



INSTITUT FÜR
WERKSTOFF-&
FÜGETECHNIK



Vortrag zum Forschungsseminar des MDZWP e.V.

Gel-Elektrolyte für die Korrosionsdiagnostik

Dr.-Ing. Andreas Heyn

Magdeburg, 23.3.2017

Agarose-Moleküle bilden Gel-Matrix mit „Hohlräumen“ im nm-Maßstab

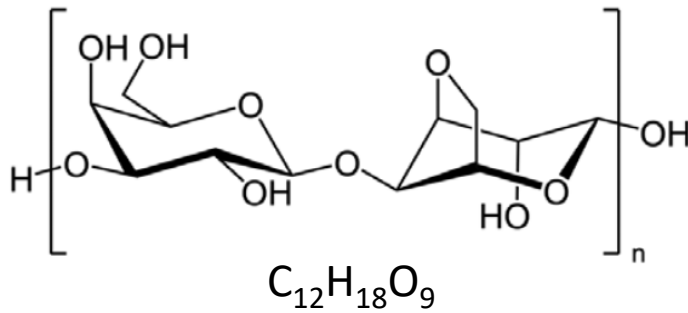


Abb. 1.1: Agarose ist aus 1,3-glycosidisch verbundenen Einheiten von 1,4-glycosidisch verknüpfter β -D-Galactopyranose und 3,6-Anhydro- α -L-Galactopyranose aufgebaut.

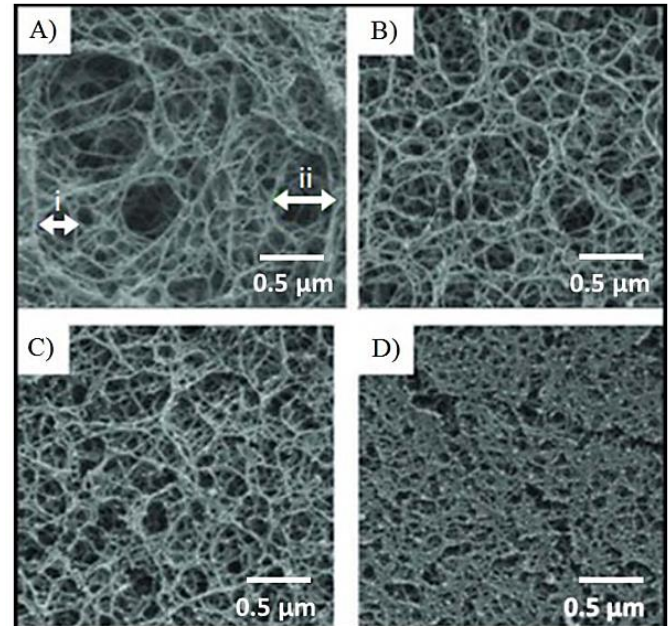
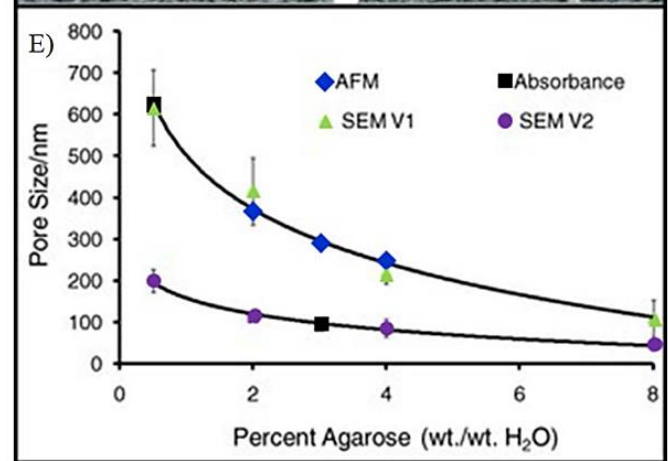
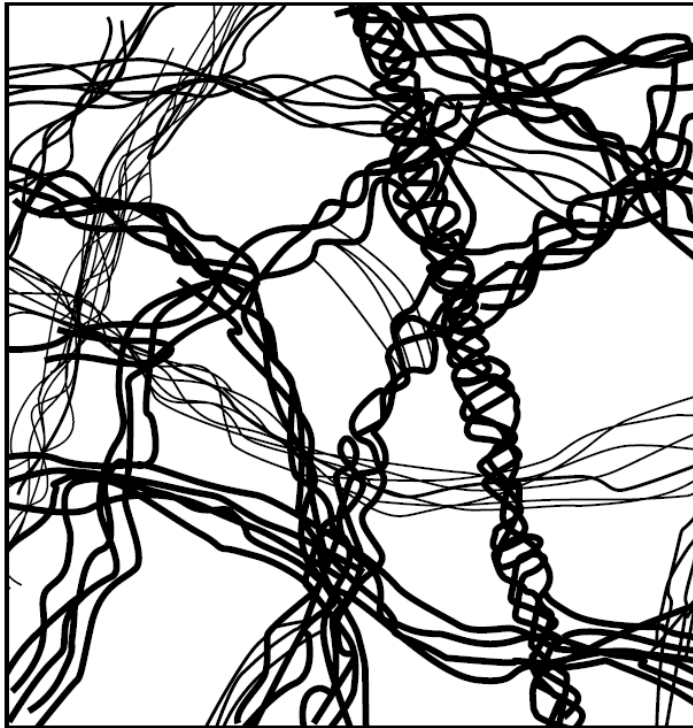


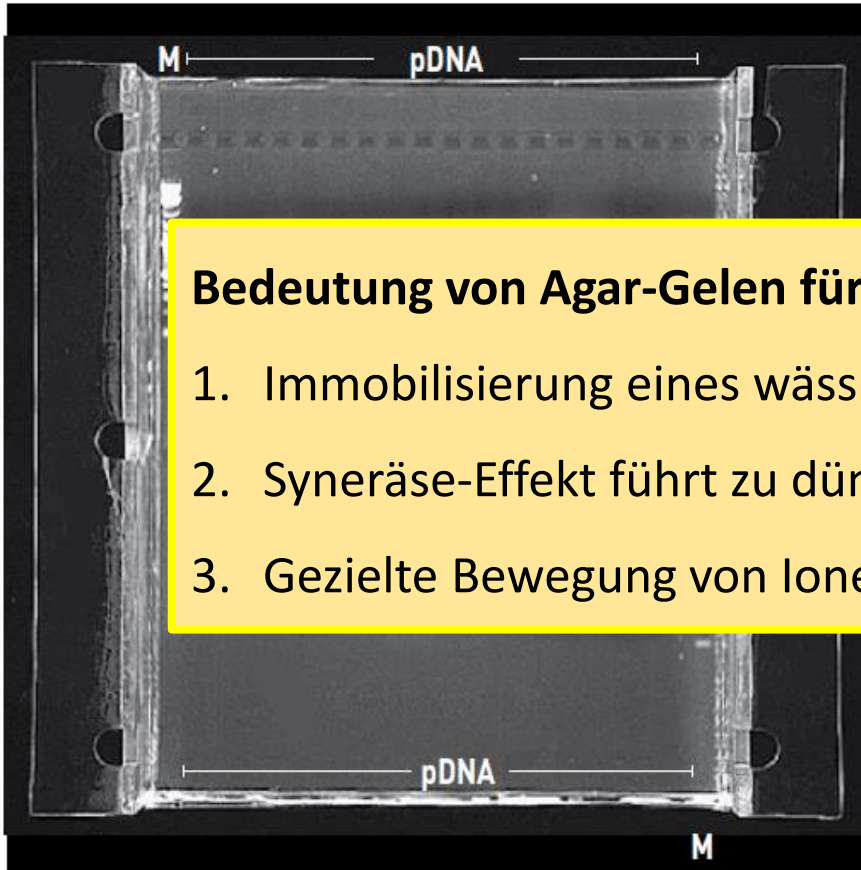
Abb. 1.2: Lineare Agarose-Moleküle lagern sich zu Doppelhelizes und miteinander verwobenen Suprafasern zusammen und bilden die Gelmatrix.



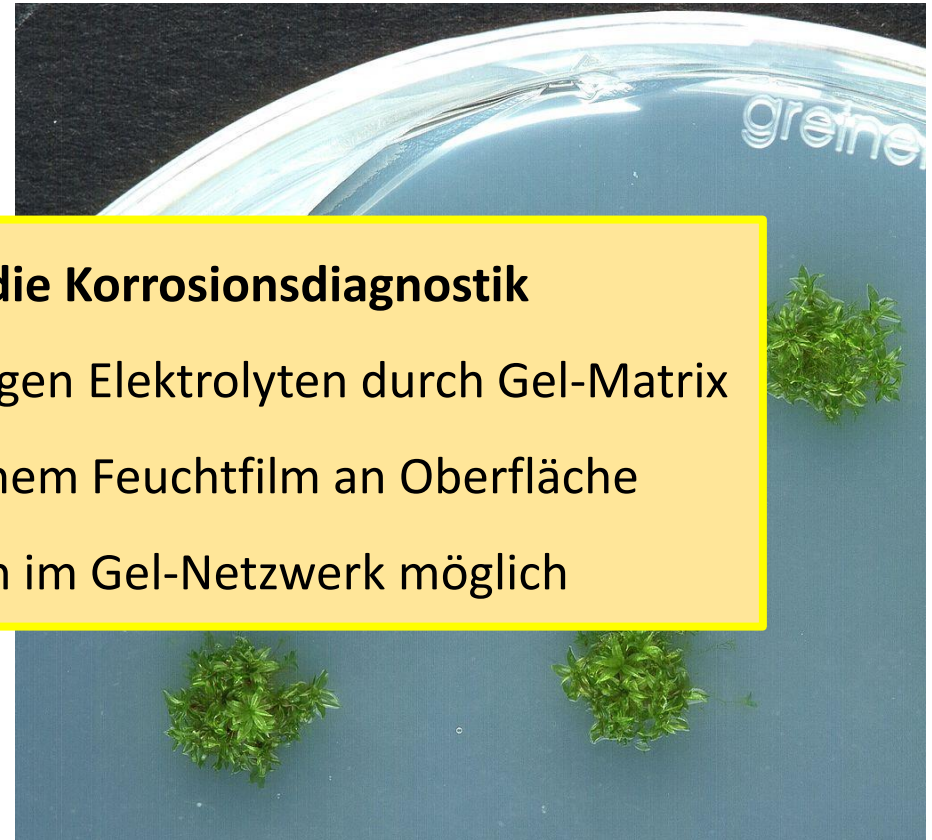
aus: AppliChem 2009, Agarose-Gel-Elektrophorese

aus: Chou et al.: Porous Bead-Based Diagnostic Platforms: Bridging the Gaps in Healthcare, in: Sensors 2012, 12(11), 15467-15499

Bekannte Anwendungen von Agarose: Gel-Elektrophorese und Nährboden in der Biomedizin



aus: AppliChem 2009, Agarose-Gel-Elektrophorese



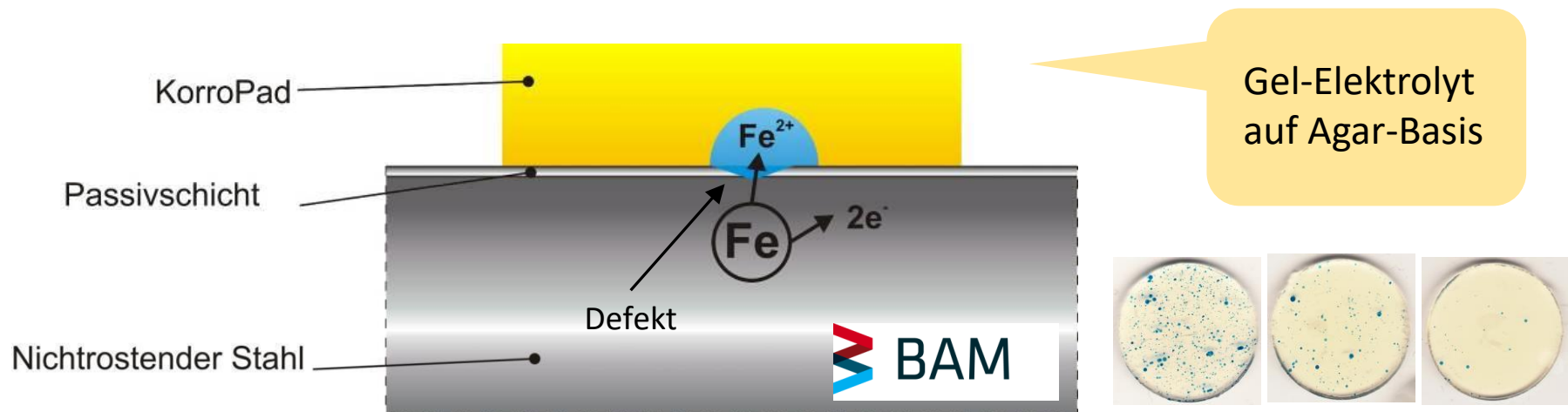
Von Sabisteb - Anja Martin from the Ralf Reski lab, CC BY-SA 1.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=29181222>

Bedeutung von Agar-Gelen für die Korrosionsdiagnostik

1. Immobilisierung eines wässrigen Elektrolyten durch Gel-Matrix
2. Syneräse-Effekt führt zu dünnem Feuchtfilm an Oberfläche
3. Gezielte Bewegung von Ionen im Gel-Netzwerk möglich

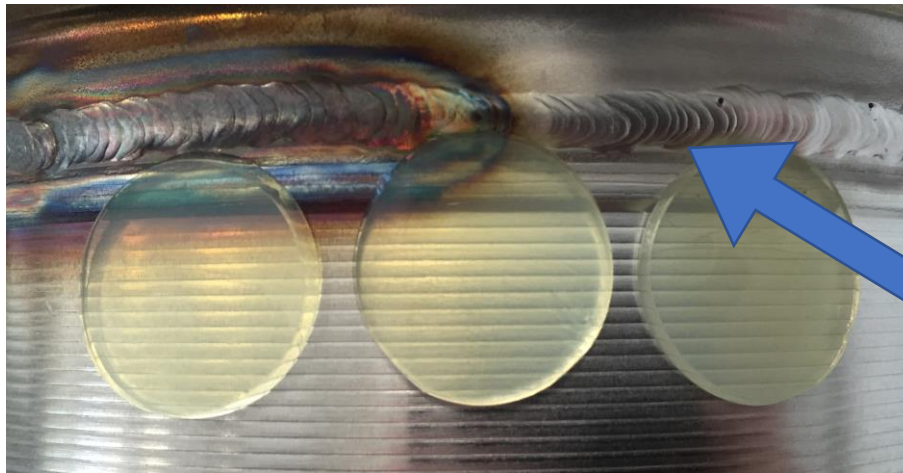
Mittlerweile etabliert: Prüfung/Untersuchung von nichtrostenden Stählen mit dem KorroPad

- Spezifischer Prüf-Elektrolyt wird in einem Gel eingeschlossen
- NaCl im Elektrolyt dient zum Einstellen einer bestimmten Korrosivität
- Nachweis von Fe^{2+} - Ionen mittels Kaliumhexacyanoferrat-III (potentialgebend)
- Reaktion zu „**Berliner Blau**“ an korrosionsaktiven Stellen
- Patent für die **BAM** mittlerweile erteilt, Nr. **10 2010 037 775**



Anwendung des KorroPads in einer MDZ-Studie 2016:

Identifizierung von Oberflächenbereichen mit verringerter Korrosionsbeständigkeit an einem Bauteil aus nichtrostendem Stahl



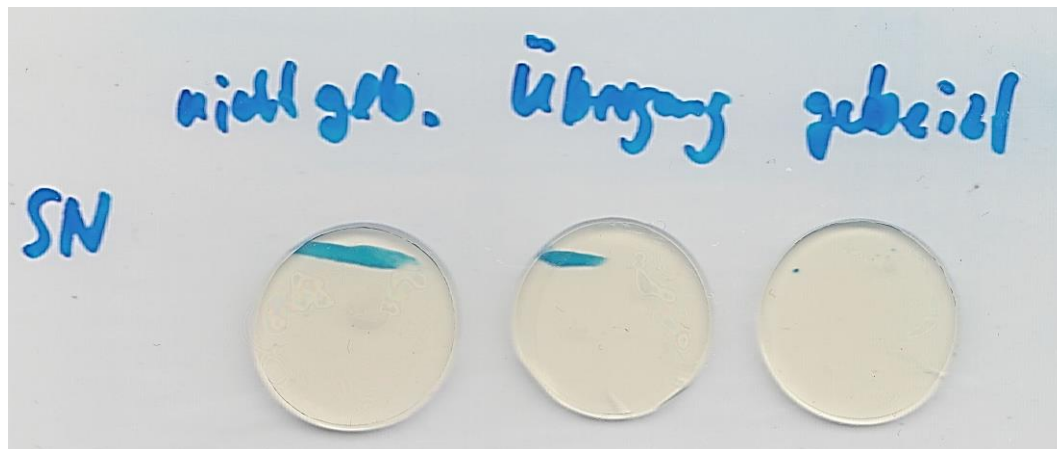
Werkstoff
1.4301 (X5CrNi18-10)

Fragestellungen zur
Korrosionsbeständigkeit:

**Schweißnähte
(gebeizt/ungebeizt)**

Starke Verformungen
durch Herstellung

Oberflächenbearbeitung



Das KorroPad – Vorteile bei der praktischen Anwendung fördern die Akzeptanz

- einfache Anwendung möglich, ohne fundiertes Fachwissen
- sehr kurze Prüfzeiten (10 - 15 min)
- optisch sichtbare Anzeigen zur Lokalisierung von Problemstellen
- kein aufwändiges Handling mit Chemikalien oder externer Messtechnik
- einfache Dokumentation der Ergebnisse

Praxisorientierte
Bewertung











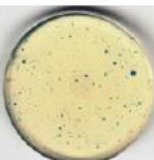
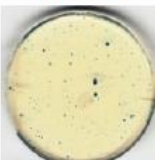
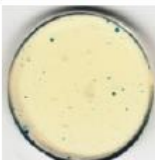

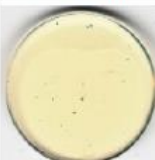
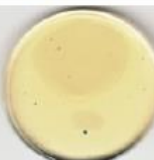


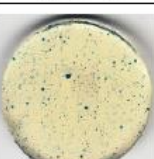



















Anforderungen an die Oberfläche nichtrostender Stähle bei Anwendungen im Außenbereich (Metallbau)			
hohe optische Anforderungen	mittlere optische Anforderungen	geringe/keine optischen Anforderungen	fortschreitende Lochkorrosion möglich
0,01 % 	0,10 % 	1,00 % 	10,00 %

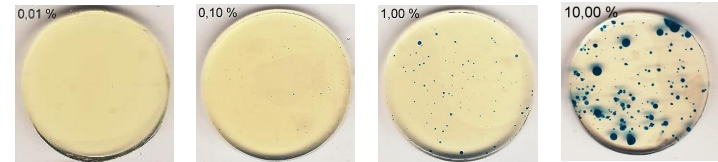
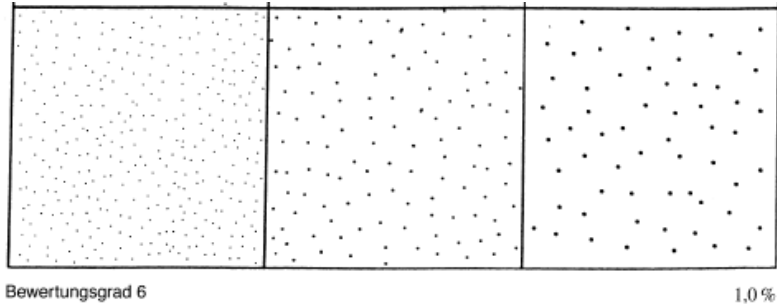
Flächenanteil der Anzeigen von **0,01 bis 10 %**

Einfluss von Auslagerungszeit, Luftfeuchte, Schleifmittel bei nichtrostenden Stählen

Masterarbeit Steffi Reinemann, BAM / OvGU 2016 (Betreuer M. Babutzka)

TS 240 SiC		Auslagerungszeit vor der Untersuchung								
		0 h	1 h	2 h	4 h	24 h	48 h	72 h	96 h	144 h
Auslagerungsluftfeuchtigkeit vor der Untersuchung [r. F.]	LF 1 47 %									
		4,95 %	2,19 %	1,60 %	1,18 %	0,96 %	0,57 %	0,55 %	0,31 %	0,19 %
	LF 2 63 %									
		4,95 %	2,31 %	1,56 %	0,87 %	0,46 %	0,23 %	0,16 %	0,12 %	0,13 %
	LF 3 86 %									
		4,95 %	1,53 %	1,40 %	0,63 %	0,11 %	0,06 %	0,05 %	0,03 %	0,04 %
	LF 4 98 %									
		4,95 %	1,29 %	0,98 %	0,42 %	0,003 %	0,004 %	0,001 %	0,001 %	0,001 %

Transformation von KorroPad-Anzeigen in lineare Bewertungsgrade (0 bis 10)



Verfahren nach DIN EN ISO 10289 zur Bewertung des „Aussehens“ von Überzügen nach Korrosionsversuchen

Tabelle 1 – Schutzgrad (R_p) und Bewertung des Aussehens (R_A)

Fehlerfläche %	Bewertungsgrad R_p oder R_A
kein Fehler	10
$0 < A \leq 0,1$	9
$0,1 < A \leq 0,25$	8
$0,25 < A \leq 0,5$	7
$0,5 < A \leq 1,0$	6
$1,0 < A \leq 2,5$	5
$2,5 < A \leq 5,0$	4
$5,0 < A \leq 10$	3
$10 < A \leq 25$	2
$25 < A \leq 50$	1
$50 < A$	0

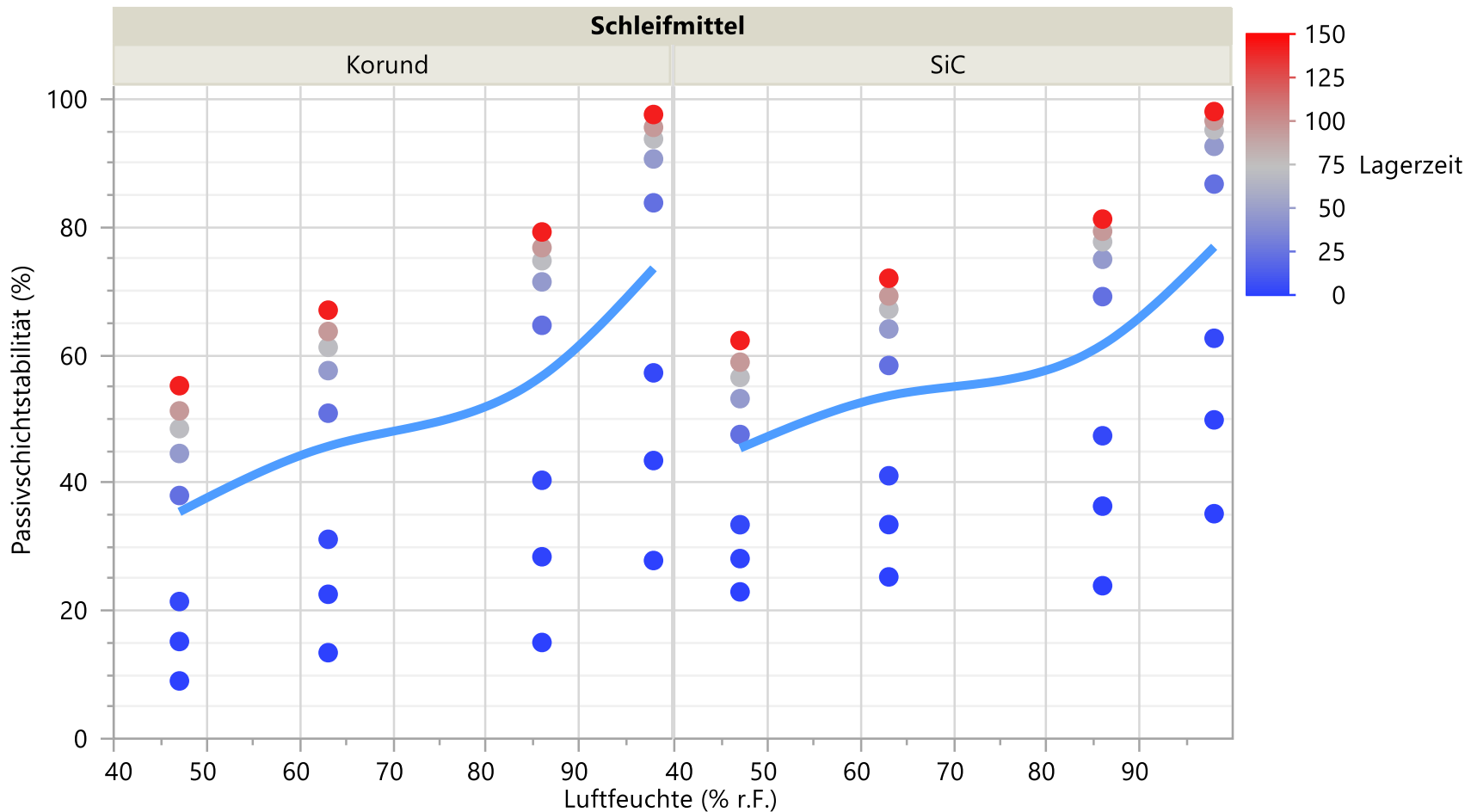
Auszug aus DIN EN ISO 10289:2001

Transformation der KorroPad-Anzeigen [%] in individuelle (lineare) Bewertungsgrade 0-10

Anforderung	Bewertungsgrad	Anzeigen KorroPad
optisch hoch	10	0,003
optisch akzeptabel	9	0,01
optisch akzeptabel	8	0,03
optisch gering	7	0,1
optisch gering	6	0,3
LK möglich	5	0,6
LK möglich	4	1
optisch inakzeptabel	3	1,5
optisch inakzeptabel	2	2
fortschreitende Lochkorrosion	1	4
fortschreitende Lochkorrosion	0	6

Modell zur Passivschichtstabilität auf Basis der Daten aus der Masterarbeit

Zusammenfassende Visualisierung der Einflussgrößen **Luftfeuchte**, **Lagerzeit**, **Schleifmittel**

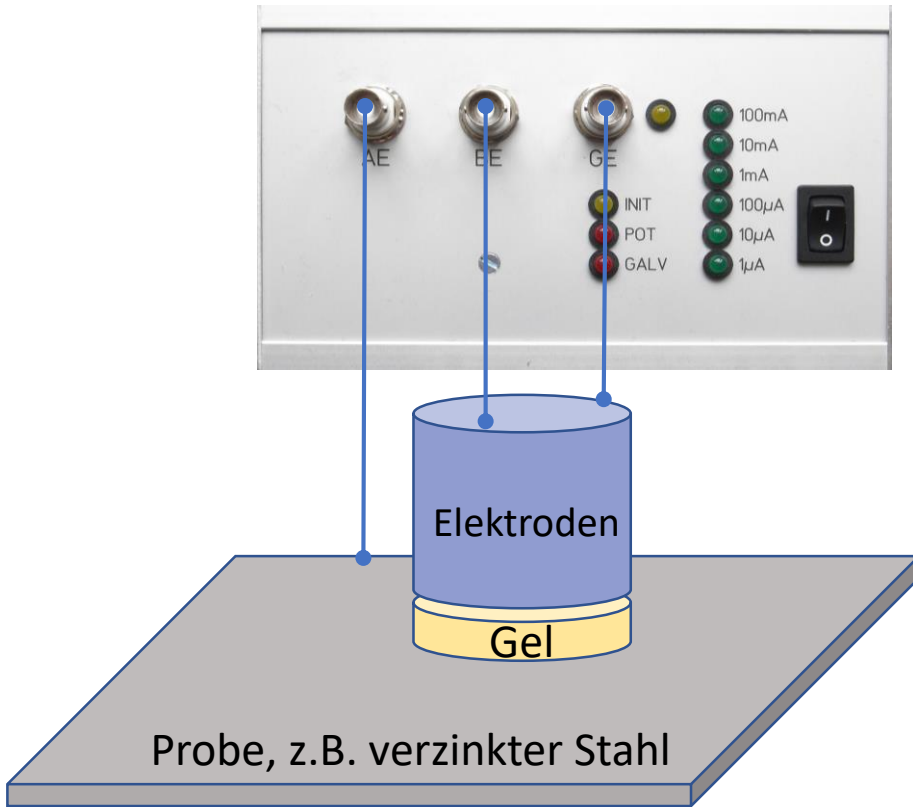


- Elektrolyt-Variationen
 - Gel-Stabilität
 - Transportvorgänge im Gel
 - Feuchtfilm-Charakterisierung
 - Messtechnische Instrumentierung
- = neue Konzepte für die **Korrosionsdiagnostik**

*Gel-Elektrolyte auf Agar-Basis für die Korrosionsdiagnostik,
gefördert von der DFG (Beginn 1.3.2017)*



Nutzung des Agar-Gels als spezifischen Elektrolyten und als Ankoppelmedium zur Durchführung elektrochemischer Messungen



Bestimmung von kinetischen Parametern
(Polarisationswiderstände, Ströme)
mit Hilfe eines Potentiostaten

- Stromdichte-Potential-Kurven
- Potentiostatische / galvanostatische Halteversuche
- Sprungversuche, Pulsversuche
- Elektrochemisches Rauschen
- Impedanzspektroskopie
- Frequenzmodulation
- ...

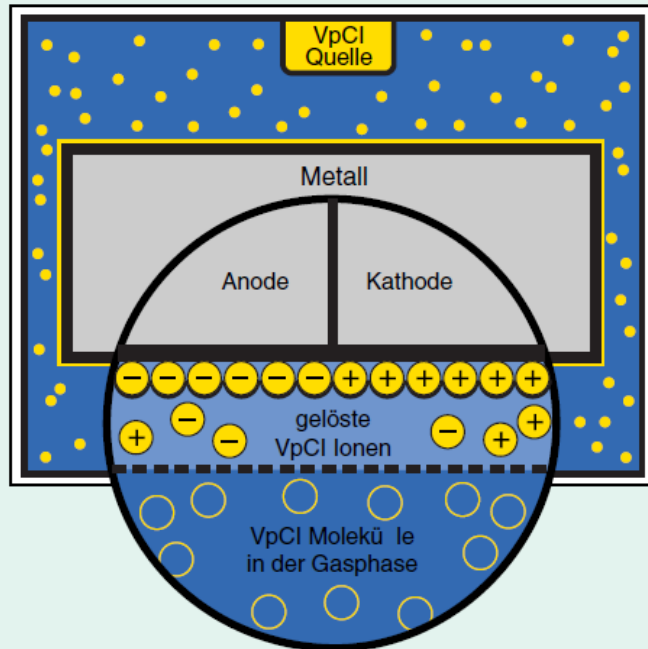
Verwendung von **Gel-Elektrolyten mit spezifischer Zusammensetzung**

Auswahl **geeigneter elektrochemischer Methoden** und **Parameter** zur Kennwertbestimmung

Temporärer Korrosionsschutz mit volatilen Korrosionsinhibitoren (VCI)

Wie Cortec® VpCIs wirken:

VpCI-Ionen bilden eine monomolekulare Sperrschicht:



http://www.corpac.de/index.php/vci_vpci.html

Die gegenwärtige Situation zum Wirksamkeitsnachweis, zur Kontrolle und Überwachung von VCI ist noch nicht zufriedenstellend

Zusammenarbeit Corpac (Herr G. Eich) und MDZ

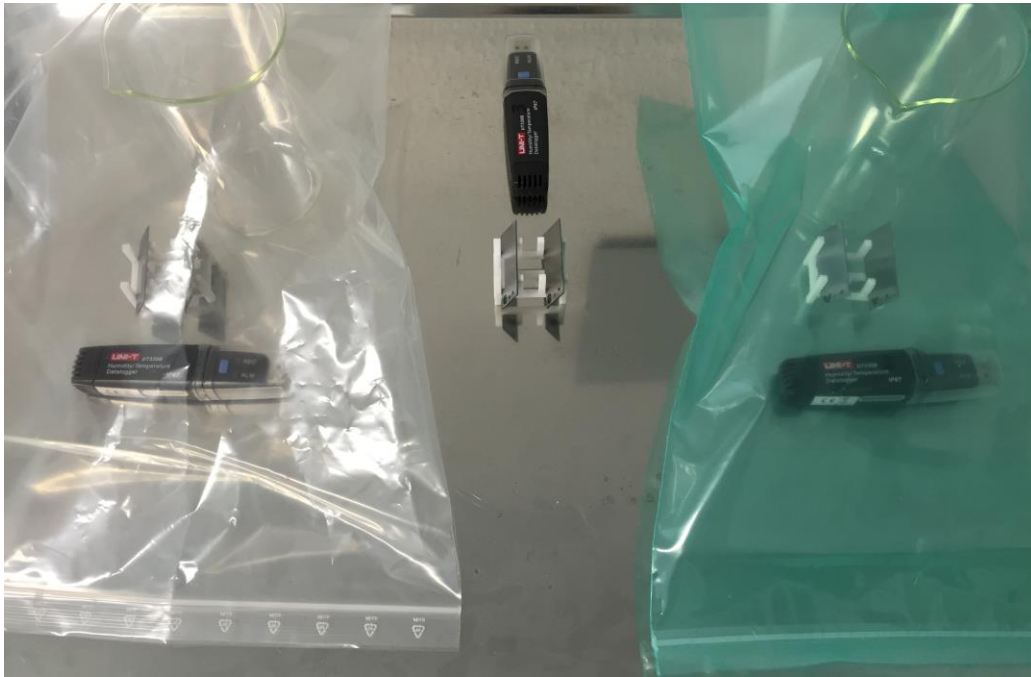
Forschungsstudie 2016

Untersuchung der Korrosionsschutzwirkung von VCI-Stoffen auf Stahlblechen

Fragestellung: Lässt sich die Barrierewirkung mit Hilfe elektrochemischer Korrosionsdiagnostik schnell und reproduzierbar nachweisen?

→ Anwendung eines speziellen Gel-Elektrolyten für **minimal-invasive** elektrochemische Untersuchungen

Durchführung der Studie mit Stahlblechen und VCI-Verpackungen von Corpac



Untersuchung von Stahlproben (DC04)

- *Original-Oberflächen gereinigt*

- *Geschliffene Oberflächen*

und ausgelagert für 24 h in

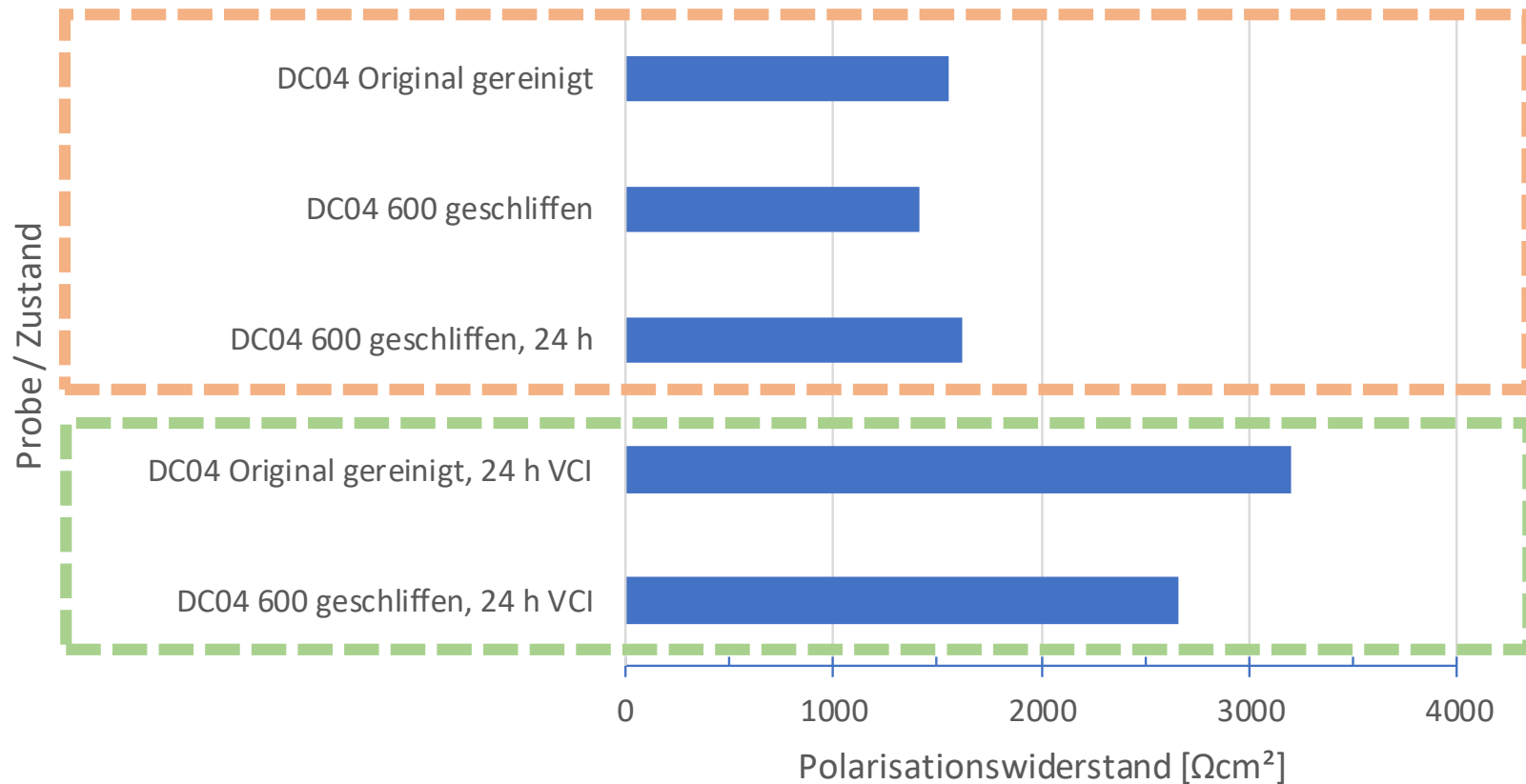
- *Laboratmosphäre (24°C / 45-50% r.F.)*

- *Beutel ohne und mit VCI (24°C / 45-50% r.F.)*



Kennwertbestimmung mit Gel-Sensor
an ausgelagerten Proben

Auszug aus Ergebnissen der Studie zum Nachweis der Barrierewirkung von VCI



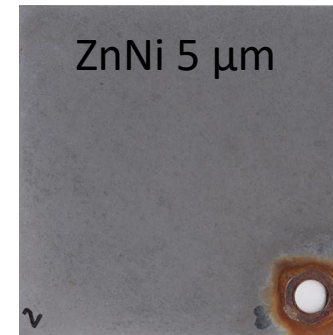
Barriere-Wirkung von VCI ist mit der entwickelten Methodik nachweisbar!

Potential für Anwendungen:

- Auf- und Abbauezeiten der Inhibitoren bestimmen
- Wirksamkeit bei anderen Metallen/Oberflächenmodifikationen
- Sensor für Kontrolle bei Verpackung, Lagerung, Transport

Bestimmung von **Deckschichtwiderständen** an unterschiedlich **verzinkten Stahlproben** nach ca. 1 Jahr Freibewitterung auf der Insel Helgoland

Freibewitterung am Standort Helgoland (BAM)
Probenauslagerung vom 1.6.2013 bis 12.5.2014



RP neu
= 31.000 Ωcm^2

nach 1 Jahr
= 68.000 Ωcm^2



RP neu
= 2.500 Ωcm^2

nach 1 Jahr
= 29.000 Ωcm^2



RP neu
= 1.000 Ωcm^2

nach 1 Jahr
= 25.000 Ωcm^2

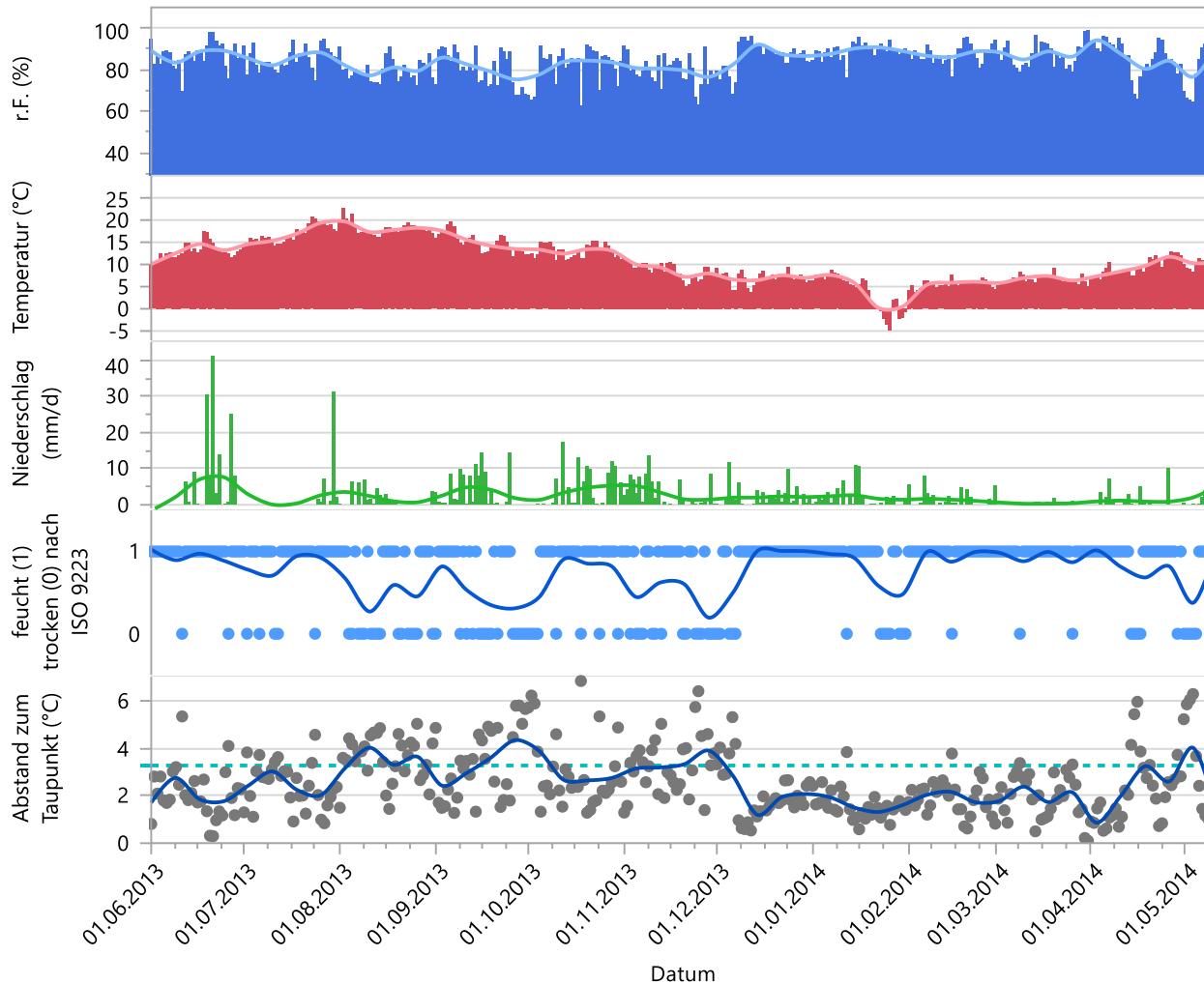
Wetterdaten von Helgoland in der Auslagerungszeit



1.6.2013
bis
12.5.2014

Mittelwerte in der Auslagerungszeit

r.F. = 84,7 %
T = 10,7 °C
Regen = 2,22 mm/d
AzTP = 2,53 °C



TOW nach ISO 9223	= 74,9 %	(64,1 %	für 2010-2016)
TOW nach ISO 9223 + 5 mm/d Regen	= 78,6 %	(68,0 %	für 2010-2016)
TOW nach Tidblad et al. (r.F./T-Funktion)	= 63,1 %	(58,7 %	für 2010-2016)

Abschätzung der Lebensdauer von Zinküberzügen anhand von Deckschicht-Widerständen und der time-of-wetness (TOW)

Parameter Werkstoff / Lebensdauer		
Überzugsdicke Zn auf Stahl	45	µm
Sicherheitszuschlag (Rest-Anteil Überzug)	0	%
gewünschte Lebensdauer	20	Jahre

Parameter Umwelt für TOW		
Jahresmittel Temperatur (T)	10,7	°C
Jahresmittel relative Feuchte (rF)	84,7	%
plus Feuchte-Aufschlag durch Regen (N)	1	%
plus Feuchte-Aufschlag durch Hygroskopie (H)	1	%
Time of Wetness (TOW)	65,05	%

Deckschichtwiderstand (RP)		
maximal zulässiger Abtrag	2,25	µm/Jahr
tatsächlicher Abtrag	4,16	µm/Jahr
tatsächliche Lebensdauer	10,81	Jahre

Der **Deckschichtwiderstand** wird vom **Werkstoff** und den vergangenen **Auslagerungsbedingungen** bestimmt und erlaubt durch das Hinzuziehen der standortbedingten TOW eine Prognose in die Zukunft



***Vielen Dank
für Ihre Aufmerksamkeit!***

Kontakt: Dr.-Ing. Andreas Heyn
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
Institut für Werkstoff- und Fügetechnik
Universitätsplatz 2
39106 – Magdeburg

Andreas.Heyn@ovgu.de

+49 391 671 4507

**KORROSIONSDIAGNOSTIK
DR. ANDREAS HEYN
INFO@CORRDIAG.DE**