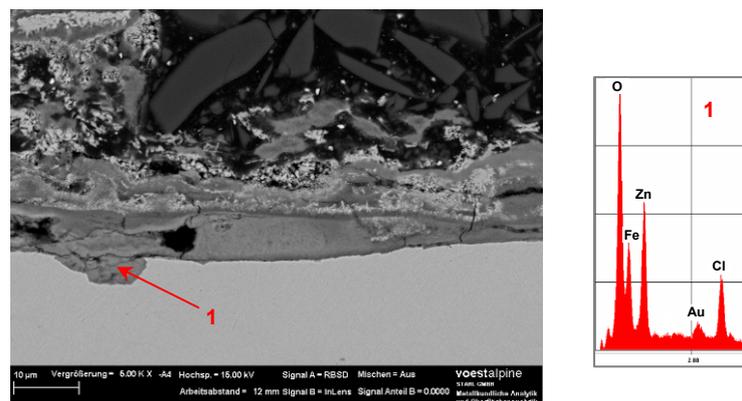


Abbildung 115: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-1-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 700 h Auslagerung im Salzsprühetest.

ZnAlMg 3-3 weist im Vergleich zu den zuvor besprochenen Beschichtungssystemen aufgrund des höheren Anteiles an Legierungselementen deutlich weniger Zinkdendriten auf. Dafür findet man bei diesem Legierungssystem mehr eutektische Phasen. REM-Aufnahmen der Probe im Querschliff nach 100-stündiger Auslagerung im Salzsprühetest sind in Abbildung 116 gezeigt. Auch bei dieser Probe gibt es Stellen, in denen die Beschichtung lediglich schwach korrodiert ist (s. Abbildung 116 (a)). Der Angriff beschränkt sich dabei auf die $MgZn_2$ -Phase. Daneben gibt es wieder Bereiche, in denen der korrosive Angriff schon stärker fortgeschritten ist. Dort bilden sich, wie bereits bei den vorangegangenen Legierungssystemen beobachtet, zwischen den noch intakten Zinkdendriten Al-hältige Korrosionsprodukte aus. Es zeigt sich, dass der Aluminiumgehalt in den Korrosionsprodukten dabei proportional zum Aluminiumanteil in der ursprünglichen metallischen Legierungsbeschichtung ist. Die Schicht scheint deutlich homogener als jene auf den zuvor untersuchten Legierungssystemen zu sein. Stellen, in denen die gesamte metallische Beschichtung bis zum Stahlsubstrat korrodiert ist, findet man auf der ZnAlMg 3-3-Probe nach dieser Auslagerungsdauer noch nicht.

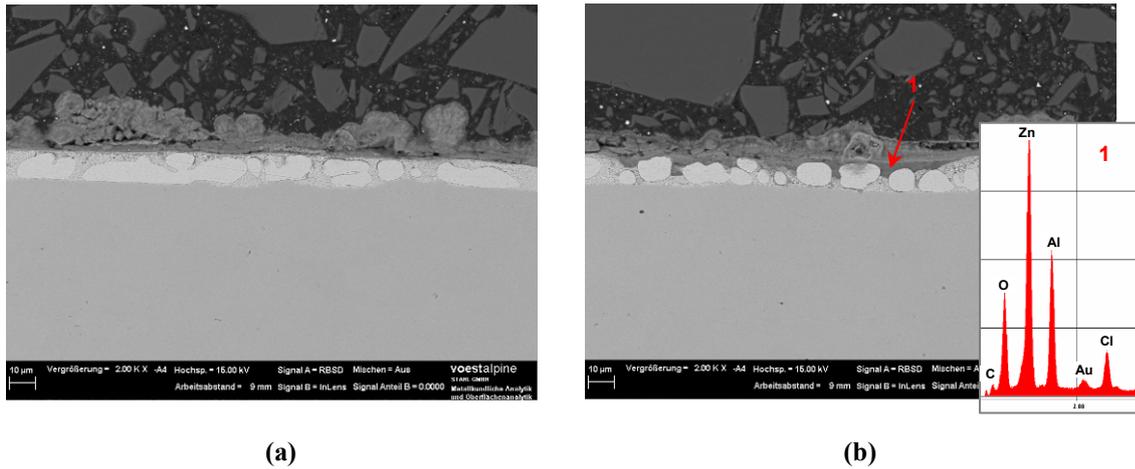


Abbildung 116: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 3-3-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Mit zunehmender Auslagerungsdauer breitet sich die dunkle, Al-hältige Korrosionsproduktschicht allmählich aus. Nach 300 h Auslagerung im Salzsprühtest können erstmals Bereiche im Querschliff gefunden werden, in denen die gesamte metallische Beschichtung bis zum Stahlsubstrat in die Al-hältige Korrosionsproduktschicht umgewandelt ist. Nach einer Auslagerungsdauer von 400 h findet man noch vereinzelt Stellen mit Zinkdendriten bzw. im Eutektikum gebundenem Zink. Die Al-hältige Korrosionsproduktschicht hat sich bereits über einen Großteil der Querschlifffläche ausgebreitet. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei der 500 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 3-3-Probe.

Abbildung 117 zeigt den Querschliff einer 600 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 3-3-Probe.

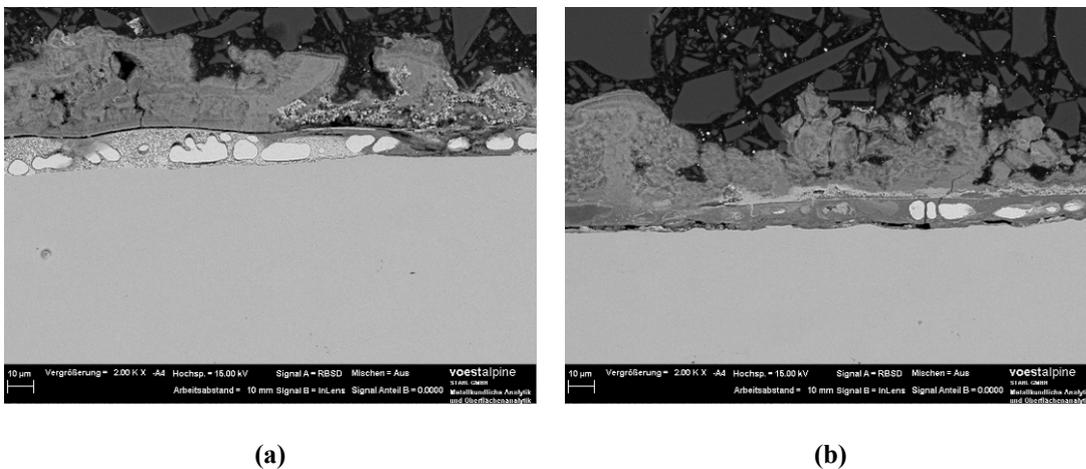


Abbildung 117: REM-Aufnahmen von ZnAlMg 3-3-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 600 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Man findet auch nach dieser Auslagerungsdauer noch immer metallische Komponenten in der Schicht. Daneben breitet sich die Al-hältige Korrosionsproduktschicht immer weiter aus. Dies entspricht auch dem Bild, das man bei Untersuchung der 700 h bzw. 800 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 3-3-Proben gewinnt. Auch bei diesen Auslagerungszeiten findet man metallische Bestandteile der Beschichtung. Es kommt bei keiner der Proben zu einem Angriff des Grundmaterials.

Abbildung 118 zeigt eine REM-Aufnahme einer 900 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 3-3-Probe im Querschliff. Noch immer findet man metallische Schichtbestandteile, die in eine Matrix aus Al-hältigen Korrosionsprodukten eingebettet sind. Grundmaterialangriff kann auch bei dieser Probe noch nicht festgestellt werden.

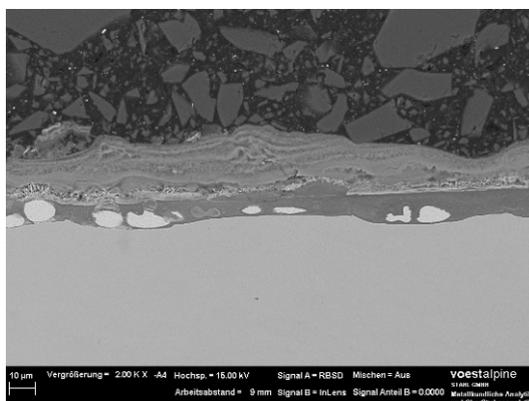


Abbildung 118: REM-Aufnahme von ZnAlMg 2-1-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 900 h Auslagerung im Salzsprühtest.

In Abbildung 119 ist schließlich eine REM-Aufnahme der letzten analysierten ZnAlMg 3-3-Probe im Querschliff zu sehen. Es handelt sich dabei um jene Probe, die für 1000 h im Salzsprühtest ausgelagert war.

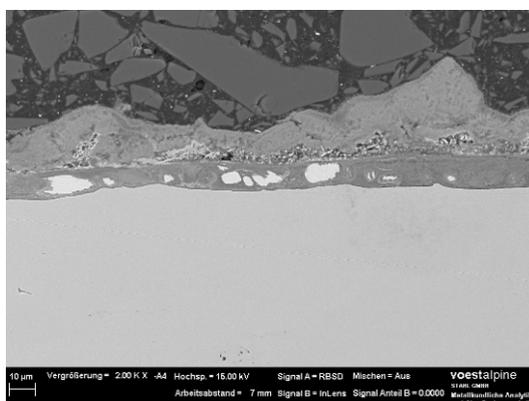


Abbildung 119: REM-Aufnahme von ZnAlMg 2-1-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 1000 h Auslagerung im Salzsprühtest.

Das Stahlsubstrat ist über den gesamten Querschliff durch die Bildung der Al-hältigen Korrosionsproduktschicht vor einem korrosiven Angriff geschützt. Letzte Reste der metallischen Beschichtung in Form von Zinkdendriten können nach wie vor nachgewiesen werden. Die ZnAlMg 3-3-Probe zeigt im Vergleich zu den beiden zuvor untersuchten Legierungssystemen (ZnAlMg 0.3-0.5, ZnAlMg 2-1) eindeutig die beste Korrosionsbeständigkeit bei Auslagerung im Salzsprühtest. Die gebildete Al-hältige Korrosionsproduktschicht erscheint sehr homogen. Vermutlich ist die Kompaktheit und Einheitlichkeit der Al-hältigen Korrosionsproduktschicht der Grund für den lang anhaltenden Schutz vor einem Grundmaterialangriff.

Die ZnAlMg 4.5-3-Beschichtung weist im Vergleich zu den vorangegangenen Proben nochmals deutlich weniger Zinkdendriten auf. Die Beschichtung besteht zu einem großen Teil aus eutektischen Bereichen. Nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest findet man ebenso wie bei den zuvor untersuchten Beschichtungen noch Stellen, die lediglich einen schwachen korrosiven Angriff erlitten haben (s. Abbildung 120 (a)). Man kann in dieser REM-Aufnahme auch große Aluminium-Ausscheidungen (dunkle Punkte im Gefüge) erkennen, die auf den mit 4.5 Gew.-% bereits sehr hohen Aluminiumanteil im Legierungssystem zurückzuführen sind. Daneben existieren Bereiche, in denen die gesamte metallische Beschichtung korrodiert ist und eine, im REM dunkel erscheinende, Schicht an Al-hältigen Korrosionsprodukten nachgewiesen werden kann. Es überwiegen aber die schwach korrodierten Stellen.

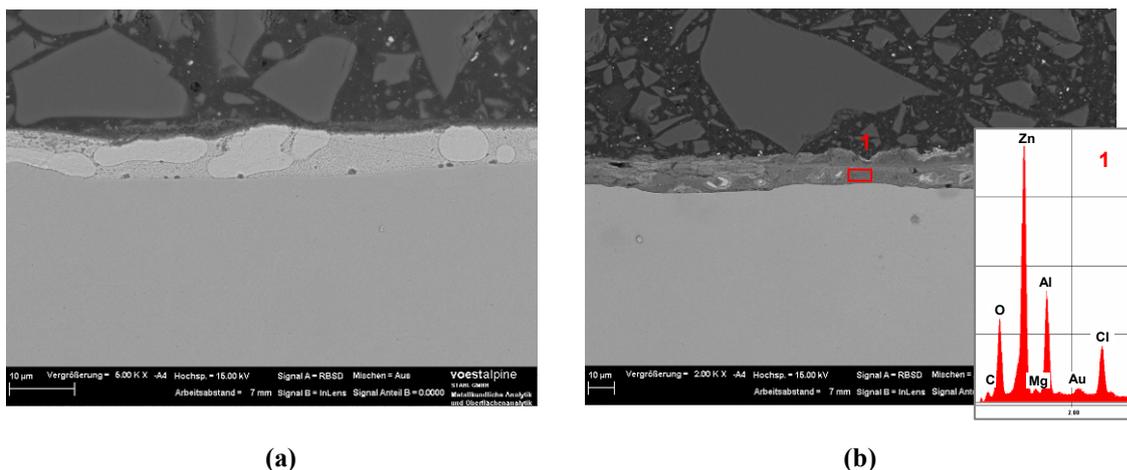


Abbildung 120: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 4.5-3-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Bei längerer Auslagerungsdauer ändert sich das Erscheinungsbild der ZnAlMg 4.5-3-Probe nur wenig. Die 200 h, 300 h und 400 h im Salzsprühtest ausgelagerten Proben zeigen ein sehr

ähnliches Verhalten wie die soeben diskutierte. Lediglich der Anteil an stark korrodierten Bereichen steigt mit zunehmender Auslagerungsdauer.

Nach 500-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest hat der Anteil an leicht korrodierten Bereichen bereits sehr stark abgenommen. Es können nur mehr wenige Stellen mit metallischer ZnAlMg 4.5-3-Beschichtung gefunden werden. Ansonsten findet man über dem Stahlsubstrat die dunkle, Al-hältige Korrosionsproduktschicht. In Abbildung 121 sind zwei REM-Aufnahmen dieser Probe im Querschliff zu sehen. Grundmaterialangriff ist auf dieser Probe noch nicht zu erkennen. Die Korrosionsproduktschicht schützt das Stahlsubstrat noch vor einem Angriff. Auch bei dieser Legierungsvariante macht die Al-hältige Korrosionsproduktschicht einen sehr kompakten und homogenen Eindruck.

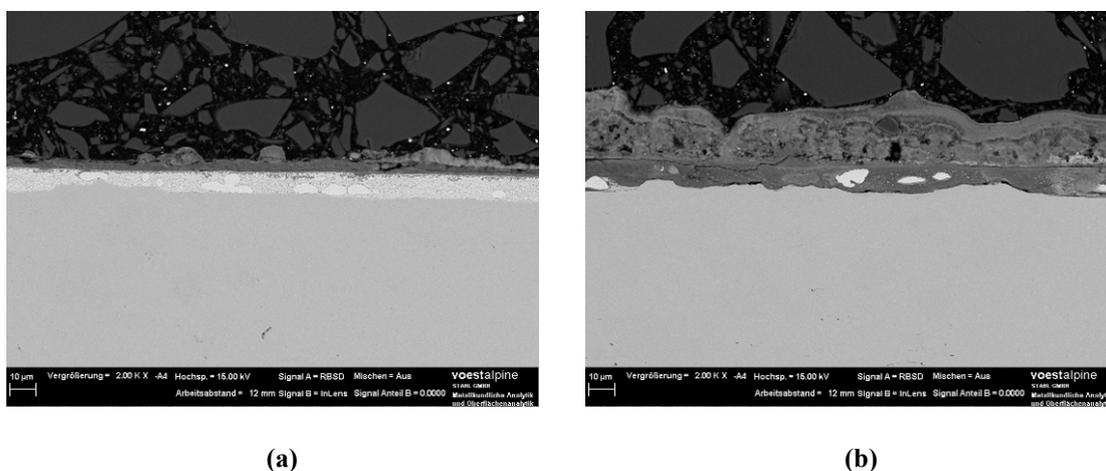


Abbildung 121: REM-Aufnahmen von ZnAlMg 4.5-3-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Nach 700-stündiger Auslagerungsdauer sind nur mehr vereinzelt Zinkdendriten auf der ZnAlMg 4.5-3-Probe zu erkennen. Diese sind in die Al-hältige Korrosionsproduktschicht eingebettet. Abbildung 122 zeigt eine REM-Aufnahme der 800 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 4.5-3-Probe im Querschliff. Die Al-hältige Korrosionsproduktschicht über dem Stahlsubstrat ist deutlich zu sehen. Darüber befindet sich eine dicke Schicht aus verschiedenen Zinkkorrosionsprodukten. Zu diesem Zeitpunkt können keine metallischen Reste des ursprünglichen Legierungsüberzuges mehr festgestellt werden. Trotzdem kommt es noch zu keinem Grundmaterialangriff.

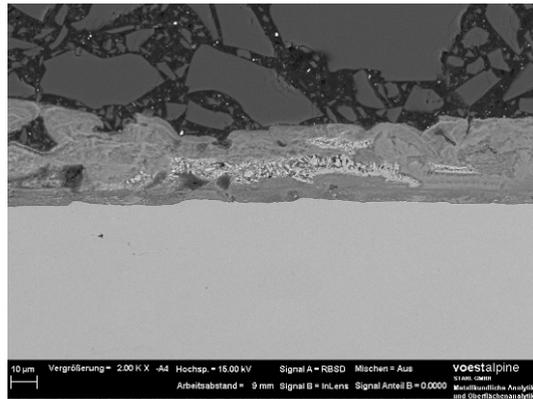


Abbildung 122: REM-Aufnahme von ZnAlMg 2-1-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 800 h Auslagerung im Salzsprühetest.

Abbildung 123 zeigt die letzte analysierte ZnAlMg 4.5-3-Probe im Querschliff. Diese Probe war für 1000 h im Salzsprühetest ausgelagert. Es finden sich keine metallischen Reste der metallischen Schicht mehr. Im gesamten Querschliff ist das Stahlsubstrat von der Al-hältigen Korrosionsproduktschicht bedeckt. Diese schützt auch nach 1000 h vor einem korrosiven Angriff des Grundmaterials.

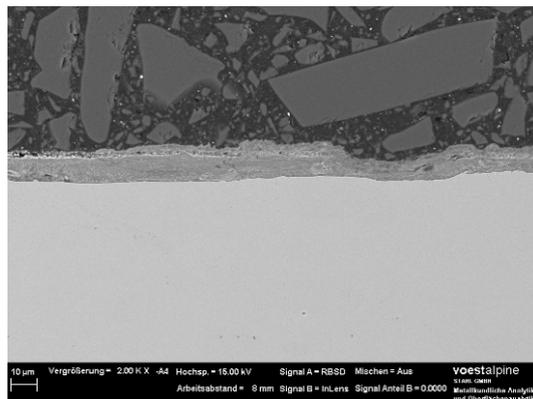


Abbildung 123: REM-Aufnahme von ZnAlMg 2-1-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 1000 h Auslagerung im Salzsprühetest.

1.1.1.2.2 Zn-Al-Systeme

Abbildung 124 zeigt REM-Aufnahmen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zn-Al-Beschichtungssysteme im Querschliff. Galvalume (ZnAlSi 55-1.6) stellt mit einer Zusammensetzung von Al + 43.4 Gew.-% Zn + 1.6 Gew.-% Si eigentlich eine Aluminiumlegierung dar, wird aber gleichfalls wie Galfan mit Zn + 5 Gew.-% Al als Schmelztauchüberzug für Stahl verwendet.

Die Mikrostruktur von ZnAlSi 55-1.6 (s. Abbildung 124 (a)) besteht primär aus Aluminiumdendriten, die bis zu 18 Gew.-% Zn und 1.8 Gew.-% Si enthalten können [12].

Daneben existieren Zn-reiche interdendritische Bereiche, in denen teilweise Al-Ausscheidungen zu erkennen sind. Silizium liegt in Form von Nadeln fein verteilt im Gefüge vor. Am Übergang Stahlsubstrat – Beschichtung bildet sich eine spezielle Grenzschicht, die neben Aluminium auch geringe Mengen Silizium, Zink und Eisen enthält.

Der Probenquerschliff von Galfan (ZnAl 5) ist in Abbildung 124 (b) zu sehen. Mit einem Aluminiumanteil von 5 Gew.-% liegt die Zusammensetzung nahe am eutektischen Punkt. Die Mikrostruktur von ZnAl 5 ist daher durch eine Zweiphasenstruktur aus einer Zn-reichen proeutektischen Phase, die von der eutektischen Matrix aus Aluminium und Zink umgeben ist, charakterisiert. Die exakte Ausbildung der Mikrostruktur ist stark von den Abkühlbedingungen abhängig [14].

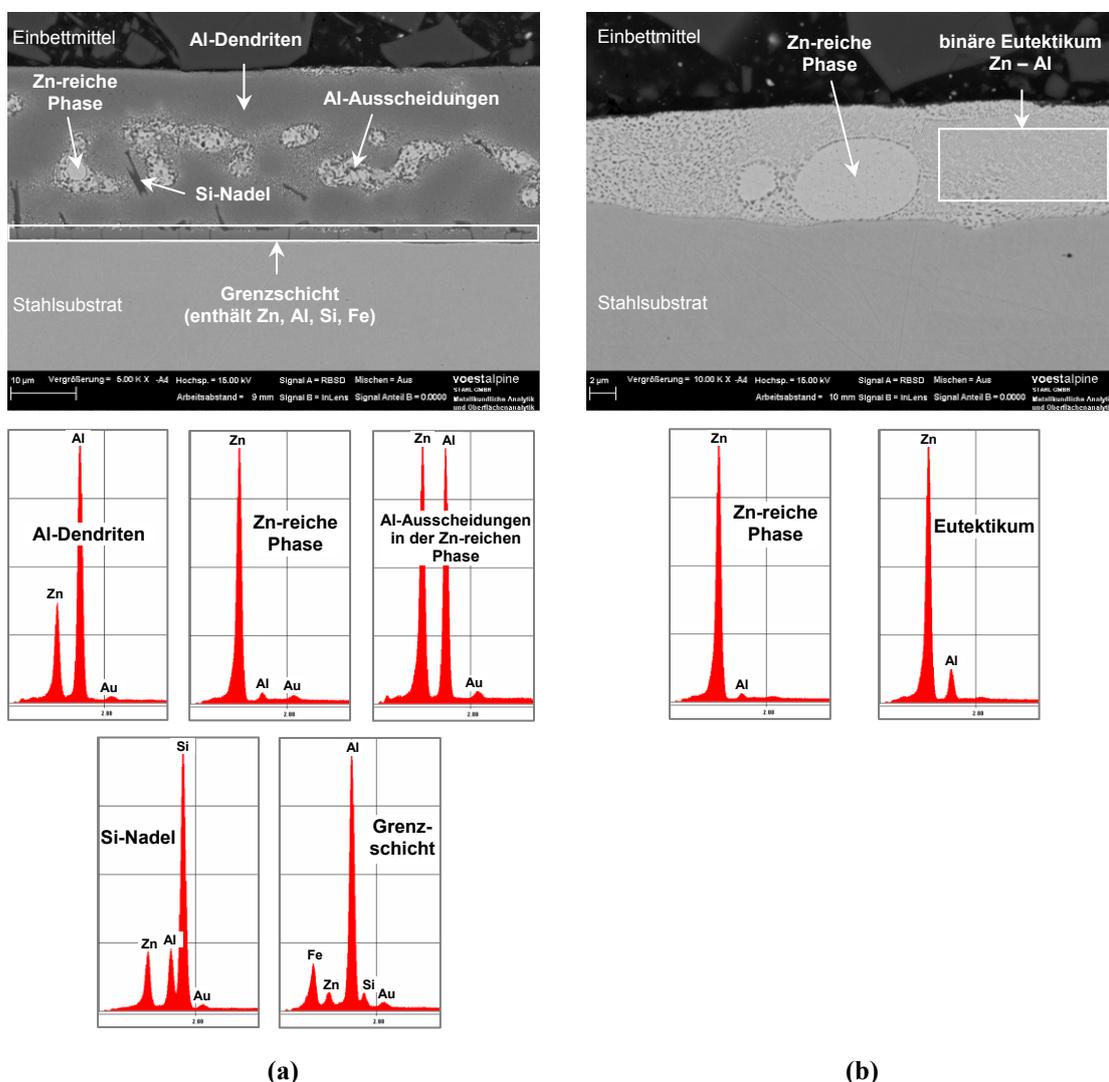


Abbildung 124: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren von (a) ZnAlSi 55-1.6- und (b) ZnAl 5-beschichtetem Stahlband im Querschliff.

Abbildung 125 zeigt Fotos der ZnAl 5-beschichteten Probe vor und nach Auslagerung im Salzsprühtest. Auf der Probe mit einer Überzugsdicke von 7 µm kann bereits nach 100-

stündiger Auslagerung im Salzsprühtest an mehreren Stellen auf der Oberfläche Rotrost festgestellt werden. Dieser Trend setzt sich bei längerer Auslagerung im Salzsprühtest fort. Nach 600 h können bereits große Rotrostbereiche auf der Oberfläche ausgemacht werden.

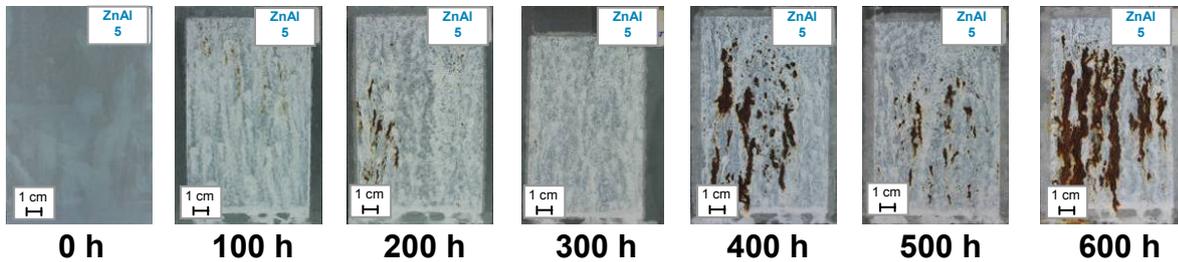


Abbildung 125: ZnAl 5-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest.

Die Fotos der im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlSi 55-1.6-beschichteten Proben sind in Abbildung 126 dargestellt. ZnAlSi 55-1.6 zeigt eine deutlich bessere Beständigkeit gegenüber einem korrosiven Angriff des Stahlsubstrates. Nach 600 h Auslagerung im Salzsprühtest ist auf dieser Beschichtung noch kein Grundmaterialangriff feststellbar. Dabei muss aber auch beachtet werden, dass die Galvalume-Beschichtung mit einer Schichtdicke von 18 μm auch deutlich dicker ist als die bisher untersuchten Beschichtungsvarianten. Auffällig ist zudem die deutlich dunklere Färbung der korrodierten ZnAlSi 55-1.6-Oberfläche im Vergleich zu den Zn-Al-Mg-Varianten.

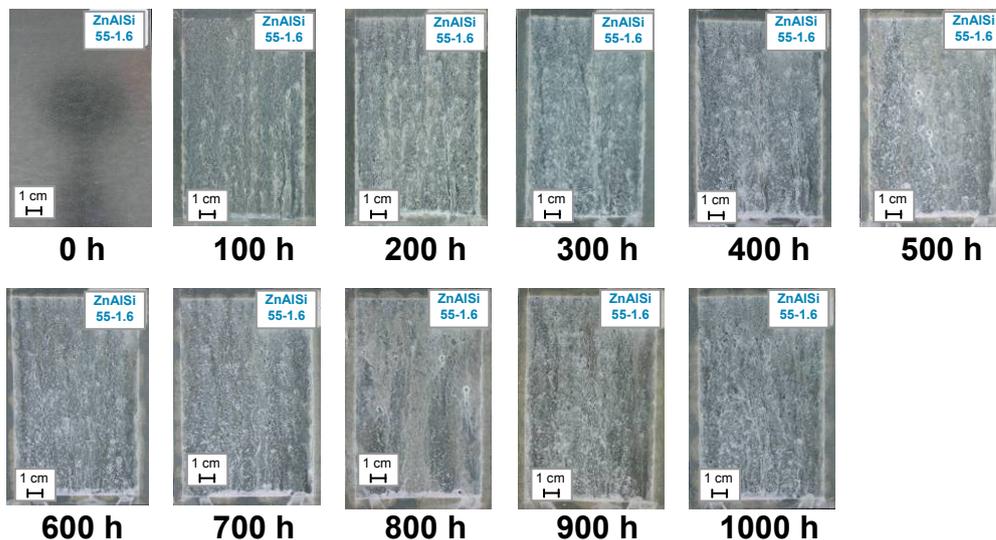


Abbildung 126: ZnAlSi 55-1.6-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest.

Abbildung 127 zeigt REM-Aufnahmen und EDX-Spektren der untersuchten Beschichtungsproben im Querschliff nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest. Bei ZnAlSi 55-1.6 (s. Abbildung 127 (a)) kommt es in diesem Stadium der Korrosion zum Angriff der Zn-reichen interdendritischen Bereiche. Diese sind an zahlreichen Stellen schon

vollständig aus dem Gefüge herausgelöst und bilden an der Oberfläche eine zinkhaltige Korrosionsproduktschicht. Die Aluminiumdendriten sind zu diesem Zeitpunkt noch nicht angegriffen.

Die ZnAl 5-Probe zeigt nach 100-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest bereits Rotrost an der Oberfläche. Bei der Untersuchung dieser Probe im Querschliff (s. Abbildung 127 (b)) kann keine metallische Restschicht mehr nachgewiesen werden. Der gesamte metallische ZnAl 5-Überzug ist bereits korrodiert. Am Stahlsubstrat kommt es aufgrund des Fehlens der metallischen Beschichtung zum korrosiven Angriff. Etliche Stellen im Querschliff weisen daher Grundmaterialangriff auf.

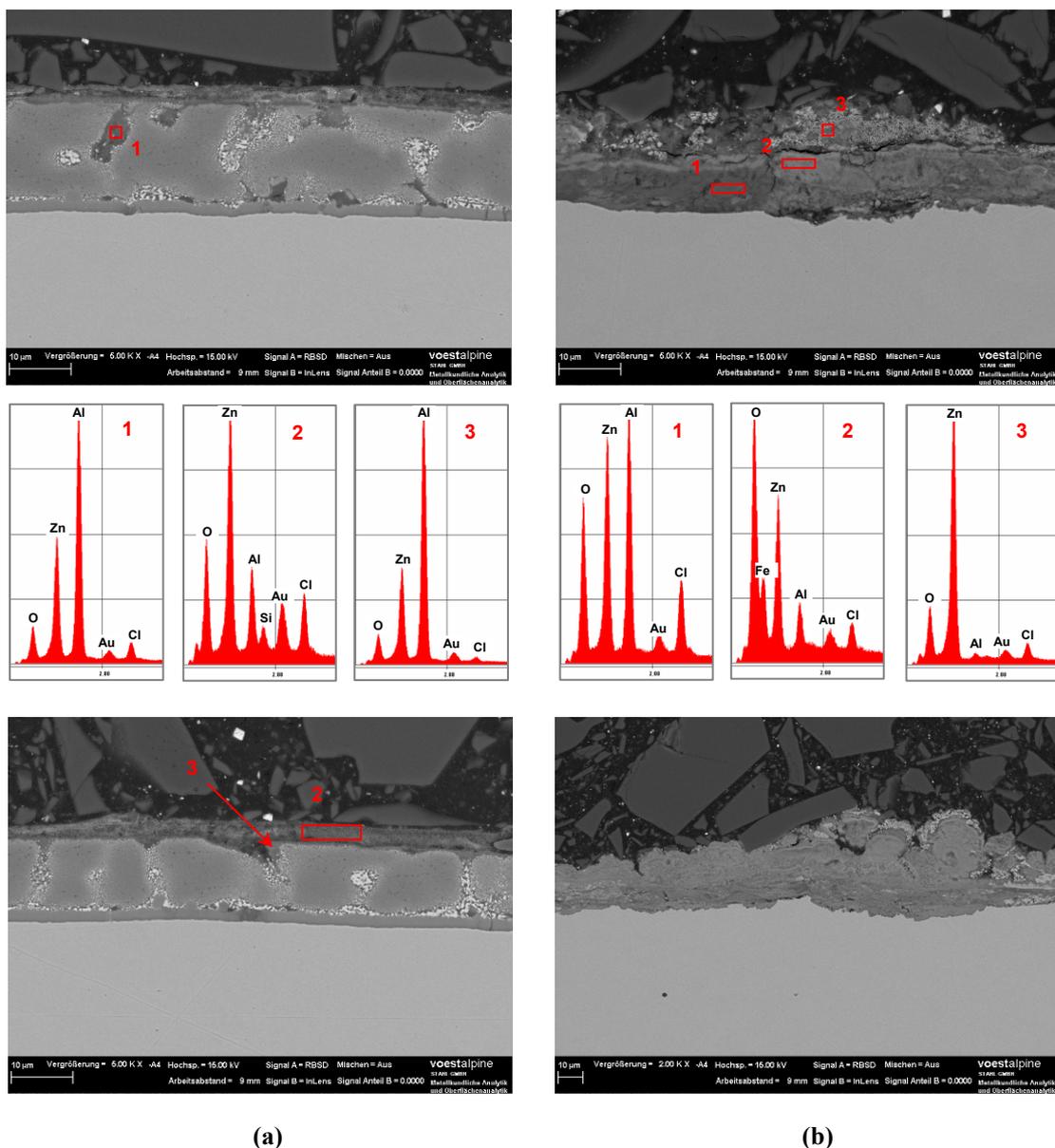


Abbildung 127: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren von (a) ZnAlSi 55-1.6- und (b) ZnAl 5-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest.

Auf die Querschliffe der länger im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAl 5-Proben wird in weiterer Folge nicht näher eingegangen. Man kann bei keiner Probe metallische Reste der ZnAl 5-Beschichtung feststellen, und der Grundmaterialangriff wird mit steigender Auslagerungsdauer zunehmend stärker. Aus diesem Grund werden ab nun nur noch die ZnAlSi 55-1.6-Proben diskutiert.

Abbildung 128 zeigt ZnAlSi 55-1.6-beschichtetes Stahlband im Querschliff nach 200-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest. Abbildung 128 (a) zeigt eine Stelle im Querschliff mit lediglich geringem korrosiven Angriff. Dort sind die Zn-reichen interdendritischen Bereiche nur an der Oberfläche davon betroffen. Daneben existieren auch Stellen, in denen die Zn-reichen interdendritischen Bereiche vollständig aus dem Beschichtungssystem herausgelöst sind (s. Abbildung 128 (b)). Zink wird an der Oberfläche in einer relativ dicken Korrosionsproduktschicht gebunden. Die Aluminiumdendriten zeigen noch keinen korrosiven Angriff.

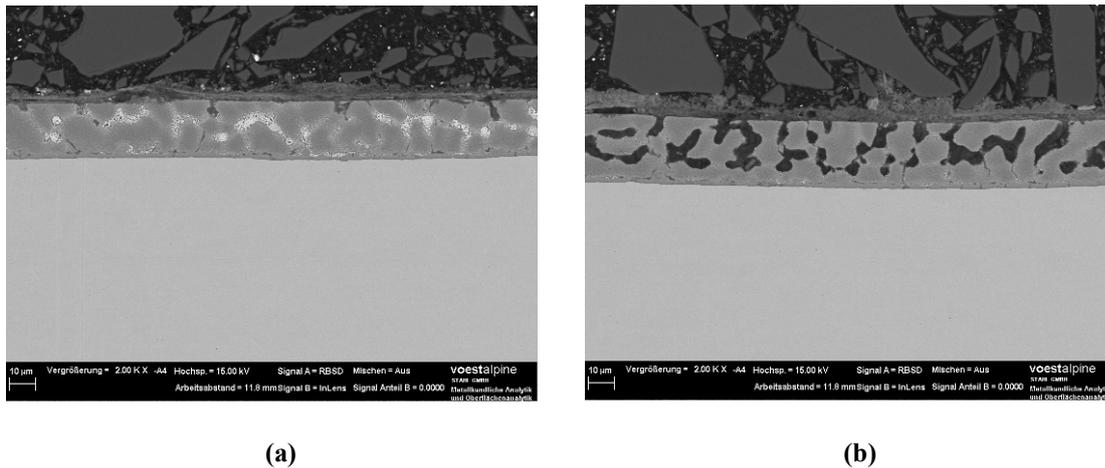


Abbildung 128: REM-Aufnahmen von ZnAlSi 55-1.6-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 200 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Abbildung 129 zeigt den Querschliff einer 300 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlSi 55-1.6-Probe. Wieder wechseln sich nahezu unangegriffene und bereits sehr stark korrodierte Stellen ab. In letzteren kommt es zum Teil auch schon zum korrosiven Angriff der Aluminiumdendriten. Vergleicht man diese mit der vorangegangenen Probe, so kann man sehr deutlich die Ausbreitung der dunklen, korrodierten Stellen in der Beschichtung und damit verbunden den beginnenden Angriff der Aluminiumdendriten erkennen. Am Übergang zum Stahlsubstrat kann kein korrosiver Angriff festgestellt werden. Dort stellt die aus Aluminium und geringen Mengen an Silizium, Zink und Eisen gebildete Grenzschicht eine wirksame Barriere dar.

In Abbildung 130 ist der Übergang zwischen einer nahezu intakten und einer stark korrodierten Stelle auf einer 400 h im Salzsprühtest ausgelagerte ZnAlSi 55-1.6-Probe im Querschliff dargestellt. Die EDX-Analyse bestätigt den bereits begonnenen korrosiven Angriff der Aluminiumdendriten. Man kann Aluminium bereits in der Korrosionsproduktschicht an der Oberfläche in erheblichen Mengen nachweisen. Am Stahlsubstrat schützt weiterhin die Grenzschicht vor einem korrosiven Angriff.

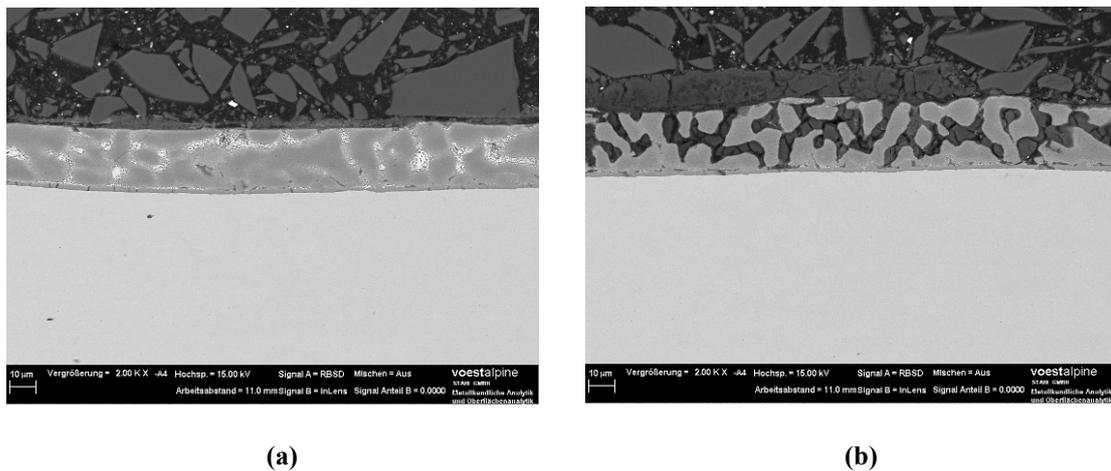


Abbildung 129: REM-Aufnahmen von ZnAlSi 55-1.6-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 300 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

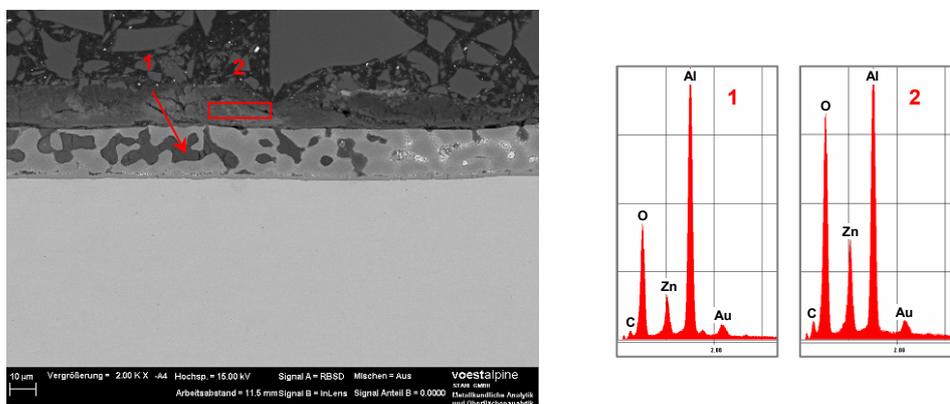


Abbildung 130: REM-Aufnahme und EDX-Spektren von ZnAlSi 55-1.6-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 400 h Auslagerung im Salzsprühtest.

Abbildung 131 zeigt den Querschliff einer 500 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlSi 55-1.6-Probe. Man kann hier sehr deutlich den für diese Probe typischen fortgeschrittenen korrosiven Angriff der Aluminiumdendriten erkennen. Daneben existieren nur mehr wenige, schwach angegriffene Stellen auf dieser Probe. Aluminium bleibt zum Teil als Korrosionsprodukt in den durch die Korrosion der Zn-reichen interdendritischen Bereiche gebildeten „Löchern“ in der Schicht, zum Teil ist es aber auch Bestandteil der

Korrosionsproduktschicht an der Oberfläche. Bei längeren Auslagerungszeiten breitet sich der korrosive Angriff der Aluminiumdendriten weiter aus.

Abbildung 132 zeigt schließlich den Querschliff der letzten untersuchten ZnAlSi 55-1.6-Probe, die für 900 h im Salzsprühtest ausgelagert war. Der korrosive Angriff der Aluminiumdendriten ist bereits weit fortgeschritten. Trotzdem können aber noch metallische Phasen in der Beschichtung erkannt werden. Von alle dem unbeeindruckt zeigt sich die Grenzschicht am Stahlsubstrat. Diese erleidet auch bei dieser Auslagerungsdauer bisher keinen korrosiven Angriff und schützt nach wie vor vor einem Angriff des Grundmaterials.

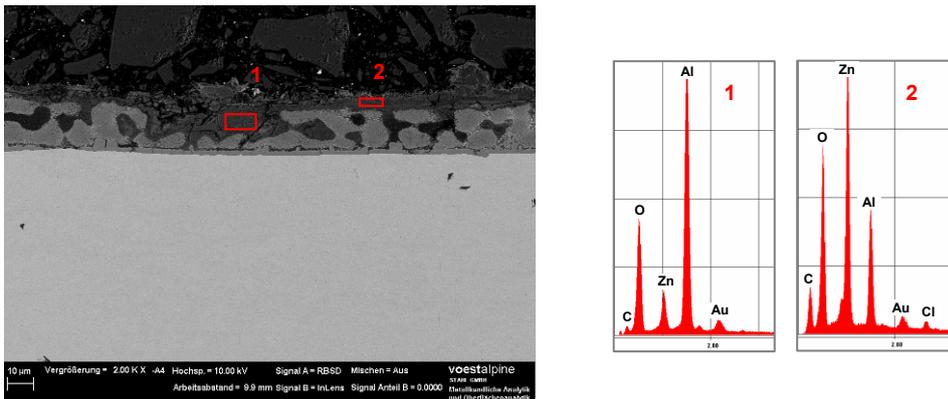


Abbildung 131: REM-Aufnahme und EDX-Spektren von ZnAlSi 55-1.6-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest.

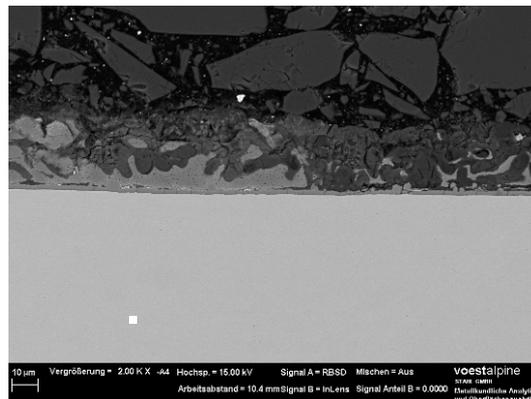


Abbildung 132: REM-Aufnahme von ZnAlSi 55-1.6-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 900 h Auslagerung im Salzsprühtest.

1.1.1.2.3 ZnAl 0.2

Zusätzlich zu den Zn-Al-Mg- und Zn-Al-Beschichtungssystemen für Stahlband wurde auch der klassische Schmelztauchüberzug bestehend aus Zn + 0.2 % Al untersucht. Abbildung 133 zeigt Fotos der ZnAl 0.2-Proben nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten im Salzsprühtest.

Bei den Proben kann bereits nach 100-stündiger Auslagerung ein deutlicher Grundmaterialangriff und damit verbunden Rotrost an der Oberfläche festgestellt werden. Nach einer Auslagerungsdauer von 600 h ist beinahe die gesamte Probenoberfläche mit Eisen-Korrosionsprodukten bedeckt.

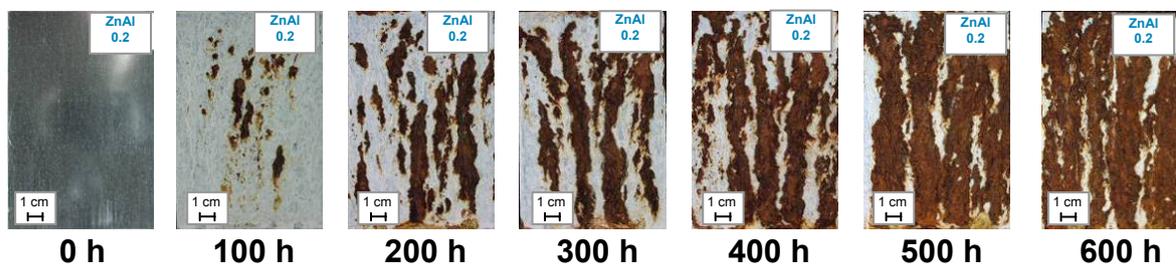


Abbildung 133: ZnAl 0.2-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest.

Abbildung 134 zeigt eine REM-Aufnahme und EDX-Spektren einer für 100 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAl 0.2-Probe im Querschliff.

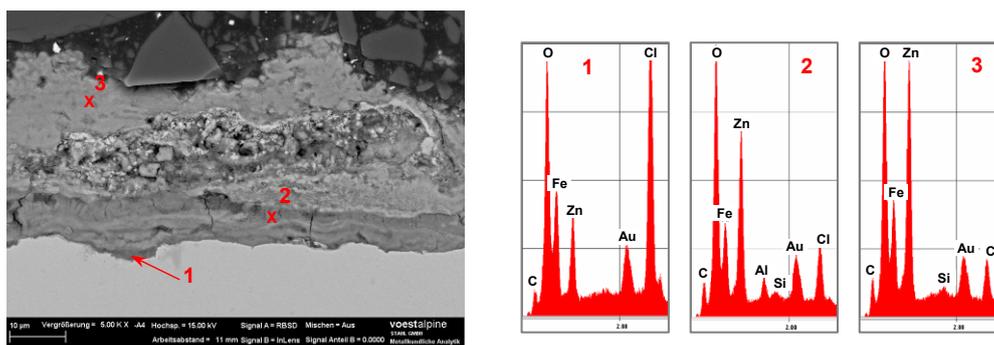


Abbildung 134: REM-Aufnahme und EDX-Spektren von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest.

Man kann erkennen, dass die gesamte metallische Zinkbeschichtung bereits korrodiert ist und nur mehr in Form von losen Zinkkorrosionsprodukten vorliegt. Diese bilden eine relativ dicke (20-30 μm), poröse Schicht an der Oberfläche. Am Stahlsubstrat hat der Grundmaterialangriff bereits begonnen und in den substratnahen Schichten kann schon eine erhebliche Menge an Eisen in den Korrosionsprodukten nachgewiesen werden. Das in EDX-Messpunkt 2 ebenfalls nachgewiesene Aluminium stammt aus der Auflösung der Fe_2Al_5 -Hemmschicht am Stahlsubstrat. Zumal diese ZnAl 0.2-Probe schon bei Betrachtung der Oberfläche deutlichen Rotrost zeigte, verwundert dieses Ergebnis der Querschliff-Untersuchung keineswegs.

Abbildung 135 zeigt die ZnAl 0.2-beschichtete Probe nach 200 h Auslagerung im Salzsprühtest. Ebenso wie auf der vorangegangenen kann man auch auf dieser Probe einen teilweise massiven Grundmaterialangriff feststellen. Dieses Verhalten setzt sich bei den

länger ausgelagerten ZnAl 0.2-beschichteten Proben fort. Aus diesem Grund wird auf eine Diskussion dieser ZnAl 0.2-beschichteten Proben verzichtet.

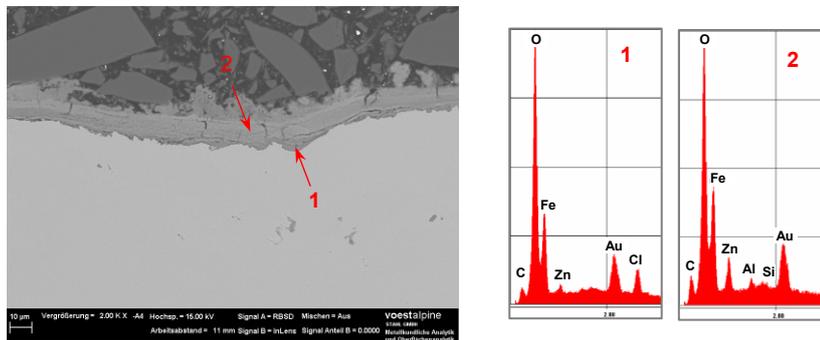


Abbildung 135: REM-Aufnahme und EDX-Spektren von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 200 h Auslagerung im Salzsprühtest.

1.1.2 Proben mit mechanischer Beanspruchung

Bisher wurde das Korrosionsverhalten von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband ohne mechanische Beanspruchung ausführlich behandelt. Da aus anwendungstechnischer Sicht aber auch umgeformtes Stahlband eine wesentliche Rolle spielt, wird darauf nun näher eingegangen. Es gibt verschiedenste Methoden, um metallisch beschichtetes Stahlband einer mechanischen Verformung zu unterziehen, wie etwa Biegeumformen (z.B. Walzprofilierung), Zugdruckumformen (z.B. Tiefzug) oder Zugumformen.

Für unserer Untersuchungen war es wichtig, eine Methode zu finden, mit deren Hilfe die ZnAlMg 2-2-Beschichtung einer definierten Verformung unterzogen wird, die Geometrie der Probe aber nicht allzu sehr vom Ausgangszustand abweicht. Dies ist essentiell, da die Proben anschließend einer Korrosionsprüfung unterzogen wurden und bei einer Änderung der Geometrie die Anordnung der Proben in der Korrosionskammer ein entscheidender Parameter wird und das Ergebnis beeinflussen kann. Deshalb wurde für die Untersuchung das Längsstrecken der Probe mittels Zugumformung als geeignete Verformungsmethode gewählt. Dabei wird das zu untersuchende Stahlband mittels Zugprüfmaschine um einen bestimmten Grad in Längsrichtung gestreckt. Die Probe bleibt dabei planar. Durch die Streckung werden in der Beschichtung Risse induziert, wie sie auch auf den Biegekanten bei gängigen Biegeumformmethoden auftreten. Durch die planare Ausrichtung der Probe nach der Umformung hat die spätere Anordnung in der Korrosionskammer keinen entscheidenden Einfluss mehr auf das Korrosionsergebnis.

Die Untersuchungen der durch Zugumformung deformierten Proben wurden auf zwei Arten vorgenommen: Beim ersten Versuch wurden die Proben gestreckt und anschließend im Salzsprühtest ausgelagert, um den Einfluss von Rissen in der ZnAlMg 2-2-Schicht zu untersuchen. Beim zweiten Versuch wurden im Salzsprühtest zuvor leicht ankorrodierte ZnAlMg 2-2-Probe mittels Zugprüfmaschine gestreckt und schließlich erneut im Salzsprühtest ausgelagert, um den Einfluss von Rissen in der zu diesem Zeitpunkt bereits ausgebildeten Al-angereicherten Schutzschicht zu untersuchen.

1.1.2.1 Mechanische Beanspruchung vor korrosiver Belastung

Für diesen Versuch wurde in schmale Streifen geschnittenes ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband (400 mm x 60 mm) mittels Zugprüfmaschine um 5 %, 10 % bzw. 15 % gestreckt. Anschließend wurde der zentrale Teil des Streifens für die darauffolgende Auslagerung im

Salzsprühtest ausgeschnitten. Eine schematische Darstellung des Probenzuschnittes ist in Abbildung 136 dargestellt ².



Abbildung 136: Probenzuschnitt nach Zugumformung.

Vor der Auslagerung im Salzsprühtest wurden die Proben in Draufsicht und Querschliff mittels REM untersucht, um Aufschluss über das Rissbild zu erhalten. Die entsprechenden REM-Aufnahmen sind in Abbildung 137 dargestellt. Man sieht, dass bereits bei einem Streckgrad von lediglich 5 % (s. Abbildung 137 (a)) deutliche Risse in der Beschichtung entstehen. Die Risse reichen dabei schon in eine beträchtliche Tiefe und erreichen beinahe das Stahlsubstrat. Wird der Streckgrad auf 10 % erhöht (s. Abbildung 137 (b)), so werden sichtlich mehr Risse gebildet. Außerdem sind die Risse wesentlich breiter als bei 5 % Streckung. Ihre Breite liegt im Bereich weniger Mikrometer. Bei 10 % Streckung können die Risse auch bereits das Stahlsubstrat erreichen. Bei einem Streckgrad von 15 % (s. Abbildung 137 (c)) kann eine weitere Steigerung in der Anzahl der Risse festgestellt werden. Neben einigen sehr breiten Rissen (im Bereich von 10 μm) findet man aber auch sehr viel feine Risse in der Beschichtung. Auch bei diesem Streckgrad können Risse bis zum Grundmaterial reichen.

Bei allen Streckgraden kann man deutlich erkennen, dass die Risse bevorzugt in der MgZn_2 -Phase auftreten. Vor allem die breiten Risse verlaufen durch diese Phase des ZnAlMg 2-2 -Systems. Dies ist auf die enorme Sprödigkeit von MgZn_2 zurückzuführen. Daneben führen die Risse auch häufig durch das binäre Eutektikum aus Zink und MgZn_2 . Die Zinkdendriten sind kaum durch Risse geschädigt.

² Um einer Verwechslung der Proben vorzubeugen, wurden je nach Streckgrad unterschiedliche Abmessungen gewählt. Für die 5 % gestreckte Probe wurden die zentralen 68 mm des Streifens ausgeschnitten, für die 10 % gestreckte Probe die zentralen 85 mm, und für die um 15 % gestreckte Probe die zentralen 100 mm. Durch die unterschiedlich starke Streckung der einzelnen Proben ergibt sich zusätzlich ein Unterschied in der Probenbreite.

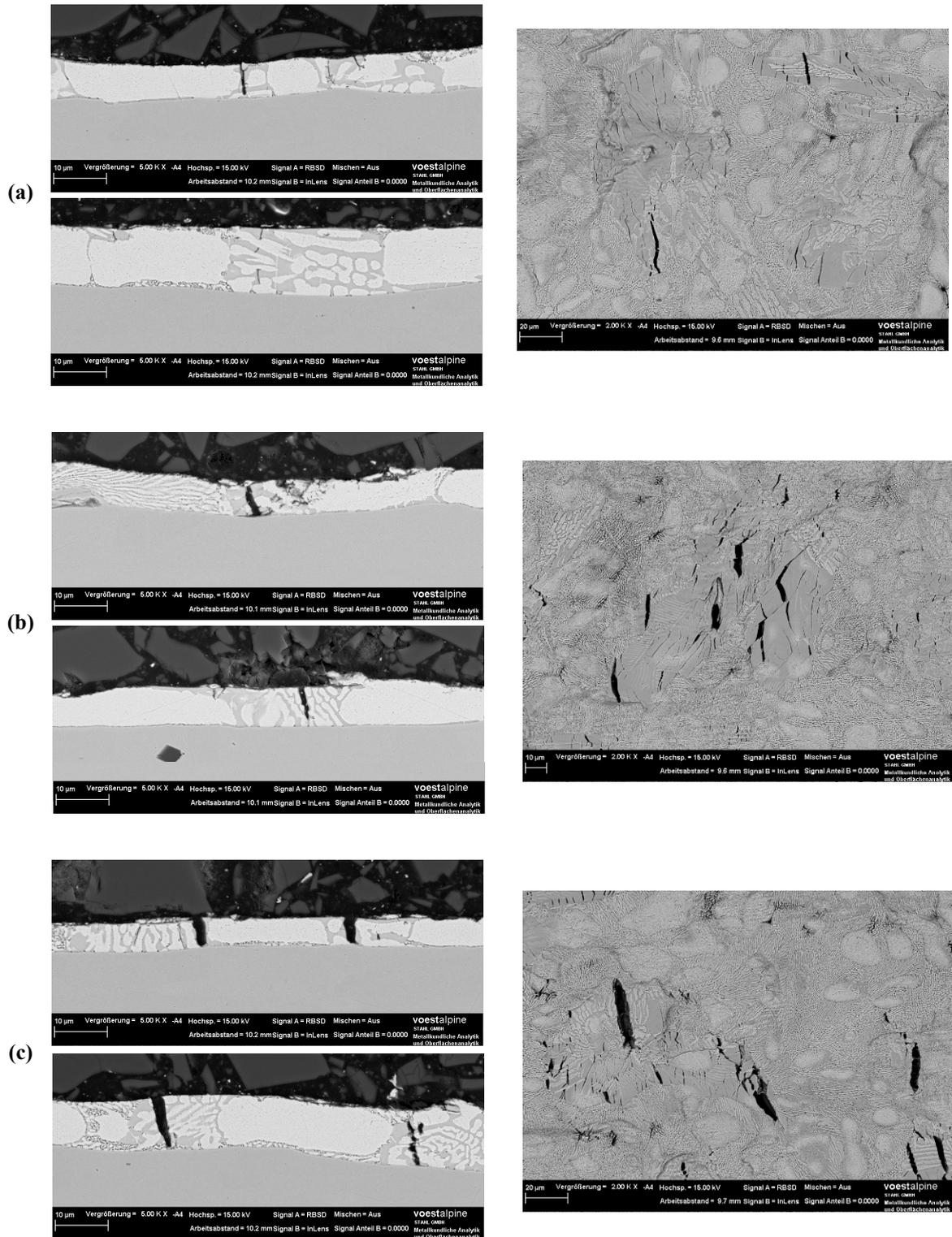


Abbildung 137: Rissbilder der zugumgeformten ZnAlMg 2-2-beschichteten Stahlbänder im Querschliff und in der Draufsicht; (a) 5 % Streckung, (b) 10 % Streckung, (c) 15 % Streckung.

Abbildung 138 zeigt Fotos der zugumgeformten ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten im Salzprühtest. Obwohl die ZnAlMg 2-2-Beschichtung nach der Zugumformung bereits deutliche Risse aufweist, die teilweise sogar bis zum Stahlsubstrat reichen, kann ein verfrühter Grundmaterialangriff noch verhindert werden. Die ZnAlMg 2-2-Beschichtung verfügt demzufolge über einen wirksamen kathodischen Schutz. Erst ab einer Auslagerungsdauer von 700 h Stunden zeigen sämtliche um 15 % gestreckten Proben Rotrost an der Oberfläche. Bei den Proben mit einem geringeren Streckgrad von 5 bzw. 10 % zeigt sich der erste Rotrost an der Oberfläche erst nach 800 h Auslagerung im Salzprühtest. Verglichen mit den Rotrostzeiten von Proben ohne mechanische Beanspruchung (hier konnten Rotrostzeiten von bis zu 1320 h im Salzprühtest erzielt werden) stellt dies lediglich eine minimale Verschlechterung dar. Es gilt allerdings zu bedenken, dass das Grundmaterial durch die Zugumformung einer plastischen Verformung unterliegt; das Volumen und damit verbunden die Oberfläche des Stahlsubstrates werden demnach größer. Die Beschichtung reagiert durch diese Vergrößerung der Oberfläche des Grundmaterials mit der Bildung von Rissen. Die mittlere Beschichtungsdicke, die vor der Zugumformung 7 μm betrug, nimmt durch die Zugumformung daher merklich ab. Es kommt so zu einer Ausdünnung der ZnAlMg 2-2-Beschichtung. Die geringeren Rotrostzeiten können demzufolge auch aus der Verringerung der mittleren Beschichtungsdicke resultieren.

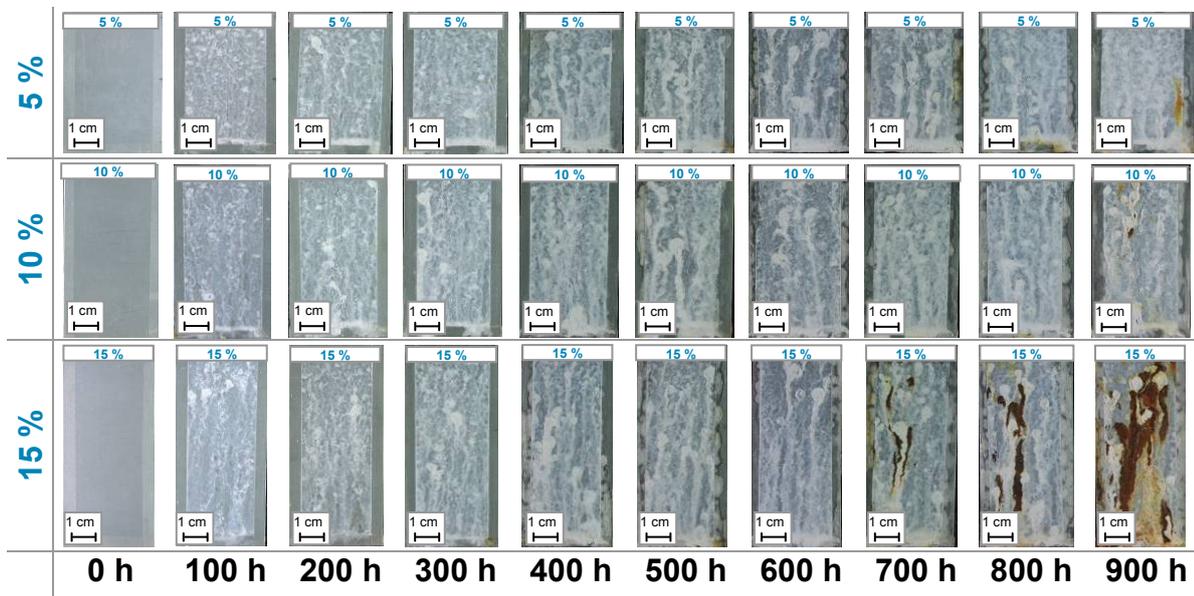


Abbildung 138: Zugumgeformtes ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzprühtest.

Trotz der minimalen Verschlechterung hinsichtlich der Rotrostbeständigkeit der ZnAlMg 2-2-Beschichtung nach mechanischer Beanspruchung muss betont werden, dass noch eine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu nicht umgeformtem,

klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband (ZnAl 0.2) vorliegt. ZnAl 0.2 zeigt bei einer Überzugsdicke von 7 μm bereits nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest deutlichen Rotrost [48, 113]. Bei der mit 15 % Streckung am stärksten verformten ZnAlMg 2-2-Probe ist dies erst nach 700 h der Fall.

Die korrodierten zugumgeformten ZnAlMg 2-2-Proben wurden in weiterer Folge im Querschliff mittels REM und EDX untersucht. Dabei muss auf die Zugrichtung Rücksicht genommen werden. Durch den Zug in Längsrichtung entstehen Risse in Querrichtung. Der Schliff muss also in Längsrichtung gemacht werden, damit die Risse sichtbar sind. Abbildung 139 zeigt, wie der Probenzuschnitt für die Querschliffuntersuchung durchgeführt wurde.

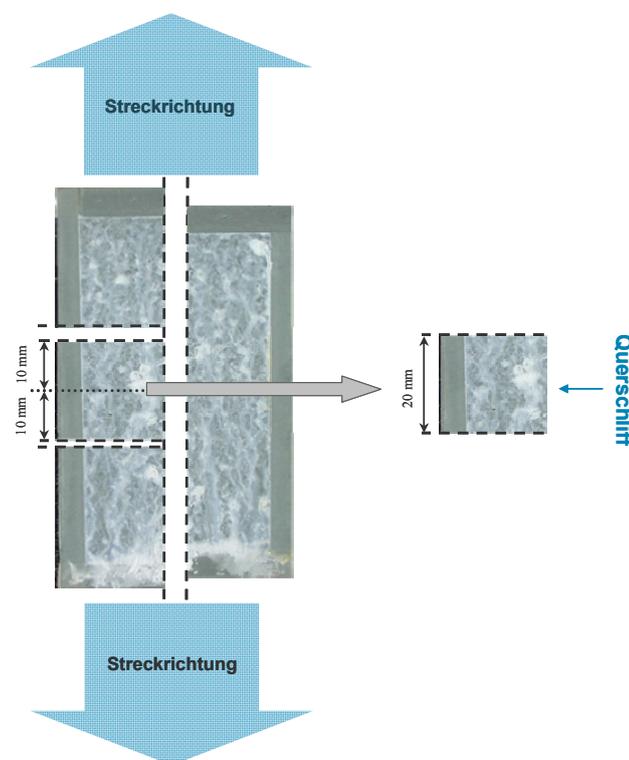


Abbildung 139: Probenzuschnitt für die Querschliffuntersuchungen.

Abbildung 140 zeigt REM-Aufnahmen und EDX-Spektren der Probenquerschliffe nach 100-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest. Das Korrosionsverhalten ist bei unterschiedlichen Streckgraden sehr ähnlich. Man kann kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Streckgraden erkennen. Es kommt bei allen Proben zum gewohnten selektiven Angriff der MgZn_2 -Phase. Bei allen Proben kann man bereits Stellen erkennen, in denen die gesamte metallische Beschichtung bis zum Stahlsubstrat umgesetzt ist. Dort kommt es analog zu den nicht umgeformten ZnAlMg 2-2-Proben zur Ausbildung der Al-angereicherten Schicht.

Daneben existieren auch Stellen, die kaum korrosiven Angriff zeigen. Grundmaterialangriff kann bei keiner der Proben nachgewiesen werden.

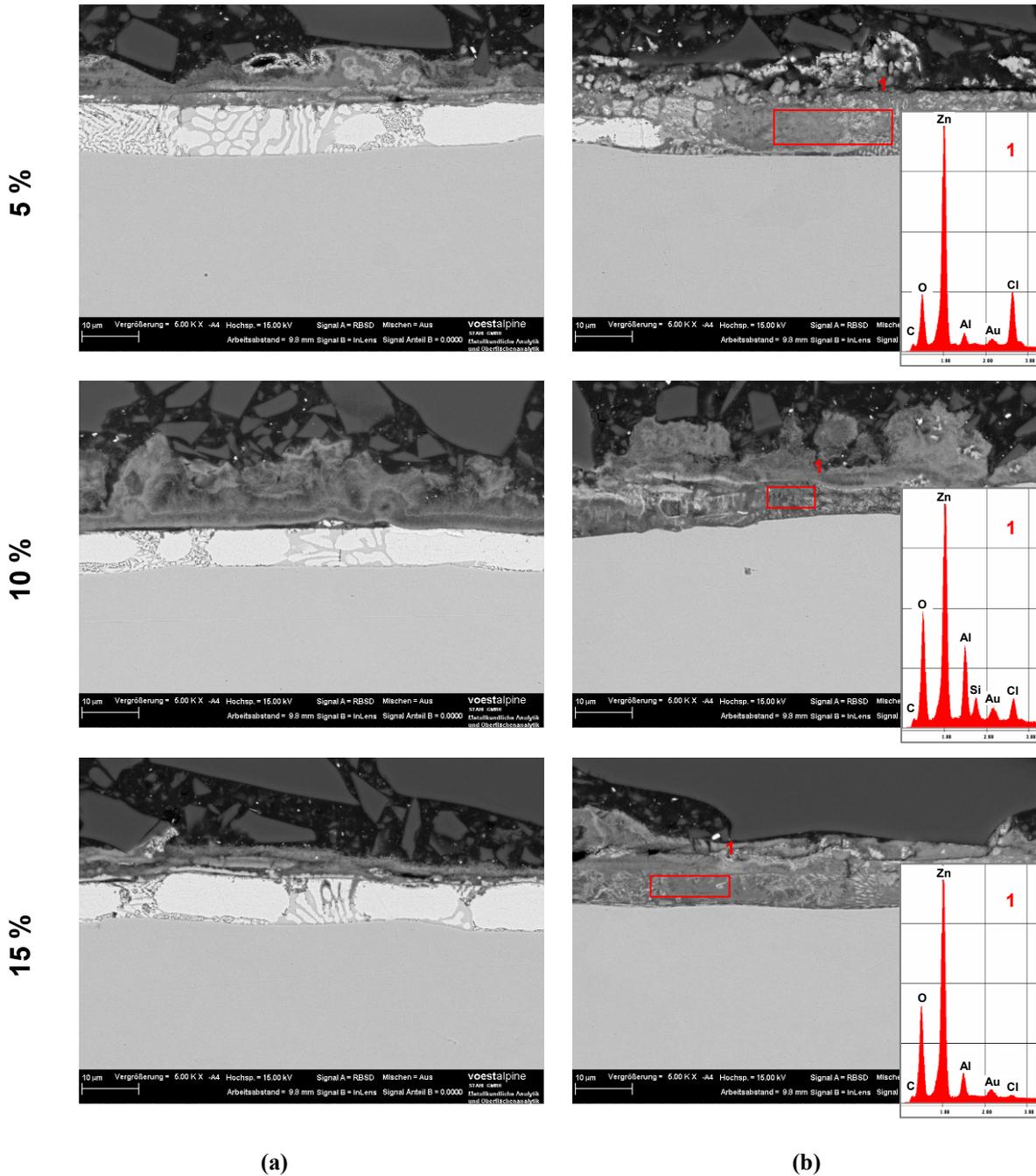


Abbildung 140: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren von zugumgeformtem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Das Korrosionsverhalten der zugumgeformten ZnAlMg 2-2-Proben ist nach 100 h Auslagerung sehr ähnlich jenem von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband ohne mechanischer Beanspruchung. Die Risse scheinen beim Korrosionsverlauf nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die Begutachtung des Rissbildes der zugumgeformten

ZnAlMg 2-2-Proben zeigte bereits, dass die Risse hauptsächlich durch die $MgZn_2$ -Phase verlaufen. Diese Phase ist auch jene, die im Salzsprühtest als erste korrosiv angegriffen wird. Die Bereiche, in denen vermehrt Risse gebildet wurden, werden also bereits zu Beginn der korrosiven Belastung relativ rasch umgewandelt und scheinen deshalb den Korrosionsverlauf nicht weiter beeinflussen zu können.

Nach 200-stündiger Auslagerung zeigen die unterschiedlich stark zugumgeformten ZnAlMg 2-2-Proben ebenfalls noch ein ähnliches Verhalten. Es fällt allerdings auf, dass die Zahl der wenig angegriffenen Stellen deutlich abgenommen hat. Bereiche mit vollständig ausgebildeter Al-angereicherter Schutzschicht prägen das Erscheinungsbild.

Nach einer Auslagerungsdauer von 300 h im Salzsprühtest können bei den Proben nur mehr ganz vereinzelt Zinkdendriten nachgewiesen werden. Die Al-angereicherte Schutzschicht hat sich flächendeckend ausgebildet. Die Anzahl der gefundenen Zinkdendriten ist aber bei den weniger stark gestreckten Proben noch signifikant höher. Auf die Kinetik der Auflösung der Zinkdendriten scheint also der Umformgrad schon einen gewissen Einfluss zu haben. REM-Aufnahmen der zugumgeformten ZnAlMg 2-2-Proben nach 300-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest sind in Abbildung 141 dargestellt.

Die restlichen Zinkdendriten werden im weiteren Verlauf der korrosiven Belastung ebenfalls angegriffen, und nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest können auf keinen Proben mehr metallische Reste der Beschichtung nachgewiesen werden.

Eine REM-Aufnahme der 600 h im Salzsprühtest ausgelagerten, um 10 % gestreckten ZnAlMg 2-2-Probe ist in Abbildung 142 dargestellt. Man kann erkennen, dass an dieser Stelle ursprünglich ein Riss von der Oberfläche bis knapp oberhalb des Stahlsubstrates verlaufen ist. Es lässt sich nun nicht mehr erkennen, von welcher Phase dieser Riss ausgegangen ist. Eine EDX-Analyse im Rissbereich zeigt eine deutliche Anreicherung an Aluminium im Riss. Dies lässt den Schluss zu, dass Risse in der metallischen ZnAlMg 2-2-Beschichtung während der korrosiven Belastung wieder geschlossen werden können. Die Al-angereicherte Schutzschicht füllt augenscheinlich die durch die Zugumformung induzierten Risse auf.

Nach 600-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest kann auf der um 15 % gestreckten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe erstmals ein leichter Grundmaterialangriff im Querschliff festgestellt werden. Nach 700 h ist dieser bei der besagten Proben bereits deutlich stärker. Zu diesem Zeitpunkt ist der Rotrost auch schon an der Probenoberfläche zu erkennen.

Nach 700 h Auslagerung im Salzsprühtest kann schließlich auch bei Streckgraden von 5 und 10 % ein leichter Grundmaterialangriff im Querschliff festgestellt werden. An der Oberfläche wird dieser nach 800 h Auslagerung durch das Auftreten von leichten Rotrostspuren sichtbar.

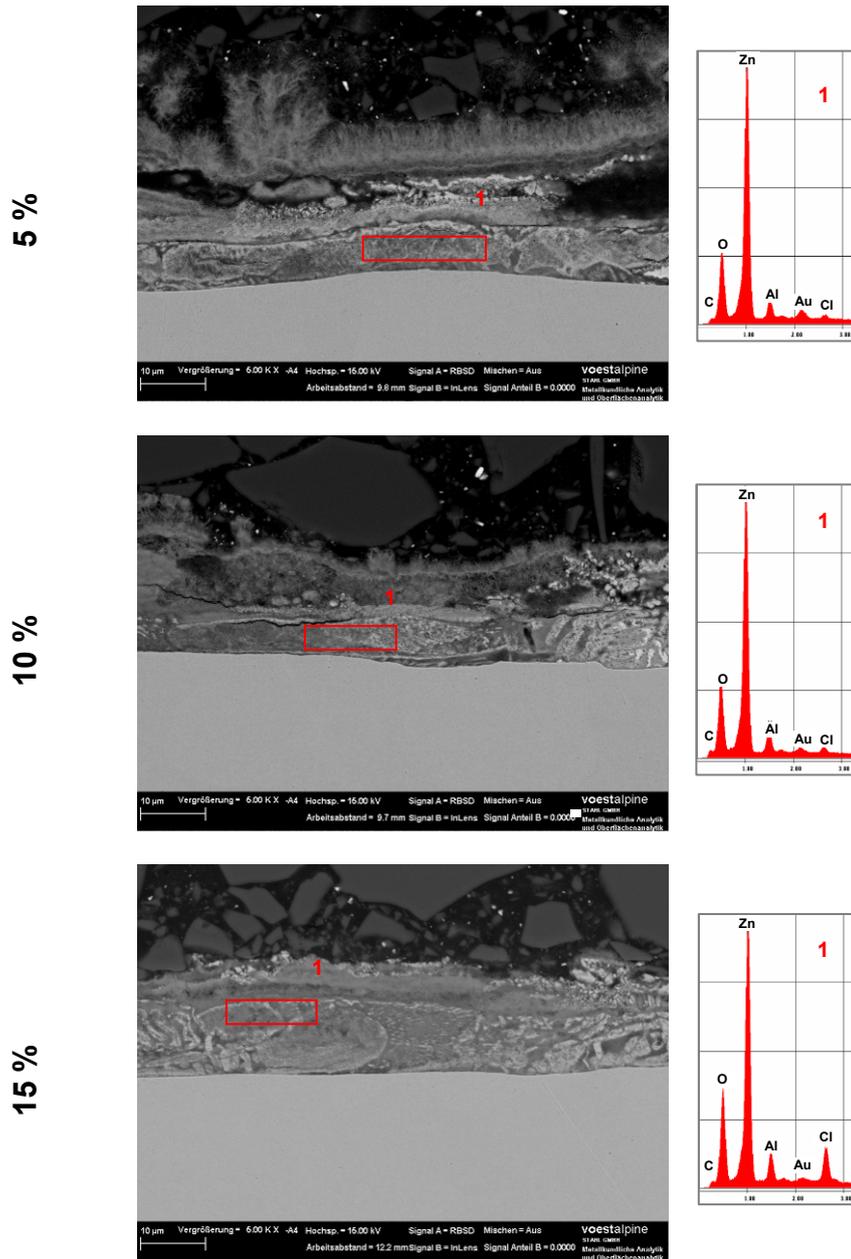


Abbildung 141: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren von zugumgeformtem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 300 h Auslagerung im Salzsprühtest;
(a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

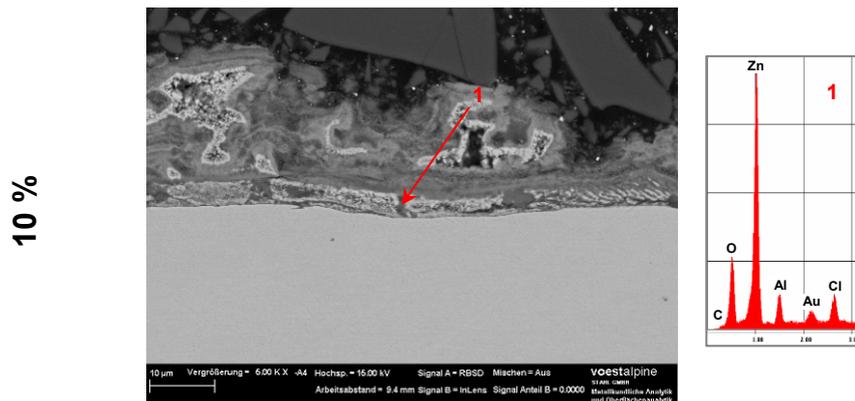


Abbildung 142: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von um 10 % plastisch verformtem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 600 h Auslagerung im Salzsprühtest.

1.1.2.2 Mechanische Beanspruchung nach korrosiver Belastung

Für diese Untersuchung wurden ebenfalls Streifen (400 mm x 60 mm) aus ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband verwendet. Diese wurden 500 h im Salzsprühtest ausgelagert, um eine Umwandlung der ZnAlMg 2-2-Beschichtung in die Al-angereicherte Schutzschicht zu bewirken. Daraufhin wurden die Streifen analog zum vorangegangenen Versuch mittels Zugprüfmaschine um 5 %, 10 % bzw. 15 % gestreckt. Der zentrale Teil der einzelnen Streifen wurde dann, wie in Abbildung 136 dargestellt, herausgeschnitten und erneut im Salzsprühtest ausgelagert.

Abbildung 143 zeigt zunächst REM-Aufnahmen der 500 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-Probe im Querschliff. Es können noch vereinzelt metallische Reste der ZnAlMg 2-2-Beschichtung nachgewiesen werden³. Der größte Teil der ZnAlMg 2-2-Beschichtung ist allerdings bereits korrodiert, und die dichte, kompakte Al-angereicherte Schutzschicht (s. EDX-Spektrum) hat sich auf dem Stahlsubstrat gebildet.

³ Für diese Untersuchungen musste eine andere Salzsprühprüfkammer als bei den vorangegangenen Salzsprühtests verwendet werden. Dass nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest noch metallische Reste der ZnAlMg 2-2-Schicht vorhanden sind, kann auf die geräteabhängige Streuung der Korrosionsergebnisse zurückgeführt werden.

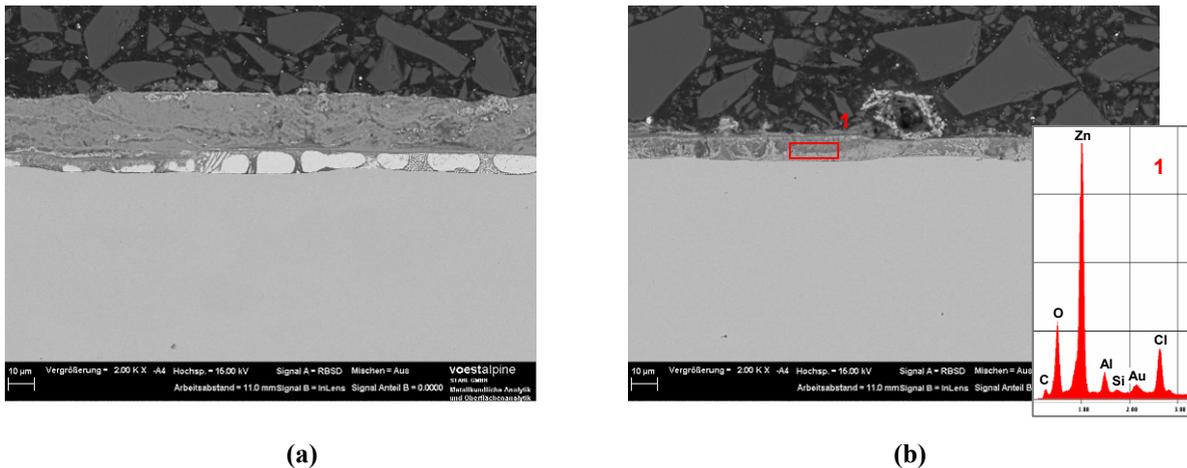


Abbildung 143: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum eines 500 h im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Stahlbandstreifens im Querschliff;
 (a) vereinzelte metallische Reste; (b) eine für diesen Querschliff typische Stelle.

REM-Aufnahmen der Probenquerschliffe nach der Zugumformung um 5 %, 10 % bzw. 15 % sind in Abbildung 144 dargestellt. Die Al-angereicherte Schutzschicht weist nach der Zugumformung deutliche Risse auf. Auffällig ist auch, dass bei Bereichen, in denen noch Zinkdendriten vorhanden sind, diese keine Risse zeigen, sondern bevorzugt die Al-angereicherte Schicht reißt. Bei einem Streckgrad von 10 % ist die Al-angereicherte Schicht teilweise abgeplatzt. Bei 15 % Streckung ist dies an mehreren Stellen der Fall.

In Abbildung 145 sind Fotos der einzelnen Proben dargestellt. Nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest zeigen die Proben das übliche Erscheinungsbild mit einer dünnen Weißrostbelegung. Durch die Zugumformung kommt es zum teilweisen Abplatzen der Korrosionsprodukte an der Oberfläche. Bei erneuter Auslagerung im Salzsprühtest (Anm.: Die Proben wurden bei diesem Versuch in Querrichtung ausgelagert) zeigt die um 5 % gestreckte ZnAlMg 2-2-Probe nach 300 h erste Rotrostspuren. Bei den um 10 % und 15 % zugumgeformten Proben zeigt sich der erste Rotrost bereits nach 200 h erneuter Auslagerung im Salzsprühtest.

Demnach zeigen die um 5 % gestreckte Probe nach einer Gesamtauslagerungsdauer von 800 h, die um 10 % und 15 % zugumgeformten Proben nach 700 h ersten Rotrost. Das Ergebnis entspricht jenem, das für ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband erzielt werden konnte, das vor Auslagerung im Salzsprühtest mit noch intakter metallischer Beschichtung umgeformt wurde. Es scheint daher irrelevant, ob die Risse in der metallischen Beschichtung (und dort primär in der MgZn₂-Phase) oder in der Al-angereicherten Schicht verlaufen. Die Al-angereicherte Schicht hat trotz Rissen noch eine außerordentlich gute Schutzwirkung.

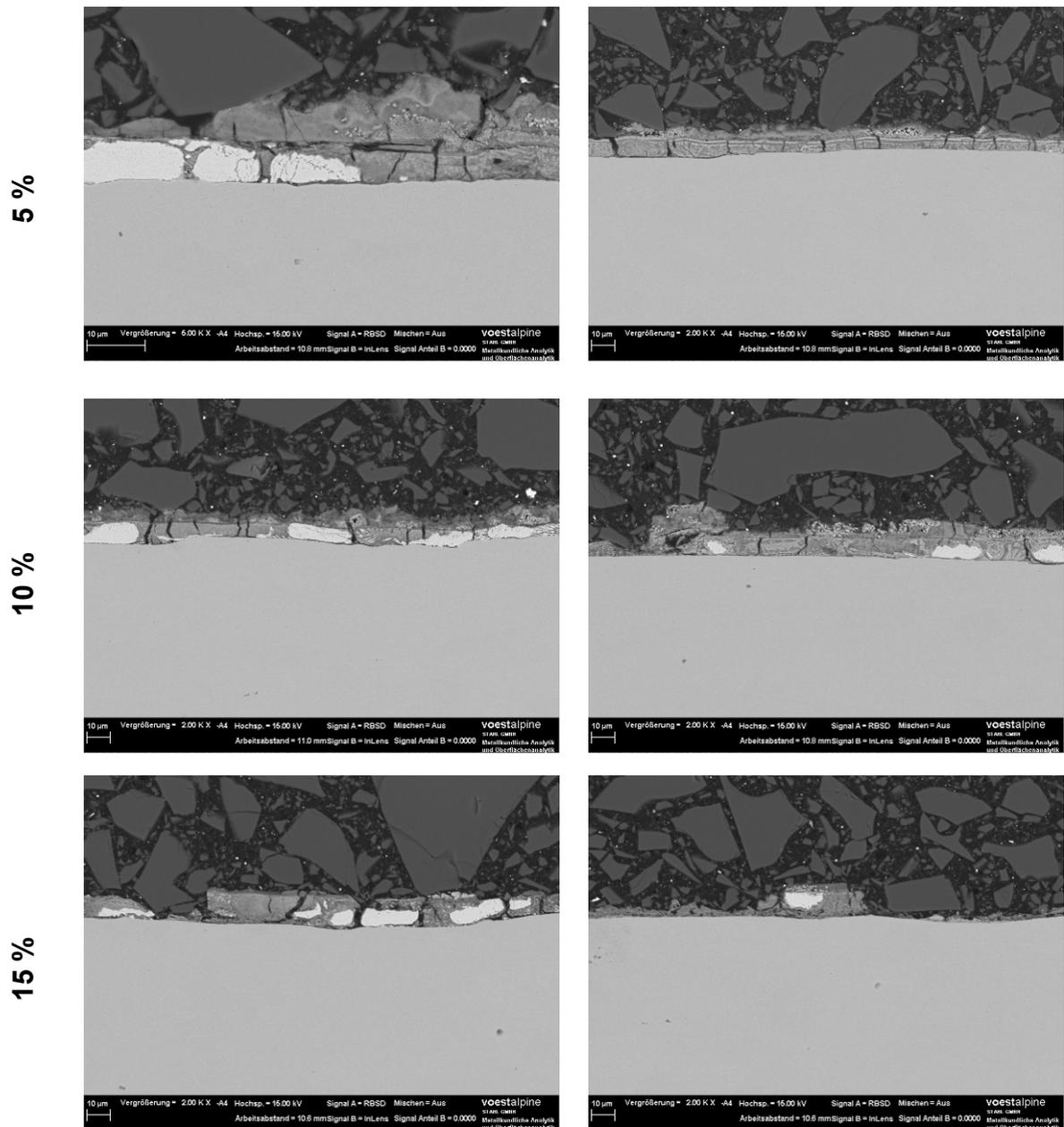


Abbildung 144: REM-Aufnahmen von korrodiertem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nach der Zugumformung.

In weiterer Folge wurde der Querschliff der Korrosionsproben untersucht. REM-Aufnahmen und ein EDX-Spektrum der zugumgeformten ZnAlMg 2-2-Probenquerschliffe nach 100 h erneuter Auslagerung im Salzsprühtest sind in Abbildung 146 dargestellt.

Die durch die Zugumformung induzierten Risse in der Al-angereicherten Schutzschicht sind unabhängig vom Streckgrad, und man sieht sehr deutlich, dass sie nach 100 h erneuter Auslagerung im Salzsprühtest geschlossen werden können. Die EDX-Analyse in einem derartigen geschlossenen Riss zeigt dieselbe Al-Anreicherung wie die Umgebung. Es bildet

sich eine dichte, kompakte Al-angereicherte Schicht, die das Stahlsubstrat vor einem Grundmaterialangriff schützen kann.

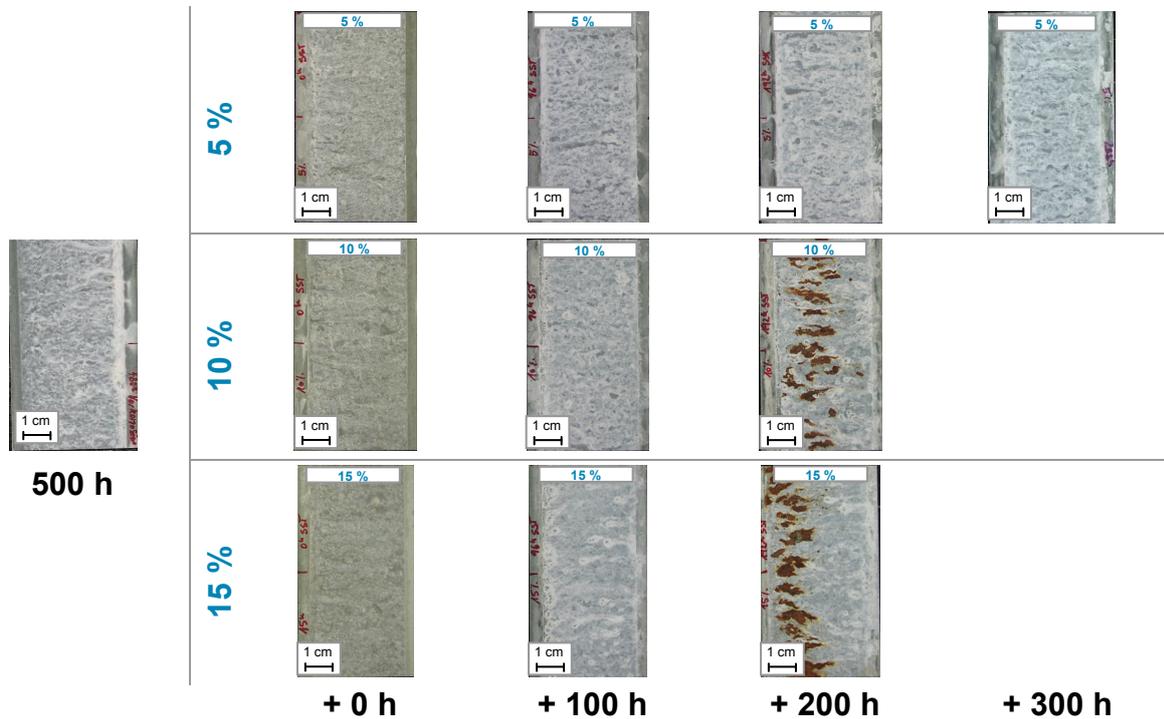


Abbildung 145: ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest, darauffolgender Zugumformung und erneuter Auslagerung im Salzsprühtest.

REM-Aufnahmen der zugumgeformten ZnAlMg 2-2-Proben nach 200 h erneuter Auslagerung im Salzsprühtest sind in Abbildung 147 dargestellt. Nach dieser Auslagerungsdauer zeigten die um 10 % bzw. 15 % gestreckten Proben bereits Rotrost auf der Oberfläche. Daher lässt sich auch im Querschliff ein Grundmaterialangriff feststellen (s. Abbildung 147, 10 % bzw. 15 %, jeweils rechte Spalte). Daneben findet man Bereiche, in denen die Al-angereicherte Schicht noch erfolgreich einen korrosiven Angriff des Stahlsubstrates verhindert (s. Abbildung 147, 10 % bzw. 15 %, jeweils linke Spalte). Bei jener Probe, die um 5 % gestreckt wurde, kann noch kein Grundmaterialangriff festgestellt werden. Man findet über den gesamten Probenquerschliff die kompakte, rissfreie Al-angereicherte Schicht. Da die Probe bei dieser Auslagerungsdauer die einzige ohne korrosiven Angriff des Stahlsubstrates ist, wird in weiterer Folge nur mehr auf die um 5 % gestreckten Korrosionsproben eingegangen.

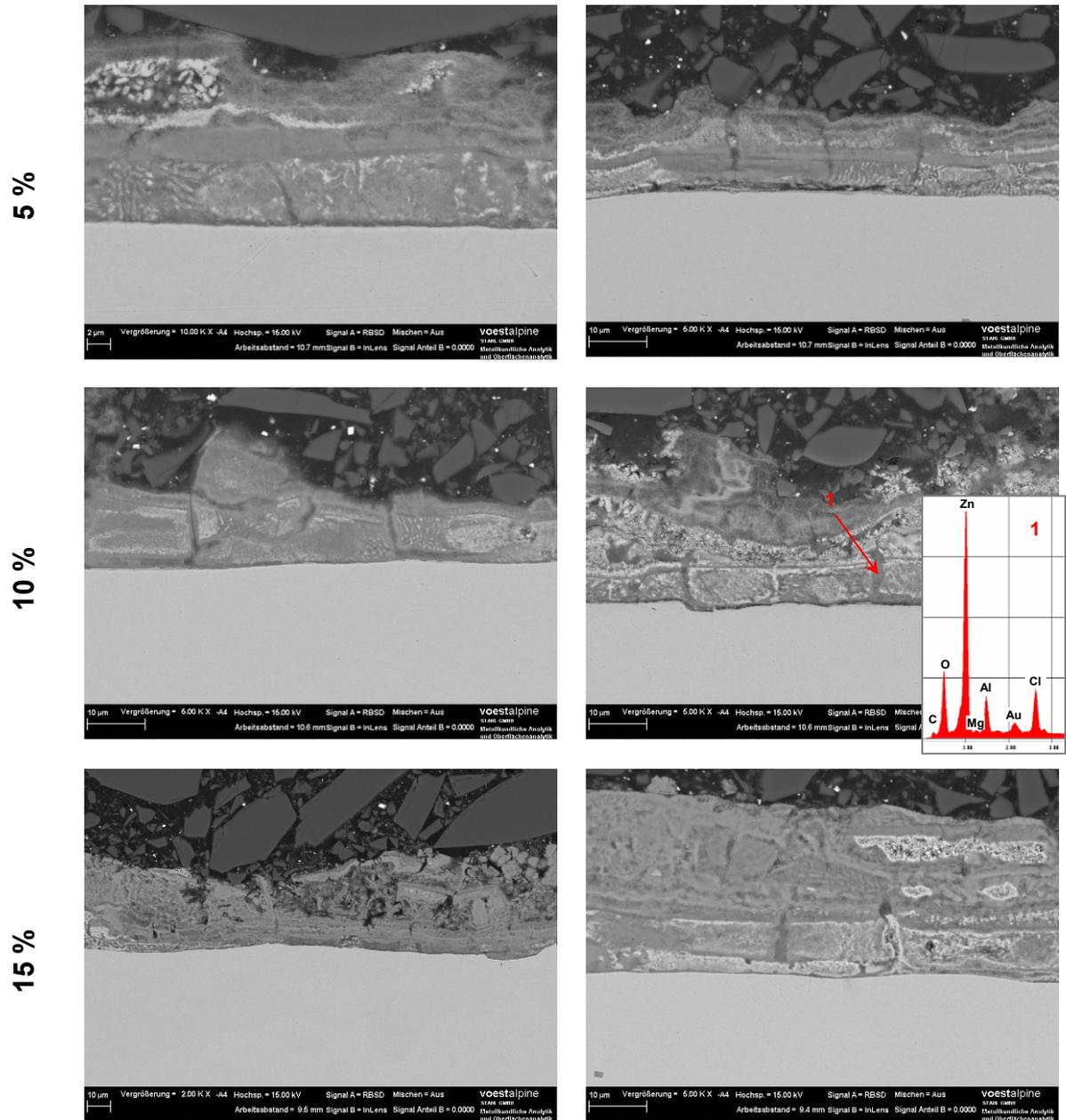


Abbildung 146: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von zugumgeformtem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nach 100 h erneuter Auslagerung im Salzsprühtest.

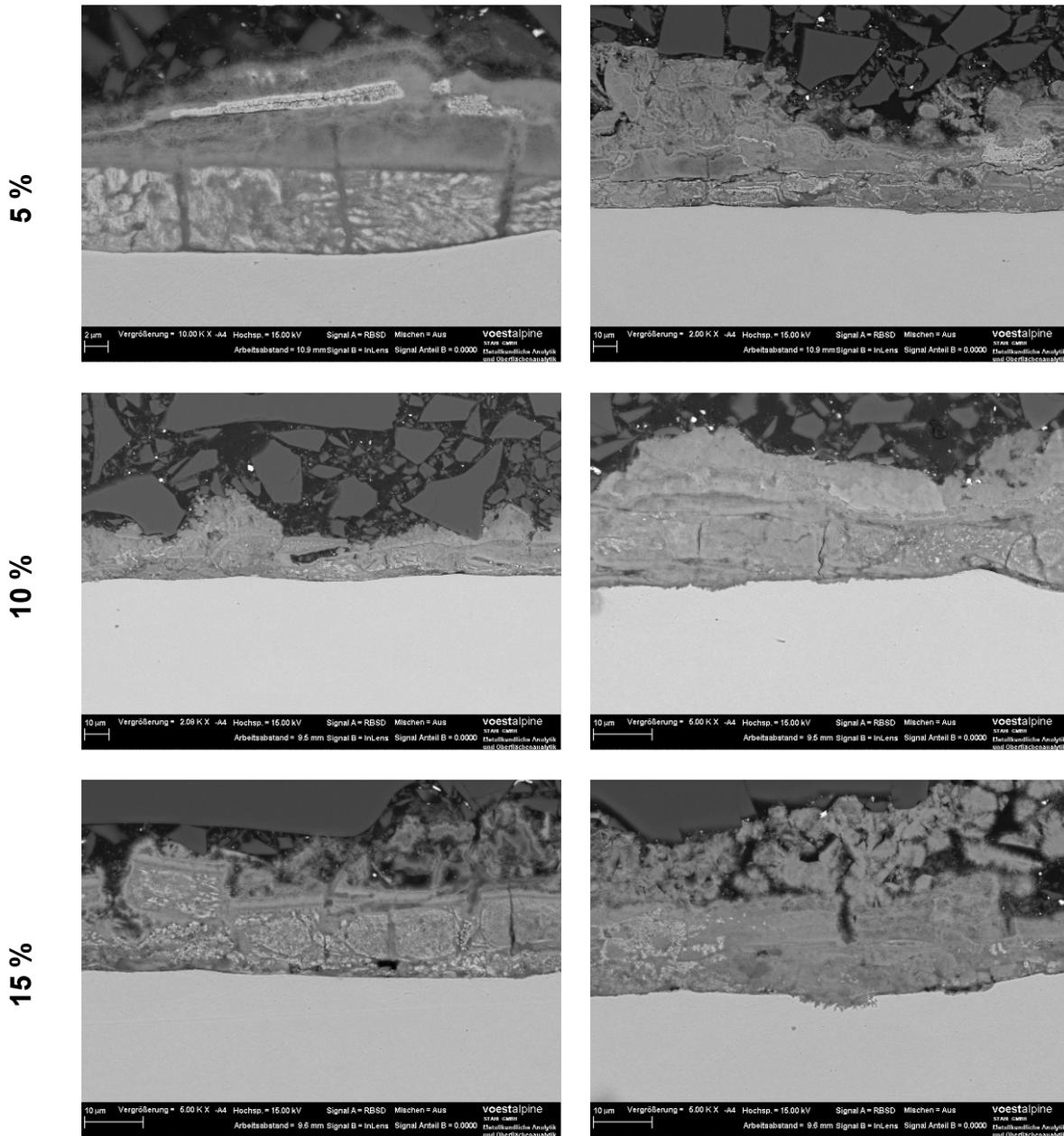


Abbildung 147: REM-Aufnahmen von zugumgeformtem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nach 200 h erneuter Auslagerung im Salzsprühtest.

Abbildung 148 zeigt REM-Aufnahmen des Probenquerschliffes einer 300 h im Salzsprühtest ausgelagerten, um 5 % gestreckten ZnAlMg 2-2-Probe. Ein beginnender Grundmaterialangriff kann festgestellt werden (s. Abbildung 148 (b)). Dieser ist auch bereits auf der Probenoberfläche in Form von leichten Rotrostspuren sichtbar geworden. Daneben findet man ebenso Bereiche, in denen die Al-angereicherte Schicht das Stahlsubstrat noch vor einem Grundmaterialangriff schützen kann (s. Abbildung 148 (a)).

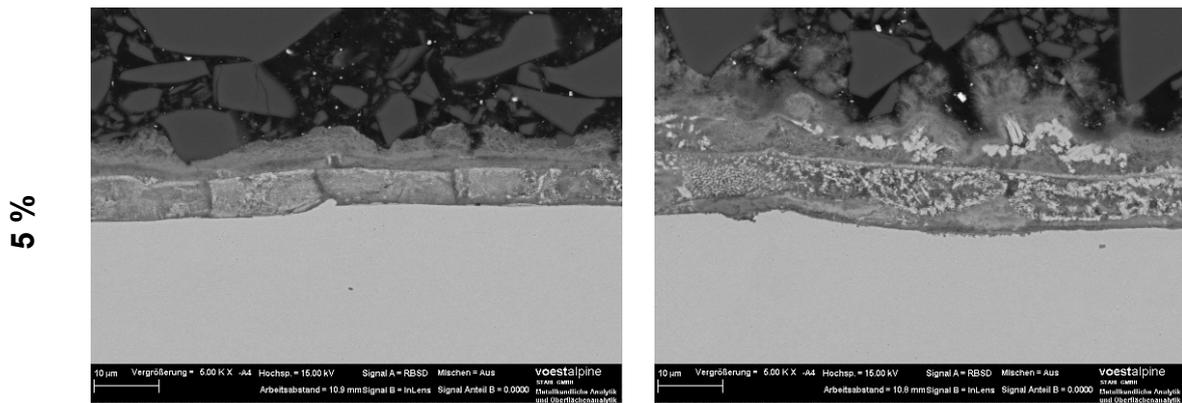


Abbildung 148: REM-Aufnahmen von um 5 % plastisch verformtem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nach 300 h erneuter Auslagerung im Salzsprühtest.

Die Querschliffuntersuchung zeigte, dass sich Risse in der Al-angereicherten Schicht bei erneuter Auslagerung im Salzsprühtest schließen können und die Schutzwirkung der Schicht aufrecht erhalten werden kann. Die Rotrostzeiten der ankorrodierten Proben entsprechen jenen Proben, bei denen die Zugumformung bei noch intakter metallischer Beschichtung durchgeführt wurde.

1.2 Einfluss des pH-Wertes

In Anlehnung an den neutralen Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 wurden auch chloridhaltige Korrosionsprüfungen bei anderen pH-Werten durchgeführt. Alle anderen in der Norm festgelegten Parameter blieben dabei unverändert.

1.2.1 Prüfung bei pH 3

Um das Verhalten der Beschichtungssysteme in saurem Medium zu überprüfen, wurde ein Salzsprühtest bei pH 3 durchgeführt.

1.2.1.1 ZnAlMg 2-2

1.2.1.1.1 Visuelle und elektronenmikroskopische Auswertung

In Abbildung 149 sind Fotos der ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten im Salzsprühtest bei pH 3 zu sehen. Die Probenoberfläche zeigt nach 100-stündiger Auslagerung, wie auch schon im neutralen Salzsprühtest, nur leichte Weißrostspuren. Mit zunehmender Auslagerungsdauer nimmt der Weißrost an der Oberfläche lediglich leicht zu. Auch die Mächtigkeit der gebildeten Korrosionsprodukte ist sehr gering und erinnert an die Proben aus dem neutralen Salzsprühtest. Nach Beendigung des sauren Salzsprühtests nach 800 h kann auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahl noch kein Rotrost

nachgewiesen werden. Die Probe ist mit einer dichten Weißrostschicht bedeckt. Die auch schon im neutralen Salzsprühtest nachgewiesenen hellen und dunklen Bereich auf der Probenoberfläche können bei dieser Korrosionsprüfung festgestellt werden. Aufgrund dessen kann angenommen werden, dass das Korrosionsverhalten von ZnAlMg 2-2 im Salzsprühtest bei pH 3 ähnlich jenem bei neutralen Bedingungen ist.

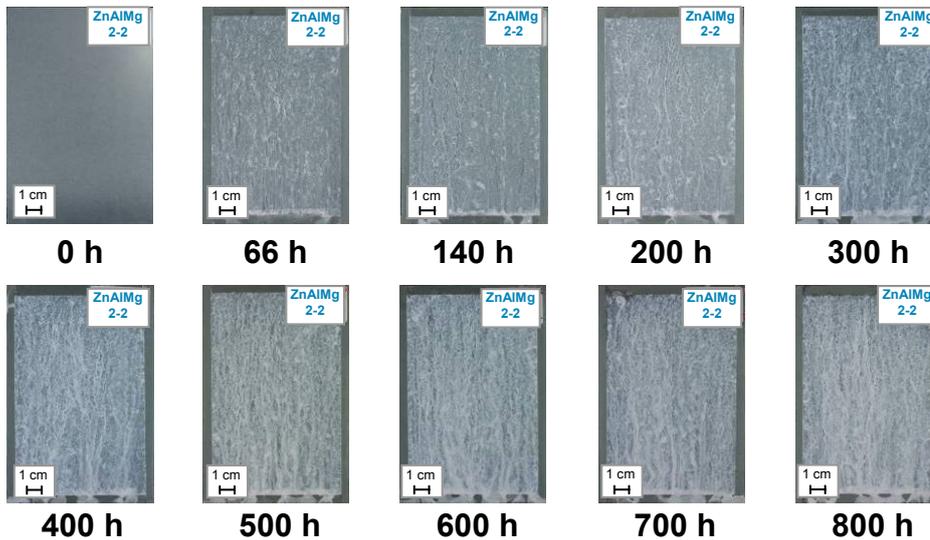


Abbildung 149: ZnAlMg 2-2 nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 3.

In weiterer Folge wurden die korrodierten ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben im Querschliff elektronenmikroskopisch untersucht. Abbildung 150 zeigt REM-Aufnahmen und ein EDX-Spektrum des Querschliffes der 66 h im Salzsprühtest bei pH 3 ausgelagerten Probe.

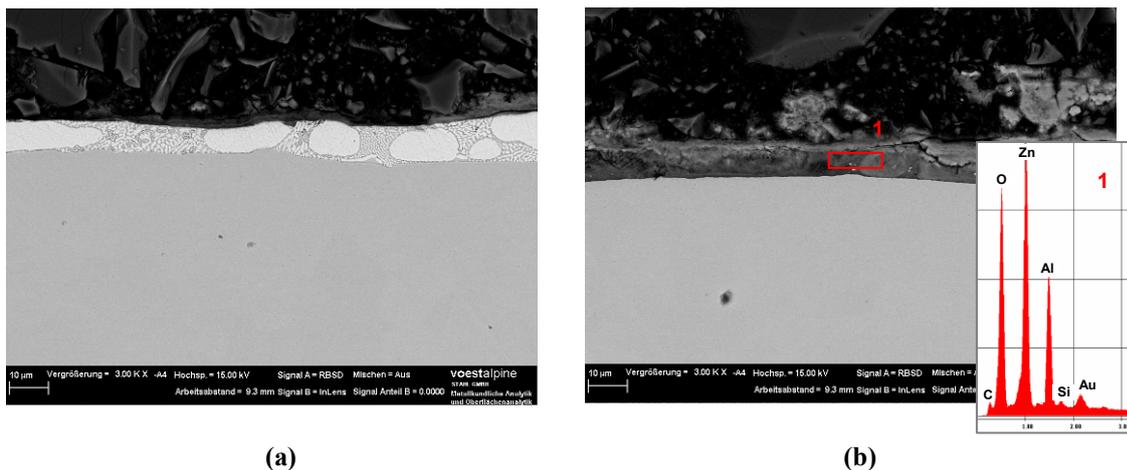


Abbildung 150: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 66 h Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 3;
 (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Der korrosive Angriff erfolgt auch bei dieser Korrosionsprüfung zunächst selektiv in der $MgZn_2$ -Phase. Ähnlich wie bei den Proben, die im neutralen Salzsprühtest ausgelagert waren,

findet man auch in diesem Fall Bereiche mit nahezu unangegriffener ZnAlMg 2-2-Schicht (s. Abbildung 150 (a)). Daneben können auch Stellen ausgemacht werden, in denen die Korrosion der metallischen Beschichtung bereits abgeschlossen ist (s. Abbildung 150 (b)). Die EDX-Analyse in diesem Bereich zeigt, dass die dort gebildete Korrosionsproduktschicht neben Zink auch eine erhebliche Menge Aluminium enthält. Es bildet sich also auch im Salzsprühtest bei pH 3 die Al-angereicherte Schicht, wie sie schon bei den diversen Untersuchungen im neutralen Salzsprühtest gefunden wurde.

Bei 140-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 3 setzt sich dieses Verhalten fort. Wieder kann der selektive Angriff der $MgZn_2$ -Phase festgestellt werden. Man findet nahezu intakte Bereiche ebenso wie vollständig korrodierte Stellen in der Beschichtung, in denen sich bereits eine flächendeckende, Al-angereicherte Schicht ausgebildet hat.

Abbildung 151 zeigt REM-Aufnahmen und ein EDX-Spektrum der 200 h im Salzsprühtest bei pH 3 ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe. Man kann an bestimmten Stellen eine neben zink- auch magnesium- und aluminiumhaltige Deckschicht auf der teilweise korrodierten ZnAlMg 2-2-Beschichtung feststellen (s. Abbildung 151 (a)). Eine derartige Schicht konnte bereits bei ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben, die eine vergleichbare Zeit im neutralen Salzsprühtest ausgelagert waren, nachgewiesen werden. Abbildung 151 (b) zeigt den Übergang zwischen einer leicht, selektiv in der $MgZn_2$ -Phase angegriffenen, und einer vollständig korrodierten Stelle. Während im linken Teil der REM-Aufnahme nur der selektive Angriff von $MgZn_2$ festgestellt werden kann, sind im rechten Teil bereits ebenso die Zinkdendriten korrodiert.

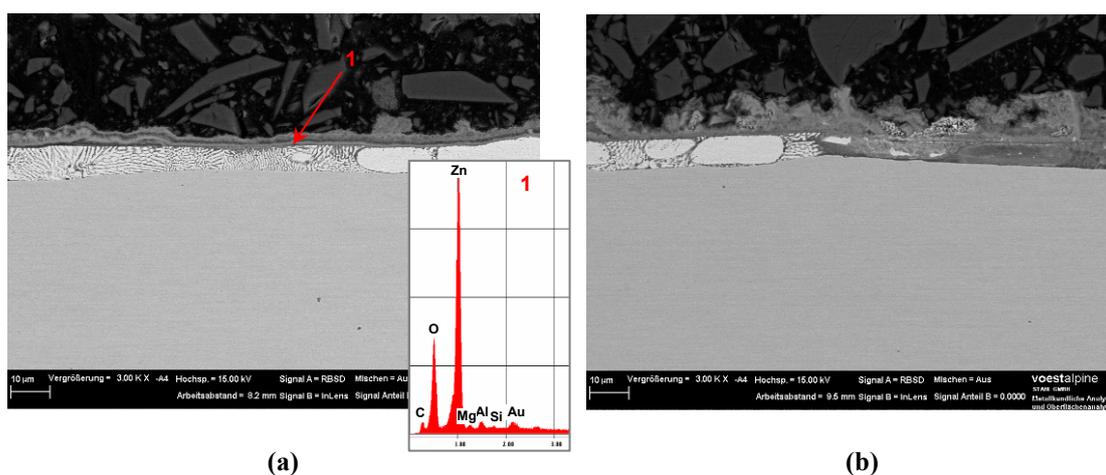


Abbildung 151: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 200 h Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 3;

(a) dünne Deckschicht; (b) Übergangsbereich.

Nach 300-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 3 können nur mehr vereinzelt metallische Bestandteile der ZnAlMg 2-2-Beschichtung nachgewiesen werden. Die Al-angereicherte Schicht hat sich bereits über weite Bereiche über dem Stahlsubstrat ausgebreitet. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch nach 400 h Auslagerung (s. Abbildung 152). Man kann noch vereinzelt Zinkdendriten nachweisen, es überwiegt allerdings die Al-angereicherte Schicht.

Im weiteren Verlauf der korrosiven Belastung schützt die Al-angereicherte Schutzschicht, wie auch schon beim neutralen Salzsprühtest, das Stahlsubstrat vor einem korrosiven Angriff. Abbildung 153 zeigt dazu exemplarisch REM-Aufnahmen der 700 h im Salzsprühtest bei pH 3 ausgelagerte ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe.

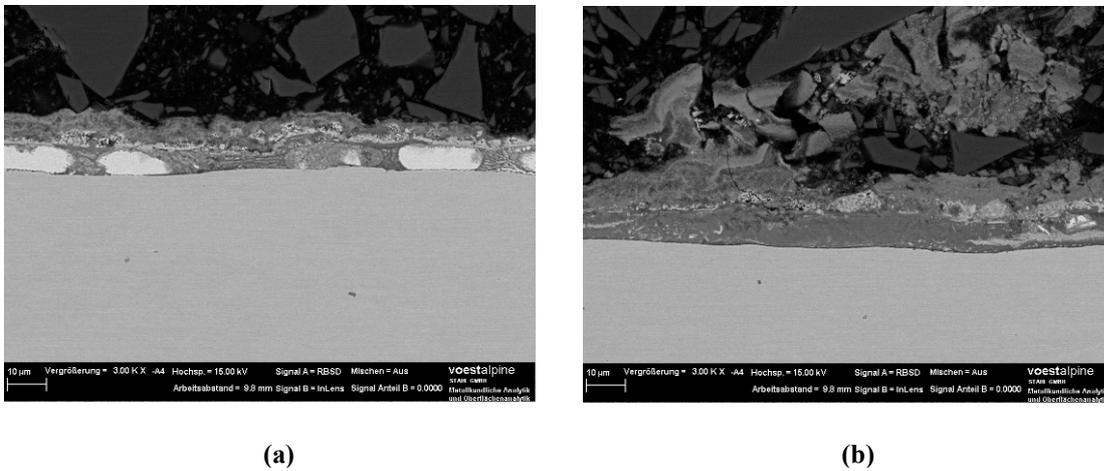


Abbildung 152: REM-Aufnahmen von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 400 h Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 3;
(a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

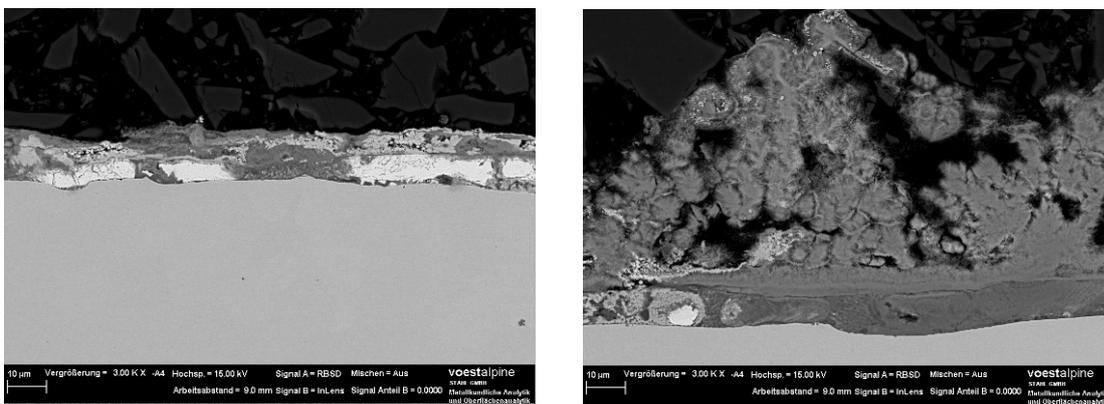


Abbildung 153: REM-Aufnahmen von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 700 h Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 3.

1.2.1.1.2 Röntgendiffraktometrie

Um die Al-angereicherte Schutzschicht, die sich bei Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 3 auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband bildet, näher zu charakterisieren, wurde eine Analyse dieser mittels XRD durchgeführt. Dazu wurde jene Probe verwendet, die 400 h ausgelagert war. Es wurden zwei Messungen durchgeführt: Für die erste Messung wurde eine Stelle mit dicken Weißrostaufwachsungen gewählt, für die zweite ein Stelle mit lediglich geringer Weißrostbelegung. In Abbildung 154 ist die Probe mit den eingezeichneten Messpunkten gezeigt. Die so erhaltenen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 155 (viel Belegung) und Abbildung 156 (wenig Belegung) dargestellt.

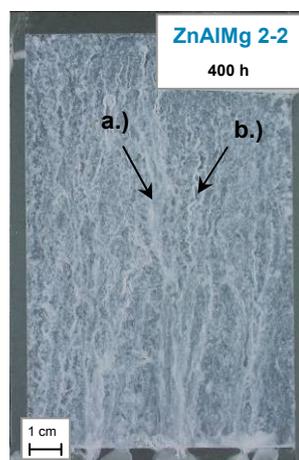


Abbildung 154: ZnAlMg 2-2-Probe für XRD mit eingezeichneten Messpunkten; (a) viel Belegung, (b) wenig Belegung.

An beiden Messstellen können prinzipiell dieselben Korrosionsprodukte nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Zinkhydroxychlorid, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und Zinkhydroxycarbonat, $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Weiters können metallisches Eisen im Grundmaterial und metallisches Zink aus der Beschichtung nachgewiesen werden. MgZn_2 ist nach 400 h Auslagerung bereits vollständig umgesetzt und kann deshalb mittels XRD nicht mehr gefunden werden.

Das für den verbesserten Korrosionsschutz der ZnAlMg 2-2-Beschichtung im neutralen Salzsprühtest verantwortliche Zink-Aluminiumhydroxycarbonat, $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, kann ebenso, wenn auch nur in geringen Mengen, in beiden Messpunkten nachgewiesen werden. Man kann also davon ausgehen, dass der Mechanismus der Korrosion von ZnAlMg 2-2 im sauren Salzsprühtest ähnlich jenem unter neutralen Bedingungen ist. Es kommt in beiden Fällen zur Bildung einer schützenden Al-angereicherten Schicht aus Zink-

Aluminiumhydroxycarbonat, die das darunterliegende Stahlsubstrat vor einem korrosiven Angriff schützt.

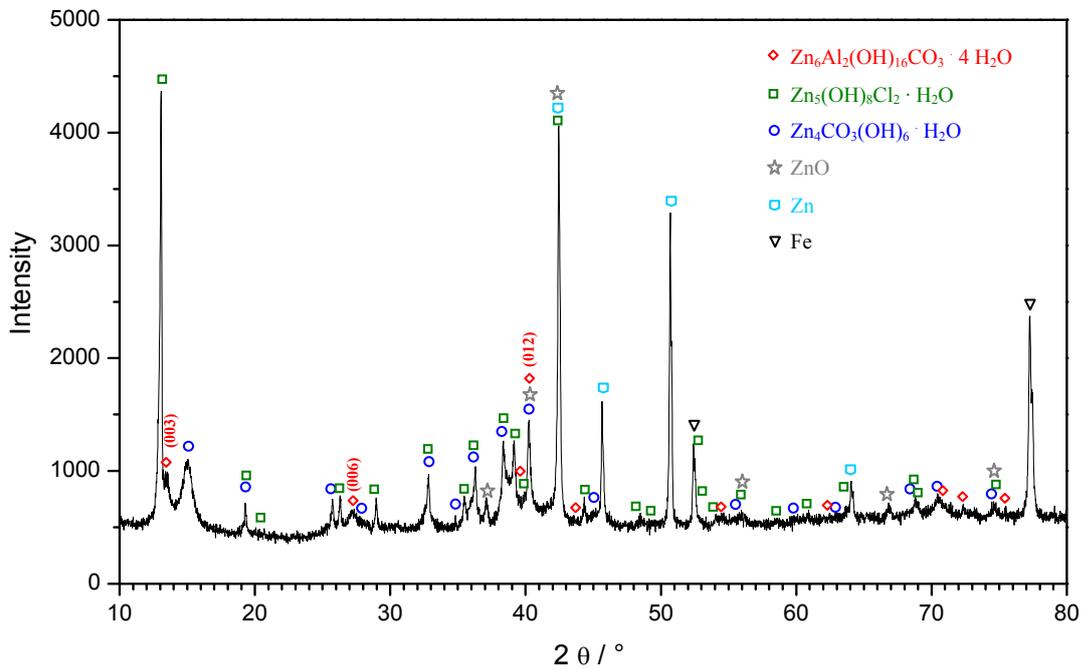


Abbildung 155: Röntgendiffraktogramm von 400 h im Salzprühtest bei pH 3 ausgelagertem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband; Messstelle mit viel Weißrostbelegung.

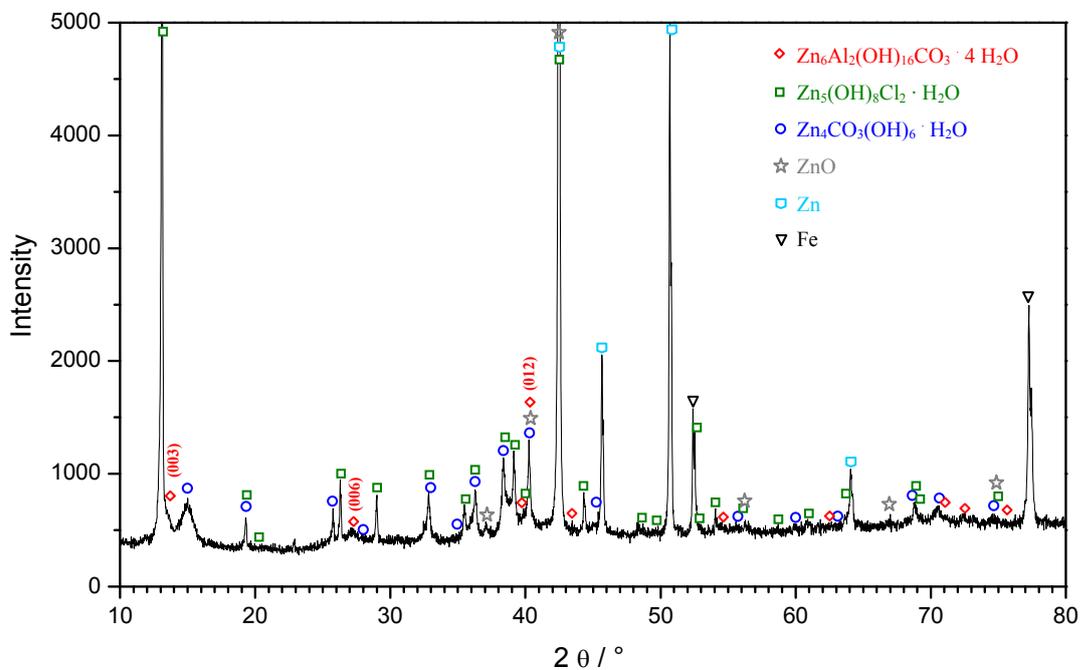


Abbildung 156: Röntgendiffraktogramm von 400 h im Salzprühtest bei pH 3 ausgelagertem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband; Messstelle mit wenig Weißrostbelegung.

1.2.1.1.3 Atomabsorptionsspektroskopie

Wie bereits im neutralen Salzsprühtest festgestellt, scheint Magnesium auch im Salzsprühtest bei pH 3 beim chemischen Aufbau der Schutzschicht eine eher untergeordnete Rolle zu spielen. Auch bei dieser Korrosionsprüfung kommt es zur Bildung der Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht, die das darunterliegende Stahlsubstrat vor einem korrosiven Angriff schützt. Aus diesem Grund wurde auch für diesen Korrosionstest eine Auswertung der Zink-, Aluminium- und Magnesiumkonzentration auf der ZnAlMg 2-2-Oberfläche in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer mittels AAS durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 157 graphisch dargestellt.

Die Aluminiumkonzentration bleibt auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband während der korrosiven Belastung nahezu konstant. Bei der Zinkkonzentration ist lediglich eine leichte Abnahme zu verzeichnen. Die Magnesiumkonzentration hingegen nimmt während der Auslagerung massiv ab. Nach 700 h im Salzsprühtest bei pH 3 ist der Wert auf 24 % bezogen auf die Ausgangskonzentration gesunken. Eine derart dramatische Abreicherung von Magnesium von der ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe konnte beim neutralen Salzsprühtest ebenfalls bereits nachgewiesen werden. Damit steht fest, dass es bei der Auslagerung von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Salzsprühtest unter sauren (pH 3) sowie neutralen (pH 7) Bedingungen zu einer deutlichen Abreicherung von Magnesium kommt. Der Gehalt an Aluminium und Zink bleibt hingegen nahezu konstant bzw. unterliegt lediglich einer geringen Abnahme.

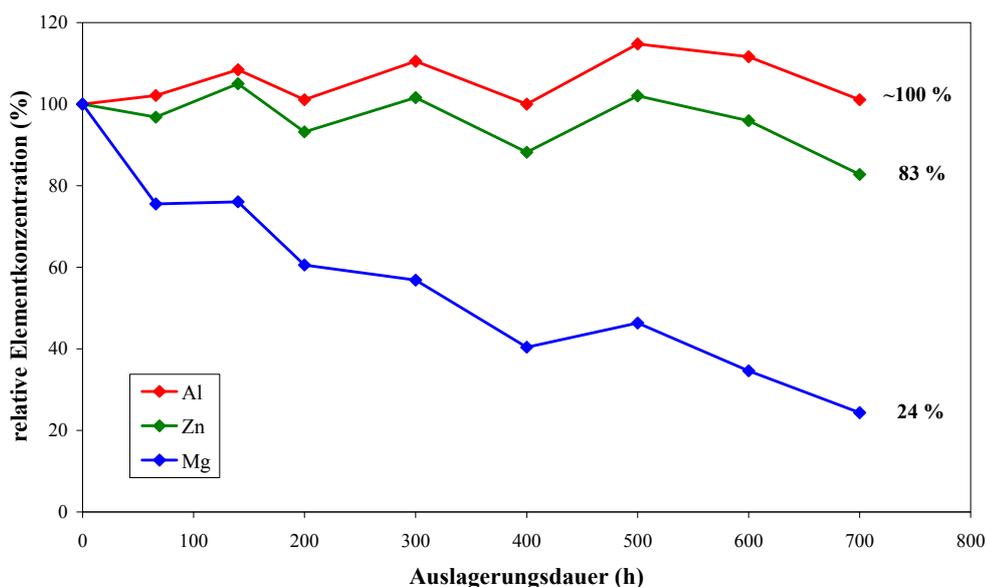


Abbildung 157: Zink-, Aluminium- und Magnesiumkonzentration auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nach Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 3 bezogen auf die jeweilige Ausgangskonzentration.

1.2.1.2 ZnAl 0.2

Abbildung 158 zeigt Fotos der ZnAl 0.2-beschichteten Proben nach unterschiedlicher Auslagerungsdauer im Salzsprühetest bei pH 3.

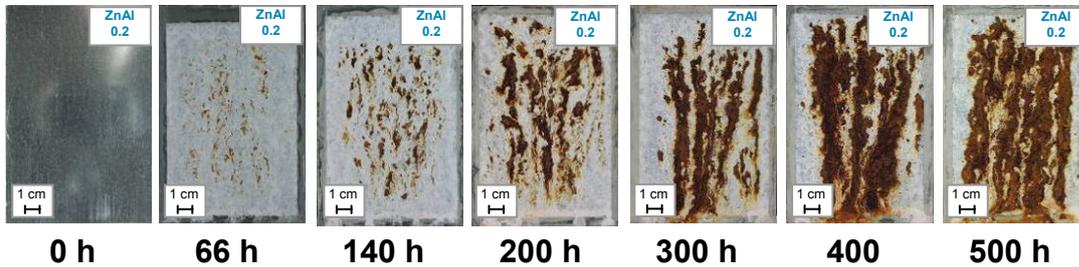


Abbildung 158: ZnAl 0.2-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühetest bei pH 3.

Bereits nach einer Auslagerungsdauer von 66 h können auf der Probe deutliche Rotrostspuren nachgewiesen werden. Mit zunehmender Auslagerungsdauer nimmt der Grundmaterialangriff weiter zu. Die letzte abgebildete Probe, die 500 h im Salzsprühetest bei pH 3 ausgelagert war, ist beinahe flächendeckend mit Rotrost bedeckt. Das Verhalten von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband in diesem Korrosionstest ähnelt also sehr stark jenem im neutralen Salzsprühetest. REM-Aufnahmen der 66 h im Salzsprühetest bei pH 3 ausgelagerten ZnAl 0.2-beschichteten Probe im Querschliff sind in Abbildung 159 zu sehen.

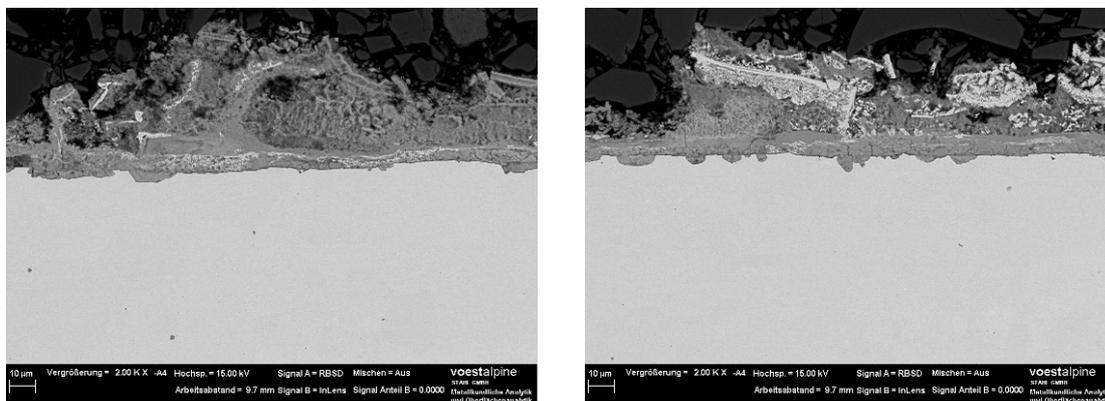


Abbildung 159: REM-Aufnahmen von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 66 h Auslagerung im Salzsprühetest bei pH 3.

Es können keine metallischen Bestandteile der ZnAl 0.2-Beschichtung mehr nachgewiesen werden. Das Stahlsubstrat unterliegt bei dieser Auslagerungsdauer schon einem massiven korrosiven Angriff; auf der Probenoberfläche ist dieser ebenfalls in Form von Rotrost zu sehen. Die ZnAl 0.2-Beschichtung bietet demnach im Salzsprühetest bei pH 3, wie auch beim neutralen Salzsprühetest festgestellt, kaum Schutz vor einer Korrosion des Grundmaterials. Die metallische Beschichtung korrodiert relativ rasch, und die gebildeten Korrosionsprodukte

verfügen lediglich über eine sehr geringe Schutzwirkung. Das ungeschützte Stahlsubstrat erleidet daraufhin rasch einen korrosiven Angriff.

1.2.2 Prüfung bei pH 12

Nachdem das Korrosionsverhalten der Beschichtungssysteme im Salzsprühtest bei neutralen (pH 7) und sauren (pH 3) Bedingungen untersucht wurde, wird nun die Korrosion bei basischen Bedingungen bei pH 12 geprüft.

1.2.2.1 ZnAlMg 2-2

1.2.2.1.1 Visuelle und elektronenmikroskopische Auswertung

Fotos der ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten im Salzsprühtest bei pH 12 sind in Abbildung 160 dargestellt. Nach 24-stündiger Auslagerung kann lokal deutlicher Weißrost gefunden werden, der sich auf vertikalen Bahnen über die Probenoberfläche erstreckt. Es zeigt sich bereits zu diesem Zeitpunkt, dass der Korrosionsmechanismus bei diesen Testbedingungen gänzlich anders sein muss als bei den Salzsprühtests bei sauren und neutralen Bedingungen. Nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest kann auf der ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe erster Rotrost nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu zeigt eine vergleichbare Probe im neutralen Salzsprühtest erst nach 1320 h erste Spuren von Rotrost. Die basischen Bedingungen bei pH 12 wirken sich demzufolge negativ auf die Korrosion von ZnAlMg 2-2 aus.

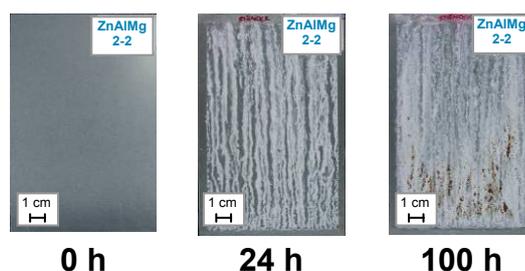


Abbildung 160: ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 12.

Abbildung 161 zeigt REM-Aufnahmen und ein EDX-Spektrum der ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe im Querschliff, die 24 h im Salzsprühtest ausgelagert war. Man findet, wenn auch nur äußerst wenige Stellen, an denen die metallische Beschichtung in nahezu unangegriffenem Zustand vorliegt. Dabei handelt es sich vermutlich um jene Bereiche, die bei Betrachtung der Probenoberfläche noch metallisch glänzen und zwischen den Weißrostaufwachsungen liegen. Daneben findet man über weite Bereiche eine vollständig korrodierte ZnAlMg 2-2-Beschichtung. Es hat sich eine dunkle Schicht am Substrat gebildet.

Grundmaterialangriff kann allerdings noch nicht festgestellt werden. Abbildung 161 (c) zeigt den Übergangsbereich zwischen einer vollständig korrodierten Stelle und einer mit metallischen Resten. Auch bei diesen Testbedingungen wird $MgZn_2$ zunächst selektiv angegriffen. Die Zinkphasen bleiben übrig. Die EDX-Analyse der im rechten Teil der REM-Aufnahme bereits ausgebildeten dunklen Schicht zeigt neben Zink einen erhöhten Aluminiumanteil an. Es scheint so, als würde sich eine ähnliche Schutzschicht wie beim neutralen und sauren Salzsprühtest bilden.

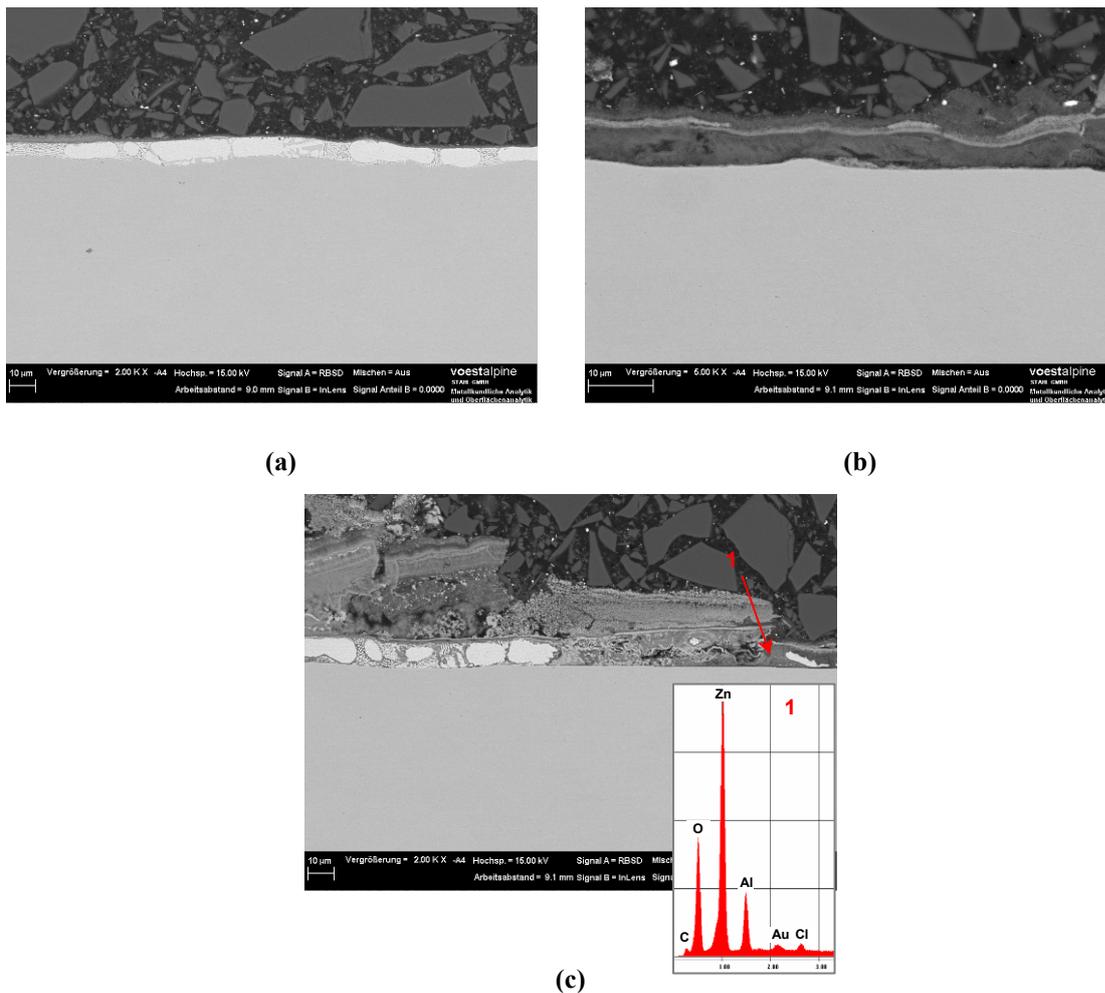


Abbildung 161: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 24 h Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 12;
 (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle, (c) Übergangsbereich.

Abbildung 162 zeigt REM-Aufnahmen und ein EDX-Spektrum der 100 h im Salzsprühtest bei pH 12 ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe im Querschliff. Einzig kleine Reste von unkorrodierten Zinkdendriten können von der ZnAlMg 2-2 noch nachgewiesen werden. Es hat sich flächendeckend eine dunkle Korrosionsproduktschicht auf dem Stahlsubstrat gebildet. Laut EDX-Analyse enthält diese eine erhebliche Menge Aluminium. Man kann an

derselben Messstelle jedoch auch bereits Eisen nachweisen, und der Sauerstoffgehalt ist zusätzlich ungewöhnlich hoch. Ein korrosiver Angriff des Stahlsubstrates hat demnach schon begonnen. Abbildung 162 (b) zeigt eine Stelle, an der der Grundmaterialangriff schon stärker ist. Generell ist zu sagen, dass die Korrosion von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahl im Salzsprühtest bei pH 12 deutlich schneller verläuft als in den anderen geprüften Medien. Die Umwandlung der metallischen Beschichtung ist bereits nach 100 h beinahe vollständig abgeschlossen. Zusätzlich kann bei dieser Auslagerungsdauer der erste Grundmaterialangriff festgestellt werden. Es kommt zwar zur Bildung einer dunklen, Al-hältigen Korrosionsproduktschicht am Substrat, diese bietet jedoch hinsichtlich der Korrosion des Grundmaterials augenscheinlich kaum Schutz.

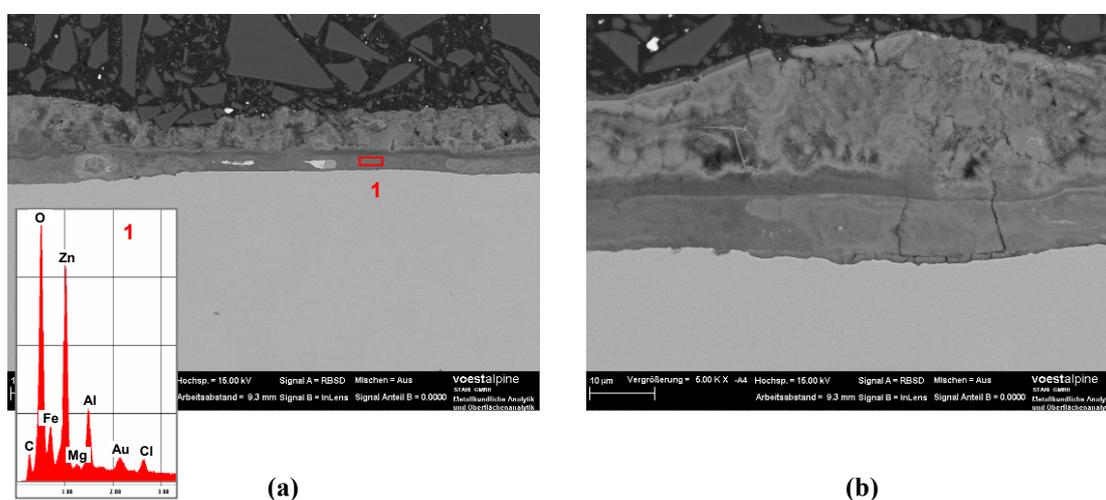


Abbildung 162: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 12;
(a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

1.2.2.1.2 Röntgendiffraktometrie

Für die Untersuchung der auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Salzsprühtest bei pH 12 gebildeten Korrosionsprodukte wurde jene Probe verwendet, die 24 h ausgelagert war. Für das in Abbildung 163 dargestellte Röntgendiffraktogramm wurde eine dick mit Weißrost bedeckte Messstelle herangezogen.

Man kann an dieser Messstelle neben metallischen Komponenten wie Zink und Eisen und den gängigen Zinkkorrosionsprodukten auch Zink-Aluminiumhydroxycarbonat, $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$, eindeutig nachweisen. Diese bisher als schützendes Korrosionsprodukt in Erscheinung getretene Verbindung kann demnach ebenso unter basischen Bedingungen gebildet werden. Eine Erklärung, warum es unter diesen

Testbedingungen allerdings schon relativ rasch zu einem Grundmaterialangriff kommt, kann nicht gegeben werden.

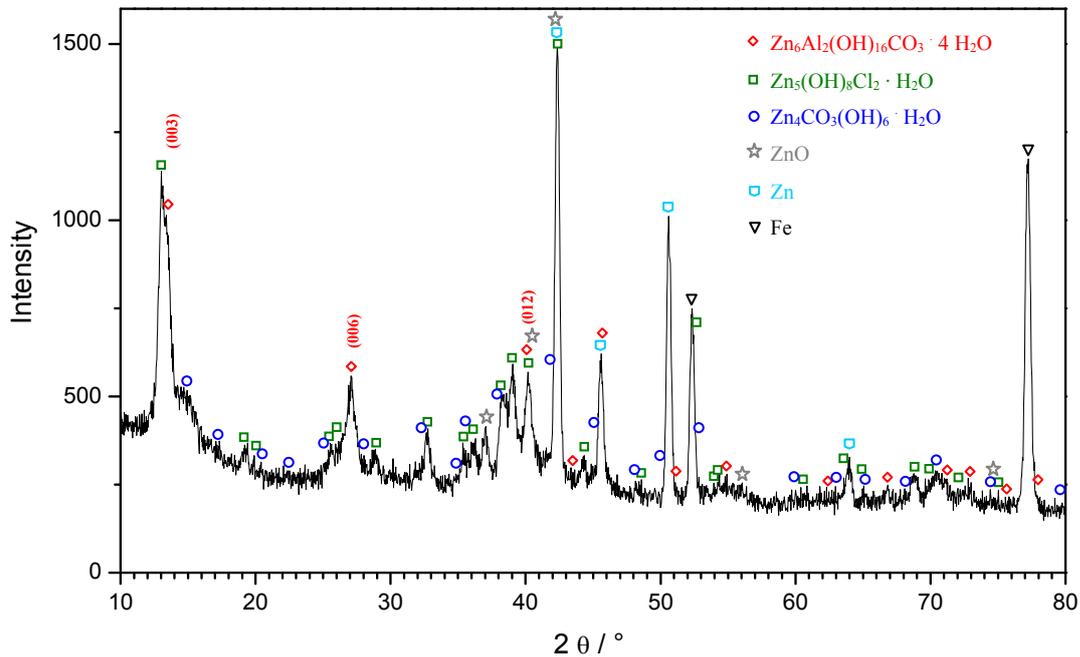


Abbildung 163: Röntgendiffraktogramm von 24 h im Salzsprühtest bei pH 12 ausgelagertem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband; Messstelle dick mit Weißrost bedeckt.

Eine Untersuchung der metallisch glänzenden Stelle zwischen den vertikal verlaufenden Weißrostaufwachsungen mittels XRD wurde ebenso durchgeführt. Als Hauptbestandteile konnten dort metallisches Zink, $MgZn_2$ und metallisches Eisen vom Grundmaterial nachgewiesen werden. Die Signalintensität der Korrosionsprodukte war trotz langer Messdauer sehr schwach, was darauf zurückzuführen ist, dass die besagte Stelle lediglich leicht korrodiert ist.

1.2.2.1.3 Atomabsorptionsspektroskopie

Abbildung 164 zeigt den zeitlichen Verlauf der Zink-, Aluminium- und Magnesiumkonzentration auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahl bei Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 12.

Es zeigt sich das bereits bei den zuvor durchgeführten Salzsprühtests gefundene Verhalten: Die Aluminiumkonzentration bleibt nahezu konstant und der Zinkgehalt unterliegt einer leichten Abnahme. Dagegen kommt es im Fall von Magnesium zu einer übermäßigen Abreicherung von der ZnAlMg 2-2-beschichteten Oberfläche während der korrosiven Belastung. Nach 100 h Auslagerung im Korrosionstest findet man noch 71 % der Ausgangsmenge an Magnesium auf der Probe. Bei den zuvor durchgeführten Untersuchungen

an im Salzsprühtest bei pH 3 bzw. pH 7 ausgelagertem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband konnte nach dieser Auslagerungsdauer ein vergleichbarer Wert gefunden werden.

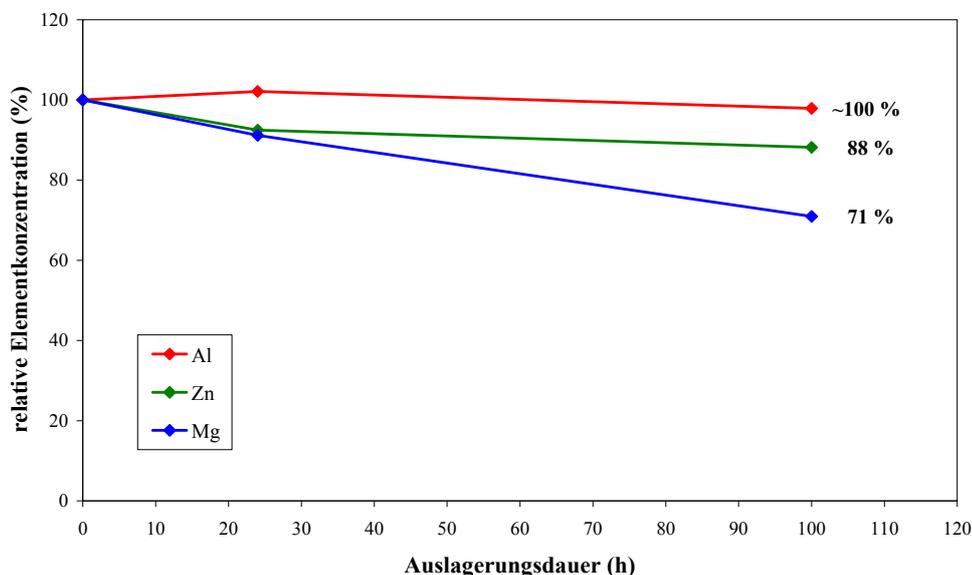


Abbildung 164: Zink-, Aluminium- und Magnesiumkonzentration auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nach Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 12 bezogen auf die jeweilige Ausgangskonzentration.

1.2.2.2 ZnAl 0.2

Abbildung 165 zeigt Fotos von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 12. Nach 24 h kann erster Rotrost auf den Proben nachgewiesen werden. Nach 100-stündiger Auslagerung hat der Rotrost bereits deutlich zugenommen. Wie auch bei ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben, die bei diesen Bedingungen ebenfalls nach 100 h ersten Rotrost zeigten, weist auch ZnAl 0.2 eine Verschlechterung des Korrosionsverhaltens im Salzsprühtest bei pH 12 verglichen mit jenem bei neutralen (pH 7) und sauren (pH 12) Bedingungen auf.

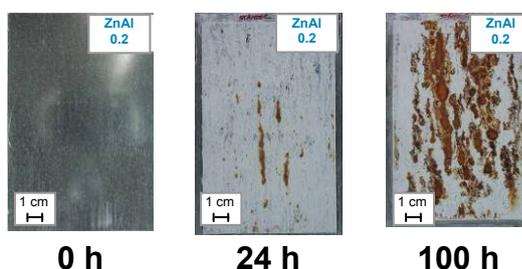


Abbildung 165: ZnAl 0.2-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 12.

Abbildung 166 zeigt REM-Aufnahmen der ZnAl 0.2-beschichteten Probe im Querschliff nach 24 h Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 12.

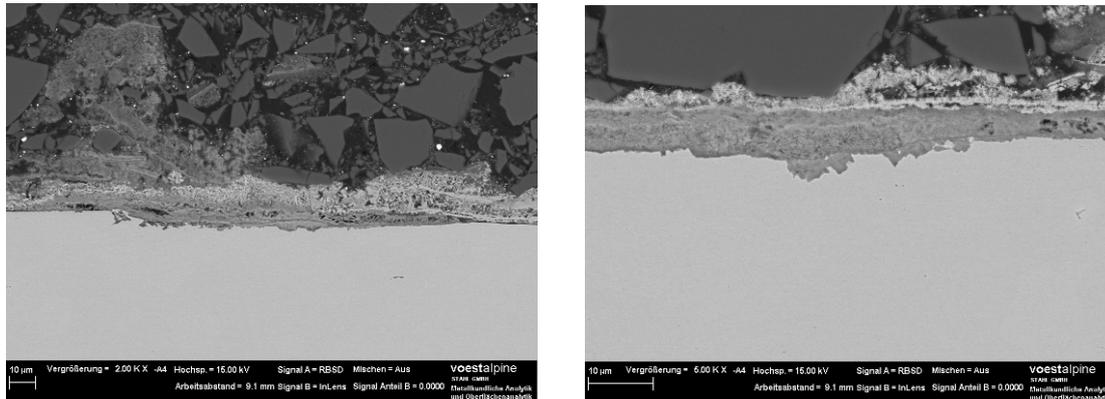


Abbildung 166: REM-Aufnahmen von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 24 h Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 12.

Der auf der Oberfläche sichtbare Rotrost kann durch den teils massiven Grundmaterialangriff, den man im Querschliff erkennen kann, erklärt werden. Metallische Reste der ZnAl 0.2-Beschichtung können bei dieser Auslagerungsdauer nicht mehr nachgewiesen werden. Nach 96 h Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 12 ist der Grundmaterialangriff noch weiter fortgeschritten.

1.3 Einfluss des Kations

In diesem Abschnitt wird auf den Einfluss des für den Salzsprühtest verwendeten Salzes näher eingegangen. Laut Norm ist für den Salzsprühtest eine 5 Gew.-% Natriumchloridlösung vorgeschrieben. Bei diesem abgewandelten Salzsprühtest wurde stattdessen ein Gemisch aus Natriumchlorid und Ammoniumchlorid verwendet (bei unveränderter Gesamtchloridkonzentration).

1.3.1 ZnAlMg 2-2

1.3.1.1 Visuelle und elektronenmikroskopische Auswertung

Abbildung 167 zeigt Fotos der ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben nach unterschiedlicher Auslagerungsdauer im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl. Nach 24 h ist die gesamte Probenoberfläche mit einem dünnen Weißrostfilm überzogen und erscheint matt. Im nassen Zustand zeigen die Proben zudem eine auffällig dunkle Färbung (s. Abbildung 168). Im weiteren Verlauf der korrosiven Belastung nimmt die Mächtigkeit des Weißrostes nur wenig zu. Nach 300 h Auslagerung zeigt die ZnAlMg 2-2-beschichtete Probe ersten Rotrost. Dieser ist homogen über die Oberfläche verteilt. Die Rotrostbeständigkeit ist demnach bei

Verwendung eines NaCl/NH₄Cl-Gemisches deutlich schlechter als beim Einsatz der in der Norm vorgeschriebenen reinen NaCl-Lösung. Zusätzlich fällt auf, dass sich auf den ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben unter diesen Testbedingungen nur äußerst wenig Weißrost bildet. Die im Salzsprühtest bei pH 3, pH 7 und pH 12 ausgelagerten Proben zeigten deutlich mehr Weißrost.

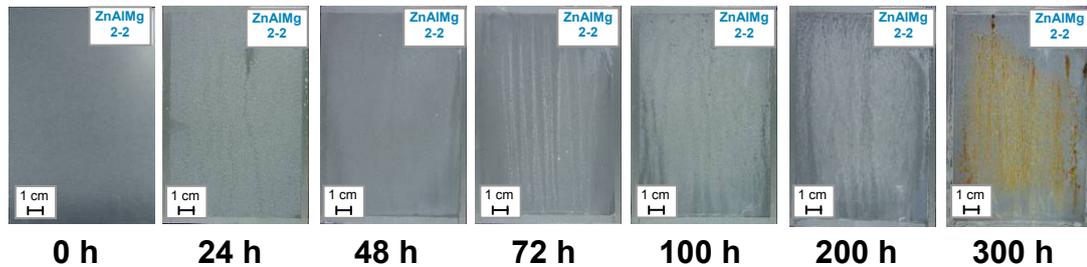


Abbildung 167: ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl.



Abbildung 168: ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband nach 24 h im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl;
oben: trocken, *unten:* in VE-Wasser getaucht.

Abbildung 169 zeigt REM-Aufnahmen und ein EDX-Spektrum der 100 h im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe im Querschliff.

Der selektive Angriff der MgZn₂-Phase kann beobachtet werden. Generell ist die ZnAlMg 2-2-beschichtete Probe nach dieser Auslagerungsdauer deutlich stärker angegriffen als vergleichbare Proben, die in anderen Salzsprühtest-Varianten ausgelagert waren. Dies überrascht ein wenig, da auf der Probenoberfläche deutlich weniger Weißrost zu finden ist als bei den vergleichbaren Proben. Rund um die Überreste der metallischen Zinkdendriten sind dunkle Korrosionsprodukte zu erkennen. Dabei handelt es sich um eine generell sehr inhomogene Schicht. Laut EDX-Analyse können Zink, Aluminium, Sauerstoff und Chlor nachgewiesen werden.

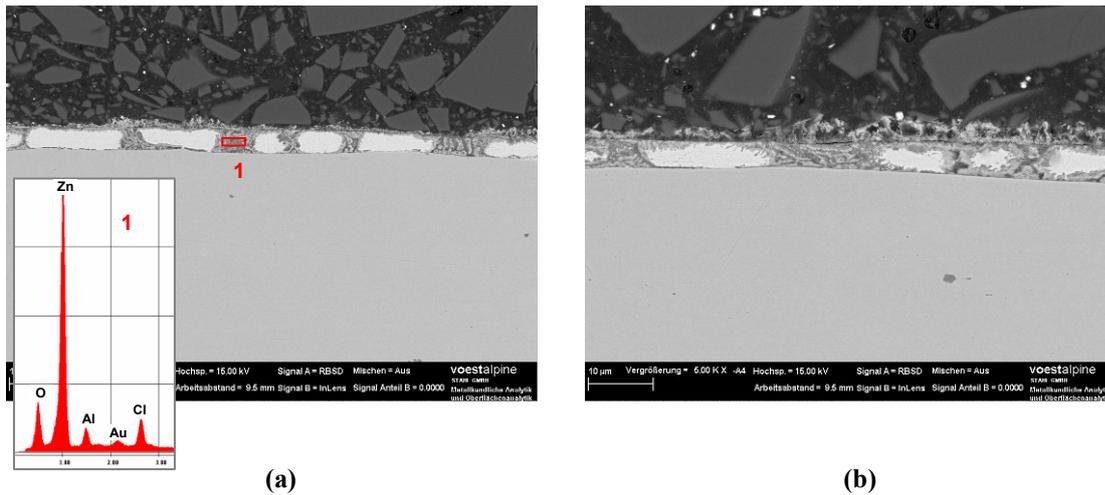


Abbildung 169: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl;
(a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

In Abbildung 170 sind REM-Aufnahmen und ein EDX-Spektrum der 200 h im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe im Querschliff gezeigt. Man findet nur mehr vereinzelt Zinkdendriten. Der Großteil der metallischen Beschichtung ist bereits korrodiert. Die Korrosionsproduktschicht macht einen sehr inhomogenen Eindruck. Die Zusammensetzung hat sich gegenüber der 100 h-Probe nicht geändert. Man findet wieder Zink, Aluminium, Sauerstoff und erhebliche Mengen an Chlor. Einen Grundmaterialangriff kann man zu diesem Zeitpunkt trotz der stark korrodierten metallischen Beschichtung noch nicht nachweisen.

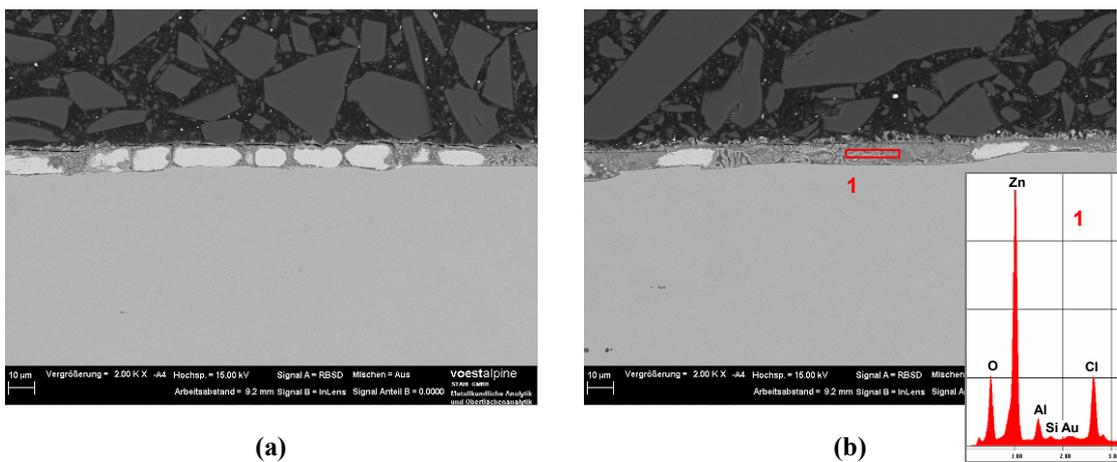


Abbildung 170: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 200 h Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl;
(a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Abbildung 171 zeigt REM-Aufnahmen der 300 h im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe. Bei dieser Auslagerungsdauer war auf der Probenoberfläche schon deutlicher Rotrost zu finden. Im Querschliff kann deshalb ein lokal schon sehr starker Grundmaterialangriff nachgewiesen werden. Zwischen diesen lokalen Angriffstellen ist das Stahlsubstrat von einer Korrosionsproduktschicht bedeckt, deren Zusammensetzung gleich ist wie bei den zuvor analysierten Proben. Es existieren keine Reste der metallischen Beschichtung mehr.

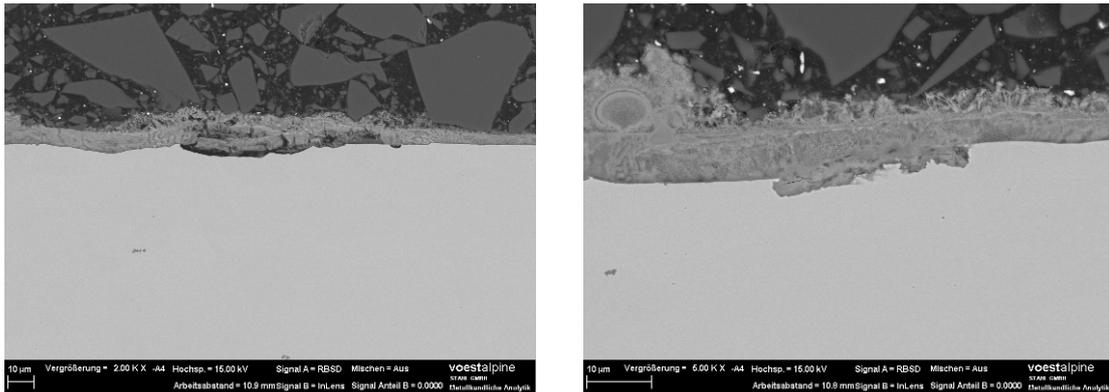


Abbildung 171: REM-Aufnahmen von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 300 h Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl.

1.3.1.2 Röntgendiffraktometrie

Die 100 h im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl ausgelagerte ZnAlMg 2-2-beschichtete Probe wurde zur Charakterisierung der Korrosionsproduktschicht mittels XRD untersucht. Abbildung 172 zeigt das erhaltene Röntgendiffraktogramm.

Zinkhydroxychlorid, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, ist das einzige auf dieser Probe nachweisbare Korrosionsprodukt. Die restlichen Reflexe können metallischem Zink aus der Beschichtung und metallischem Eisen aus dem Grundmaterial zugeordnet werden. Zink-Aluminiumhydroxycarbonat, $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$, kann definitiv als Korrosionsprodukt auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband bei Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl ausgeschlossen werden. Die schlechte Korrosionsbeständigkeit in diesem Medium kann auf das Fehlen dieser Schutzschicht zurückgeführt werden. In welcher Form das mit EDX nachgewiesene Aluminium auf der Probe vorliegt, kann mittels XRD nicht geklärt werden, da alle Reflexe im Röntgendiffraktogramm eindeutig Zink, Eisen und Zinkhydroxychlorid zugeordnet werden konnten.

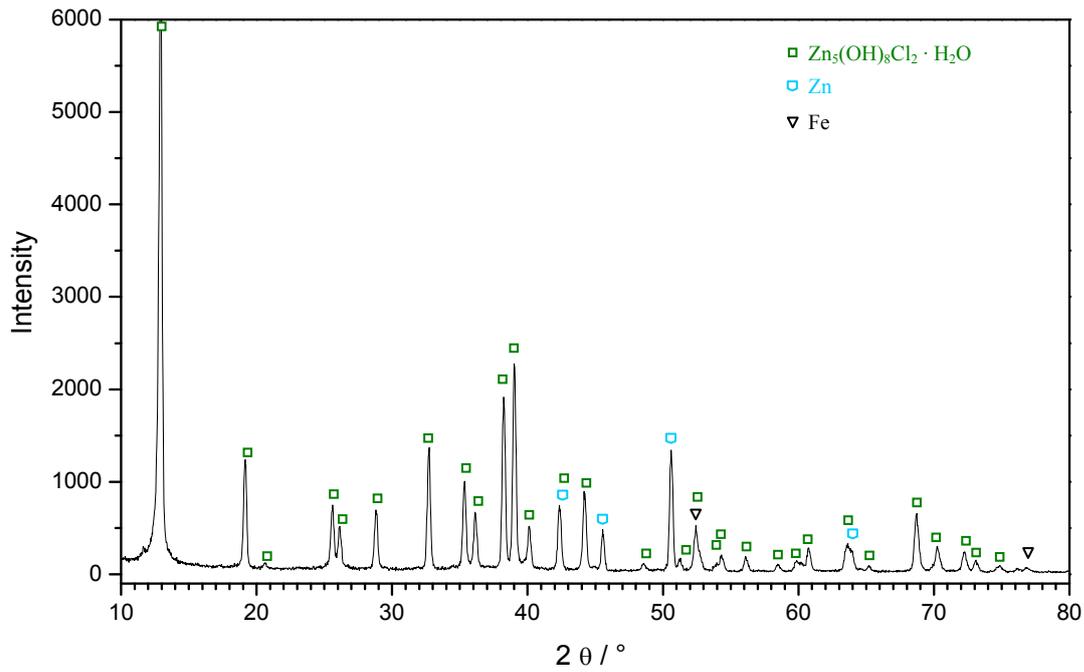


Abbildung 172: Röntgendiffraktogramm von 100 h im Salzsprühetest mit $\text{NaCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ausgelagertem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband.

1.3.1.3 Atomabsorptionsspektroskopie

Der Gehalt von Zink, Aluminium und Magnesium auf der ZnAlMg 2-2-Oberfläche bei der Auslagerung im Salzsprühetest mit $\text{NaCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$ wurde mittels AAS bestimmt. Das Ergebnis ist graphisch in Abbildung 173 gezeigt.

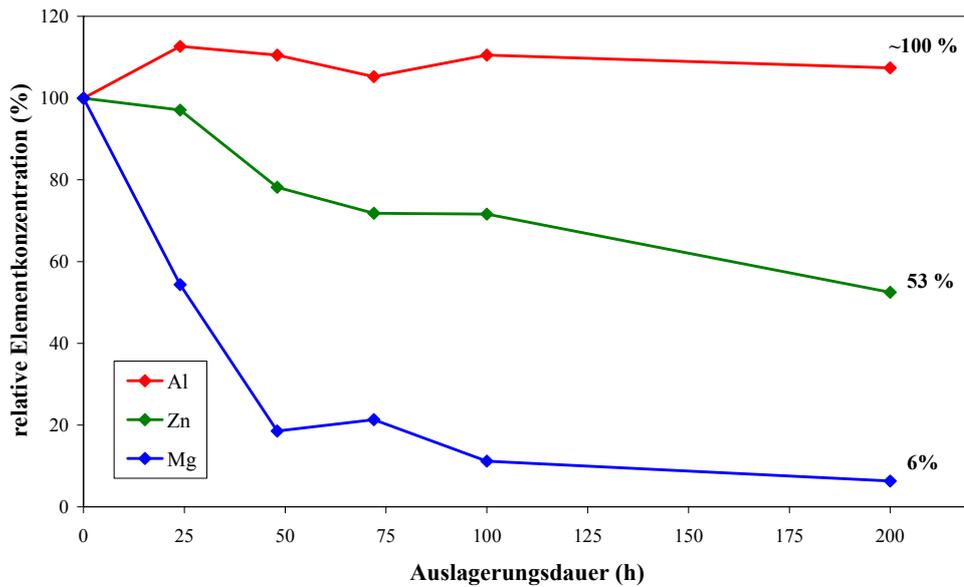


Abbildung 173: Zink-, Aluminium- und Magnesiumkonzentration auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nach Auslagerung im Salzsprühetest mit $\text{NaCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$ bezogen auf die jeweilige Ausgangskonzentration.

Wie bei den vorangegangenen Korrosionsuntersuchungen bleibt auch beim Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl die Aluminiumkonzentration auf der Probe nahezu konstant. Es kommt mit zunehmender Auslagerungsdauer relativ rasch zu einer Abreicherung von Magnesium von der Probenoberfläche. Nach 200 h Auslagerung sind nur mehr 6 % der Ausgangsmenge Magnesium auf der Probe nachweisbar. Dieser Trend konnte auch bei den zuvor durchgeführten Korrosionstests beobachtet werden, so stark wie in diesem Fall war er allerdings im Fall der anderen Korrosionsprüfungen nicht. Eine völlig unerwartete Entwicklung zeigte sich bei der Zinkkonzentration. Nach 200-stündiger Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl ist etwa die Hälfte des Zinks in Form von löslichen Verbindungen von der Probenoberfläche abgereichert worden. Eine derart starke Abreicherung von Zink konnte bisher in keinem der durchgeführten Salzsprühtests beobachtet werden. Damit kann allerdings die geringe Mächtigkeit des gebildeten Weißrostes erklärt werden. Da eine große Menge an Zink in Lösung geht und keine schwerlöslichen Korrosionsprodukte auf der Oberfläche bildet, kann tendenziell weniger Weißrost nachgewiesen werden.

Die Tatsache, dass es auf ZnAlMg 2-2 bei Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl nicht zur Bildung einer schützenden Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht kommt, kann ebenso mit der Abreicherung von Zink in Verbindung gebracht werden. Es werden tendenziell mehr lösliche Zinkkorrosionsprodukte gebildet, sodass das Auftreten von schützendem Zink-Aluminiumhydroxycarbonat verhindert wird. So kann man letzteres auch mittels XRD nicht als Korrosionsprodukt auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband bei Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl nachweisen.

1.3.2 ZnAl 0.2

1.3.2.1 Visuelle und elektronenmikroskopische Auswertung

In Abbildung 174 sind Fotos von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl gezeigt. Nach 24 h ist die Probenoberfläche mit einer deckenden Weißrostschicht überzogen. Die Proben sind dichter mit Weißrost belegt als ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband und dadurch wesentlich heller. Weiters ist die Rotrostbildung unter diesen Testbedingungen deutlich verzögert im Vergleich zu den zuvor durchgeführten Salzsprühtest (SST pH 12: nach 24 h, SST pH 3, pH 7: nach 100 h). Beim Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl kann erster Rotrost nach 300 h nachgewiesen werden. Es kommt also auf ZnAl 0.2 und auf ZnAlMg 2-2 gleichzeitig zum ersten Grundmaterialangriff.

Generell ist anzumerken, dass auch auf ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband die Mächtigkeit des gebildeten Weißrostes deutlich geringer ist als bei Auslagerung in den anderen Salzsprühtests.

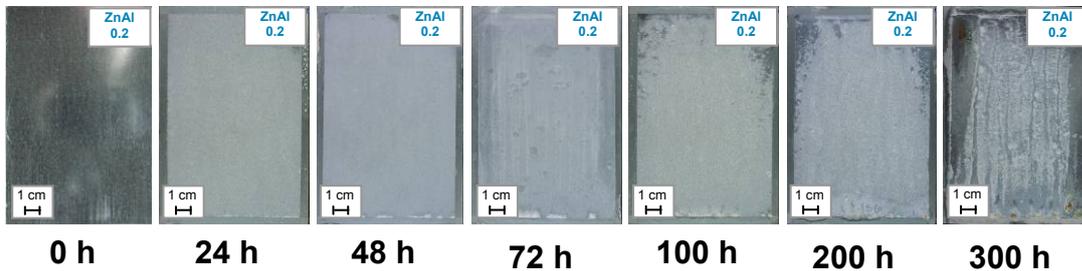


Abbildung 174: ZnAl 0.2-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl.

Abbildung 175 zeigt REM-Aufnahmen der ZnAl 0.2-beschichteten Probe nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl. Anders als beim neutralen Salzsprühtest findet man bei diesen Bedingungen nach 100-stündiger Auslagerung noch Reste der ZnAl 0.2-Beschichtung. Ein Grundmaterialangriff kann nicht festgestellt werden. Das Stahlsubstrat ist von einer Korrosionsproduktschicht bedeckt.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch nach 200-stündiger Auslagerung. Man findet dann allerdings nur mehr vereinzelt Reste des metallischen Überzuges, der bereits zum größten Teil korrodiert ist. Das Stahlsubstrat erleidet bei dieser Auslagerungsdauer noch keinen korrosiven Angriff.

Nach 300 h sind keine metallischen Reste der Beschichtung mehr vorhanden, und es kommt zum ersten Grundmaterialangriff.

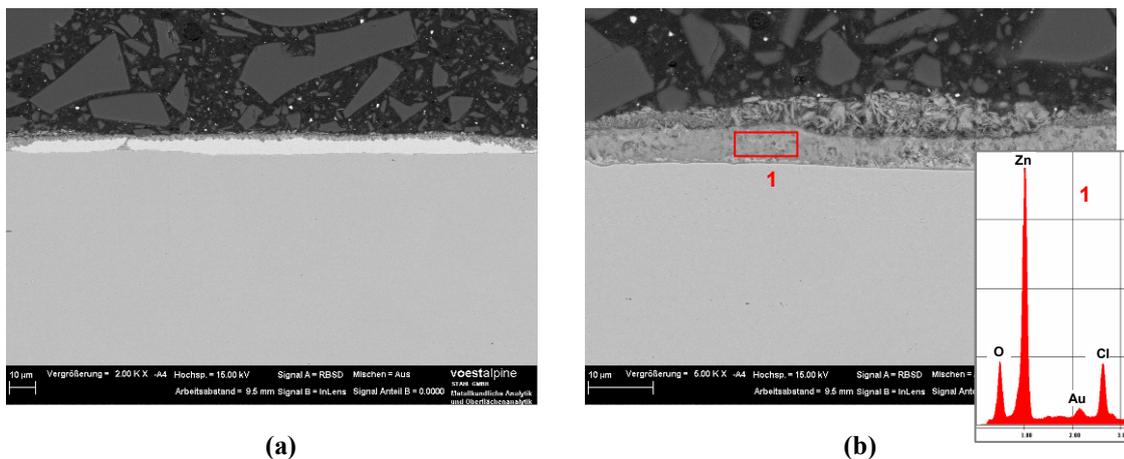


Abbildung 175: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 h Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl;

(a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

1.3.2.2 Atomabsorptionsspektroskopie

Da die AAS-Untersuchung der ZnAlMg 2-2-Oberfläche nach Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl ein unerwartetes Ergebnis zeigte, wurde diese Analyse auch für die ZnAl 0.2-Beschichtung durchgeführt. Der zeitliche Verlauf der Zink- und Aluminiumkonzentration auf ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband ist graphisch in Abbildung 176 dargestellt.

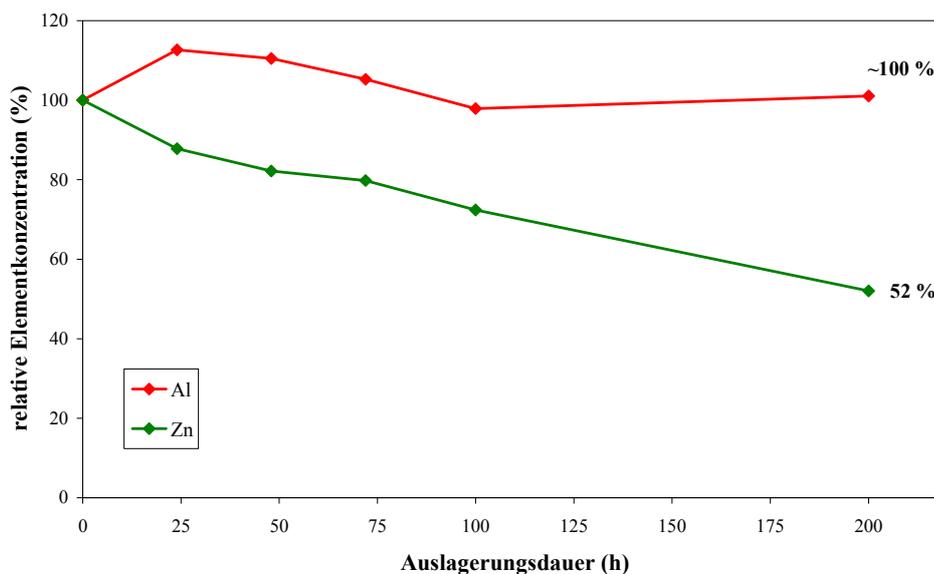


Abbildung 176: Zink- und Aluminiumkonzentration auf ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband nach Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl bezogen auf die jeweilige Ausgangskonzentration.

Wie im Fall von ZnAlMg 2-2 kommt es auch bei ZnAl 0.2 zu einer massiven Abreicherung von Zink, während der Aluminiumgehalt nahezu konstant bleibt. Auch auf ZnAl 0.2 weist der gefundene Weißrost nur eine geringe Mächtigkeit auf, was auf die Zinkabreicherung während der korrosiven Belastung zurückzuführen ist. Eine Erklärung für die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband in Gegenwart von Ammoniumchlorid konnte bisher noch nicht gefunden werden.

2 Chloridfreie Prüfmedien

2.1 Kondenswasser-Konstantklima-Test

2.1.1 ZnAlMg 2-2

2.1.1.1 Visuelle und elektronenmikroskopische Auswertung

In Abbildung 177 sind Fotos der im Kondenswasser-Konstantklima-Test, kurz KK-Test, ausgelagerten ZnAlMg 2-2-Proben dargestellt. Die Oberfläche ist bereits nach kurzer Auslagerungsdauer mit einer dünnen Weißbrostschiicht bedeckt. Dadurch erhält diese ein mattes Erscheinungsbild. ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband zeigt auch nach 400-tägiger Prüfdauer noch keinen Rotrost.

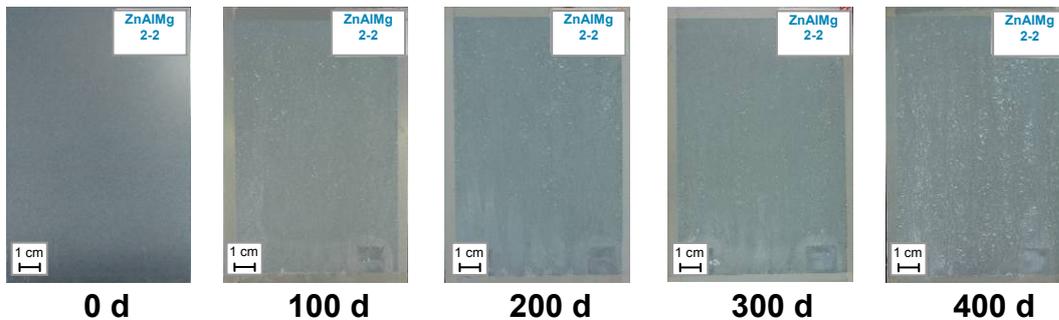


Abbildung 177: ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im KK-Test.

Abbildung 178 zeigt REM-Aufnahmen und ein EDX-Spektrum der 100 Tage im KK-Test ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe.

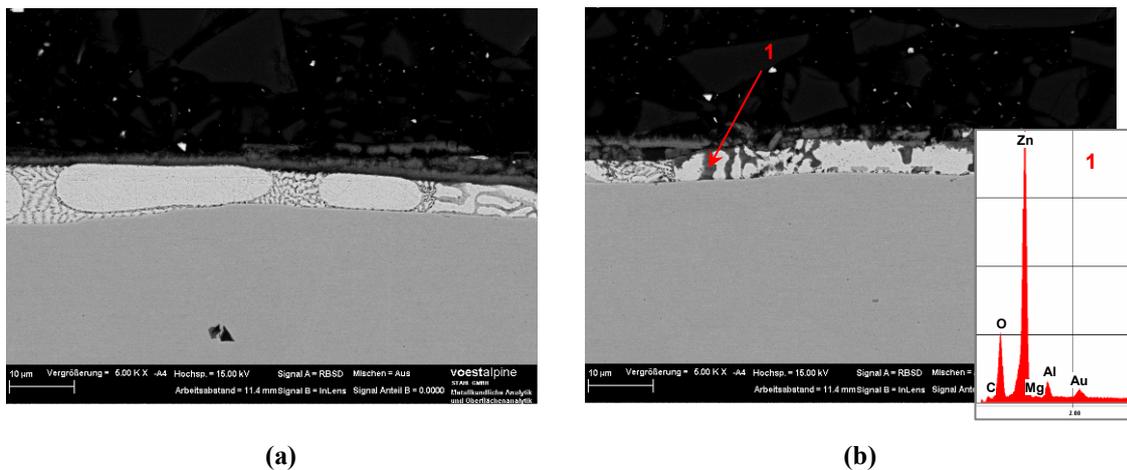
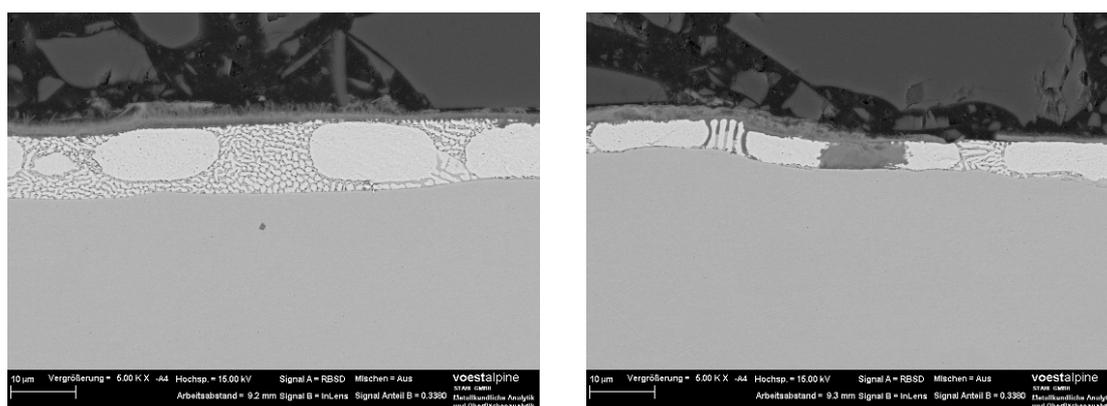


Abbildung 178: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 Tagen Auslagerung im KK-Test;
 (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Man findet nach dieser Auslagerungsdauer im gesamten Querschliff noch Bereiche, in denen die ZnAlMg 2-2-Beschichtung lediglich einen leichten oberflächlichen Korrosionsangriff erlitten hat. Im rechten Bild ist dagegen eine Stelle gezeigt, in der der korrosive Angriff etwas weiter fortgeschritten ist. Einzelne Phasen sind bis zum Stahlsubstrat korrodiert. Auffällig ist dabei, dass sich der korrosive Angriff im KK-Test nicht wie im Salzsprühtest auf eine bestimmte Phase beschränkt (im Salzsprühtest kommt es zunächst zum selektiven Angriff der $MgZn_2$ -Phase), sondern dass alle Phasen gleichermaßen angegriffen werden, was auf die geringe Leitfähigkeit des Prüfmediums zurückzuführen ist. Die EDX-Analyse zeigt, dass sich in den korrodierten Bereichen eine dunkle Al-hältige Schicht ausbildet, die an jene in diversen Salzsprühtests ausgelagerten Proben gefundene erinnert. Ein Grundmaterialangriff kann nach dieser Auslagerungsdauer noch nicht festgestellt werden.

REM-Aufnahmen der 200 Tage im KK-Test ausgelagerten Probe sind in Abbildung 179 dargestellt. Noch immer finden sich vereinzelt Bereiche im Probenquerschliff, in denen die ZnAlMg 2-2-Beschichtung lediglich oberflächlich korrosiv angegriffen ist. Dort ist die ZnAlMg 2-2-Schicht von einer dünnen, zinkhaltigen Korrosionsproduktschicht bedeckt. Daneben findet man auch viele Stellen, in denen Teile der ZnAlMg 2-2-Beschichtung bereits bis zum Stahlsubstrat korrodiert sind und sich die Al-hältige Schicht gebildet hat. Ein Grundmaterialangriff kann dadurch an diesen Stellen verhindert werden. Es findet sich über den gesamten Querschliff noch keine Stelle, die einen korrosiven Angriff des Stahlsubstrates zeigt.



(a)

(b)

Abbildung 179: REM-Aufnahmen von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 200 Tagen Auslagerung im KK-Test; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Nach 300-tägiger Auslagerung im KK-Test hat der korrosive Angriff im gesamten Querschliff begonnen; es gibt keine leicht korrodierten Stellen mehr. Der korrosive Angriff erfolgt weiterhin unselektiv. Die in Abbildung 180 dargestellte REM-Aufnahme zeigt sehr

deutlich den Angriff eines Zinkdendriten bei Vorliegen von intakter metallischer $MgZn_2$ -Phase. Daneben findet man aber auch nach dieser Auslagerungsdauer wieder viele Stellen, in denen die ZnAlMg 2-2-Beschichtung bis zum Stahlsubstrat korrodiert ist und eine Al-hältige Schicht gebildet wird. Trotzdem kann man auch nach 300 Tagen Auslagerung im KK-Test noch keinen Grundmaterialangriff feststellen.

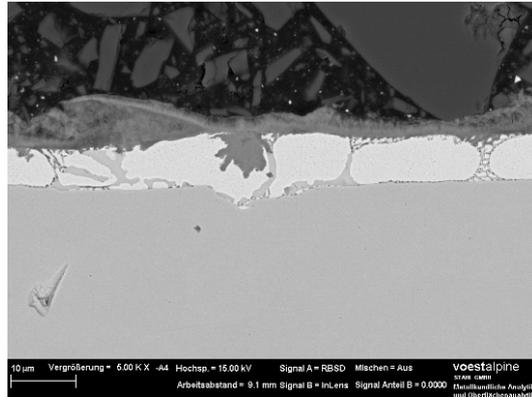


Abbildung 180: REM-Aufnahme von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 300 Tagen Auslagerung im KK-Test.

REM-Aufnahmen jener Probe, die für 400 Tage im KK-Test ausgelagert war, sind in Abbildung 181 dargestellt.

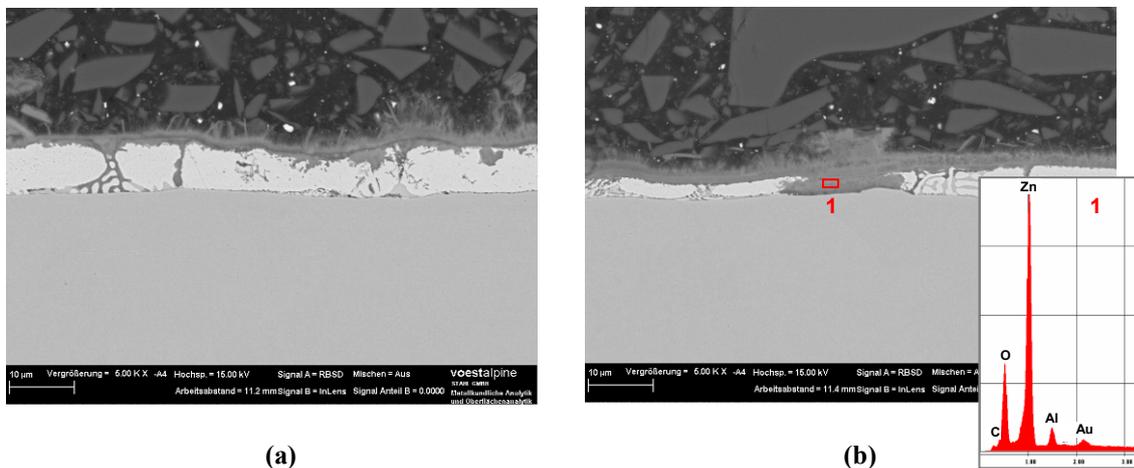


Abbildung 181: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 400 Tagen Auslagerung im KK-Test; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Die Korrosion der ZnAlMg 2-2-Beschichtung ist dabei weiter fortgeschritten. Es können aber weiterhin metallische Bestandteile der ZnAlMg 2-2-Schicht nachgewiesen werden. An Stellen mit korrosivem Angriff hat sich eine Al-hältige Schicht aus Korrosionsprodukten gebildet. Zu einem Grundmaterialangriff kommt es auch nach 400 Tagen Auslagerung im KK-Test noch

nicht. Es scheint, als hätte die im KK-Test gebildete Al-hältige Schicht eine ähnliche Schutzwirkung wie jene im Salzsprühetest auf ZnAlMg 2-2 gebildete Schicht. Um die im KK-Test gebildete Schutzschicht nun genauer zu charakterisieren, wurde diese in weiterer Folge einer Untersuchung mittels XRD unterzogen.

2.1.1.2 Röntgendiffraktometrie

Jene Probe, die 300 Tage im KK-Test ausgelagert war, wurde für die XRD-Untersuchung herangezogen. Da die Oberfläche der Probe sehr homogen war, wurde als Messpunkt willkürlich die Mitte der Probe gewählt. Für die Zuordnung der Reflexe wurde die JCPDS-Datenbank verwendet. Das erhaltene Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 182 gezeigt.

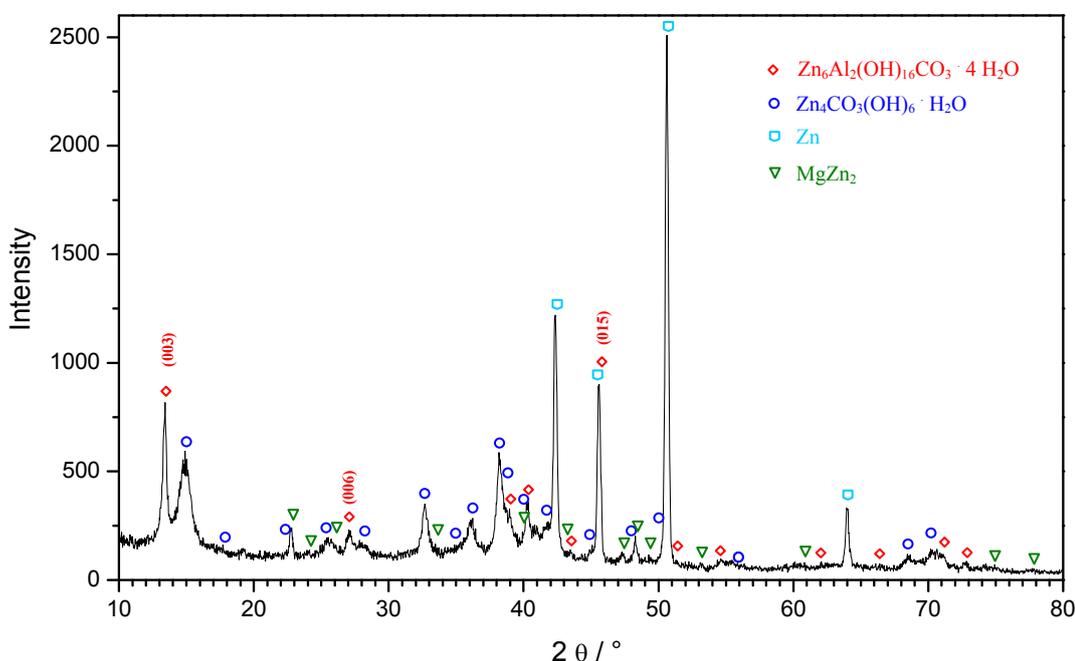


Abbildung 182: Röntgendiffraktogramm von 300 Tage im KK-Test ausgelagertem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband.

Man kann mittels XRD metallisches Zink und MgZn_2 auf der Probe nachweisen. Dass diese beiden Bestandteile des ZnAlMg 2-2-Systems bei 300-tägiger Auslagerung im KK-Test noch auf der Probe vorhanden sind, zeigte die Untersuchung des Querschliffs mittels REM. Es kann ebenso Zinkhydroxycarbonat als Korrosionsprodukt auf ZnAlMg 2-2 bei Auslagerung im KK-Test identifiziert werden. Die Al-reiche Schicht, die sich auf den im KK-Test ausgelagerten ZnAlMg 2-2-Proben schon nach einer Auslagerungsdauer von 100 Tagen nachweisen lässt, ist eindeutig als Zink-Aluminiumhydroxycarbonat, $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, zu identifizieren. Dabei handelt es sich folglich um jene Verbindung, die auch schon bei im Salzsprühetest ausgelagertem ZnAlMg 2-2-beschichtetem

Stahlband nachgewiesen werden konnte. Im Salzsprühtest und im KK-Test entsteht auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband demnach eine Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schutzschicht, die das Stahlsubstrat vor einem verfrühten Grundmaterialangriff schützt.

2.1.2 ZnAl 0.2

2.1.2.1 Visuelle und elektronenmikroskopische Auswertung

In Abbildung 183 sind Fotos der ZnAl 0.5- Proben nach Auslagerung im KK-Test dargestellt. Der Weißrostbefall der ZnAl 0.2-Oberfläche ist deutlich stärker als bei ZnAlMg 2-2.

Bei ZnAl 0.2 können nach 400 Tagen Auslagerung erstmals feine Rotrostspuren (in Form von kleinen, mit freiem Auge sichtbaren Punkten) auf der Oberfläche festgestellt werden.

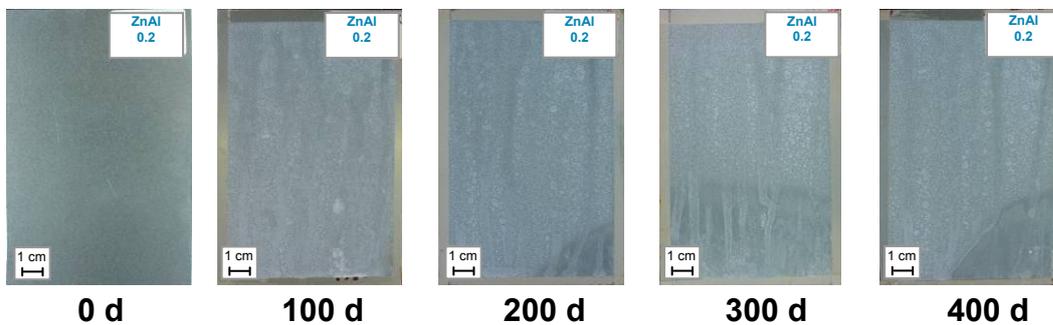
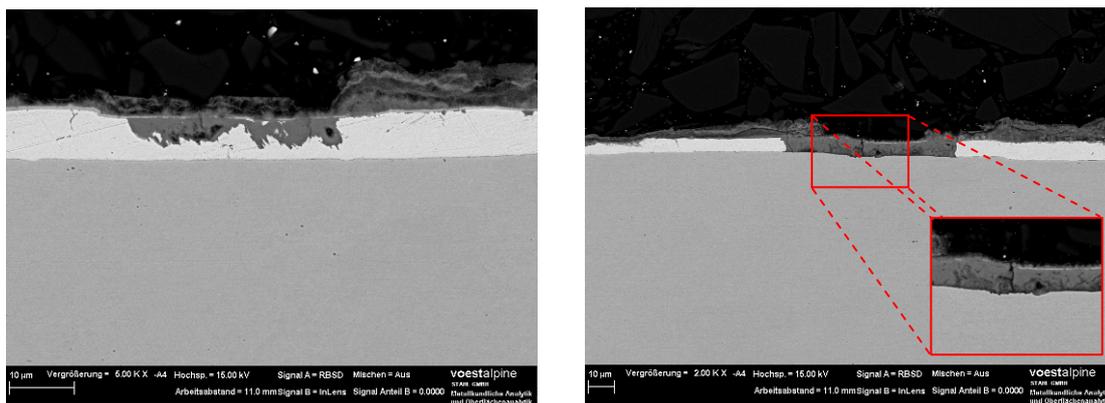


Abbildung 183: ZnAl 0.2 nach unterschiedlich langer Auslagerung im KK-Test.

In Abbildung 184 sind zwei REM-Aufnahmen des ZnAl 0.2-Querschliffes nach 100-tägiger Auslagerung im KK-Test dargestellt.



(a)

(b)

Abbildung 184: REM-Aufnahmen von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 Tagen Auslagerung im KK-Test; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Nach dieser Auslagerungsdauer ist die metallische ZnAl 0.2-Schicht über dem Stahlsubstrat über weite Bereiche noch erhalten. Sie hat jedoch schon einen korrosiven Angriff

erlitten (s. Abbildung 184 (a)). Daneben findet man aber auch einige Stellen, in denen die gesamte ZnAl 0.2-Schicht korrodiert ist und es zum ersten Grundmaterialangriff kommt. Abbildung 184 (b) zeigt einen derartigen Bereich, und in der vergrößerten Darstellung kann man den korrosiven Angriff des Stahlsubstrates deutlich erkennen.

Abbildung 185 zeigt REM-Aufnahmen jener ZnAl 0.2-Probe, die für 200 Tage im KK-Test ausgelagert war. Auch hier findet man noch Reste der ZnAl 0.2-Schicht, die punktuell bereits stark korrodiert ist. Daneben existieren viele Stellen im Querschliff mit vollständig korrodiertem ZnAl 0.2-Schicht und fortgeschrittenem Grundmaterialangriff. Die EDX-Analyse (s. EDX 2) dieser Stelle belegt den korrosiven Angriff des Stahlsubstrates eindrucksvoll. Das vermehrte Auftreten von Aluminium in der vom Grundmaterialangriff betroffenen Stelle hängt damit zusammen, dass die in der ZnAl 0.2-Beschichtung enthaltenen 0.2 % Aluminium zum größten Teil in der Hemmschicht zwischen Stahlsubstrat und Beschichtung gebunden sind. Wenn es zum Grundmaterialangriff kommt, korrodiert daher auch diese Al-reiche Hemmschicht am Substrat und führt zu einer Erhöhung der Aluminiumkonzentration in substratnahen Regionen. Man darf allerdings keinesfalls darauf schließen, dass es bei ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im KK-Test zur Bildung einer gleichartigen Schicht kommt, wie sie im Fall der ZnAlMg 2-2-Beschichtung gebildet wird. Der Grund für die Aluminium-Anreicherung beim Grundmaterialangriff auf ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband ist die vorangegangene Korrosion der Fe_2Al_5 -Hemmschicht.

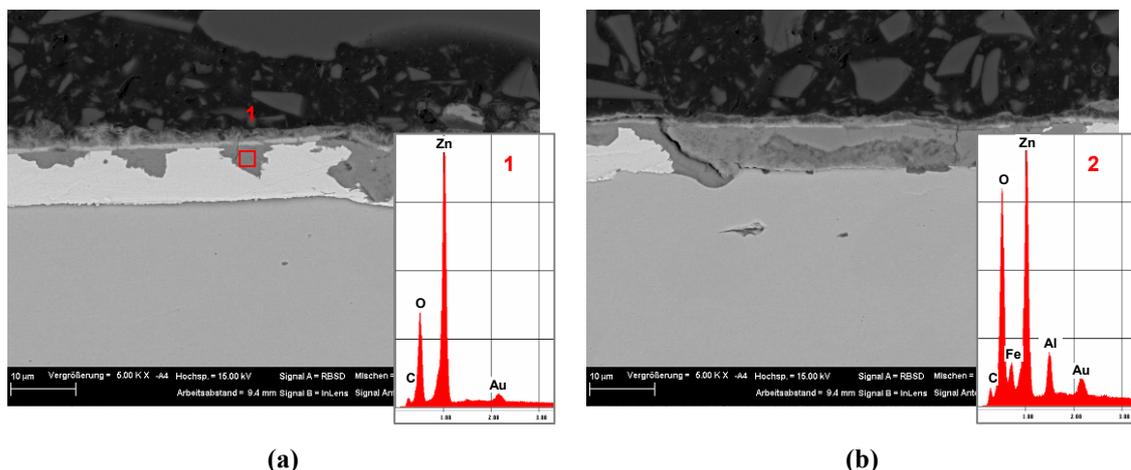
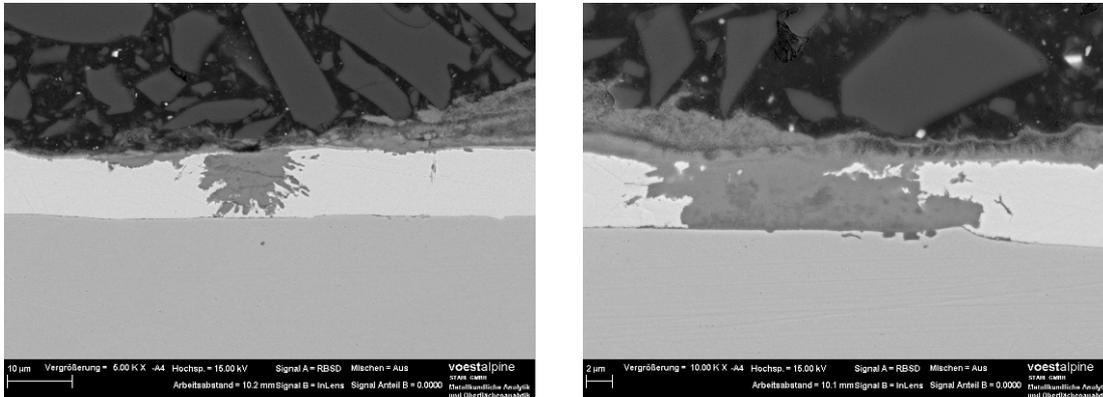


Abbildung 185: REM-Aufnahmen und EDX-Spektren von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 200 Tagen Auslagerung im KK-Test;
(a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Nach 300 Tagen Auslagerung im KK-Test (s. Abbildung 186) findet man immer noch metallische Bestandteile der ZnAl 0.2-Beschichtung. Betrachtet man Abbildung 186 (b) genauer, so kann man einen deutlichen Grundmaterialangriff feststellen, obwohl in

unmittelbarer Nähe noch Reste der metallischen ZnAl 0.2-Schicht vorhanden sind. Dies impliziert, dass die Reichweite des kathodischen Schutzes der ZnAl 0.2-Beschichtung bei Auslagerung im KK-Test äußerst gering ist. Das hängt vor allem mit der geringen Leitfähigkeit des verwendeten Mediums (VE-Wasser) zusammen.



(a)

(b)

Abbildung 186: REM-Aufnahmen von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 300 Tagen Auslagerung im KK-Test; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Nach 400-tägiger Auslagerung findet man zwar noch metallische Reste der ZnAl 0.2-Beschichtung, die Bereiche mit Grundmaterialangriff weiten sich aber immer weiter aus. Abbildung 187 zeigt eine REM-Aufnahme dieser Probe.

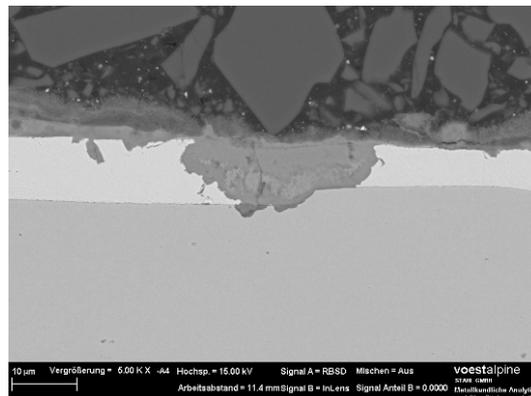


Abbildung 187: REM-Aufnahme von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 400 Tagen Auslagerung im KK-Test.

Obwohl man auf der ZnAl 0.2-Probenoberfläche erst nach 400 Tagen Auslagerung im KK-Test feine Rotrostspuren erkennen kann, kann man im Querschliff den ersten Grundmaterialangriff bereits nach 100-tägiger Auslagerung feststellen.

2.2 Kondenswasser-Wechselklima-Test

2.2.1 ZnAlMg 2-2

2.2.1.1 Visuelle und elektronenmikroskopische Auswertung

Abbildung 188 zeigt Fotos der ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten im Kondenswasser-Wechselklima-Test, kurz KFW-Test. Es können lokale Weißrostaufwachsungen auf der Probenoberfläche ausgemacht werden. Der Weißrost ist auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband inselartig angeordnet. Zwischen diesen Inseln zeigt die metallische Beschichtung kaum Spuren eines korrosiven Angriffes. Mit zunehmender Auslagerungsdauer breiten sich diese Weißrostinseln weiter aus. Der Weißrost auf ZnAlMg 2-2 ist aber auch nach 200 Zyklen (1 Zyklus = 8 h Betauungsphase + 16 h Trockenphase = 1 Tag) im KFW-Test noch immer nicht flächendeckend. Man findet, wenn auch nur kleine, metallisch glänzende Stellen zwischen den Weißrostbereichen. Bei ZnAlMg 2-2 kann zu keinem Zeitpunkt Rotrost auf der Probenoberfläche gefunden werden. Auch nach 200 Zyklen im KFW-Test ist ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband vor einem Grundmaterialangriff geschützt.

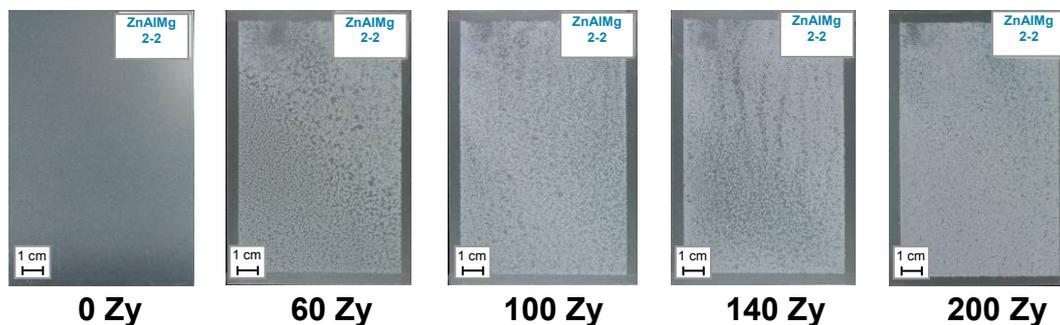


Abbildung 188: ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im KFW-Test.

In Abbildung 189 sind REM-Aufnahmen und ein EDX-Spektrum einer 60 Zyklen im KFW-Test ausgelagerten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe im Querschliff zu sehen. Da der Weißrost auf der Oberfläche inselartig angeordnet ist und dazwischen metallisch glänzend die ZnAlMg 2-2-Beschichtung zu sehen ist, kann man auch im Querschliff nahezu intakte Stellen in der ZnAlMg 2-2-Schicht sehen (s. Abbildung 189 (a)). Hier bedeckt lediglich ein dünner Film aus Korrosionsprodukten die metallische Beschichtung. Daneben gibt es aber auch Bereiche, in denen die ZnAlMg 2-2-Beschichtung bereits deutlich stärker, sogar bis zum Stahlsubstrat, korrodiert ist (s. Abbildung 189 (b)). Dort bildet sich eine dunkle Deckschicht aus, die laut EDX-Analyse einen erhöhten Aluminiumanteil aufweist. Eine derartige Schicht konnte ebenso bei den im Salzsprühtest bzw. KK-Test ausgelagerten ZnAlMg 2-2-Proben

festgestellt werden. Im Bereich der Al-hältigen Schicht kommt es zu keinem korrosiven Angriff des Grundmaterials. Der ebenfalls erhöhte Magnesiumgehalt zeigt, dass sich durch das Fehlen chloridhaltiger Spezies schwerlösliche Magnesiumverbindungen bilden, die über einen langen Zeitraum auf der Probe bleiben. Eine vergleichbar starke Magnesiumanreicherung, wie sie im Salzsprühtest festgestellt wurde, tritt im KFW-Test nicht auf.

Über die Art des korrosiven Angriffes der ZnAlMg 2-2-Schicht kann gesagt werden, dass dieser im KFW-Test ähnlich unselektiv stattfindet wie im KK-Test. Es wird keine spezielle Phase des ZnAlMg 2-2-Systems bevorzugt angegriffen. Der korrosive Angriff erfolgt demzufolge nicht wie im Salzsprühtest selektiv in der $MgZn_2$ -Phase.

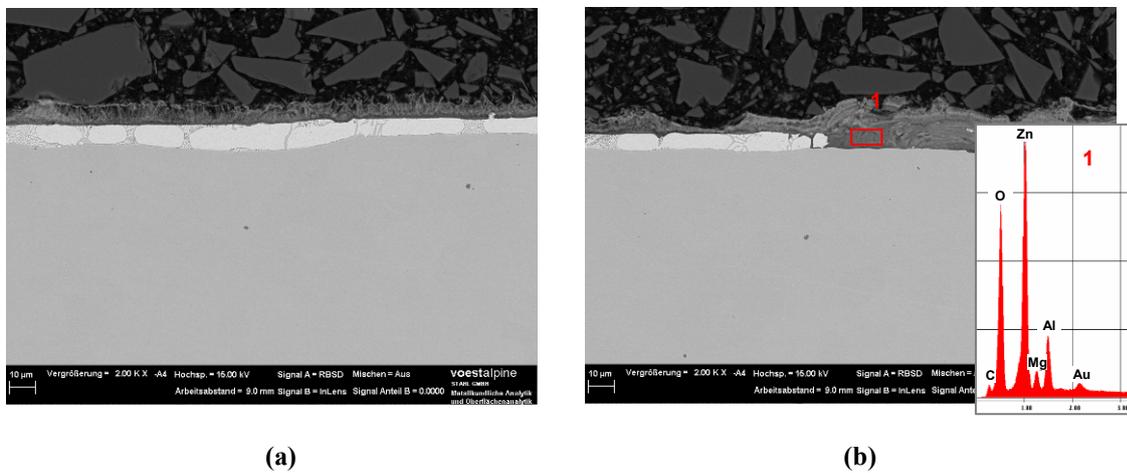


Abbildung 189: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 60 Zyklen Auslagerung im KFW-Test;
 (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Das Erscheinungsbild der ZnAlMg 2-2-Probe im Querschliff ändert sich auch nach 100 Zyklen im KFW-Test nur wenig im Vergleich zur 60 Zyklen dauernden Auslagerung. Entsprechende REM-Aufnahmen sind in Abbildung 190 zu sehen. Nahezu unangegriffene Bereiche wechseln sich mit bis zum Stahlsubstrat korrodierten Stellen ab. Ein Grundmaterialangriff kann nicht festgestellt werden. Die Al-hältige Schicht am Substrat scheint ähnliche Schutzeigenschaften zu besitzen wie jene bereits in anderen Korrosionstests gefundene Schicht.

Auch nach 140 Zyklen im KFW-Test weist ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband noch keinen Grundmaterialangriff auf. Die ZnAlMg 2-2-Beschichtung ist zwar sichtlich stärker korrodiert als zuvor, man findet allerdings noch metallische Reste der Schicht vor. Wenige nahezu unangegriffene Bereiche auf der ZnAlMg 2-2-Probe können ebenso nachgewiesen werden. REM-Aufnahmen und ein EDX-Spektrum sind in Abbildung 191 dargestellt. Wie bei den

vorangegangenen ZnAlMg 2-2-Proben gesehen, bildet sich eine Al-hältige Schicht am Stahlsubstrat, die einen Grundmaterialangriff verhindert. Auch nach 140 Zyklen im KFW-Test weist diese Schicht neben einem erhöhten Aluminiumanteil auch einen signifikant hohen Magnesiumgehalt auf. Inwieweit Magnesium für die Schutzwirkung der Schicht von Bedeutung ist, ist nicht bekannt. Man konnte aber bei den im Salzsprühtest ausgelagerten ZnAlMg 2-2-Proben sehen, dass sich eine Al-angereicherte Schutzschicht bildet, die auch ohne das Vorhandensein von Magnesium einen wirksamen Schutz vor Grundmaterialangriff bietet. Das könnte auch hier der Fall sein. Die ZnAlMg 2-2-Probe wurde in weiterer Folge mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

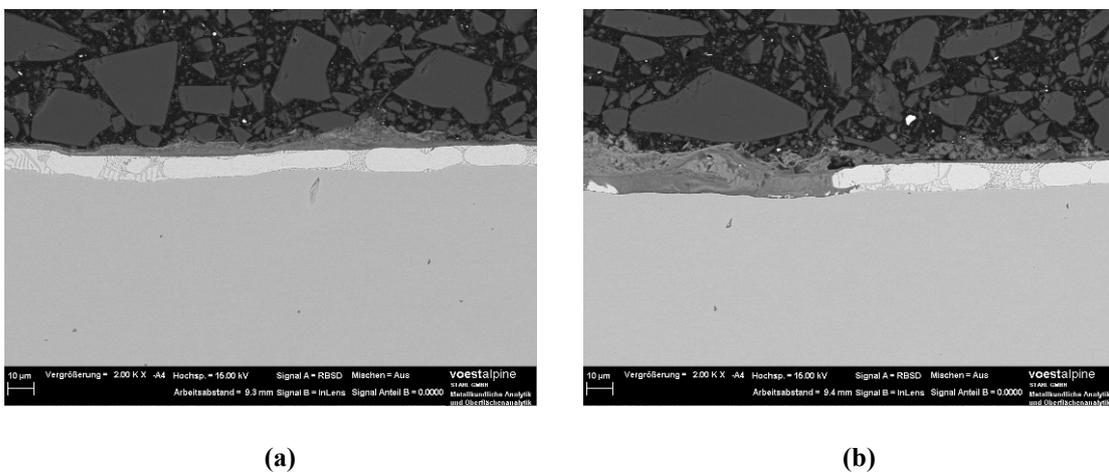


Abbildung 190: REM-Aufnahmen von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 100 Zyklen Auslagerung im KFW-Test; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

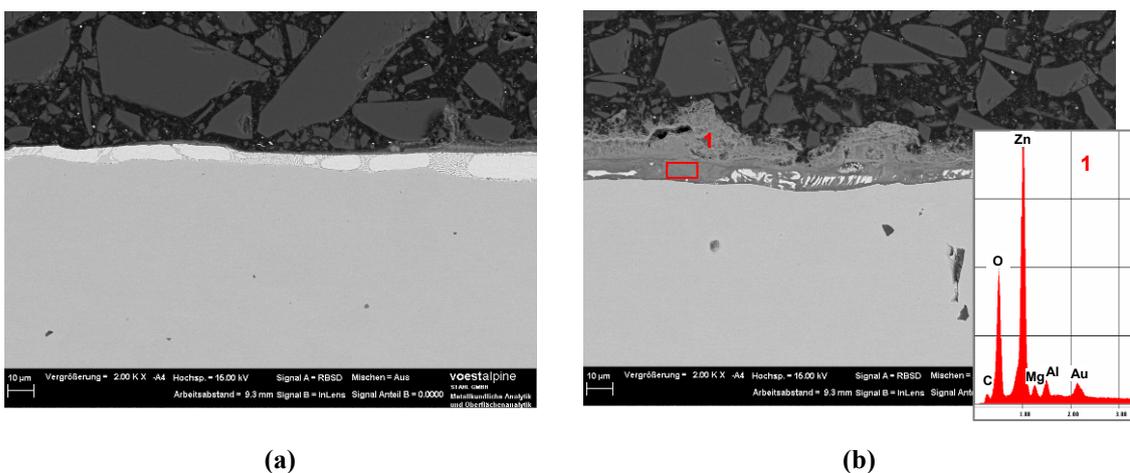


Abbildung 191: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 140 Zyklen Auslagerung im KFW-Test; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

Abbildung 192 zeigt schließlich REM-Aufnahmen und ein EDX-Spektrum einer 200 Zyklen im KFW-Test ausgelagerten ZnAlMg 2-2-Probe im Querschliff. Auch nach dieser langen Auslagerungsdauer können noch metallische Reste der ZnAlMg 2-2-Beschichtung ausgemacht werden. Die Al-hältige Schutzschicht verhindert erfolgreich einen Grundmaterialangriff. Man kann allerdings auch nach dieser Auslagerungszeit noch signifikante Mengen an Magnesium in der untersuchten Stelle finden.

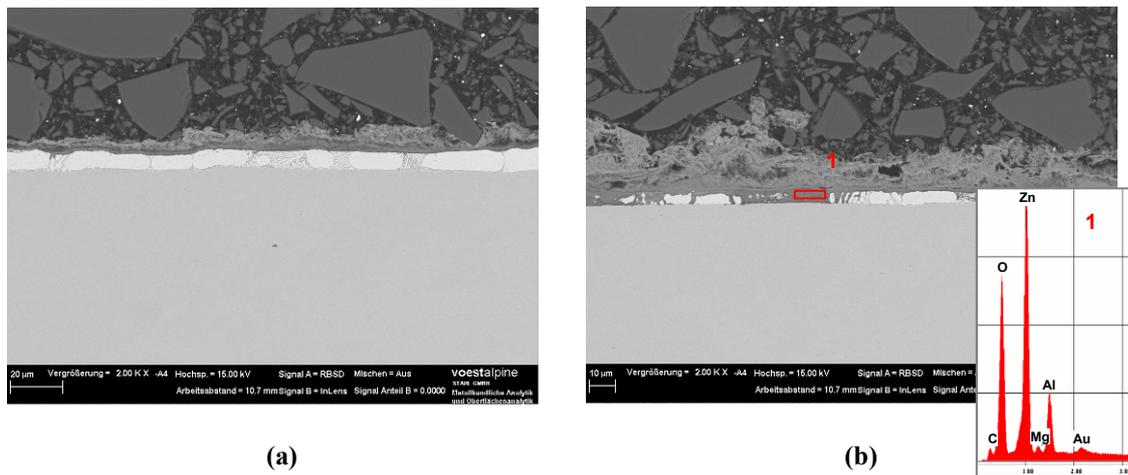


Abbildung 192: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 200 Zyklen Auslagerung im KFW-Test; (a) leicht angegriffene Stelle; (b) stark angegriffene Stelle.

2.2.1.2 Röntgendiffraktometrie

Um Informationen über die auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband gebildete Al-hältige Schutzschicht und über die Rolle von Magnesium in dieser Schicht zu erhalten, wurde eine 140 Zyklen im KFW-Test ausgelagerte ZnAlMg 2-2-Probe mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Das erhaltene Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 193 dargestellt. können Zink und $MgZn_2$ auf der Probe nachgewiesen werden. Daneben findet man ebenso Zinkhydroxycarbonat als Korrosionsprodukt auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nach 140-tägiger Auslagerung im KFW-Test.

Bei der Al-hältigen Schicht am Stahlsubstrat handelt es sich zweifelsohne um Zink-Aluminiumhydroxycarbonat, $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$. Die relevanten Reflexe können eindeutig dieser Verbindung zugeordnet werden. Zink-Aluminiumhydroxycarbonat konnte ebenso auf im Salzsprühtest bzw. im KK-Test ausgelagerten Proben mittels XRD identifiziert werden. Nun konnte diese Schicht auch nach Auslagerung im KFW-Test als eine vor Grundmaterialangriff schützende Schicht auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nachgewiesen werden.

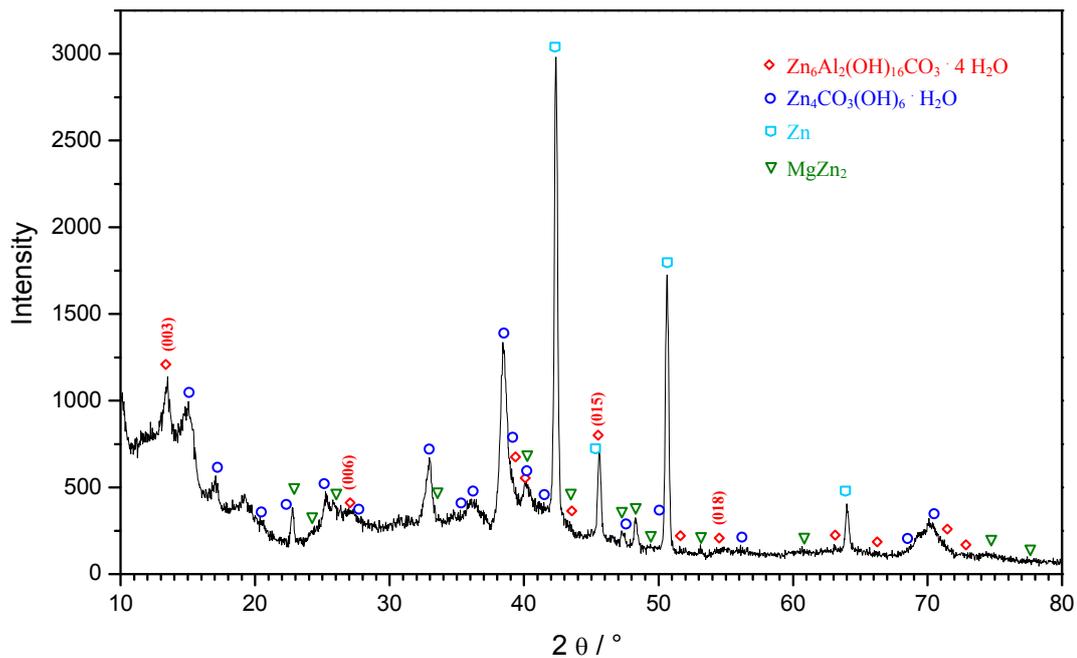


Abbildung 193: Röntgendiffraktogramm von 140 Zyklen im KFW-Test ausgelagertem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband.

Mittels EDX konnte im Bereich der Korrosionsproduktschicht eine gewisse Menge an Magnesium festgestellt werden. Beim Vergleich aller relevanten Magnesiumkorrosionsprodukte aus der Datenbank mit dem gemessenen Diffraktogramm konnte keine Zuordnung getroffen werden. Es ist also davon auszugehen, dass das mittels EDX nachgewiesene Magnesium nicht auf ein Korrosionsprodukt zurückzuführen ist, sondern noch metallisch in Form von MgZn_2 gebunden vorliegt. Die Informationstiefe einer EDX-Messung kann bis zu $1\ \mu\text{m}$ betragen. Es erscheint durchaus möglich, dass das Magnesiumsignal im EDX durch eine räumlich gesehen hinter der Korrosionsproduktschicht liegende MgZn_2 -Phase verursacht wird.

2.2.2 ZnAl 0.2

2.2.2.1 Visuelle und elektronenmikroskopische Auswertung

Abbildung 194 zeigt ZnAl 0.2-beschichtetes Stahlband nach unterschiedlich langer Auslagerung im KFW-Test. Der Weißrost auf ZnAl 0.2 ist relativ homogen über die gesamte Probenoberfläche verteilt. Erster feiner Rotrost kann auf ZnAl 0.2 bereits nach 80 Zyklen nachgewiesen werden. Da es sich dabei um sehr kleine Rotrostpunkte handelt, ist der Rotrost auf den Fotos nur schwer zu erkennen. Auf allen weiteren, länger ausgelagerten ZnAl 0.2-Proben findet man ebenso Rotrostspuren. (Es wurden alle 20 Zyklen Proben entnommen, in Abbildung 194 sind nur ausgewählte Proben gezeigt.)

Abbildung 195 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschliffes einer 60 Zyklen im KFW-Test ausgelagerten Probe. Die ZnAl 0.2-Schicht ist bei dieser Auslagerungsdauer schon sehr stark angegriffen. Man findet nur mehr wenig metallische Reste der ZnAl 0.2-Beschichtung. Ein Angriff des Grundmaterials findet allerdings noch nicht statt.

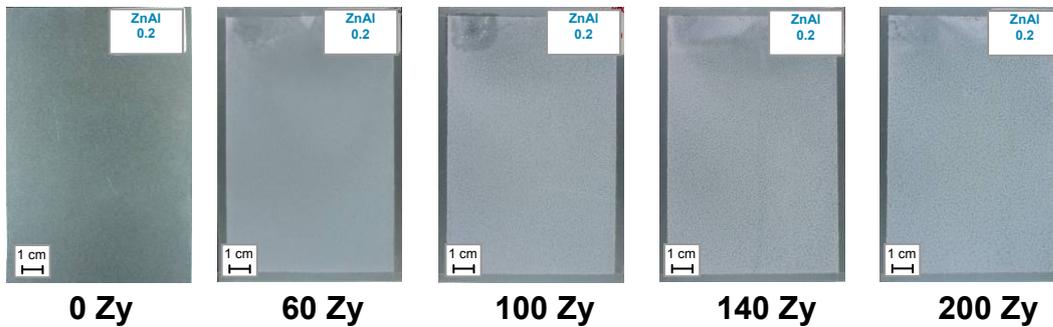


Abbildung 194: ZnAl 0.2 nach unterschiedlich langer Auslagerung im KFW-Test.

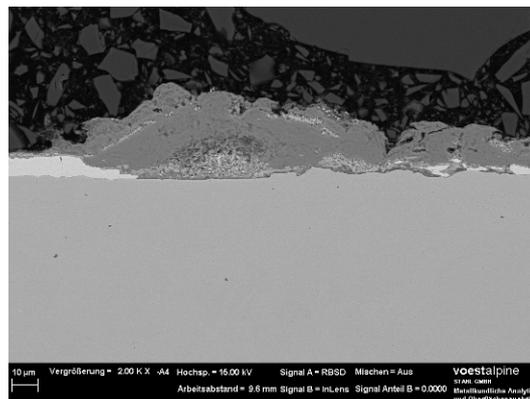


Abbildung 195: REM-Aufnahme von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 60 Zyklen im KFW-Test.

Nach 80 Zyklen Auslagerung im KFW-Test (s. Abbildung 196) findet man nur mehr wenige Stellen, in denen die ZnAl 0.2-Beschichtung noch in metallischer Form vorliegt. Zumeist ist diese korrodiert und bedeckt das Stahlsubstrat in Form von Korrosionsprodukten, die eine eher schlechte Haftung zeigen. Da diese Korrosionsprodukte jedoch über eine lediglich geringe Schutzwirkung verfügen, kann man an vielen Stellen einen teilweise massiven Grundmaterialangriff feststellen.

Ab dieser Auslagerungsdauer kann bei allen ZnAl 0.2-Proben im Querschliff ein korrosiver Angriff des Stahlsubstrates festgestellt werden. In Abbildung 197 ist exemplarisch eine REM-Aufnahme einer 120 Zyklen im KFW-Test ausgelagerten ZnAl 0.2-Probe zu sehen. Man kann den Grundmaterialangriff darin deutlich erkennen.

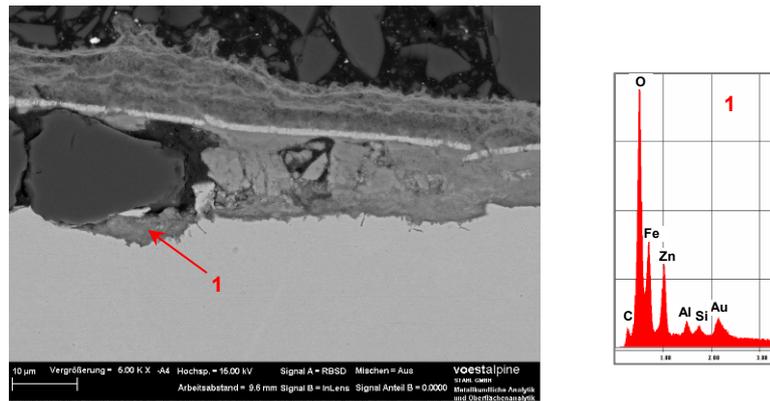


Abbildung 196: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 80 Zyklen im KFW-Test.

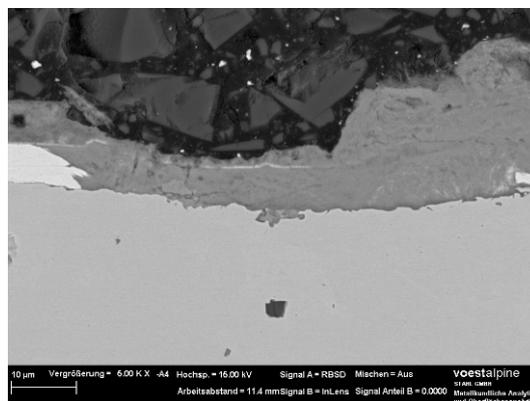


Abbildung 197: REM-Aufnahme von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband im Querschliff nach 120 Zyklen im KFW-Test.

3 Freibewitterung

ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht nur in beschleunigten Laborkorrosionsprüfungen getestet, sondern auch das Verhalten in der Freibewitterung untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine lackierte Probe ein Jahr in Rainbach/Mühlkreis in Oberösterreich (ländliche Umgebung) ausgelagert. Die Probe war dabei senkrecht an einer Kunststoffhalterung montiert, wobei die untersuchte Seite in Richtung Norden ausgerichtet war.

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung wurde speziell auf die Korrosion an der offenen Schnittkante eingegangen, weil diese durch das Fehlen einer schützenden Lackschicht einem verstärkten Korrosionsangriff ausgesetzt ist. In Abbildung 198 ist der Zuschnitt der Freibewitterungsprobe für die anschließende elektronenmikroskopische Untersuchung zu sehen. Bei der REM-Untersuchung wurde die Querschliffprobe von der Oberseite beginnend über die bewitterte Schnittkante bis zur Unterseite hin systematisch „abgefahren“.

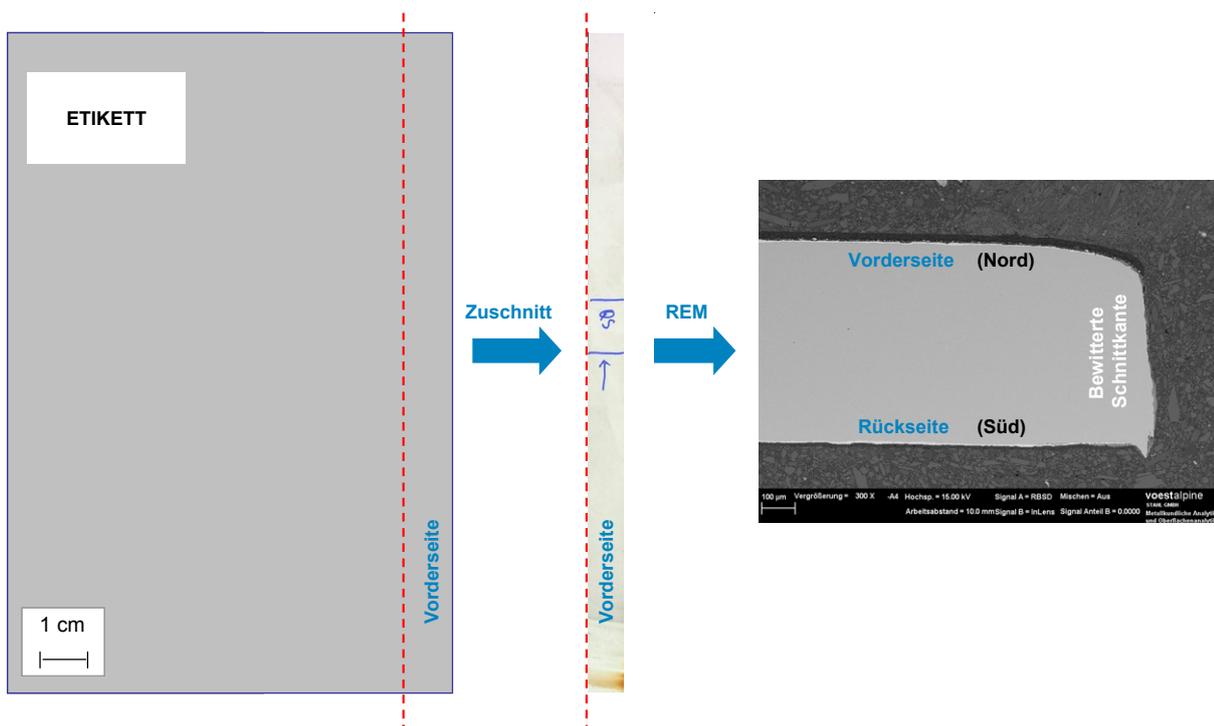


Abbildung 198: Zuschnitt der Freibewitterungsprobe für die Untersuchung.

Abbildung 199 zeigt zunächst einige REM-Aufnahmen der bewitterten Schnittkante im Querschliff. Diese Darstellung soll als Orientierungshilfe für die folgende detaillierte elektronenmikroskopische Betrachtung des Bereichs um die Schnittkante dienen.

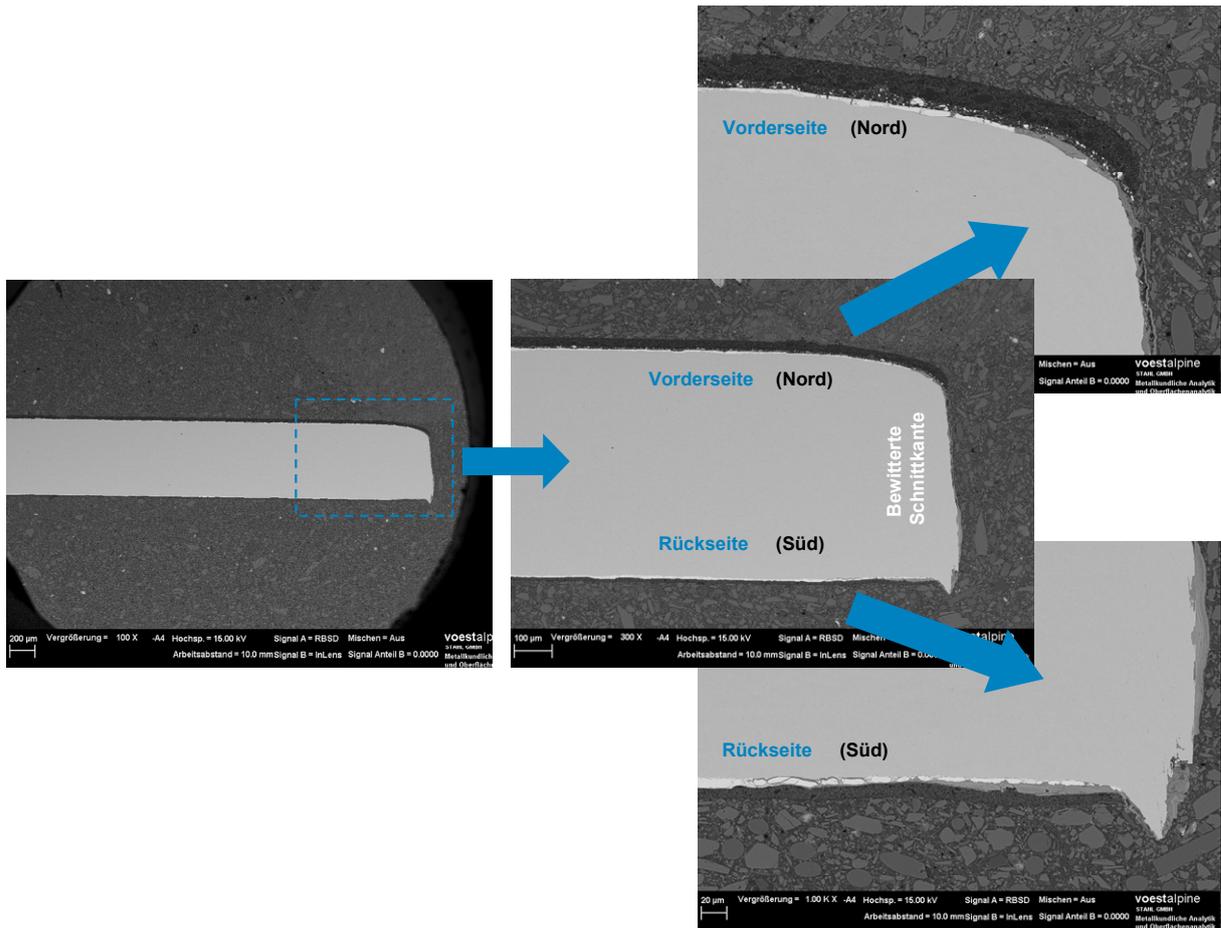


Abbildung 199: REM-Aufnahmen der ZnAlMg 2-2-beschichteten Freibewitterungsprobe.

Abbildung 200 zeigt die erste untersuchte Stelle, die auf der Vorderseite 1.1 mm von der Schnittkante entfernt liegt. Man findet hier eine intakte, nicht korrodierte ZnAlMg 2-2-Beschichtung, die von einer etwa 7 µm dicken Primer- und 20 µm dicken Decklackschicht bedeckt ist.

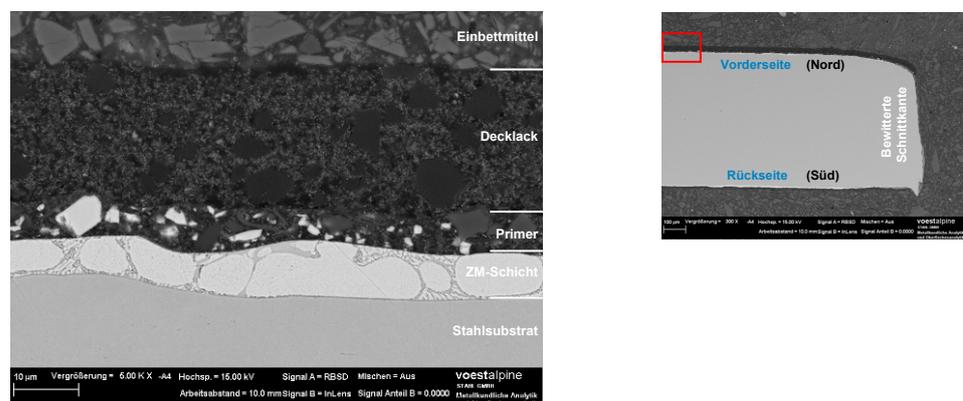


Abbildung 200: REM-Aufnahme der ZnAlMg 2-2-beschichteten Freibewitterungsprobe, Vorderseite, 1.1 mm von der Schnittkante entfernt.

Abbildung 201 zeigt eine REM-Aufnahme der zweiten, sich etwas näher bei der Schnittkante befindlichen Messstelle. Hier zeigt die metallische Beschichtung den ersten schwachen

korrosiven Angriff. Es kommt allerdings zu keinem Angriff des darunterliegenden Grundmaterials.

In Abbildung 202 ist eine REM-Aufnahme der 60 µm von der Schnittkante entfernten Messstelle. Hier ist der korrosive Angriff durch die Nähe zur nicht-lackierten Schnittkante schon deutlich stärker. Zum Teil ist die metallische Beschichtung schon vollständig bis zum Stahlsubstrat korrodiert. Laut EDX-Analyse enthält das gebildete Korrosionsprodukt neben Zink und Sauerstoff auch eine signifikante Menge Aluminium. Die Herkunft des ebenfalls nachgewiesenen Schwefels kann nicht eindeutig geklärt werden. Da es sich beim Auslagerungsort um ein ländliches Gebiet handelt, kann eine hohe SO₂-Belastung der Luft ausgeschlossen werden. Am wahrscheinlichsten erscheint, dass der Schwefel aus den im Lack enthaltenen Bariumsulfat-Pigmenten stammt.

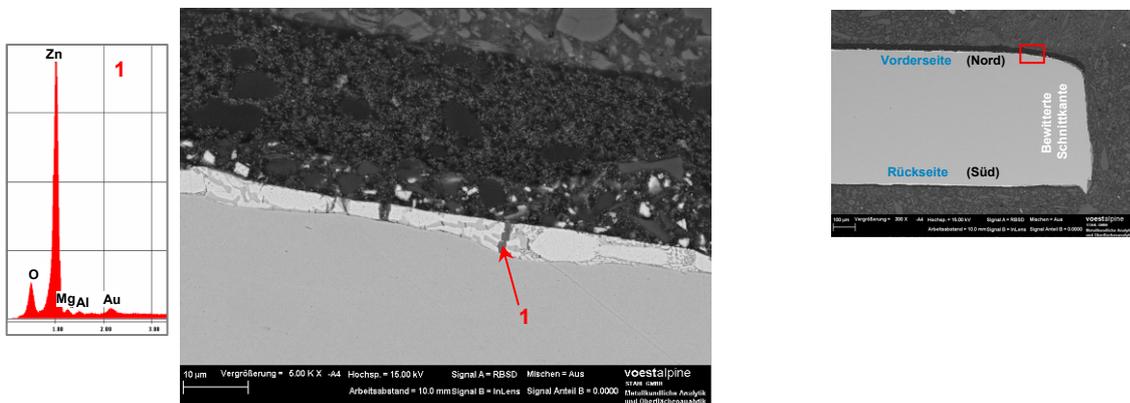


Abbildung 201: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der ZnAlMg 2-2-beschichteten Freibewitterungsprobe, Vorderseite, 200 µm von der Schnittkante entfernt.



Abbildung 202: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der ZnAlMg 2-2-beschichteten Freibewitterungsprobe, Vorderseite, 60 µm von der Schnittkante entfernt.

Abbildung 203 zeigt die REM-Aufnahme der Schnittkante in der Nähe der Vorderseite. Dort ist die ZnAlMg 2-2-Beschichtung vollständig umgesetzt, und es kommt zur Bildung einer Korrosionsproduktschicht, deren Zusammensetzung ähnlich jener an der vorangegangenen Messstelle gefundenen ist.

In Abbildung 204 ist eine zentrale Aufnahme der Schnittkante zu sehen. Man kann sehr deutlich den Angriff des freiliegenden Stahlsubstrates erkennen.

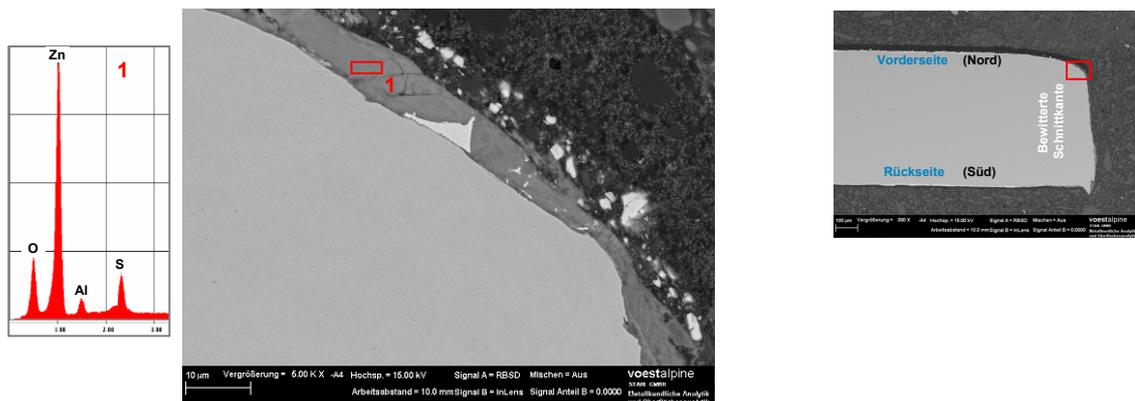


Abbildung 203: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der ZnAlMg 2-2-beschichteten Freibewitterungsprobe, Vorderseite, Schnittkante.

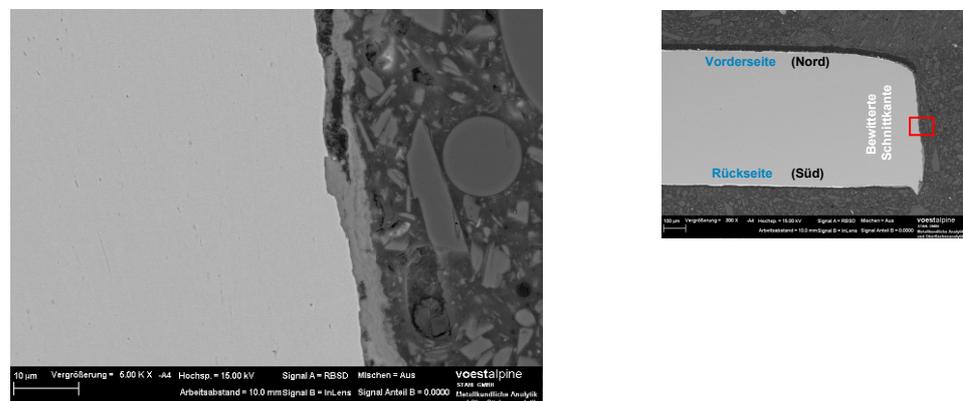


Abbildung 204: REM-Aufnahme der ZnAlMg 2-2-beschichteten Freibewitterungsprobe, Schnittkante.

Abbildung 205 zeigt eine REM-Aufnahme der Schnittkante in der Nähe der Rückseite. Man kann den Schnittgrat deutlich erkennen. Während es an der ungeschützten Schnittkante noch deutlich zum korrosiven Angriff des Stahles kommt, bildet sich links vom Schnittgrat bereits wieder eine schützende Korrosionsproduktschicht. Die Zusammensetzung dieser ähnelt erneut jener, die auch auf der Vorderseite gefunden wurde.

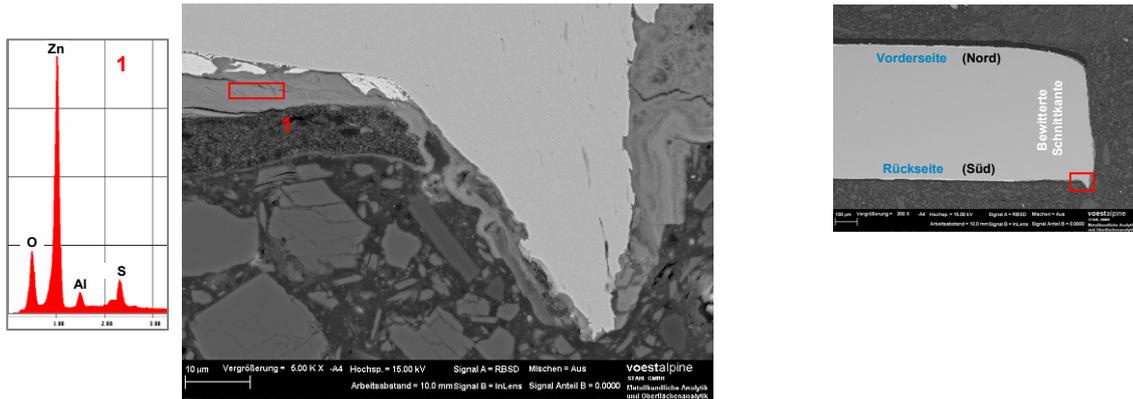


Abbildung 205: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum der ZnAlMg 2-2-beschichteten Freibewitterungsprobe, Rückseite, Schnittkante.

Abbildung 206 bis Abbildung 208 zeigen REM-Aufnahmen der untersuchten Messstellen an der Rückseite der ZnAlMg 2-2-beschichteten Freibewitterungsprobe. Die Stärke des korrosiven Angriffes der ZnAlMg 2-2-Beschichtung nimmt mit zunehmender Entfernung zur Schnittkante deutlich ab. Die REM-Aufnahme der letzten Messstelle, die 1.1 mm von der Schnittkante entfernt ist, zeigt eine intakte, unangegriffene metallische Beschichtung. Die Reichweite der Lackunterwanderung an der Schnittkante ist folglich nach einjähriger Freibewitterung geringer als 1.1 mm (sowohl auf Vorder- als auch auf Rückseite).

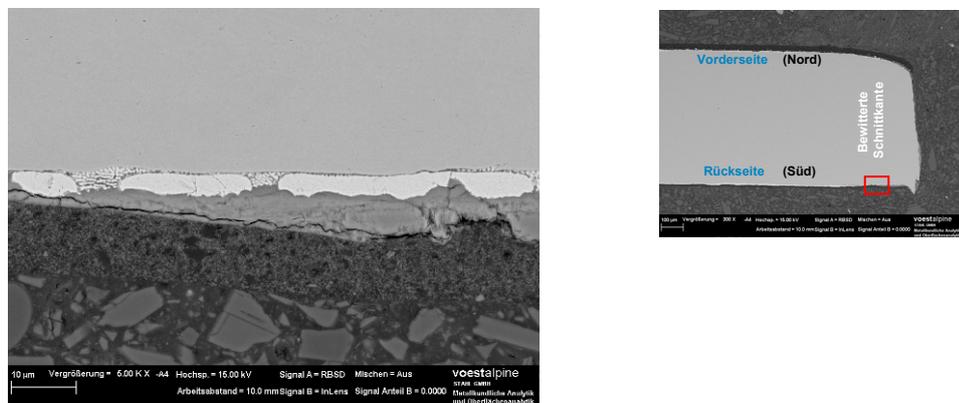


Abbildung 206: REM-Aufnahme der ZnAlMg 2-2-beschichteten Freibewitterungsprobe, Rückseite, 120 µm von der Schnittkante entfernt.

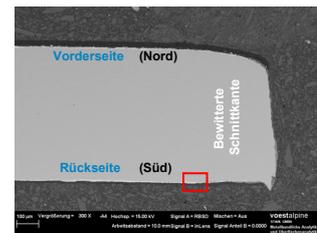
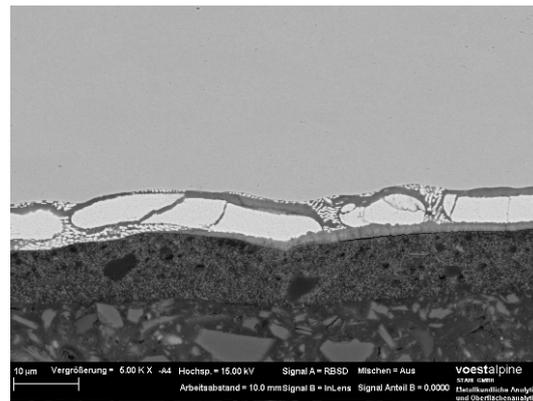


Abbildung 207: REM-Aufnahme der ZnAlMg 2-2-beschichteten Freibewitterungsprobe, Rückseite, 260 µm von der Schnittkante entfernt.

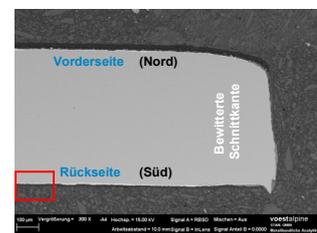
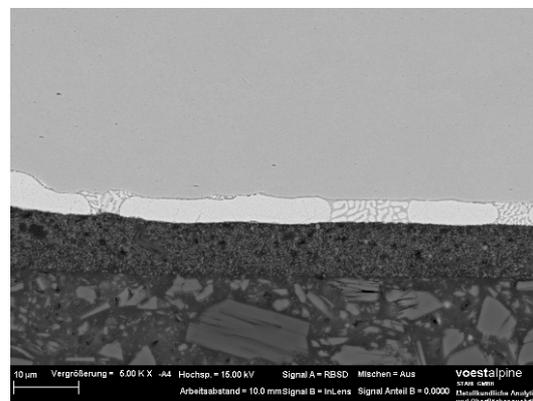


Abbildung 208: REM-Aufnahme der ZnAlMg 2-2-beschichteten Freibewitterungsprobe, Rückseite, 1.1 mm von der Schnittkante entfernt.

V DISKUSSION

1 Chloridhaltige Prüfmedien

1.1 Neutraler Salzsprühtest

1.1.1 Proben ohne mechanische Beanspruchung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Schmelztauchbeschichtungssysteme hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit im neutralen Salzsprühtest untersucht. Tabelle 9 zeigt die für die einzelnen Beschichtungssysteme erzielten Rotrostzeiten.

Tabelle 9: Rotrostbeständigkeit im neutralen Salzsprühtest

Bezeichnung	Schichtdicke (µm)	Erster Rotrost
ZnAlMg 2-2	7	1320 h
ZnAlMg 0.3-0.5	7	900 h (1. Grundmaterialangriff im Querschliff nach 500 h)
ZnAlMg 2-1	7	900 h (1. Grundmaterialangriff im Querschliff nach 700 h)
ZnAlMg 3-3	7	> 1000 h
ZnAlMg 4.5-3	7	> 1000 h
ZnAl 5	7	100 h
ZnAlSi 55-1.6*	18	> 900 h
ZnAl 0.2	7	100 h

* deutlich höhere Schichtdicke

ZnAl 0.2 und ZnAl 5 schnitten mit einer Rotrostbeständigkeit von 100 h mit Abstand am schlechtesten ab. Die von Pelerin et al. [9] gefundene Steigerung der Rotrostbeständigkeit von ZnAl 5 (Galfan) im Vergleich zu ZnAl 0.2 (klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband) um den Faktor 2 bei Auslagerung in der chloridhaltigen Atmosphäre des Salzsprühtests nach ASTM konnte durch diese Untersuchung nicht bestätigt werden.

Bei den Zn-Al-Mg-Beschichtungen ist die Korrosionsbeständigkeit vom Anteil der Legierungselemente abhängig. Sind die Systeme verhältnismäßig niedrig legiert (ZnAlMg

0.3-0.5 und ZnAlMg 2-1), setzt der Grundmaterialangriff früher ein. Enthält das System eine größere Menge an Legierungselementen, so kann die Korrosionsbeständigkeit deutlich erhöht werden. ZnAlMg 2-2 zeigt erst nach einer Auslagerungsdauer von 1320 h ersten Rotrost, die beiden anderen hoch legierten Systeme ZnAlMg 3-3 und ZnAlMg 4.5-3 erreichen ebenfalls Rotrostzeiten von über 1000 h. Die Menge des auf den Zn-Al-Mg-Systemen gebildeten Weißrostes nimmt mit steigendem Anteil an Legierungselementen signifikant ab. Vlot et al. [28] untersuchten ebenfalls die Korrosionsbeständigkeit von Zn-Al-Mg-Systemen mit einem Aluminium- und Magnesiumgehalt von je 1 bis 2 Gew.-%. Sie konnten zeigen, dass die Korrosionsbeständigkeit bei einer Zusammensetzung von 1.6 Gew.-% Al und 1.6 Gew.-% Mg ein Maximum annimmt und bei Steigerung des Anteils der Legierungselementen wieder abnimmt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung an verschiedenen Zn-Al-Mg-Systemen zeigte jedoch ein anderes Bild. Demzufolge nimmt die Korrosionsbeständigkeit bei einer Steigerung des Gehaltes an Legierungselementen weiter zu.

ZnAlSi 55-1.6 schützt über 900 h vor einem korrosiven Angriff des Stahlsubstrates. Man muss allerdings beachten, dass bei diesem System die Überzugsdicke deutlich höher war als bei den anderen untersuchten Beschichtungen. Außerdem war die gute Korrosionsbeständigkeit von ZnAlSi 55-1.6 aufgrund des mit 55 Gew.-% enorm hohen Aluminiumgehaltes zu erwarten. ZnAlSi 55-1.6 zeigte das aus der Literatur [61] bekannte Verhalten des bevorzugten korrosiven Angriffes der Zn-reichen interdendritischen Bereiche. Die Aluminiumdendriten werden erst bei deutlich längeren Auslagerungszeiten korrosiv angegriffen.

Die Steigerung der Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Zn-Al-Mg-Beschichtungssysteme geht mit einer Änderung der Mikrostruktur einher. Während bei den niedrig legierten Systemen Zinkdendriten vorherrschend sind, nimmt mit zunehmendem Anteil an Legierungselementen das Auftreten des binären und ternären Eutektikums aus Zink und $MgZn_2$ bzw. Zink, $MgZn_2$ und Aluminium zu. Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass $MgZn_2$ zu Beginn der korrosiven Belastung selektiv angegriffen wird. Da die hochlegierten Systeme deutlich mehr $MgZn_2$ enthalten und gleichzeitig eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit zeigen als Beschichtungen mit geringem Gehalt an Legierungselementen, liegt der Schluss nahe, dass die Korrosionsbeständigkeit mit zunehmendem Anteil an $MgZn_2$ in der Beschichtung steigt.

Während der Auslagerung im Salzsprühtest kommt es bei den Zn-Al-Mg-Systemen sehr rasch zur Bildung einer schützenden Korrosionsproduktschicht, die das Stahlsubstrat flächig bedeckt. Diese Korrosionsproduktschicht kann eine Dicke in der Größenordnung der

ursprünglichen metallischen Beschichtung erreichen. EDX-Untersuchungen zeigten, dass diese Schicht einen hohen Aluminiumanteil aufweist. Für die Charakterisierung dieser Schutzschicht wurde die ZnAlMg 2-2-Beschichtung näher untersucht. Mittels XRD und IR-Spektroskopie konnte die Schicht dabei eindeutig als Zink-Aluminiumhydroxycarbonat, $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, identifiziert werden, welches für den verbesserten Korrosionsschutz von Zn-Al-Mg-Systemen im Vergleich zu klassischen Schmelztauchüberzügen (ZnAl 0.2, ZnAl 5) verantwortlich ist. Bemerkenswert dabei ist, dass sich diese Schutzschicht, wie im Fall von ZnAlMg 2-2 näher untersucht, an manchen Stellen bereits nach 24 h gebildet hat. Trotz dieser hohen Korrosionsrate der Zn-Al-Mg-Beschichtungen, können Rotrostzeiten von jenseits der 1000 h erreicht werden. Ab einer Auslagerungsdauer von etwa 300 h (für manche Zn-Al-Mg-Systeme etwas später) können keine Bestandteile der metallischen Zn-Al-Mg-Beschichtung mehr nachgewiesen werden, und der Korrosionsschutz beruht einzig auf dem Vorhandensein der Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht. Diese bildet eine wirksame Barriere und schirmt so das Stahlsubstrat von der korrosiven Umgebung ab.

Tsujimura et al. [22] fanden bei ihren Untersuchungen an einem Beschichtungssystem, das aus Zink mit 6 Gew.-% Al und 3 Gew.-% Mg bestand, ebenfalls eine Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Verbindung. Ihrer Ansicht nach bildet sich diese Verbindung allerdings nicht direkt auf dem Stahlsubstrat, sondern als Korrosionsprodukt auf den noch vorhandenen Resten der metallischen Beschichtung. Weiters weisen sie bei der von ihnen gefundenen Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Spezies auf den Einbau von Magnesium hin.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Zn-Al-Mg-Beschichtungen zeigten zwar das Vorhandensein einer ähnlich wie von Tsujimura et al. [22] beschriebenen Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht, die Rolle von Magnesium stellte sich jedoch konträr dar. Magnesium liegt in den Zn-Al-Mg-Beschichtungen in Form von MgZn_2 , entweder primär ausgeschieden oder in Form eines binären (ternären) Eutektikums mit Zink (und Aluminium), vor. Die MgZn_2 -Phase wird zu Beginn der korrosiven Belastung selektiv angegriffen und Magnesium kann zunächst noch in den oberflächennahen Korrosionsprodukten nachgewiesen werden. Bei länger ausgelagerten Proben konnte mittels EDX jedoch kaum mehr Magnesium gefunden werden. Eine AAS-Untersuchung von unterschiedlich lange im Salzsprühtest ausgelagertem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband zeigte, dass der Aluminiumgehalt während der korrosiven Belastung nahezu konstant bleibt und die Zinkkonzentration leicht abnimmt. Nach 900 h Auslagerung im neutralen Salzsprühtest sind noch etwa 90 % des Zinks auf der Probe zu finden. Hingegen kann im Fall

von Magnesium eine starke Abreicherung von der Probe während der Auslagerung in chloridhaltigem Medium verzeichnet werden. Nach 900-stündiger Auslagerung können lediglich etwa 20 % der Ausgangsmenge auf der Probe nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis impliziert aber auch, dass die von Tsujimura et al. [22] aufgestellte These, Magnesium werde in die gebildete Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Spezies eingebaut, zwar auf das System Zn + 6 Gew.-% Al + 3 Gew.-% Mg zutreffen mag, nicht jedoch auf das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte ZnAlMg 2-2-Beschichtungssystem. Die starke Abreicherung an Magnesium spricht eindeutig gegen diesen Einbau von Magnesium in Zink-Aluminiumhydroxycarbonat auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband.

In Tabelle 10 sind die Löslichkeiten ausgewählter Magnesiumverbindungen in Wasser angeführt. Magnesiumoxid, MgO, ist in Wasser praktisch unlöslich und kann so nicht für die Abreicherung von Magnesium von der ZnAlMg 2-2-Oberfläche verantwortlich sein. Magnesiumhydroxid, Mg(OH)₂, und Magnesiumcarbonat, MgCO₃, weisen mit 0.009 g/l bzw. 0.106 g/l sehr geringe Löslichkeiten in Wasser auf und können deshalb ebenso wenig die Abreicherung von Magnesium verursachen. Magnesiumchlorid, MgCl₂, hingegen ist mit einer Löslichkeit in Wasser von 542 g/l sogar deutlich besser löslich als etwa NaCl mit einer Löslichkeit von 359 g/l. Dieses Verhalten kann mit der höheren Hydratationsenergie von Mg²⁺ im Vergleich zu Na⁺ erklärt werden. Es kann also nur durch die Bildung von leichtlöslichem Magnesiumchlorid zu der enormen Abreicherung an Magnesium aus der Zn-Al-Mg-Beschichtung kommen.

Tabelle 10: Löslichkeiten ausgewählter Magnesiumverbindungen [114].

Verbindung	Löslichkeit in Wasser (g/l)
MgO	praktisch unlöslich
Mg(OH) ₂	0.009 (18 °C)
MgCO ₃	0.106 (20 °C)
MgCl ₂	542 (20 °C)
NaCl (als Referenz)	358 (20 °C)

Dass Magnesium jedoch eine gewisse Rolle bei der Verbesserung des Korrosionsschutzes spielt, steht außer Frage. Die magnesiumfreie ZnAl 5-Variante mit gleicher Überzugsdicke zeigt bereits nach 100 h Auslagerung Rotrost.

Magnesium liegt in Form von MgZn₂ vor. Diese Phase wird im Salzsprühtest zunächst selektiv angegriffen. Die Untersuchung der unterschiedlichen Zn-Al-Mg-Beschichtungen

zeigte, dass der Gehalt an Legierungselementen einen entscheidenden Einfluss auf die Mikrostruktur und in weiterer Folge auch auf die Korrosionseigenschaften hat. Enthält das System lediglich geringe Mengen an Legierungselementen, so bilden sich hauptsächlich Zinkdendriten, und die Korrosionsbeständigkeit weist lediglich eine geringe Verbesserung im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem Stahlband auf. Erhöht man den Anteil an Legierungselementen, so kommt es zum vermehrten Auftreten des binären und ternären Eutektikums, was mit einer deutlich verbesserten Korrosionsbeständigkeit einher geht. Durch die Zugabe von Magnesium und Aluminium kommt es also zu einer Verfeinerung der Mikrostruktur. Die $MgZn_2$ -Phase, die zunächst selektiv angegriffen wird, ermöglicht durch ihre feine Verteilung über die gesamte Schicht die Bildung von vielen, lediglich kleinen Anoden, die wiederum von vielen kleinen Kathoden umgeben sind. Anoden und Kathoden liegen demzufolge homogen und fein verteilt auf der Beschichtungsoberfläche vor und es kommt zu keiner Lokalisierung. Eine derartige Anordnung der galvanischen Elemente auf der Beschichtungsoberfläche wirkt sich positiv auf den Korrosionsvorgang aus. Es wird daher vermutet, dass Magnesium die Korrosionseigenschaften der Beschichtung durch die Ausbildung einer feineren Mikrostruktur verbessert.

Bei genauerer Betrachtung der korrodierten ZnAlMg 2-2-Beschichtung fällt auf, dass sich zwei farblich unterschiedliche Bereiche entlang vertikaler Bahnen auf der Probenoberfläche bilden. Dabei handelt es sich um weiße Regionen mit porösen, voluminösen Korrosionsprodukten, die aus Zinkhydroxycarbonat, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot H_2O$, Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, Zinkhydroxid, $Zn(OH)_2$, und einer carbonatischen Magnesium-Spezies gebildet werden. Daneben existieren graue Bereiche, die mit Kristallen aus Zinkhydroxychlorid, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, bedeckt sind und zusätzlich noch Zinkhydroxycarbonat, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot H_2O$, Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, und Zinkhydroxid, $Zn(OH)_2$, beinhalten. Chloridische Spezies können demzufolge nur in den grauen Bereichen nachgewiesen werden, während das auf der Probe verbliebene Magnesium in den weiß erscheinenden Regionen auf der ZnAlMg 2-2-Beschichtung gebunden ist. In der Literatur [18,19,20,22,25] wird häufig die Bildung einer schützenden, flächendeckenden Zinkhydroxychlorid-Schicht für die verbesserte Korrosionsbeständigkeit von Zn-Al-Mg-Beschichtungen verantwortlich gemacht. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten XPS- und EDX-Untersuchungen zeigten allerdings, dass Chlor nur in den optisch grau erscheinenden Bereichen vorherrscht. Zinkhydroxychlorid kann sich demzufolge bei den untersuchten Zn-Al-Mg-Legierungssystemen keinesfalls als flächendeckende, schützende Schicht ausbilden. Die Literaturergebnisse zu diesem Thema

müssen aufgrund dessen hinterfragt werden und können nicht direkt auf das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte ZnAlMg 2-2-System umgelegt werden.

Die Bildung der farblich unterschiedlichen Bereiche ist auf das Ablauen von kondensierter Salzlösung von der Probe zurückzuführen. Generell stellt bei der Korrosion die aktive Metallauflösung nach



die anodische Teilreaktion dar, während als kathodische Teilreaktion die Reduktion von gelöstem Sauerstoff nach



an der Probenoberfläche abläuft (der auch in Frage kommende zweistufige Zwei-Elektrodenschritt wird in diesem Fall vernachlässigt, vgl. dazu Kapitel 2, Abschnitt 3.1.1).

Die durch diese Reaktion gebildeten Hydroxid-Ionen führen in weiterer Folge zu einer starken Alkalisierung der kathodischen Bereiche auf der Probe. Diese alkalischen Bereiche sind über die gesamte Probenoberfläche fein verteilt. Bilden sich nun ausreichend große Flüssigkeitstropfen auf der Probe und rinnen diese ab, kann sich dort frische, neutrale Salzlösung niederschlagen. Entlang der Ablaufspuren wird der fortschreitenden Alkalisierung durch die kathodische Teilreaktion entgegengewirkt. Auf der Probe bilden sich dadurch unterschiedliche pH-Bereiche aus: Entlang der Ablaufspuren bleibt der pH-Wert im Neutralbereich, in den angrenzenden Regionen kommt es zu einer starken Alkalisierung. Diese Unterschiede im pH-Wert haben in weiterer Folge natürlich auch einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Korrosionsprodukte. Bei der visuellen Beurteilung der Proben entsteht der Eindruck, dass sich die Ablaufspuren entlang der grauen Bereiche befinden, die von mit voluminösen Korrosionsprodukten bedeckten, weißen Regionen begrenzt werden. Zieht man die Zusammensetzung der an den jeweiligen Stellen gebildeten Korrosionsprodukte in die Überlegungen mit ein, so bestätigt sich diese Vermutung vehement. In den weißen Regionen kommt es vorwiegend zur Bildung basischer Korrosionsprodukte, der eine starke Alkalisierung in diesem Bereich vorangegangen ist. In den grauen Regionen bilden sich zwar in tieferen Lagen auch basische Korrosionsprodukte, an der Oberfläche kommt es aber zur Bildung von Zinkhydroxychlorid, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in Form von Kristallen. Zinkhydroxychlorid ist unter basischen Bedingungen nicht stabil und benötigt einen pH-Wert von 6 bis 8 [115,116]. Eine Bildung dieser Verbindung ist in den stark alkalischen, kathodischen Bereichen nicht möglich, sondern kann nur in den neutralen Bereichen entlang der Ablaufspuren stattfinden.

Die Entstehung von weißen und grauen Bereichen auf der ZnAlMg 2-2-Beschichtung kann demzufolge auf das Auftreten von Ablaufspuren zurückgeführt werden, entlang derer Salzlösung kondensiert und abrinnt. Im Bereich der Ablaufspuren, in denen der pH-Wert im Neutralbereich liegt, bilden sich die grauen Bereiche mit den Zinkhydroxychlorid-Kristallen aus. Die Ablaufspuren werden von weißen Bereichen umgeben, die aus basischen Korrosionsprodukten bestehen. Das erste Auftreten von Rotrost geht allerdings definitiv nicht von einem bestimmten Bereich auf der ZnAlMg 2-2-Beschichtung aus, sondern beginnt an den weißen und grauen Stellen gleichzeitig. Auch diese Beobachtung steht im Widerspruch zu Literaturergebnissen [18,19,20,22,25], die die übermäßig guten Korrosionsschutzeigenschaften von Zinkhydroxychlorid betonen. Obwohl die grauen Bereiche auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband dicht von Zinkhydroxychlorid-Kristallen bedeckt sind, kommt es dort ebenso schnell zum ersten Grundmaterialangriff wie in den benachbarten weißen Bereichen, die über keine Zinkhydroxychlorid-Kristalle verfügen. Diese Tatsache weist in weiterer Folge auch darauf hin, dass der Korrosionsschutz nicht durch die oberflächennah gebildeten Korrosionsprodukte bestimmt wird, sondern durch die schützende Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht am Substrat.

1.1.2 Proben mit mechanischer Beanspruchung

Das Korrosionsverhalten von ZnAlMg 2-2 wurde zusätzlich in mechanisch beanspruchtem Zustand untersucht. Dazu wurden die Proben um 5 %, 10 % bzw. 15 % gestreckt und anschließend im Salzsprühtest ausgelagert. Schon bei einem Streckgrad von 5 % entstehen Risse, die beinahe bis zum Stahlsubstrat reichen. Mit zunehmendem Streckgrad nehmen Anzahl und Breite der induzierten Risse deutlich zu. Ab einem Streckgrad von 10 % erreichen die Risse das Grundmaterial. Die MgZn₂-Phase ist aufgrund ihrer Sprödigkeit sehr anfällig für die Bildung von Rissen.

Bei korrosiver Belastung im Salzsprühtest kommt es auch bei umgeformten Proben zunächst zum selektiven Angriff von MgZn₂, also jener Phase, in der sich auch die meisten Risse befinden. Aus der ZnAlMg 2-2-Beschichtung entsteht flächendeckend eine dichte, kompakte Al-angereicherte Schutzschicht am Substrat. Diese ist nach 500 h Auslagerung im Salzsprühtest vollständig ausgebildet. Am Querschliff einer 600 h im Salzsprühtest ausgelagerten, um 10 % gestreckten ZnAlMg 2-2-Probe (s. Abbildung 142, S. 139) konnte erkannt werden, dass diese Al-angereicherte Schutzschicht auch in der Lage ist, Risse in der noch vorhandenen ZnAlMg 2-2-Beschichtung aufzufüllen und sogar zu schließen.

Hinsichtlich der Rotrostzeiten können die gestreckten ZnAlMg 2-2-Proben aber nicht ganz das Ergebnis der nicht umgeformten ZnAlMg 2-2-Beschichtung erreichen. Bei einem

Streckgrad von 15 % kann erster Rotrost an der Oberfläche nach 700 h festgestellt werden; bei einem Streckgrad von 5 % und 10 % ist dies nach 800 h der Fall. Ein Grund für die leichte Verschlechterung der Rotrostzeiten könnte auch die abnehmende Dicke der ZnAlMg 2-2-Beschichtung durch die Längsdehnung der Stahlprobe sein. Dadurch kommt es zur Abnahme der mittleren Schichtdicke, was eine leichte Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit impliziert, da die Korrosionsstabilität eines metallischen Überzug eine Funktion der Schichtdicke darstellt. Es muss an dieser Stelle aber betont werden, dass die zugumgeformten ZnAlMg 2-2-Proben bei Auslagerung im Salzsprühtest noch immer eine deutliche bessere Korrosionsbeständigkeit aufweisen als nicht umgeformtes klassisch schmelztauchverzinktes Stahlband (ZnAl 0.2) mit vergleichbarer Schichtdicke. Eine Verbesserung hinsichtlich der Rotrostzeiten um den Faktor 8 (im Fall der um 5 und 10 % gestreckten ZnAlMg 2-2-beschichteten Probe) bzw. 7 (für um 15 % gestreckte ZnAlMg 2-2-beschichteten Proben) gegenüber ZnAl 0.2 ohne mechanische Beanspruchung kann erzielt werden.

Unterzieht man eine leicht korrodierte ZnAlMg 2-2-Probe einer Zugumformung, so lassen sich deutliche Risse in der fast vollständig ausgebildeten Al-angereicherten Schutzschicht feststellen. Die Schicht verfügt dabei allerdings über bemerkenswert gute Haftungseigenschaften. Lagert man derartig präparierte Proben in weiterer Folge erneut im Salzsprühtest aus, so können sich diese Risse wieder schließen. Ein Angriff des Stahlsubstrates kann verzögert werden. Bei Streckgraden von 10 % und 15 % kommt es nach 200 h erneuter Auslagerung (und 500 h korrosiver Belastung vor der Zugumformung) zu erstem Grundmaterialangriff. Bei einem Streckgrad von 5 % ist dies nach 300 h erneuter Auslagerung und gleicher korrosiver Belastung vor der Zugumformung der Fall. Die Gesamtzeiten bis zum ersten Auftreten von Rotrost auf der Oberfläche entsprechen in etwa jenen vor der Auslagerung im Salzsprühtest umgeformten Proben. Auch hier kann als möglicher Grund der leichten Verschlechterung der Rotrostzeiten im Vergleich zu nicht-umgeformtem ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband die Ausdünnung der Al-angereicherten Schutzschicht durch die Zugumformung genannt werden.

Es zeigte sich, dass ZnAlMg 2-2 sowohl bei Rissen in der metallischen Beschichtung als auch bei Rissen in der Al-angereicherten Schicht noch eine ausreichende Schutzwirkung vor einem Grundmaterialangriff bietet und diesen deutlich zu verzögern vermag.

1.2 Einfluss des pH-Wertes

Bei Auslagerung in einem Salzsprühtest unter sauren Bedingungen bei einem pH-Wert von 3 zeigte ZnAl 0.2- und ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband ein ähnliches Verhalten wie unter neutralen Bedingungen. Auf ZnAl 0.2-beschichteten Proben konnte nach 66 h Stunden erster

Rotrost festgestellt werden. Bei ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband konnte auch bei der letzten untersuchten Probe, die 800 h im Salzsprühtest bei pH 3 ausgelagert war, kein Grundmaterialangriff festgestellt werden. Der erste korrosive Angriff auf ZnAlMg 2-2 unter sauren Bedingungen findet in der MgZn₂-Phase statt. Am Stahlsubstrat kommt es, wie auch schon unter neutralen Bedingungen beobachtet, zur Bildung einer schützenden Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht. Die Zinkkonzentration auf ZnAlMg 2-2 nimmt während der korrosiven Belastung nur leicht ab, der Aluminiumgehalt bleibt nahezu konstant. Die Magnesiumkonzentration nimmt dagegen stark ab und beträgt nach 700 h Auslagerung nur mehr ein Viertel der Ausgangsmenge. Dieses Verhalten entspricht jenem, das auch bei neutralen Bedingungen gefunden wurde.

Unter basischen Bedingungen bei einem pH-Wert von 12 kommt es sowohl auf ZnAl 0.2- als auch auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband zu einem raschen Angriff des Stahlsubstrates. Bei ersterem ist dies bereits nach 24 h Auslagerung der Fall, bei zweiterem nach 100 h Auslagerung. Der auf ZnAlMg 2-2 gebildete Weißrost verläuft auf vertikalen Bahnen. Zwischen diesen Bahnen kann man die beinahe unkorrodierte, metallisch glänzende Beschichtung erkennen. Generell ist die Mächtigkeit des auf ZnAlMg 2-2 bei Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 12 gebildeten Weißrostes deutlich höher als unter neutralen bzw. sauren Bedingungen. Der selektive Angriff der MgZn₂-Phase bei Beginn der korrosiven Belastung kann auch bei dieser Untersuchung festgestellt werden. Der zeitliche Verlauf der Zink-, Aluminium- und Magnesiumkonzentration während der Auslagerung im Salzsprühtest bei pH 12 ist ähnlich jenem bei neutralen und sauren Bedingungen. Es fällt allerdings auf, dass die Abnahme an Zink und Magnesium etwas schneller verläuft als in den anderen Untersuchungen. Auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband bildet sich zwar eine Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht, eine Erklärung für das Fehlen der Schutzwirkung dieser Schicht unter basischen Bedingungen konnte allerdings nicht gefunden werden. Es entsteht allerdings der Eindruck, als müsse die Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht zur Entfaltung der Schutzwirkung auch gewisse andere Kriterien wie eine ausreichende Homogenität und Kompaktheit des Schichtaufbaus erfüllen.

1.3 Einfluss des Kations

Die Durchführung eines Salzsprühtests mit einem Gemisch aus Natriumchlorid und Ammoniumchlorid brachte ein unerwartetes Ergebnis. Zum einen verbesserte sich die Korrosionsbeständigkeit von ZnAl 0.2 bei Verwendung dieses Salzgemisches um den Faktor 3 verglichen mit jener im neutralen Salzsprühtest erzielten. Hingegen führte der Einsatz des Gemisches im Fall von ZnAlMg 2-2 zu einer deutlichen Verschlechterung der

Rotrostbeständigkeit. So kam es bei beiden Beschichtungssystemen gleichzeitig nach 300 h Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl zum ersten Grundmaterialangriff.

MgZn₂ wird auch in dieser Korrosionsprüfung zunächst selektiv angegriffen. Die ZnAlMg 2-2-Probe zeigt während der korrosiven Belastung lediglich eine dünne Weißrostbelegung. Im nassen Zustand vermittelt die Probe ein matt-dunkles Erscheinungsbild. Während der Auslagerung bildet sich am Substrat eine äußerst inhomogene Korrosionsproduktschicht, die neben Zink auch geringe Mengen an Aluminium enthält. Mittels XRD konnte Zinkhydroxychlorid als einziges Korrosionsprodukt nachgewiesen werden. Zink-Aluminiumhydroxycarbonat wird definitiv bei Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl nicht gebildet, ebenso wenig wie Zinkhydroxycarbonat. In welcher Form das mittels EDX nachgewiesene Aluminium auf der Probe vorliegt, konnte soweit nicht geklärt werden, da alle Reflexe im Röntgendiffraktogramm eindeutig Zinkhydroxychlorid bzw. metallischem Zink und Eisen zugeordnet werden konnten.

In der Literatur [18,19,20,22,25] wird häufig von den ausgezeichneten Korrosionsschutzeigenschaften von Zinkhydroxychlorid berichtet. Bei Verwendung eines NaCl/NH₄Cl-Gemisches für den Salzsprühtest bildet sich auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband ausschließlich Zinkhydroxychlorid als Korrosionsprodukt. Trotzdem ist die Korrosionsbeständigkeit in diesem Medium deutlich schlechter beim Salzsprühtest unter neutralen bzw. sauren Bedingungen, bei denen sich eine schützende Zink-Aluminiumhydroxychlorid-Schicht bildet. Nicht zuletzt deshalb muss die Schutzwirkung von Zinkhydroxychlorid einmal mehr in Frage gestellt werden.

Die Aluminiumkonzentration auf der Beschichtungsoberfläche bleibt auch bei dieser Korrosionsprüfung nahezu konstant. Der Magnesiumgehalt nimmt noch stärker ab und ist bereits nach 200 h auf 6 % der Ausgangsmenge gesunken. Ein von den bisherigen Ergebnissen abweichendes Verhalten zeigt die Konzentration von Zink auf der Oberfläche. Während es bei den zuvor durchgeführten Salzsprühtest-Varianten lediglich zu einer geringen Abreicherung kam (der Zinkgehalt betrug etwa beim neutralen Salzsprühtest nach 900 h noch 91 %), so ist der Wert nach 200 h im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl auf etwa die Hälfte gesunken. Es geht überdurchschnittlich viel Zink aus der Beschichtung verloren. Diese Zinkabreicherung erklärt auch die zuvor erwähnte geringe Mächtigkeit des Weißrostes auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband bei Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl.

Während für die Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit von ZnAlMg 2-2-Beschichtung bei Auslagerung im Salzsprühtest mit NaCl/NH₄Cl die Verhinderung der Bildung von Zink-Aluminiumhydroxycarbonat verantwortlich gemacht werden kann, konnte

für die Verbesserung der Korrosionseigenschaften von ZnAl 0.2-beschichtetem Stahlband in Gegenwart von Ammoniumchlorid bisher keine Erklärung gefunden werden.

2 Chloridfreie Prüfmedien

2.1 Kondenswasser-Konstantklima-Test

ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband zeigt im KK-Test eine deutlich verbesserte Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu klassisch schmelztauchverzinktem Stahl (ZnAl 0.2). Im KK-Test zeigt ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband nach 400 Tagen Auslagerung weder oberflächlichen Rotrost noch kann ein beginnender Grundmaterialangriff im Querschliff erkannt werden. ZnAl 0.2 zeigt nach 400 Tagen im KK-Test den ersten feinen Rotrost an der Oberfläche. Im Querschliff kann der Grundmaterialangriff bereits nach 100 Tagen Auslagerung nachgewiesen werden. Im KK-Test erfolgt der korrosive Angriff unselektiv. $MgZn_2$ und Zinkdendriten werden gleichzeitig angegriffen. Dies kann auf die geringe Leitfähigkeit des Prüfmediums zurückgeführt werden. Auch nach 400-tägiger Auslagerung im KK-Test können noch metallische Bestandteile der ZnAlMg 2-2-Beschichtung nachgewiesen werden.

Auch in der chloridfreien Atmosphäre des KK-Tests kommt es zur Ausbildung der schützenden Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht am Stahlsubstrat, worin die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von ZnAlMg 2-2 gegenüber ZnAl 0.2 begründet liegt.

2.2 Kondenswasser-Wechselklima-Test

Im KFW-Test zeigte die ZnAlMg 2-2-Beschichtung ebenfalls eine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu ZnAl 0.2. Die Prüfbedingungen im KFW-Test sind jedoch aufgrund der beinhalteten Trockenphasen deutlich aggressiver im Vergleich zu den dauerfeuchten Bedingungen des KK-Tests. Nach 200 Zyklen im KFW-Test kann kein Rotrost an der Oberfläche bzw. Grundmaterialangriff im Querschliff nachgewiesen werden. ZnAl 0.2-beschichtetes Stahlband zeigt bereits nach 80 Zyklen feine Rotrostspuren an der Oberfläche.

ZnAl 0.2 und ZnAlMg 2-2 zeigen im KFW-Test auch Unterschiede bezüglich der Weißrostausrprägung. Während der auf ZnAl 0.2 gebildete Weißrost in Form einer flächendeckenden Schicht vorliegt, bilden sich auf der ZnAlMg 2-2-Oberfläche nur lokal Weißrostinseln. Dazwischen kann man die metallisch glänzende Beschichtung erkennen.

Der Angriff der ZnAlMg 2-2-Beschichtung erfolgt im KFW-Test ähnlich unselektiv wie im KK-Test. $MgZn_2$ und Zink werden gleichzeitig angegriffen, was, wie beim KK-Test, auf die geringe Leitfähigkeit des Prüfmediums zurückzuführen ist.

Ähnlich wie im KK-Test bildet sich bei Auslagerung im KFW-Test eine Korrosionsproduktschicht aus Zink-Aluminiumhydroxycarbonat, die vor einem verfrühten Grundmaterialangriff schützt. Man findet zusätzlich aber auch eine signifikante Menge an Magnesium, das jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit von der intermetallischen $MgZn_2$ -Phase stammt, da keines der Referenzspektren relevanter Magnesiumkorrosionsprodukte eine genügende Übereinstimmung mit dem gemessenen Diffraktogramm zeigte.

3 Freibewitterung

Lackiertes ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband wurde hinsichtlich der Schnittkantenkorrosion bei atmosphärischer Korrosion in ländlicher Umgebung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Unterwanderung nach einjähriger Bewitterung weniger als 1.1 mm beträgt.

In unmittelbarer Nähe zur Schnittkante schützt die ZnAlMg 2-2-Beschichtung das darunterliegende Stahlsubstrat durch Bildung einer Al-hältigen Schicht vor einem korrosiven Angriff. Man findet in dieser Korrosionsproduktschicht auch eine verhältnismäßig große Menge an Schwefel, was weniger auf das in der Luft vorhandene Schwefeldioxid zurückzuführen sein dürfte, da die Probe in einer ländlichen Umgebung ausgelagert war. Stattdessen wird vermutet, dass das im Lack als Pigment verwendete Bariumsulfat für den Einbau von Schwefel in die Korrosionsproduktschicht verantwortlich ist.

Tabelle 11 zeigt eine Übersicht über die Rotrostbeständigkeit der einzelnen Beschichtungssysteme in den durchgeführten Korrosionstests.

Tabelle 11: Rotrostbeständigkeit

Probe	Chloridhaltige Prüfmedien							Chloridfreie Prüfmedien	
	Neutraler SST				SST pH 3	SST pH 12	SST NH ₄ Cl (pH 7)	KK	KFW
	mit mechan. Beanspr.			ohne mechan. Beanspr.					
	5 %	10 %	15 %						
ZnAlMg 2-2	800 h	800 h	700 h	1320 h	>800 h	100 h	300 h	>400 d	>200 Zy
ZnAlMg 0.3-0.5	-	-	-	900 h (nach 500 h im QS)	-	-	-	-	-
ZnAlMg 2-1	-	-	-	900 h (nach 500 h im QS)	-	-	-	-	-
ZnAlMg 3-3				>1000 h	-	-	-	-	-
ZnAlMg 4.5-3	-	-	-	>1000 h	-	-	-	-	-
ZnAl 5	-	-	-	100 h	-	-	-	-	-
ZnAlSi 55- 1.6	-	-	-	>900 h	-	-	-	-	-
ZnAl 0.2	-	-	-	100 h	66 h	24 h	300 h	400 d (nach 100 d im QS)	80 Zy

SST:..... Salzsprühtest

KK:..... Kondenswasser-Konstantklima-Test

KFW:..... Kondenswasser-Wechselklima-Test

VI ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse Schmelztauchüberzüge auf Stahlband hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit in chloridhaltiger und chloridfreier Atmosphäre bzw. in der Freibewitterung untersucht. Dabei handelte es sich um den klassischen Schmelztauchüberzug (ZnAl 0.2), die unter den Markennamen Galvalume (ZnAlSi 55-1.6) und Galfan (ZnAl 5) kommerziell erhältlichen Zn-Al-Legierungen, und fünf Zn-Al-Mg-Varianten (ZnAlMg 0.3-0.5, ZnAlMg 2-1, ZnAlMg 2-2, ZnAlMg 3-3, ZnAlMg 4.5-3), wobei die Variante ZnAlMg 2-2 bereits großtechnisch von der voestalpine Stahl GmbH in Linz produziert wird. Daher wurde der Fokus der Untersuchungen auch auf dieses Beschichtungssystem gelegt.

1 Chloridhaltige Prüfmedien

1.1 Neutraler Salzsprühtest

Alle Zn-Al-Mg-Varianten zeigen ein deutlich verbessertes Korrosionsverhalten im neutralen Salzsprühtest als schmelztauchverzinktes Stahlband und ZnAl 5. Die Korrosionsbeständigkeit von ZnAlSi 55-1.6 ist vergleichbar mit jener der Zn-Al-Mg-Varianten. Die genaue Charakterisierung des ZnAlMg 2-2-beschichteten Stahlbandes zeigte, dass sich aus dem metallischen Überzug innerhalb kurzer Auslagerungszeiten eine dichte, kompakte Schutzschicht aus Zink-Aluminiumhydroxycarbonat, $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, bildet, die das Stahlsubstrat bedeckt und es so vor einem korrosiven Angriff schützt. Der größte Teil des in der metallischen ZnAlMg 2-2-Schicht enthaltenen Magnesiums geht während der korrosiven Belastung im neutralen Salzsprühtest in Form von löslichem Magnesiumchlorid, MgCl_2 , von der Probenoberfläche verloren.

Wird die ZnAlMg 2-2-Beschichtung einer mechanischen Verformung unterzogen, zeigt die Schicht zwar deutliche Risse, die zum Teil sogar bis zum Stahlsubstrat reichen. Während der Auslagerung im Salzsprühtest bildet sich aber eine deckende Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht und ein ausreichender Korrosionsschutz ist weiterhin gegeben. Wird die mechanische Beanspruchung an korrodierten ZnAlMg 2-2-Proben durchgeführt und werden diese anschließend erneut im Salzsprühtest ausgelagert, können

auch die Risse in der Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht wieder geschlossen und so ein verfrühter korrosiver Angriff des Stahlsubstrats verhindert werden.

1.2 Einfluss des pH-Wertes

Im Salzsprühtest bei pH 3 zeigen ZnAl 0.2 und ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband ein ähnliches Korrosionsverhalten wie im neutralen Salzsprühtest. Auch in dieser korrosiven Atmosphäre kann die Bildung einer schützenden Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband beobachtet werden. Magnesium reichert sich während der korrosiven Belastung von der Probe ab.

Im Salzsprühtest bei pH 12 zeigen sowohl ZnAl 0.2 als auch ZnAlMg 2-2 ein deutlich schlechteres Korrosionsverhalten als unter neutralen oder sauren Bedingungen. Man kann zwar die Bildung von Zink-Aluminiumhydroxycarbonat auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband nachweisen, diese verfügt aber unter diesen Bedingungen nicht über die gewohnte Schutzwirkung. Weiters kann eine Abreicherung von Magnesium während der Auslagerung beobachtet werden.

1.3 Einfluss des Kations

Die Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit in einem Salzsprühtest mit einem Gemisch aus Natriumchlorid und Ammoniumchlorid brachte für ZnAl 0.2-beschichtetes Stahlband eine Verbesserung, für ZnAlMg 2-2 jedoch eine Verschlechterung im Vergleich zum neutralen Salzsprühtest. Beide Beschichtungen zeigen nach 300 h Rotrost. Auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband kommt es neben einer Abreicherung von Magnesium auch zu einer deutlichen Verringerung der Zinkkonzentration auf der Probenoberfläche. Unter diesen Bedingungen kommt es nicht zur Bildung einer schützenden Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schicht. Dadurch ist die Korrosionsbeständigkeit von ZnAlMg 2-2 in diesem Medium deutlich schlechter als im neutralen Salzsprühtest.

2 Chloridfreie Prüfmedien

Sowohl im KK-Test als auch im KFW-Test zeigt die ZnAlMg 2-2-Beschichtung ein klar verbessertes Korrosionsverhalten im Vergleich zum ZnAl 0.2-Überzug. In beiden Tests kommt es auf ZnAlMg 2-2-beschichtetem Stahlband zur Bildung der Zink-Aluminiumhydroxycarbonat-Schutzschicht.

3 Freibewitterung

Lackiertes, ZnAlMg 2-2-beschichtetes Stahlband zeigt nach einjähriger Freibewitterung eine Unterwanderung von weniger als 1.1 mm. Im korrodierten Bereich um die Schnittkante kommt es zur Bildung einer Al-hältigen Schicht.

VII AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurde speziell auf beschleunigte Laborkorrosionsprüfungen eingegangen. Als nächste Konsequenz ist die detaillierte Untersuchung von Freibewitterungsproben angedacht. Da hierfür jedoch relativ lange Auslagerungszeiten erforderlich, wurde diese Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit noch nicht durchgeführt.

Weiters ist der Einsatz von zyklischen Korrosionsprüfungen wie dem Korrosionstest nach VDA 621-415 [79] angedacht. Dieser speziell für die Überprüfung der Eigenschaften in der Automobilanwendung entwickelte Test beinhaltet neben Salzsprühphasen auch Feuchte- und Trockenphasen. In diesem Zusammenhang sollte auch das Verhalten von lackierten Proben hinsichtlich der Lackhaftung bei Steinschlagbelastung, am Ritz und an der Schnittkante untersucht werden. Weiters spielt die Probengeometrie eine wichtige Rolle. Speziell für die Automobilanwendung stellt der Glasflansch eine wichtige Geometrie dar, da er die Korrosion im Spalt simuliert. Dieser sollte für die Prüfung im zyklischen Korrosionstest auch betrachtet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten variierten Salzsprühtests zeigten bereits eindrucksvoll die Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von pH-Wert und Salzzusammensetzung. Zu dieser Thematik sind weitere Untersuchungen angedacht. So sollen Salzsprühtests auch bei anderen als den bereits getesteten pH-Werten durchgeführt werden. Auch hinsichtlich der Salzzusammensetzung sind weiterführende Untersuchungen angedacht. Neben dem Einfluss von NH_4^+ , der bereits im Rahmen dieser Arbeit behandelt wurde, soll auch auf den Effekt von Ca^+ , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} und NO_3^- eingegangen werden.

VIII LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A.R. Marder, The metallurgy of zinc-coated steel, *Prog. Mater. Sci.* **45** (2000) 191-271.
- [2] X.G. Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Plenum Press, New York, 1996.
- [3] T. Sendzimir, 1938, US Patent No. 2110.893.
- [4] J.L. Murray in: T.B. Massalski (Hrsg.), Binary alloy phase diagrams, American Society of Metals, Materials Park, OH, 1986, p. 185.
- [5] A.R. Borzillo, J.E. Crowley, J.B. Horton, Non-ferrous metal coated products and method of production thereof, Bethlehem Steel Corporation, Patent CA899729, 1972.
- [6] D.J. Blickwede, Development and implementation of new technologies in the steel industry, *Omega* **2** (1973) 395-400.
- [7] S.F. Radtke, D. Coutsouradis J. Pelerin, Zinc-aluminium alloys and coatings, Patent WO8102748, 1981.
- [8] J. Pelerin, B. Bramaud, J.F.Nouvelle, D. Coutsouradis, D.C. Herrschaft, S.F. Radtke, Galfan: A new zinc-aluminium coating. Part I: Zinc-5 % aluminium-Mischmetall coated steel, in: Tagungsband zur 13th International Galvanizing Conference, 1982, London, Vereinigtes Königreich, 48/1-48/7.
- [9] J. Pelerin, J.P. Servais, D. Coutsouradis, D.C. Herrschaft, S.F. Radtke, Galfan: A new zinc-aluminium coating. Part II: Characteristics of the Galfan Zn-5 % Al-Mischmetall coated steel sheet, in: Tagungsband zur 13th International Galvanizing Conference, 1982, London, Vereinigtes Königreich, 49/1-49/9.
- [10] J.H. Selverian, A.R. Marder, M.R. Notis, The reaction between solid iron and liquid Al-Zn baths, *Met. Trans.* **19** A (1988) 1193-1203.
- [11] J.H. Selverian, A.R. Marder, M.R. Notis, The effect of silicon on the reaction between solid iron and liquid 55 wt pct Al-Zn baths, *Met. Trans.* **20** A (1989) 543-555.
- [12] J.H. Selverian, A.R. Marder, M.R. Notis, The microstructure of 55 w/o Al-Zn-Si (galvalume) hot dip coatings, *J. Mater. Eng.* **9** (1987) 133-140.
- [13] H.E. Townsend, A.R. Borzillo, Thirty-year atmospheric corrosion performance of 55 wt% aluminum-zinc alloy coated sheet steel, in: Tagungsband der Galvatech '95,

- International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 17.-21. September 1995, Chicago, IL, USA, p. 171-177.
- [14] A.F. Skenazi, D. Davin, D. Coutsouradis, F.G. Goodwin, in: Tagungsband der 1st International Conference on Zinc Coated Steel, München, Deutschland, London: Zinc Development Association, 1985.
- [15] S.T. Bluni, M.R. Notis, A.R. Marder, Nucleation characteristics and microstructure in off-eutectic Al-Zn alloys, *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 1775-1782.
- [16] A.R. Marder, Microstructural characterization of zinc coatings, in: G. Krauss, D.K. Matlock (Hrsg.), Zinc-based steel coating systems: metallurgy and performance, The Metallurgical Society of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Warrendale, PA, 1990, p. 55.
- [17] K. Tano, S. Higuchi, Development and properties of zinc-aluminum alloy coated steel sheet with high corrosion resistance (Super Zinc), *Nippon Steel Technical Report* **25** (1985) 29-37.
- [18] Nishimura, K. Kato, H. Shindo, Highly corrosion-resistant Zn-Mg alloy galvanized steel sheet for building construction materials, *Nippon Steel Technical Report* **81** (2000) 85-88.
- [19] K. Nishimura, H. Shindo, K. Kato, Y. Morimoto, Microstructure and corrosion behaviour of Zn-Mg-Al hot-dip galvanized steel sheet, in: Tagungsband der Galvatech '98, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 20.-23. September 1998, Chiba, Japan, 437-442.
- [20] H. Shindo, K. Nishimura, T. Okado, N. Nishimura, K. Asai, Developments and properties of Zn-Mg galvanized steel sheet "Dymazinc" having excellent corrosion resistance, *Nippon Steel Technical Report* **79** (1999) 63-67.
- [21] H. Shindo, K. Nishimura, K. Kato, Anticorrosion in atmospheric exposure of Zn-Mg-Al hot dip galvanized steel sheet, Tagungsband der Galvatech '98, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 20.-23. September 1998, Chiba, Japan, 433-436.
- [22] 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, in: Tagungsband der Galvatech '01, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 26.-28. Juni 2001, Brüssel, Belgien, 145-152.
- [23] A. Komatsu, T. Tsujimura, K. Watanabe, N. Yamaki, A. Andoh, T. Kittaka, Hot-dip Zn-Al-Mg coated steel sheet excellent in corrosion resistance and surface appearance and process for the production thereof, Nisshin Steel Corporation, Patent EP0905270, 1999.
- [24] Nisshin Steel Corp. ZAM Produktkatalog, <http://www.nisshin-steel.co.jp/nisshin-steel/english/product/ecatalog/htm/R-15/index.htm>, 21.04.2010.

- [25] S. Tanaka, K. Honda, A. Takahashi, Y. Morimoto, M. Kurosaki, H. Shindo, K. Nishimura, M. Sugiyama, The performance of Zn-Al-Mg-Si hot-dip galvanized steel sheet, in: Tagungsband der Galvatech '01, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 26.-28. Juni 2001, Brüssel, Belgien, 153-160.
- [26] Y. Morimoto, K. Honda, K. Nishimura, S. Tanaka, A. Takahashi, H. Shindo, M. Kurosaki, Excellent corrosion-resistant Zn-Al-Mg-Si alloy hot-dip galvanized steel sheet "Super Dyma", *Nippon Steel Technical Report* **87** (2003) 24-26.
- [27] Y. Kimata, A. Takahashi, K. Asai, Corrosion resistance of Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si coated steel sheet after sheltered outdoor exposure test in Miyakojima, in: Tagungsband der Galvatech '07, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 19.-22. November 2007, Osaka, Japan, 586-591.
- [28] M. Vlot, R. Bleeker, T. Maalman, E. van Perlstein, MagiZincTM: a new generation of hot-dip galvanized products, in: Tagungsband des Galvanized Steel Sheet Forum, ILZRO and IZA, Düsseldorf, Germany, 2006.
- [29] R. Bleeker, F. Hannour, C. Goos, T.F.J. Maalman, S.M. Smith, M.J. Vlot, J.W. Vrenken, Corus' new hot dip ZnAlMg coated steel for automobile applications, in: Tagungsband der Galvatech '07, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 19.-22. November 2007, Osaka, Japan, 510-515.
- [30] M. Vlot, M. Zuijderwijk, M. Toose, L. Elliott, R. Bleeker, T. Maalman, Hot dip ZnAlMg coatings: microstructure and forming properties, in: Tagungsband der Galvatech '07, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 19.-22. November 2007, Osaka, Japan, 574-579.
- [31] M. Vlot, R. Bleeker, A. Harmsen, M. Zonneveld, U. d'Oliveira, M. Genderen, MagiZinc® in production, some first results, 2nd International Symposium on Coil Coated Steel, 19. November 2008, Paris, Frankreich.
- [32] J. Sommer, W. Warnecke, E. Nabbefeld-Arnold, B. Osburg, ZMg EcoProtect – a new type of alloy coating for automotive applications by ThyssenKrupp, Tagungsband der 2nd International Conference on Steel in Cars and Trucks 2008, 1.-5. Juni 2008, Wiebaden, Deutschland, 400-404.
- [33] O. Bendick, M. Keller, M. Meurer, E. Nabbefeld-Arnold, S. Zeizinger, ZMg EcoProtect® - neue Beschichtung für einen hochwertigen Korrosionsschutz, ThyssenKrupp techforum, 1/2008, 16-21.
- [34] D. Szygalski, ZMg EcoProtect® für den Gewerbebau – Innovation mit großem Plus an Korrosionsschutz, compact 3/2008, 21
- [35] E. Nabberfeld-Arnold, Zink-Magnesium-Überzüge für Stahlfeinblech – Hoher Korrosionsschutz und bessere Verarbeitbarkeit, *JOT* **12** (2008) 34-37.
- [36] Produktinformation ZMg EcoProtect®, ThyssenKrupp Stahl, Stand Februar 2009, http://www.thyssenkrupp-steel-europe.com/upload/binarydata_tksteel05d4cms/06/89/78/02/00/00/2788906/20090226_ili_ZMg_de.pdf, 28.05.2010.

- [37] J. Faderl, Continuous galvanizing in Europe: yesterday – today – tomorrow, in: Tagungsband der Galvatech '07, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 19.-22. November 2007, Osaka, Japan, 14-21.
- [38] J. Hagler, G. Angeli, D. Ebner, G. Luckeneder, M. Fleischanderl, M. Schatzl, New zinc-magnesium-alloy coatings for building and construction industry, in: Tagungsband zur Eurosteel '08, 3.-5. September 2008, Graz, Austria, 1-6.
- [39] J. Hagler, G. Angeli, W. Fischer, F. Priewasser, ZnMg-Schmelztauchbeschichtung bei der voestalpine AG: Schritt für Schritt in Richtung Serienfertigung, in: Tagungsband zur Vernetzung von Zink und Stahl 2009, 21-23. Jänner 2009, Leoben, Österreich, 1-19.
- [40] S. Bohm, M. Challis, T. Heatley, D.A. Worsley, An investigation of the effect of magnesium levels on the kinetics and mechanism of cut edge corrosion in organically coated zinc aluminium alloy galvanised steels, *Trans. Inst. Met. Finish* **79** (1) (2001) 16-21.
- [41] H. Nomura, Y. Kimata, H. Kanai, Corrosion resistance of prepainted Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si coated steel, in: Tagungsband der Galvatech '04, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 4.-7. April 2004, Chicago; IL, USA, 763-770.
- [42] Nippon Steel Corp. Super Dyma Commercial Brochure, 2002.
- [43] T. Prosek, N. Larché, M. Vlot, F. Goodwin, D. Thierry, Corrosion stability of Zn-Al-Mg coatings in open and confined zones in conditions simulating automotive applications, in: Tagungsband zur Eurocorr 2009, The European Corrosion Congress, 6.-10. September 2009, Nizza, Frankreich, 1-14.
- [44] T. Prosek, N. Larché, M. Vlot, F. Goodwin, D. Thierry, Corrosion performance of Zn-Al-Mg coatings in open and confined zones in conditions simulating automotive applications, *Mater. Corros.* **61** (2010) 412-420.
- [45] N. McMurray, A. Bennett, G. Williams, Scanning Kelvin probe studies of corrosion-driven coating delamination on MgAlZn coated steel, 2nd International Symposium on Coil Coated Steel, 19. November 2008, Paris, Frankreich.
- [46] N. McMurray, G. Williams, A.R. Bennett, Scanning Kelvin probe studies of corrosion mechanisms in organic coated Zn Al Mg galvanised steel, in: Tagungsband zur Eurocorr 2009, The European Corrosion Congress, 6.-10. September 2009, Nizza, Frankreich, 1.
- [47] T. Koll, K. Ullrich, J. Faderl, J. Hagler, B. Schuhmacher, A. Spalek, Properties and potential applications of ZnMg-alloy-coatings on steel sheet by PVD, in: Tagungsband der Galvatech '04, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 4.-7. April 2004, Chicago, IL, USA, 803-812.

-
- [48] S. Schuerz, M. Fleischanderl, G.H. Luckeneder, K. Preis, T. Haunschmied, G. Mori, A.C. Kneissl, Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment, *Corros. Sci.* **51** (2009) 2355-2363.
- [49] F. Priewasser, Schicht- und Technologieentwicklung einer ZnAlMg-Schmelztauchbeschichtung, Dissertation, Technische Universität Wien, 2008.
- [50] E. Kunze (Hrsg.), Korrosion und Korrosionsschutz, Band 2: Korrosion der verschiedenen Werkstoffe, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2001.
- [51] L. Gaiser, K.E. Heusler, Die Kinetik der Zinkelektrode in Zinkperchloratlösungen, *Electrochim. Acta* **15** (1970) 161-171.
- [52] O. Bauer, O. Kröhnke, G. Masing, Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Band 2: Zink, Verlag S. Hirzel, Leipzig, o.J.
- [53] H. Kaesche, Ursachen und Erscheinungsformen der Korrosion in Installationssystemen, *Werkst. Korros.* **26** (1975) 175-185.
- [54] K. Schwabe, Zum Leitmechanismus in Passivschichten, *Z. phys. Chem.* **205** (1956) 304-310.
- [55] M.N. Hull, J.E. Ellison, J.E. Toni, The anodic behavior of zinc electrodes in potassium hydroxide electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 192-198.
- [56] M.C.H. McKubre, D.D. Macdonald, The dissolution and passivation of zinc in concentrated aqueous hydroxide, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 524-30.
- [57] P.T. Gilbert, S.E. Hadden, „White rust“ formation on zinc, *J. Inst. Met.* **78** (1950) 47-70.
- [58] G. Schikorr, Korrosionsverhalten von Zink, Band 1, Metallverlag GmbH, Berlin-Grunewald, 1962.
- [59] K. S. Rajagopalan, G. Ramaseshan, Relative corrodibility of zinc and steel in unpolluted atmospheres, *J. Appl. Chem.* **10** (1960) 493-496.
- [60] G. Schikorr, Das Verhalten von Zink gegen Natriumchloridlösung und gegen Meerwasser unter atmosphärischen Bedingungen, *Z. Metallkunde* **32** (1940) 314-317.
- [61] J.C. Zoccola, H.E. Townsend, A.R. Borzillo, J.B. Horton, Atmospheric corrosion behavior of aluminum-zinc alloy-coated steel, in: S.K. Boburn (Hrsg.), Atmospheric factors affecting the corrosion of engineering metals, ASTM STM STP 646, American Society for Testing and Material, 1978, p. 165-184.
- [62] A.R. Marder, Effects of surface treatments on material performance; material selection and design, *ASM Handbook* **20** (1997) p.470.

- [63] E. Palma, J.M. Puente, M. Morcillo, The atmospheric corrosion mechanism of 55 % Al-Zn coating on steel, *Corros. Sci.* **40** (1998) 61-68.
- [64] F.E. Goodwin, Mechanisms of corrosion of zinc and zinc-5% aluminium steel sheet coatings, in: G. Kraus, D.K. Matlock (Hrsg.), *Zinc-based steel coating systems: metallurgy and performance*, Warrendale, PA, TMS, 1990, p. 183-193.
- [65] Y. Uchiyama, M. Hasaka, H. Koga, Effect of structure and mischmetal addition on the corrosion behaviour of Zn – 5 mass% Al alloy, in: *Tagungsband der Galvatech '89, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel*, 5.-7. September 1989, Tokio, Japan, 545-552.
- [66] T. Aoki, Y. Miyoshi, T. Kittaka, Results of 10-year atmospheric corrosion testing of hot dip Zn – 5 mass% Al alloy coated sheet steel, in: *Tagungsband der Galvatech '95, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel*, 17.-21. September 1995, Chicago, IL, USA, 463-468.
- [67] R. Hausbrand, M. Rohwerder, M. Stratmann, C. Schwerdt, B. Schuhmacher, G. Grundmeier, Model study on the corrosion of magnesium-containing zinc coatings on steel sheet, in: *Tagungsband der Galvatech '01, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel*, 26.-28. Juni 2001, Brüssel, Belgien, 161-167.
- [68] R. Hausbrand, *Elektrochemische Untersuchungen zur Korrosionsstabilität von polymerbeschichtetem Zink-Magnesiumüberzug auf Stahlband*, Dissertation, Universität Bochum, 2003.
- [69] T. Prosek, D. Thierry, C. Taxen, J. Maixner, Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions, *Corros. Sci.* **49** (2007) 2676-2693.
- [70] T. Prosek, A. Nazarov, U. Bexell, D. Thierry, J. Serak, Corrosion mechanism of model zinc-magnesium alloys in atmospheric conditions, *Corros. Sci.* **50** (2008) 2216-2231.
- [71] T. Ishikawa, K. Matsumoto, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama, Influence of metal ions on the formation of artificial zinc rusts, *Corros. Sci.* **46** (2004) 329-342.
- [72] T. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Kandori, T. Nakayama, Synthesis of layered zinc hydroxide chlorides in the presence of Al(III), *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 1110-1118.
- [73] H. Tanaka, A. Fujioka, A. Futoyu, K. Kandori, T. Ishikawa, Synthesis and characterization of layered zinc hydroxychlorides, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 2061-2066.
- [74] T. Ishikawa, M. Ueda, K. Kandori, T. Nakayama, Air permeability of the artificially synthesized Zn-Al-Mg alloy rusts, *Corros. Sci.* **49** (2007) 2547-2556.
- [75] D. Thierry, G. Schulz, D. Persson, Corrosion products on Zn-Al and Zn-Al-Mg coated steel upon long-term weathering exposure in marine atmosphere, in: *Tagungsband zur*

- Eurocorr 2009, The European Corrosion Congress, 6.-10. September 2009, Nizza, Frankreich, 1-14.
- [76] D. Persson, G. Schulz, D. Thierry, Corrosion products on Zn-Al-Mg materials upon long term atmospheric weathering conditions, 2nd International Symposium on Coil Coated Steel, 19. November 2008, Paris, Frankreich.
- [77] J. Tanaka, K. Ono, S. Hayashi, K. Ohsasa, T. Narita, Effect of Mg and Si on the Microstructure and Corrosion Behavior of Zn-Al Hot Dip Coatings on Low Carbon Steel, *ISIJ International* **42** (1) (2002) 80-85.
- [78] S. Yamamoto, F. Kumon, T. Taomoto, H. Entani, Corrosion resistance of pre-painted Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet, in: Tagungsband der Galvatech '07, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 19.-22. November 2007, Osaka, Japan, 659-664..
- [79] VDA 621-415, Anstrichtechnische Prüfungen – Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen bei zyklisch wechselnden Beanspruchungen; Verband der Automobilindustrie E.V, 2:1982.
- [80] SAE J2334, Lab Cosmetic Corrosion Test, Society of Automotive Engineering Surface Vehicle Standard, Juni 1998.
- [81] T. Tsuru, A. Nishikata, K. Noda, New electrochemical techniques for corrosion studies of galvanised steels, in: Tagungsband der Galvatech '98, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, 20.-23. September 1998, Chiba, Japan, 371-375.
- [82] H. Okada, K. Yamamoto, I. Ito, Chemical Method for searching new alloy plating, in: Tagungsband zum 5th International Congress on Metallic Corrosion, 1972, Tokio, Japan.
- [83] J. Hagler, G. Angeli, D. Ebner, G. Luckeneder, M. Fleischanderl, M. Schatzl, New zinc-magnesium-alloy coatings for building and construction industry, in: Tagungsband der EUROSTEEL 2008, 5th European Conference on Steel and Composite Structures, 3.-5. September 2008, Graz, Österreich, 1-6.
- [84] J. Faderl, G. Angeli, G. Luckeneder, A. Tomandl, Thinner zinc-based coatings with improved corrosion protection – a contradiction?, in: Tagungsband der 2nd International Conference on Steel in Cars and Trucks 2008, 1.-5. Juni 2008, Wiebaden, Deutschland, 1-8.
- [85] DIN EN ISO 9227:2006-10, Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfungen (ISO 9227:2006); Deutsche Fassung EN ISO 9227:2006.
- [86] DIN EN ISO 6270-2:2005-09, Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen Feuchtigkeit – Teil 2: Verfahren zur Beanspruchung von Proben in Kondenswasserklimaten (ISO 6270-2:2005); Deutsche Fassung EN ISO 6270-2:2005.

- [87] H. Schumann, H. Oettel (Hrsg.), Metallografie, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 14. Auflage, 2005.
- [88] D.A. Skoog, J.J. Leary, Instrumentelle Analytik: Grundlagen – Geräte – Anwendungen, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1996.
- [89] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie (Hrsg.), Introduction to Focussed Ion Beams, Instrumentation, Theory, Techniques and Practice, Springer-Verlag, New York, 2005.
- [90] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenburg-Verlag, München, 12. Auflage, 1999.
- [91] W.H. Bragg, Bakerian Lecture: X-Rays and Crystal Structure, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **215** (1) (1915) 253-274.
- [92] H. Hertz, Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung, *Annalen der Physik und Chemie* **267** (8) (1887) 983-1000.
- [93] W. Hallwachs, Über den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper, *Annalen der Physik und Chemie* **269** (2) (1888) 301-312.
- [94] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Annalen der Physik* **17** (1) (1905) 132–148.
- [95] D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.), Practical Surface Analysis (Second Edition) – Volume 1: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, 2. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester, 1990.
- [96] J.M. Hollas, Moderne Methoden in der Spektroskopie, 2. Auflage, Vieweg-Verlag, Braunschweig - Wiesbaden, 1995.
- [97] M.P. Seah, W.A. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surf. Interf. Anal.* **1** (1979) 2-11.
- [98] J. J. Yeh, I. Lindau, Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$, *Atomic data and nuclear data tables* **32** (1985) 1–155.
- [99] P. Auger, Sur L'effet Photoélectrique Composé, *Journal de Physique et Le Radium* **6** (1925) 205-208.
- [100] NIST XPS Database: version 4.0 <http://www.nist.gov/srd/surface.htm> (free online system NIST XPS Database: version 3.5).
- [101] B. Welz, M. Sperling, Atomabsorptionsspektrometrie, 4. neubearb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Toronto, Brisbane, Singapore, 1997.
- [102] K. Cammann (Hrsg.), Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg – Berlin, 2001.

-
- [103] H. Günzler, H.M. Heise, IR-Spektroskopie - Eine Einführung, 3. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, 1996.
- [104] A. Smekal, Zur Quantentheorie der Dispersion, *Naturwissenschaften*. **11** (1923) 873-875.
- [105] C.V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation, *Nature* **121** (3048) (1928) 501-502.
- [106] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 6.Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 2002.
- [107] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, D. Massinon, N. Phillips, Underpaint corrosion of zinc-coated steel sheet studied by in situ Raman spectroscopy, *Corros. Sci.* **35** (1993) 1339-1349.
- [108] C.D. Wagner, Auger lines in X-ray photoelectron spectrometry, *Anal. Chem.* **44** (1972) 967-973.
- [109] C.D. Wagner, A. Joshi, The Auger parameter, its utility and advantages: a review, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **47** (1988) 283-313.
- [110] G. Moretti, Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **95** (1998) 95-144.
- [111] Carl H. Hamann, Wolf Vielstich, Elektrochemie, 3., völlig überarb. und erw. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim – New York – Chichester – Brisbane – Singapore – Toronto, 1998.
- [112] Mi Ra Kang, Hyung Mi Lim, Sang Chun Lee, Seung-Ho Lee, Kwang Jin Kim, Layered Double Hydroxide and its Anion Exchange Capacity, *Journal of Materials Online* **1** (2005) 1-13.
- [113] S. Schuerz, G.H. Luckeneder, M. Fleischanderl, K.-H. Stellnberger, K. Preis, G. Mori, Corrosion behaviour and properties of Zn-Al-Mg coated steel, in: Tagungsband zur Eurocorr 2009, The European Corrosion Congress, 6.-10. September 2009, Nizza, Frankreich, 1-12.
- [114] GESTIS-Stoffdatenbank des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), <http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb/index.jsp> (20.04.2010).
- [115] Q. Qu, C. Yan, Y. Wan, C. Cao, Effects of NaCl and SO₂ on the initial atmospheric corrosion of zinc, *Corros. Sci.* **44** (2002) 2789-2803.
- [116] W. Feitknecht, Studies on the influence of chemical factors on the corrosion of metals, *Chem. Ind. (London)* **36** (1959) 1102-1109.