

Dissertation

zum Thema:

Korrosion von schmelztauchverzinkten Stahlfeinblechen im Erdreich



An der Montanuniversität Leoben eingereichte
Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der montanistischen Wissenschaften

Ersteller:

Dipl.-Ing. Stefan Ziebermayr

Linz, Jänner 2017

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen verwendet, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit

I declare in lieu of oath that I have written this thesis on my own, used no other than cited references, nor employed any illicit resources.

Kurzfassung

Für die Automobil- und Bauindustrie wird Stahlband mit verschiedenen metallischen Beschichtungen profiliert. Zusätzlich werden Profile im Erdreich eingesetzt, zum Beispiel als Träger von Photovoltaikmodule oder im Weinbau, allgemeiner im Obstbau, um Pflanzen unter hoher Fruchtlast, sowie bei windigen Bedingungen zu stützen. Im Obstbau ersetzen feuerverzinkte Profile zunehmend Modelle aus Holz. Daraus folgt eine zunehmende Bedeutung hinsichtlich der Korrosionsforschung von verzinkten Stählen im Erdreich.

In dieser Arbeit werden die Einflüsse von ausgewählten Bodenbestandteilen und von Substanzen, welche im Weinbau eingesetzt werden, auf die Korrosionsperformance von kalt gewalzten, feuerverzinkten Stahl gezeigt. Die Proben, beschichtet mit Zn, Zn-Al-Mg und Zn-Al Legierungen, wurden im Modellboden (Sand), vermischt mit anderen Bodenbestandteilen, ausgelagert. Zusätzlich wurde der Modellboden mit Substanzen, die im Weinbau eingesetzt werden, wie zum Beispiel Dünger oder Fungizide, vermischt. Dabei wurde festgestellt, dass eine Anreicherung von CuSO_4 und NH_4NO_3 die Korrosionsrate wesentlich steigert. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass legierungsverzinkter Stahl (Zn-Al-Mg und Zn-Al) in fast allen getesteten Böden den gleichen oder einen niedrigeren Masseverlust als konventionell feuerverzinkter Stahl hat.

Neben der Laborauslagerung werden elektrochemische Untersuchungen gezeigt und Korrosionsmechanismen vorgeschlagen. Der generelle Mechanismus besteht aus zwei Teilen: Zum einen tritt gleichmäßige Korrosion (Flächenkorrosion) auf, welche mit zunehmender Tiefe des Erdreiches abnimmt. Zum anderen bilden sich Makroelemente, welche die Korrosionsrate in tieferen Bereichen der Probe beschleunigen. Vorgeschlagen werden auch Mechanismen hinsichtlich der korrosionsfördernden Wirkung von CuSO_4 und NH_4NO_3 .

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen erlauben ein besseres Verständnis der Korrosionsprozesse von feuerverzinktem Stahl im Erdreich und bieten eine Grundlage für weitere Arbeiten sowie für die Interpretation und Vorhersage von Korrosionsschäden.

Abstract

For automotive and building industry, steel with various metallic coatings is profiled. Additionally, profiles are used in soils, e.g. as carrier for photovoltaic modules or in viticulture, more general in fruit growing, to support plants under heavy fruit loads as well as during windy conditions. In fruit growing, profiles made of hot-dip galvanised steel are increasingly replacing wood based models. Therefore, an increasing importance concerning the corrosion research of hot-dip galvanized steel in soil arises/arose.

In this work the influences of chosen soil components and of substances used in viticulture on the corrosion performance of cold-rolled hot-dip galvanised steel are shown. Specimens coated with Zn, Zn-Al-Mg and Zn-Al alloys were exposed to model soil (sand) mixed with other soil components. Additionally, the model soil was mixed with substances used in vineyards, such as fertiliser, fungicide or CuSO_4 . It was found that an accumulation of CuSO_4 and NH_4NO_3 increases the corrosion rate considerably. In addition, it is shown that in nearly all tested soils, alloy coated steel (Zn-Al-Mg and Zn-Al) has the same or lower loss of mass than conventionally hot-dip galvanised steel.

Beside the laboratory exposure, electrochemical investigations are shown and corrosion mechanisms are proposed. The general mechanism consists of two parts: On the one hand general corrosion occurs which decreases with increasing depth of the soil. On the other hand, macro-cells are formed, which accelerate the corrosion rate at lower areas of the specimens. Furthermore, mechanisms concerning the corrosion promoting effect of CuSO_4 and NH_4NO_3 are proposed.

The results of these studies allow a better understanding of the corrosion processes of hot-dip galvanised steels in soil and represent a basis for further work as well as for interpretation and prediction of corrosion damages in soils.

Danksagung

Auf dieser Seite soll all jenen ein großer Dank ausgesprochen werden, die an dieser Arbeit maßgeblich beteiligt waren und auch jenen, die im Umfeld mehr oder weniger direkt am Erfolg dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Zu allererst möchte ich mich bei meinem universitären Betreuer bzw. Doktorvater, Herrn Prof. Gregor Mori für seine unkomplizierte und partnerschaftliche Art der Betreuung recht herzlich bedanken. Das Entgegenkommen auf Augenhöhe kombiniert mit Lob und Kritik an den richtigen Stellen, sowie seine persönlichen Ratschläge zur Beseitigung des einen oder anderen Stolpersteines, haben diese Arbeit für mich wesentlich erleichtert.

Ein großes „Danke“ möchte ich auch Herrn Dr. Martin Fleischanderl für die stundenlangen Diskussionen über Methoden und Mechanismen sowie seinen kritischen Blick auf die Ergebnisse aussprechen. Seine Erfahrung und Herangehensweise an Problemstellungen waren mir Lehre und Hilfe zugleich.

Ein großes Kompliment möchte ich an die Abteilung der voestalpine rund um den Fachbereich Korrosion/Korrosionsschutz richten. Zum einen wegen der überdurchschnittlichen Hilfsbereitschaft, zum anderen für das motivierende persönliche Umfeld.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern. Ihrer (fast) unendlichen Energie ist es zu verdanken, dass ich in der voruniversitären Zeit schlussendlich doch eine Matura absolvierte und somit den Grundstein für ein Studium legen konnte. Vielen Dank, dass ihr mich über all die Jahre in jeder erdenklichen Richtung unterstützt habt!

Mein zweiter ganz besonderer Dank gilt meiner Lebensgefährtin. Danke für deine Unterstützung, deine Motivationsspenden, deine Geduld und deine aufbauenden Worte nach Rückschlägen. Dein Rückhalt „im Hintergrund“ war ein großer und wesentlicher Beitrag zum Abschluss dieser Arbeit!

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	- 4 -
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	- 5 -
2.1	Schmelztauchverzinkung	- 5 -
2.1.1	Weiterentwicklung der Zinkauflage	- 6 -
2.1.2	Zn-Al Legierungen	- 7 -
2.1.3	Zn-Al-Mg Legierungen	- 9 -
2.2	Korrosion von verzinktem und legierungsverzinktem Stahl	- 12 -
2.2.1	Korrosion von Zink	- 12 -
2.2.2	Korrosion von Zink-Aluminium Legierungen	- 14 -
2.2.2.1	Galvalume	- 14 -
2.2.2.2	Galfan	- 15 -
2.2.3	Korrosion einer Zink-Aluminium-Magnesium Legierung	- 16 -
2.3	Böden	- 17 -
2.3.1	Klassifizierung von Böden	- 18 -
2.4	Korrosion im Erdboden	- 19 -
2.4.1	Einflussgrößen auf die Korrosion in Erdböden	- 19 -
2.4.2	Mikrobiell induzierte Korrosion	- 21 -
2.4.3	Einflüsse durch die Bewirtschaftung von Wein und Obstgärten	- 22 -
2.4.4	Korrosionsforschung im Erdboden – Stand der Technik und Überleitung	- 23 -
3	EXPERIMENTELLES	- 25 -
3.1	Versuchsaufbauten	- 25 -
3.1.1	Parameterstudie – Auslagerung im Labor	- 25 -
3.1.2	Probenpfahl für orts aufgelöste elektrochemische Untersuchungen im Erdreich	- 26 -
3.1.3	Elektrochemische Untersuchungsmethoden	- 30 -

3.2	Untersuchte Materialien	- 33 -
3.3	Modellböden	- 34 -
3.4	Freibewitterung	- 36 -
3.5	Probencharakterisierung	- 37 -
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	- 39 -
4.1	Parameterstudie – Auslagerung im Labor	- 39 -
4.1.1	Reproduzierbarkeit	- 39 -
4.1.2	Erscheinungsbild der Proben	- 40 -
4.1.3	Bodenfeuchte	- 42 -
4.1.4	Korrosive Belastung durch Bodenbestandteile	- 43 -
4.1.5	Korrosive Belastung durch landwirtschaftlich genutzte Substanzen	- 51 -
4.1.5.1	Korrosive Belastung durch Anreicherung landwirtschaftlich genutzter Substanzen	- 55 -
4.1.5.2	Konzentrationsabhängigkeit von NH_4NO_3 und CuSO_4	- 59 -
4.1.5.3	Einfluss von Kupfer im CuSO_4 – haltigen Boden	- 60 -
4.1.5.4	Abscheidung von metallischem Kupfer an der Verzinkung	- 62 -
4.1.6	Masseverlust als Funktion der Verzinkung	- 63 -
4.1.7	Einfluss des Mediums Sand	- 64 -
4.1.8	Schichtdickenanalyse	- 65 -
4.2	Freibewitterung im Boden	- 67 -
4.3	Korrosionsprodukte	- 70 -
4.4	Elektrochemische Untersuchungen in Kurzschlussanordnung	- 72 -
4.4.1	Galvanisches Element in salzhaltigen Böden	- 76 -
4.4.1.1	Galvanisches Element in NaCl – haltigem Boden	- 77 -
4.4.1.2	Einfluss des pH-Wertes im NaCl -haltigen Modellboden	- 82 -
4.4.1.3	Einfluss von Kationen im Modellboden	- 85 -
4.4.1.4	Einfluss von CuSO_4 im Modellboden	- 88 -
4.4.2	Zusammenfassende Ergebnisse aus Versuchen in Kurzschlussanordnung	- 92 -

4.5	Ruhepotentialmessungen	- 94 -
4.5.1	Modellboden Sand	- 94 -
4.5.2	Einfluss des Sauerstoffgehaltes	- 95 -
4.6	Potentiostatische und –dynamische Untersuchungen in Sand	- 98 -
4.6.1	Zyklische Voltammetrie (CV)	- 98 -
4.6.1.1	Bedingungen	- 98 -
4.6.1.2	Boratpuffer pH 8,5 und der Einfluss von Sand	- 100 -
4.6.1.3	Einfluss der Verzinkung in Sand	- 102 -
4.6.1.4	Einfluss von NaCl und CuSO ₄	- 103 -
4.6.1.5	Einfluss von CaCO ₃ und NH ₄ NO ₃	- 105 -
4.6.2	Potentiostatische Belastung im Erdboden	- 109 -
4.7	Modellpfahl im Erdreich - Potential und galvanischer Strom als Funktion der Tiefe	- 114 -
5	ZUSAMMENFASSUNG	- 121 -
6	ANHANG	- 124 -
7	LITERATURVERZEICHNIS	- 141 -

1 Einleitung und Zielsetzung

Zumindest seitdem Pipelines vergraben werden, ist Korrosion im Erdreich ein Forschungsthema. Allerdings wird der allergrößte Teil der erdvergrabenen Pipelines nicht durch Verzinken, sondern durch andere Methoden, wie Anstriche, Opferanoden oder aktiv kathodisch (Fremdstrom) vor Korrosion geschützt. Daher beschränkt sich die Forschung bislang größtenteils auf Eisenwerkstoffe.

Neuere Entwicklungen, wie Fotovoltaik-Parks oder der Ersatz von hölzernen Spalierpfählen im Obstbau, bringen zunehmend auch verzinkte Stähle ins Erdreich. Diese zeigen eine erhöhte Beständigkeit bzw. schützen das darunterliegende Eisen vor Korrosion, ohne dass oben beschriebene Methoden angewendet werden müssen. Dies ist einerseits auf die Barrierewirkung des Zinks, also der Abschottung des Stahlsubstrats von der korrosiven Umgebung, zurückzuführen. Andererseits bietet Zink einen galvanischen Schutz. Es ist unedler als Eisen und löst sich daher an dessen Stelle auf, wobei die Auflösungsgeschwindigkeit langsamer ist als jene von Eisen.

Es stellt sich jedoch die Frage, wie haltbar sind solche Materialien im Erdreich bzw. wie wirken sich verschiedene Bodenbestandteile auf deren Performance aus. In der Landwirtschaft werden zusätzlich durch die Bewirtschaftung Chemikalien eingebracht, deren Auswirkungen nicht erforscht sind. Des Weiteren wird bewässert, was die Zeit, in der Korrosion überhaupt möglich ist, erhöht.

Korrosion im Erdreich ist ein sehr breit gefächertes Thema, weshalb alle Fragen, bis hin zur kompletten mechanistischen Aufklärung, nicht in einer Arbeit allumfassend beantwortet werden können. Ziel dieser Arbeit ist es, ein grundlegendes Verständnis über die Vorgänge zu schaffen und Bausteine zu den Korrosionsvorgängen von klassischem und legierungsverzinktem Stahl im Erdreich zu liefern.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel zeigt die Schmelztauchverzinkung, beschäftigt sich mit der Korrosion von Zink und den verwendeten Legierungen und bietet Grundlagen zur Korrosion im Erdreich. Im letzten Unterkapitel wird der methodische Stand der Technik dargestellt. Als Überleitung zum nächsten Kapitel werden die daraus folgenden Ableitungen auf die eigene Methodik beschrieben.

2.1 Schmelztauchverzinkung

Spalierpfähle, welche in den Boden eingebracht werden können, werden aus kalt gewalztem, verzinktem Stahl hergestellt. Der dazu notwendige Verzinkungsprozess kann einerseits im Batchverfahren durchgeführt werden (Stückverzinkung) oder in einem kontinuierlichen Verzinkungsprozess (Sendzimir-Prozess [1]). Dabei werden Endlosstahlbänder mit etwa 200 Metern pro Minute verzinkt. Eine schematische Darstellung einer solchen Anlage ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Das Stahlband wird durch einen Reinigungsteil, gefolgt von einem Ofenteil zur Erhitzung/Reinigung in das mit flüssigem Zink gefüllte Schmelzbad geführt und anschließend abgekühlt. Im Reinigungsteil werden Öl-, Schmutz- und Metallreste durch eine alkalische Reinigung entfernt. Anschließend erfolgt eine elektrolytische Reinigung. Im Ofenteil wird bei 500 – 760°C unter N_2/H_2 Atmosphäre weiter gereinigt bzw. organische Verbindungen entfernt sowie Oberflächenoxide reduziert. Nach dem Zinkbad wird mittels Gasstrom Zink abgestreift und dadurch die Zinkschichtdicke eingestellt. Ein nachgeschalteter Ofen ermöglicht durch Halten der Temperatur eine Produktion von Galvannealed-Stählen [2,3].

Um die Zinkschichthaftung und die Umformbarkeit zu verbessern, wird dem Schmelzbad nicht nur Zink, sondern auch 0,1-0,2 % Aluminium zugegeben. Durch die Oxidation des Al bildet sich an der Oberfläche eine Haut, wodurch weniger Sauerstoff in das Zinkbad eindringt und damit die Zinkschlackenbildung minimiert wird. Zusätzlich wirkt das Aluminium an der Grenzschicht Stahl / Zink, indem es dort die Reaktion zwischen Eisen und Zink reduziert und dadurch zu einer besseren Haftung der Zinkschicht beiträgt. Des Weiteren führt Aluminium zu einer glänzenderen Oberfläche [2,3].

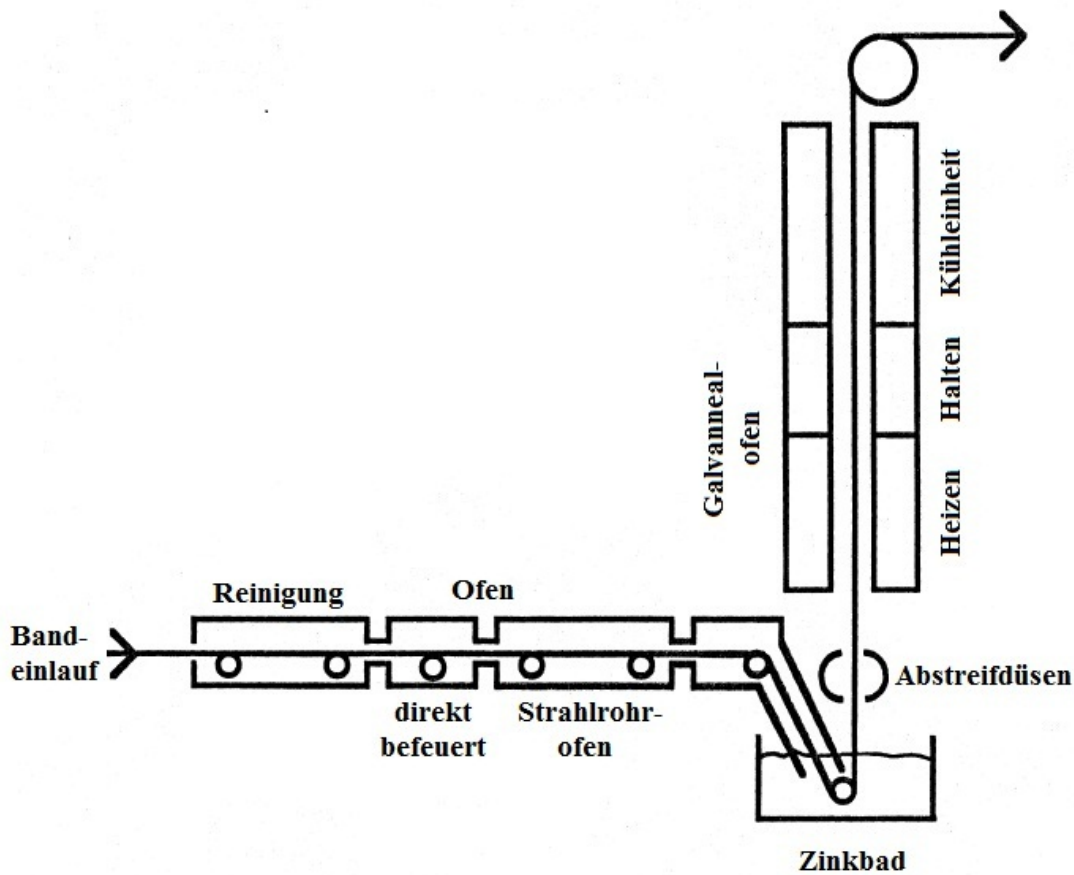


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Schmelztauchverzinkung, aus [2].

2.1.1 Weiterentwicklung der Zinkauflage

Auf der Suche nach verbesserten Eigenschaften wurden in den letzten 45 Jahren zahlreiche neue Zinklegierungen entwickelt. Gewünschte Eigenschaften sind neben dem gesteigerten Korrosionsschutz auch gute Umform-, Schweiß- und Lackierbarkeit [2]. Im Zuge dieser Arbeit wurden Aluminium-Zink- bzw. Zink-Aluminium-Legierungen, konkret *Galvalume* [4] und *Galfan* [5] untersucht, welche durch ihren Aluminiumanteil und sich bildende Aluminiumoxide eine widerstandsfähigere Barrierschicht als die klassisch verzinkte Variante ausbilden [6].

Erst etwas später kamen im asiatischen Raum Mg – haltige Legierungen auf, wovon sich eine Steigerung der Korrosionsperformance versprochen wurde. Bis sich solche Legierungen auch bei europäischen Stahlproduzenten durchsetzen, dauerte es noch weitere Jahre [6].

2.1.2 Zn-Al Legierungen

Die Zusammensetzungen von in dieser Arbeit verwendeten Legierungen sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1: Zusammensetzung verwendeter Zn-Al legierungsverzinkter Stähle, nach [2].

Markenname	Zinkgehalt / m%	Aluminiumgehalt / m%	Andere Elemente / m%
Galfan	43,6	55	1,6 Si
Galvalume	95	5	<0,05 La-Ce Mischmetall

Galfan

Die Entwickler von *Galfan* versprachen sich durch die Zugabe von 5 m% Aluminium eine erhöhte Korrosionsperformance und eine bessere Lackierbarkeit. Bei der Verzinkung auf den vorhandenen großtechnischen Anlagen wurde festgestellt, dass Bereiche auf der Stahloberfläche unverzinkt blieben. Daher wurde versucht, die Benetzbarkeit und Fließigenschaften durch Zugabe weiterer Elemente zu optimieren. Am Ende der Untersuchungen zeigte sich, dass geringe Mengen an Ce-La Mischmetall diese Fehlstellen unterbinden und zusätzlich noch, bei reduzierten Gehalten an anderen Metallen (z.B.: Pb, Sn), die Korrosion an den Korngrenzen reduziert werden kann [7].

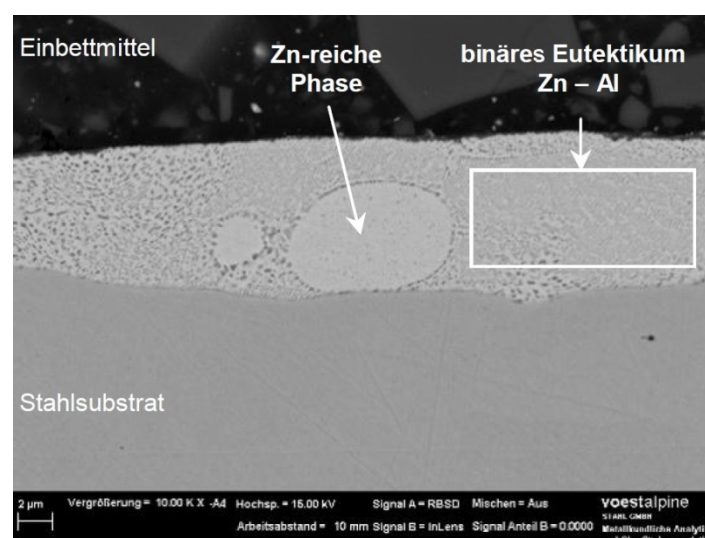


Abbildung 2.2: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur von *Galfan*, aus [8].

Galfan überzeugt durch bessere Ergebnisse im Salzsprühtest und zeigt eine gute Umformbarkeit [9,10].

Die zweiphasige Mikrostruktur von *Galfan* ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Eine Phase besteht aus zinkreichen Partikel. Diese ist von der zweiten Phase umgeben, einem eutektischen Gemisch aus Aluminiumlamellen und zinkreicheren Anteilen. Die Homogenität der Auflage ist von der Abkühlrate nach der Verzinkung abhängig und nimmt bei höheren Raten zu [10].

Galvalume

Die Entwickler von *Galvalume* begannen auf Pilotanlagen verschiedene Al-Zn Legierungen zu produzieren und unterzogen sie einer Freibewitterung. Als optimal stellte sich die Legierung mit 55 m% Aluminium heraus. Trotz des hohen Al-Anteils bietet diese Legierung einen galvanischen Schutz und hat eine doppelt so lange Lebensdauer, wie gleich dicke, klassisch verzinkte Stahlteile [11]. Abbildung 2.3 zeigt, dass das Optimum der Legierungszusammensetzung in der Freibewitterung mit dem Optimum im Salzsprühtest übereinstimmt [12].

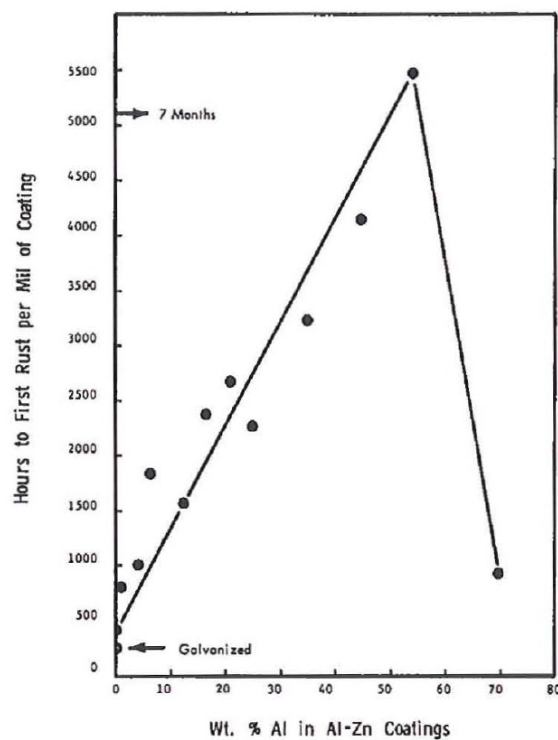


Abbildung 2.3: Einfluss des Aluminiumgehaltes auf das Korrosionsverhalten einer Zink-Aluminium-Legierung im Salzsprühtest, 1 mil = 25,4 μm [12].

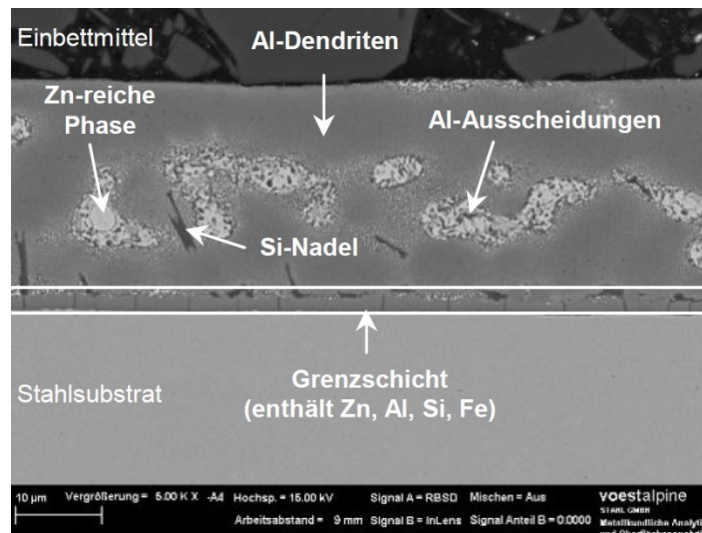


Abbildung 2.4: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur von *Galvalume*, aus [8].

Seit der Patentanmeldung [4] durch die Bethlehem Steel Corporation wird *Galvalume* unlackiert, zum Beispiel auf Hallendächern, angewendet [11].

Bei der großtechnischen Herstellung treten stark exotherme Reaktionen des Stahlbandes mit dem Schmelzbad auf [13]. Daher wird dem Bad 1,6 m% Si zugesetzt, welches eine feste Schicht an der Substratoberfläche bildet und dadurch die Reaktion zwischen Stahlband und dem Aluminium aus dem Schmelzbad hemmt [14].

Die Mikrostruktur von *Galvalume* ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Eine zinkreiche Phase (mit Al-Ausscheidungen) ist von Aluminiumdendriten umgeben. Dazwischen befinden sich vereinzelt Si-Nadel [12].

2.1.3 Zn-Al-Mg Legierungen

Die Entwicklung dieser Legierungen setzte zuerst im asiatischen Raum ein, gefolgt von europäischen Herstellern. Tabelle 2.2 zeigt Zusammensetzungen wichtiger kommerziell erhältlicher Produkte. Da in dieser Arbeit nur *corrender* (Zink-Magnesium-Aluminium), produziert von der voestalpine, verwendet wurde, wird im Folgenden auch nur auf diese Legierung eingegangen.

Zu Beginn der Entwicklung wurde die Verzinkung mittels Vakuumbeschichtung (PVD – Physical Vapour Deposition) aufgebracht. Die überzeugende Performance bewog die voestalpine weiter

Tabelle 2.2: Zusammensetzung kommerzieller Zn-Al-Mg-Beschichtungen am asiatischen und europäischen Markt.

Markenname	Al-Gehalt / m%	Mg-Gehalt / m%	Andere Elemente / m%	Entwickler
Super Zinc [6]	4,5	0,1	-	Nippon Steel
Dymazinc [6]	0,2	0,5	-	Nippon Steel
ZAM [6]	6	3	-	Nippon Steel
Super Dyma [6]	11	3	0,2 Si	Nippon Steel
MagiZinc [15]	1,5	1,5	-	Corus Steel
ZMg EcoProtect [16]	0,3-1	1	-	Thyssen Krupp Stahl
Magnelis [17]	3,5	3	-	ArcelorMittal
corrender [18], auch ZM oder Zink-Magnesium	2,5	1,5	-	voestalpine Stahl

zu entwickeln. Unter anderem aus Kostengründen wurde 2005 auf eine Schichtaufbringung mittels Feuerverzinkung umgestellt.

Zu Beginn wurde eine Legierung mit je 2 m% Al und Mg verwendet, welche gute Umform-, Lackier- und Schweißbarkeit sowie gute Korrosionseigenschaften zeigt [19,20]. Später folgte eine Weiterentwicklung durch Veränderung der Legierungszusammensetzung auf 2,5 % Al und 1,5 % Mg [18].

Die gute Korrosionsperformance bei Chloridbelastung, bestimmt im Salzsprühtest nach

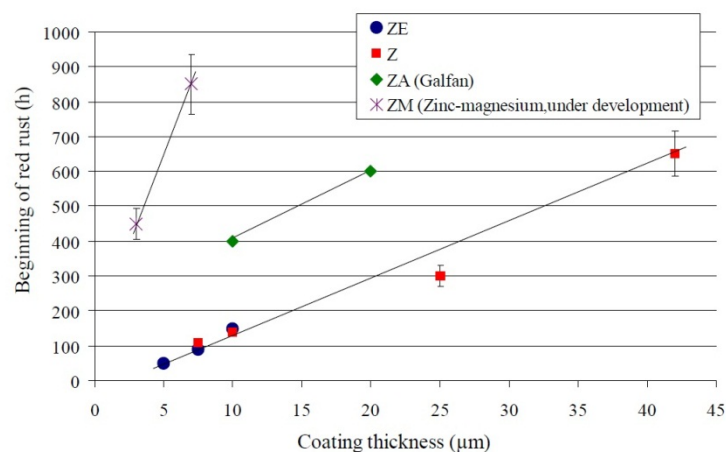


Abbildung 2.5: Vergleich von Zink-Magnesium-Aluminium schmelztauchverzinktem Stahlband (*corrender*, ZM) mit klassisch schmelztauchverzinktem (Z), elektrolytisch verzinktem (ZE) und *Galfan* (ZA) im Salzsprühtest (DIN 50021-SS), aus [21].

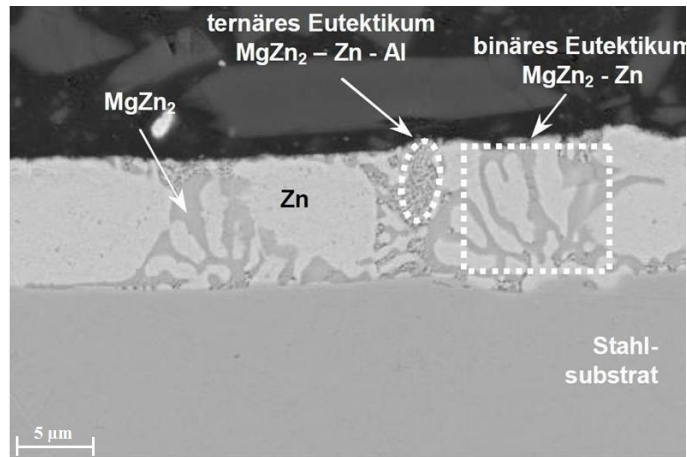


Abbildung 2.6: REM - Aufnahme eines Querschliffes einer Zink-Magnesium-Aluminium (*corrender*, ZM) Beschichtung, aus [6].

DIN 50021-SS, ist aus Abbildung 2.5 zu erkennen. Selbst bei geringeren Schichtdicken ist die Dauer, bis Rotrost auftritt, länger als bei klassisch, elektrolytisch oder *Galfan* verzinkten Varianten [21].

Durch die Zulegierung von Al und Mg wird, neben der erhöhter Chloridbeständigkeit, eine höhere Härte, gute Umformbarkeit mit geringem Abrieb und eine gute Schichthaftung erreicht [19]. Dies sind Eigenschaften, die für die Profilierung von Stahlband gewünscht sind und machen dadurch *corrender* für solche Anwendungen besonders geeignet.

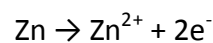
Die Mikrostruktur, welche in Abbildung 2.6 dargestellt ist, besteht aus Zinkdendriten mit einem geringen Anteil an Aluminium. Dazwischen befinden sich das binäre Eutektikum, bestehend aus Zink und $MgZn_2$, und das ternäre Eutektikum, bestehend aus Zink, Aluminium und $MgZn_2$ [6]. Die $MgZn_2$ Phase (Laves-Phase), mit der Zusammensetzung AB_2 , besitzt ein Radienverhältnis von R_A/R_B von 1,225, wodurch eine sehr dichte Packung entsteht [22].

2.2 Korrosion von verzinktem und legierungsverzinktem Stahl

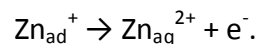
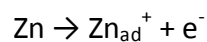
Im Folgenden werden die klassischen Korrosionsmechanismen von Zink dargestellt und ein Überblick über die Korrosion der verwendeten Legierungen gegeben.

2.2.1 Korrosion von Zink

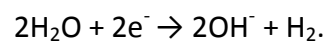
Zink ist mit einem Standardpotential von $E^0 = 0,763 \text{ V}_{\text{SHE}}$ ein unedles Metall. Die anodische Auflösung bzw. Oxidation von Zink



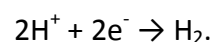
führt zur Bildung von ionischem Zn^{2+} und Elektronen werden freigesetzt [23]. Unter bestimmten Bedingungen erfolgt die Reaktion in zwei Teilschritten, so zum Beispiel in einer NaClO_4 - Lösung, in der im ersten Schritt eine Oxidation zu einwertigen Zink-Kationen erfolgt, welche adsorbieren. Im zweiten Schritt werden sie zu Zn^{2+} oxidiert [23]:



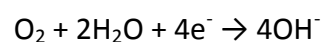
Die Elektronen aus der Oxidation werden in einer Kathodenreaktion verbraucht. Je nach pH-Wert wird dabei Sauerstoff reduziert oder Wasserstoff gebildet. In alkalischen Medien kann Wasser reduziert bzw. Wasserstoff gebildet werden [23]:



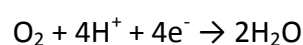
Ist der pH – Wert neutral oder saurer kann Wasserstoff aus H^+ gebildet werden [23]:



Des Weiteren kann gelöster Sauerstoff sowohl in neutralen und basischen Medien



als auch in sauren Medien



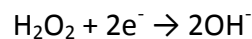
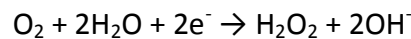
reduziert werden [23].

Die Oxidation des Zinks braucht also eine Gegenreaktion, die die Elektronen wieder verbraucht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Oxidation ist dabei die Kathodenreaktion, die Zinkauflösung läuft also kathodisch kontrolliert ab [23].

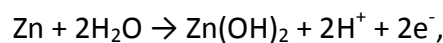
Die Reduktion von Wassermolekülen spielt bei neutralen Medien und Raumtemperatur kaum eine Rolle [23].

In schwach sauren Medien gibt es an vielen Metallen eine Hemmung der H^+ Reduktion durch die Wasserstoffüberspannung. Diese ist auf Zink besonders hoch und führt daher zu geringen Oxidationsraten des Zinks [23].

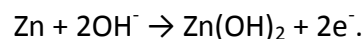
Die Sauerstoffreduktion ist diffusionskontrolliert und wird in zwei Teilschritten beschrieben [23]:



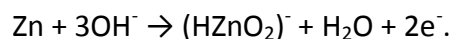
Oxidation und Reduktion gemeinsam betrachtet, bildet sich bei Auflösung von Zink $Zn(OH)_2$. Je nach Bedingungen geschieht dies entweder durch Zinkoxidation kombiniert mit Wasserreduktion



oder kombiniert mit Hydroxidionen aus der Sauerstoffreduktion / dem Medium



Bei höheren pH-Werten ist die Bildung von Zink-Kationen möglich, wo neben der Zinkoxidation, Hydroxidionen aus der Sauerstoffreduktion / dem Medium miteinander reagieren [23]:



Die hydroxidische, in weiterer Folge auch oxidische Deckschicht, ist der Grund für die gute Korrosionsbeständigkeit von Zink, da diese Schicht die kathodischen Reaktionen hemmt. Die Stabilität der Deckschicht ist unter anderem vom pH-Wert abhängig. Aus dem Pourbaix-Diagramm in Abbildung 2.7 ist ein stabiler Bereich von pH 8 – 11 erkennbar. pH-Werte darüber und darunter lassen keine Deckschichten zu bzw. lösen bestehende auf. Daher gibt es in diesen Fällen keine Schutzwirkung mehr.

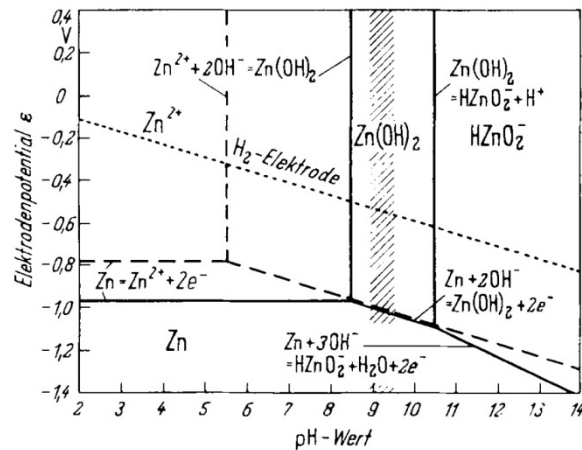


Abbildung 2.7: Pourbaix-Diagramm des Systems Zink/Wasser bei 25°C, aus [23].

Zusätzlich ist neben dieser Deckschicht auch mit einer ZnCO_3 Bildung, verursacht durch CO_2 aus der Atmosphäre, zu rechnen. Kombiniert mit Zn(OH)_2 ergibt sich der Weißrost mit einer typischen Zusammensetzung von $2\cdot\text{Zn(CO)}_3\cdot\text{Zn(OH)}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Je höher der ZnCO_3 Anteil, desto festhafter und stabiler ist die Deckschicht [23].

An der Atmosphäre spielen noch weitere Einflussgrößen eine Rolle. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist von der relativen Luftfeuchte abhängig und erreicht ihr Maximum zwischen 75 und 95 %. Weitere Bedeutung besitzen SO_2 und Chlorid in der Luft. SO_2 erniedrigt im Regen- oder Spritzwasser den pH-Wert, was als Folge des amphoteren Verhalten des Zinks zur ständigen Auflösung der Schutzschicht führt. Chlorid erhöht die Leitfähigkeit des Elektrolyten und damit die Korrosionsgeschwindigkeit [23].

2.2.2 Korrosion von Zink-Aluminium Legierungen

2.2.2.1 Galvalume

Aluminium hat eine stabile Passivschicht, wodurch äußerst geringe Abtragsraten beobachtet werden können. In einer Studie [12] zeigt Aluminium nach 9 Jahren Freibewitterung in verschiedenen Umgebungen den geringsten Abtrag, gefolgt von *Galvalume*. Beide Varianten sind klassisch verzinktem Stahl deutlich überlegen. Eine 30 Jahre durchgeführte Freibewitterung in maritimer, ländlicher und industrieller Umgebung attestiert ebenfalls einen deutlich erhöhten Korrosionsschutz [11].

Aus Sicht des Abtrages würde eine reine Aluminiumbeschichtung einen deutlich höheren Korrosionsschutz als Zink bieten. Allerdings ist nicht nur der flächige Abtrag von Bedeutung, sondern auch ein galvanischer Schutz. Die Verzinkung soll freiliegendes Grundmaterial, wie Kanten oder Verletzungen der Schicht, schützen. Diese Eigenschaft hat reines Aluminium nicht. Daher ist ein Kompromiss zwischen klassischer Verzinkung, welche grundsätzlich den besseren galvanischen Schutz bietet und Aluminium, welches den geringeren Abtrag zeigt, notwendig [12]. *Galvalume* ist so ein Kompromiss.

Der Korrosionsmechanismus wurde in chloridhaltiger Lösung untersucht. Das Korrosionspotential liegt zu Beginn nahe jenem von Zink in der gleichen Lösung. Daraus folgt, dass die zinkreiche, interdendritische Phase aufgelöst wird. Dies bleibt solange, bis die Phase komplett verbraucht ist. Das Potential ist bis dahin unedler als jenes von Eisen und kann dieses dadurch schützen. Anschließend steigt das Potential auf jenes der Aluminium-Phase [12]. Untersuchungen von freibewitterten Proben zeigten das gleiche Bild. Es konnte weiters festgestellt werden, dass durch den Angriff der interdendritischen Phase Korrosionsprodukte gebildet werden, durch welche ein zusätzlicher Schutz gegeben ist. Nach kompletter Auflösung der Phase werden die Al-Dendriten angegriffen, teilweise kommt es auch zu einem Grundmaterialangriff, obwohl noch Al-Dendriten vorhanden sind [11,12,24].

2.2.2.2 Galfan

Eine Studie über *Galfan* (vgl. Abbildung 2.8) berichtet nach 10 Jahren Freibewitterung in stark maritimen, maritimen, industriellen und ländlichen Gebieten über einen halbierten Zinkschichtdickenverlust im Vergleich zur klassischen Verzinkung [25]. Vergleichbares zeigt die Beschichtung auch in einem Salzsprühtest [8]. *Galfan* passiviert, die Korrosionsrate nimmt also mit der Zeit ab, ist zu Beginn aber jener von klassisch verzinkten Proben ähnlich. Auf allen Proben befand sich nach 10 Jahren noch eine schützende Schicht. Selbst wenn sie bereits komplett umgesetzt wurde, konnte sie das Grundmaterial und die Kanten noch vor Angriffen schützen. Anders die klassisch verzinkte Variante. Dort war die Zinkschicht teilweise komplett verbraucht und es wurde Grundmaterialangriff beobachtet [25].

Zum Korrosionsmechanismus gibt es die Hypothese, dass Aluminium im ersten Stadium bis zur Oberfläche der Beschichtung diffundiert (kalte Diffusion), da zu diesem Zeitpunkt an der

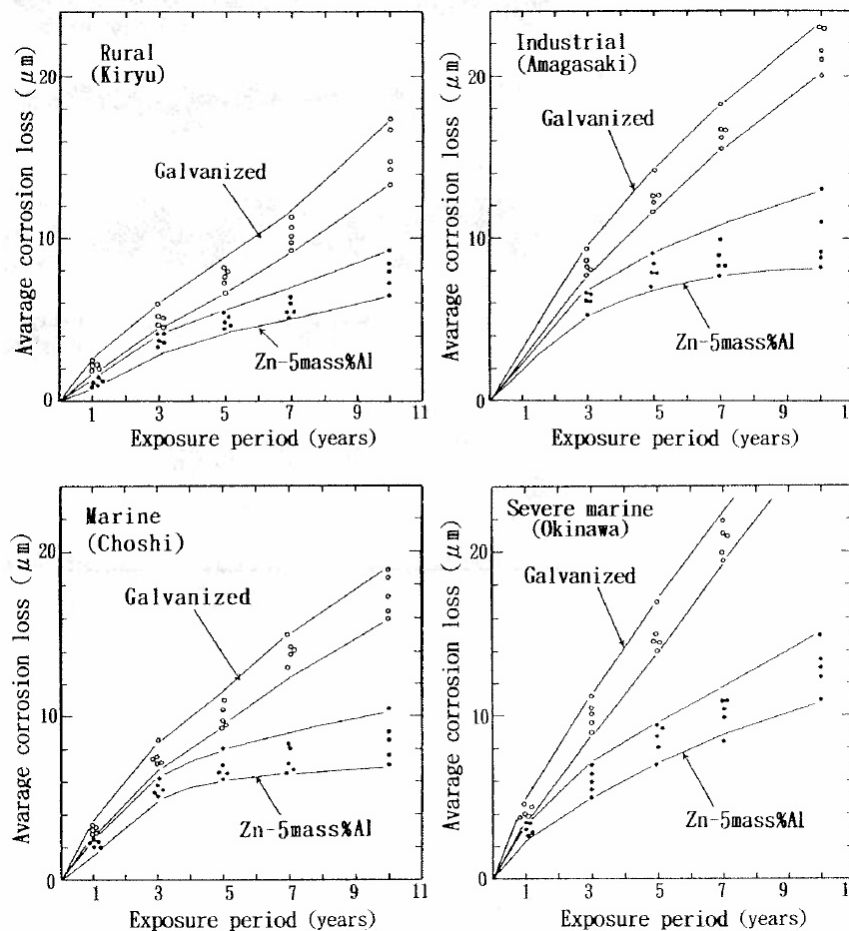


Abbildung 2.8: Schutzschichtabtrag von *Galfan* im Vergleich zu klassisch verzinktem Stahl in der Freibewitterung, aus [25].

Oberfläche der Gehalt an Aluminium deutlich höher ist als im eutektischen Gemisch. Zurückgeführt wird dies auf die höhere Mobilität des Aluminiums im Vergleich zu Zink. Als Folge bildet sich eine temporäre Passivschicht aus Aluminiumoxiden. In weiterer Folge diffundiert aber das Zink ebenfalls an die Oberfläche und bildet dort Korrosionsprodukte. Diese Diffusion ist langsamer als die klassische Zinkoxidation und verringert dadurch die Korrosionsgeschwindigkeit [26].

2.2.3 Korrosion einer Zink-Aluminium-Magnesium Legierung

Die Zink-Aluminium-Magnesium - Beschichtung *corrender* bietet im Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 [27], wie Abbildung 2.9 zeigt, eine verlängerte Dauer, bis Rotrost auftritt.

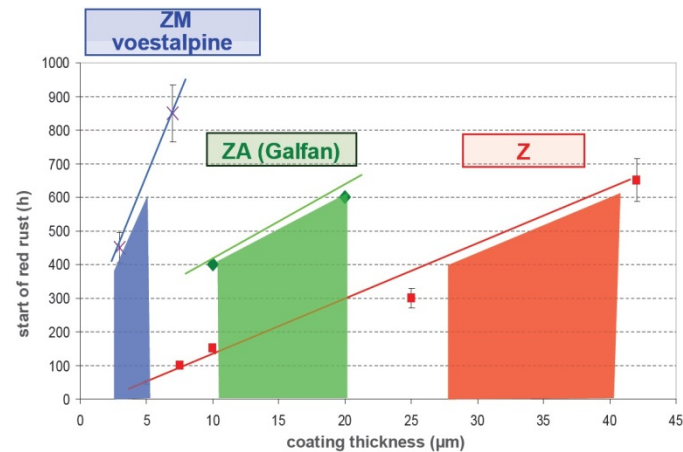


Abbildung 2.9: Rotrostbeständigkeit von Zink-Magnesium-Aluminium (*corrender*) im Vergleich zu *Galfan* und der klassischen Verzinkung in Abhängigkeit von der Schichtdicke, aus [20].

Dadurch kann selbst bei geringeren Schichtdicken später Rotrost beobachtet werden als zum Beispiel bei *Galfan* [20].

Die erhöhte Rotrostbeständigkeit zeigt sich auch auf Realbauteilen, wie zum Beispiel Spalierpfählen. In diesem Test wird bei *corrender* erst nach 800 h im Salzsprühnebeltest Rotrost beobachtet. Klassisch verzinktes sowie stückverzinktes Material bildet selbst bei höheren Verzinkungsdicken früher Rotrost [19].

Die Forschergruppe des Herstellers führt die erhöhte Schutzwirkung auf die Bildung einer aluminiumreichen Schicht an der Grenzfläche zwischen Substrat und Verzinkung, die sich nach kurzer Zeit im Salzsprühnebeltest bildet, zurück [6].

2.3 Böden

Als Boden werden alle losen Materialien an der Erdoberfläche genannt, welche in der Lage sind, Leben zu unterstützen [28]. Dazu zählen nicht nur die oberen Zentimeter, die bewirtschaftet werden können, sondern auch das gesamte lose Material bis zum Erreichen von festem Gestein. Begriffe wie Ton, Sand oder Torf sind allgemein bekannte „Bodenarten“. Tatsächlich sind Böden ein wesentlich komplexeres Gemisch aus Mineralien und organischen Bestandteilen aus der Verwitterung und biochemischen Zersetzung. Mineralien stammen aus der Verwitterung von Gestein, organische Bestandteile aus der Vegetation und der Umsetzung abgestorbener Vegetation sowie aus lebenden und verstorbenen Tieren. Die Bestandteile

werden mit zunehmender Zeit kleiner. Ebenfalls wichtige Bestandteile stellen Wasser und Luft dar, wodurch eine biochemische Aktivität von Organismen erst möglich wird [28].

Böden sind nach unten hin in verschiedene Schichten unterteilt. Diese entstehen durch die sich im Laufe der Geschichte ändernden Bedingungen für die Verwitterung bzw. Zersetzung. Sie unterscheiden sich in der Farbe, physikalischer Struktur und in den chemischen Eigenschaften und werden Horizonte genannt. Abhängig von der Struktur gibt es verschieden ausgeprägte Wasser- und Luftbewegungen sowie Wasser- und Luftmengen. Grob beinhaltet ein durchschnittlicher Boden 45% Mineralien, je 25% Wasser und Luft, sowie 4-5% organische Bestandteile [28].

Der oberste Horizont wird als A-Horizont bezeichnet. Er enthält einen Großteil der organischen Bestandteile, damit den Großteil der biologischen / chemischen Aktivität, was zu einer dunkleren Farbe führt. Der A-Horizont ist naturgemäß auf Grund seiner Oberflächennähe derjenige, der am weitesten entwickelt wurde. In einem Zeitraum von 500 Jahren werden ca. 2 cm A-Horizont gebildet. Zusätzlich zu natürlichen Vorgängen beeinflussen die Landwirtschaft, Gebäude/Bau und Verkehr den Boden [28].

Der darunterliegende B-Horizont ist heller, oftmals braun oder rötlich, auf Grund von Eisenoxiden aus der Verwitterung von Tonmineralien. In diesem Horizont findet man noch Wurzeln von Pflanzen und Lebewesen, die die zur Verfügung stehenden Nährstoffe, Wasser und Luft, nutzen [28].

Der darunterliegende „Bulk“ wird als C-Horizont bezeichnet. Dieser ist von der Oberfläche so weit entfernt, dass keine Verwitterung stattfinden kann oder der Horizont ist zu jung, um umgesetzt worden zu sein. Darin befinden sich Steinformationen bzw. hartes Gestein [28].

Oftmals zeigen Böden noch andere Horizonte. In vielen europäischen Böden findet man zwischen A- und B- einen E-Horizont. Dieser ist ausgewaschen, besitzt weniger Feinanteile (Ton, organische und ionische Bestandteile, Nährstoffe) als A- oder B-Horizonte und hat daher eine blässere Farbe. In diesem Horizont gibt es wenig biologische Aktivität [28].

2.3.1 Klassifizierung von Böden

Aus der Geschichte stammen viele verschiedene Klassifizierungssysteme. Es existieren unter anderem Einteilungen nach biologischer Aktivität oder nach der Fähigkeit, Gebäude zu tragen,

je nachdem welchem Zweck Böden dienen sollen. Auch verschiedene Länder führen verschiedene Klassifizierungen. Um eine Vergleichbarkeit zu schaffen, wurde ein neues weltweites System namens „World Reference Base for Soil Resources (WRB)“ eingeführt, welches von der Europäischen Union übernommen wurde. Auf Grund der hohen Anzahl an Böden sind diese hier nicht angeführt, können aber im Soil Atlas Europe [28] nachgelesen werden.

Eine weitere Möglichkeit der Einteilung bietet die DIN 50 929:1985 (Teil 3) [29]. Diese Norm teilt die Böden nach Korrosivität in vier Klassen ein. Für zahlreiche Parameter werden Punkte vergeben, deren Summe dann einer der Klassen „praktisch nicht aggressiv“, „schwach aggressiv“, „aggressiv“ oder „stark aggressiv“ entspricht. Die Bodenklasse spiegelt nicht zwangsläufig die Korrosionsbelastung durch den Boden wider. Archäologische Funde verhielten sich nicht entsprechend der bestimmten Bodenklasse [30].

2.4 Korrosion im Erdboden

Die Reaktionen bei Sauerstoffkorrosion im Erdreich laufen vergleichbar mit jenen in neutralen, wässrigen Medien ab. Im Boden wird, wie auch an der Atmosphäre, ein bestimmter Feuchtigkeitsgehalt benötigt, um überhaupt Korrosion zu beobachten. Der feuchte Boden wirkt als Elektrolyt. In ungesättigten Böden wird davon ausgegangen, dass der Korrosionsangriff hauptsächlich vom Bodenwiderstand abhängt und von der Sauerstoffdiffusion kontrolliert wird [31,32].

2.4.1 Einflussgrößen auf die Korrosion in Erdböden

Der Einfluss von Gleich- und Wechselstrom wird hier nicht behandelt, da dieser für die Fragestellungen in dieser Arbeit keine Rolle spielt.

Der **Wassergehalt** bestimmt die Nachdiffusion von Sauerstoff. Je höher der Wassergehalt, desto niedriger ist der Luftanteil auf Grund von abnehmendem freien Volumen zwischen den Bodenteilchen. Die Bodenleitfähigkeit nimmt zu, daraus folgt ein erhöhter Korrosionsangriff. Dies gilt bis zu einem kritischen Wassergehalt, der aber noch keiner Sättigung entspricht. Ab diesem nimmt der Korrosionsangriff (bei kathodischer Sauerstoffreduktion) auf Grund des mangelnden bzw. abnehmenden Sauerstoffzugangs wieder ab, bis schließlich die

Wassersättigung erreicht ist. Vor diesem kritischen Gehalt ist Sauerstoff im Überfluss vorhanden und die Nachdiffusion ist schnell genug. In mediterranem Klima (Kalifornien, Weingut) wird von einem Wassergehalt im Winter von 8%-16%, im Sommer von 10% bis zu 22% ($\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$ trockener Erde) nach starken Regenfällen berichtet. Das Verhältnis Wasser/Luft und die **Größe der Bodenteilchen** (kleine Teilchen behindern den Sauerstoffzugang stärker) sind für die Kinetik der Korrosion entscheidend. Je nach Größe der Bodenteilchen kann es zu Flächen- oder Lochkorrosion kommen. Bei einer Sättigung des Bodens spielt die Teilchengröße eine untergeordnete Rolle, es tritt der Einfluss des Fluides in den Vordergrund [31,33,34,35,36,37].

Bei gleichem Bodenhorizont ist mit zunehmender Tiefe (und damit abnehmender Belüftung) eine höhere Korrosionsrate zu beobachten. Die Abhängigkeit vom Klima nimmt mit zunehmender Tiefe ab [38,39].

Eine weitere Rolle spielt die **Deckschichtbildung**. So führt ein hoher Sauerstoffzugang zu hohen anfänglichen Korrosionsraten, aber auch zur Deckschichtbildung. Aus kinetischen Gründen findet eine Deckschichtbildung erst ab einer gewissen Sauerstoffkonzentration im Boden statt. Ist dieser Grenzwert überschritten, führt ein gut belüfteter Boden in Summe zu einem geringeren Abtrag, auch weil CO_2 an die Metalloberfläche diffundieren kann und karbonathaltige Korrosionsprodukte gebildet werden können. Das bedeutet, dass feuerverzinkte Stähle in unbelüfteten Böden keinen Korrosionsschutz auf Grund von Deckschichtbildungen erwarten lassen [31].

In gut bis sehr gut belüfteten Böden wird ab einem **pH-Wert** von unter 4 von einem erhöhten Zinkabtrag berichtet. Ist der Boden mit Wasser gesättigt, führt saurer Regen zu keiner Erhöhung des Korrosionsstromes, da durch die Sättigung die Sauerstoffdiffusion stark behindert ist (durch Wasser diffundiert Sauerstoff 10^4 mal langsamer als in Luft). In trockenen Böden steigt der Korrosionsstrom sowohl nach saurem als auch bei neutralem Regen an, fällt dann wieder auf einen konstanten Wert ab (Aufrocknung durch Drainage und Verdampfung). Der konstante Wert ist nach saurem Regen etwas höher. Halb gesättigte Böden zeigen generell die höchsten Korrosionsraten (vgl. Wassergehalt). Der pH-Wert in verschiedenen Europäischen Weingärten variiert von 4,1-7,7. Diese Werte sind auch davon abhängig, ob zur Messung des pH-Wertes mit Wasser oder neutraler KCl-Lösung aufgeschlämmt wurde [31,33,40,41,42].

Die Umwandlung von Zink zu Zinkhydroxiden bzw. -carbonaten führt zu einer Zunahme des Volumens um den Faktor 3,6. Dadurch kommt es zu einer Verdichtung des Erdreiches, wodurch

sich laut Autor die Luftkanäle komplett schließen und folglich kaum mehr Korrosion stattfindet [43].

Mit steigendem Feinanteil im Boden, höherer Salzbelastung und/oder höherem Feuchtegehalt nimmt der **Bodenwiderstand** ab. Bei lokalen Korrosionsereignissen an Stahloberflächen führt ein abnehmender Bodenwiderstand zur Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit, bei gleichmäßigem Korrosionsangriff nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit (unterhalb des kritischen Wertes, an dem der Sauerstoffzugang behindert wird) zu. Nach Erreichen des Bodenwiderstandsminimums ist die Korrosionsgeschwindigkeit hoch, fällt dann aber wieder bis zur Wassersättigung des Bodens ab (begrenzter Sauerstoffzugang). Dabei verändert sich die Leitfähigkeit aber nicht mehr. Eine Erhöhung der gemittelten Monatstemperatur von 10°C senkt den Bodenwiderstand um 70%. Dieser ist auch von der Entwicklung des Bodens abhängig. Wenig entwickelte Böden enthalten zwar weniger Feinanteil, allerdings ist der Bodenwiderstand tendenziell niedriger, weil mehr lösliche Materialien vorhanden sind. In gut entwickelten Böden sind diese Materialien oft bereits ausgewaschen. Dies hängt aber auch vom Horizont darunter ab. Ist dieser wenig aufnahmefähig für Wasser, kann die Auswaschung behindert werden. Sehr ungünstig auf die Korrosionsgeschwindigkeit wirkt sich ein Bodenwiderstand < 1000 Ω.cm aus. Bei Widerständen > 7000 Ω.cm ist mit wenig Korrosion zu rechnen [31,36,38,44,45].

Die **Temperatur** hat neben dem Einfluss auf den Bodenwiderstand noch Effekte auf die Sauerstofflöslichkeit, die Diffusionsgeschwindigkeit, die Aktivität, die Reaktionsenthalpie, Ionenlöslichkeit und die biologische Aktivität im Boden [46].

2.4.2 Mikrobiell induzierte Korrosion

Grundsätzlich deutet ein hoher organischer Anteil im Erdboden auf eine hohe biologische Aktivität hin. Gebiete mit frischen, krautartigen Pflanzen sind ein Anzeichen für solche Gebiete. Waldflächen weisen hingegen eher auf geringere Aktivität hin, da zum Beispiel Nadeln durch ihren hohen Ligninanteil schwerer zersetzt werden können. Ist die Bodenbedeckung durch Pflanzen gering, ist auch von geringerer biologischer Aktivität auszugehen [47].

In fast allen Erden befinden sich anaerobe, sulfatreduzierende Bakterien (SRB). Sie reduzieren SO_4^{2-} zu HS^- welches mit Fe^{2+} reagieren kann oder H_2S bildet. Der Korrosionsmechanismus unter SRB Einfluss wird kontrovers diskutiert. Da dies nicht Thema dieser Arbeit ist, sei hier das Paper

(vor allem die Introduction) und die darin enthaltenen Literaturstellen von Venzlaff et al. [48] erwähnt.

Siderit und schwefelhaltige Korrosionsprodukte sind Hinweise auf mikrobiell induzierte Korrosion durch SRB. Die Korrosionsprodukte werden weich, porös und schwach anhaftend beschrieben. Sie bestehen bei Korrosion von Eisen hauptsächlich aus Eisenoxiden, -sulfiden und „green rust“ (Fe (II-III)-hydroxysulfat). Eisensulfide sind gut leitend, das heißt, selbst in hochohmigen Böden kann es zu starken Korrosionsreaktionen kommen, da keine Barrierewirkung für die Kathodenreaktion vorhanden ist. Bei der anodischen Eisenauflösung behindern die Korrosionsprodukte zwar anfangs die Diffusion von Fe-Ionen, die Produkte können aber abplatzen oder Risse bilden. Diese Heterogenität an der Oberfläche fördert lokalisierte Korrosionsreaktionen. Rostfreier Stahl neigt bei SRB Befall noch stärker zu lokalisierten Korrosionsreaktionen durch die gebildeten Stoffwechselprodukte. Die Organismen vermehren sich in feuchten, schlecht entwässernden Böden bei pH-Werten um 7. Auf die Aktivität wirken sich pH-Werte ab 5,5 oder kleiner ungünstig aus. Die Zahl der Organismen spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Wichtiger ist die Aktivität dieser, die, wie oben beschrieben, von den Umgebungsbedingungen abhängig ist [38,49,50,51,52,53,54].

2.4.3 Einflüsse durch die Bewirtschaftung von Wein und Obstgärten

Durch den Einsatz von Dünger, Fungiziden, Herbiziden, usw. ist eine Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit zu vermuten. In Weingärten kommt es durch den erhöhten Stickstoffeintrag auch zu einem erhöhten N₂O Ausstoß und mikrobiologischer Aktivität [37].

Fungizide enthalten oft Cu (z.B.: Ca(OH)₂ + CuSO₄ oder CuCl₂ · 3Cu(OH)₂). Dadurch kommt es zu einer als toxisch geltenden Anreicherung im Boden. Von der EU empfohlen werden Cu-Gehalte von 20-200 mg Cu kg⁻¹ Erde. In nicht kultivierten Böden wird von Gehalten zwischen 12-39 mg kg⁻¹ trockener Erde berichtet, in kultivierten, wie Weingärten, hingegen von bis zu 3200 mg kg⁻¹ trockener Erde (meistens aber im Bereich von 100-200 mg kg⁻¹). Daher wurde von Seiten der EU mittels EC-Richtlinie [55] der Einsatz von Cu für den ökologischen Landbau auf 6 kg ha⁻¹ a⁻¹ begrenzt. Es scheint einen Zusammenhang zwischen Cu - Anreicherung und organischem Anteil zu geben. Dort, wo Kupferverbindungen gesprüht werden, findet eine Anreicherung von organischem Material zwischen grobem und feinem Sand statt.

Normalerweise würde sich das organische Material weiter zersetzen. Dies wird aber durch die Inhibierung mikrobiologischer Aktivität durch das Kupfer gehemmt [41,42,56,57,58].

2.4.4 Korrosionsforschung im Erdboden – Stand der Technik und Überleitung

Korrosion im Erdboden ist zumindest seit jenem Zeitpunkt ein Thema, seitdem Wasserrohre oder Pipelines vergraben werden. Daher gibt es auch eine Vielzahl an Publikationen. Umfassende Versuche wurden von M. Romanoff et al. [38] durchgeführt. In dieser Studie wurden zwischen 1922 und 1955 etwa 36500 Proben in 128 verschiedenen Böden vergraben. Der größte Teil waren Proben aus Eisen, Eisenlegierungen oder andere Metalle, nur eine minimale Anzahl an Proben war stückverzinkter Stahl (kein kontinuierlich, bandverzinkter Stahl, wie in dieser Arbeit verwendet).

Für Pipelines ist unverzinkter Stahl bis heute das am meisten verwendete Material. Der Korrosionsschutz erfolgt eher durch organische oder Verbundwerkstoff-Beschichtungen, Opferanoden oder durch Anlegen externer Spannung als durch eine Verzinkung [59]. Daher beziehen sich die meisten Publikationen auch auf nicht verzinkte Materialien. Wenn verzinktes Material untersucht wird, dann stückverzinktes [60,61]. Dies ist mit dem in dieser Arbeit verwendeten Materialien aber nicht vergleichbar, da durch die längere Verweildauer im Zinkbad Zn-Fe Phasen entstehen, welche nach dem kontinuierlichen Prozess nicht vorhanden sind. Zusätzlich ist die Dicke der Zinkschicht nach der Stückverzinkung üblicherweise höher. Insgesamt ist klassisch oder gar legierungsverzinkter Stahl im Erdboden, möglicherweise auch auf Grund der Komplexität, ein Randthema. Daher ist auch wenig Literatur vorhanden.

In der Literatur finden sich Untersuchungen zur Adsorptionscharakteristik von Nitrat an LDH (layered double hydroxides) [62], zum Einfluss der Bodenzusammensetzung [63], zum Korrosionsverhalten von Zink und Kupfer als Erdungsmaterial [64] oder zur mikrobiell induzierten Korrosion (MIC) [65] Diese Versuche wurden aber allesamt in Lösung oder Agar durchgeführt. Dabei stellt sich die Frage, inwieweit die Ergebnisse aus den Studien den Einfluss auf die Korrosionskinetik berücksichtigen (vgl. dazu Kapitel 4.6.1). Anderes Diffusionsverhalten bzw. eine andere Verfügbarkeit der untersuchten Substanz könnte zu anderen Deckschichten führen, wenn das Medium Boden und nicht die Lösung ist. Neben den Edukten kann auch die Diffusion der entstandenen Produkte beeinflusst sein. Dadurch könnte im Boden ein Löslichkeitsprodukt oder ein pH-Wert erreicht werden, welches/r eine Deckschichtbildung, im

Gegensatz zur Lösung, ermöglicht. Zusätzlich können Bodenpartikel Bereiche an der Oberfläche abdecken (zumindest den Zugang inhomogen hemmen) und dadurch eine inhomogene Oberfläche verursachen. Dies würde von einem eher gleichmäßigen Angriff in Lösung zu einem eher lokalen im Boden führen.

Auf Grund der hohen Anzahl an Bodenbestandteilen und den externen Einflüssen des Wetters sowie durch die Bewirtschaftung, ist das Korrosionssystem Boden ein Multiparametersystem. Zusätzlich beeinflussen sich Parameter untereinander, wie zum Beispiel Regen: Dieser erhöht den Feuchtegehalt, was wiederum Einfluss auf den pH-Wert hat (Verdünnung), sofern der Boden diesen nicht puffern kann. Dies zeigt sich auch in einer Untersuchung [66], in der der Zusammenhang zwischen 7 Bodeneigenschaften und der Korrosionsrate eines X70 Kohlenstoffstahles untersucht wurde. Der Korrelationskoeffizient (R^2) betrug für die Abhängigkeit der Korrosionsrate vom Feuchtegehalt nur 0,503. *Cole and Marney* [67] erwähnen in ihrem Review, dass die Korrelation zwischen Bodenparameter und Korrosionsrate im Allgemeinen sehr schwach ist.

Ein Grund für die schlechten Korrelationen könnte in der Fülle der Einflussgrößen liegen. In der Literatur werden oft nicht alle Parameter angegeben bzw. bestimmt, was ein Verständnis der Vorgänge erschwert. Daraus folgt, dass oftmals kein signifikanter Parameter (oder auch eine Kombination aus Parametern) bestimmt werden kann, welcher eine höhere oder niedrigere Korrosionsrate zweier Böden erklären kann. Selbst wenn alle Parameter bekannt sind, wird kaum eine Erklärung möglich sein, weil viele Einflüsse noch nicht verstanden wurden. Daher ist eine bestimmte Korrosionsrate in einem Boden nur für diesen gültig und kann nicht als Basis für die Vorhersage in einem anderen Boden verwendet werden. Aus diesem Grund wurden für diese Arbeit nur einzelne Parameter studiert bzw. verändert. Dies erfolgte unter kontrollierten bzw. konstanten Bedingungen (Feuchtegehalt, Temperatur). Zusätzlich muss auch ein einfacher Boden, ohne die komplexe Zusammensetzung natürlicher Böden, verwendet werden, um Einflüsse zwischen den Parametern/Bestandteilen/Substanzen zu minimieren. Um dem gerecht zu werden, wurde Sand verwendet. So kann jeder Parameter einzeln verändert und verstanden werden (zum Beispiel Zugabe von CuSO_4). Nach und nach werden die Bausteine mehr und können später kombiniert werden, um die Korrosivität in natürlichen Böden vorherzusagen.

3 Experimentelles

3.1 Versuchsaufbauten

3.1.1 Parameterstudie – Auslagerung im Labor

Die Literatur (vgl. Kapitel 2.4.4) zeigt, dass oftmals Probleme in der Interpretation unterschiedlicher Abtragsraten bestehen. Die Fülle sich gegenseitig beeinflussender Bodenbestandteile oder unbekannter Parameter (Feuchte, Temperatur, ...) führen, auch bei ähnlichen Böden dazu, dass der signifikante Parameter oftmals nicht bestimmt werden kann. Daher wurden zur Beurteilung der korrosiven Wirkung von Bodenbestandteilen und landwirtschaftlich genutzter Substanzen (z.B. CuSO_4) auf klassisch- oder legierungsverzinktes Stahlband, Proben unter kontrollierten Bedingungen ausgelagert. Dies wurde durch das in Abbildung 3.1 dargestellte Versuchsssetup realisiert, welches so aufgebaut wurde, dass es möglichst alle Parameter konstant hält. In einer verschlossenen Box sorgen ca. 2 cm VE-Wasser am Boden für eine hohe, konstante Luftfeuchte. Die Modellböden wurden in Kunststoffgefäße gefüllt und auf Abstandshaltern in die Box gestellt. Abstandhalter sind notwendig, da andernfalls durch die Löcher an der Unterseite der Kunststoffbehälter ein direkter Kontakt zwischen Wasser und Modellboden bestehen würde. Dies hätte zur Folge, dass VE-Wasser auf Grund osmotischer Effekte angesaugt wird. Zeitgleich wird durch die Löcher und die Abstandhalter Staunässe im Kunststoffgefäß verhindert. Durch einen direkten Kontakt könnte auch eine Verschleppung von Substanzen von einem zum anderen Gefäßen (über den Wasserspiegel) nicht ausgeschlossen werden. Je zwei Löcher in den Boxen sorgen für Luftaustausch (in Abbildung 3.1 als Ventil / Valve bezeichnet). Die Lagerung der Boxen im Labor gewährleistet annähernd konstante Temperatur.

Durch dieses Setup kann sich ein Gleichgewicht zwischen Luft- und Bodenfeuchte einstellen, welches sich durch die konstante Temperatur nicht mehr verändert. Sobald das Gleichgewicht erreicht ist (nach etwa einer Woche, wenn die Modellböden beim Herstellen bereits befeuchtet wurden), wurden die Proben eingebracht.

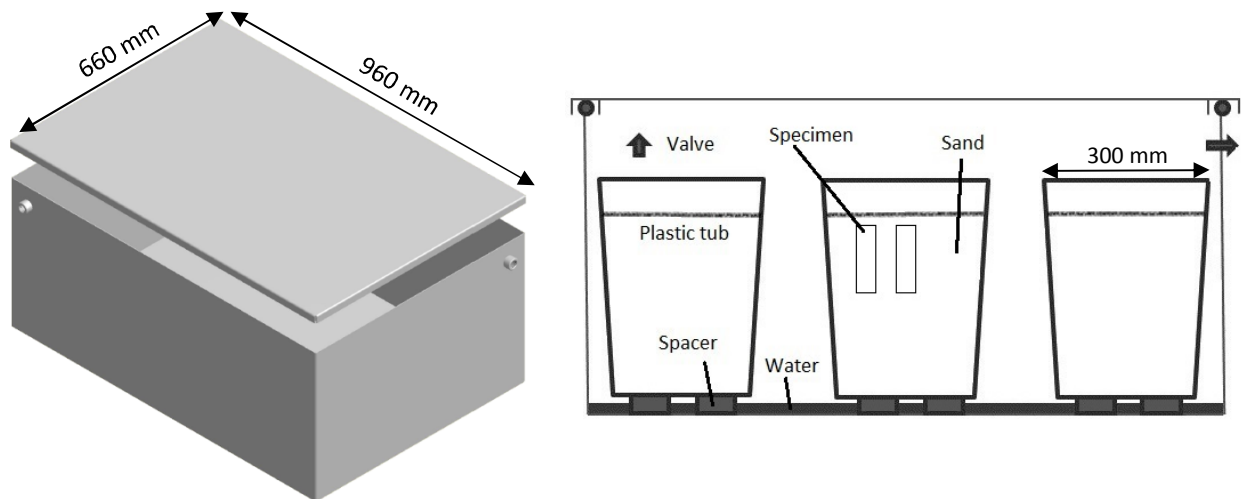


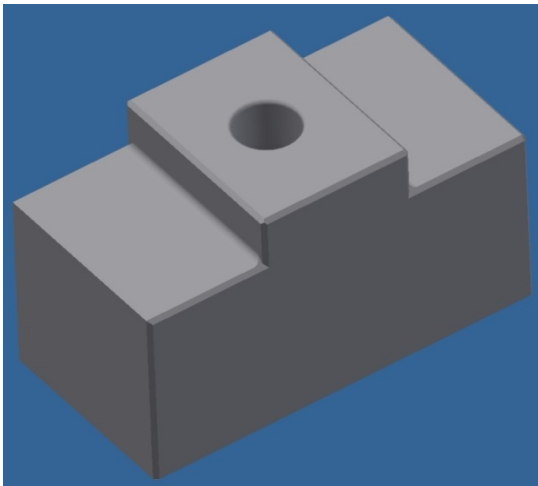
Abbildung 3.1: Boxen zur Laborauslagerung von Proben in Modellböden.

3.1.2 Probenpfahl für ortsaufgelöste elektrochemische Untersuchungen im Erdreich

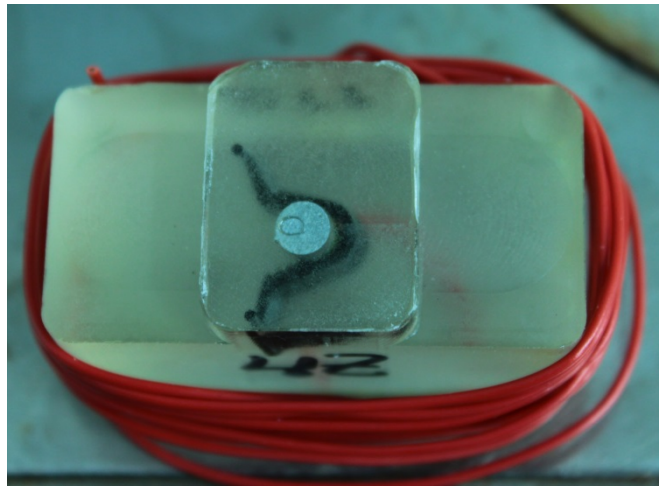
Als Elektroden für den Probenpfahl wurden zylindrische Proben ($d=0,5$ cm, Höhe=1 cm) aus Zinkblöcken erodiert. Die Blöcke stammten aus den Feuerverzinkungsanlagen der voestalpine Stahl GmbH und werden dort geschmolzen für das Zinkbad verwendet.

An die Elektroden selbst wurde ein Draht gelötet. Um eine direkte Kontaktierung der Elektroden untereinander bzw. eine Kopplung mit dem Pfahl zu verhindern, wurden die Proben so eingebettet (eingebettete Proben werden hier als Elektrodenblock bezeichnet), dass der obere Teil des Zylinders (kreisförmige Fläche) eben mit dem gesamten Block abschließt und somit nur diese Fläche mit dem Erdreich in Kontakt kommt. Zusätzlich kann dadurch eine für die Fixierung im Pfahl notwendige Geometrie (vgl. Abbildung 3.2 (b)) gegossen werden. Als Einbettmittel wurde Araldit® Gießharz (Epoxidharz) verwendet.

Für die Referenzelektroden wurde die gleiche Geometrie gewählt, allerdings mit einem 3D Drucker der Firma „formlabs“ gedruckt (vgl. Abbildung 3.2 (a), Ausgangssubstanz: Mischung aus Methacrylsäureestern und Photoinitiator zur Polymerisierung). Im Gegensatz zu den Elektrodenblöcken hat die Referenzelektrode einen Hohlraum mit einer größeren Öffnung an der Oberseite sowie zwei kleine Öffnungen an der Ober- und Unterseite (nicht dargestellt). In den Hohlraum wurde eine Zinkelektrode eingelegt, das angelötete Kabel durch die untere



(a)



(b)

Abbildung 3.2: (a) Modell der 3D gedruckten Referenzelektrode, mit Hohlraum. Die Öffnungen zur Füllung mit Elektrolyt an der Oberseite und jene zur Kabeldurchführung an der Unterseite sind nicht erkennbar. (b) Elektrodenblock mit eingebetteter Elektrode. Vor dem Einsatz im Pfahl wird die oberste Schicht abgeschliffen, sodass die komplette Kreisfläche mit dem Erdreich kontaktieren kann.

kleine Öffnung geführt und diese dicht verklebt. Die Lötstelle wurde ebenfalls abgeklebt. In die große Öffnung wurde eine Fritte eingeklebt. Nach der Füllung des Hohlraumes mit 0,5 % NaCl-Lösung durch die kleine Öffnung an der Oberseite wurde auch diese verklebt.

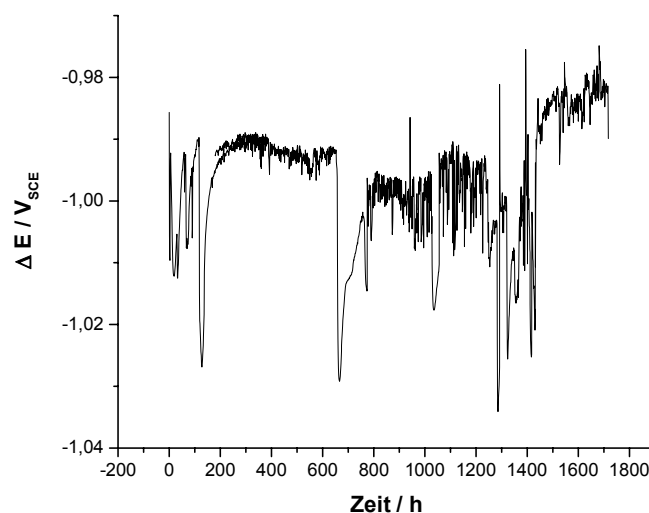


Abbildung 3.3: Stabilität der selbst konstruierten Zn/ZnCl₂ Referenzelektrode.

Die Referenzelektroden zeigen für die gewünschten Zwecke ein ausreichend stabiles Potential über mindestens 1800 Stunden. Abbildung 3.3 stellt den Potentialverlauf gegen eine herkömmliche, kommerziell erhältliche, gesättigte Kalomel Referenzelektrode (SCE) dar. Die Potentialschwankung im Laufe der 1800 Stunden beträgt in etwa 50 mV.

Um orts aufgelöste Untersuchungen zu realisieren, wurde der in Abbildung 3.4 dargestellte Pfahl entwickelt. Dieser lässt sich der Länge nach öffnen, um die Elektrodenblöcke und Referenzelektroden einzusetzen. Sie werden von den beiden Hälften umklammert und damit in ihrer Position gehalten. Durch die längliche Ausnehmung in Bauteil 2 wird ein Kontakt zwischen Elektroden und Erdreich ermöglicht. Auf der Rückseite des Pfahles (Bauteil 1)

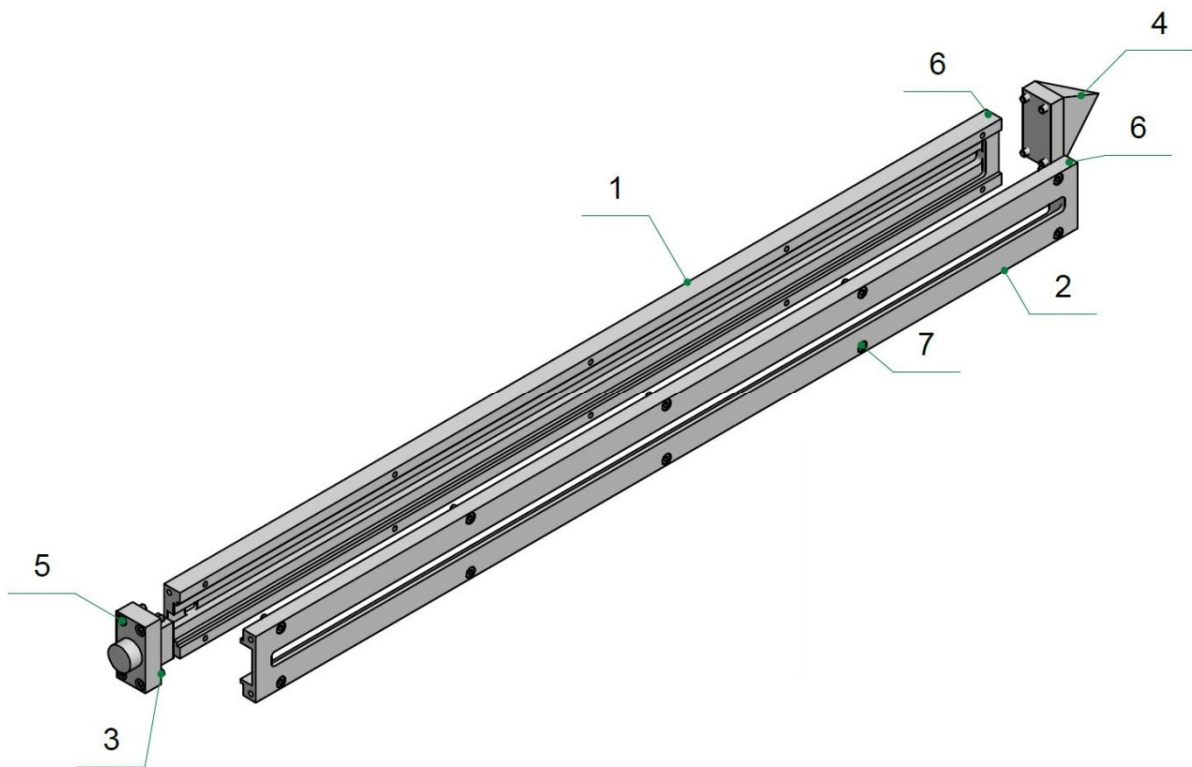


Abbildung 3.4: Probenpfahl für die orts aufgelöste Bestimmung elektrochemischer Größen.

- (1) Rückseite, mit Ausnehmung für Kabelführung
- (2) Vorderseite, mit Öffnung für Elektroden bzw. Referenzelektroden
- (3) Schlagstück
- (4) Spitze
- (5) Verschraubung
- (6) Verschraubbare Halbstücke
- (7) Verschraubung.

befindet sich eine Ausnehmung, die der Kabelführung nach oben dient. Alle Kabel werden durch eine Öffnung hinter dem Schlagstück (nicht erkennbar) aus dem Pfahl geführt.

Die Elektroden wurden während des Versuches mit Hilfe des Multiplexers kurzgeschlossen, zur Messung der Potentiale aber kurzzeitig entkoppelt. Die zu messende Elektrode wurde dann gegen eine Referenzelektrode geschaltet und die Potentialdifferenz bestimmt. Das heißt, die gemessenen Werte entsprechen dem OCP (open circuit potential). Die Potentiale wurden mit einer DAQ –Unit (Data Acquisition Unit) von Agilent (Agilent 34970A mit 3 x 20 Kanal Multiplexer Agilent 34901A) bestimmt. Da mehrere Referenzelektroden im Pfahl verwendet wurden, sind zusätzlich zu den Elektrodenpotentialen auch die Differenzen zwischen den Referenzelektroden bestimmt worden. Auf Grund der leichten Schwankungen sind in der Auswertung alle Potentiale auf das Niveau der obersten korrigiert worden. Dadurch ist auch eine Art Kontrollmechanismus integriert, da die Summe der Potentialabweichungen ($\Delta E = E_{\text{Ref}2} - E_{\text{Ref}1} + E_{\text{Ref}3} - E_{\text{Ref}2} + \dots$) jener Differenz entsprechen muss, die zwischen oberster und unterster ($E_{\text{Ref}1} - E_{\text{Ref}8}$) bestimmt wird. Die Abweichungen zwischen der Summe aller ΔE und $E_{\text{Ref}1} - E_{\text{Ref}8}$ waren deutlich unter 10 mV, meist im Bereich von 1-2 mV. Somit sind die Messungen zueinander sehr genau, lediglich das Niveau zur Normalwasserstoffelektrode schwankt, entsprechend der obersten Referenzelektrode, um max. 50 mV.

Für die Messungen der galvanischen Ströme wurde ein selbstgebauter I/U – Wandler (Prof. Faflek, TU Wien) eingesetzt und die Ausgangsspannung mit der DAQ – Unit abgegriffen. Mit Hilfe des Multiplexers konnten alle Blockelektroden auf die zwei Pole des I/U – Wandlers gelegt werden und somit die Stromhöhe und Richtung zwischen allen Elektroden erfasst werden. Die prinzipielle Schaltung des I/U – Wandlers ist in Abbildung 3.5 dargestellt und ermöglicht eine widerstandsfreie Strommessung (ZRA – Zero Resistance Ammeter). An dem Eingang I sind die beiden Elektroden anzuschließen, am Ausgang U ist die Spannung abzugreifen. Über einen der Widerstände fällt durch den Stromfluss Spannung ab. Dies sorgt dafür, dass zwischen den Eingängen eine Potentialdifferenz auftritt. Der Operationsverstärker, welcher über V+/V- mit einer externen Spannung versorgt ist, versucht den Spannungsanfall auszugleichen ($\Delta E = 0 \text{ V}$), indem er selbst Spannung, dem Abfall entsprechend, am Ausgang A ausgibt. Somit fällt zwischen den Eingängen keine Spannung mehr ab, was im Umkehrschluss Widerstandsfreiheit bedeutet (Ohm'sches Gesetz).

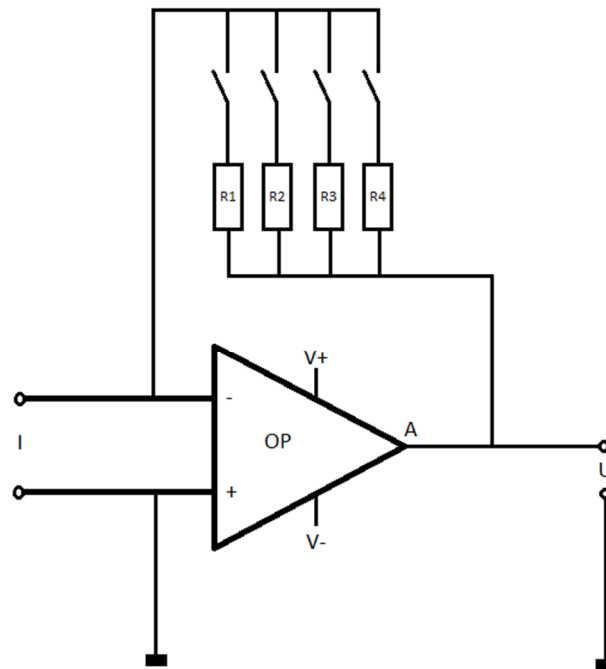


Abbildung 3.5: Grundlegende Schaltung einer widerstandsfreien Strommessung. I... Eingang für zu messenden Strom, OP...Operationsverstärker, U...Ausgang zum Abgreifen der Spannung.

Die abgegriffene Spannung am Punkt U ist über das Ohm'sche Gesetz

$$U = R \times I$$

mit dem Eingangsstrom verknüpft. Das heißt, dass die Ausgangsspannung durch den gewählten Widerstand dem Eingangsstrom entspricht. Um verschiedene Messbereiche abzudecken, sind verschieden hohe Widerstände verbaut.

3.1.3 Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Da in dieser Arbeit größtenteils Standardmethoden verwendet wurden, sei hier auf einschlägige Bücher (zum Beispiel Hamann - Vielstich [68]) verwiesen.

Für elektrochemische Untersuchungen wurden die gleichen Proben (gleiches Produktionsdatum bzw. Bund), wie auch in der Parameterstudie verwendet (siehe dazu Kapitel 3.2). Das Korrosionsschutz - Öl ist mit Aceton entfernt worden. Für potentiodynamische Untersuchungen wurden zusätzlich kurz vor Messbeginn die Oberflächenoxide durch Abschleifen entfernt. Die

Probengröße betrug bei potentiodynamischen Untersuchungen in Lösung $0,85 \text{ cm}^2$ (Elektrodenabstand 10 cm), im Falle von potentiostatischen bzw. -dynamischen Versuchen in Sand $1 \times 4 \text{ cm}$ bzw. $1 \times 2 \text{ cm}$ (8 bzw. 4 cm^2 , Elektrodenabstand 4 bzw. 1 cm). Für durchgeführte Kurzschlussversuche in Sand ist eine Größe von $1 \times 4 \text{ cm}$ (8 cm^2 , Elektrodenabstand 4 cm) gewählt worden.

Potentiostatische und -dynamische Versuche (3-Elektrodenanordnung) wurden mit einem Potentiostaten/Galvanostaten/ZRA von Gamry Instruments (Reference 600™ bzw. Interface 1000™) durchgeführt. In Lösung diente ein Platinnetz als Gegenelektrode, in Sand erwies sich ein Edelstahlblech (1.4301) als praktikabler. Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl Elektrode (3M KCl, Einstabmesskette, Firma Schott) mit einem Standardbezugspotential von +210 mV gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode. Um Messfehler durch Ohm'sche Spannungsabfälle zu vermeiden, ist die Referenzelektrode möglichst nahe der Arbeitselektrode platziert worden. In Lösung wurde dies mit einer Kapillare realisiert. In Sand ist das wenig praktikabel, da es durch die gebogene Form der zur Verfügung stehenden Haber-Luggin-Kapillare und dem kleinen Durchmesser der Fritte zu Problemen bei der Kontaktierung kam.

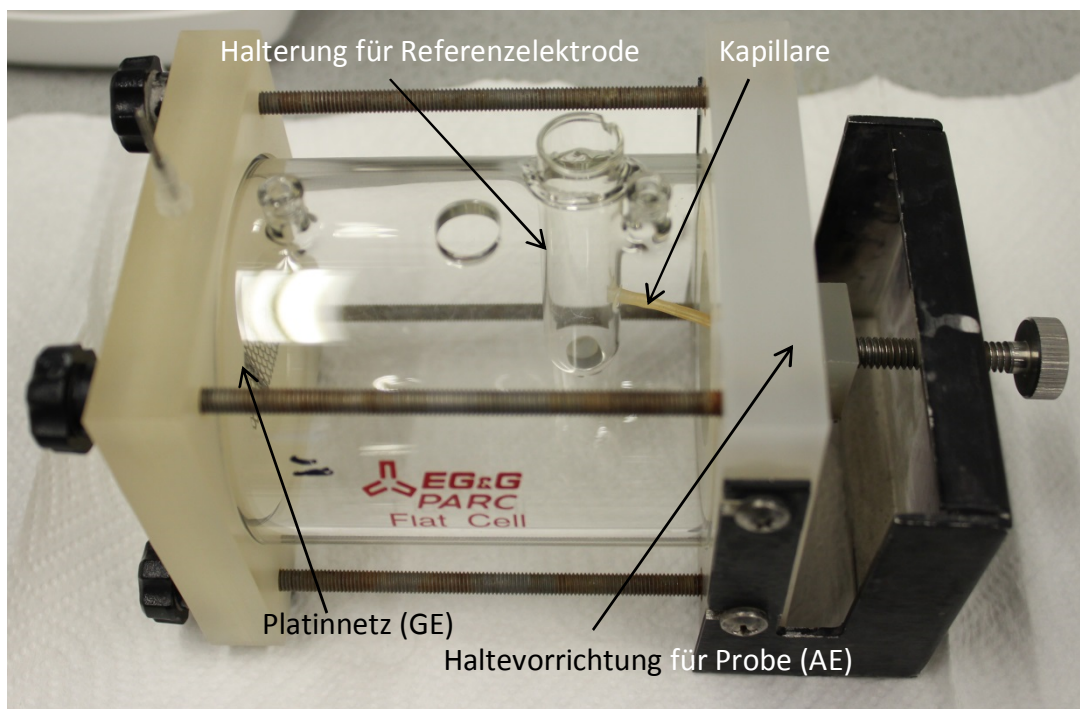


Abbildung 3.6: E-Chemie Zelle für elektrochemische Versuche in Lösung. GE...Gegenelektrode, AE...Arbeitselektrode.

Daher wurde die Einstabmesskette direkt in den Sand eingebracht und an der der Gegenelektrode abgewandten Seite, möglichst nahe an der Arbeitselektrode, platziert.

Elektrochemische Versuche in Lösung wurden mit der in Abbildung 3.6 dargestellten E-Chemie-Zelle durchgeführt. Für Versuche mit Sand wurden Bechergläser (300 und 800 ml) verwendet.

Galvanische Ströme und die Potentiale der Elektroden in den Kurzschlussversuchen (Pfahlversuche sind oben beschrieben) wurden mit einer DAQ - Unit (Data Acquisition Unit) von Agilent (Agilent 34970A mit 3 x 20 Kanal Multiplexer Agilent 34901A) bestimmt. Die Messungen der galvanischen Ströme erfolgten über einen Shunt-Widerstand. Durch die Multiplexerfunktion wurde der Stromfluss zwischen den Messungen nicht durch den Widerstand beeinflusst. Die Messfrequenz betrug 0,5 bis 2 Messungen pro Stunde. Zur Potentialmessung wurden die beiden Elektroden voneinander entkoppelt. **Das heißt die gemessenen Potentiale entsprechen dem OCP.** Abbildung 3.7 zeigt den Versuchsaufbau.

Im Zuge der Untersuchungen zeigten sich immer wieder Kontaktierungsprobleme zwischen Probe und Kabel zum Messgerät. Als optimal stellte sich heraus, die Probe inkl. des Kabels mit Parafilm® zu umwickeln. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass durch das Abdecken des Becherglases und die damit einhergehende hohe Luftfeuchte, Korrosion im Luftbereich verursacht wurde. Dies muss verhindert werden, zumindest dann, wenn ein Gewichtsverlust der Elektroden bestimmt wird und dieser mit dem errechneten Gewichtsverlust

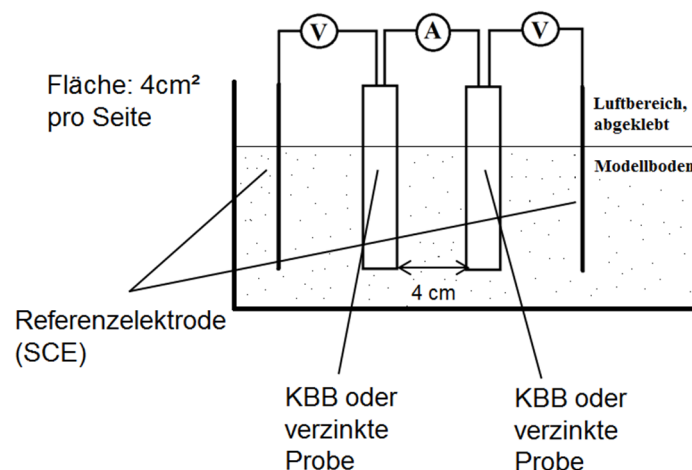


Abbildung 3.7: Versuchsaufbau für Kurzschlussversuche in Modellböden. Die Potentialmessung wurde mit einer Referenzelektrode realisiert, die mittels Multiplexer entweder der Elektrode eins oder zwei zugeordnet werden kann.

verglichen wird (aus der im galvanischen Element umgesetzten Ladung, Faraday-Gesetz). Zusätzlich könnte sich ein Makro-Kathode im Luftbereich bilden. Eine damit verbundene zusätzliche Triebkraft im Boden muss ebenfalls unterbunden werden. Dies gelingt durch Umwickeln der gesamten Probe oberhalb des Modellbodens mit Parafilm®.

3.2 Untersuchte Materialien

Im Zuge dieser Arbeit wurden 4 verschiedene, kontinuierlich verzinkte bzw. legierungsverzinkte, industriell gefertigte Stahlbänder untersucht. Tabelle 3.1 zeigt einen detaillierten Überblick der Legierungselemente und Schichtdicken. Die Schichtdicken wurden mittels Rasterelektronenmikroskop an Querschliffen vermessen. Dabei wurde versucht, eine repräsentative Stelle für die mittlere Schichtdicke zu wählen. Für die Parameterstudie wurden Probengrößen von etwa 110 x 50 mm verwendet. Da Spalierpfähle vor ihrem Einsatz nicht gereinigt werden, wurde bei den Proben in der Parameterstudie ebenfalls darauf verzichtet. Kanten wurden nicht abgeklebt. Um einen Einfluss durch die Profilierung auszuschließen, wurden die Proben nicht umgeformt.

Tabelle 3.1: Überblick über die verwendeten Materialien für die Parameterstudie und die elektrochemische Untersuchungen. Die Dicke der Zinkschicht wurde anhand von Querschliffen im Rasterelektronenmikroskop bestimmt.

Verzinkung	Proben- dicke / mm	Schichtgewicht der Verzinkung / g m ⁻²	Dicke der Verzinkung / μm	Zusammensetzung / m%		
				Zn	Al	andere
Klassische Verzinkung (Z)	0.71	275	19	99.8	0.2	-
Zn-Al-Mg (ZM)	0.81	90	7	95.8	2.7	Mg 1.5
Zn-Al (ZA)	1.48	300	18	95.0	5.0	La-Ce <0.05
Al-Zn (AZ)	0.67	185	29	43.4	55.0	Si 1.6

3.3 Modellböden

Wie oben bereits ausgeführt, führen in der Literatur sich gegenseitig beeinflussende Substanzen dazu, dass der signifikante Parameter oft nicht identifiziert werden kann. Daher wurden die Modellböden möglichst einfach gehalten und in der einfachsten Form Sand verwendet. Dieser Gießereisand hatte einen Gehalt von 97,4 m% SiO_2 , 1,5 m% Al_2O_3 und 0,17 m% Fe_2O_3 . Die Korngrößen waren zwischen 0,125 und 0,710 mm verteilt, 47 % der Sandkörner lagen zwischen 0,250 und 0,355 mm, 38 % zwischen 0,355 und 0,5 mm. Waschen des Sandes führte zu keiner Veränderung der Leitfähigkeit im Eluat. Daher wurde darauf verzichtet. Um einzelne Substanzen zu studieren, wurde in weiterer Folge je eine Substanz bzw. ein Bodenbestandteil in den Sand gemischt. Da alle anderen Parameter unverändert bleiben, hat nur die zugegebene Substanz Auswirkung auf den Abtrag und kann als signifikanter Parameter erachtet werden.

Als Bodenbestandteile wurden CaCO_3 (Modell für die Kalkung des Bodens oder Bestandteil aus der Carbonat-/Kohlensäureverwitterung), Kaolin (Al-haltiges Schichtsilikat, Tonmineral, Reduktion der mittleren Korngröße) und Humus (für Gartenbedarf, Gemisch aus mäßig bis stark zersetztem Hochmoortorf, Gesamtkohlenstoffgehalt (TOC) 51 m%) gewählt. Nach einer Befragung von Weinbauern in der Wachau wurden folgende Pflanzenschutzmittel und Dünger gewählt: CuSO_4 , Netzschwefel (Suspension mit elementarem Schwefel), Dünger (NH_4NO_3 , Volldünger Blaukorn). Zusätzlich wurde zur Simulation von natürlichem Dünger Harnstoff als Modellsubstanz verwendet. In Tabelle 3.2 sind die Zusammensetzungen aller Modellböden dargestellt.

Die Konzentrationen von CuSO_4 , Netzschwefel und Dünger entsprechen den Empfehlungen der ÖPUL (Österreichisches Programm zur Förderung einer umweltgerechten, extensiven und den natürlichen Lebensraum schützenden Landwirtschaft) bzw. der AGES (Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit) und wurden der Gefäßgröße entsprechend angepasst.

Die Modellböden wurden in einem Betonmischer hergestellt. Kaolin, CaCO_3 und Humus wurden für 5 Minuten mit dem trockenen Sand gemischt. Die Sandkörner mahlen die zugegebene Substanz, wodurch sehr homogenen Mischungen entstehen. Anschließend wurde 15 m% vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) zugegeben und für weitere 10 Minuten gemischt.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung verwendeter Modellböden. „Konzentration am Feld“ entspricht der Konzentration des genannten Elementes pro Hektar; „Konzentration in der Parameterstudie“ entspricht der Konzentration oder der Konzentration des genannten Elementes pro kg trockenem Sand. Sind zwei Konzentrationen gelistet (z.B.: 3 / 250 kg Cu ha⁻¹) entspricht der linke Wert der jährlichen verwendeten Menge, der rechte Wert entspricht einer angenommenen Anreicherung.

Modellboden	Konzentration am Feld	Konzentration in der Parameterstudie	Reinheit / Zusammensetzung	Hersteller
(Gießerei-) Sand	-	-	97,4 % SiO ₂ , 1,5 % Al ₂ O ₃ , 0,17 % Fe ₂ O ₃	Quarzwirke Österreich
Sand + Kaolin	5 m%	50 g kg ⁻¹	gepulvert	Carl Roth
Sand + CaCO ₃	3 m%	30 g kg ⁻¹	~ 99%, gepulvert	Carl Roth
Sand + Humus	1,5 m%	15 g kg ⁻¹	-	Floragard
Sand + Humus	6 m%	60 g kg ⁻¹	-	Floragard
Sand + Humus	-	-	Geschichtet über Sand	Floragard
Sand + CuSO ₄	3 / 250 kg Cu ha ⁻¹	10 / 819 mg kg ⁻¹ 2,5 / 208 mg Cu kg ⁻¹	CuSO ₄ ·5H ₂ O, > 99 %	Merck
Sand + NH ₄ NO ₃	80 / 5000 kg N ha ⁻¹	191 / 11911 mg kg ⁻¹ 6,7 / 4167 mg N kg ⁻¹	≥ 99,5 %	Carl Roth
Sand + Blaukorn	34 / 3400 kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹	28,3 / 2833 mg P ₂ O ₅ kg ⁻¹	Tabelle 3.3	Compo
Sand + Harnstoff	80 / 5000 kg N ha ⁻¹	143 / 8938 mg kg ⁻¹ 6,7 / 4167 mg N kg ⁻¹	≥ 99,5 %	Carl Roth
Sand + Netzschwefel	40 / 800 kg S ha ⁻¹	42 / 833 mg kg ⁻¹ 3,3 / 667 mg S kg ⁻¹	88,2 %, NaOH 1-5 %	Kwizda

Die landwirtschaftlich genutzten Substanzen wurden in vollentsalztem Wasser gelöst und die Lösung 10 Minuten mit dem Sand vermischt. Wenn die Substanz nicht wasserlöslich ist, wurde eine Suspension verwendet. „Humus geschichtet“ wurde gleich aufgebaut, allerdings befand sich das obere Drittel der Probe im Humus, die unteren zwei Drittel im Sand.

Tabelle 3.3: Zusammensetzung Volldünger Blaukorn.

	Konzentration / Substanz
Gesamtstickstoff	8 %
Nitratstickstoff	3 %
Ammoniumstickstoff	5 %
Wasserlöslich	8 % P ₂ O ₅ ; 6 % K ₂ O; 0,01 % B
Gesamt- und wasserlöslich	0,02 % Fe, 0,01 % Mn, 2,5% S
Nitrifikationshemmstoff	3,4-Dimethylpyrazolosphat

3.4 Freibewitterung

Proben wurden in Oberösterreich, nahe Freistadt (Dreißgen), ausgelagert bzw. freibewittert. Der Boden ist steinig, mit einem dünnen, sandigen, braun gefärbten und nährstoffarmen A-Horizont. Die ausgelagerten Proben wurden nur in den A-Horizont eingebracht. Sie hatten die gleichen Abmessungen, wie auch in der Parameterstudie und wurden ebenfalls senkrecht, ca. 0,5 cm unter der Oberfläche, ausgelagert. Tabelle 3.4 zeigt eine Eluatanalyse des Bodens. Die Leitfähigkeit und die Konzentrationen der bestimmten Salze sind gering. Da Kupfer sehr hohen Einfluss auf die Korrosion hat (siehe Kapitel 4.1), sei hier insbesondere auf die niedrige Kupferkonzentration hingewiesen. Die Wetterdaten wurden mit Hilfe einer auf dem Gelände befindlichen Station erfasst, welche von der ZAMG (Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik) betrieben wird und damit ausreichend genau ist.

Tabelle 3.4: Eluatanalyse des Bodens in Dreißen, nahe Freistadt, Oberösterreich. Die Konzentrationen pro Kilogramm beziehen sich auf die Trockensubstanz.

Leitfähigkeit	pH	NH ₄ -N	Cl ⁻	Säurekapazität, KS _{4,3}	Basenkapazität, KB _{8,2}	SO ₄ ²⁻	Cu ²⁺
/ mS m ⁻¹		/ mg N kg ⁻¹	/ mg kg ⁻¹	/ mmol l ⁻¹	/ mmol l ⁻¹	/ mg kg ⁻¹	/ mg kg ⁻¹
4.0	6.85	2.90	6.0	0.20	0	7.0	0.08

3.5 Probencharakterisierung

Die Probencharakterisierung erfolgte je nach Fragestellung durch optische Inspektion, Bestimmung des Masseverlustes, REM/EDX (Rasterelektronenmikroskopie / Energiedisperse Röntgenspektroskopie), XRD (Röntgendiffraktion) und RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse).

Da REM/EDX, XRD und RFA zu den Standardmethoden gehören, sei zu dessen Funktionsweisen auf einschlägige Lehrbücher verwiesen.

Die RFA wurde zur Bestimmung der Zinkschichtdicke verwendet. Diese kann bei gleichbleibendem Abstand der Proben aus dem Verhältnis der Intensitäten von Zink (Auflage) und Eisen (Substrat) errechnet werden. Für diese Methode ist eine Kalibration notwendig. Dazu werden regelmäßig Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke vermessen und anschließend nasschemisch deren exakte Zinkschichtdicke bestimmt.

Der Masseverlust der Proben ist, wie folgt, bestimmt worden: Nach der Auslagerung wurde anhaftender Sand von den Proben entfernt. In wenigen Fällen war ein Bürsten der Proben ausreichend. In den meisten Fällen, vor allem dann, wenn die Bleche stärker korrodiert waren, war es notwendig, den Verbund aus Sand und Korrosionsprodukten mechanisch mit einem Küchenmesser abzukratzen. Anschließend wurden die restlichen Produkte nach ISO 8407 (Tabelle A.1 – C.9.1) [69] entfernt, indem sie für 10 Minuten in gesättigter Glycinlösung ausgelagert wurden. Danach wurden sie mit VE-Wasser abgespült und bei 100°C für 20 Minuten getrocknet. Nach dem Auskühlen wurde die Masse bestimmt und die Differenz zur Ausgangsmasse errechnet (Masseverlust durch Metalloxydation). Alle in der Parameterstudie dargestellten Masseverluste sind als Mittelwert aus zwei gleichartigen Proben, ausgelagert im gleichen Gefäß und der gleichen Charge von Modellboden, zu verstehen.

Das Einlegen der Proben in Glycinlösung entfernt laut ISO 8407:2009 Zinkkorrosionsprodukte. Mit Ausnahme von Z sind die anderen Varianten legierungsverzinkt, was heißt, dass der Masseverlust genau genommen nicht nach Norm entfernt wurde. Im Falle von ZM und ZA ist dies auf Grund des kleinen Anteils an Legierungselementen von maximal 5% grundsätzlich vernachlässigbar, im Falle von AZ aber nicht mehr. Allerdings wird der Großteil der Korrosionsprodukte beim Entfernen des anhaftenden Sandes bereits mechanisch abgelöst. Als Folge waren vor dem Einlegen in die Glycinlösung nur mehr wenige Korrosionsprodukte vorhanden. Daher ist bei allen Varianten von einem geringen Fehler auszugehen.

Des Weiteren kann mit einer Glycinlösung kein Rotrost entfernt werden. Leichte Spuren von Rotrost lassen sich durch Bürsten entfernen. Ab einem gewissen Grad ist dies aber nicht mehr möglich und der bestimmte Masseverlust wird mit zunehmendem Rotrost ungenauer, da Eisenoxide mitgewogen werden. Daher sind alle in dieser Arbeit dargestellten Massenverluste, an denen Rotrost an der Fläche aufgetreten ist, markiert. Rotrost an der Kante wurde abgekratzt und auf Grund der geringen Kantenfläche vernachlässigt. Eine Entfernung von Eisenkorrosionsprodukten (unter Zugabe von Hexamethylentetramin zur Inhibierung der Eisenauflösung) mit HCl war nicht möglich, da der korrosive Angriff nicht gleichmäßig erfolgte und sich damit noch vorhandene Zinkreste mit aufgelöst hätten, wodurch die bestimmten Werte für die Masseverluste nicht aussagekräftig gewesen wären.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Parameterstudie – Auslagerung im Labor

Dieser Abschnitt zeigt Ergebnisse im Zusammenhang mit im Labor, unter konstanten Bedingungen, ausgelagerten Proben. Der Versuchsaufbau sowie die Herstellung der verwendeten Böden ist in den Kapiteln 3.1.1 und 3.3 dargestellt.

4.1.1 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit wird vor allem durch die Homogenisierung und die Kompaktheit des Bodens bestimmt. Es ist durch menschliche Einflüsse mit einer Verringerung der Reproduzierbarkeit und damit einhergehend geringerer Vergleichbarkeit der Abtragsraten zu rechnen, insbesondere dann, wenn verschiedene Personen die Böden herstellen und

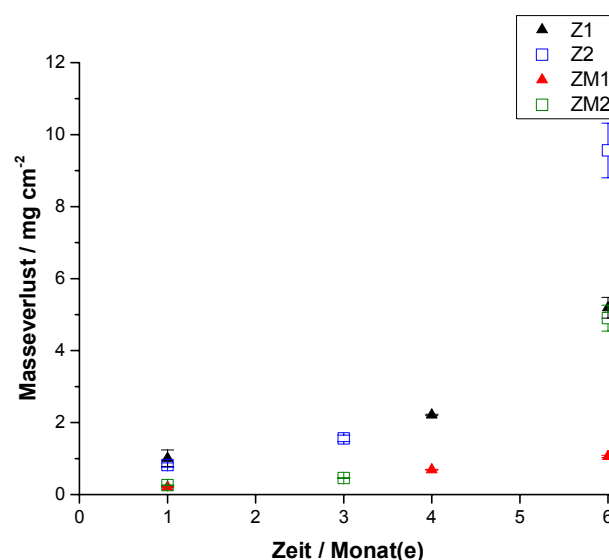


Abbildung 4.1: Masseverlust von Z und ZM im Modellboden Sand. Es wurden jeweils zwei Proben (Standardabweichung dargestellt durch Fehlerbalken) in zwei unabhängig voneinander hergestellten Modellböden (mit 1 und 2 beschriftet) ausgelagert (2x2 Proben je Verzinkungsvariante).

verdichten. Daher wurde bei der Herstellung der Böden besonderer Wert auf gleiche Durchführung gelegt.

Die Homogenisierung ist durch 2 x 10 minütiges Mischen in einer Mischmaschine gegeben. Der Sand sorgt dabei für ein Verreiben von zugemischten, festen Substanzen, wie zum Beispiel Humus. Der Abtrag der Proben je Auslagerungsdauer wurde doppelt bestimmt. Die Auslagerung erfolgte je Auslagerungsdauer im gleichen Boden. Daher ist die Streubreite innerhalb eines Bodens gering. Abbildung 4.1 zeigt, dass der Unterschied zwischen gleichen Böden eines anderen Batches zum größten Teil relativ klein ist. Aber anhand der Werte nach 6 Monaten muss festgehalten werden, dass trotz sorgfältiger Anfertigung der Böden große Streuungen auftreten können. Da Z nach 6 Monaten bereits Rotrost zeigt (Abbildung 4.1), verstärkt sich die Ungenauigkeit (vgl. dazu Kapitel 3.5). Die Wiederholbarkeit aus der Kompaktierung bzw. Homogenisierung kann grundsätzlich aber anhand der Ergebnisse erkannt werden. Da der Masseverlust zum Beispiel nach den Monaten eins, drei und 6 jeweils nach Auslagerung in einem anderen Gefäß bestimmt wurde, kann anhand des Verlaufes ein derartiger Fehler daran erkannt werden, dass zum Beispiel der Masseverlust nach 6 Monaten geringer ist als nach drei. Ist hingegen der Abtrag von nur einer Verzinkungsvariante innerhalb einer Auslagerungsdauer auffällig (z.B.: 6 Monate), so ist kein Einfluss des Bodens gegeben, da die anderen drei Varianten im selben Boden ausgelagert wurden und auch dort eine Veränderung zu erwarten wäre. Das heißt, um aussagekräftige Ergebnisse zu generieren, ist es entweder notwendig, eine hohe Zahl an Proben in unterschiedlichen Gefäßen mit in mehreren Chargen hergestellten Modellböden auszulagern, oder eine geringere Anzahl an Proben im zeitlichen Verlauf zu beobachten.

4.1.2 Erscheinungsbild der Proben

Abbildung 4.2 zeigt die vier Verzinkungsvarianten nach 6-monatiger Auslagerung im Referenzboden Sand. Die Proben wurden aus dem Versuchsgefäß entnommen, vorsichtig abgeklopft und mit VE-Wasser abgewaschen. Der sichtbar anhaftende Sand bildet einen festen Verbund mit der Oberfläche. Anhaftender Sand wird vermehrt dort beobachtet, wo auch ein vermehrter korrosiver Angriff stattfindet. Das heißt, Sand an der Oberfläche ist ein Indiz für vermehrte anodische Auflösung. An den Proben haftet der Sand teilweise an der

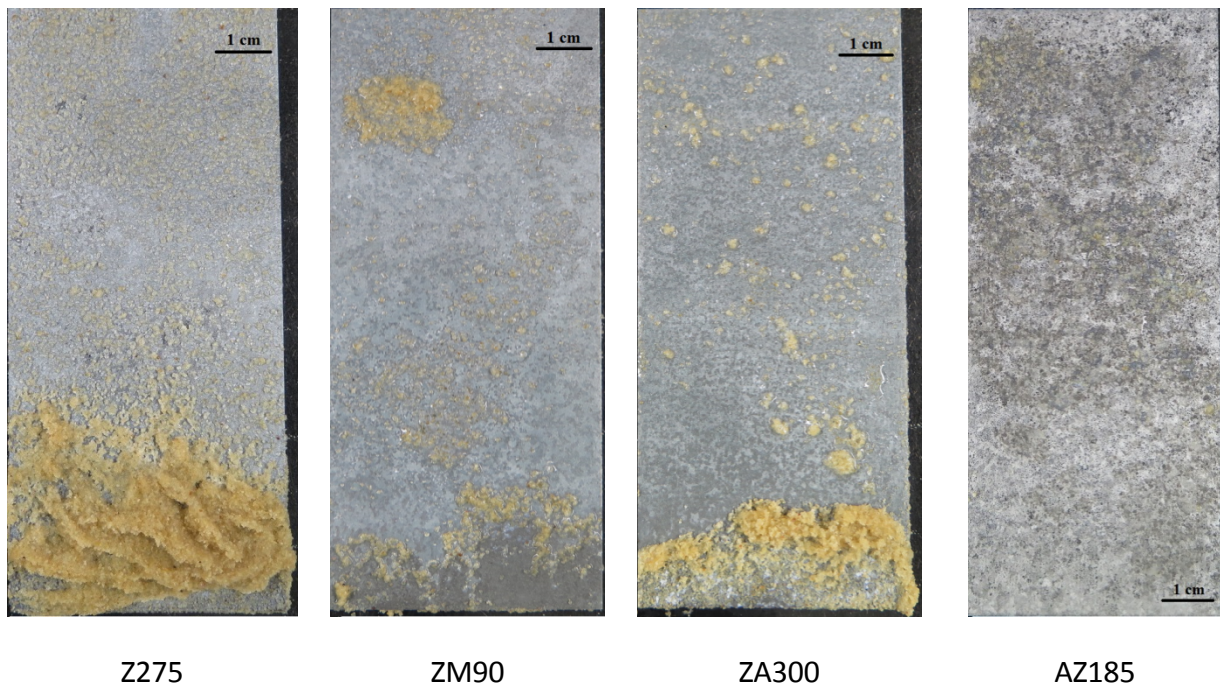


Abbildung 4.2: Z275, ZM90, ZA300, AZ185 nach 6 Monaten Auslagerung im Modellboden Sand (Referenzboden); Die Proben wurden wie dargestellt im Modellboden versenkt.

gesamten Oberfläche, wobei die Masse des Sandes und damit der scheinbare korrosive Angriff unten höher ist. Eine Ausnahme bildet AZ im Referenzboden Sand und Sand + Blaukorn. Bei fast allen Proben/Bodenkombinationen ist ein flächiger, gleichmäßiger korrosiver Angriff zu beobachten. Zusätzlich ist ein stärkerer Angriff an der Unterseite zu beobachten, welche in Abbildung 4.2 an Z, ZM und ZA sichtbar ist.

In der Literatur [31] wird ein nach unten hin abnehmender Sauerstoffgehalt im Boden beschrieben. Dieser Sauerstoffgradient sorgt nach der Nernst-Gleichung für Potentialdifferenzen, konkret für nach oben hin edler werdende Potentiale. Die in Kapitel 4.5 dargestellten Ruhepotentialmessungen zeigen den Sauerstoffeinfluss. Diese Potentialdifferenzen können zu einer räumlichen Trennung von Anoden und Kathoden führen. Durch das galvanische Element bzw. Makroelement kann es zu zusätzlicher Oxidation in den unteren Bereichen der Probe kommen (siehe dazu Abbildung 4.3). An den Proben kann diese Trennung optisch beobachtet werden. Dass diese Beobachtung durch einen Sauerstoffgradienten verursacht wird, ist zumindest in den ersten Phasen der Korrosion wahrscheinlich, konnte aber nicht gezeigt werden. Dass es Makroanoden bzw. -kathoden und damit ein galvanisches Element mit galvanischem Stromfluss gibt, konnte hingegen mit Hilfe des Probenpfahls gezeigt werden (vgl. dazu Kapitel 4.7).

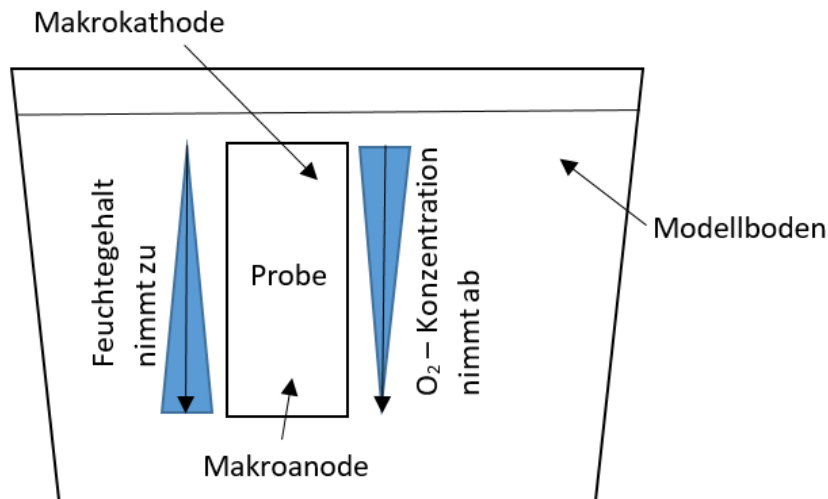


Abbildung 4.3: Modell Belüftungselement

Wie hoch der galvanische Strom zwischen Anode und Kathode eines Makroelementes ist, ist naturgemäß eine Frage der Bodenleitfähigkeit und der Reaktionsraten von Oxidation bzw. Reduktion. Im Referenzboden Sand ist die Leitfähigkeit für alle Verzinkungsvarianten gleich und für Z, ZM und ZA hoch genug (bzw. der Anteil lokaler Reaktionen gering genug), um eine ausgeprägte Anode im unteren Bereich zu bilden. Bei AZ scheint die lokale Reaktion bevorzugt abzulaufen (vgl. Kapitel 4.4) bzw. deren Anteil am gesamten Zinkumsatz höher zu sein und prägen dadurch das Korrosionsbild. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist von der Kathodenreaktion bestimmt. Der reduzierte Sauerstoff pro Fläche ist wiederum von der Sauerstoffkonzentration abhängig, die Korrosionsgeschwindigkeit ist demnach eine Funktion des Sauerstoffgehaltes. Dieser nimmt nach unten hin ab, damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit der lokalen Reaktionen. Daher ist der nach unten hin abnehmende korrosive Angriff als Hinweis für einen Sauerstoffgradienten zu verstehen. Nimmt die Leitfähigkeit im Boden zu, kann bei AZ ein ähnliches Korrosionsbild und damit ein dominantes Makroelement, vergleichbar mit den anderen Verzinkungen im Referenzboden, beobachtet werden.

4.1.3 Bodenfeuchte

Der gravimetrisch bestimmte Wassergehalt verschiedener Modellböden nahe der Oberfläche und im unteren Bereich der Proben ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Der Wassergehalt nimmt nach

Tabelle 4.1: Gravimetrisch bestimmte Bodenfeuchte in verschiedenen Modellböden in der Parameterstudie.

Modellboden	Feuchte oberflächennahe / m%	Feuchte 10 cm Tiefe / m%
Sand	6,29	16,30
Sand + NH ₄ NO ₃ 5t/ha	8,49	12,77
Sand + Humus 1,5%	11,09	20,55
Sand + Humus 6%	13,64	20,92
Sand + Kaolin 5%	12,87	21,54
Sand + CaCO ₃ 3%	12,12	14,53
Humus geschichtet über Sand	36,07	18,43

unten hin zu (Ausnahme: über Sand geschichteter Humus), was ein weiterer Hinweis darauf sein könnte, dass in den untersuchten Böden tatsächlich eine zusätzliche Triebkraft auf Grund eines Sauerstoffgradienten vorhanden ist. Ein höherer Wassergehalt bedeutet weniger Raum für Sauerstoff zwischen den Sandkörnern. Zusätzlich sorgt eine langsamere Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser (im Vergleich zu Luft) für einen reduzierten Sauerstoffzugang zur Grenzfläche. Daraus folgt ein nach unten hin abnehmender Sauerstoffgehalt.

4.1.4 Korrosive Belastung durch Bodenbestandteile

Die hier dargestellten Masseverluste der vier Verzinkungsvarianten beziehen sich auf ausgewählte Bodenbestandteile (CaCO₃, Kaolin und Humus). In Tabelle 4.2 sind für alle Varianten die Zeiträume eingetragen, ab welchen Rotrost erstmalig an der Fläche auftritt und der Zeitraum ab welchem Rotrost stark ausgeprägt auftritt. Die starke Ausprägung ist insofern interessant, als das ab diesem Zeitpunkt keine vernünftigen Masseverluste mehr bestimmt werden können (vgl. Kapitel 3.5)

Rotrost, also der Angriff von Stahl- bzw. dem Grundmaterial, tritt grundsätzlich ab dem ersten Monat auf, allerdings nur an der Kante. Fördernd für Korrosion an der Schnittfläche scheinen Humus und Schwefel zu sein. Bis auf wenige Ausnahmen wird an ZA immer Rotrost an der Kante beobachtet. Allerdings kann daraus nicht gefolgert werden, dass ZA im Vergleich zu den

Tabelle 4.2: Zeitraum bis zum Auftreten von leichtem und starkem Rotrost an der Fläche von Z275, ZM90, ZA300 und AZ185 in Böden mit verschiedenen Bodenbestandteilen. Zu berücksichtigen gibt es die unterschiedlichen Dicken der Verzinkung. In die Tabelle wurden Verzinkungen nur dann eingetragen, wenn beide Parallelproben beginnenden oder starken Rotrost zeigten.

Modellboden	1 Monat	2 Monate	4 Monate	6 Monate	14 Monate
Sand				Z, ZM	Z, ZM, AZ
Gras über Sand			AZ (3 Monate)	AZ	Versuch beendet
Sand + 3% CaCO ₃			Z	Z, ZM	Z, ZM ZA,AZ
Sand + 5% Kaolin			Z	Z ZM	Z, ZM ZA,AZ
Humus geschichtet ü. Sand					ZA AZ
Sand + Humus 6%					AZ
Sand + Humus 1,5%					
Beginn Rotrost Fläche					
Starker Rotrost Fläche					

anderen Verzinkungen im Boden einen geringeren Schnittkantenschutz bietet, da die ZA-Proben in etwa die doppelte Gesamtdicke aufweisen, als die anderen Varianten. Allerdings entspricht die Blechdicke von ZA eher jenen von Spalierpfählen. Da bei Al-haltigen Verzinkungen von einer geringeren Fernschutzwirkung ausgegangen wird und sich ZM generell in den Versuchen ähnlich zu ZA verhält, ist beim Realeinsatz von Spalierpfählen mit einer ZM-Verzinkung, zumindest in großteils feuchten Böden, mit Rotrostbildung an der Kante zu rechnen.

Keine der Legierungsvarianten zeigt innerhalb von 12 Monaten in den homogen vermischten, humushaltigen Böden starken Rotrost an der Fläche. Leichter Rotrost kann lediglich bei AZ im Boden mit 6 % Humusgehalt beobachtet werden. Bei 1,5 % Humuszumischung kann bei ZM und AZ bei jeweils einer Probe Rotrost beobachtet werden. Daraus folgt, dass die beiden Varianten nahe am beginnenden Rotrost waren, aber innerhalb der Schwankungsbreite lagen.

Erster Rotrost an der Fläche tritt bei Z nach 4 Monaten in Böden mit CaCO₃ oder Kaolin auf. Nach 6 Monaten folgt ZM, wobei dessen Auflage geringer ist (Z275/ZM90). Daraus folgt in diesen Modellböden eine höhere Korrosionsschutzwirkung von ZM gegenüber Z.

Als weiterer Parameter zum Vergleich von Böden bzw. Legierungsvarianten wurde der auf die Fläche normierte Abtrag bestimmt. In Abbildung 4.4 bis Abbildung 4.7 sind diese als Funktion

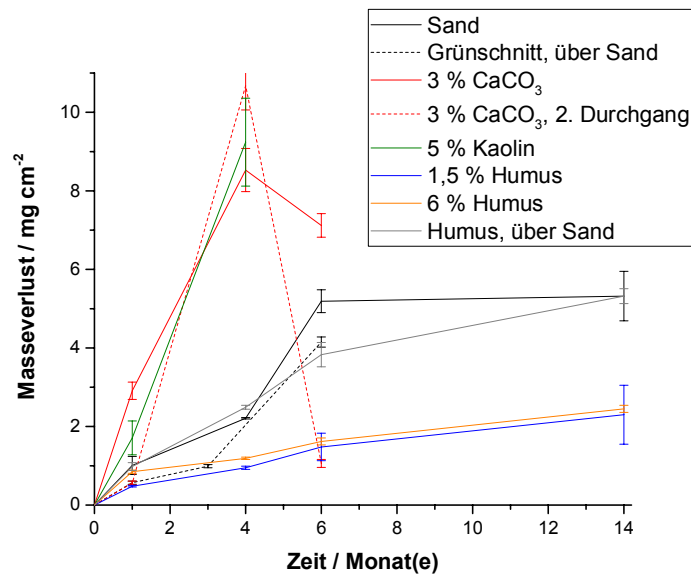


Abbildung 4.4: Masseverlust von **Z275** in Modellböden mit Sand und Sand + Bodenbestandteil. Sobald starker Rotrost auftritt, ist eine Auswertung nicht mehr sinnvoll. Daher sind ab diesem Zeitpunkt keine Werte mehr eingetragen. Im Boden mit Grünschnitt über Sand wurde der Versuch nach 6 Monaten beendet.

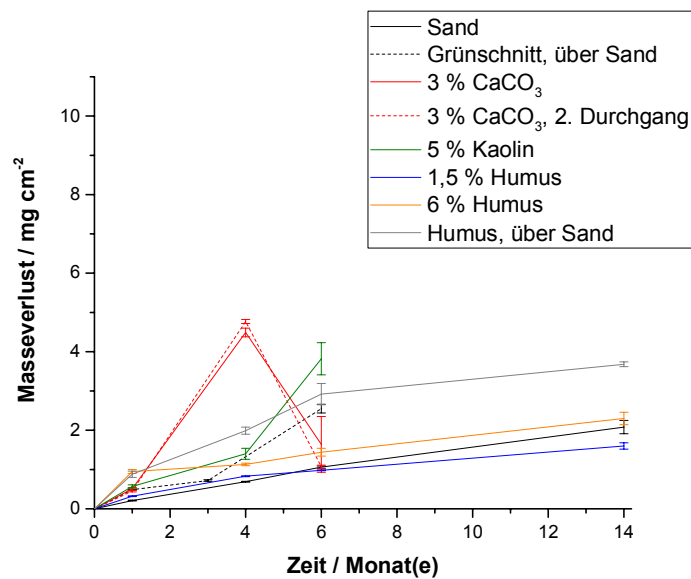


Abbildung 4.5: Masseverlust von **ZM90** in Modellböden mit Sand und Sand + Bodenbestandteil. Sobald starker Rotrost auftritt, ist eine Auswertung nicht mehr sinnvoll. Daher sind ab diesem Zeitpunkt keine Werte mehr eingetragen. Im Boden mit Grünschnitt über Sand wurde der Versuch nach 6 Monaten beendet.

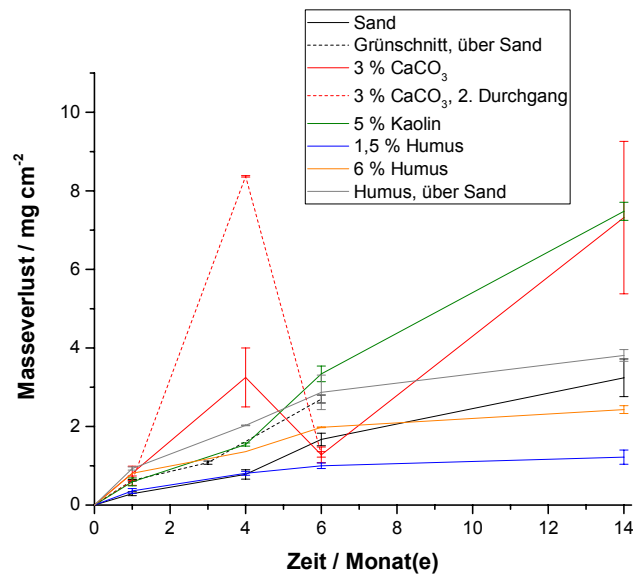


Abbildung 4.6: Masseverlust von **ZA300** in Modellböden mit Sand und Sand + Bodenbestandteil. Sobald starker Rotrost auftritt, ist eine Auswertung nicht mehr sinnvoll. Daher sind ab diesem Zeitpunkt keine Werte mehr eingetragen. Im Boden mit Grünschnitt über Sand wurde der Versuch nach 6 Monaten beendet.

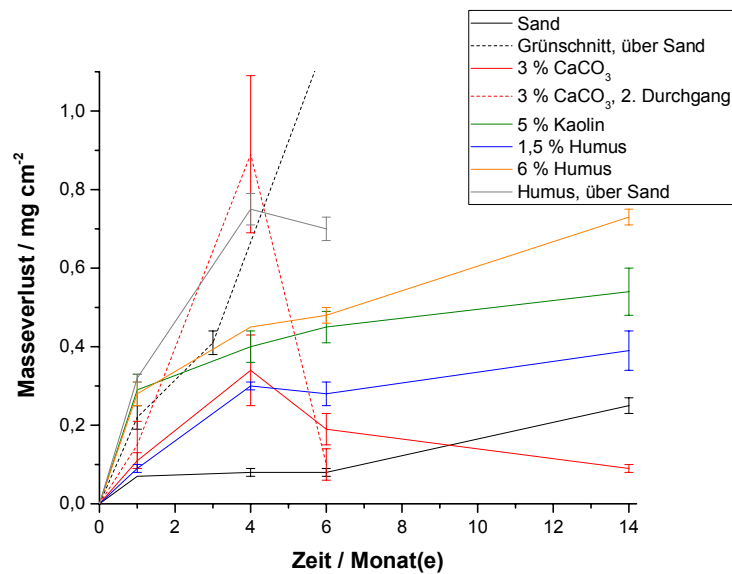


Abbildung 4.7: Masseverlust von **AZ185** in Modellböden mit Sand und Sand + Bodenbestandteil. Sobald starker Rotrost auftritt, ist eine Auswertung nicht mehr sinnvoll. Daher sind ab diesem Zeitpunkt keine Werte mehr eingetragen. Im Boden mit Grünschnitt über Sand wurde der Versuch nach 6 Monaten beendet.

der Auslagerungsdauer für die 4 Legierungsvarianten dargestellt. Die Proben nach 2 Monaten Auslagerungsdauer wurden für die Auswertung des Rotrostes herangezogen, der Masseverlust wurde aber nicht bestimmt. Stattdessen wurden XRD Messungen durchgeführt.

Bei allen Varianten zeigt sich bei der Zumischung von **Humus** (1,5 und 6%) rein optisch kaum sichtbarer Weißrost, nur eine teilweise Verdunklung der Oberfläche (vgl. Abbildung 4.8). Aus dem Masseverlust lässt sich bei Z, ZM und ZA mit 1,5% Humus eine schwache Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit (Passivierung) mit der Zeit beobachten. Bei ZM mit 6% Humus ist dies ausgeprägter der Fall (genauer zu erkennen in Abbildung 6.1 bis Abbildung 6.3 im Anhang, sowie Tabelle 4.3). AZ zeigt von Beginn an eine sehr geringe Korrosionsgeschwindigkeit (je nach Vergleich ein Faktor von etwa 2-5 geringer), die sich im Laufe des Versuches weiter reduziert. Im Vergleich zur Referenz Sand kann, im Gegensatz zu AZ, keine korrosionsfördernde Wirkung von Humus (bis zu 6%) auf Z, ZM und ZA, beobachtet werden. Bei den Legierungsvarianten kann zwar nach dem ersten Monat im Modellboden mit 6% Humus ein erhöhter Masseverlust gezeigt werden, bei ZM und ZA nimmt der Abstand nach erfolgter Passivierung aber wieder ab. Das heißt, die Passivierung benötigt mehr Zn-Umsatz, die Deckschicht scheint dann aber eine geringere Korrosionsgeschwindigkeit zu bewirken.

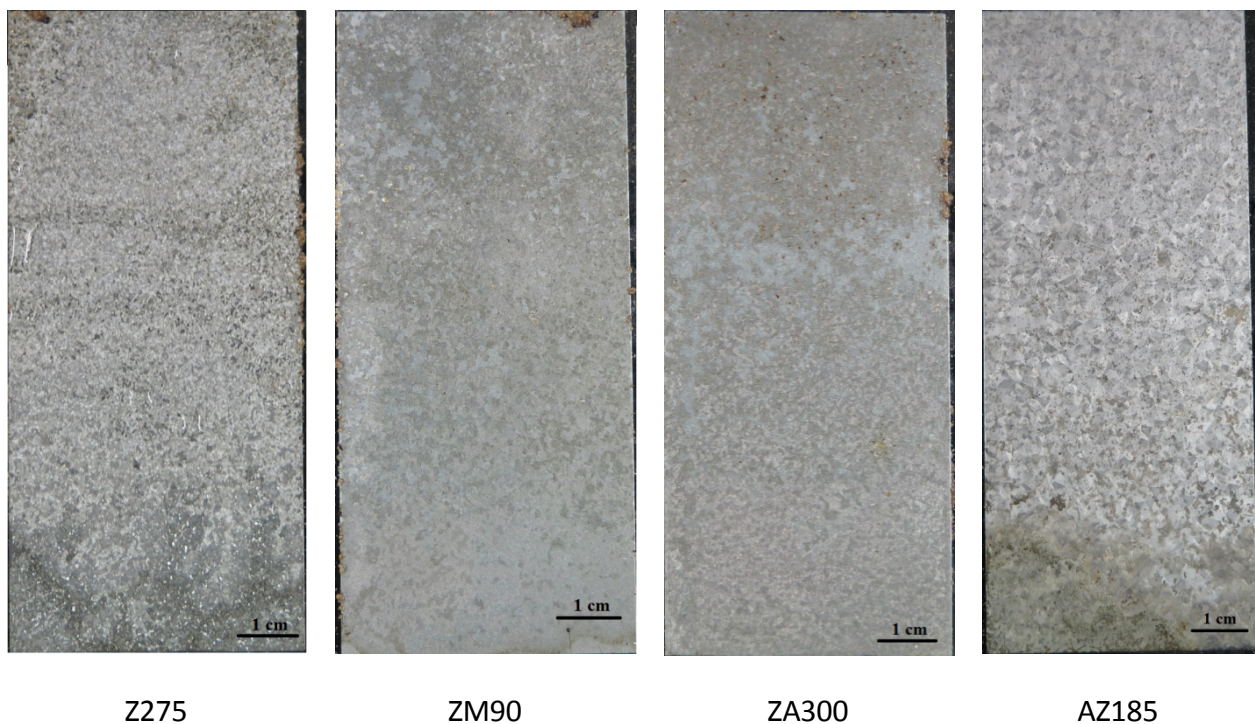


Abbildung 4.8: Z, ZM, ZA, AZ nach 6 Monaten Auslagerung im Modellboden Sand + 6% Humus.

Böden bestehen aus verschiedenen Schichten (Horizonten). Der oberste Horizont (A-Horizont) ist meist Humus in unterschiedlichen Dicken. Für verzinkten Stahl heißt das, dass er unter Umständen in zwei Horizonte eindringt (wie zum Beispiel in der Wachau beobachtet). Daraus folgt eine mögliche Elementbildung. Das Modell „Humus geschichtet“ stellt diese Situation nach (oberes Drittel Humus). Hier verhält sich Z ähnlich wie im Referenzboden Sand. Die drei Al-haltigen Verzinkungsvarianten hingegen zeigen einen höheren Abtrag als im Referenzboden und in den Böden mit Zumischung von Humus. Ein sehr großer Einfluss ist auf AZ zu beobachten, zumindest im Verhältnis zu den sonst gefundenen Masseverlusten. Dabei scheint eine ausgeprägtere Makroelementbildung ebenso eine Rolle zu spielen, wie auch lokale Reaktionen. Abbildung 4.9 (b) zeigt im oberen Bereich, wo die Probe im Humus ausgelagert war, Anhaftungen von Humus. Dies deutet auf anodische Gebiete hin. Dort ist auch der Feuchtegehalt höher, als im unteren Bereich (vgl. Tabelle 4.1), daher ist ein lokaler Umsatz wahrscheinlich. Zusätzlich tritt im unteren Bereich erster Rotrost auf, was für eine zusätzliche Triebkraft durch ein Makroelement spricht. Dies ist insbesondere deshalb zu vermuten, weil der untere Bereich in Sand ausgelagert war und jene Probe, die komplett im Sand ausgelagert war, unten sehr wenig angegriffen wurde. Dort ist sogar noch die Struktur des

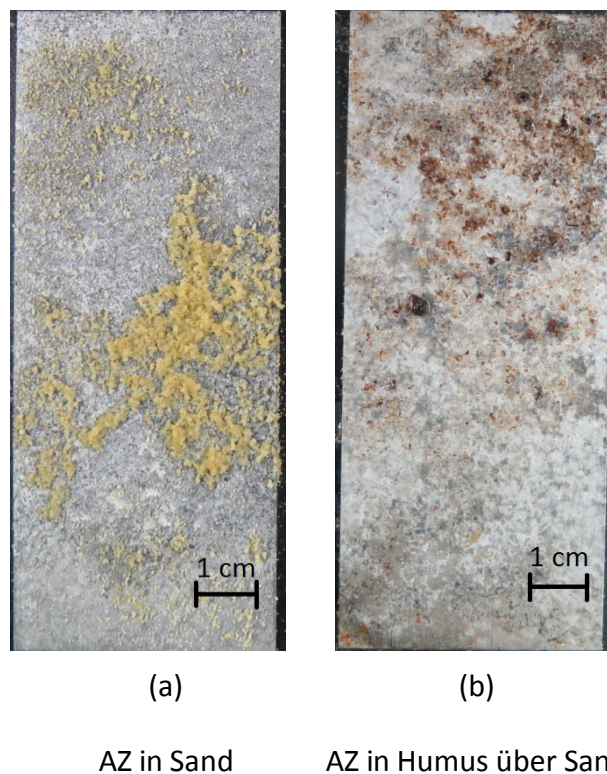


Abbildung 4.9: AZ nach 14 monatiger Auslagerung in (a) Sand und (b) Humus über Sand geschichtet. Der Humus befand sich im oberen Drittel, maximal bis zur oberen Hälfte.

Materials vor der Auslagerung sichtbar (vgl. Abbildung 4.9 (a)). Ein Erklärungsmodell könnte die erhöhte Leitfähigkeit sein. Durch den geschichteten Humus werden in das System Ionen eingebracht, die im Laufe der Zeit in den Sand diffundieren und durch die höhere Leitfähigkeit die Ausprägung des Makroelementes begünstigen. Zusätzlich ist Humus durch die Zersetzungsprodukte sauer, was eine Passivierung der Makrokathode (oben) hemmt, wodurch auch die Reduktion weniger gehemmt ist.

Kaolin wirkt auf alle Legierungen korrosionsfördernd und erhöht deren Abtrag. Dies entspricht den Erwartungen aus der Literatur, da zum einen der Feuchtegehalt durch Kaolin im Test erhöht wird (vgl. Tabelle 4.1) und zum anderen die mittlere Partikelgröße reduziert wird. Auf Z ist die Erhöhung des Masseverlustes ausgeprägter als auf ZM. Z275 zeigt nach 4 Monaten bereits ersten Rotrost, ZM90 erst nach 6, trotz der unterschiedlichen Dicken der Verzinkung.

Die Korrosionsgeschwindigkeit von ZM und ZA scheint zwischen Monat 1 und 4 im Vergleich zu Monat 0 (=Anfangszustand) bis eins abzunehmen, anschließend steigt sie wieder. Ein systematischer Fehler durch die Mischung der Böden ist auszuschließen, da dieses Phänomen bei Z und AZ nicht auftritt.

Der bestimmte Abtrag im Modellboden mit **CaCO₃** ist bei allen Legierungsvarianten im ersten Durchgang scheinbar nicht korrekt, da nach 6 Monaten Auslagerung bei allen Böden ein geringerer Abtrag bestimmt wurde. Daher wurde ein zweiter Versuch mit neu gemischten Böden und neuen Proben durchgeführt. Dort wird das gleiche Phänomen beobachtet. Das heißt im ersten Durchgang gab es keine Verunreinigung im Modellboden (4 Monate) und auch keinen falschen CaCO₃-Anteil im Modellboden (6 Monate). Eine Erklärung könnte sein, dass sich zwischen Monat 4 und 6 durch das CaCO₃ Korrosionsprodukte ausbilden, die weder in Wasser noch in der Glycinlösung löslich sind. Dadurch würden diese mitgewogen werden und würden so zu einem niedrigeren Masseverlust führen. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden nach der Entfernung der Korrosionsprodukte XRD Messungen angefertigt. Dabei konnten an den 6 Monaten ausgelagerten Proben keine anderen Korrosionsprodukte bestimmt werden, als nach vier. Auffällig ist, dass nach 6 Monaten noch SiO₂ nachgewiesen werden konnte, auch wenn dieses an der Probe optisch nicht zu erkennen war. Dieser wurde mitgewogen und ist möglicherweise der Grund für den geringeren Masseverlust nach 6 Monaten. Warum der Sand nicht abgelöst werden konnte, kann an dieser Stelle nicht erklärt werden. Daher bleibt die

Einordnung von CaCO_3 – haltigen Boden unklar. Von einer im Vergleich zum Referenzboden Sand korrosionsfördernden Wirkung wird anhand der Ergebnisse aber ausgegangen.

Grünschnitt über Sand verändert den Masseverlust von Z kaum. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt scheint der Einfluss durch Zersetzungsprodukte auf den Masseverlust einzusetzen bzw. zuzunehmen. Der Einfluss könnte im Realeinsatz höher sein, da dort die Zersetzungsprodukte zusätzlich durch Regen in den Boden gewaschen werden. Aber auch im Versuch kann ein Ansteigen der Korrosionsrate nach 4 Monate beobachtet werden, was auf das Einsickern der Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden könnte. Dies steht auch im Einklang mit den Versuchen mit geschichtetem Humus.

In Tabelle 4.3 sind die Korrosionsgeschwindigkeiten für Z und ZM zusammengefasst. In humushaltigen Böden zeigt sich, dass Z und ZM (für ZA und AZ nicht berechnet, gilt aber ebenfalls) Passivschichten ausbilden. Dies gilt auch für Z im Referenzboden Sand. ZM scheint dort entweder nicht zu passivieren oder aber sehr schnell zu passivieren, da zwischen den

Tabelle 4.3: Korrosionsraten von Z und ZM in unterschiedlichen Modellböden. „*“ bedeutet leicht vorhandener Rotrost, „-“ bedeutet starker Rotrost und daher keine Auswertung. Der Boden mit CaCO_3 wurde nicht gelistet (vgl. oberhalb).

Auslagerungsdauer / Monate		1	4	6	14
Modellboden	Verzinkung	/ $\text{mg cm}^{-2} \text{a}^{-1}$	/ $\text{mg cm}^{-2} \text{a}^{-1}$	/ $\text{mg cm}^{-2} \text{a}^{-1}$	/ $\text{mg cm}^{-2} \text{a}^{-1}$
Sand	Z	12,1	6,6	*10,4	*4,6
	ZM	2,5	2,1	*2,1	*1,8
Sand + Kaolin, 5 %	Z	20,5	*27,7	-	-
	ZM	6,8	4,2	*7,6	-
Sand + Humus, 1,5 %	Z	5,8	2,9	3,0	2,0
	ZM	3,8	2,5	2,0	1,4
Sand + Humus, 6 %	Z	10,2	3,6	3,2	2,1
	ZM	11,4	3,4	2,9	2,0
Humus über Sand	Z	11,7	7,5	7,66	4,6
	ZM	10,6	6,0	5,8	3,1
Grünschnitt über Sand	Z	6,8	4,0	8,3	Versuchsende
	ZM	5,9	2,88	5,1	Versuchsende

einzelnen Zeiträumen kaum Unterschiede in der Korrosionsgeschwindigkeit erkennbar sind. Im kaolinhaltigen Boden ist für Z keine Passivierung erkennbar. Dies könnte der, im Vergleich zur Inspektion, schnellen Rotrostbildung geschuldet sein. ZM zeigt nach in den ersten Monaten Eine abnehmende Korrosionsrate. Nach 6 Monaten steigt diese wieder. In diesem Fall wurde bei einer der beiden Proben ein sehr hoher Masseverlust bestimmt, der den dargestellten Mittelwert erhöht. Das heißt, der Wert ist nicht zwingend aussagekräftig.

4.1.5 Korrosive Belastung durch landwirtschaftlich genutzte Substanzen

Die hier dargestellten Masseverluste der vier Verzinkungsvarianten beziehen sich auf ausgewählte, in der Landwirtschaft eingesetzte Substanzen (für den Fall einer Anreicherung siehe Kapitel 4.1.5.1). In Tabelle 4.4 sind für alle Varianten die Zeiträume eingetragen, ab welchem Rotrost an der Fläche auftritt und ab wann der Rotrost stark ausgeprägt ist. Die starke Ausprägung ist insofern interessant, als das ab diesem Zeitpunkt keine vernünftigen Masseverluste mehr bestimmt werden können (vgl. Kapitel 3.5)

Rotrost an der Kante von ZA tritt auch in diesen Böden, bis auf wenige Ausnahmen, ab dem ersten Monat auf. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass daraus nicht folgt, dass ZA im Boden einen geringeren Schnittkantenschutz bietet, da die ZA-Proben in etwa die doppelte Gesamtdicke aufwiesen, als die anderen Varianten.

Tabelle 4.4: Zeitraum bis zum Auftreten von leichtem und starkem Rotrost an der Fläche von Z275, ZM90, ZA300 und AZ185 in Böden mit landwirtschaftlich genutzten Substanzen in jährlich empfohlener Konzentration. Zu berücksichtigen gibt es die unterschiedlichen Dicken der Verzinkung. In die Tabelle wurden Verzinkungen nur dann eingetragen, wenn beide Parallelproben beginnenden oder starken Rotrost zeigten.

Modellboden Sand	1 Monat	2 Monate	4 Monate	6 Monate	13 Monate
+ Harnstoff, 80 kg N ha ⁻¹			AZ		Z
+ NH ₄ NO ₃ , 80 kg N ha ⁻¹			AZ	AZ	Z,ZM,ZA,AZ
+ Blaukorn, 34 kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹				AZ	Z,ZM AZ
+ Schwefel, 40 kg S ha ⁻¹					Z,AZ
+ CuSO ₄ , 3 kg Cu ha ⁻¹			Z	ZM Z,AZ	ZM Z,AZ
+ CuSO ₄ , 6 kg Cu ha ⁻¹			ZM Z,AZ	ZM Z,AZ	Z,ZM,AZ
Beginn Rotrost Fläche					
Starker Rotrost Fläche					

Rotrost an der Fläche tritt generell erst nach vier Monaten Auslagerung auf. Dabei ist festzustellen, dass AZ sehr früh Rotrost zeigt, obwohl der Abtrag im Vergleich zu den anderen Varianten eher gering ist. Starker Rotrost wird vor allem im CuSO_4 – haltigen Boden beobachtet. Ammoniumnitrat führt ebenfalls zu starker Rotrostbildung innerhalb eines Jahres. Dabei sind eine späte Weißrostbildung und eine starke Ausprägung der Makro-Anode auf relativ kleinem Raum zu beobachten (wie auch in Kapitel 4.1.5.1 in Abbildung 4.16 dargestellt).

AZ im Boden mit Harnstoff zeigt leichten Rotrost nach vier Monaten, nach 6 Monaten aber nicht mehr. Dieser Befund spiegelt sich bei AZ in harnstoffhaltigem Boden auch im Masseverlust wieder, welcher nach 6 Monaten geringer ausfällt, als nach 4 Monaten. Allerdings sind die Schwankungen hier äußerst gering im Vergleich zur Dicke der Verzinkung. Da AZ in den Versuchen eine Neigung zu Rotrost zeigt bzw. lokale Korrosionsvorgänge bevorzugt, folgen aus geringsten Schwankungen in der Korrosionsrate auch höhere Schwankungen im Auftreten von Rotrost. Daher wird hier der Rotrost als nicht signifikant beurteilt.

Abbildung 4.10 bis Abbildung 4.13 zeigen den Einfluss verschiedener landwirtschaftlich genutzter Substanzen auf den Masseverlust der vier Verzinkungsvarianten.

Bereits nach einem Monat ist der Masseverlust in Modellböden mit CuSO_4 verglichen mit dem Referenzboden Sand stark erhöht. Damit einher geht eine voluminöse Weißrostbildung. Im Vergleich zum Referenzboden Sand tritt die gleichmäßige Korrosion dominanter in Erscheinung. Dies bedeutet umgekehrt, dass der Anteil an Zinkauflösung aus einem Makroelement weniger wahrgenommen werden kann. Dies zeigt sich auch im Masseverlust bzw. dem Zeitpunkt, an dem Rotrost auftritt: Im CuSO_4 – haltigen Boden werden bei Z 8 mg cm^{-2} , im Referenzboden ca. 5 mg cm^{-2} Zink abgetragen, bevor Rotrost beobachtet werden kann.

ZM zeigt im Vergleich zum Referenzboden Sand (ohne CuSO_4) ebenfalls einen erhöhten Abtrag, im Vergleich zu Z im CuSO_4 – haltigen Boden aber einen reduzierten Masseverlust.

CuSO_4 wird laut einem befragten Weinbauern (Wachau) einmal pro Jahr in der maximal erlaubten Konzentration ausgebracht, andere bringen zweimal aus, wobei bei der zweiten Spritzung der Großteil an Cu eingetragen wird. Beide Varianten kommen den Konzentrationen im Versuch sehr nahe, mit dem Unterschied, dass der Modellboden dauerfeucht ist. Davon ist im Realeinsatz (Wein und Obstgarten), zumindest an der Oberfläche, nicht auszugehen, in

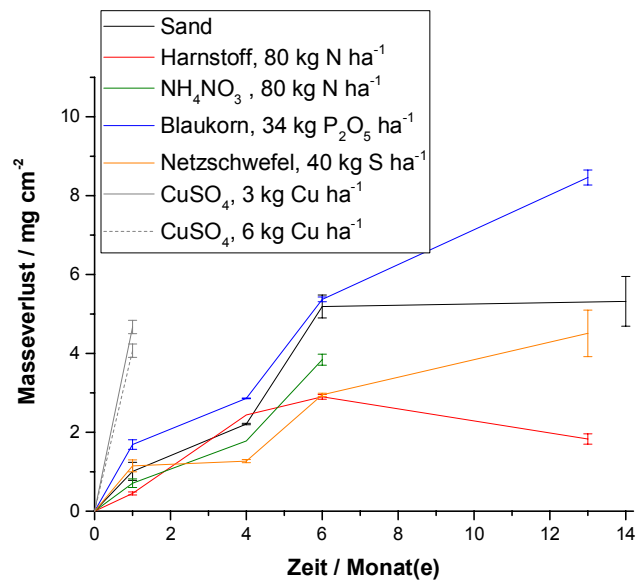


Abbildung 4.10: Masseverlust von **Z275** in Modellböden mit Sand und Sand + landwirtschaftlich genutzte Substanz. Die Konzentrationen entsprechen den jährlich zugelassenen Mengen. Sobald starker Rotrost auftritt, ist eine Auswertung nicht mehr sinnvoll. Daher sind ab diesem Zeitpunkt keine Werte mehr eingetragen.

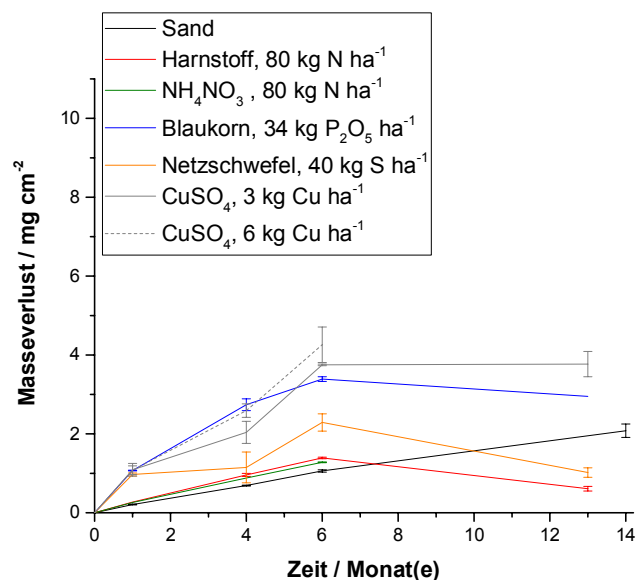


Abbildung 4.11: Masseverlust von **ZM90** in Modellböden mit Sand und Sand + landwirtschaftlich genutzte Substanz. Die Konzentrationen entsprechen den jährlich zugelassenen Mengen. Sobald starker Rotrost auftritt, ist eine Auswertung nicht mehr sinnvoll. Daher sind ab diesem Zeitpunkt keine Werte mehr eingetragen.

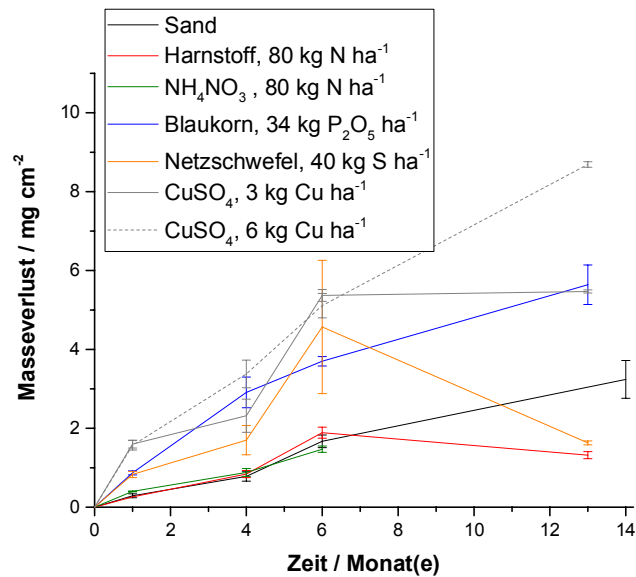


Abbildung 4.12: Masseverlust von **ZA300** in Modellböden mit Sand und Sand + landwirtschaftlich genutzte Substanz. Die Konzentrationen entsprechen den jährlich zugelassenen Mengen. Sobald starker Rotrost auftritt, ist eine Auswertung nicht mehr sinnvoll. Daher sind ab diesem Zeitpunkt keine Werte mehr eingetragen.

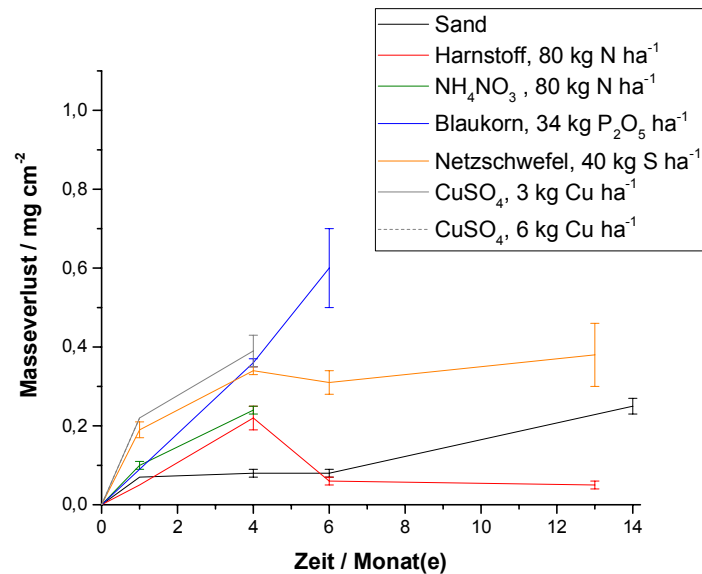


Abbildung 4.13: Masseverlust von **AZ185** in Modellböden mit Sand und Sand + landwirtschaftlich genutzte Substanz. CuSO₄, 6 kg Cu ha⁻¹ ist nicht erkennbar, da der Masseverlust nach einem Monat jenem von 3 kg Cu ha⁻¹ entspricht. Ein Wert nach 4 Monaten ist auf Grund von starkem Rotrost nicht eingetragen. Die Konzentrationen entsprechen den jährlich zugelassenen Mengen. Sobald starker Rotrost auftritt, ist eine Auswertung nicht mehr sinnvoll. Daher sind ab diesem Zeitpunkt keine Werte mehr eingetragen.

tieferen Schichten sehr wohl. Erfolgt eine Bewässerung, ist auch in den oberen Bereichen mit ausgedehnten Feuchtephasen zu rechnen. Zusammenfassend wird aus den Ergebnissen des Versuches und den Bedingungen in Wein- bzw. Obstgärten eine korrosionsfördernde Wirkung von CuSO_4 gefolgert.

Harnstoff verändert den Abtrag der Verzinkungsvarianten kaum, im Falle von Z kann eine Reduzierung des Abtrages beobachtet werden, was auf Grund seines Einsatzes als Korrosionsinhibitor wahrscheinlich ist (vgl. Kapitel 4.1.5.1). Der Abtrag aller vier Varianten nach 13 Monaten zeigt durchwegs geringere Werte, als nach 6 Monaten. Hier könnte ein systematischer Fehler vorliegen, da alle 4 Varianten im gleichen Gefäß und Boden ausgelagert waren.

NH_4NO_3 erniedrigt den Abtrag bei Verwendung der empfohlenen Menge leicht. Bei Überdüngung (Kapitel 4.1.5.1) konnte eine starke Erhöhung des Abtrages beobachtet werden. Bei NPK-Dünger (**Blaukorn**) zeigt sich ein leicht erhöhter Abtrag.

Schwefel im Modellboden führt bei den legierungsverzinkten Varianten zu einer guten Passivschicht. Der Abtrag nimmt nach den ersten Monaten kaum mehr zu. Eine Ausnahme bildet ZA nach 6 Monaten. Auf Grund der großen Streuung wird hier von keiner Signifikanz ausgegangen.

4.1.5.1 Korrosive Belastung durch Anreicherung landwirtschaftlich genutzter Substanzen

Studien in europäischen Weingärten zeigen, dass der Einsatz von Kupfersalzen zur Anreicherung von Kupfer in Weingärten führt [56, und darin zitierte]. Die Anreicherung ist von der Bodenbeschaffenheit abhängig [58]. Diese bestimmt weiters, ob Cu frei oder gebunden vorliegt. Die gebundenen Anteile sind aus korrosionstechnischer Sicht nicht relevant, sofern sie gebunden bleiben. Dies ist aber ebenfalls von der Beschaffenheit des Bodens abhängig. Die oben zitierte Studie aus Spanien/Portugal zeigt, dass 64% der untersuchten Weingärten totale Cu-Konzentrationen von über 100 mg kg^{-1} Erde aufweisen. In dieser Studie war der höchste Wert an gebundenen und ungebundenen Cu $259 \pm 118 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ Erde. In anderen [70] werden Konzentrationen bis zu 3000 mg kg^{-1} Trockenmasse bestimmt. Die gewählten Konzentrationen in diesem Test entsprechen ca. 200 bzw. $400 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ Modellboden. Die Versuche wurden auf

alle anderen Modellböden ausgedehnt, um lokale, höhere Konzentrationen auf Grund von ungleichmäßiger Ausbringung zu simulieren.

Tabelle 4.5 zeigt, ab wann in den Modellböden bei den Verzinkungsvarianten Rotrost auftritt. Bei Harnstoff und Schwefel kann erst nach etwa einem Jahr (wie auch in Böden mit geringerer Konzentration) Rotrost an der Fläche beobachtet werden. Der rotrostfreie Zeitraum verlängert sich im Vergleich zum Referenzboden Sand.

Im schwefelhaltigen Boden ist eine Tendenz zu früh einsetzender Kantenkorrosion (unverzinkte Schnittkante) vorhanden, welche bei ZM und ZA bereits nach einem, bei Z und AZ nach zwei Monaten auftritt. Der später einsetzende Rotrost kombiniert mit einem, im Vergleich zur Referenz Sand, erhöhten Abtrag lässt folgern, dass die Korrosion weniger durch ein Makroelement oder lokalen (nicht wechselnden) Anoden geprägt ist als im Referenzboden und somit eher gleichmäßig erfolgt.

Der Masseverlust als Funktion der Zeit und des Modellbodens ist für die vier Varianten in Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 sowie Abbildung 6.4 und Abbildung 6.5 im Anhang dargestellt.

Der starke Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit von ZA im **schwefelhaltigen** Boden zwischen Monat 4 und 6 ist nicht auf einen systematischen Fehler bei der Herstellung des Bodens zurückzuführen, da die anderen Verzinkungsvarianten keinen Sprung aufweisen, diese aber im selben Gefäß ausgelagert waren.

Tabelle 4.5: Zeitraum bis zum Auftreten von leichtem und starkem Rotrost an der Fläche von Z275, ZM90, ZA300 und AZ185 in Böden mit angereicherten, landwirtschaftlich genutzten Substanzen. Zu berücksichtigen gibt es die unterschiedlichen Dicken der Verzinkung. In die Tabelle wurden Verzinkungen nur dann eingetragen, wenn beide Parallelproben beginnenden oder starken Rotrost zeigten.

Modellboden	Sand	1 Monat	2 Monate	4 Monate	6 Monate	13 Monate
+ Harnstoff, 5 t N ha ⁻¹						Z, ZA
+ NH ₄ NO ₃ , 5 t N ha ⁻¹			Z	Z, ZM, AZ	Z, ZM, AZ	ZA, Z, ZM, AZ
+ BK [*] , 3,4 t P ₂ O ₅ ha ⁻¹		ZM, AZ	Z, ZM	AZ, Z, ZM, AZ	ZA, Z, ZM, AZ	ZA, Z, ZM, AZ
+ Schwefel, 0,8 t S ha ⁻¹						Z, ZM, AZ
+ CuSO ₄ , 250 kg Cu ha ⁻¹		Z, ZM, ZA	AZ, ZA	Z, ZM, AZ, Z, ZM, ZA, AZ	Z, ZM, ZA, AZ	Z, ZM, ZA, AZ
+ CuSO ₄ , 500 kg Cu ha ⁻¹		Z, ZM	AZ, Z, ZA	ZM, AZ, ZA	Z, ZM, AZ, ZA	Z, ZM, ZA, AZ
Beginn Rotrost Fläche		*BK: Blaukorn				
Starker Rotrost Fläche						

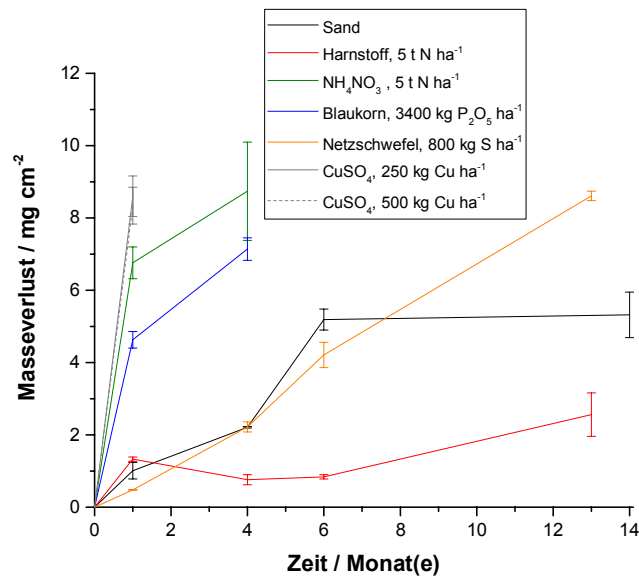


Abbildung 4.14: Masseverlust von **Z275** in Modellböden mit Sand und Sand + landwirtschaftlich genutzte Substanz. Die Konzentrationen entsprechen einer angenommenen Anreicherung. Sobald starker Rotrost auftritt, ist eine Auswertung nicht mehr sinnvoll. Daher sind ab diesem Zeitpunkt keine Werte mehr eingetragen.

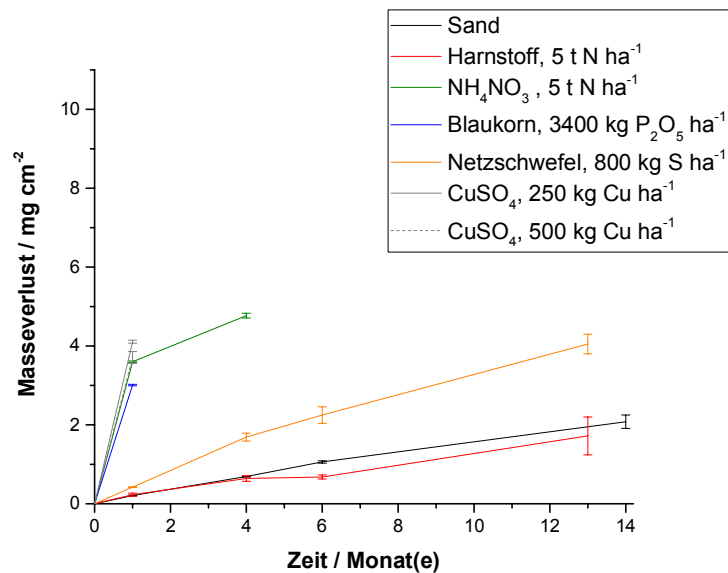


Abbildung 4.15: Masseverlust von **ZM90** in Modellböden mit Sand und Sand + landwirtschaftlich genutzte Substanz. Die Konzentrationen entsprechen einer angenommenen Anreicherung. Sobald starker Rotrost auftritt, ist eine Auswertung nicht mehr sinnvoll. Daher sind ab diesem Zeitpunkt keine Werte mehr eingetragen.

CuSO₄ wirkt bei Anreicherung, wie auch in der jährlich empfohlenen Menge, stark korrosionsfördernd. Optisch ist der Abtrag flächig und eher gleichmäßig, nach unten hin leicht zunehmend (vgl. Abbildung 4.16 links). Beobachtet wurde grün gefärbter Sand, was ein Hinweis auf FeSO₄, CuCO₃·Cu(OH)₂ oder Bechererit (Zn₇Cu[(OH)₁₃|SiO(OH)₃|SO₄] sein könnte (vgl. Kapitel 4.3). Die grüne Färbung tritt in den ersten Monaten auf. Nach vier Monaten ist die Färbung fast vollständig durch rote Produkte überdeckt oder ersetzt.

Auf Grund der in der Literatur (siehe Einleitung des Kapitels) beschriebenen Anreicherung von Kupfer in Wein- oder Obstgärten und den in dieser Arbeit bestimmten Massenverlusten (jährliche und angereicherte Menge) ist davon auszugehen, dass CuSO₄ (wie auch andere eingesetzte Kupfersalze) auf das Korrosionsverhalten von verzinktem Stahl negativen Einfluss hat.

Eine Anreicherung von Dünger erhöht den Abtrag ebenfalls. Im Fall von **NH₄NO₃** ist der Abtrag zwar nicht so hoch wie bei CuSO₄ (bei ZM etwa gleich groß), allerdings ist die Anode unten scheinbar stärker ausgeprägt bzw. ist das Verhältnis Kathode zu Anode größer. Die Unterseite

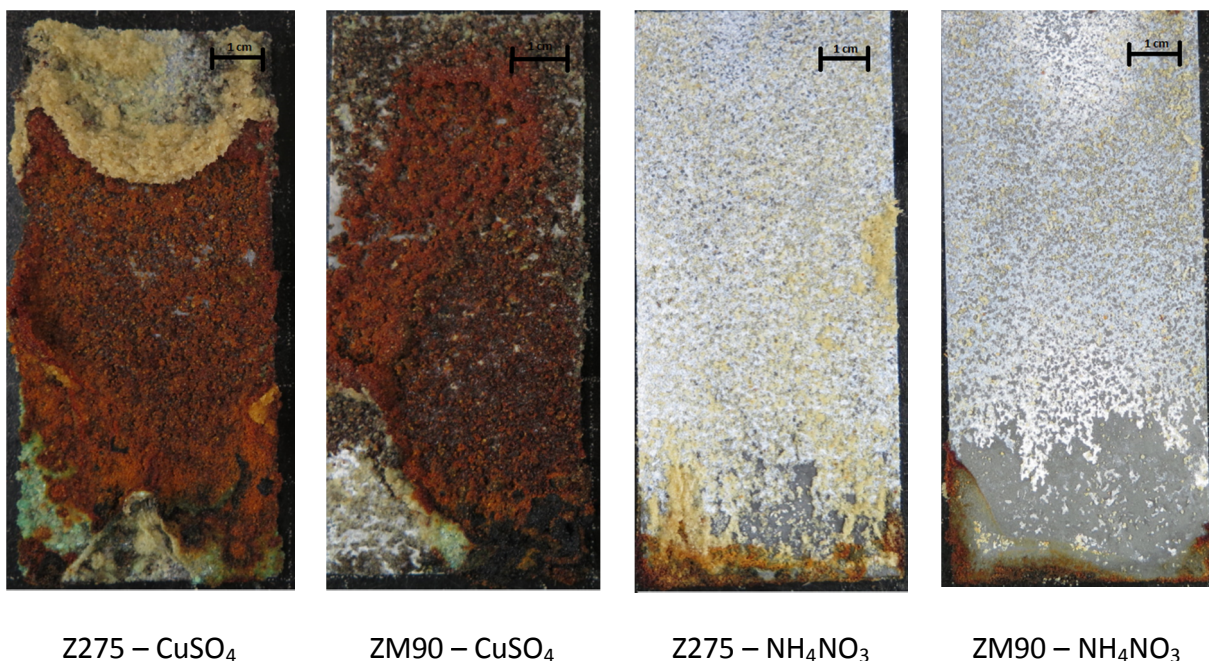


Abbildung 4.16: Z und ZM nach 4 Monaten Auslagerung im Modellboden Sand + CuSO₄ und Sand + NH₄NO₃, jeweils mit einer angenommenen Anreicherung; Die Proben wurden wie dargestellt im Modellboden eingebracht, nach der Auslagerung entnommen, leicht abgeklopft und mit VE-Wasser abgespült.

ist nach 6 Monaten teilweise komplett oxidiert (inkl. Grundmaterial, nicht abgebildet). Im mit Dünger angereicherten Boden kann nach vier Monaten starke Weißrostbildung beobachtet werden (Abbildung 4.16, rechts), was im Boden mit jährlich empfohlener Düngermenge erst später erfolgt.

Blaukorn zeigt, verglichen mit Ammoniumnitrat, einen ähnlichen Abtrag und keine so ausgeprägte, verkleinerte Anode. Das heißt, dass die anderen Bestandteile im Volldünger auf den Korrosionsmechanismus dominanter wirken als NH_4NO_3 .

Tendenziell reduziert **Harnstoff** den Masseverlust bei einer angenommenen Anreicherung, was insbesondere bei Z stark ausgeprägt ist. Bei jährlich empfohlener Menge kann das ebenfalls beobachtet werden. Dies ist auf einen korrosionsinhibierenden Effekt zurückzuführen, der für Harnstoff und seine Derivate beschrieben ist [71,72]. Das heißt aber nicht, dass Düngung mit Gülle positive Effekte auf die Korrosionsschutzdauer hat, da auch mit Ammoniak zu rechnen ist, und dieser die Passivierung hemmen kann (vgl. Kapitel 4.4).

4.1.5.2 Konzentrationsabhängigkeit von NH_4NO_3 und CuSO_4

In Abbildung 4.17 ist der Masseverlust der vier Verzinkungsvarianten als Funktion der Konzentration von NH_4NO_3 bzw. CuSO_4 dargestellt. Dabei gilt es zu beachten, dass die Werte auch bei Auftreten von Rotrost eingetragen wurden. Das heißt, dass insbesondere die Massenverluste bei hohen Konzentrationen unterrepräsentativ sind, da nicht entfernbare Rotrost zu einem geringeren Masseverlust führt. Zusätzlich steigt die Standardabweichung, da teilweise Rotrost abblättert, teilweise noch nicht.

Ammoniumnitrat führt zu einer leichten Zunahme des Masseverlustes mit ansteigender Konzentration, wobei Z die größte Steigung zeigt, AZ eine kaum wahrnehmbare. In den empfohlenen Ausbringungsmengen ist kaum mit zusätzlichem Masseverlust zu rechnen, allerdings verändert sich der Korrosionsmechanismus bzw. die Fähigkeit zur Passivierung und das Verhältnis Kathode zu Anode. (vgl. Kapitel 0).

Der Masseverlust in CuSO_4 – haltigen Böden zeigt eine wesentlich größere Konzentrationsabhängigkeit. Bei den legierungsverzinkten Varianten kann eine leichte Abflachung der Kurve beobachtet werden. Für Z scheint die Konzentration an CuSO_4 ebenfalls

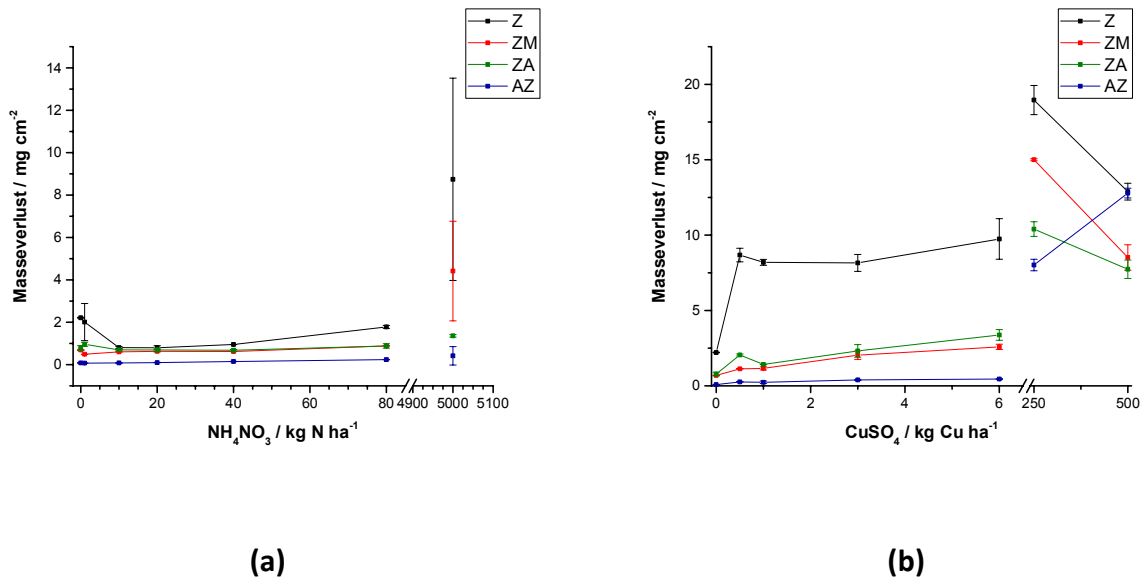


Abbildung 4.17: Konzentrationsabhängigkeit des Masseverlustes verschiedener Verzinkungen im Modellboden mit (a) NH₄NO₃ und (b) CuSO₄ nach 4 monatiger Auslagerung. Hier wurden auch Massenverluste eingetragen, die durch Rotrost verfälscht wurden.

eine Konzentrationsabhängigkeit zu haben, mit einer ähnlichen Steigung. Allerdings ist das Startniveau höher, das heißt sobald CuSO₄ vorhanden ist, kann ein Sprung im Masseverlust beobachtet werden. Dies deutet auf eine Art katalytische Wirkung hin. Auch aus diesem Graphen ist ersichtlich, dass im Realeinsatz, insbesondere bei klassischer Verzinkung, eine Beschleunigung der Korrosion durch CuSO₄ zu befürchten ist.

4.1.5.3 Einfluss von Kupfer im CuSO₄ – haltigen Boden

Kupfersulfat wirkt also stark korrosionsfördernd. Es stellt sich die Frage, ob dies dem Kupfer- oder dem Sulfat-Ion, welches Korrosion beschleunigt [73], zuzuschreiben ist. Daher wurde eine Auslagerung in Na₂SO₄ – haltigem Modellboden durchgeführt. Die Sulfatkonzentration ist äquimolar zu 250 kg Cu ha⁻¹ gewählt worden. Abbildung 4.18 (a) zeigt den Masseverlust nach einmonatiger Auslagerung. Z zeigt im Boden mit Na₂SO₄ einen stark erhöhten Masseverlust und auch starke Rotrostbildung (der allergrößte Teil des Rotrostes konnte entfernt werden und ist daher in der Abbildung nicht mehr erkennbar). ZM und ZA sind nach einem Monat leicht rotrostig. In Summe zeigt sich bei den Verzinkungsvarianten kein gemeinsamer Trend. Unter Berücksichtigung des Rotrostes kann für Z, ZM und ZA im Na₂SO₄ – haltigen Boden ein höherer Masseverlust festgehalten werden, für AZ ein niedrigerer. Durch die höhere Aktivität [74] von

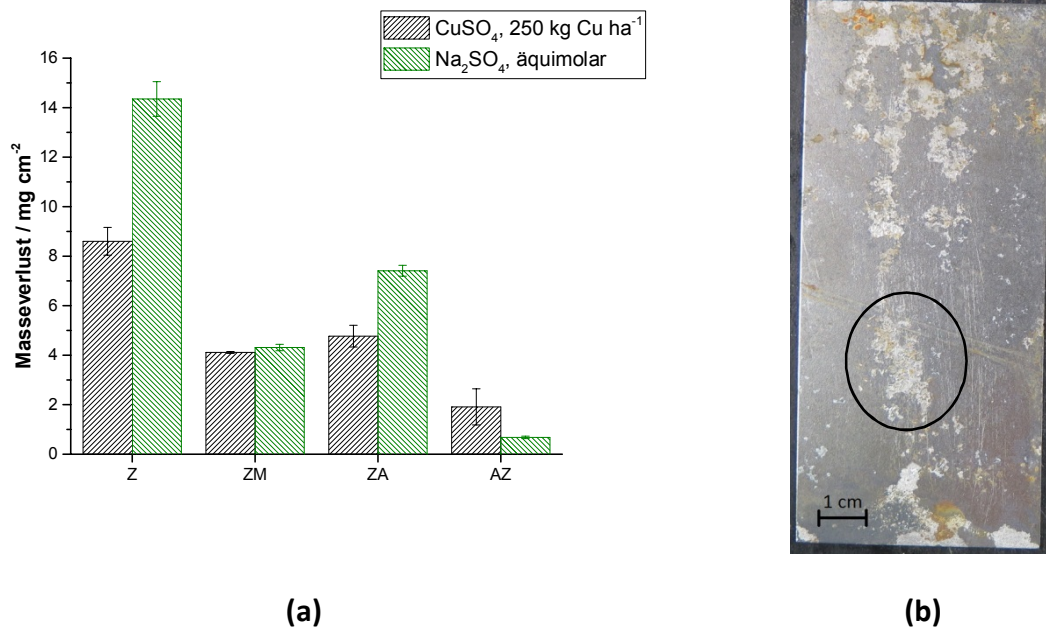


Abbildung 4.18: (a) Einfluss von Kupfer auf den Masseverlust verschiedener Verzinkungsvarianten nach einmonatiger Auslagerung. Z zeigt bereits starken Rotrost. (b) Muldenkorrosion von Z nach einem Monat im Modellboden mit Na₂SO₄. Die Probe ist nach der Entfernung der Korrosionsprodukte dargestellt.

Na₂SO₄ ist grundsätzlich von einem höheren Masseverlust auszugehen. Ein gleicher oder niedrigerer Masseverlust im Na₂SO₄ – haltigen Boden würde auf einen starken Einfluss des Kupfers schließen lassen, was bei AZ der Fall ist. Für die anderen Verzinkungsvarianten kann nicht beurteilt werden, ob nur die höhere Aktivität oder ein zusätzlicher Masseverlust durch das Kupferion auftritt. Genauere Untersuchung zur Klärung dieser Frage wurden im Zuge dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Das optische Erscheinungsbild der Proben im Na₂SO₄ – haltigen Boden ist jenem im CuSO₄ – haltigen Boden ähnlich. Das heißt, die Dominanz lokaler Korrosionsreaktionen gegenüber der Oxidation durch ein Makroelement scheint durch das Sulfat-Ion verursacht zu sein, welches als Auslöser bzw. Promotor für Loch- bzw. Muldenkorrosion beschrieben wird [73]. Im Versuch zeigt sich dies auch an den Blechen, wie in Abbildung 4.18 (b) ersichtlich ist.

4.1.5.4 Abscheidung von metallischem Kupfer an der Verzinkung

Wird ein verzinktes Blech in eine CuSO_4 – Lösung gehalten, scheidet sich als Kathodenreaktion metallisches Kupfer ab. In Abbildung 4.19 (a) ist eine REM-Aufnahme nach ca. 100 Stunden Auslagerung von AZ in dieser Lösung dargestellt. In Messpunkt 1 (MP1) ist eine der abgeschiedenen Kupferinseln erkennbar. Sie besteht fast ausschließlich aus Kupfer, was heißt, dass diese Insel kein Korrosionsprodukt ist. Dass die hellen, oberflächlichen Korrosionsprodukte Kupfer enthalten, zeigt MP2. Dunkle, oberflächliche Korrosionsprodukte (MP3) enthalten sehr wenig Kupfer. Die darunterliegende Schicht (MP4 und 5) entspricht der Restzinkschicht mit Korrosionsprodukten und enthält ebenfalls kein Kupfer. Es zeigt sich auch, dass die zinkreiche Phase (MP4) vor der Al-reichen Phase (MP5) angegriffen wird, sowie, dass ein Grundmaterialangriff erfolgen kann, obwohl noch Zinkschicht vorhanden ist. In Abbildung 4.19 (b) ist der gleiche Versuch mit Z dargestellt. Dabei kann eine helle, Kupfer-haltige Abscheidung beobachtet werden (MP2). In der EDX Messung wird auch Zink gefunden, allerdings könnte dieses auch aus der Umgebung stammen.

Abbildung 4.20 zeigt den gleichen Versuch in Sand, mit der gleichen Konzentration an CuSO_4 , wie in der zuvor verwendeten wässrigen Lösung. Auf AZ können keine Kupferinseln gefunden

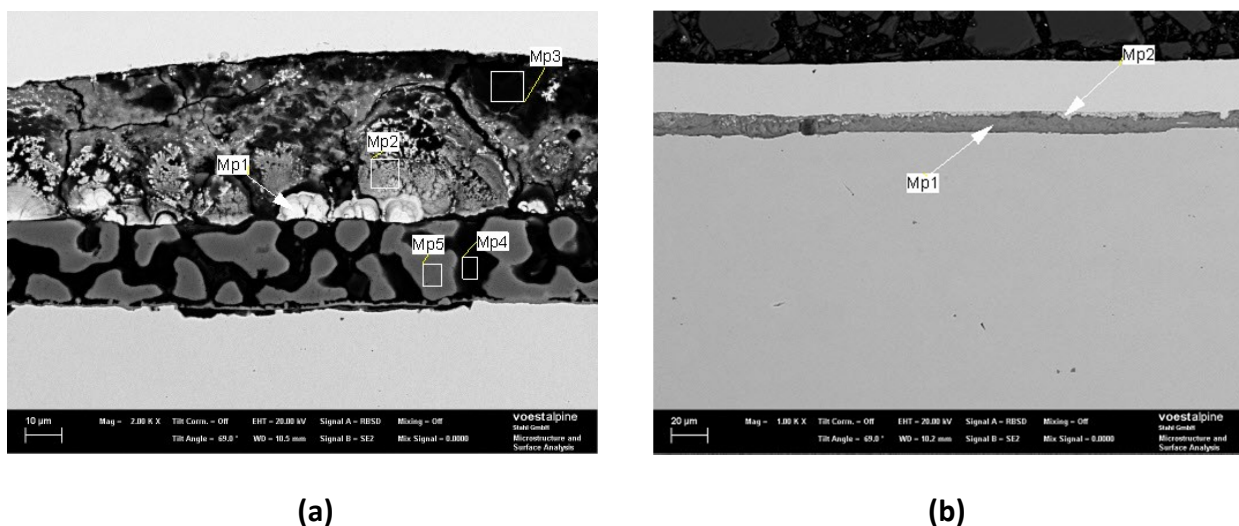
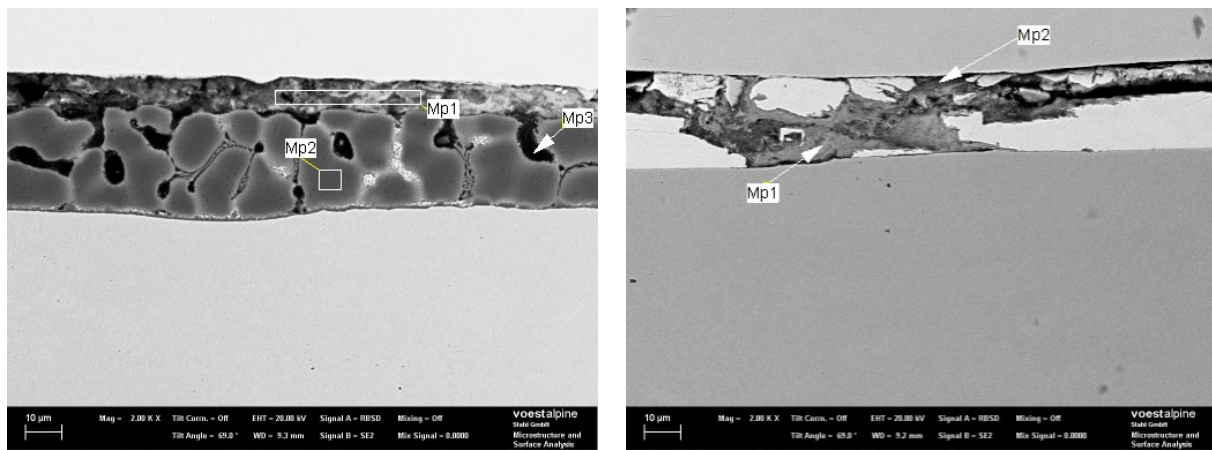


Abbildung 4.19: REM Aufnahme von (a) AZ und (b) Z nach 100 h Auslagerung in einer CuSO_4 – Lösung in gleicher Konzentration wie im Modellboden (entspricht $250 \text{ kg Cu ha}^{-1}$ am Feld). Die EDX-Messungen sind im Anhang für (a) in Abbildung 6.6 bis Abbildung 6.10, für (b) in Abbildung 6.11 und Abbildung 6.12 dargestellt.



(a)

(b)

Abbildung 4.20: REM Aufnahme von (a) AZ und (b) Z nach 100 h Auslagerung im Modellboden Sand + CuSO_4 (entspricht $250 \text{ kg Cu ha}^{-1}$ am Feld). Die EDX-Messungen sind im Anhang für (a) in Abbildung 6.13 bis Abbildung 6.15, für (b) in Abbildung 6.16 und Abbildung 6.17 dargestellt.

werden. MP1 enthält Kupfereinlagerungen, aber hauptsächlich Zink. MP2 stellt wieder die Al-reiche Phase dar, MP3 die Zn-reiche, die durch den Korrosionsprozess großteils bereits umgesetzt wurde. Auch hier ist erkennbar, dass die zinkreiche Phase zuerst angegriffen wird. Setzt sich dies weiter fort, so würde ein ähnliches Korrosionsbild, wie in Lösung auftreten. Dies erklärt auch, warum AZ in der Parameterstudie einen geringen Abtrag zeigt, aber gleichzeitig früh Rotrost. Das Grundmaterial löst sich auf, noch bevor die Al-reiche Phase angegriffen wird.

Auf Z können im Boden mit CuSO_4 auch keine metallischen Kupferabscheidungen beobachtet werden. Die hellen Bereiche stellen die verbleibende Zinkschicht dar, dunkle bereits korrodierte Bereiche. In MP1 und MP2 wurden mittels EDX hauptsächlich Zink und Sauerstoff bestimmt, was auf Zn(OH)_2 oder ZnO hinweist.

Zusammenfassend können auf Proben, welche im CuSO_4 - haltigen Sand ausgelagert wurden, keine metallischen Kupferabscheidungen beobachtet werden. Der erhöhte Masseverlust in CuSO_4 - haltigen Böden muss also aus einer katalytischen Wirkung oder aus der erhöhten Leitfähigkeit resultieren.

4.1.6 Masseverlust als Funktion der Verzinkung

Zusammenfassend über alle Versuche in der Parameterstudie zeigt sich, mit Ausnahme von AZ in CuSO_4 - haltigen Böden in hohen Konzentrationen, dasselbe Bild (vgl. Abbildung 4.21): Für Z

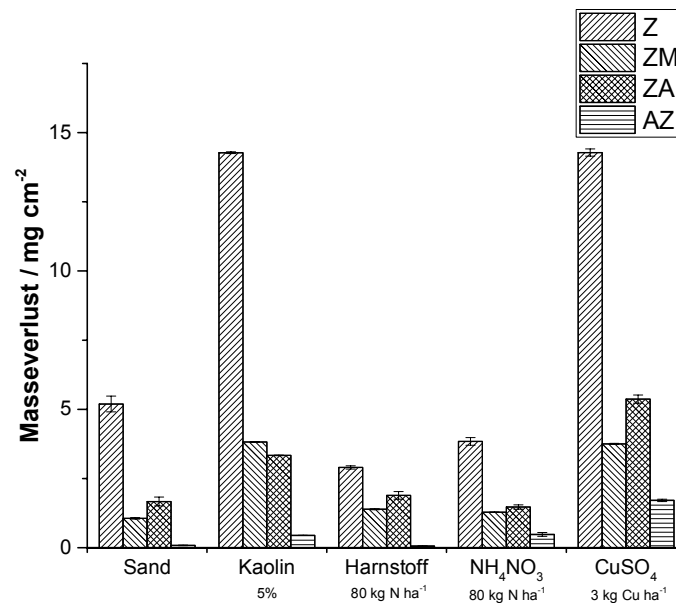


Abbildung 4.21: Masseverlust nach 6 Monaten als Funktion der Verzinkung in verschiedenen Modellböden.

wurde der höchste Abtrag bestimmt. ZM hat unter den Testbedingungen eine wesentlich bessere Performance, welche mit jener von ZA vergleichbar ist. Noch weniger Masseverlust konnte bei AZ gezeigt werden. Die gute Performance bzw. das gute Passivierungsverhalten von AZ konnte auch mit elektrochemischen Messungen (siehe Kapitel 4.5) bestätigt werden. Allerdings wird an AZ trotz des geringen Masseverlustes oftmals sehr früh Rotrost beobachtet, was die Stabilität von Stahl im Erdreich beeinflussen könnte. Zieht man als Beispiel den Referenzboden Sand heran, werden bis zum ersten Auftreten von Rotrost bei Z $5,19 \text{ mg cm}^{-2}$, bei AZ nur $0,25 \text{ mg cm}^{-2}$ Zink oxidiert.

4.1.7 Einfluss des Mediums Sand

In den Boxen der Parameterstudie herrscht ein Gleichgewicht zwischen feuchtegesättigter Luft und der Bodenfeuchte. Das heißt, der Unterschied im Masseverlust zwischen atmosphärischer Korrosion im Luftbereich und der Korrosion im Referenzboden Sand ist durch die physikalischen Eigenschaften des Sandes, wie zum Beispiel Wasserrückhaltefähigkeit oder Diffusionshemmungen von Produkten und Edukten, bestimmt. Abbildung 4.22 zeigt, wie sich der Masseverlust in den ersten 6 Monaten in der gesättigten Luft entwickelt. Der Abtrag ist

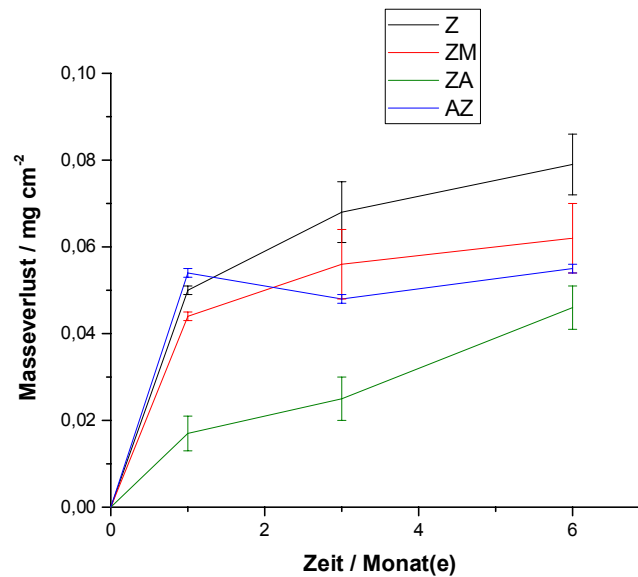


Abbildung 4.22: Einfluss des Mediums Sand auf den Masseverlust. Gezeigt sind 4 Verzinkungsvarianten, welche in den Boxen, aber nicht im Modellbode der ausgelagert wurden. Der korrosive Angriff entspricht also atmosphärischer Korrosion.

äußerst gering, insbesondere im Hinblick darauf, dass ein Großteil der sichtbaren Korrosionsprodukte durch Spaltkorrosion an der Grenzfläche Probenhalter/Probe verursacht wurde. Überträgt man diese Ergebnisse auf den Realeinsatz, heißt das, dass an feuchten Standorten die Korrosion durch den Boden verstärkt wird bzw. höhere Abtragsraten zu erwarten sind, als an der Luft, vorausgesetzt die Bedingungen sind ähnlich. Sand gilt durch seine großen Partikel und damit einhergehender guter Belüftungsfähigkeit als Boden mit geringer korrosiver Belastung für verzinkten Stahl. Daher ist in natürlichen Böden, welche in den meisten Fällen leitfähiger und weniger belüftungsfähig sind, mit höherem Masseverlust (bei gleicher Feuchte) zu rechnen.

4.1.8 Schichtdickenanalyse

Die optische Erscheinung nach einer Auslagerung in der Parameterstudie lässt vermuten, dass die Zinkschicht am unteren, also tieferen Ende, eine geringere Dicke aufweist. Daher wurde die Zinkschichtdicke mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Das Messgerät wurde für klassisch verzinktes Stahlband kalibriert und daher auch nur diese Variante vermessen. Direkt vor der Messung wurden die Korrosionsprodukte entfernt um möglichst wenig Beeinflussung der Messung zu erreichen.

Wie in Abbildung 4.23 ersichtlich, bestätigt sich der optische Eindruck bereits nach einem Monat Auslagerungsdauer. Dabei ist festzustellen, dass bei CuSO_4 in jährlich empfohlener Menge bereits nach einem Monat an der Unterseite kaum noch Zinkschicht vorhanden ist. Dies ist ein weiteres Indiz für die korrosionsfördernde Wirkung von CuSO_4 im Realeinsatz. Das gleiche Bild zeigt auch NH_4NO_3 , allerdings nur bei Anreicherung, die in solch einer Konzentration im Realeinsatz selten vorkommen wird.

Die zugegebenen Substanzen erhöhen die Leitfähigkeit. Dadurch steigt der Stromfluss, der sich aus der Potentialdifferenz zwischen oben und unten ergibt. Der Unterschied in der Restzinkschichtdicke zwischen oben und unten ist daher im Referenzboden gering, bei allen anderen Modellböden, meist deutlich, höher.

Dass CuSO_4 zu Loch- bzw. Muldenkorrosion führen kann, ist ebenfalls ersichtlich. Dies zeigt sich in der Tatsache, dass es ein sehr breites Spektrum an Zinkschichtdicken gibt, also kleine Minimalwerte mit gleichzeitig hohen Maximalwerten, sowohl oben, als auch unten. Dies gilt nur für 3 kg Cu ha^{-1} , da bei 250 kg die Korrosion für eine Beurteilung schon zu weit fortgeschritten ist.

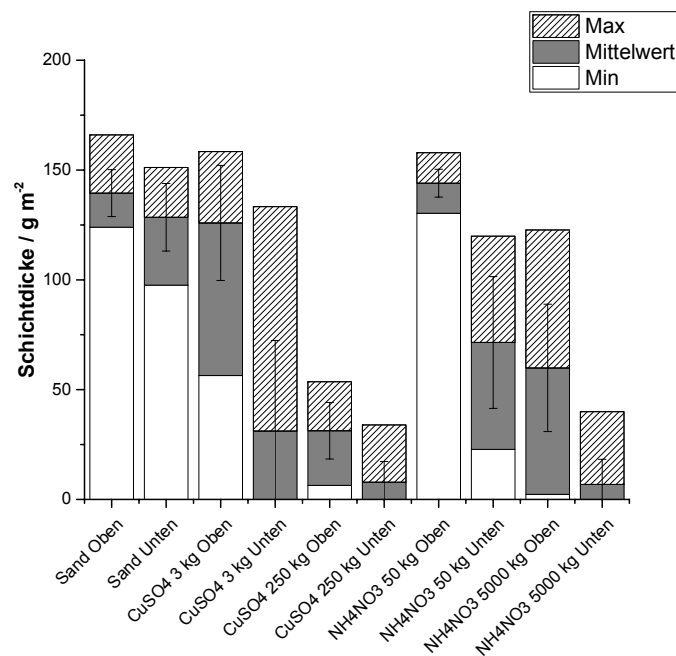


Abbildung 4.23: Schichtdicke von Z nach einmonatiger Auslagerung in verschiedenen Modellböden, bestimmt mittels RFA. Nahe der Oberfläche und am unteren Ende (Makroanode und -kathode) wurden je 20 Punkte/Messwerte, rechteckig angeordnet über ca. zwei Drittel der Probenbreite, bestimmt. Dargestellt sind die maximale, minimale und durchschnittliche Dicke sowie die Standardabweichung. Die Konzentrationsangaben entsprechen kg Kupfer bzw. Stickstoff pro Hektar Nutzfläche.

Bei NH_4NO_3 - haltigen Böden zeigt sich dieses Phänomen auch, allerdings nur unten (auch hier muss die erhöhte Konzentration ausgenommen werden, da hier die Korrosion schon weit fortgeschritten ist). Dies ist eine unterstützende Erkenntnis zur These, dass Ammoniumnitrat die Deckschichtbildung hemmt, da zu Beginn anodische Gebiete scheinbar anodisch bleiben, sich also keine korrosionshemmenden Produkte ausbilden und dadurch eine Art Muldenkorrosion entsteht.

4.2 Freibewitterung im Boden

Die Proben wurden in Dreißgen, nahe Freistadt, am Freibewitterungsgelände der voestalpine ausgelagert. Proben und Bodenbeschaffenheit inklusive einer Eluatanalyse sind in Kapitel 3.4 nachzulesen.

Zur Beschreibung der äußeren Bedingungen wurden die Wetterdaten aufgezeichnet. Diese sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Über die gesamte Laufzeit betrachtet ergibt sich eine gemittelte Temperatur von $5,5^\circ\text{C}$ und ein totaler Niederschlag von 180 l m^{-2} . Die Zeit, in der eine relative Luftfeuchtigkeit von $\geq 80\%$ und eine Temperatur $> 0^\circ\text{C}$ gemessen wurden („time of

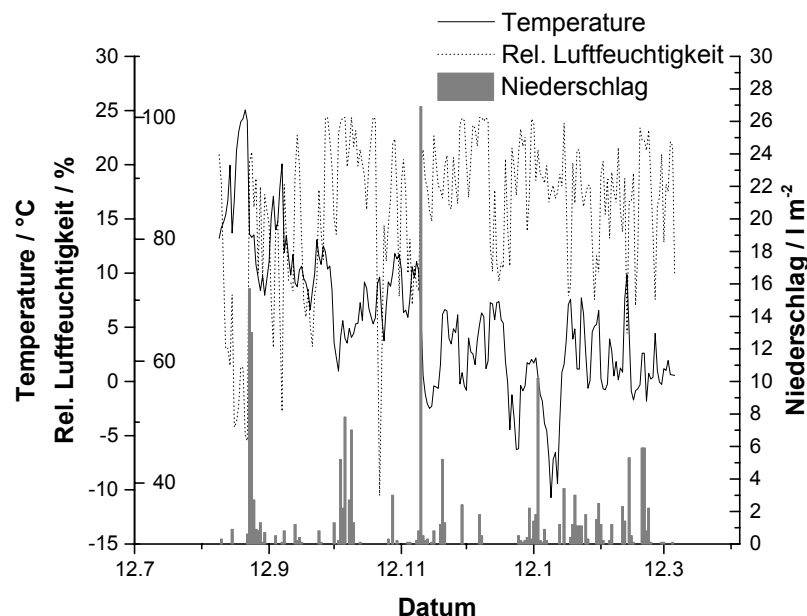


Abbildung 4.24: Wetterdaten während der Freibewitterung in Dreißgen, nahe Freistadt, Oberösterreich. Die Temperatur und relative Luftfeuchte sind als tägliche Mittelwerte, der Niederschlag als kumulierter Tageswert dargestellt.

wettness“ - Tow) betrug 2556,5 h, was einem Anteil von 50,5 % der Auslagerungszeit entspricht.

Die Auslagerung wurde im Sommer begonnen und dauerte 6 Monate. Daher sank die Temperatur in der ersten Hälfte der Auslagerung. Beginnend mit Oktober war die Luftfeuchtigkeit sehr hoch, gleichzeitig die Temperatur gering. Hohe relative Luftfeuchte bedeutet, dass das Erdreich langsam oder gar nicht auftröcknet (vgl. Bedingungen in der Parameterstudie). Daraus folgen erhöhte Korrosionsraten bzw. lange Phasen, an denen der notwendige Mindestfeuchtegehalt des Erdreiches erreicht wird, welcher Korrosion überhaupt ermöglicht. Andererseits führt eine niedrige Temperatur zu niedrigeren Korrosionsraten.

Abbildung 4.25 zeigt den Masseverlust der vier getesteten verzinkten Stähle nach 3 und 6 Monaten Auslagerung. Der Masseverlust ist geringer als in der Parameterstudie. Dies ist auf Grund der geringeren Feuchtedauer und dem geringeren Feuchtegehalt sowie der niedrigeren Temperatur auch so zu erwarten. Des Weiteren ergab die Eluatanalyse keine Hinweise auf stark korrosionsfördernde Substanzen, eine Bewirtschaftung mit möglicher Einbringung solcher Substanzen fand ebenfalls nicht statt.

Nach drei Monaten zeigen die 4 Varianten zueinander den gleichen Trend im Masseverlust wie auch in der Parameterstudie ($Z > ZM \approx ZA > AZ$). Nach 6 Monaten gleichen sich die

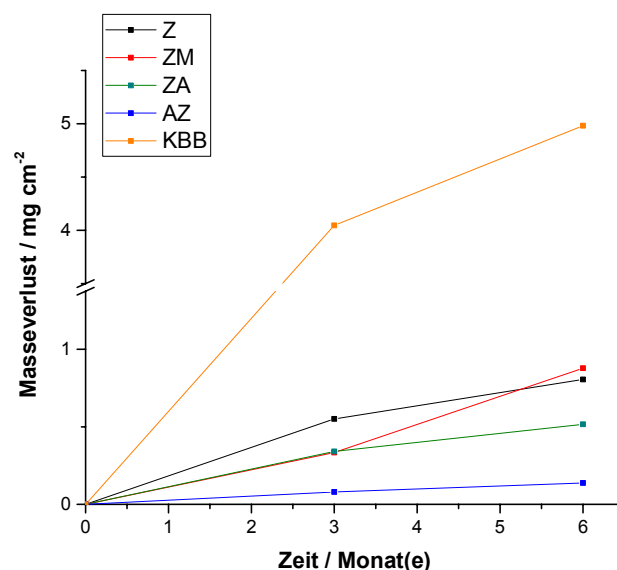


Abbildung 4.25: Masseverlust von Z, ZM, ZA und AZ nach Freibewitterung im Boden. KBB ist unverzinktes Stahlband.

Massenverluste von Z und ZM an. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass ZM auf dauerfeuchte Bedingungen im Vergleich zu Z mit höherer Performance reagiert, als wenn es Trockenphasen gibt. Genauer wurde dies nicht untersucht, allerdings scheint der Feuchtegehalt das entscheidende Kriterium zu sein, da dies der einzig relevante Unterschied der äußeren Bedingungen ist. Grundsätzlich könnte auch die andere Bodenzusammensetzung dafür verantwortlich sein, allerdings konnte in dieser Arbeit in keinem durchgeführten Versuch ein Hinweis gefunden werden, dass ZM auf eine Substanz mit gleichem oder höherem Abtrag als Z reagiert.

Des Weiteren ist aus der Abbildung deutlich zu erkennen, welcher Performancegewinn durch eine Verzinkung, im Vergleich zur nicht verzinkten Probe, erreicht wird. Der Masseverlust verringert sich mindestens um den Faktor 5.

Das Erscheinungsbild der Proben ist mit jenem aus der Parameterstudie vergleichbar und in Abbildung 4.26 dargestellt. Es zeigt sich ein eher gleichmäßiger Angriff, der nach unten hin zunimmt. Eine zusätzliche Oxidation aus einem möglichen Makroelement ist auf Z, ZM und KBB (unverzinktes Stahlband) erkennbar. Am unverzinkten Stahl ist zusätzlich noch Korrosion durch Grashalme erkennbar (in Abbildung eingekreist). Diese wurden beim Eindrücken der Probe in

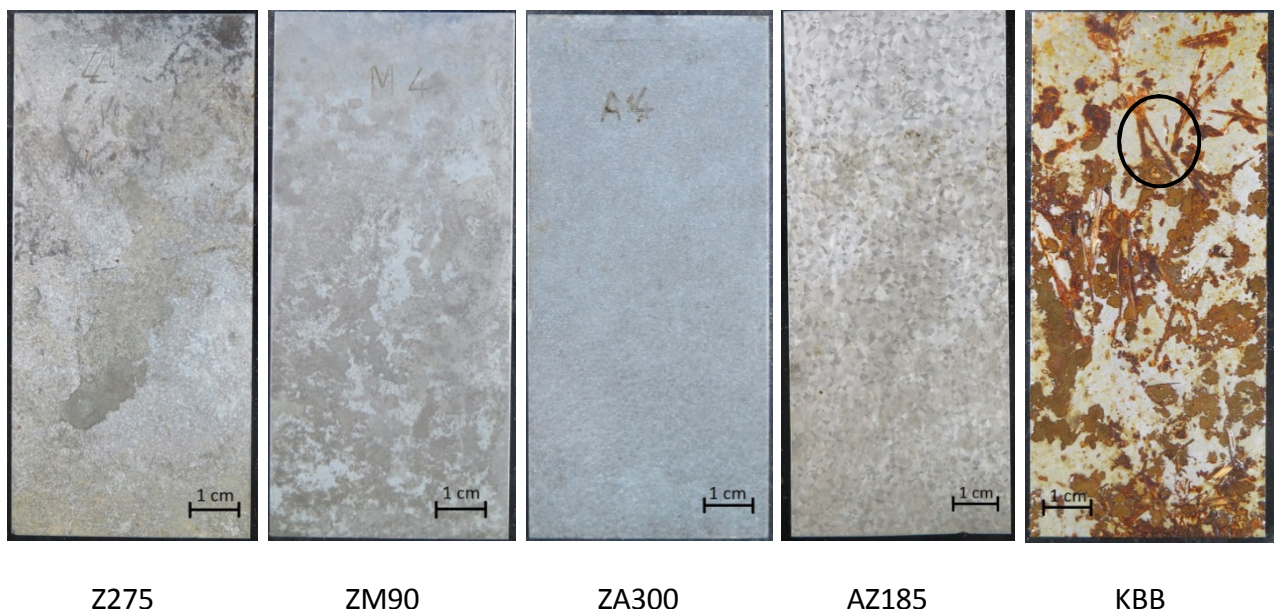


Abbildung 4.26: Z, ZM, ZA, AZ und KBB (unverzinkter Stahl) nach 6 monatiger Freibewitterung im Boden in Dreißgen/Freistadt, Oberösterreich. Die Proben wurden mit VE-Wasser gereinigt, die Korrosionsprodukte sind auf der Abbildung noch nicht entfernt. Eingekreist ist eine Stelle, an der sich vor dem Reinigen Grashalme befanden.

das Erdreich mit eingebracht. Darunter bildet sich verstärkt Rotrost, welcher durch Spaltkorrosion und/oder durch Zersetzungsprodukte verursacht worden sein kann.

4.3 Korrosionsprodukte

In Tabelle 4.6 sind die mittels XRD bestimmten Korrosionsprodukte von Z und ZM nach zweimonatiger Auslagerung dargestellt. Die Diffraktogramme sind im Anhang, Abbildung 6.18 bis Abbildung 6.20, dargestellt. Anhaftender Sand störte die Messungen, da er durch den geringen Einstrahlwinkel „Schattenbereiche“ verursachte und damit die Röntgenstrahlung nicht bis zu den Korrosionsprodukten vordringen konnte. Daher wurden die Proben vor der Messung vorsichtig abgekratzt.

Im Referenzboden Sand ist der einzige Unterschied zwischen Z und ZM die Bildung eines Zn-Al Korrosionsproduktes, Mg-Korrosionsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. Zwischen dem oberen und unteren Drittel gibt es aus qualitativer Sicht keine Unterschiede. Für ZM wurde zur Quantifizierung der Korrosionsprodukte eine Rietveldanalyse durchgeführt. Der korrosive Angriff nimmt nach unten hin zu, da der mit Korrosionsprodukte bedeckte Anteil im unteren Bereich um ca. 20 Prozentpunkte höher ist als im oberen. (Hydrozinkit oben: 32,8%, unten:

Tabelle 4.6: Mittels XRD bestimmte Korrosionsprodukte nach zwei Monaten Auslagerung in ausgewählten Böden. Die Elemente Zn, Al und die $MgZn_2$ Phase sind der metallischen Legierung zuzuordnen.

Modellboden	Position	Z	ZM
Sand	Oberes Drittel	Zn, SiO ₂ Hydrozinkit Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	Zn, Al, MgZn ₂ , Hydrozinkit, Zn _{0,65} Al _{0,35} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,18} ·xH ₂ O
	Unteres Drittel	Zn, Hydrozinkit, SiO ₂	Zn, Al, MgZn ₂ , Hydrozinkit, SiO ₂ Zn _{0,65} Al _{0,35} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,18} ·xH ₂ O
Sand + NH₄NO₃, 5t N ha⁻¹	Oberes Drittel	Zn, Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O, SiO ₂	Zn, Hydrozinkit, SiO ₂ Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O
	Unteres Drittel	Zn, Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O, SiO ₂	Zn, SiO ₂ , Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O, Zn _{0,65} Al _{0,35} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,18} ·xH ₂ O
Sand + CuSO₄, 250 kg Cu ha⁻¹	Oberes Drittel	Zn, Zn(OH) ₂ , SiO ₂	Zn, Zn(OH) ₂ , MgCO ₃ , SiO ₂ Bechererit Zn ₇ Cu[(OH) ₁₃ SiO(OH) ₃ SO ₄]
	Unteres Drittel	Zn, Zn(OH) ₂ , Bechererit, SiO ₂	Zn, MgCO ₃ , Bechererit, SiO ₂

51,1%). Der Anteil der $MgZn_2$ Phase nimmt nach unten hin ab, der Anteil der des Zn-Al Produktes zu. An der Oberfläche scheint der pH-Wert etwa im Bereich von 6,5 bis 7,5 zu liegen, da hier Hydrozinkit gebildet wird bzw. stabil ist (bei CO_2 Konzentrationen von 500-1000 ppm) [75].

Im Boden mit Ammoniumnitrat konnten bei Z oben und unten die gleichen Korrosionsprodukte gefunden werden. Bei Z und ZM ist oben und unten ein Einbau des Nitrates in die Korrosionsprodukte zu beobachten.

Im $CuSO_4$ – haltigen Boden sind die Diffraktogramme sehr von SiO_2 dominiert, was die Auswertung erschwert. Es kann bei ZM $MgCO_3$, sowohl oben als auch unten, bestimmt werden. Die Peaks überlagern sich mit anderen Produkten. Die Counts bei knapp 84° sind eindeutig, aber äußerst gering. Der Peak ist nur durch Vergrößerung deutlich zu sehen. Bechererit, welches Kupfer enthält, kann auf Z im unteren Drittel und ZM sowohl oben als auch unten bestimmt werden.

Die Korrosionsprodukte von ZM enthalten im Gegensatz zu Z entweder eine Al-haltige Verbindung, oder im Falle von $CuSO_4$ – haltigem Boden $MgCO_3$. Nachdem der Masseverlust von ZM bereits nach einem Monat geringer ist, als bei Z, scheinen diese Produkte die Korrosionsgeschwindigkeit zu reduzieren.

4.4 Elektrochemische Untersuchungen in Kurzschlussanordnung

In diesem Kapitel werden Ergebnisse aus Untersuchungen zu galvanischen Elementen im Modellboden dargestellt. Der Versuchsaufbau ist im experimentellen Teil (Kapitel 3.1.3) nachzulesen. Damit kann das Aktivierungs- / Passivierungsverhalten von verzinktem Stahl bei Kopplung mit unverzinktem Stahl (auch zur Simulation von Schnittkanten und Stanzungen) untersucht werden. Des Weiteren können mechanistische Erkenntnisse für die Parameterstudie gewonnen werden, da mit diesem Aufbau Potentialdifferenzen an einem Blech auf Grund von Gradienten (Sauerstoff, pH) simuliert werden können. Die Potentialdifferenz zwischen Zink- und Eisenhalbzelle entspricht dabei durchaus jener Differenz, die auch bei zwei Zinkhalbzellen auftreten kann (vgl. Kapitel 4.7). Die Anordnung bzw. Kopplung sorgt auch für eine beschleunigte Korrosionsprüfung durch die große Potentialdifferenz zwischen verzinktem und unverzinktem Stahl. Allerdings zeigt diese Methode Schwächen hinsichtlich der Vergleichbarkeit, da die Potentialniveaus der Kathoden im unbelasteten Zustand teilweise sehr unterschiedlich sind. Bei allen in diesem Kapitel dargestellten Massenverlusten, welche aus der Ladung mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes errechnet wurden, sind für die Legierungen die Molmassen und Wertigkeiten der Ionen nach dem atomaren Legierungsanteil gewichtet worden (z.B.: ZA: 95 m% Zn, 5 m% Al \rightarrow 88,69 at% Zn, 11,31 at% Al \rightarrow $M = 65,38 \cdot 0,8869 + 26,98 \cdot 0,1131 = 61,04$ g/mol).

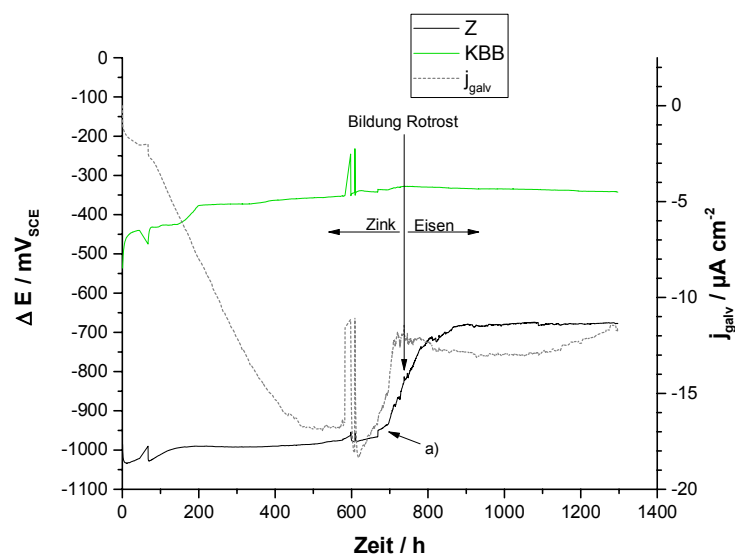


Abbildung 4.27: Potential- und Stromverlauf des galvanischen Elementes **Z/KBB** in Sand + 12 m% VE-Wasser.

In Abbildung 4.27 ist der Potentialverlauf und der galvanische Strom bei Kopplung von Z, in Abbildung 4.28 bei Kopplung von ZM mit KBB (unverzinktes Stahlband) im Referenzboden feuchter Sand (+12 m% VE-Wasser), dargestellt. Zu Beginn und nach ca. 600 h ist je eine Störung sichtbar, die einer Bewegung der Bechergläser geschuldet ist.

Der Potentialverlauf der Kathoden zeigt, dass sie im Referenzboden etwa 200 Stunden benötigen, um sich zu passivieren.

Das Potential von Z erreicht schnell etwa $-1000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ und ist damit aktiv. Dies bleibt so, bis es sich innerhalb von ca. 100 h in Richtung $-650 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ schiebt. Wenn das Potential beginnt, sich deutlich in positivere Richtung zu schieben, nimmt auch der galvanische Strom ab.

Das Potential von ZM ist nicht, wie jenes von Z, großteils am Standardpotential von Zn, es wandert langsam in positive Richtung. Die MgZn_2 Phase könnte zu Beginn für ein minimal negatives Mischpotential sorgen und im Zuge der Auflösung dieser Phase für das langsame Ansteigen des Potentials verantwortlich sein. Das leicht steigende Potential könnte aber auch einer Passivierung geschuldet sein. Anhand des Stromverlaufes könnte dies auch am leicht abnehmenden Strom im „konstanten“ Bereich vermutet werden. Das Potential vom ZM schiebt sich, wie auch bei Z, innerhalb von ca. 100 h in Richtung $-650 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, wobei hier der galvanische Strom kaum abnimmt, was aber der Bewegung des Becherglases geschuldet ist.

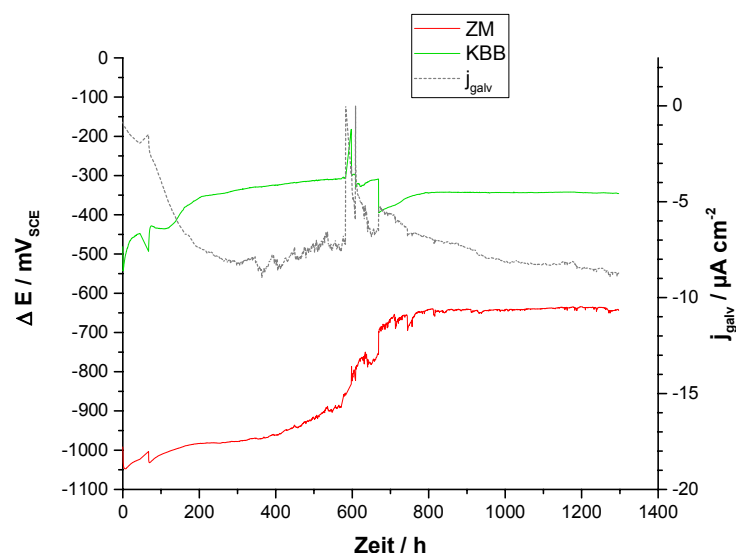


Abbildung 4.28: Potential- und Stromverlauf des galvanischen Elementes **ZM/KBB** in Sand + 12 m% VE-Wasser.

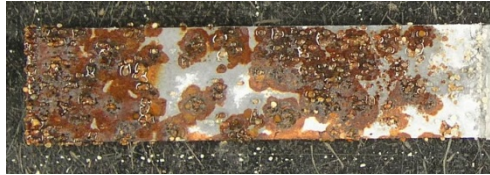


Abbildung 4.29: Probe nach Erreichen des konstanten Potentials von $-650 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Probe aus dem Versuch Z/KBB in Abbildung 4.27. Rechts am Foto ist nahe der Oberfläche.

Zum Zeitpunkt $t=0$ sind wenige Bereiche der Anodenoberfläche aktiv. Nach der Kopplung kommt es zu einer zunehmenden Aktivierung der Z - bzw. ZM - Oberfläche bzw. nehmen die aktiven Bereiche zu, was zu einem Anstieg in der Stromdichte führt. Im Falle von Z dauert die Aktivierung der Oberfläche ca. 450 h. Im konstanten Bereich zwischen 450 und 700 h wird die Zinkschicht weiter abgetragen, bis sie verbraucht ist. Bei ZM nimmt sie leicht ab (eventuelle Passivierung). Das Potential ist bis zum Anstieg auf $-650 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ von der Zn/Zn^{2+} Elektrode bestimmt. Erst wenn der Grundmaterialanteil an der Oberfläche steigt, steigt auch der Anteil des Eisens am Mischpotential (bei Z zwischen 700-800h). Bei 700 h ist das Zink an den ersten Bereichen verbraucht, bei 800 h ist kein aktives Zink mehr vorhanden. Der zurückbleibende Potentialunterschied zwischen KBB und der Makroanode, welche jetzt auch Fe ist, ist damit zu erklären, dass die Makrokathode im Laufe des Versuches durch die Kathodenreaktion basisch geworden ist und damit passiviert. An der Makroanode herrschen neutrale bis saure Bedingungen, da hier kaum Reduktion von Sauerstoff stattfand (siehe dazu übernächster Absatz: die Ladungen des gesamten Zinkumsatzes wurden an der Makrokathode verbraucht, und nicht lokal an der Makroanode)

Grundsätzlich könnte der Anstieg im Potential auch durch die steigende Zn^{2+} - Konzentration oder durch eine Passivierung der Zinkoberfläche zustande kommen. Eine Entnahme der Anode nach dem Anstieg des Potentials auf etwa $-650 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ zeigt aber, dass auf beiden Seiten Rotrost auftritt und kein Weißrost erkennbar ist (vgl. Abbildung 4.29). Daher ist der Anstieg im Potential mit dem Aufbrauchen der Zinkschicht gleichzusetzen und nicht mit einer Passivierung des Zinks. Zwischenzeitlich möglicherweise auftretende passive Bereiche, die sich im Laufe des Versuches wieder aktivieren, könnten trotzdem vorhanden gewesen sein.

Dass der Potentialanstieg mit dem Verbrauch der Zinkschicht einhergeht, zeigt auch der Vergleich der im galvanischen Element umgesetzten Ladung und der daraus errechneten oxidierten Zinkmenge (Faraday Gesetz), mit der vor dem Versuch vorhandenen Zinkmenge. Diese sind nahezu ident. Als Integrationsgrenze für die Berechnung der Ladungsmenge wurde

der Wendepunkt im Potentialanstieg (in Abbildung 4.27, mit „Bildung Rotrost“ bezeichnet) aus folgender Überlegung gewählt: Wenn das Potential beginnt, sich deutlich in positive Richtung zu schieben (Abbildung 4.27, Markierung a)), gibt es im Laufe des Anstieges Bereiche an der Oberfläche, die nicht mehr galvanisch durch Zink geschützt sind. Diese aktiven Fe-Zentren können korrodieren und verbrauchen Elektronen der Makro-Kathode. Wenn das Potential dann $-650 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ erreicht, ist mehr Ladung an der Kathode verbraucht worden, als Zink an der Anode oxidiert worden ist. Um diesen Effekt abzuschwächen, wurde der Wendepunkt als Integrationsgrenze gewählt.

Berechnet man diese durchschnittliche Korrosionsrate von Z/ZM, gekoppelt mit KBB (Auflage / Zeit bis zum Erreichen des Wendepunktes im Potential), so erhält man für $Z = 0,19 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, für $ZM = 0,07 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Zum Vergleich: In der Parameterstudie ist die Korrosionsrate von der Position abhängig. Nimmt man die Zeit, bis zum Auftreten von Rotrost im unteren Bereich (Makroanode, höchste Rate), so erhält man über 6 Monate gemittelt für $Z = 0,06 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, für $ZM = 0,02 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Im Kurzschlussversuch gibt es eine starke Polarisierung, die in der Parameterstudie ebenfalls durch unterschiedliche Potentialausbildung (als Funktion der Tiefe und des Bodens) an der Probe selbst vorhanden ist. Allerdings muss die Differenz nicht so hoch sein, insbesondere zu Beginn der Auslagerung, da die Ausbildung großer Potentialdifferenzen Zeit bzw. eine Passivierung (und dazu OH^- Ionen) benötigt (vgl. Kapitel 4.5). In der Parameterstudie bilden sich Deckschichten, auf Grund der zu Beginn geringen Polarisierung, nicht nur durch ein Makroelement, sondern durch lokale Korrosionsprozesse aus. Während dieser Zeit können Kathoden im Nahebereich OH^- -Ionen bilden, die zur Deckschichtbildung notwendig sind. Im Kurzschlussversuch gibt es das kaum, ansonsten dürfte die Zinkmenge (errechnet aus der im galvanischen Element umgesetzten Ladung) nicht der vom Produzenten angegebenen Zinkschicht entsprechen. Daraus folgt, dass die Kopplung mit Kaltband keine Auskunft darüber gibt, wie das Aktiv- / Passivverhalten der Probe im nicht-gekoppelten Zustand ist.

Da die Polarisierung von Z und ZM ähnlich ist und die galvanischen Ströme der beiden Varianten linear ansteigen, kann die Steigung des Stromes ein Ausdruck dafür sein, wie leicht sich ein Korrosionsschutzsystem aktivieren lässt. Anders ausgedrückt würde eine kleine Steigung bedeuten, dass ein System wenig anfällig auf Potentialgradienten im Erdboden ist, was

insbesondere in Hinblick auf den im Boden vorhandenen Sauerstoff- / Feuchtegradienten von Bedeutung ist. Die Steigung von Z (-0,26) ist um etwa ein Drittel höher, als jene von ZM (-0,19).

Für den Praxiseinsatz bedeuten die Ergebnisse folgendes: Grundsätzlich kann die Kopplung von verzinktem und unverzinktem Stahl in einem Wein- oder Obstgarten auftreten, da zum Teil neben verzinkten Spalierpfählen auch unverzinkte Varianten verwendet werden. Durch gespannte Drähte zwischen den Pfählen kann ein galvanisches Element entstehen.

Eine von der BOKU Wien durchgeführte Bodenanalyse [76] zeigt im Waldviertel (Österreich) eine Bodenleitfähigkeit von $136 \mu\text{S cm}^{-1}$ (an der Oberfläche, nach unten hin abnehmend). Bei einem angenommenen Abstand der Pfähle von 1,25 m und einer Potentialdifferenz von 650 mV, (siehe dazu Abbildung 4.27) ergibt sich ein galvanischer Strom von $\sim 28 \mu\text{A}$. Die Zinkschicht wäre nach ca. 4 Jahren auf Grund des galvanischen Elementes aufgebraucht. (Annahmen: Pfahl ist 80 cm eingeschlagen, Vorderseite 5cm, „Leiterquerschnitt“: 80x5 cm, Seitenflächen 3 cm, Auflage: Z275, Rück- bzw. Innenseite nicht berücksichtigt, konstante Feuchte und Potentialdifferenz sowie gleichmäßiger Abtrag). Das heißt, solch ein galvanisches Element kann die Korrosion beschleunigen. Da die Bodenleitfähigkeit nach unten abnimmt, meist keine dauerfeuchten Bedingungen herrschen, im Winter die Korrosionsgeschwindigkeit verlangsamt ist und die Potentialdifferenz und der galvanische Strom auf Grund von Deckschichtbildung abnimmt, ist mit wesentlich längerer Dauer zu rechnen. Einen wirklich signifikant beschleunigenden Effekt kann es nur dann geben, wenn der Widerstand zwischen den Pfählen kleiner wird (d.h. die Leitfähigkeit hoch genug oder der Abstand der beiden Elektroden klein genug). Eine erhöhte Leitfähigkeit könnte durch Eintrag von Salzen (Dünger/Fungizid) verursacht werden. Auch Bewässerung würde Feuchtephasen erhöhen.

Für den Fall, dass sich verzinkter und unverzinkter Stahl in unmittelbarer Nähe (10 cm) befinden, würde die gesamte Zinkschicht nach etwa 4 Monaten durch das galvanische Element verbraucht sein (gleiche Annahmen wie oben). Aber auch hier sind Feuchte, Deckschichten, usw. nicht berücksichtigt.

4.4.1 Galvanisches Element in salzhaltigen Böden

Der Referenzboden (feuchter Sand) wurde mit VE-Wasser angefeuchtet und ist daher nicht besonders leitfähig. Es ist weiter nicht anzunehmen, dass in Realböden keine Salze vorhanden

sind. Daher ist im Folgenden der Einfluss von höherer Leitfähigkeit und verschiedener Kationen auf das Verhalten der Verzinkungen dargestellt.

4.4.1.1 Galvanisches Element in NaCl – haltigem Boden

NaCl wird zwar nicht bewusst in einem Wein- oder Obstgarten eingesetzt, kommt aber als gelöstes Salz im Boden vor oder kann in Straßennähe in den Boden eingetragen werden. Zusätzlich gibt es durch den Salzsprühnebeltest Erfahrung bzgl. Beständigkeit der Verzinkungen.

In Abbildung 4.30 bzw. Abbildung 4.31 ist der Verlauf des galvanischen Stromes und der Potentiale von Z bzw. ZM gekoppelt mit KBB im Modellboden Sand + 12 % einer NaCl-Lösung (5%ig) dargestellt. In Abbildung 6.21 und Abbildung 6.22 im Anhang befinden sich die Messungen für ZA und AZ.

In NaCl haltigem Boden sind die Kathoden (KBB) auf Grund der höheren Ströme schneller im Passivzustand als im Referenzboden. Sie bleiben konstanter im Verlauf, nahe $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

Die Anoden von Z und ZM verhalten sich fast ident. Der Verlauf ist jenem von ZM im Referenzboden sehr ähnlich. Im Laufe der Oberflächenaktivierung bis hin zum Verbrauch der

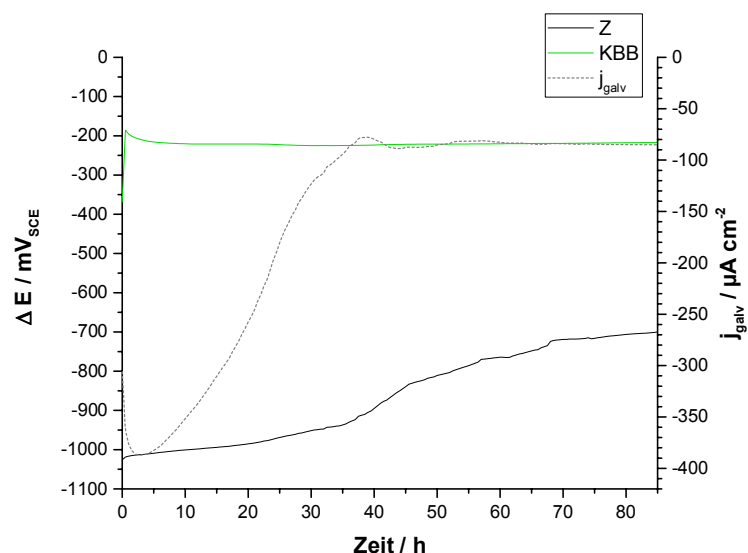


Abbildung 4.30: Potential- und Stromverlauf des galvanischen Elementes **Z/KBB** in Sand + 12 m% NaCl-Lösung (5 %ig).

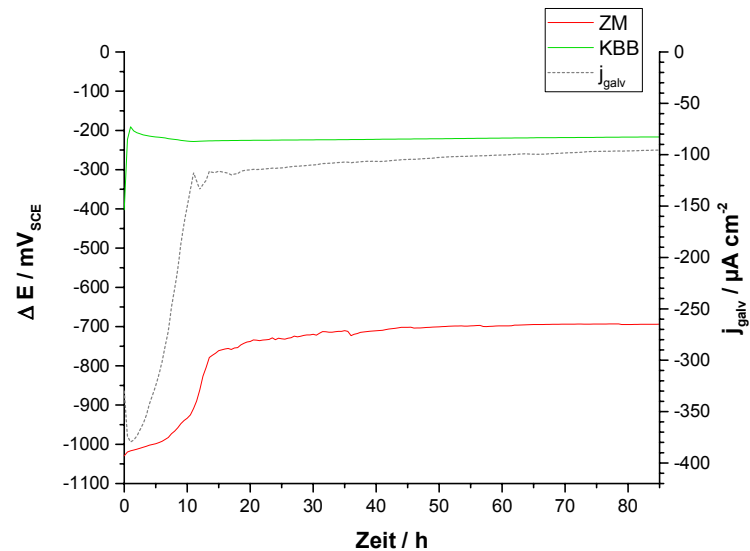


Abbildung 4.31: Potential- und Stromverlauf des galvanischen Elementes **ZM/KBB** in Sand + 12 m% NaCL-Lösung (5 %ig).

Zinkschicht bewegt sich das Potential von etwas unter bis etwas über $-1000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Dies könnte wiederum an dem Anstieg der Zn^{2+} - Konzentration liegen. Durch die höheren Ströme (im Vergleich zum Versuch ohne NaCl) ist die Diffusion der Ionen möglicherweise unzureichend und dadurch eine höhere Ionenkonzentration vorhanden. Dies führt aber auch dazu, dass eine Passivierung wahrscheinlicher wird, da das Löslichkeitsprodukt eher erreicht werden kann. Nach dem leicht und konstant steigendem Potential folgt wieder ein rascherer Anstieg, der mit der Bildung von Rotrost bzw. dem Aufbrauchen der Zinkschicht einhergeht (siehe dazu später).

ZA verhält sich ähnlich, mit dem Unterschied, dass das Startpotential etwas positiver bei $-1000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ liegt.

Der galvanische Strom nimmt, im Gegensatz zum Referenzboden, schon vor dem Anstieg des Potentials ab. Dies wäre ein Hinweis auf eine passivierte Oberfläche.

Die Verläufe der galvanischen Stromkurven von Z, ZM und ZA sind sehr ähnlich. Die Oberfläche aktiviert sich innerhalb von etwa 3 Stunden, der maximale galvanische Strom liegt bei allen 3 Varianten bei ca. $370\text{-}400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Im Boden ohne NaCl folgt jetzt ein konstanter Bereich. Dieser wäre naturgemäß im Boden mit NaCl kürzer. Allerdings kann hier nur ein Maximum beobachtet werden, mit geringerer Anfangszinkschichtdicke spitzer wird. Im Unterschied zum Boden ohne NaCl, geht der Anstieg des galvanischen Stromes nicht mit dem Anstieg des Potentials einher.

AZ verhält sich etwas anders. Das Potential steigt in den ersten etwa 5 Stunden auf knapp $-900 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ an und ist damit wesentlich positiver (ca. 100 mV) als Z und ZM und etwas positiver als ZA. Anschließend ist, wie bei den anderen Varianten, ein sich mit der Zeit leicht ins Positive entwickelndes Potential festzustellen, bis dann wieder Rotrost auftritt. Der galvanische Strom zeigt auch eine Aktivierung, die etwas länger dauert als bei den anderen Varianten. Darauf folgt, wie auch im Boden ohne NaCl, ein konstanter Strombereich. Ein vorzeitiges Absinken des Stromes (vor Erreichen des Grundmaterials), kann hier nicht beobachtet werden.

Mit der Bildung von Rotrost / dem Aufbrauchen der Zinkschicht zeigen alle Varianten ein Potential von etwa $-650 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ und einen galvanischen Strom von etwa $60 - 90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Vergleicht man den Stromverlauf von Z, ZM und ZA zwischen dem Modellboden mit und ohne NaCl, zeigt sich, dass die Aktivierung, wie erwartet, wesentlich schneller stattfindet. Die Abnahme des galvanischen Stromes setzte allerdings schon vor dem Anstieg des Potentials ein. Die Zinkschicht ist aber in diesem Moment noch nicht verbraucht (erst mit dem Anstieg des Potentials, vgl. Tabelle 4.8). Das heißt, entweder passiviert hier die Zinkoberfläche, oder es kommt zu Muldenkorrosion.

Erreicht die Mulde das Grundmaterial, reduziert sich der galvanische Strom, es findet in diesem Bereich keine Korrosion mehr statt und die Stromdichte sinkt. Im Potential ist dies nur schwach zu sehen, da Zink eine hohe Austauschstromdichte besitzt und dadurch der Beitrag von Eisen am Mischpotential gering ist. Wachsen die Mulden zusammen, ist irgendwann die komplette Zinkschicht verbraucht. Dies setzt voraus, dass die restliche Zinkschicht das freie Grundmaterial über die gesamte Versuchsdauer schützen kann, was auf Grund der hohen Leitfähigkeit wahrscheinlich ist. Sicher ist, dass eine Oxidation des Eisens in diesem Versuch nicht stattgefunden hat, da die umgesetzte Ladung bis zum Anstieg des Potentials (und dem daraus errechneten Zinkabtrag, vgl. Tabelle 4.8) dem gravimetrisch bestimmten entspricht.

Ein Hinweis, dass die frühzeitige Abnahme des galvanischen Stromes eher einer Muldenkorrosion als einer Passivierung geschuldet ist, findet sich im Anstieg des Potentials hin zu $-650 \text{ mV}_{\text{SCE}}$: Dieser dauert im Boden mit und ohne NaCl etwa gleich lang. Der Anstieg des Potentials resultiert aus dem Mischpotential der Zink und Eisenelektrode. Das heißt, dass Eisen freiliegen muss, um einen Beitrag zum Potential zu liefern. Korrodiert das Zink gleichmäßig, muss das Zink an der Makroanode relativ zeitgleich an der gesamten Oberfläche verbraucht sein. Der Zeitraum wird, bei gleicher Homogenität der Zinkschichtdicke, umso länger, je

weniger Zinkumsatz vorhanden ist. Das heißt im NaCl - haltigen Boden muss im Fall gleichmäßiger Korrosion, auf Grund des wesentlich höheren Zinkumsatzes, eine schnellerer Anstieg des Potentials erfolgen. Demgegenüber wirkt, wenn frühzeitig Eisen freiliegt und sich dadurch ein positiveres Mischpotential ausbilden kann. Damit dies der Fall sein kann, müssen die Korrosionsreaktionen im NaCl - haltigen Boden lokaler stattfinden (Muldenkorrosion).

Möglich wäre natürlich auch, dass sowohl Passivierung als auch Muldenkorrosion auftritt. Dabei würde eine teilweise Passivierung der Oberfläche würde die Muldenkorrosion begünstigen.

Zur Beurteilung der Performance der vier Verzinkungsvarianten in Kurzschlussanordnung, also wie empfindlich sie auf Potentialgradienten (z.B.: Sauerstoff, oder pH) reagieren, wurde die über die Zeit (t=0 bis t=Rotrost) gemittelten Korrosionsraten errechnet. Diese sind in Tabelle 4.7 dargestellt. Dabei überrascht der hohe Masseverlust von ZM, insbesondere im Hinblick auf die gute Performance im Salzsprühnebeltest [77]. Anhand des Potentials von ZM im Kurzschlussversuch kann keine ausgeprägte Passivierung der Oberfläche beobachtet werden. Korrosionsprodukte sind trotzdem vorhanden, wie die Röntgenbeugungsanalyse zeigt. Es konnte hauptsächlich Simonkolleit und Zink-Aluminium Hydroxid Chlorid Hydrat bestimmt werden. Die Bildung von Hydrozinkit oder Zn-Al Hydrotalcit ($Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$), wird im Gegensatz zum Salzsprühnebeltest [77] nicht beobachtet (vgl. Abbildung 6.23 im Anhang). Simonkolleit scheint im Boden keinen positiven Effekt auf die Performance von ZM zu haben.

Die Bestimmung der Korrosionsraten aus dem galvanischen Strom ist, wie auch in den Versuchen ohne NaCl, nur exakt möglich, wenn die gemessene Ladungsmenge auch der

Tabelle 4.7: Abtragsraten im Modellboden mit NaCl (Sand + 12 % NaCl-Lsg, 5%ig). Bestimmt aus dem Abtrag, errechnet aus der Ladungsmenge, geteilt durch t = Rotrost. Rot dargestellte Messungen wurden im Mittelwert nicht berücksichtigt, da eine ausreichende Kontaktierung nicht gewährleistet war. AZ ist aufgrund des nicht vernachlässigbaren Eigenkorrosionsanteils der Anode nicht vergleichbar (siehe unten).

Beschichtung	Abtrag 1 /mg h ⁻¹	Abtrag 2 /mg h ⁻¹	Abtrag 3 /mg h ⁻¹	Abtrag 4 /mg h ⁻¹	MW /mg h ⁻¹	MW /g h ⁻¹ m ⁻²	StAbw. / g h ⁻¹ m ⁻²
Z	1,87	1,33	1,15	1,72	1,80	2,25	0,10
ZM	1,92	2,58	2,42	2,99	2,48	3,10	0,48
ZA	1,27	1,11	1,36	-	1,25	1,56	0,13
AZ	0,50	0,81	0,57	-	0,62	0,78	0,17

umgesetzten Zinkmenge entspricht. Das heißt, es findet keine Eigenkorrosion (lokale Korrosionsreaktionen) an der Makro-Anode statt, es werden also alle Elektronen der Makro-Anode an der Makro-Kathode verbraucht. Dies kann einerseits überprüft werden, indem die aus der Ladungsmenge errechnete Zinkmenge mit der nominellen Auflage (jene Verzinkungsdicke, die für dieses Produkt vom Hersteller angegeben ist) verglichen wird. Eine weitere Möglichkeit bietet der Vergleich mit dem gravimetrisch bestimmten Abtrag. Da die Auflage produktionsbedingt schwankt, ist die gravimetrische Bestimmung genauer. Tabelle 4.8 zeigt, dass fast der gesamte Ladungsumsatz bei Z, ZM und ZA über das galvanische Element erfolgte. Bei AZ muss Eigenkorrosion an der Makro-Anode stattfinden, da hier der gravimetrisch bestimmte Masseverlust viermal so hoch ist, wie der über die Ladung errechnete.

Obwohl im galvanischen Strom nicht die gesamte an der Anode umgesetzte Ladung berücksichtigt ist, es also Eigenkorrosion der Makro-Anode gibt, ist auf Grund des deutlich niedrigeren galvanischen Stromes von einer höheren Korrosionsperformance von AZ auszugehen. AZ zeigt bei einer Makroelementbildung, zum Beispiel an einem Spalierpfahl, eine geringe, im Vergleich zu den anderen Verzinkungsvarianten, die geringste Abtragsrate. Das heißt, AZ ist zum einen wenig empfindlich gegenüber Makroelementen, zum anderen aber sind Anoden- bzw. Kathodenreaktionen lokal, was ein frühzeitiges Durchrosten zu Folge haben könnte.

Bei der gravimetrischen Auswertung ist mit Ungenauigkeiten zu rechnen, da die Proben erst entnommen wurden, als sie rostig wurden (vgl. Kapitel 3.5). Mitgewogener Rost verringert den Masseverlust. Daher ist der gravimetrische Abtrag bei Z etwas niedriger, als der aus dem galvanischen Strom errechnete. Dass dies auf Rost zurückzuführen ist, zeigt auch der Vergleich ganz rechts in Tabelle 4.8. Hier wurde ausgewertet, noch bevor Rost auftrat,

Tabelle 4.8: Vergleich Abtrag aus dem galvanischen Strom errechnet mit dem gravimetrisch bestimmten Abtrag bei Kopplung mit KBB im Modellboden Sand + 12 m% NaCl Lsg. (5%ig). Bei der Umrechnung der Ladungsmenge in die entsprechende Verzinkungsmenge wurden die Legierungselemente und deren Wertigkeiten und die molare Massen berücksichtigt.

Abtrag	Z	ZM	ZA	AZ	Z – vor Potentialanstieg
gravimetrisch / mg	125,3	58,6	192,7	116,3	55,8
über Faraday / mg	135,8	58,4	182,3	29,44	54,1

mit dem Ergebnis eines fast identen Masseverlustes. Aus diesem Ergebnis wird auch ersichtlich, dass die Messung des galvanischen Stromes über einen Shunt-Widerstand für diese Messungen einen vernachlässigbaren Fehler verursacht.

Wird der durch den Rotrost verursachte Fehler berücksichtigt, so kann mit steigendem Aluminiumanteil eine steigende Eigenkorrosion gefolgert werden, die aber nur bei AZ wirklich signifikant ist. Der Grund dafür könnte in den nicht leitenden Aluminiumoxiden an der Oberfläche liegen, welche die Fernschutzwirkung der Legierung, und damit die Fähigkeit ein Makroelement zu bilden, reduzieren.

4.4.1.2 Einfluss des pH-Wertes im NaCl-haltigen Modellboden

Dieses Kapitel soll zeigen, wie sich Z und ZM in NaCl-haltigen Böden bei Kopplung mit KBB, bei veränderten Start-pH-Werten verhält. Die Messungen wurden ansonsten in gleicher Art und Weise, wie im vorigen Kapitel, durchgeführt.

Die dazugehörigen Messungen sind für basische Startbedingungen (pH 10) in Abbildung 4.32 und Abbildung 6.1 dargestellt, die Messungen mit saurem Start-pH-Wert (pH 2,5) in Abbildung 6.24 und Abbildung 6.25 im Anhang.

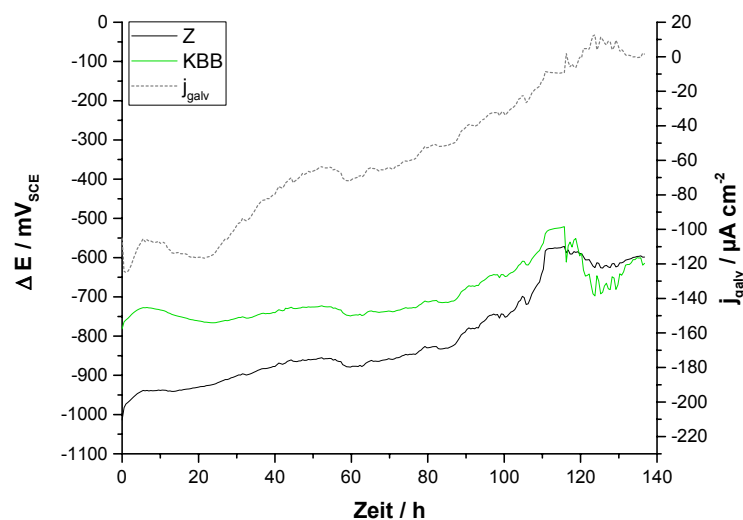


Abbildung 4.32: Galvanisches Element **Z275 vs. KBB** in Sand + 12 m% NaCl Lsg. (5%ig), Start-pH-Wert: 10, eingestellt mit NaOH.

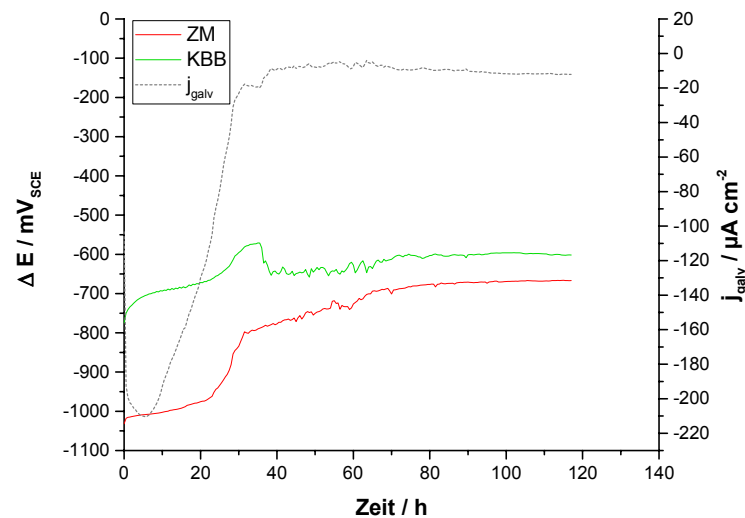


Abbildung 4.33: Galvanisches Element **ZM90 vs. KBB** in Sand + 12 m% NaCl Lsg. (5%ig), Start-pH-Wert: 10, eingestellt mit NaOH.

Die Kathode verhält sich sowohl bei saurem, als auch bei basischem Start-pH-Wert anders, als bei neutralem. Die Potentiallage ist wenig reproduzierbar, meist aber signifikant negativer. Die Kathode passiviert in den meisten Fällen nicht und zeigt bis zum Verbrauch der Zinkschicht keinen konstanten Wert, wie in den bis hierhin durchgeführten Versuchen. Das heißt, die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode ist nicht mit jener im neutralen Modellboden zu vergleichen.

Basischer Start-pH-Wert

Im basischen Boden (Start-pH-Wert 10, mit NaOH eingestellt) ist das Potential von Z von Beginn an edler, als jenes von Z im neutralen und saurem Versuch. In den ersten Stunden steigt es um etwa 50 mV an. Dann folgt ein eher linearer, schwächer ausgeprägter Anstieg bis auf etwa -750 mV_{SCE} . Schließlich zeigt sich ein schneller Potentialanstieg auf ca. -650 mV_{SCE} , der mit der Rotrostbildung bzw. dem Aufbrauchen der Zinkschicht einhergeht (dies wurde optisch überprüft).

Der Potentialverlauf von ZM hingegen stellt sich wie im Boden mit neutralem Start-pH-Wert dar.

Die Aktivierung der Oberfläche und damit der Anstieg des galvanischen Stromes erfolgt sehr schnell. Z zeigt einen etwa 30 stündigen konstanten Bereich, der durch die geringe Potentialdifferenz länger ausfällt, als bei ZM. ZM zeigt ein Strommaximum, wie im neutralen Versuch. Auch hier steigt der galvanische Strom vor dem Verbrauch der Zinkschicht an. Daher ist auch hier, wie beim neutralen Versuch beschrieben, Muldenkorrosion wahrscheinlich. Bei Z dürfte im basischen eine Passivierung der Zinkoberfläche stattfinden, die stärker ausgeprägt ist, als im neutralen Versuch, da das Potential bis auf $-800 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ansteigt.

Saurer Start-pH-Wert

Im saurem Boden (Start-pH-Wert 2,5, mit HCl eingestellt) verhalten sich Z und ZM ähnlich. Beide passivieren nicht. Sie bleiben aktiv bei etwa $-1000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ bis der Anstieg des Potentials im Zuge der Rotrostbildung eintritt bzw. die komplette Zinkschicht verbraucht ist. Durch die geringere Auflage von ZM ist der Bereich der aktiven Zinkauflösung wesentlich kürzer.

Der galvanische Strom verhält sich sowohl bei saurem, als auch basischem Start-pH-Wert, von der Kurvenform her ähnlich dem neutralen NaCl-haltigen Boden, mit dem Unterschied, dass er geringer ist, insbesondere nach dem Verbrauch der Zinkschicht. Dies ist damit zu erklären, dass die Kathode (KBB) im sauren und basischen Boden unedler ist bzw. nicht passiviert, wie im neutralen Modellboden. Daraus ergibt sich eine kleinere Potentialdifferenz zwischen rotrostig gewordener Anode und Kathode, die so klein ist, dass Anode und Kathode teilweise wechseln und damit auch die Stromrichtung.

Die Versuche wurden wiederholt durchgeführt. Der Verlauf der Anoden ist reproduzierbar, aber jene der Kathoden nicht. Daraus folgen, wie in Tabelle 4.9 erkennbar, unterschiedliche

Tabelle 4.9: Abtragsrate, berechnet aus der nominellen Auflage und aus der Zeit, bis kein aktives Zink mehr vorhanden ist (aus der Kurzschlussmessung bestimmt). Modellboden Sand + 12% NaCl-Lsg, 5%ig, bei unterschiedlichen Start-pH-Werten.

pH	Beschichtung	Abtragsraten / $\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$								MW / $\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$	St. Abw. / $\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$
		1	2	3	4	5	6	7	8		
10	Z	2,21	2,60	1,30	1,54	2,63	1,13	-	-	1,90	0,61
	ZM	3,00	3,22	3,00	1,55	1,16	1,01	1,11	1,20	1,92	0,91
2,5	Z	3,08	2,65	1,61	1,57	1,72	0,94	-	-	1,93	0,72
	ZM	2,73	2,82	2,82	1,53	0,87	1,45	1,24	-	1,92	0,78

Abtragsraten auf Grund der unterschiedlichen Potentialdifferenzen und daraus folgenden unterschiedlichen galvanischen Strömen. Mittelt man die streuenden Abtragsraten, erhält man bei saurem bzw. basischem Start-pH-Wert niedrigere Abtragsraten, als im neutralen Modellboden und damit in Kurzschlussanordnung beständiger ist.

Es kann weiters abgeleitet werden, dass Unterschiede von Z und ZM bei Abweichung vom neutralen pH-Wert nicht mehr auftreten.

4.4.1.3 Einfluss von Kationen im Modellboden

Im Boden findet man Kationen, die oft als Silikate vorliegen (insbesondere Na und K Silikate). Da im vorangegangenen Kapitel NaCl untersucht wurde, wird hier K auch in Form des Chlorids verwendet (Sand + 12 m% KCl-Lsg., äquimolar zu 5% NaCl).

Des Weiteren wird der Einfluss des NH_4^+ - Ions (ebenfalls das Chlorid), das durch die Düngung eingetragen wird, untersucht (Sand + 12 m% NH_4Cl -Lsg., äquimolar zu 5% NaCl). Um Einflüsse des pH-Wertes auszuschließen, wurde dieser auf den Wert des neutralen NaCl-Bodens korrigiert (ca. pH 6,5).

Ob im Modellboden NaCl oder KCl vorhanden ist, scheint für den Kantenbereich oder bei einer Kopplung zweier Bereiche auf einem verzinkten Blech im Erdboden unerheblich zu sein. Wie in Abbildung 6.26 und Abbildung 6.27 im Anhang erkennbar, zeigen Z und ZM das gleiche Aktiv-/Passivverhalten wie im neutralen NaCl-haltigen Modellboden. Auch der galvanische Strom unterscheidet sich wenig. Die nominellen Abtragsraten sind leicht erhöht und liegt für Z bei $2,23 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ und ZM bei $3,53 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. ZM zeigt auch hier, im Gegensatz zum Salzsprühnebeltest mit KCl [77], keine Vorteile gegenüber Z.

Enthält der Modellboden NH_4Cl , passivieren die Kathoden nicht, wie im neutralen NaCl-haltigen Modellboden (vgl. Abbildung 4.34 und Abbildung 4.35). Sie bewegen sich im Bereich von -500 bis -700 mV_{SCE} .

Die Anode im Versuch mit Z zeigt ein sehr aktives Verhalten, das Potential bleibt bei etwa -1000 mV_{SCE} , bis die komplette Zinkschicht umgesetzt bzw. kein aktives Zink mehr vorhanden ist. Obwohl weder Z, noch die Kathode ihr Potential verändern, sinkt der galvanische Strom im Laufe der Zeit. Dies könnte, wie im Versuch mit NaCl an lokaler bzw. Muldenkorrosion

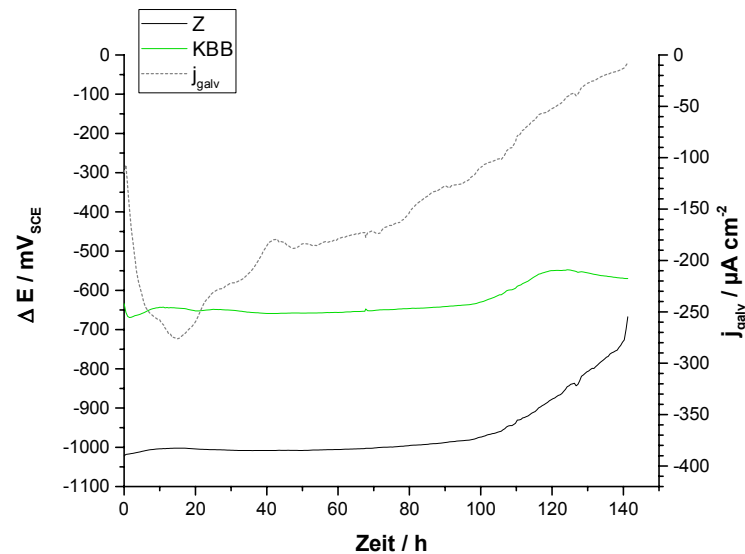


Abbildung 4.34: Galvanisches Element, **Z275 vs. KBB** in Sand + 12 m% NH_4Cl Lsg. (äquimolar zu 5% NaCl).

erklärt werden. Eine Passivierung wird anhand des aktive Potentials ausgeschlossen. Wie im übernächsten Absatz beschrieben, ist das Grundmaterial hier aber nicht durch das restliche Zink geschützt.

Der Potentialverlauf von ZM hingegen unterscheidet sich kaum vom Verhalten im NaCl-haltigen Boden. Der galvanische Strom steigt nicht vor dem Verbrauch der Zinkschicht an, allerdings steigt das Potential der Kathode zeitgleich an, wodurch dieser Effekt ausgeglichen werden könnte.

Bei den bisherigen Versuchen war der Abtrag gleichmäßig, und der beginnende Rotrost war daher ein Zeichen dafür, dass die Zinkschicht großflächig aufgebraucht ist und gerade die Bildung von Rotrost einsetzt. Dies ist hier nicht der Fall. Bestimmt man die Ladungsmengen aus den galvanischen Strömen und berechnet daraus den Abtrag, so erhält man für Z und ZM jeweils in etwa jene Masse, die der doppelten Auflage entspricht (z.B. Z: Auflage: 110 mg (55 mg je Seite), errechneter Abtrag: 206 mg). Daraus folgt, dass der Potentialanstieg genau genommen hier nicht auf Rotrostbildung hinweist, sondern darauf, dass kein aktives Zink mehr vorhanden ist.

Für den Korrosionsmechanismus von NH_4^+ -haltigen Böden bedeutet dies, dass es in diesen Böden zu ausgeprägten, lokalen Anoden kommt. Das Ammonium-Ion, welches zu NH_3

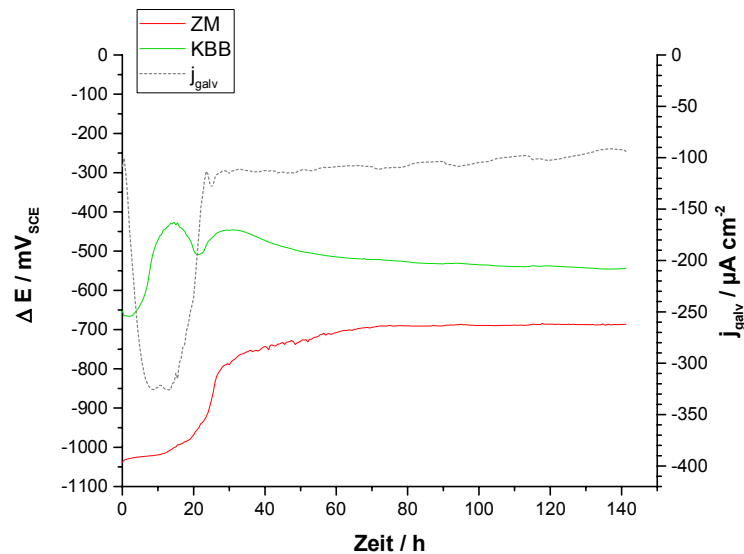


Abbildung 4.35: Galvanisches Element, **ZM90/ KBB** in Sand + 12 m% NH₄Cl Lsg. (äquimolar zu 5% NaCl).

dissoziiert, kann entstandenes Zn²⁺ zum Zn-Ammin-Komplex komplexieren [78]. Dass tatsächlich Ammoniak vorhanden ist, konnte durch Riechen eindeutig bestätigt werden. Als Folge können sich weniger Korrosionsprodukte bilden. Durch die Komplexbildung wird dem System Ammoniak entzogen, was weitere Dissoziation umliegender Ammonium-Ionen zur Folge hat ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$) und der pH-Wert sinkt. Dies erschwert zusätzlich eine Deckschichtbildung. Bereiche, die als erster das Grundmaterial erreichen, scheinen trotz vorhandenem Zink weiter zu korrodieren bzw. nicht durch umliegendes Zink galvanisch geschützt zu sein. Dadurch, dass immer noch aktives Zn vorhanden ist, welches stark potentialbestimmend ist, verändert sich das Potential in diesem Moment noch nicht. Dies bleibt so, bis auch die letzten aktiven Zn-Zentren aufgebraucht sind. Erst dann steigt das Potential. Zu diesem Zeitpunkt ist die Zn-Schicht, aber auch Eisen, umgesetzt worden. Daraus folgt der, im Vergleich zur vorhandenen Zinkschicht, doppelt so hohe (aus der umgesetzten Ladung) errechnete Abtrag.

Zusammengefasst scheint das Chloridion, wie auch im NaCl – Versuch gezeigt, zu Loch- bzw. Muldenkorrosion zu führen. Ammonium unterstützt dies, wie in der Schichtdickenanalyse nach Auslagerung im NH₄NO₃ – haltigen Boden gezeigt werden konnte (vgl. Abbildung 4.23). Dort zeigt sich bereits nach einem Monat eine hohe Streuung der Schichtdicke im unteren Bereich, die von fast vollständig erhaltener Zinkschicht bis zu fast vollständig verbrauchter reicht. Das

Ammoniumchlorid zu Loch- bzw. Muldenkorrosion führt, ist auch im zyklischen Voltammogramm in Abbildung 4.46 (Punkt a) erkennbar, da der Strom nach dem Wechsel des Vorschubes von anodische in kathodische Richtung höher ist, als vor dem Wechsel.

4.4.1.4 Einfluss von CuSO_4 im Modellboden

CuSO_4 wird im Weinbau, auch im biologischen, eingesetzt. Die Ergebnisse der Parameterstudie zeigen, dass Kupfersulfat korrosionsfördernd wirkt. Daher wurden auch in diesem Modellboden Kurzschlussmessungen durchgeführt. Konkret wurde jener Boden untersucht, der die Anreicherung von Kupfersulfat simulieren soll. Die Konzentration entspricht einer Ausbringung von $300 \text{ kg Cu ha}^{-1}$.

Der Potentialverlauf der Anode (Z vs. KBB) zeigt bei allen drei Messungen den gleichen Verlauf. Das heißt das Potential vom Start bis zum Anstieg ist gleich, sowie das Potential nach dem Anstieg (aus Gründen der Übersicht ist in Abbildung 4.36 nur eine Messung dargestellt). Es unterscheidet sich nur jener Zeitpunkt, an dem kein aktives Zink mehr vorhanden ist bzw. das Potential zu steigen beginnt. Dieser korreliert mit der Potentialdifferenz. Je größer diese ist, desto früher ist kein aktives Zink mehr vorhanden. Die Zinkoberfläche scheint sehr aktiv zu sein. Es ist keine Passivierung dieser zu beobachten.

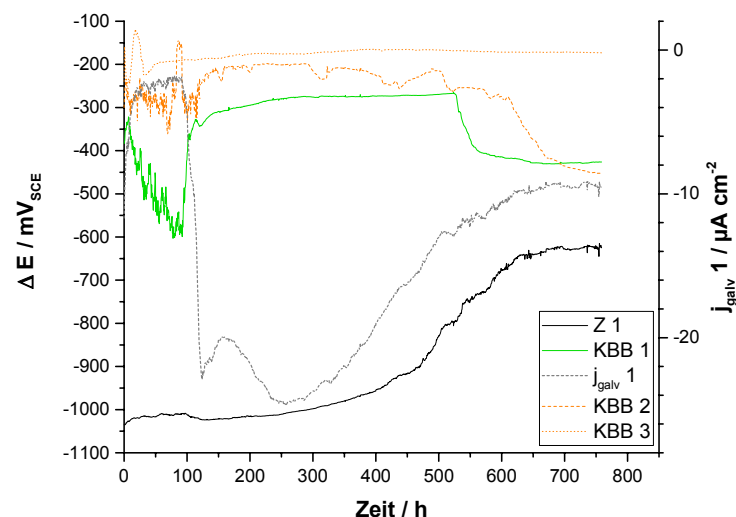


Abbildung 4.36: Galvanisches Element **Z275/KBB** in Sand + 12 m% VE-Wasser + CuSO_4 (entspricht einer Konzentration am Feld von $300 \text{ kg Cu ha}^{-1}$); dargestellt sind 3 Wiederholungen des Versuches, jeweils das Potential der Kathode und von Versuch 1 das Potential der Anode Z und der galvanische Strom.

Da der Potentialverlauf der Kathoden weniger reproduzierbar ist, sind in Abbildung 4.36 mehrere Wiederholungsmessungen dargestellt. Sie zeigen zu Beginn teilweise ein aktives Verhalten. Hier dürften partiell lokale Reaktionen, möglicherweise mit Kupfer, stattfinden. Nach bis zu etwa 100 Stunden wird das Potential konstanter und die Kathode scheint zu passivieren. Ab etwa 500 bis 600 h ist an der Anode kein elektrochemisch aktives Zink mehr vorhanden und die Kathode reaktiviert teilweise wieder. Möglicherweise können jetzt wieder Reaktionen mit Kupfer stattfinden.

Der Verlauf des galvanischen Stromes (Z vs. KBB) unterscheidet sich von den anderen Modellböden. Bis jetzt konnte von Beginn an eine Aktivierung der Anode beobachtet werden. Hier ist die Anode vom Potential her zwar von Beginn an aktiv, eine Zunahme des galvanischen Stromes und eine damit einhergehende Aktivierung der Oberfläche kann aber erst nach Passivierung der Kathode erkannt werden. Das Potential der Anode zeigt aber den typischen Anstieg des Potentials auf $-1000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ in den ersten Stunden. Daraus folgt, dass die Anode unabhängig von der Kathode aktiviert bzw. lokale Korrosionsreaktionen stattfinden. Als Gegenreaktion kommt entweder Reduktion von Sauerstoff oder Kupfer an der Makro-Anode in Frage. Eine Abscheidung von metallischem Kupfer an der Anode könnte aber nicht beobachtet werden (siehe dazu später).

Der Potentialverlauf von ZM (vgl. Abbildung 6.28 im Anhang) ist, wie auch bei den anderen Modellböden, von einer leichten Zunahme des Potentials mit der Zeit geprägt. Die Kathoden sind in den Versuchen mit ZM von wesentlich geringeren Potentialschwankungen betroffen und sind schneller konstant bzw. passivieren schneller. Daher ist der galvanische Strom auch von Beginn an nahe dem Maximum und nicht, wie bei Z, längere Zeit fast null. Nach dem Verbrauch der Zinkschicht zeigen auch die Kathoden eine Aktivierung (bei KBB3 setzt diese später ein), welche möglicherweise durch eine Reaktion mit Kupfer verursacht wird.

Wider Erwarten findet an der Anode (Z und ZM) keine großflächige Kupferzementation als Kathodenreaktion zur Zinkauflösung statt, wie dies in wässriger CuSO_4 – Lösung der Fall ist. Dabei müsste das Potential der Anode früher oder später positiver werden, da das Normalpotential von Cu/Cu^{2+} bei $+0,35 \text{ V}_{\text{SHE}}$ liegt. Der vorhandene Anstieg der Anodenpotentiale (in Abbildung 4.36 bei ca. 500 h) könnte ein Mischpotential darstellen. Wahrscheinlicher ist aber die Rotrostbildung, da das Potential, wie bei vorangegangenen Versuchen, bis etwa $-650 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ steigt und dort das Freilegen des Grundmaterial gezeigt werden

konnte. Zusätzlich kann optisch keine Zementation beobachtet sowie mittels XRD kein metallisches Cu nachgewiesen (vgl. Kapitel 4.3) werden. SEM/EDX Untersuchungen zeigten weder auf Z noch auf ZM Kupferabscheidungen (vgl. Kapitel 4.1.5.4).

Verglichen mit dem Referenzboden Sand zeigen sowohl Z als auch ZM im CuSO_4 – haltigen Boden höhere galvanische Ströme und auch eine kürzere Dauer, bis kein aktives Zink mehr vorhanden ist. Wie im nächsten Absatz dargestellt, zeigen die Proben bzw. Anoden zusätzlich noch Eigenkorrosion.

Eigenkorrosion

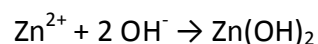
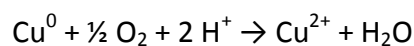
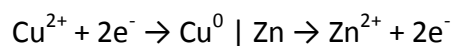
Wie weiter oben bereits durchgeführt, kann Eigenkorrosion aus der Differenz aus errechnetem Abtrag und gravimetrisch bestimmtem Abtrag nachgewiesen werden. Tabelle 4.10 zeigt diese Werte für Z und ZM in CuSO_4 – haltigem Boden. Eine gravimetrische Bestimmung des Abtrages war nicht sinnvoll, da die Versuche für Z und ZM gleich lange durchgeführt wurden. Dadurch, dass ZM eine niedrigere Zinkschichtdicke aufweist, war die Zeit, in der Eisenkorrosion stattfinden konnte, bei ZM wesentlich länger. Daher wurde die nominelle Zinkschichtdicke mit dem aus der Ladung (bis zum Wendepunkt des Potentialsprunges der Zn-Elektrode) errechneten Zinkverbrauches verglichen. Dabei stellt man fest, dass beide Varianten im Boden mit CuSO_4 einen nicht vernachlässigbaren Eigenkorrosionsanteil besitzen. Jener von ZM ist deutlich höher, als der von Z.

Tabelle 4.10: Anteil der Eigenkorrosion bis zum Zeitpunkt, an dem kein aktives Zink mehr vorhanden ist und der nominelle Abtrag im Modellboden mit Anreicherung von CuSO_4 (300 kg ha^{-1}), Feuchte 12 m%. Die „nominelle Zinkschicht“ entspricht der vom Hersteller angegebenen Zinkschicht.

Beschichtung u. lfd. Nr.	Nominelle Zinkschicht / mg	Abtrag aus galvanischem Strom / mg	Anteil der Eigenkorrosion / %	Nominelle Abtragsrate / $\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$	MW nominelle Abtragsrate / $\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$
Z1	110	84,80	22,90	0,26	
Z2	110	82,48	22,02	0,21	0,25
Z3	110	84,07	23,57	0,17	
ZM1	36	23,39	35,01	0,18	
ZM2	36	20,65	42,63	0,25	0,20
ZM3	36	20,17	43,97	0,18	

Kupfer als Korrosionsbeschleuniger

In der Kurzschlussanordnung im Referenzboden Sand + 12 m% VE-Wasser war ein Anteil an Eigenkorrosion kaum vorhanden. Die Potentialdifferenz und die Leitfähigkeit zwischen Anode und Kathode waren groß genug, um keine merkbare Eigenkorrosion zu beobachten. Im Versuch hier haben wir gleiche Bedingungen, mit dem Unterschied, dass die Leitfähigkeit durch die Zugabe von CuSO_4 höher ist. Dies sollte eine Reaktion des galvanischen Elementes nicht behindern, eher begünstigen. Wir finden trotzdem einen deutlich höheren Anteil an Eigenkorrosion, als im Referenzboden. Dies legt den Schluss nahe, dass CuSO_4 an den Korrosionsreaktionen teilnimmt. Da sich Kupfer aber nicht abscheidet (vgl. Kapitel 4.1.5.4), muss es als eine Art Katalysator fungieren. Vorgeschlagen werden folgende Mechanismen als Kathodenreaktion an der Makro-Anode:



Dabei verändert sich der pH-Wert nicht, und es wird kein Kupfer verbraucht. Die Rückoxidation des Kupfers kann nur stattfinden, wenn der pH-Wert zwischen 0 und 7 liegt. In diesem Versuch liegt er bei 6-6,5 (Bestimmt mit Einstabmesskette, auf Modellboden aufgesetzt).

Alternativ könnten sich feine Kupferinseln an der Oberfläche abscheiden. An diesen Inseln könnte Wasserstoffentwicklung als Kathodenreaktion stattfinden. Bildet Zn^{2+} dann $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wird sich auch hier der pH-Wert in Summe nicht verändern. Solch eine Kupferabscheidung ist aber, wie oben beschrieben, weder optisch, noch im Potential, noch in den Korrosionsprodukten oder auf REM-Aufnahmen erkennbar.

Möglich sind beide Reaktionen. Ob das abgeschiedene Kupfer wieder oxidiert wird oder nicht (oder teilweise oxidiert wird), ist letztlich eine Frage des pH - Wertes und des Sauerstoffangebotes. Da Sandböden, wie hier verwendet, als belüftungsfähig gelten und der pH – Wert nicht basisch ist, ist die Variante der Rückoxidation sehr wahrscheinlich.

Für die Parameterstudie liefert dieser Versuch ebenfalls Hinweise, warum CuSO_4 so korrosiv wirkt. Neben den Reaktionen der Marko-Elektroden (Zn-Auflösung unten, Sauerstoffreduktion oben) könnte zusätzlich die oben postulierten Reaktionen stattfinden. Diese können gleichmäßig stattfinden, da das Cu gleichmäßig im Boden verteilt vorlag. Die Rückoxidation ist vom Sauerstoffgehalt abhängig, der nach unten hin abnimmt. Das heißt, dass durch die Reaktion mit Kupferbeteiligung oben mehr Zink umgesetzt wird, aber gleichzeitig durch die Reaktionen des Makroelementes auch unten mehr umgesetzt wird. In Summe ergibt sich ein gleichmäßigerer Angriff der Probe als im Referenzboden Sand. Dies entspricht auch dem Erscheinungsbild (vgl. Abbildung 4.16 links) der Proben.

4.4.2 Zusammenfassende Ergebnisse aus Versuchen in Kurzschlussanordnung

- Z reagiert auf Polarisierung mit höherem Stoffumsatz als ZM, ist also auf Gradienten (Sauerstoff, pH, ...) anfälliger.
- ZM in Kurzschlussanordnung mit KBB (dauerfeucht) zeigt in NaCl haltigem Boden keine Passivierung. Für ZM konnten keine Vorteile gegenüber Z beobachtet werden, wie dies im Salzsprühnebeltest der Fall war. Dies gilt auch im basischen Boden!
 - Im basischen und sauren Modellboden werden bei allen Verzinkungsvarianten geringere Ströme beobachtet.
- AZ zeigt in Kurzschlussanordnung im Referenzboden Sand und in NaCl - haltigem Boden die geringsten galvanischen Ströme. Selbst bei hoher Leitfähigkeit zeigt AZ Eigenkorrosion
- Dünger / NH_4^+ begünstigt die Bildung von lokalen, beständigen und sehr aktiven Anoden.
- Z, ZM und ZA bilden ausgeprägte Makroelemente, es findet also eine räumliche Trennung von Anode und Kathode statt. Je nach Boden können auch lokale Anoden/Kathoden auftreten.
- Makroelemente spielen bei AZ eine untergeordnete Rolle, wenn die Leitfähigkeit gering ist (im Referenzboden Sand).
- Der Einfluss der Kathode ist groß (Passivierung oder nicht). Möchte man eine Korrosionsgeschwindigkeit von verzinkten Proben in verschiedenen Böden, unabhängig

von einem Fe-Kathodeneinfluss studieren, sich also auf die Verzinkung selbst konzentrieren, ist dieser Messaufbau weniger geeignet.

- Die Abtragsraten sind in Tabelle 4.11 dargestellt

Tabelle 4.11: Zusammenfassung der dargestellten, im Kurzschluss bestimmten, Abtragsraten sowie des Referenzbodens Sand in der Parameterstudie. Basis nominelle Auflage: nominelle Auflage durch die Zeit bis zum Wendepunkt im Potential; Basis Ladungsmenge: aus Ladungsmenge errechneter Metallumsatz durch die Zeit bis zum Wendepunkt im Potential; KS...Kurzschlussanordnung

	Modellboden	Abtragsrate / $\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$	Bestimmungsmethode
Z	Referenzboden Sand	0,06	Masseverlust in Parameterstudie
	Referenzboden Sand	0,19	KS, Basis nominelle Auflage
	Sand + 12% NaCl-Lsg, 5%ig, pH 6,5	2,25	KS, Basis Ladungsmenge*
	Sand + 12% NaCl-Lsg, 5%ig, pH 10	1,90	KS, Basis nominelle Auflage
	Sand + 12% NaCl-Lsg, 5%ig, pH 2,5	1,93	KS, Basis nominelle Auflage
	Sand + 12% KCl-Lsg, äquimolar zu 5% NaCl-Lsg, pH 6,5	2,83	KS, Basis nominelle Auflage
	Sand + NH_4Cl , äquimolar zu 5% NaCl-Lsg, pH 6,5	2,42	KS, Basis nominelle Auflage**
	Sand + CuSO_4 , entspricht $300 \text{ kg Cu ha}^{-1}$	0,25	KS, Basis nominelle Auflage**
ZM	Referenzboden Sand	0,02	Masseverlust in Parameterstudie
	Referenzboden Sand	0,07	KS, Basis nominelle Auflage
	Sand + 12% NaCl-Lsg, 5%ig	3,10	KS, Basis Ladungsmenge*
	Sand + 12% NaCl-Lsg, 5%ig, pH 10	1,92	KS, Basis nominelle Auflage
	Sand + 12% NaCl-Lsg, 5%ig, pH 2,5	1,92	KS, Basis nominelle Auflage
	Sand + 12% KCl-Lsg, äquimolar zu 5% NaCl-Lsg	3,53	KS, Basis nominelle Auflage
	Sand + NH_4Cl , äquimolar zu 5% NaCl-Lsg	1,67	KS, Basis nominelle Auflage**
	Sand + CuSO_4 , entspricht $300 \text{ kg Cu ha}^{-1}$	0,20	KS, Basis nominelle Auflage**
ZA	Sand + 12% NaCl-Lsg, 5%ig	1,56	KS, Basis Ladungsmenge*
AZ	Sand + 12% NaCl-Lsg, 5%ig	0,78	KS, Basis Ladungsmenge**

*die aus der Ladungsmenge errechnete Zinkmenge entspricht der nominellen Auflage.

** die aus der Ladungsmenge errechnete Zinkmenge entspricht nicht der nominellen Auflage

4.5 Ruhepotentialmessungen

In diesem Kapitel werden Messungen des Ruhepotentials dargestellt. Die Korrosion verzinkter Stähle hängt naturgemäß von den Bestandteilen bzw. den in den Boden eingebrachten Substanzen und den daraus entstehenden Deckschichten ab, welche sich im Potential widerspiegeln. Zusätzlich spielen Triebkräfte auf Grund von Konzentrationsgradienten, wie etwa ein Sauerstoff- oder pH-Gradient, eine Rolle und können den Abtrag durch Elementbildung erhöhen. Dieses Kapitel soll daher auch zeigen, wie groß Potentialdifferenzen durch solche Gradienten sein können.

4.5.1 Modellboden Sand

Wie sich das Ruhepotential der vier Verzinkungsvarianten mit der Zeit verhält, ist in Abbildung 4.37 dargestellt. Z und ZM zeigen in den ersten Stunden keine Unterschiede hinsichtlich des Potentials. Eine unterschiedliche Deckschichtbildung kann daraus nicht abgeleitet werden, obwohl man dies anhand der Ergebnisse der Parameterstudie erwarten könnte und sich bei ZM zuerst die binäre Phase auflöst. Das heißt, das ZM in der ersten Phase zwar vielleicht deckende, aber nicht potentialverändernde Produkte bildet. Damit unterscheidet es sich dahingehend

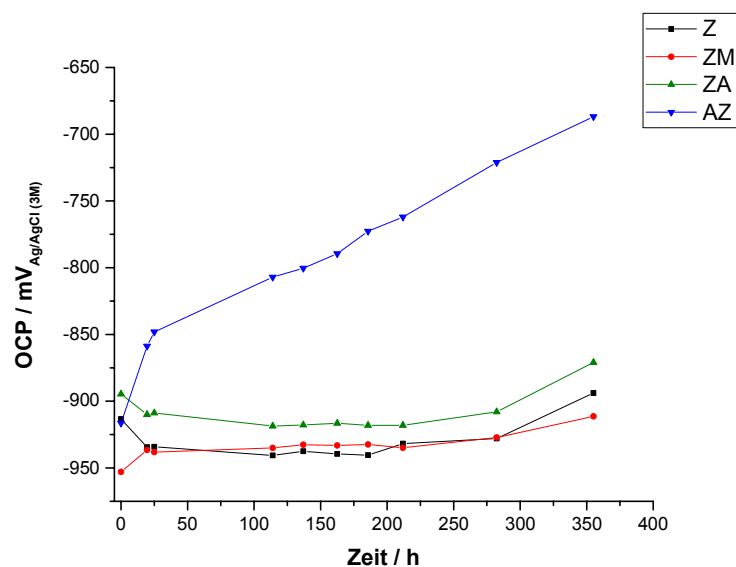


Abbildung 4.37: Verlauf des OCP von Z, ZM, ZA und AZ in Sand + 12 m% VE-Wasser, natürlicher Sauerstoffgehalt, pH-Wert unverändert bei ca. 6,5.

nicht von Z. Dies stimmt auch mit den Beobachtungen im Kapitel 4.6.2 überein, wo Z und ZM potentiostatisch im Referenzboden Sand belastet wurden. Dort zeigen die zwei Verzinkungsvarianten in der ersten Phase ähnliche Stromdichten. Daraus folgt, dass die Bildung von ZM Korrosionsprodukten, welche für die bessere Performance der Legierung verantwortlich sind, erst nach einer gewissen Zeit einsetzt.

Galfan zeigt von Beginn an ein etwas positiveres Potential als Z und ZM, welches im gesamten Verlauf um etwa 35 mV positiver bleibt. Eine schnellere Deckschichtbildung als bei Z/ZM kann in der ersten Phase nicht beobachtet werden.

Dies ist bei AZ anders. Im Boden mit natürlichem Sauerstoffzugang ist von Beginn an ein Potentialanstieg zu beobachten (Zn^{2+} Bildung und Passivierung), welcher wesentlich schneller und früher stattfindet, als bei den anderen Varianten. Die Geschwindigkeit der Passivierung steigt mit höherem O_2 - Gehalt im Boden (vgl. dazu nächstes Kapitel). AZ hat durch seinen hohen Al-Gehalt von 55% auch einen hohen Anteil an Al-Dendriten. Bei atmosphärischer Korrosion [11,12,24] sind diese passiv, solange die interdendritische Phase vorhanden ist. Diese zinkreiche Phase löst sich zu Beginn auf, wodurch sich Korrosionsprodukte bilden und weiteres Aluminium freigelegt wird, welches ebenfalls passivieren wird. Dies führt zu zunehmend edler werdenden Potentialen.

REM Aufnahmen von Proben in $CuSO_4$ – haltigem Boden zeigen, dass die interdendritische Phase zuerst angegriffen wird (vgl. Kapitel 4.1.5.4). Daher scheint der Mechanismus im Modellboden ebenfalls gültig zu sein.

4.5.2 Einfluss des Sauerstoffgehaltes

Der Einfluss des Sauerstoffgehaltes ist in Abbildung 4.38 dargestellt. ZM und AZ wurden jeweils in den Boden eingebracht und über eine Fritte unterhalb der Probe, je nach gewünschten Bedingungen, Sauerstoff oder Argon eingeblasen. Komplette Sauerstofffreiheit kann im gewählten Versuchsaufbau nicht erreicht werden, da der Gasstrom durch den Boden gebremst wird. Der Gasstrom kann nicht beliebig erhöht werden, da es ansonsten zu Hohlräumbildungen im Boden kommt.

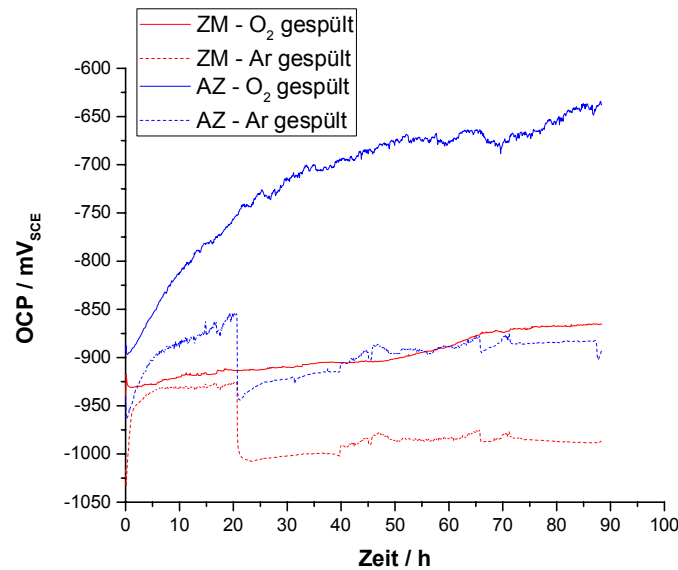


Abbildung 4.38: Verlauf des OCP von ZM und AZ in sauerstoffreichem und sauerstoffreduziertem Modellboden Sand + 12 m% VE-Wasser, pH-Wert unverändert bei ca. 6,5.

Bei den Versuchen mit Argonspülung wurde nach ca. 20 h der Gasstrom erhöht, um sicher zu stellen, dass der Boden möglichst sauerstofffrei ist. Dies war nicht der Fall, wie anhand des Potentialsprunges zu erkennen ist. Der Sprung verdeutlicht, neben den unterschiedlichen Anfangspotentialen zwischen O_2 - und Ar-gespült, die Bedeutung des natürlichen Sauerstoffgradienten im Boden. Die Potentialdifferenz zwischen Bereichen mit geringer und kaum vorhandener Sauerstoffkonzentration kann sofort nach einbringen des verzinkten Stahles in den Boden fast 150 mV betragen. Durch die sich unterschiedlich schnell bildenden Deckschichten wird die Differenz im Laufe der Zeit noch größer (siehe AZ nach ca. 80 h: ΔE ca. 250 mV). Daher ist eine Makroelementbildung an einem verzinkten Blech im Erdboden von Beginn an sehr wahrscheinlich und kann nach Ausbildung von Deckschichten noch größer werden. Dass die Differenz durch Deckschichten noch wesentlich größer werden kann, veranschaulicht auch Kapitel 4.7.

Sowohl ZM, als auch AZ passivieren mit wenig Sauerstoff kaum (nach Erhöhung des Ar-Stromes). Ist mehr vorhanden, zeigt ZM einen leichten Anstieg im Potential. Viel stärker ist die Passivierung bei AZ ausgeprägt.

Abbildung 4.38 zeigt auch, dass ein höherer Sauerstoffgehalt auf ZM kaum eine Auswirkung auf die Potentialentwicklung bzw. die Steigung hat. Daraus folgt, dass bei ZM durch einen höheren Sauerstoffgehalt keine wesentlich schnellere Passivierung erfolgt, ganz im Gegenteil zu AZ.

Grundsätzlich ist das gemessene Potential ein Mischpotential der beteiligten Elektroden (Zn-, Al- und Sauerstoffelektrode). Ohne Sauerstoff ist das Potential von der Zn- und Al – Elektrode geprägt. Würde die Kationenkonzentration zunehmen, so müsste das Potential nach Nernst steigen. Da dies nicht der Fall ist, kann eine Wasserstoffentwicklung als Kathodenreaktion ausgeschlossen werden (oder findet nur minimal).

Basische Startbedingungen

Eine Variation des Start-pH-Wertes auf pH 9 ist in Abbildung 4.39 dargestellt. Aus diesen Messungen ist klar der Einfluss des pH-Wertes ersichtlich. Die Proben im basischen Boden zeigen durchwegs positivere Potentiale als im neutralen. Des Weiteren steigen die Potentiale schneller als im neutralen Boden bzw. passivieren die Proben schneller. Dies ist auch zu erwarten, da das Löslichkeitsprodukt von Zn(OH)_2 durch die höhere OH^- Konzentration, welche quadratisch in das Produkt eingeht, schneller erreicht wird bzw. weniger Zink umgesetzt werden muss, bis eine Deckschichtbildung beginnt.

Im Detail zeigt sich für **ZM** im Boden mit Argonspülung im Verlauf des Versuches ein edleres Potential als im neutralen Boden. Das Startpotential kann auf Grund der unzureichenden Sauerstoffverdrängung zu Beginn des neutralen Versuches nicht verglichen werden.

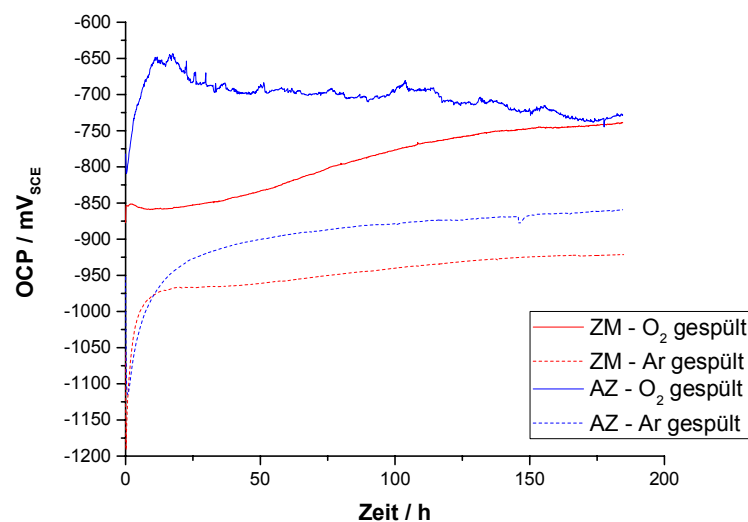


Abbildung 4.39: Verlauf des OCP von ZM und AZ in sauerstoffreichem und sauerstoffreduziertem Modellboden Sand + 12 m% VE-Wasser, Start-pH-Wert 9.

Wird ZM im sauerstoffangereicherten Boden eingebracht, kann ein um etwa 50 mV edleres Startpotential, verglichen mit dem neutralen Boden, beobachtet werden. Im Laufe des Versuches ist das OCP im basischen Versuch immer edler als im neutralen.

AZ verhält sich im Boden mit Argonspülung bei neutralem und basischem Start-pH-Wert, im Gegensatz zu ZM, ähnlich. Dies gilt für das Potential im Verlauf, das Startpotential kann nicht beurteilt werden (Sauerstoffverdrängung, siehe oben).

Im basischen, sauerstoffgespülten Boden erreicht das OCP bereits nach etwa 15 Stunden ein Maximum. Das heißt, die Passivierung erfolgt im basischen Boden wesentlich schneller. Nach Erreichen des Maximums sinkt das Potential wieder ab.

4.6 Potentiostatische und –dynamische Untersuchungen in Sand

Klassisch werden solche Untersuchungen in Lösung durchgeführt. Dieses Kapitel zeigt unter welchen Bedingungen potentiostatische bzw. potentiodynamische Untersuchungen in Sand mögliche sind.

4.6.1 Zyklische Voltammetrie (CV)

4.6.1.1 Bedingungen

Feuchtegehalt

Abbildung 4.40 zeigt zyklische Voltammogramme in Sand. Einen typischen Verlauf mit Oxidations- (hier $-1,06 V_{Ag/AgCl(3M)}$, Punkt a) bzw. Reduktionspeak (hier $-1,25 V_{Ag/AgCl(3M)}$, Punkt b) erhält man nur dann, wenn der Modellboden mit 30 % Boratpuffer übersättigt und anschließend überschüssiger Puffer abgegossen wird. Wasserstoffentwicklung kann ab etwa $-1,3 V_{Ag/AgCl(3M)}$ (Punkt c) beobachtet werden. Wird nur 18 % Puffer zugegeben, kommt es bei einem Potentialvorschub dE/dt von $0,1 mV s^{-1}$ zu keiner Oxidation mit anschließender Passivierung (schwarze, nicht durchgängige Linie). Ein Reduktionspeak ist dadurch auch nicht zu beobachten.

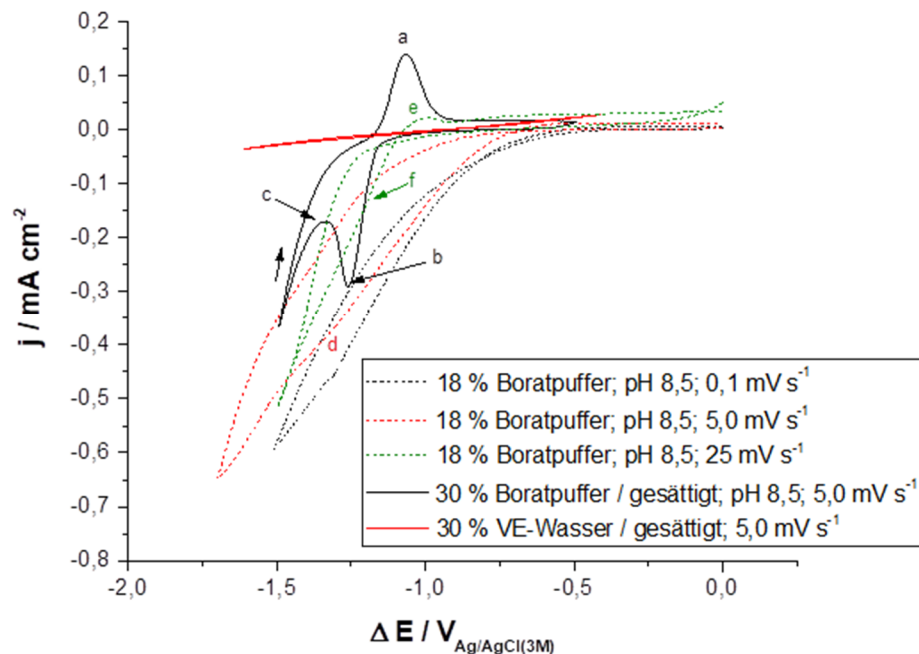


Abbildung 4.40: Zyklische Voltammogramme von Z (Gegenelektrode Edelstahl 1.4401) mit variiertem Potentialvorschub und Feuchtegehalt in Sand. Gezeigt ist der zweite Zyklus.

Des Weiteren ist keine Wasserstoffentwicklung zu erkennen bzw. steigt die Stromdichte am Potential der Wasserstoffentwicklung nicht an, wie im gesättigten Boden. Die Messung legt nahe, dass durch den geringen Feuchtegehalt eine zu geringe Flüssigkeitsmenge an der Grenzfläche Zink-Elektrolyt zur Verfügung steht, um Zinkoxidation in ausreichender Geschwindigkeit stattfinden zu lassen (bei der Messung mit VE-Wasser scheint die Leitfähigkeit nicht groß genug zu sein). Um dieser kinetischen Hemmung entgegenzuwirken, wurde die Vorschubgeschwindigkeit von $0,1$ auf $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ erhöht (rote, nicht durchgängige Linie). In diesem Fall scheint es einen kleinen Reduktionspeak (Punkt d) zu geben, ein Oxidationspeak ist nicht vorhanden. Die Wasserstoffentwicklung ist, wie mit geringerem Potentialvorschub, nicht erkennbar. Erhöht man den Vorschub auf 25 mV s^{-1} (blaue, nicht durchgängige Linie) wird ein Oxidationspeak sichtbar (Punkt e), der Reduktionspeak könnte in Punkt f vermutet werden. Für eine Differenzierung verschiedener Beschichtungen in Sand ist also eine Sättigung notwendig. Zusätzlich ist eine gewisse Leitfähigkeit notwendig, da bei VE-Wasser gesättigtem Sand keine aussagekräftigen Ergebnisse generiert werden konnten (rote, durchgängige Linie).

Scangeschwindigkeit in mit Boratpuffer gesättigtem Sand

Eine Erhöhung des Potentialvorschubes bringt also Ergebnisse, die eine Differenzierbarkeit der verschiedenen Verzinkungen ermöglichen. Dem sind aber Grenzen gesetzt, wie Abbildung 4.41 zeigt. Wird der Vorschub in mit Boratpuffer gesättigtem Sand mit 25 mV s^{-1} gewählt, zeigen Z und ZM einen fast identen, ZA einen ähnlichen Oxidationspeak – es bilden sich also zwei Gruppen mit ähnlichen kinetischen Hemmungen - wohingegen bei 5 mV s^{-1} eine Differenzierung der Gruppe Z/ZM/ZA möglich ist. Da bei 5 mV s^{-1} die Ergebnisse eher jenen in der Parameterstudie entsprechen, wurde für die nun folgenden Versuche ein Potentialvorschub von 5 mV s^{-1} gewählt.

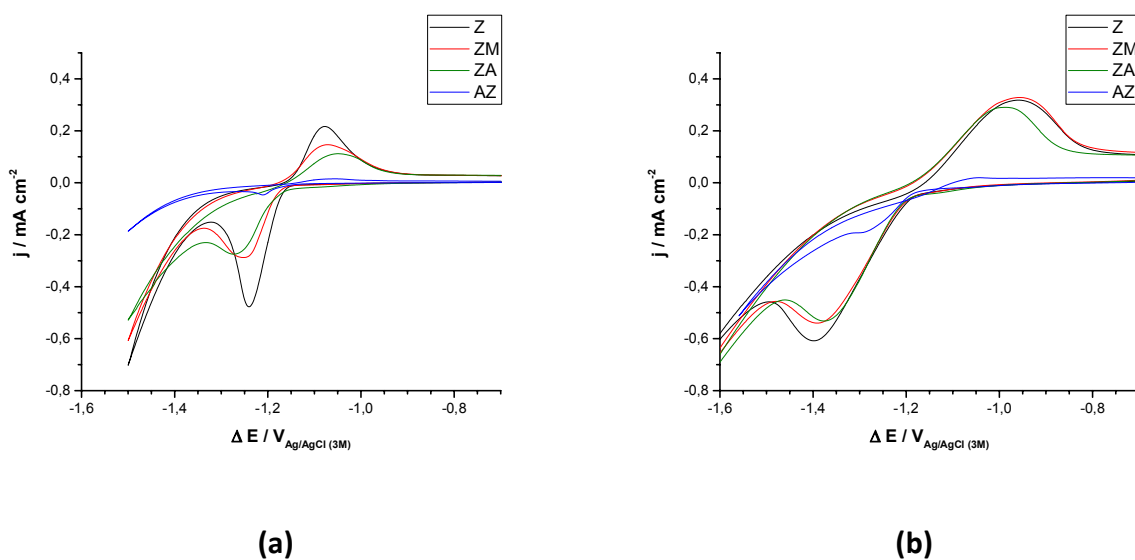


Abbildung 4.41: Elektrochemisches Verhalten von mit Boratpuffer (pH 8,5) gesättigtem Sand (Gegenelektrode Edelstahl 1.4401), (a) $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$, (b) $dE/dt = 25 \text{ mV s}^{-1}$. Dargestellt ist der dritte Zyklus.

4.6.1.2 Boratpuffer pH 8,5 und der Einfluss von Sand

Abbildung 4.42 zeigt zyklische Voltammogramme von Z in Boratpuffer und in mit Boratpuffer gesättigtem Sand. Die Potentiallagen der Strommaxima von Zinkoxidation, -reduktion und der beginnenden Wasserstoffentwicklung werden durch den Sand kaum verändert. Die Ladungsmenge bzw. Zinkmenge, die zur Bildung der Passivschicht benötigt wird, ist im Boden

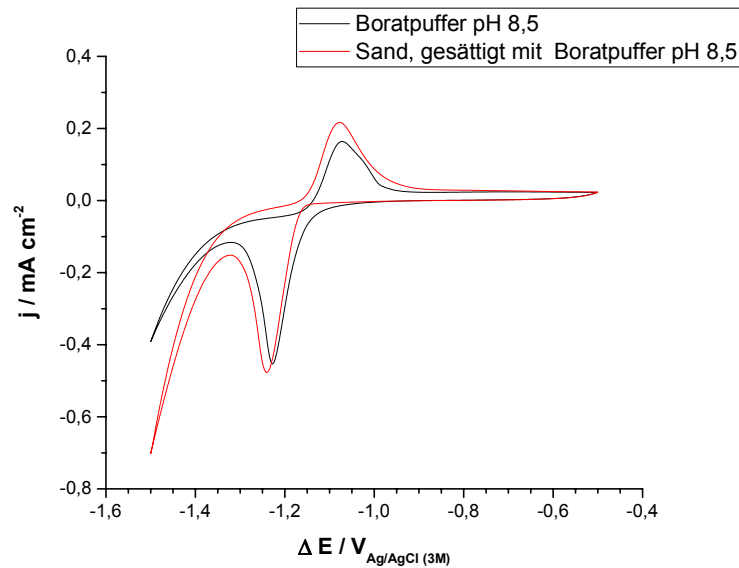


Abbildung 4.42: Elektrochemisches Verhalten von Z im Vergleich der Elektrolyte Boratpuffer pH 8,5 und Sand, gesättigt mit Boratpuffer pH 8,5. Dargestellt ist der dritte Zyklus, $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$, Elektrodenabstand 1 cm in Sand, 10 cm in Lösung.

höher als in Lösung. Da die Proben vor der Messung gleich behandelt/angeschliffen wurden, kann nicht von einer unterschiedlichen Rauheit der Oberfläche ausgegangen werden.

Allerdings wird die Zinkoberfläche durch das Einschleiben der Elektrode in den Sand zusätzlich leicht angeraut, wodurch, zumindest teilweise, die höheren Peaks erklärt werden könnten.

Wird die Wasserstoffentwicklung betrachtet, scheint Sand und/oder das Einschleiben diese zu begünstigen. Ein eventuell anderer pH-Wert an der Elektrode ist dafür nicht verantwortlich, da ansonsten das Potential der beginnenden Wasserstoffentwicklung verschoben sein müsste. Da die H_2 -Reduktionsstromdichte höher ist, als in Lösung, ist auch von keiner Diffusionshemmung des Eduktes, hier im basischem Wasser, auszugehen. Die Wasserstoffentwicklung ist bei gegebenem Potential durchtrittskontrolliert, die Durchtrittshemmung ist also durch den Sand oder das Einschleiben der Elektrode reduziert.

Im Versuch in Lösung scheint nach dem ersten Zyklus keine Veränderung der Oberfläche mehr stattzufinden, die den Wasserstoffreduktionsstrom verändern (siehe Abbildung 6.29 im Anhang). Im Gegensatz dazu, nimmt die Wasserstoffentwicklung im Modellboden im Laufe der drei Zyklen ab (siehe Abbildung 6.30 im Anhang) und nähert sich dem Niveau der Stromdichte im Versuch in Lösung, erreicht dieses aber nicht.

Die Peaks der Zn-Oxidation bzw -reduktion bleiben in Lösung mit zunehmender Zyklenzahl (erster Zyklus ausgenommen) gleich oder werden leicht größer. Im Gegensatz dazu bleiben die Oxidationspeaks im Versuch mit Sand gleich, die Reduktionspeaks (erste Zyklus ausgenommen) werden aber kleiner. Das heißt, dass im Sand möglicherweise vermehrt nicht reversible Reaktionen stattfinden. Die Unterschiede sind zwar äußerst gering, für die hier durchgeführten Messungen wird aber trotzdem ein Sandboden verwendet und dieser nicht, wie in mancher Literatur [60,61], durch Elektrolyt ersetzt.

4.6.1.3 Einfluss der Verzinkung in Sand

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass zyklische Voltammetrie in Sand, unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, möglich ist. In diesem Abschnitt wird ein Vergleich der 4 untersuchten klassisch- bzw. legierungsverzinkten Stahlbänder in Sand dargestellt.

Abbildung 4.41 links, zeigt diese Versuche. Die Höhe der Oxidationspeaks und damit die Aktivität der Oberfläche entspricht in etwa der Reihung des Masseverlustes in der Parameterstudie im Modellboden Sand ($Z > ZM \approx ZA \gg AZ$). ZM und ZA haben einen unterschiedlich hohen Peak bzw. sind unterschiedlich aktiv, bis es zu einer Deckschichtbildung kommt.

In der Kinetik der Passivierung gibt es also Unterschiede. Bei der Passivstromdichte, welche ein Maß dafür ist, inwieweit die Passivschicht in der Lage ist, die Korrosion zu hemmen, gibt es keine Differenzierbarkeit zwischen Z/ZM/ZA. Durch sich ständig bzw. schnell ändernde Bedingungen an der Grenzfläche, bilden sich andere Deckschichten aus, als bei freier Korrosion ohne externer Polarisierung, sowohl was die Zusammensetzung als auch die Kompaktheit/Porosität betrifft. Daher sind die Passivstromdichten nicht zur Charakterisierung von Beschichtungen in Böden bei freier Korrosion geeignet. Kapitel 4.6.2 zeigt, dass sich mit stationären Methoden (potentiostatische Belastung) Passivschichten ausbilden, welche eine Differenzierung nach Passivströmen ermöglichen und gut mit den Ergebnissen der Parameterstudie übereinstimmt.

4.6.1.4 Einfluss von NaCl und CuSO₄

Um das elektrochemische Verhalten in CuSO₄ – haltigen Böden zu studieren, ist es notwendig, den Elektrolyten zu verändern, da CuSO₄ im basischen Boratpuffer nicht löslich ist bzw. als CuCl₂ ausfällt. Da das Verhalten in NaCl Lösung gut beschrieben ist, wurden die Versuche in Sand, gesättigt mit 2,5 % NaCl Lösung, durchgeführt.

Klassisch verzinktes Stahlband in NaCl – haltigem Boden zeigt das gleiche elektrochemische Verhalten, wie auch in NaCl – haltiger Lösung. Abbildung 4.43 zeigt dazu ein zyklisches Voltammogramm im Modellboden. Im Punkt (a) wird in der Literatur [79] die Auflösung von Zink und die Bildung der Passivschicht beschrieben. Eine Passivierung führt zu einer reduzierten Stromdichte in Punkt (b). Charakteristisch für eine Cl⁻ haltige Lösung ist Punkt (c). Die Passivschicht bietet ab einem gewissen Potential kaum mehr schützende Eigenschaften und eine ausgeprägte Zn – Oxidation ist die Folge. Daraus resultiert auch ein zweiter Reduktionspeak (Punkt (d)), der der Reduktion von Zn²⁺ - Ionen, vor allem aus der Oxidation in Punkt (c), entspricht. In Punkt (e) wird eine Reduktion von ZnO bzw. Zn(OH)₂ beschrieben. Die Potentiallagen von Punkt (d) und (e) machen also eine Unterscheidung zwischen ionischem Zn²⁺ und potentiell passivschichtbildenden Zinkoxiden möglich.

Abbildung 4.44 und Abbildung 6.31 im Anhang zeigen das elektrochemische Verhalten je

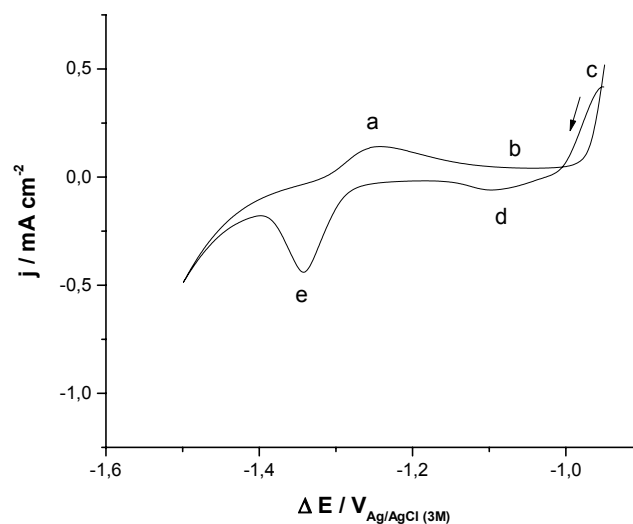


Abbildung 4.43: Elektrochemisches Verhalten von Z in mit 2,5% NaCl Lösung gesättigtem Sand. Gezeigt ist der dritte Zyklus, $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

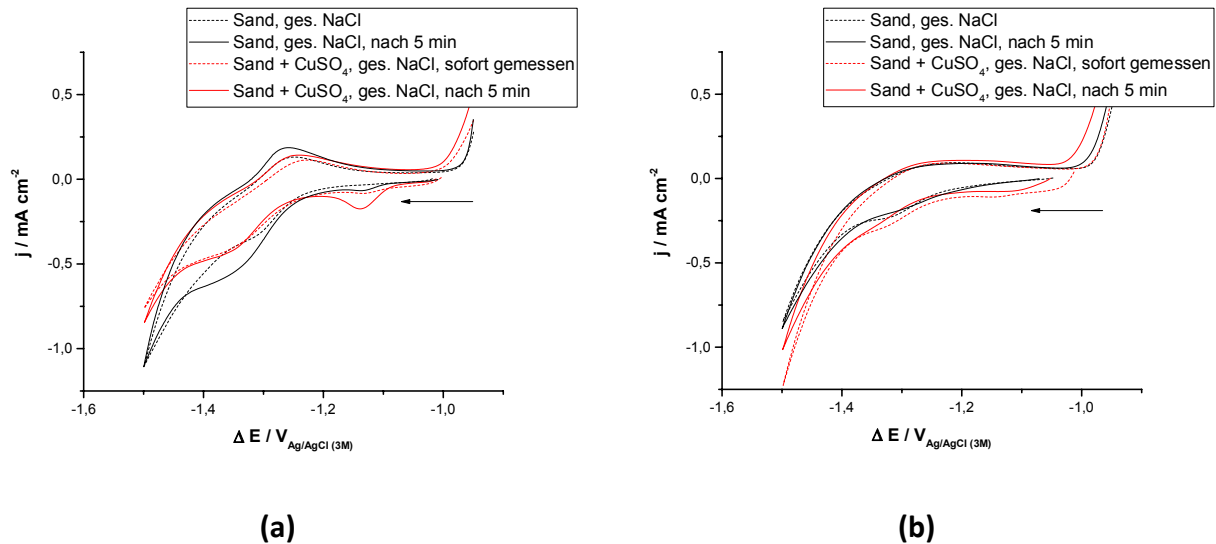


Abbildung 4.44: Einfluss von CuSO_4 (Konzentration entspricht 6 kg Cu ha^{-1} , $20 \text{ mg CuSO}_4 \text{ kg}^{-1}$ Sand) auf das elektrochemische Verhalten von (a) Z und (b) ZM in Sand, gesättigt mit 2,5 % NaCl Lösung. Gezeigt ist Zyklus 1, beginnend vom OCP in kathodische Richtung, $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Verzinkungsvariante in Modellböden mit NaCl und mit NaCl und CuSO_4 . Bei sofortigem Messstart nach Einbringen der Probe (unterbrochene Linien, rot) und Polarisation in kathodische Richtung, zeigen Z und ZA einen leichten Zn^{2+} Reduktionspeak, was auf das Abschleifen mit unzureichender anschließender Reinigung zurückzuführen ist. Das Stromdichteniveau ist bei vorhandenem CuSO_4 (unterbrochene Linie, rot), im Vergleich zur Variante ohne CuSO_4 (unterbrochene Linie, schwarz), bei allen Verzinkungsvarianten vor der Wasserstoffbildung erhöht. Diese Erhöhung kann entweder durch zusätzlichen Strom aus der Cu^{2+} Reduktion entstehen oder auf eine größere kapazitive Aufladung der Doppelschicht hinweisen.

Die durchgängigen Linien entsprechen den Messungen, die nach 5 Minuten Wartezeit durchgeführt wurden. Im rein NaCl – haltigen Boden kann beobachtet werden, dass im Laufe der 5 Minuten bei Z bereits eine Zn-Oxidation stattfindet, die sich durch einen kleinen Zn^{2+} und einem stärker ausgeprägten ZnO/Zn(OH)_2 Reduktionspeak erkennen lässt. Bei ZM, ZA und AZ sind diese Unterschiede kaum zu erkennen.

Im Boden mit zusätzlicher Beimischung von CuSO_4 zeigt Z ebenfalls ein anderes Verhalten, als die restlichen Varianten. So kann bei Z nach 5 Minuten Wartezeit (Abbildung 4.44 (a), durchgängige Linie, rot) ein deutlicher Zn^{2+} - Reduktionspeak beobachtet werden. Die Stromdichte des ZnO bzw. Zn(OH)_2 Reduktionspeaks ist nach 5 Minuten nicht höher, als im nur

NaCl – haltigen Boden. Das heißt CuSO_4 sorgt bei Verwendung von Z dafür, dass vermehrt Zn^{2+} gebildet wird, welches aber langsam zu $\text{Zn}(\text{OH})_2$ weiter reagiert.

Bei den anderen Verzinkungen (ZM, ZA, AZ) im CuSO_4 – haltigen Boden wurden nach 5-minütiger Auslagerung und anschließender Messung (durchgängige Linien, rot) geringere Stromdichten bei erstmaliger kathodischer Belastung, als bei sofortiger Messung (unterbrochene Linie, rot), bestimmt. Auch der Wasserstoffbildungsstrom ist verringert. Das heißt, im Laufe der 5 Minuten finden irreversible Reaktionen statt, die die effektive aktive Fläche reduzieren.

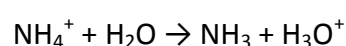
4.6.1.5 Einfluss von CaCO_3 und NH_4NO_3

Das elektrochemische Verhalten von CaCO_3 und NH_4NO_3 auf die 4 untersuchten Verzinkungsvarianten ist in Abbildung 4.45 dargestellt. Die Verzinkungen im CaCO_3 -haltigen Boden (a) zeigen hinsichtlich der Oxidationspeaks (relativ zueinander) ein ähnliches Verhalten, wie auch im Modellboden ohne CaCO_3 . Dies gilt auch für die Passivströme.

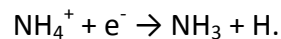
Im NH_4NO_3 - haltigen Boden (b) stehen die Oxidationspeaks (relativ zueinander) ähnlich dem Modellboden ohne Ammoniumnitrat. Auffallend sind die hohen kathodischen Stromdichten, obwohl die Ladungsumsätze im anodischen ähnlich dem Referenzboden Sand, gesättigt mit Boratpuffer pH 8,5, sind. Der ZnO bzw. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – Reduktionspeak ist entweder von einer anderen Reaktion überlagert, oder NH_4NO_3 führt zu zusätzlicher Zn-Auflösung.

Unter der Voraussetzung, dass der Puffer die saure Dissoziation des Ammoniumnitrates nicht mehr puffern kann, könnte an der Arbeitselektrode Wasserstoffentwicklung als Kathodenreaktion zu zusätzlicher Zinkauflösung führen. Dabei würde sich der Oxidationspeak nicht verändern, der Reduktionspeak würde sich vergrößern. Nach Kontrolle des pH-Wertes zeigt sich, dass der Puffer diesen nach Zugabe des Ammoniumnitrates nicht verändert. Somit ist diese Variante ausgeschlossen.

Als zusätzliche bzw. überlagernde Reaktion kommt die Reduktion von NH_4^+ oder NO_3^- in Frage. In leicht sauren ammoniumhaltigen Elektrolyten ist eine Förderung der Wasserstoffentwicklung in der Literatur beschrieben [80]. Zum einen ist das NH_4^+ -Ion eine leichte Säure und kann daher H^+ abspalten,



zum anderen kann das Ion direkt an der Zinkoberfläche reduziert werden:



Das Dissoziationsgleichgewicht zwischen NH_4^+ und NH_3 liegt sehr weit auf der Seite des Ammoniaks. Durch den basischen pH-Wert des gepufferten Elektrolyten wird das Gleichgewicht noch weiter in Richtung Ammoniak verschoben. Das heißt, diese Variante ist eher unwahrscheinlich. Die Reduktion von Nitrat an Zink wurde in der Literatur ebenfalls gezeigt [81], allerdings wird eine effektive Reduktion erst ab einem Potential von $-2,0 \text{ V}_{\text{SCE}}$ in einem stark basischen Elektrolyten beschrieben. Daher ist daraus nicht eindeutig abzuleiten, dass es sich im hier durchgeführten Versuch um eine Nitratreduktion handelt. Um dies zu verifizieren, wurde der Versuch aus Abbildung 4.45 (b) mit einem anderen Anion (Ammoniumchlorid, äquimolare Ammoniumkonzentration) wiederholt. Das Zyklovoltammogramm von Z ist in Abbildung 4.46 dargestellt. Der zusätzliche Anstieg der Stromdichte im anodischen Bereich (Punkt a) muss der für Chlorid - haltige Elektrolyte typische transpassive Bereich sein. Ein Zn^{2+} Reduktionspeak kann zwar nicht beobachtet werden, allerdings sind ansonsten keine anderen Reaktionspartner vorhanden, die im Punkt (a) oxidiert werden könnten. Hinsichtlich des Zinkoxidations- bzw. Zinkreduktionspeaks und der Wasserstoffentwicklung wird ein sehr ähnliches Verhalten wie im Modellboden ohne NH_4NO_3 bzw. dem Referenzboden beobachtet.

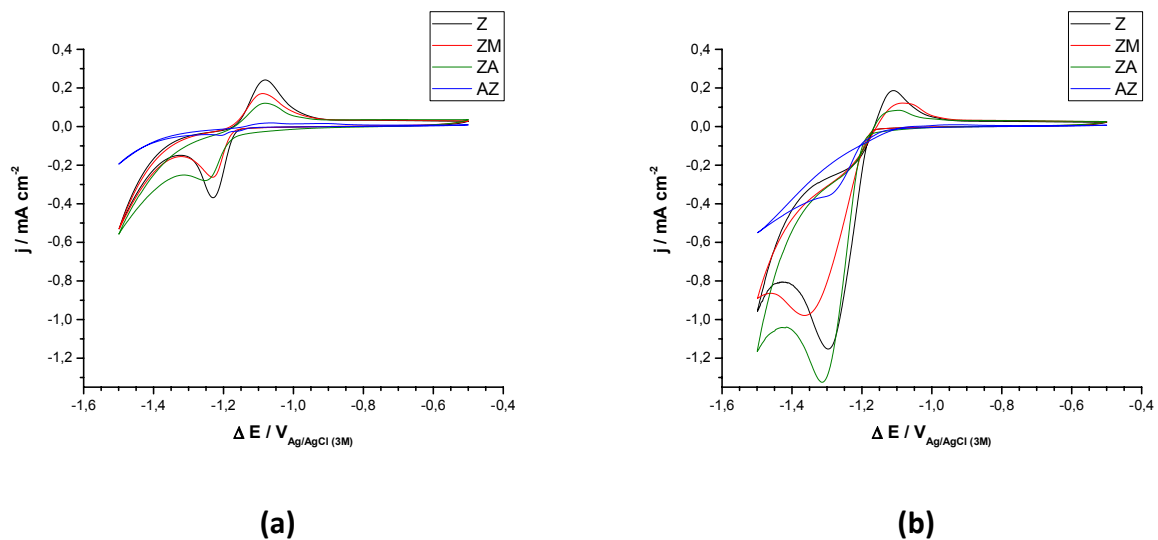


Abbildung 4.45: Elektrochemisches Verhalten in Sand, gesättigt mit Boratpuffer pH 8,5 und homogener Beimischung von (a) 3% CaCO_3 oder (b) $80 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$. Gezeigt ist jeweils der dritte Zyklus, $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

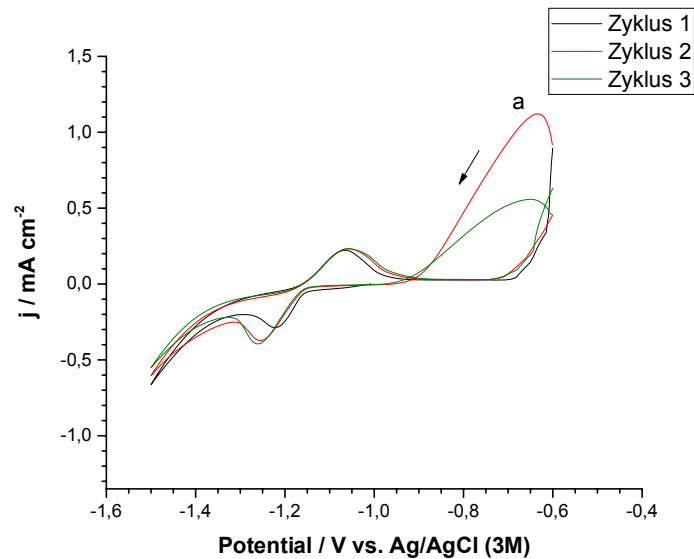


Abbildung 4.46: Elektrochemisches Verhalten von Z in NH_4Cl – haltigem Sand, gesättigt mit Boratpuffer pH 8,5. Die Ammonium-Konzentration wurde äquimolar zum Versuch in Abbildung 4.45 (b) gewählt. $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$, Start am OCP in kathodische Richtung.

Den letzten Beweis liefern die zyklischen Voltammogramme in Abbildung 6.32 im Anhang. Dort ist der Versuch mit NaNO_3 in verschiedenen Konzentrationen dargestellt. Die Messungen wurden aus Gründen der Einfachheit in Lösung durchgeführt! Es ist klar zu sehen, dass durch die Nitratzugabe ein Reduktionspeak entsteht, also Nitrat reduziert wird. Eine Zn^{2+} - Reduktion kommt in dieser Ausprägung nicht in Frage, da die Zinkoxidation kaum vorhanden ist (vgl. dazu auch die Messungen in Lösung/Puffer in Abbildung 6.29 im Anhang).

Auf Grund der beiden Veruche kann ausgeschlossen werden, dass die Erhöhung des Reduktionsstromes im NH_4NO_3 – haltigen Boden aus der Anwesenheit von Ammonium stammt. Die Überlagerung des ZnO bzw. Zn(OH)_2 - Reduktionspeak ist also die Reduktion des Nitrat-Ions.

Ein direkter Vergleich des elektrochemischen Verhaltens in verschiedenen Böden je Verzinkungsvariante ist in Abbildung 4.47 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass es kaum Unterschiede in den Passivstromniveaus der unterschiedlichen Böden gibt. Das heißt eine Hemmung der Passivschichtbildung durch NH_4^+ kann hier nicht beobachtet werden. Die nicht oder nur gering auftretende Komplexierung in diesem Experiment könnte in einer geringen Verfügbarkeit bzw. diffusionsgesteuerten Nachlieferung des Ammoniaks begründet sein.

Im Boden mit CaCO_3 ist der Ladungsumsatz, der zur Passivierung notwendig ist, je nach Verzinkung gleich oder größer als im Boden ohne CaCO_3 . Alle Varianten zeigen, dass die

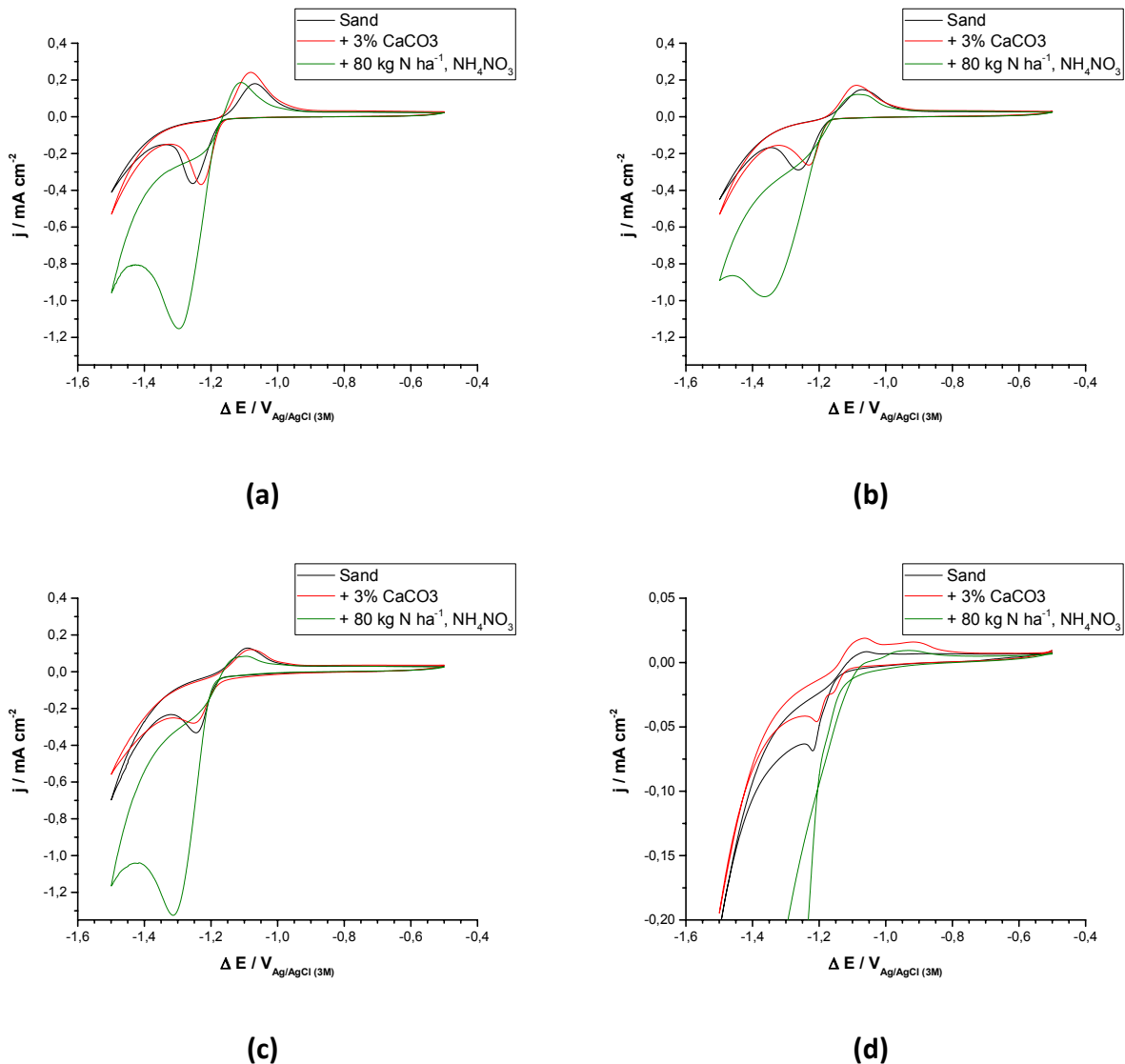


Abbildung 4.47: Einfluss von CaCO_3 und Dünger (NH_4NO_3) auf das elektrochemische Verhalten von (a) Z, (b) ZM, (c) ZA, (d), AZ. Die Modellböden wurden mit Boratpuffer pH 8,5 gesättigt. Gezeigt ist jeweils der dritte Zyklus, $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Ladungsmenge der Zn-Reduktion, normiert auf die Ladungsmenge der Oxidation, im Vergleich zum Boden ohne CaCO_3 verringert ist. Das heißt, dass die gebildeten Korrosionsprodukte weniger Reversibilität zeigen oder Zn^{2+} adsorbiert wird. Von einer Teilnahme an den elektrodennahen Prozessen ist mangels Wasserlöslichkeit des CaCO_3 nicht auszugehen. Somit kann der Einfluss nur aus den physikalischen Eigenschaften des Bodens, wie zum Beispiel Diffusionsgeschwindigkeit oder Adsorptionsvermögen, resultieren.

4.6.2 Potentiostatische Belastung im Erdboden

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie sich die 4 Verzinkungsvarianten bei potentiostatischer Belastung in Sand verhalten. Die Methode scheint anhand der Passivstromniveaus eine Einordnung von Böden bzw. Verzinkungen zu ermöglichen, auch wenn es noch Entwicklungsbedarf gibt. Eine beschleunigte Prüfung würde auch durch eine Kurzschlussanordnung mit einer Eisenkathode erreicht werden (vgl. Kapitel 4.4). Allerdings zeigte sich, dass die Eisenkathode, je nach Boden, unterschiedliche Potentiale ausbildet und damit verschiedene Polarisierung der Proben verursacht. Das heißt, dass der Abtrag der verzinkten Anode auch abhängig von der Kathode bzw. vom Einfluss des Bodens auf die Eisenkathode ist. Dies schränkt die Vergleichbarkeit ein. Eleganter und vor allem konstanter ist eine Polarisierung mittels Potentiostat. Wenn nicht anders beschrieben, wurden alle im Kapitel gezeigten Versuche mit einer Polarisation von $+1 V_{OCP}$ durchgeführt, als Gegenelektrode wurde Edelstahl (1.4301) verwendet. Die Größe der Arbeits- bzw. Gegenelektroden betrug $1 \times 4 \text{ cm}$.

Abbildung 4.48 zeigt die ersten 25 Stunden der vier Varianten im Modellboden Sand + 12 m% VE-Wasser bei potentiostatischer Belastung. In Abbildung 4.49 ist die gesamte Messung dargestellt. Die anfängliche Steigung im Strom stellt die Aktivierung der Oberfläche dar. Das heißt, je steiler der Anstieg, desto schneller aktiviert sich die Oberfläche.

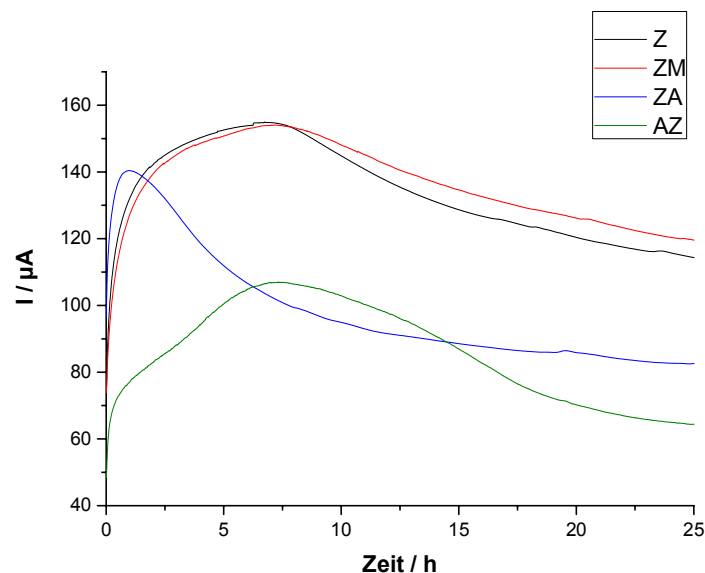


Abbildung 4.48: Ersten 25 Stunden bei potentiostatischer Belastung ($+1 V_{OCP}$) von Z, ZM, ZA AZ im Modellboden Sand + 12 % VE-Wasser, Ausschnitt aus Abbildung 4.49.

Zunehmend wird der passive Anteil der Oberfläche größer, die Steigung reduziert sich. Der Strom nimmt durch die weitere Passivierung nach dem Maximum wieder ab, bis das Passivstromniveau erreicht ist. Dabei kann der höchste galvanische Strom (Peakmaximum) bei Z und ZM, gefolgt von ZA, beobachtet werden. AZ zeigt den geringsten galvanischen Peakstrom.

Z und ZM verhalten sich zu Beginn der Polarisation sehr ähnlich. Selbst nach dem Strommaximum bleibt dies so. Erst wenn Z den Passivstrombereich erreicht, können die beiden klar differenziert werden. Die gebildeten Korrosionsprodukte von Z und ZM sollten sich schon alleine auf Grund der Legierungszusammensetzung unterscheiden. Daher würde man auch unterschiedliche Deckschichten und damit einhergehend, auch unterschiedliche galvanische Ströme, erwarten. Da sie sich aber erst nach ca. 60h deutlich unterscheiden, heißt das, dass sich die Auflösung von Zink in Z und jene der $MgZn_2$ Phase (diese löst sich bevorzugt auf) in ZM hinsichtlich der Oxidationsrate kaum voneinander unterscheiden. Bei Z wird der Passivstrom erreicht sein, wenn die gesamte Oberfläche mit einer Deckschicht überzogen ist. Für die Z Probe bedeutet dies einen Zinkumsatz von 8,8 mg (aus der Ladungsmenge im galvanischen Element errechnet, Faraday Gesetz). Bei ZM wurden bis zum Erreichen des Passivstromniveaus etwa 18 mg umgesetzt. Das heißt, der korrosive Angriff geht weiter in die Tiefe als bei Z. Daraus lässt sich schließen, dass die $MgZn_2$ Phase zur Passivierung wesentlich mehr umgesetztes

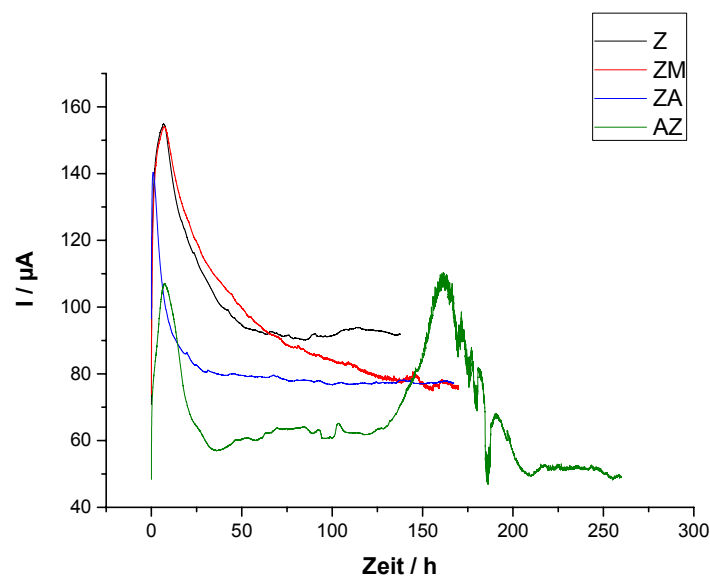


Abbildung 4.49: Potentiostatische Belastung (+1 V_{OCP}) von Z, ZM, ZA und AZ im Modellboden Sand + 12 % VE-Wasser.

Material benötigt oder sich komplett umsetzen muss. Ist die $MgZn_2$ Phase passiv, können die Zinkdendriten angegriffen werden, welche dann passivieren. In Summe ergibt sich dann ein niedrigerer Passivstrom. Die Kinetik der Deckschichtbildung scheint aber eine pH-Abhängigkeit zu zeigen, da sich Z und ZM im Boden mit Kaolin auch vor dem Passivstrom unterscheiden (vgl. Abbildung 4.49 und Abbildung 4.50). Eine Diffusionshemmung von OH^- Ionen scheint dabei keine Rolle zu spielen, wie im Unterkapitel „Polarisierung“ in diesem Abschnitt gezeigt wird. Allerdings ist ein niedrigerer pH-Wert an der Grenzfläche im Sandboden zu vermuten, als im Boden mit Kaolin (siehe dazu kaolinhaltiger Boden“ weiter unten).

ZA aktiviert sich am schnellsten und hat auch am schnellsten das Strommaximum erreicht. Der Passivstrombereich kann deutlich vor Z/ZM beobachtet werden.

AZ zeigt sein Strommaximum in mit Z/ZM vergleichbarer Zeit. Die Stromhöhe ist dabei deutlich niedriger. Das Passivstromniveau wird deutlich vor Z/ZM und etwa zeitgleich mit ZA erreicht. Der zweite Peak im Stromverlauf von AZ scheint nicht mit dem Freilegen und Passivieren des Grundmaterials einher zu gehen, da kein Rotrost beobachtet wurde. Das heißt, der Strompeak muss durch eine Reaktivierung der Passivschicht entstanden sein, die aber nicht immer auftrat (möglicherweise durch eine Bewegung des Becherglases verursacht).

Kaolinhaltiger Boden

Im Boden mit 5 % Kaolinanteil wurden die gleichen Versuche durchgeführt. Sie sind in Abbildung 4.50 dargestellt und zeigen, dass die maximalen Ströme im Vergleich zum Boden ohne Kaolin höher sind. Die Passivstromniveaus sind bei den beiden länger durchgeführten Polarisierungen (Z und AZ) ebenfalls höher, bei den kurzen Belastungen (ZM und ZA) kann dies zumindest vermutet werden. Unterschiede gibt es im Hinblick auf die Ausbildung der Passivschicht. Die Stromkurven zeigen zueinander eine ähnliche Form, woraus folgt, dass die Passivierung bei allen vier Verzinkungen innerhalb ähnlicher Zeit erfolgte. Zusätzlich dauert die Passivierung länger als im Sandboden. Da Kaolin Zn^{2+} adsorbiert [82], ist ein höherer Umsatz bis zur Passivierung zu erwarten, da der Grenzschicht Reaktionspartner entzogen werden.

Die Peakhöhen unterscheiden sich ebenfalls zum Sandboden. Auch das Aktivierungsverhalten der Oberfläche ist in den ersten Stunden anders. Z und ZM zeigen in diesem Boden keinen anfänglich gleichen Verlauf. Kaolin scheint die Deckschichtbildung von ZM von Anfang an zu

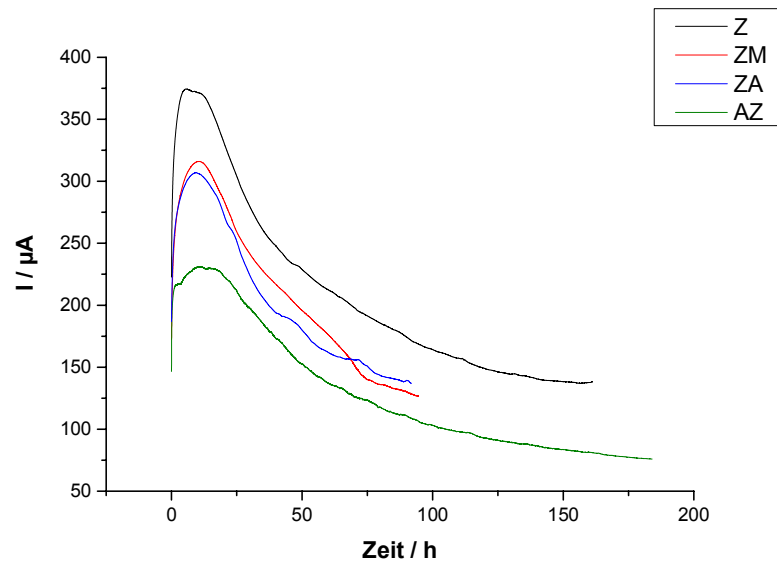


Abbildung 4.50: Potentiostatische Belastung (+1 V_{OCP}) von Z, ZM, ZA AZ im Modellboden Sand mit 5% Kaolin, + 12 % VE-Wasser.

begünstigen. Woran das liegt, wurde nicht untersucht. Aber die Adsorptionsfähigkeit von Kaolin bewirkt neben der Zn²⁺ Adsorption vermutlich auch, dass H⁺ adsorbiert wird, wodurch der sinkende pH-Wert durch die Bildung von Zn(OH)₂ weniger Einfluss hat.

Polarisierung

Der Einfluss der Polarisierungshöhe ist in Abbildung 4.51 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass mit steigender Polarisierung die Stromhöhe steigt, was auch den Erwartungen entspricht. Die Form der Stromkurve verändert sich dabei wenig. Der Peak der Stromdichte verschiebt sich mit sinkender Polarisierung nach hinten. Das heißt, die Deckschichtbildung verzögert sich leicht. Die dabei umgesetzte Ladung ist bei 0,25 und 0,50 V mit 1251 bzw. 1236 μAh fast ident. Die Ladung bei 1 V liegt mit 1059 μAh leicht darunter. Daraus folgt, dass die Deckschichtbildung auch bei niedrigeren ΔE, wie zum Beispiel bei einer Makroelementbildung an einem Spalierpfahl, stattfinden kann. Des Weiteren zeigen die Messungen, dass auch bei einer Polarisierung von 1 V genügend OH⁻ Ionen zur Deckschichtbildung vorhanden sind und es keine Diffusionshemmung dieser gibt. Ein linearer Zusammenhang zwischen Strommaximum oder Passivstrom und der Polarisierung ist nicht gegeben.

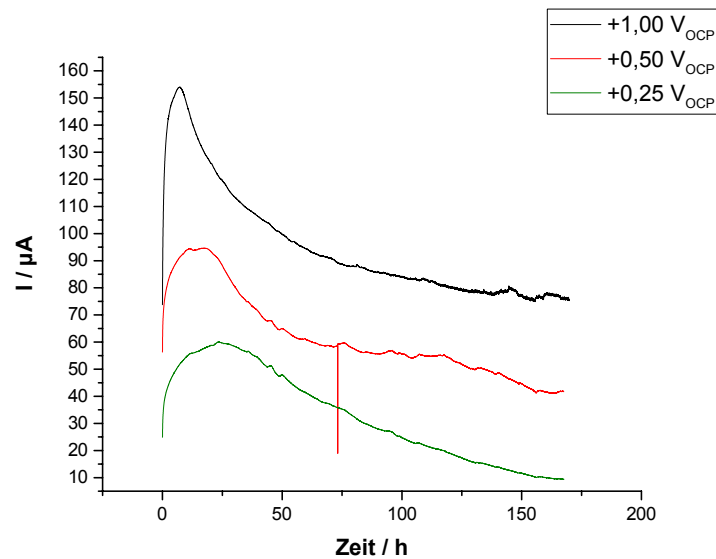


Abbildung 4.51: Potentialabhängigkeit bei potentiostatische Belastung im Modellboden Sand + 12 % VE-Wasser, am Beispiel von ZM gezeigt.

Zusammenfassend soll darauf hingewiesen werden, dass diese Methode ein guter Ansatz zur Einordnung von Böden und Verzinkungen sein kann. Sie funktioniert, im Gegensatz zur zyklischen Voltametrie, auch im ungesättigten Sandboden mit VE-Wasser, also auch mit geringerer Leitfähigkeit. Eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war nur dann gegeben, wenn größter Wert auf exakt gleiche Durchführung gelegt wurde. Einflussgrößen wie die Verdichtung und Homogenität der Mischungen spielen eine große Rolle. Dies ist beim Einsatz in Realböden zu beachten bzw. ist hier noch Untersuchungsbedarf gegeben, auch was das Einbringen von Elektroden in den Modellboden betrifft. Eine mögliche Herangehensweise wäre, ähnlich der Leitfähigkeitsbestimmung in der Soil Box [83,84], wo das gleiche Problemfeld besteht, den Boden zu homogenisieren und anschließend mit definiertem Druck in die Messanordnung bzw. zwischen die Elektroden zu pressen und anschließend definiert zu befeuchten.

4.7 Modellpfahl im Erdreich - Potential und galvanischer Strom als Funktion der Tiefe

Die bisher dargestellten Versuche zeigen, dass bei Proben, welche im Modellerdreich Sand ausgelagert wurden, die Zinkschicht unten geringer ist, als oben. Des Weiteren ist es, auf Grund der E-Chemie Ergebnisse sehr wahrscheinlich, dass es an einem vergrabenen Stück verzinkten Blech zu einer Makroelementbildung kommt. Eine Messung von galvanischen Strömen und Potentialen an einem Stück verzinktem Bleche oder einem Spalierpfahl als Funktion der Tiefe ist nicht möglich. Daher wurde der Versuchsaufbau so gewählt, dass ausgewählte Bereiche eines angenommenen Pfahls durch Einbetten von diesem entkoppelt und über ein Messgerät wieder kurzgeschlossen wurden. Dies ermöglicht solch eine Messungen. Anhand von Zinkelektroden wird hier gezeigt, wie sich Potentiale als Funktion der Tiefe entwickeln und ob es einen galvanischen Stromfluss zwischen den Elektroden gibt bzw. wie hoch diese sind. Der genaue Versuchsaufbau ist im experimentellen Teil dieser Arbeit dargestellt. Die wichtigsten Punkte sind: Der Versuch wurde in feuchtem Sand durchgeführt. Alle Elektroden sind vom (Träger-) Pfahl entkoppelt sowie über das Messgerät und das Modellerdreich leitend verbunden. Während des Versuches sind die Elektroden kurzgeschlossen, zur Messung der Potentiale wurden sie entkoppelt, sie entsprechen daher in etwa dem OCP.

Die zwei dargestellten Versuche zeigen, dass die Korrosion im Erdreich durch Gradienten bestimmt ist, welche aber auf Grund anderer Effekte eine untergeordnete Rolle spielen können. Allgemeingültigkeit haben sie daher nicht, zeigen aber, welche Effekte den Korrosionsmechanismus bzw. -fortschritt wie beeinflussen können.

Versuch 1

Die Potentiale der Elektroden in den ersten 20 h nach Auslagerung und Kurzschluss sind in Abbildung 4.52 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die oberen beiden Elektroden sehr schnell die edelsten Elektroden werden und damit die Kathoden für die darunterliegenden Elektroden bilden. Dies zeigt sich auch in der Summe der kathodischen Ströme, die sich nach 24 h hauptsächlich auf Elektrode eins und zwei beschränken (vgl. Tabelle 4.13). Hier scheint der Sauerstoff- / Feuchtegradient ausschlaggebend für die Potentialausbildung zu sein. Im weiteren Verlauf zeigt sich deutlich, dass dieser durch andere Effekte in den Hintergrund gedrängt werden kann. In diesem Versuch ist die oberste Elektrode zwar 5 cm tief, der Sand aber seitlich

abfallend aufgeschüttet worden. Als Folge trocknete der umgebende Sand wesentlich schneller aus. Zu erkennen ist dies im Potential der Elektrode „-5 cm“ nach etwa 100 und 150 h in Abbildung 4.53, welche den Versuch über die gesamte Dauer darstellt. Die Elektrode wurde dadurch wesentlich unedler, was zu einer deutlichen Aktivierung und Oxidation dieser führte. Die Elektrode konnte im gesamten weiteren Verlauf kaum mehr auf das Ausgangsniveau zurück oder gar passivieren. Gleiches ist bei Elektrode 2 (-10 cm) erkennbar. Die zweite Auftrocknung bei etwa 150 h fiel stärker aus, als die erste. Davon scheint auch die tiefer gelegene, zweite Elektrode betroffen gewesen zu sein, da ab dann das Potential unedler wurde. Elektrode „-15 cm“ konnte nur langsam passivieren, da sie hauptsächlich als Anode für die beiden darüberliegenden dient und wenig OH^- Ionen durch die Reduktion von Sauerstoff im Makroelement aufweist (vgl. Stromhöhen nach 24 h in Tabelle 4.13).

Die Elektrode „-70 cm“ passiviert sehr schnell und wird dadurch zur Kathode für darüberliegende Elektroden, obwohl nach 24 h weder Oxidations- noch Reduktionsströme besonders hoch sind. Eine mögliche Erklärung für die schnelle Passivierung könnte eine ungenügend abgeschliffene Elektrode sein. Sind bei Versuchsstart teilweise noch Deckschichten aus dem vorhergegangenen Versuch vorhanden, ist weniger Fläche zu passivieren bzw. kann

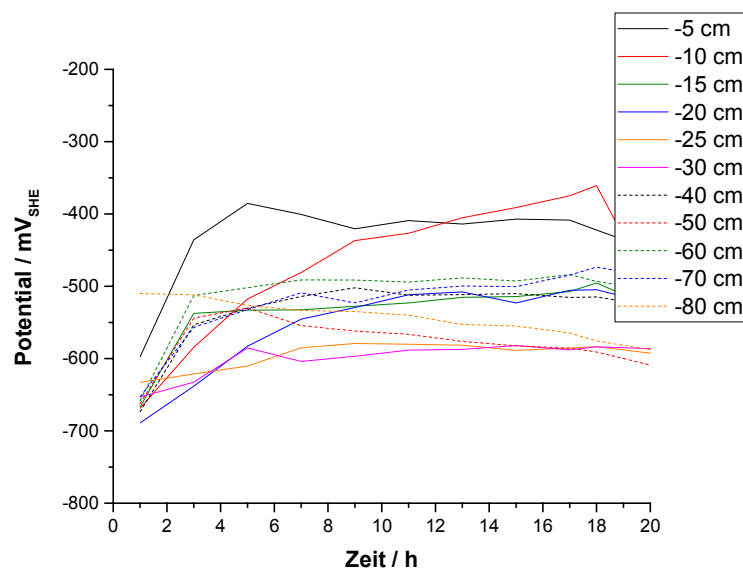


Abbildung 4.52: Potentialverlauf von Zink in feuchtem Sand als Funktion der Zeit in verschiedenen Tiefen (Ausschnitt aus Abbildung 4.53). Messung alle zwei Stunden, dazwischen Kurzschluss der Elektroden. Versuch 1.

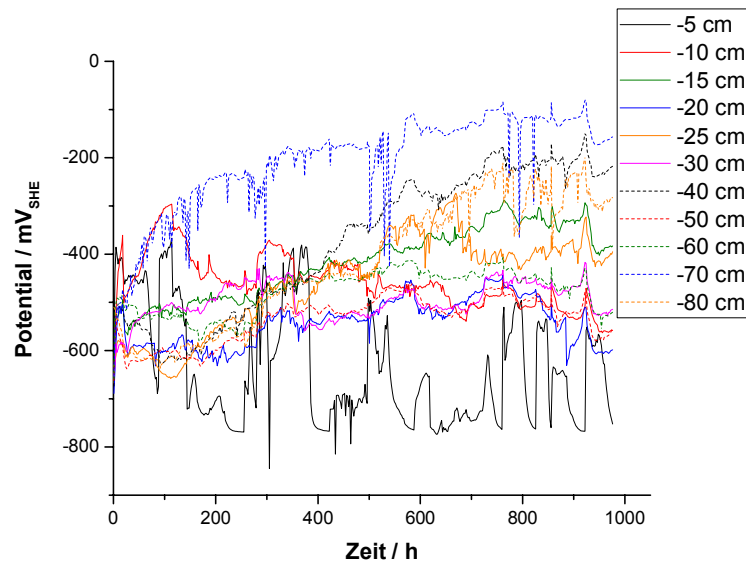


Abbildung 4.53: Potentialverlauf von Zink in feuchtem Sand als Funktion der Zeit in verschiedenen Tiefen. Messung alle 2 Stunden, dazwischen Kurzschluss der Elektroden. Versuch 1.

diese mit weniger Ladungsumsatz erfolgen. Dies wurde auch im Versuch zwei beobachtet.

Die galvanischen Ströme wurden zwischen allen Elektroden bestimmt. Das heißt die Ströme und die Stromrichtungen wurde zwischen Elektrode 1 (-5cm) und den darunterliegenden einzeln bestimmt. Anschließend wurde gleiches zwischen Elektrode 2 (-10 cm) und den darunterliegenden bestimmt, usw. Tabelle 4.12 zeigt dies für Versuch 1 und Elektrode 1. Die Stromrichtung stimmt mit den Potentiallagen der einzelnen Elektroden überein. Das heißt, Elektrode 1 (-5 cm) ist negativer als Elektrode 2 (-10 cm), aber positiver als alle anderen.

Aus diesen Messungen zeigt sich, dass eine Elektrode sowohl Anode für darüberliegende, als auch Kathode für darunterliegende Elektroden sein kann. Daher wurden in Tabelle 4.13 alle anodischen und kathodischen Teilströme je Elektrode für Versuch 1 aufsummiert und

Tabelle 4.12: Galvanischer Stromfluss zwischen Elektrode 1 (-5 cm) und den darunterliegenden. Elektrodenmaterial: Zink in feuchtem Sand nach 24 h, Versuch 1.

Tiefen der Elektroden / -cm	5/10	5/15	5/20	5/25	5/30	5/40	5/50	5/60	5/70	5/80
Galvanischer Strom / nA cm ⁻²	5,4	-14,0	-12,9	-25,5	-29,0	-12,4	-24,0	-9,9	-8,8	-18,1

dargestellt. Daraus erhält man nicht nur die Information, ob eine Elektrode gegenüber allen anderen in Summe zum Beispiel kathodische Ströme liefert, sondern auch, ob und vor allem wie hoch gleichzeitige Oxidationsströme sind. Gibt es keine Reduktionsströme, kann die Elektrode auch kaum Passivschichten bilden, da keine OH^- Ionen gebildet werden. Dies gilt natürlich nur dann, wenn es an der Elektrode lokal keine zusätzlichen Reaktionen gibt, die mit dem Messaufbau nicht erfasst werden können. Im Versuch 1, nach 24 h, Elektrode 2 (-10 cm) ist die umgekehrte Situation erkennbar, es gibt nur Reduktionsströme. Da das Potential der Elektrode trotzdem positiver wird (vgl. Abbildung 4.53), folgt daraus, dass lokal Zink oxidiert wird.

Aus der Theorie heraus müssten im Erdreich die obersten Bereiche eines Spalierpfahles passiver werden, als untere (Sauerstoffgradient). Als Folge müsste die Zinkschicht in tieferen Regionen zuerst verbraucht sein, je nachdem, wie weit die Kopplung in die Tiefe erfolgt.

Anhand dieses Versuches zeigt sich aber, dass dies zwar zu Beginn der Fall sein kann, die Auftrocknung der obersten Bodenschicht das System aber soweit verändert, dass sich eine Makro-Anode im oberen Bereich entwickeln kann. Daher ist auch auftretender Rotrost nahe der Grenzfläche Boden / Luft, ausgelöst durch kurzzeitige Auftrocknung nicht ausgeschlossen.

Tabelle 4.13: Summe der Oxidation- bzw. Reduktionsströme je Elektrode (Zink) in feuchtem Sand nach 24 h, einer und drei Wochen, Versuch 1

Zeit /h	Elektrodenbezeichnung Tiefen der Elektrode / -cm	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
		5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
24	Σ Oxidationsstrom / nA cm^{-2}	5,4	0,0	14,9	13,9	29,8	39,6	14,6	30,2	12,6	11,8	29,1
	Σ Reduktionsstrom / nA cm^{-2}	154	19,6	4,2	3,2	0,3	0,3	3,5	4,7	6,7	5,0	0,4
168	Σ Oxidationsstrom / nA cm^{-2}	1757	1,5	2,8	11,5	6,7	6,4	5,6	11,7	9,7	0,0	9,2
	Σ Reduktionsstrom / nA cm^{-2}	0,0	315	198	121	105	304	90,4	123	191	310	63,9
504	Σ Oxidationsstrom / nA cm^{-2}	0,9	0,6	0,3	7,9	16,2	59,2	0,0	9,0	7,5	1,0	1,2
	Σ Reduktionsstrom / nA cm^{-2}	0,2	2,8	5,3	0,1	31,3	0,0	17,8	2,1	23,8	18,6	1,9

Versuch 2

Der zweite Durchgang des Versuches ist in Abbildung 4.54 dargestellt. Die Minima der Elektrode „-5 cm“ entstanden ebenfalls durch Austrocknung der obersten Sandschicht. Diesmal wurde aber seitlich mehr Sand aufgeschüttet, wodurch die Austrocknung nicht so stark ausfiel wie in Versuch eins. Dadurch kamen keine irreversiblen Potentialänderungen zustande. Es kann eine Passivierung der obersten Elektrode beobachtet werden, welche auf den Sauerstoff-/Feuchtegradienten zurückzuführen ist. Diese wird dadurch hauptsächlich Kathode für die darunterliegenden Elektroden. Besonders stark ist die Kopplung mit der direkt darunterliegenden Elektrode (-10 cm). Diese zeigt daher ein sehr aktives Potential und auch den höchsten Summenoxidationsstrom ab 168 h (vgl. Tabelle 4.14). Die Elektrode in 15 cm Tiefe hatte Kontaktierungsprobleme. Die Werte sind dadurch möglicherweise beeinflusst.

In diesem Versuch zeigen die unteren Elektroden (ab 30 cm Tiefe) eine sehr schnelle Passivierung. Dies ist auf ein ungenügendes Abschleifen der Elektroden zurückzuführen. Zur Passivierung ist weniger Ladungsumsatz notwendig. Für den Realeinsatz folgt daraus, dass

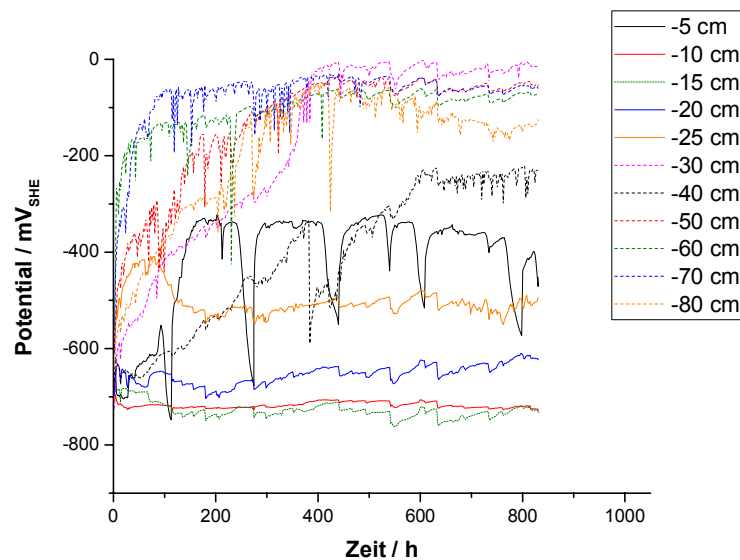


Abbildung 4.54: Potentialverlauf von Zink in feuchtem Sand als Funktion der Zeit für verschiedene Tiefen. Messung alle 2 Stunden, dazwischen Kurzschluss der Elektroden. Versuch 2. Das Potential der Elektrode in 15 cm Tiefe könnte durch unzureichende Kontaktierung mit dem Modellerdreich beeinflusst sein.

verzinktes Eisen durch Korrosion vor dem Einsatz, beispielsweise in Folge von Lagerschäden, einen anderen Korrosionsmechanismus zeigt und Makroelemente dadurch eine größere Rolle spielen.

Die unteren, edleren Bereiche fördern die Oxidation der darüberliegenden. Beeinflusst wurde insbesondere die Oxidation der Elektroden in 20 und 25 cm Tiefe. Dies zeigt sich auch in höheren Oxidationsströmen in Tabelle 4.14. Dadurch, dass die Elektrode in 25 cm Tiefe auch erhöhte kathodische Ströme aufweist, kann diese auch mehr Korrosionsprodukte bilden und ist daher edler als jene in 20 cm Tiefe.

In Abbildung 4.55 ist das Potential als Funktion der Tiefe für jene Zeitpunkte dargestellt, an jenen die galvanischen Ströme bestimmt wurden. Daraus ist ersichtlich, dass grundsätzlich die Elektroden edler werden. Einzig jene in 10 bis 25 cm Tiefe zeigen keine edleren Potentiale, sie werden unedler. Sie sind aktiv und stellen die Makroanoden für die anderen Bereiche dar. Auch wenn die Oxidation dieser Bereiche durch darunterliegender Kathoden mitbeeinflusst wird, zeigt sich trotzdem, dass der Sauerstoff- / Feuchtegradient für eine Makroelementbildung sorgt. Die Tiefe entspricht genau jener des unteren Endes der Proben in der Parameterstudie, welche ebenfalls höhere Oxidationsraten zeigen. Eine Austrocknung ist auf Grund des Versuchsaufbaus in der Parameterstudie ausgeschlossen. Daher tritt dort der Fall von Versuch 1 nicht auf. Grund für das Erscheinungsbild der Proben in der Parameterstudie muss demnach ein Makroelement sein.

Tabelle 4.14: Summe der Oxidation- bzw. Reduktionsströme je Elektrode (Zink) in feuchtem Sand nach 4, 168 und 380 h, Versuch 2.

Zeit	Elektrodenbezeichnung	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
/h	Tiefen der Elektrode / -cm	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
4	Σ Oxidationsstrom / nA cm ⁻²	9,0	6,5	0,2	2,6	1,2	1,9	3,2	3,9	2,6	1,9	0,4
	Σ Reduktionsstrom / nA cm ⁻²	0,5	0,0	0,8	1,2	2,6	2,2	2,4	3,1	6,8	7,9	5,9
168	Σ Oxidationsstrom / nA cm ⁻²	23,5	99,0	19,0	52,5	27,7	10,5	26,8	21,5	13,2	5,5	5,7
	Σ Reduktionsstrom / nA cm ⁻²	146	0,0	4,1	0,7	5,7	11,3	2,2	17,2	38,2	49,1	29,9
380	Σ Oxidationsstrom / nA cm ⁻²	48,9	135	10,2	76,0	32,0	0,4	6,4	33,7	17,5	6,1	0,1
	Σ Reduktionsstrom / nA cm ⁻²	115	0,0	10,7	2,7	7,8	29,4	6,0	32,6	56,5	62,2	43,4

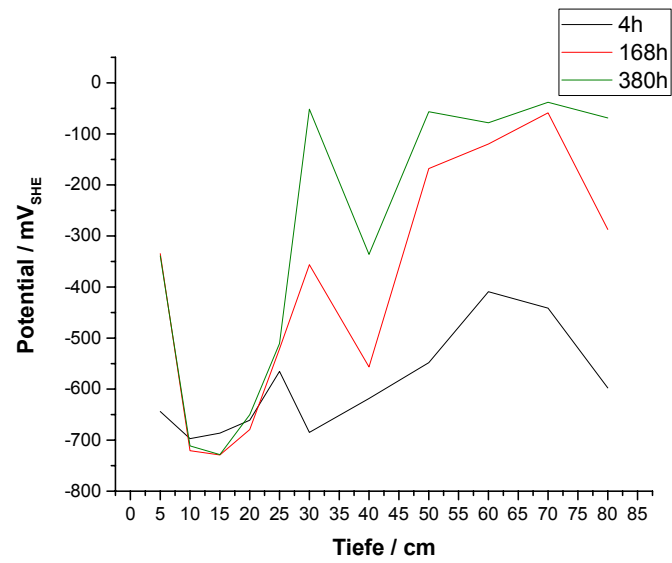


Abbildung 4.55: Potential von Zink als Funktion der Tiefe zu jenen Zeitpunkten, an denen galvanische Ströme gemessen wurden. Boden: feuchter Sand.

5 Zusammenfassung

Im Laufe dieser Arbeit zeigte sich, dass ein allumfassender Test zur Charakterisierung eines unbekanntes Bodens oder Korrosionsschutzsystems im Boden nicht möglich ist. Ein Test bietet immer nur eine Beurteilung der gewählten Randbedingungen. Kleine Abweichungen können große Auswirkung haben (zum Beispiel eine ungeplante Austrocknung des Bodens). Das heißt eine Beurteilung eines Bodens oder Korrosionsschutzsystems im Boden kann nur mit einer Kombination aus Versuchen und dem Wissen um äußere Bedingungen (Wetter, Temperatur, Chemikalieneintrag,...) erfolgen und setzt voraus, dass alle Einflussgrößen bekannt sind, sowie dass diese erfasst und beurteilt werden können.

Ziel dieser Arbeit war es, Erkenntnisse zur Korrosion von verzinkten und legierungsverzinkten Stählen im Erdreich zu gewinnen, die diese Beurteilung möglich machen bzw. Teile dazu beitragen können. Nach der Literaturrecherche zeigte sich, dass eine Auslagerung in natürlichen Böden auf Grund der überbordenden Einflussgrößen keine Zuordnung eines Parameters auf die Korrosionsrate zulässt bzw. keine zwingende Kausalkette hergestellt werden kann. Daher wurde zum Verständnis der Vorgänge und zur eindeutigen Zuordnung der Korrosionsbeobachtungen zu einem Reagenz das Modellsystem „Sand“ entworfen und verwendet. Das Modellsystem „Sand“ bestand dabei aus einem reinen geglähten SiO_2 mit bekannter Sieblinie. In den Sand wurden je nach Fragestellung unterschiedliche feste oder flüssige Substanzen eingearbeitet. Durch eine Laborauslagerung konnten Einflussgrößen, wie Feuchtegehalt und Temperatur, konstant gehalten bzw. exakt ermittelt werden. Die Auslagerung zeigte, dass klassisch verzinktes Stahlband im Erdreich den größten Masseverlust aufweist. Legierungsverzinkte Varianten wie Zink-Magnesium oder Galfan zeigten eine höhere Performance. Den geringsten Masseverlust wies Galvalume auf, welches allerdings zu lokaler Korrosion neigt und daher schon nach relativ kurzer Zeit lokale Rotrostbildung zeigt.

Im Vergleich zur Korrosion an feuchtegesättigter Luft, ist die Korrosion im dauerfeuchten Modellboden wesentlich erhöht.

Im Modellboden konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von CuSO_4 oder die Verwendung von hohen Düngerkonzentrationen (NH_4NO_3) korrosionsfördernd wirkt. Dies gilt auch für den Bodenbestandteil Kaolin.

Der generelle Korrosionsmechanismus besteht im Modellsystem aus zwei Teilen, die, je nach Bodenzusammensetzung und Verzinkung, in unterschiedlicher Ausprägung, auftreten: Zum einen tritt mehr oder weniger gleichmäßige Korrosion auf, also Anoden und Kathoden im Nahbereich zueinander, die zu einer Passivierung der Oberfläche führen kann. Die Geschwindigkeit der Zinkauflösung ist durch jene der Kathodenreaktion bestimmt. Da der Sauerstoffgehalt im Boden nach unten hin abnimmt (verstärkt durch einen Anstieg des Feuchtegehaltes), nimmt auch der korrosive Angriff nach unten hin ab. Zum anderen können sich auch Makroelemente ausbilden (elektrochemische Kopplung oberer und unterer Areale der Probe). Der Sauerstoff- / Feuchtegradient führt zur Ausbildung unterschiedlicher lokaler Potentiale am verzinkten Blech. Der höhere O_2 - Gehalt nahe der Oberfläche führt schon aus der Nernst-Gleichung heraus zu edleren Potentialen. Zusätzlich führt der höhere O_2 -Umsatz zu einem pH-Anstieg und auch zu einer schnelleren Passivierung der oberen Bereiche. Damit ergibt sich eine deutliche Potentialdifferenz zwischen dem oberen und weiter untenliegenden Bereich am verzinkten Stahl und führt dadurch zu zusätzlicher Oxidation der unteren Bereiche der Probe, was zu stärkerer korrosiver Schädigung der unteren Bereiche der Probe führt. Durch die örtliche Trennung der Elektroden wird auch die Passivierung der Makro-Anode gehemmt, da dort weniger OH^- - Ionen gebildet werden können und der pH-Wert absinkt. Durch Messungen des Potentials und des galvanischen Stromes (in Kurzschlussanordnung) als Funktion der Tiefe im Modellboden konnte dieses Modell gestärkt werden.

Im Laufe der Arbeit wurde beobachtet, dass externe Einflüsse, wie die Auftrocknung oberflächlicher Bereiche oder vor dem Einsatz im Erdreich vorhandene Deckschichten, diesen Mechanismus verändern und in den Hintergrund drängen können.

Elektrochemische Messungen zeigten, dass der Anteil an lokalen Reaktionen bei Galvalume höher ist, als bei den anderen getesteten metallischen Überzügen. Dies steht auch im Einklang mit der beobachteten lokalen Rotrostneigung von Galvalume, obwohl durchwegs niedrige Masseverluste in den Modellböden auftraten.

In dieser Arbeit wurde weiters gezeigt, unter welchen Rahmenbedingungen zyklische Voltammetrie im Modellboden Sand möglich ist. Dazu ist eine ausreichende Leitfähigkeit bzw. eine Sättigung mit Boratpuffer notwendig. Ob diese Messungen durch Versuche in Lösung ersetzbar sind, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Kritisch zu betrachten ist, inwieweit das Medium Boden die Messungen durch Hemmung der Diffusion/Migration beeinflussen kann.

Der Einfluss des Kupfersulfates wurde mittels zyklischer Voltammetrie und zusätzlicher Auslagerungsversuche detaillierter studiert. Die korrosionsfördernde Wirkung kann sowohl auf das Sulfat-, als auch auf das Kupfer-Ion zurückgeführt werden. Kupfer scheidet sich, im Gegensatz zur Auslagerung in CuSO_4 - Lösung, scheinbar nicht an der Verzinkung ab. Es konnte kein Kupfer mittels REM/EDX nachgewiesen werden. Das heißt die korrosionsfördernde Wirkung von Kupfer muss entweder eine katalytische sein, oder Kupfer scheidet sich in so geringen Mengen ab, dass es mit den gewählten Methoden nicht nachweisbar war, aber als zusätzliche Kathode für Sauerstoffreduktion oder Wasserstoffentwicklung wirkt. Bei klassisch verzinktem Stahlband konnten bereits nach 5 Minuten erhöhte Zn^{2+} - Konzentrationen gemessen werden.

Die korrosionsfördernde Wirkung von NH_4NO_3 dürfte auf seine komplexierenden Eigenschaften zurückzuführen sein. Es konnte gezeigt werden, dass die Passivierung der Oberfläche durch Ammonium/Ammoniak gehemmt wird und es dadurch zu einer stark ausgeprägten Makro-Anode kommt.

Im Vergleich der verschiedenen Verzinkungsvarianten wurde durchgängig das gleiche Bild beobachtet: Der Abtrag von klassisch verzinktem Stahlband (Z) ist am höchsten, gefolgt von corrender (ZM) und Galfan (ZA). Der Abtrag von Galvalume zeigt den geringsten Abtrag (mit Ausnahme von sehr hohen CuSO_4 Konzentrationen). Dabei darf die oben beschriebene Neigung von Galvalume zu lokaler Korrosion nicht außer Acht gelassen werden.

6 Anhang

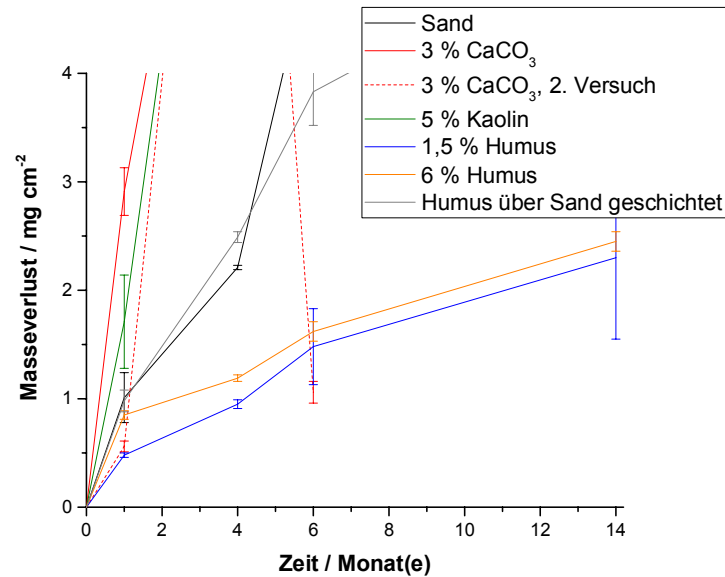


Abbildung 6.1: Masseverlust von **Z275** in Modellböden mit Sand und Sand + Bodenbestandteil, Ausschnitt.

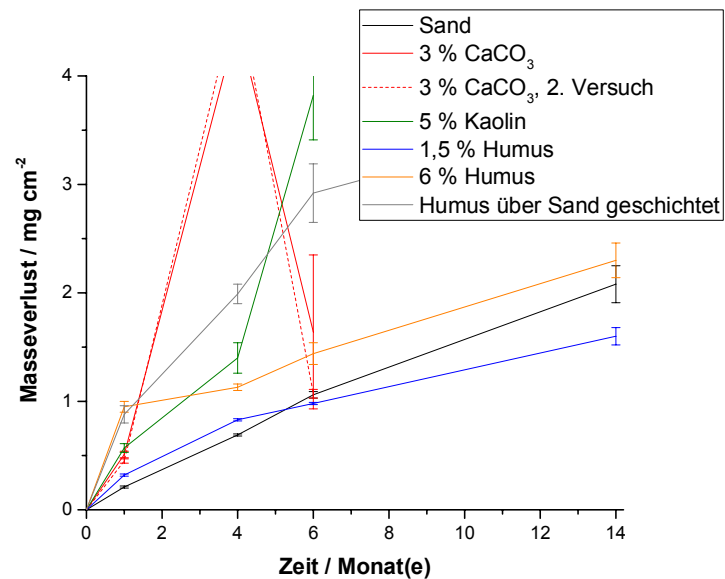


Abbildung 6.2: Masseverlust von **ZM90** in Modellböden mit Sand und Sand + Bodenbestandteil, Ausschnitt.

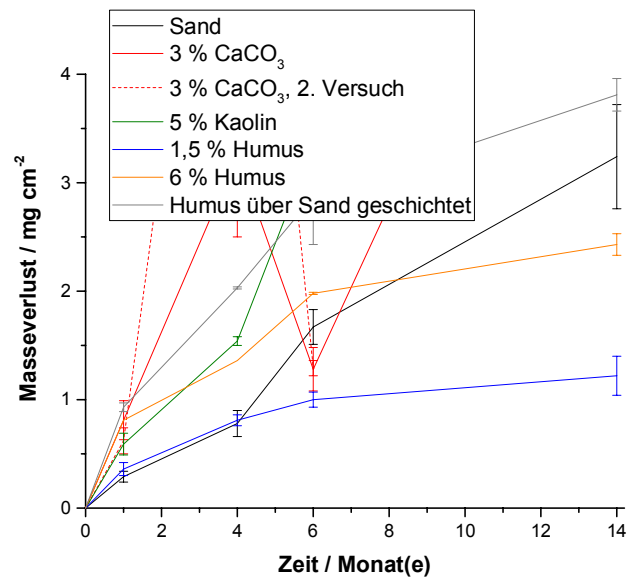


Abbildung 6.3: Masseverlust von **ZA300** in Modellböden mit Sand und Sand + Bodenbestandteil, Ausschnitt.

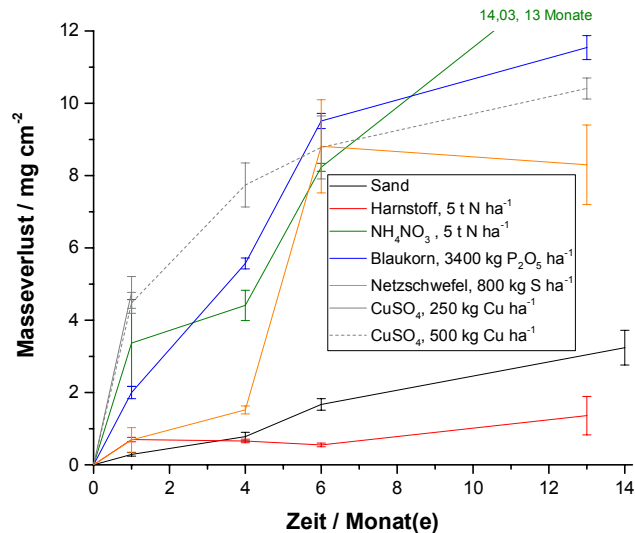


Abbildung 6.4: Masseverlust von **ZA300** in Modellböden mit Sand und Sand + landwirtschaftlich genutzte Substanz. Die Konzentrationen entsprechen einer angenommenen Anreicherung. Sobald starker Rotrost auftrat, ist eine Auswertung nicht mehr sinnvoll. Daher sind ab diesem Zeitpunkt keine Werte mehr eingetragen.

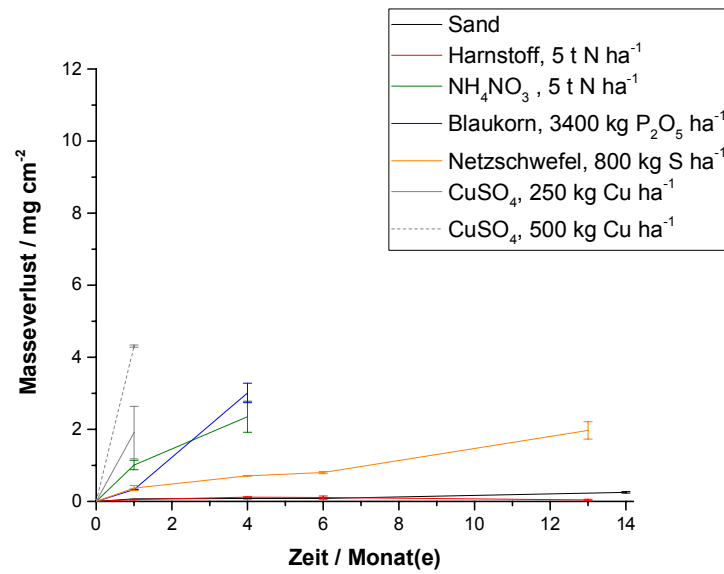


Abbildung 6.5: Masseverlust von **AZ185** in Modellböden mit Sand und Sand + landwirtschaftlich genutzte Substanz. Die Konzentrationen entsprechen einer angenommenen Anreicherung. Sobald starker Rotrost auftrat, ist eine Auswertung nicht mehr sinnvoll. Daher sind ab diesem Zeitpunkt keine Werte mehr eingetragen, mit Ausnahme von CuSO_4 -haltigen Böden, da hier bereits nach einem Monat starker Rotrost auftrat.

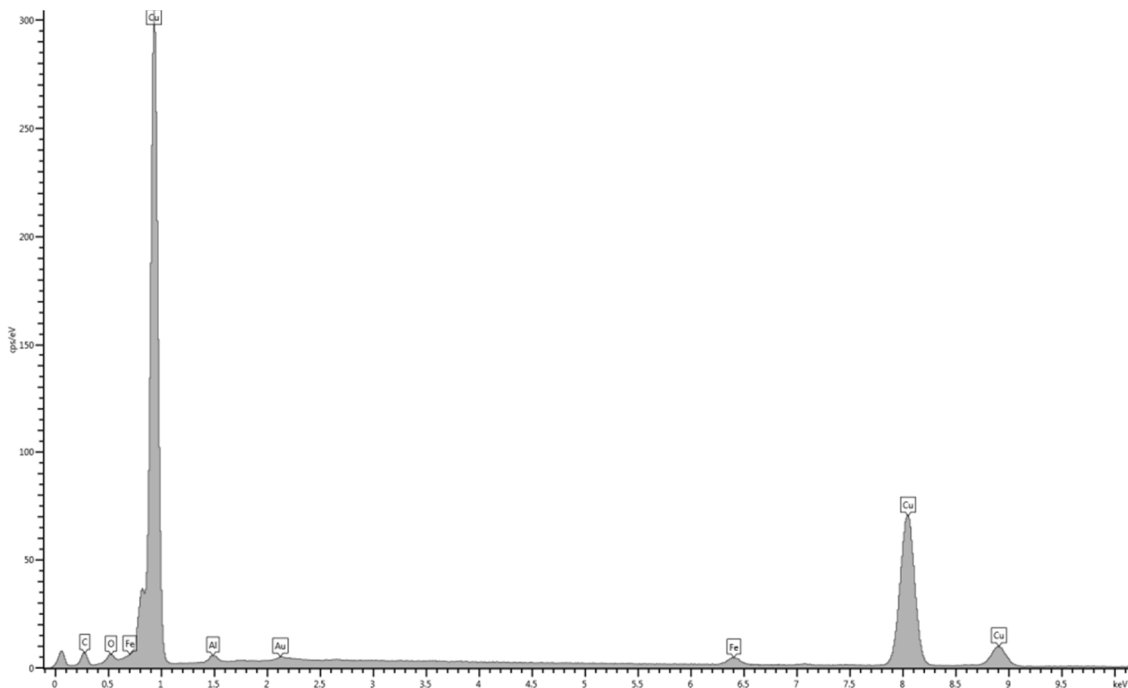


Abbildung 6.6: EDX-Messung von AZ nach 100 h in einer CuSO_4 Lösung, Messpunkt 1 (MP1) aus Abbildung 4.19 (a). Probe wurde mit Gold besputtert.

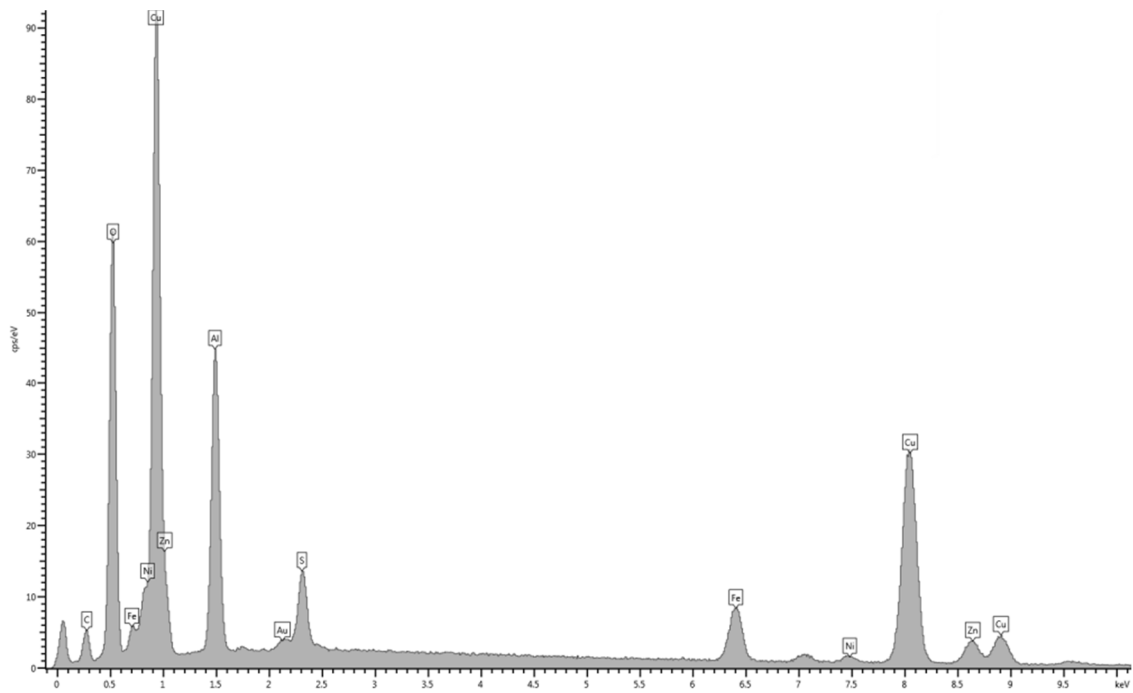


Abbildung 6.7: EDX-Messung von AZ nach 100 h in einer CuSO_4 Lösung, Messpunkt 2 (MP2) aus Abbildung 4.19 (a). Probe wurde mit Gold besputtert. Ni stammt von einer eingelegten Nickelfolie.

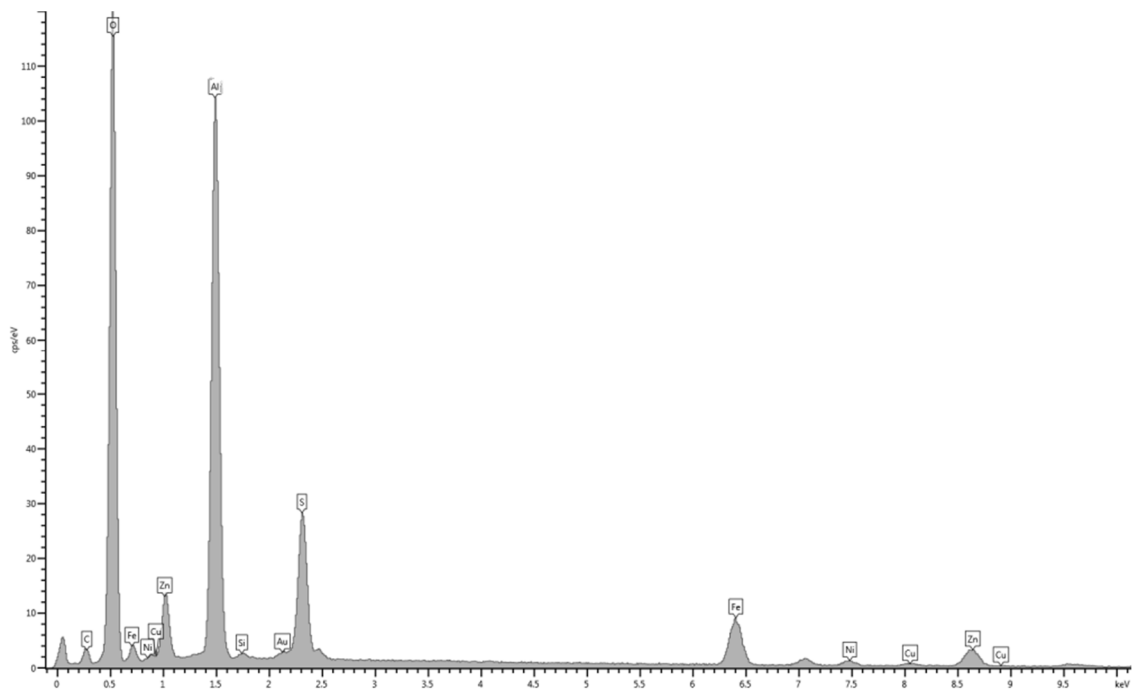


Abbildung 6.8: EDX-Messung von AZ nach 100 h in einer CuSO_4 Lösung, Messpunkt 3 (MP3) aus Abbildung 4.19 (a). Probe wurde mit Gold besputtert. Ni stammt von einer eingelegten Nickelfolie, Si von Sandresten.

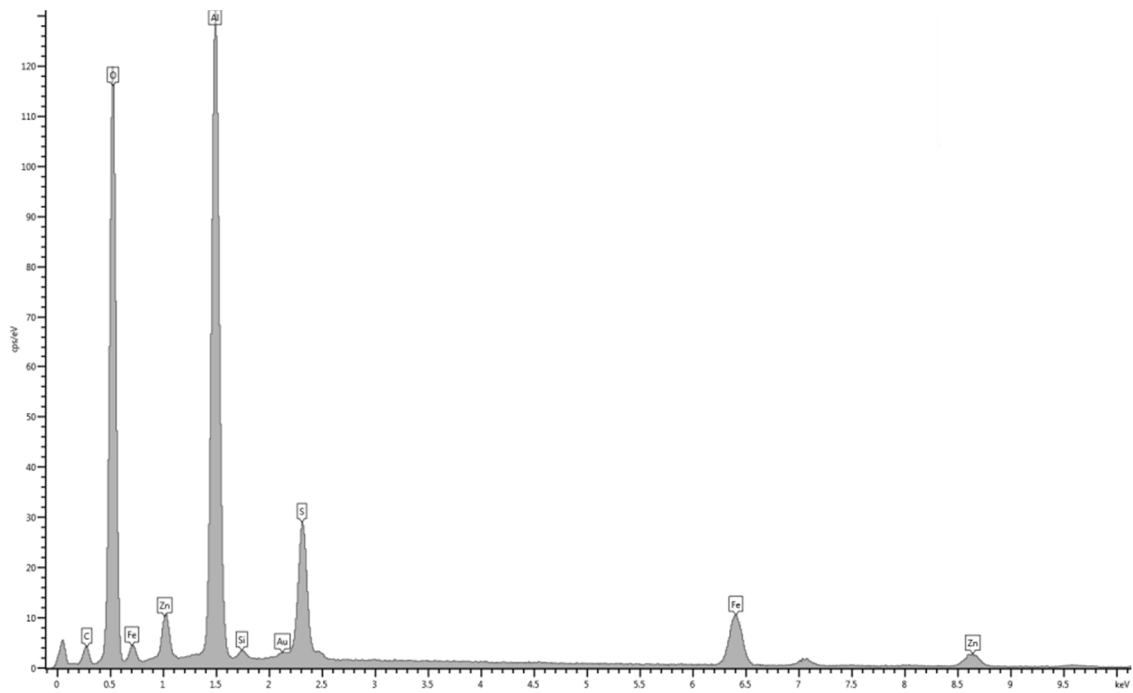


Abbildung 6.9: EDX-Messung von AZ nach 100 h in einer CuSO_4 Lösung, Messpunkt 4 (MP4) aus Abbildung 4.19 (a). Probe wurde mit Gold besputtert. Si stammt von Sandresten.

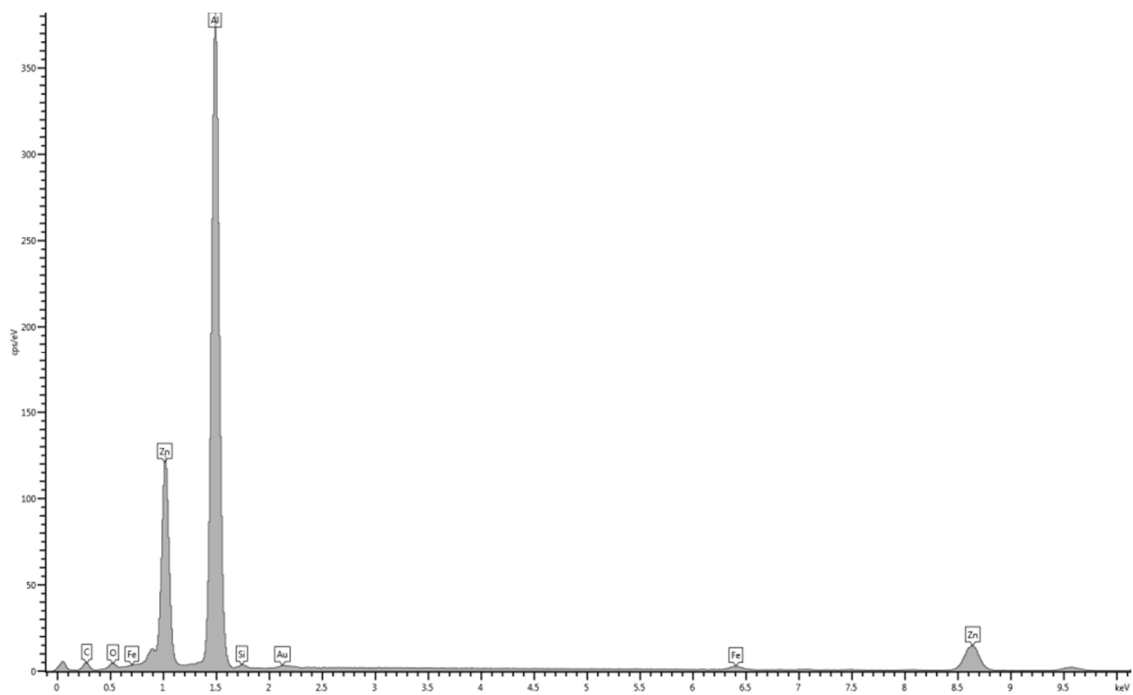


Abbildung 6.10: EDX-Messung von AZ nach 100 h in einer CuSO_4 Lösung, Messpunkt 5 (MP5) aus Abbildung 4.19 (a). Probe wurde mit Gold besputtert. Si stammt von Sandresten.

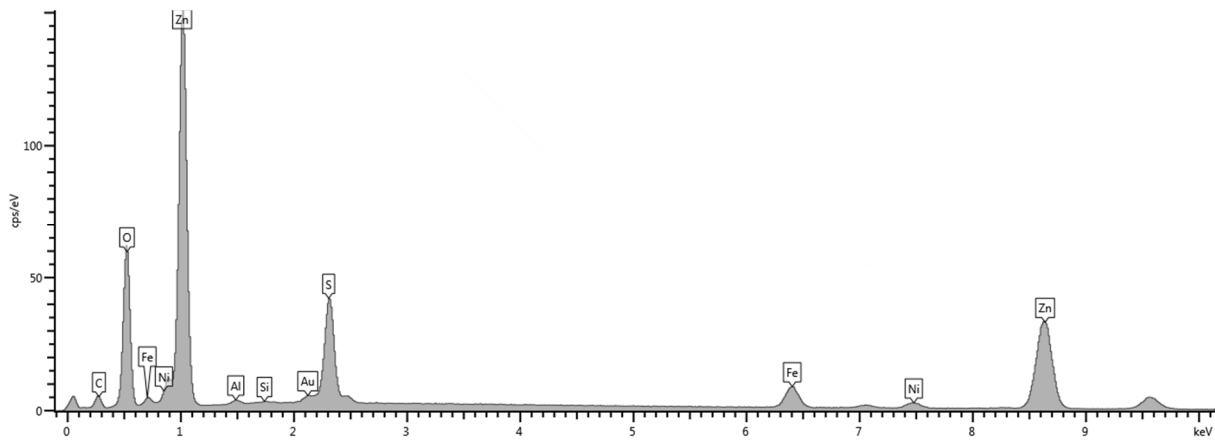


Abbildung 6.11: EDX-Messung von Z nach 100 h in einer CuSO_4 Lösung, Messpunkt 1 (MP1) aus Abbildung 4.19 (b). Probe wurde mit Gold besputtert. Ni stammt von einer eingelegten Nickelfolie, Si von Sandresten.

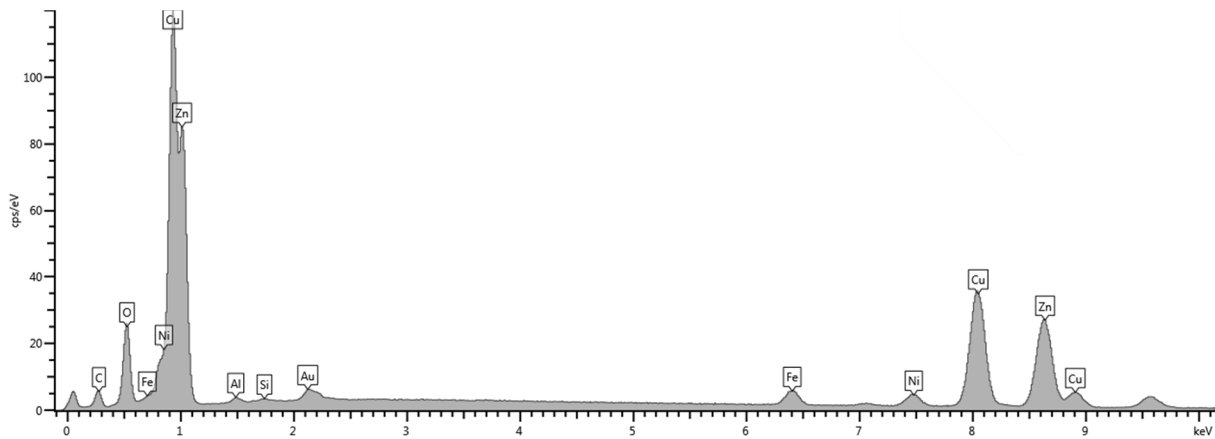


Abbildung 6.12: EDX-Messung von Z nach 100 h in einer CuSO_4 Lösung, Messpunkt 2 (MP2) aus Abbildung 4.19 (b). Probe wurde mit Gold besputtert. Ni stammt von einer eingelegten Nickelfolie, Si von Sandresten.

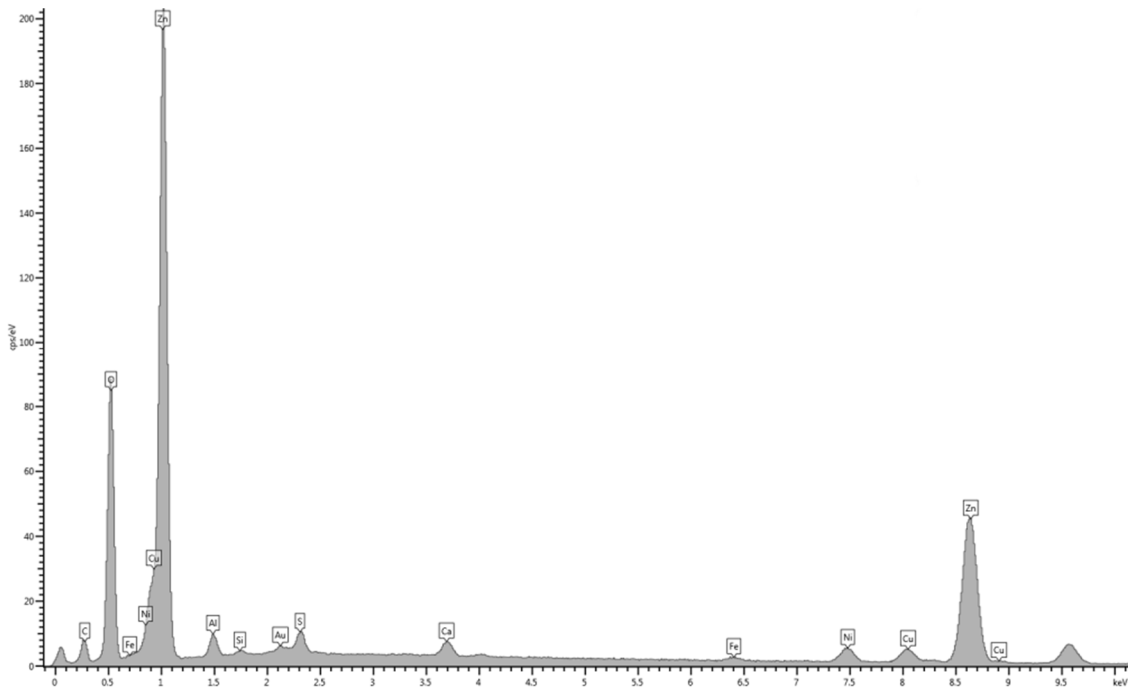


Abbildung 6.13: EDX-Messung von AZ nach 100 h im Modellboden mit CuSO_4 , Messpunkt 1 (MP1) aus Abbildung 4.20 (a). Probe wurde mit Gold besputtert. Ni stammt von einer eingelegten Nickelfolie, Si von Sandresten.

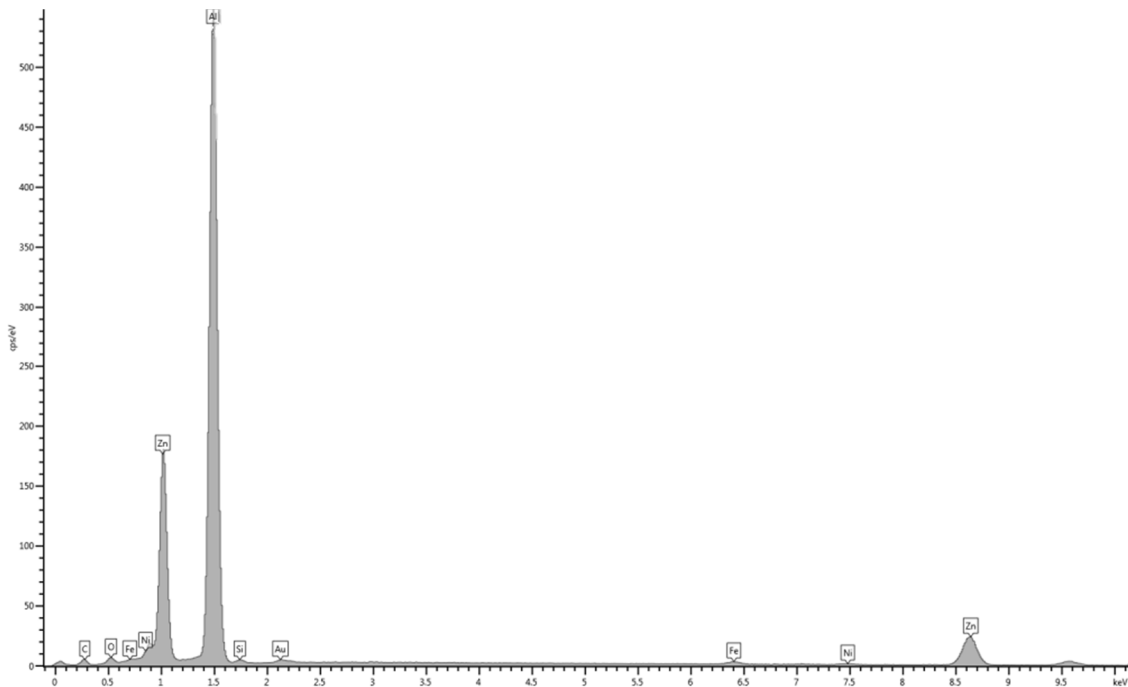


Abbildung 6.14: EDX-Messung von AZ nach 100 h im Modellboden mit CuSO_4 , Messpunkt 2 (MP2) aus Abbildung 4.20 (a). Probe wurde mit Gold besputtert. Ni stammt von einer eingelegten Nickelfolie, Si von Sandresten.

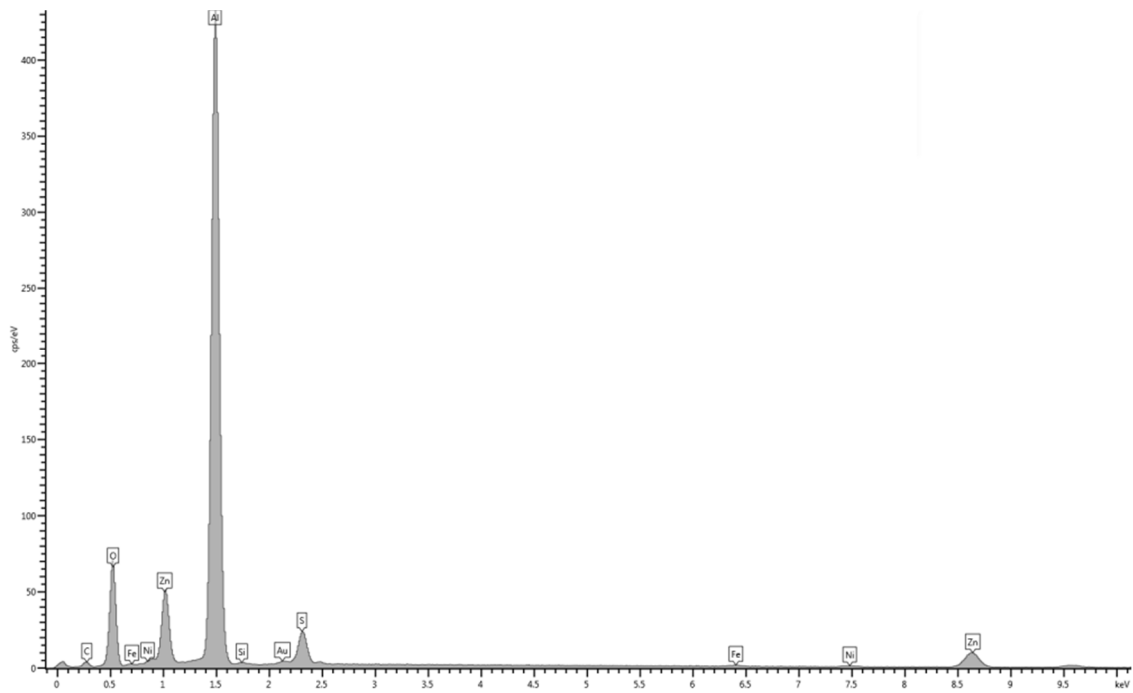


Abbildung 6.15: EDX-Messung von AZ nach 100 h im Modellboden mit CuSO_4 , Messpunkt 3 (MP3) aus Abbildung 4.20 (a). Probe wurde mit Gold besputtert. Ni stammt von einer eingelegten Nickelfolie, Si von Sandresten.

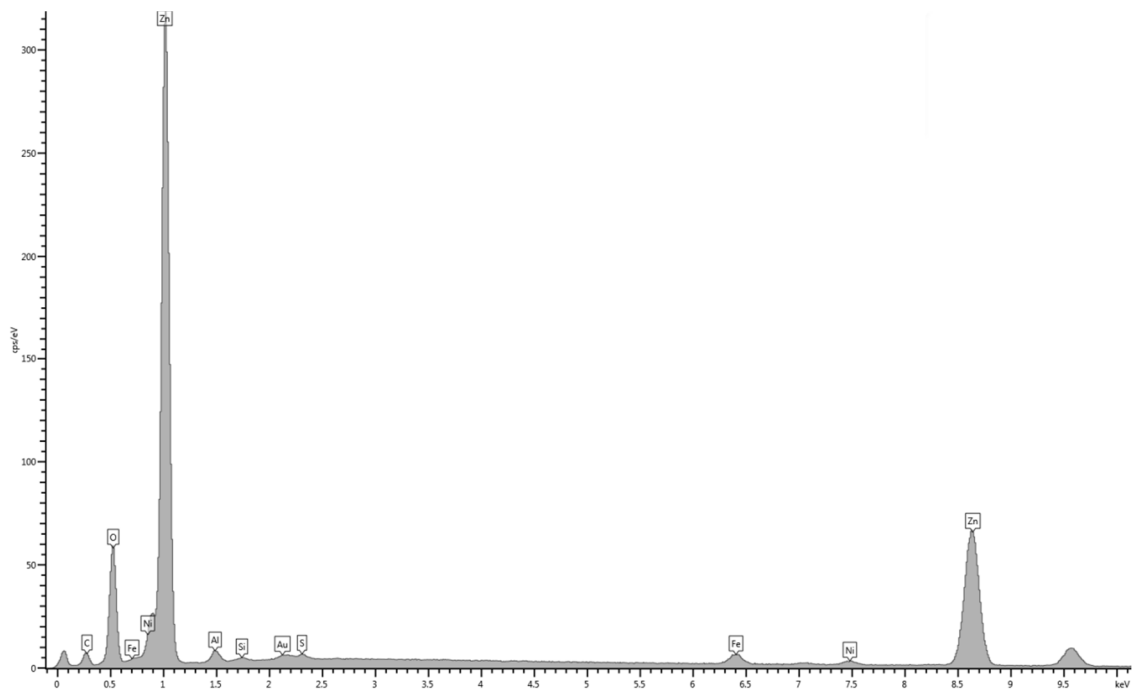


Abbildung 6.16: EDX-Messung von Z nach 100 h im Modellboden mit CuSO_4 , Messpunkt 1 (MP1) aus Abbildung 4.20 (b). Probe wurde mit Gold besputtert. Ni stammt von einer eingelegten Nickelfolie, Si von Sandresten.

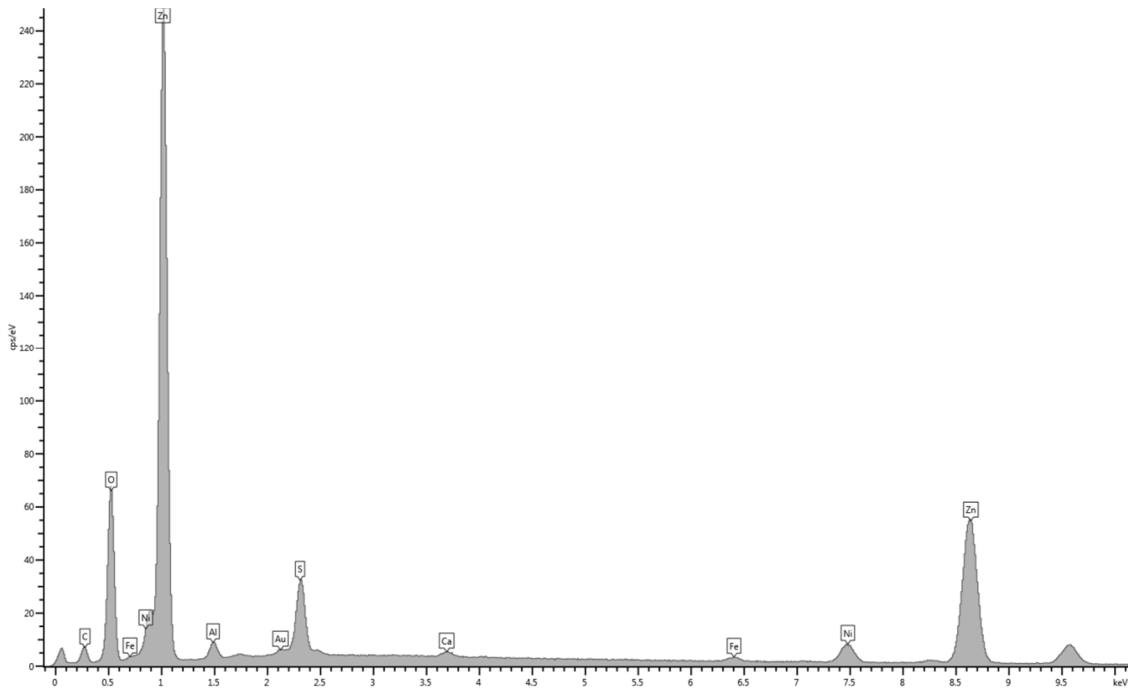


Abbildung 6.17: EDX-Messung von Z nach 100 h im Modellboden mit CuSO_4 , Messpunkt 2 (MP2) aus Abbildung 4.20 (b). Probe wurde mit Gold besputtert. Ni stammt von einer eingelegten Nickelfolie, Ca vermutlich aus einer Verunreinigung beim Hantieren der Proben nach der Auslagerung.

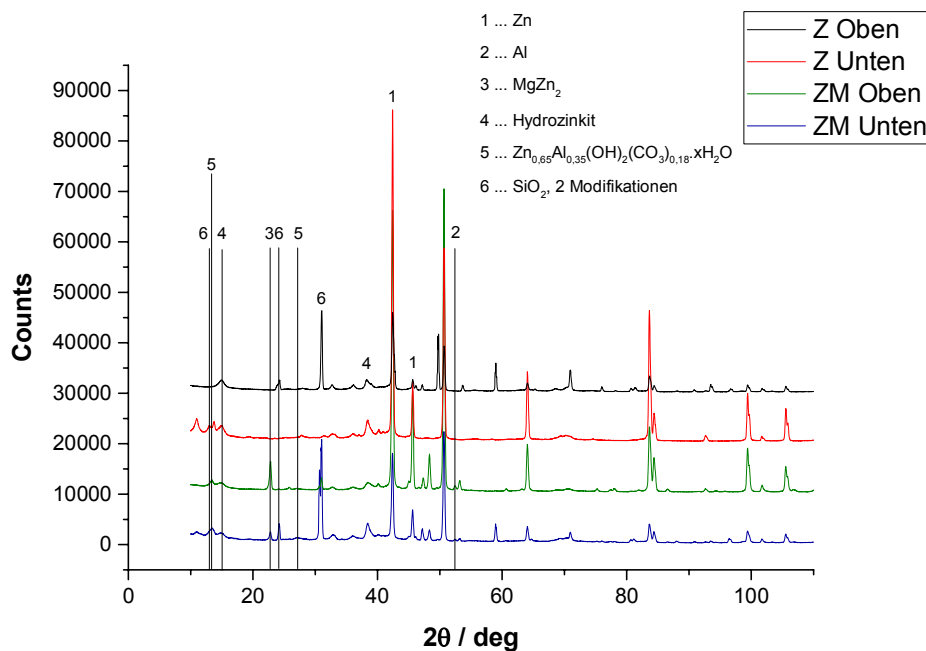


Abbildung 6.18: XRD Messungen von Z und ZM nach 2 Monaten Auslagerung im Modellboden Sand.

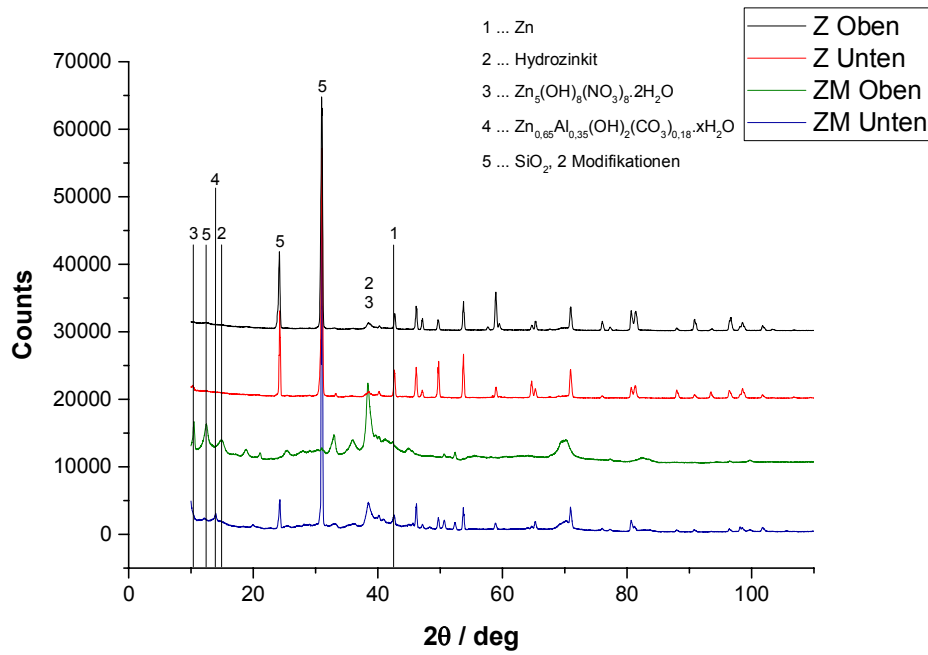


Abbildung 6.19: XRD Messungen von Z und ZM nach 2 Monaten Auslagerung im Modellboden Sand mit NH_4NO_3 , 5 t N ha^{-1} .

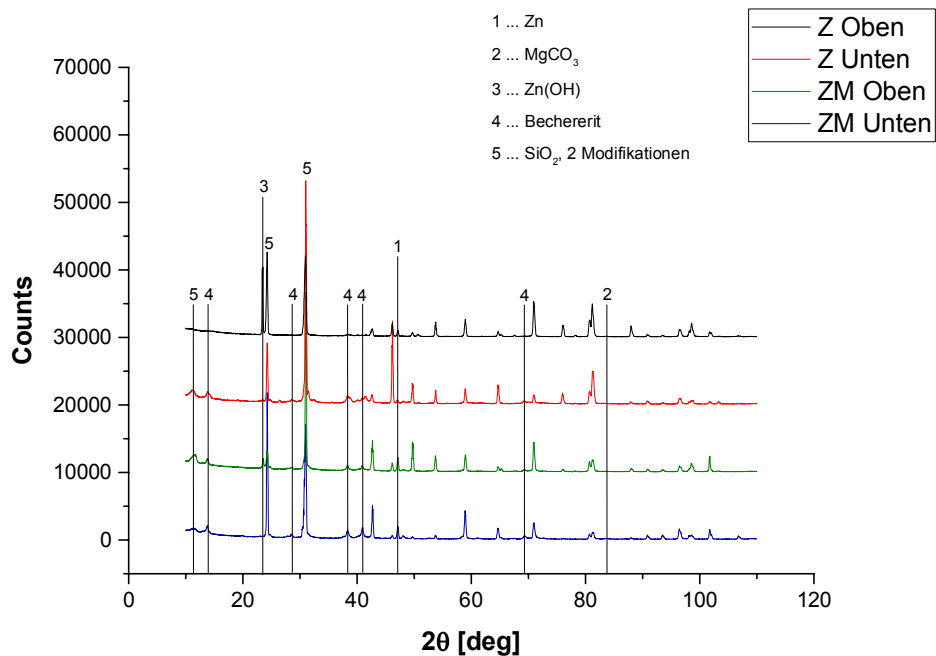


Abbildung 6.20: XRD Messungen von Z und ZM nach 2 Monaten Auslagerung im Modellboden Sand mit CuSO_4 , $250 \text{ kg Cu ha}^{-1}$.

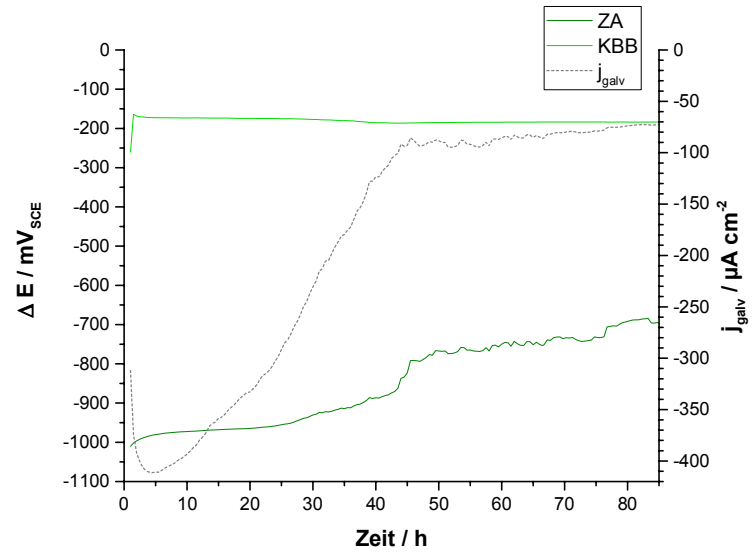


Abbildung 6.21: Potential- und Stromverlauf des galvanischen Elementes **ZA/KBB** in Sand + 12 m% NaCL-Lösung (5 %ig).

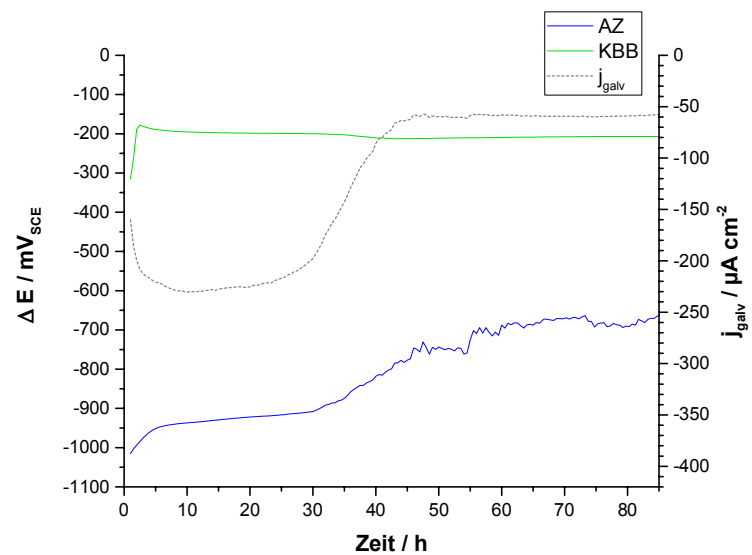


Abbildung 6.22. Potential- und Stromverlauf des galvanischen Elementes **AZ/KBB** in Sand + 12 m% NaCL-Lösung (5 %ig).

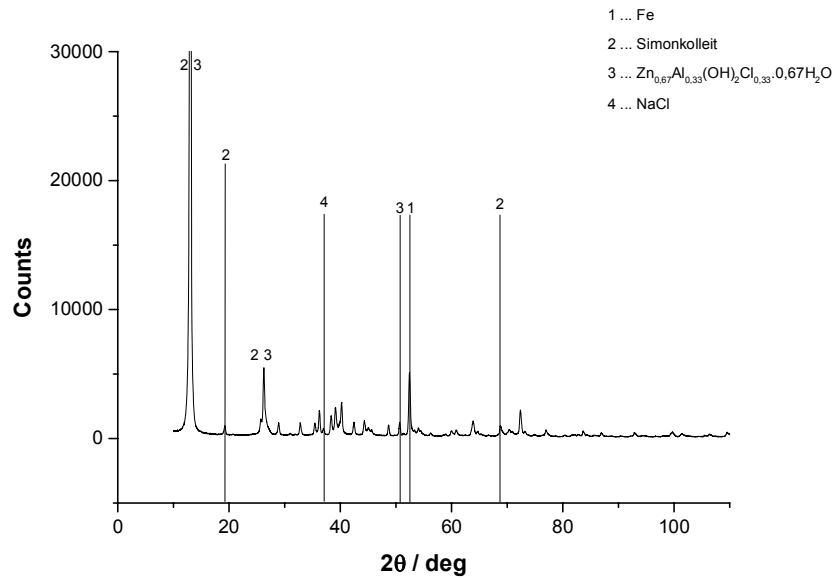


Abbildung 6.23: XRD Messungen von ZM nach Auslagerung im Kurzschluss im Modellboden Sand + 12 m% NaCl-Lösung (5%ig).

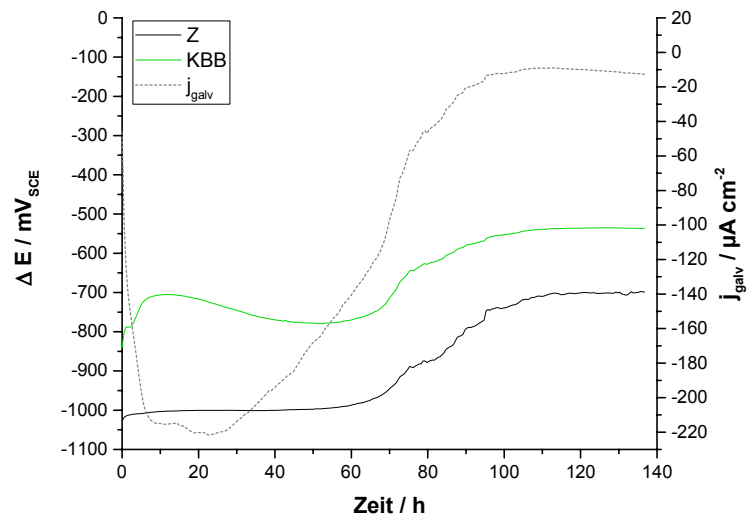


Abbildung 6.24: Galvanisches Element **Z275/KBB** in Sand + 12 m% NaCl Lsg. (5%ig), Start-pH-Wert: 2,5, eingestellt mit HCl.

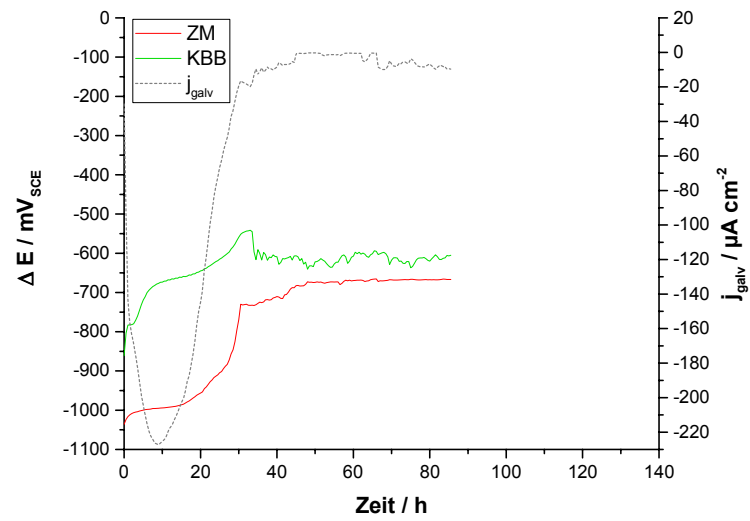


Abbildung 6.25: Galvanisches Element **ZM90/KBB** in Sand + 12 m% NaCl Lsg. (5%ig), Start-pH-Wert: 2,5, eingestellt mit HCl.

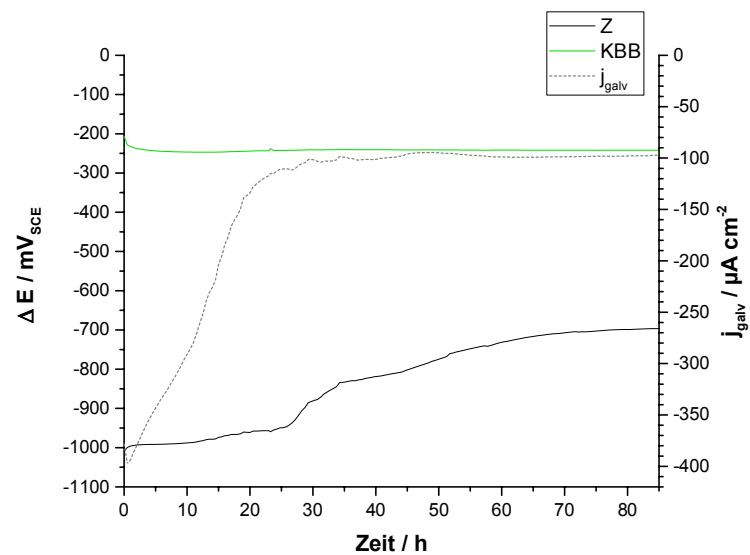


Abbildung 6.26: Galvanisches Element, **Z275/KBB** in Sand + 12 m% KCl Lsg. (äquimolar zu 5% NaCl).

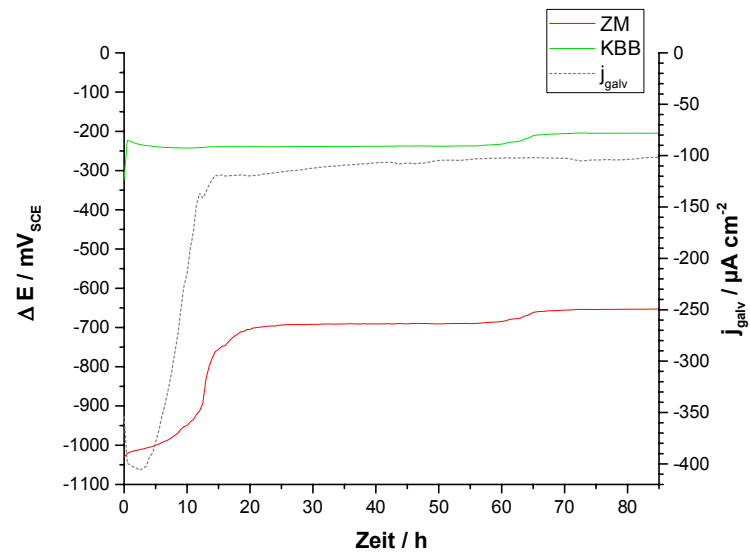


Abbildung 6.27: Galvanisches Element, **ZM90/KBB** in Sand + 12 m% KCl Lsg. (äquimolar zu 5% NaCl).

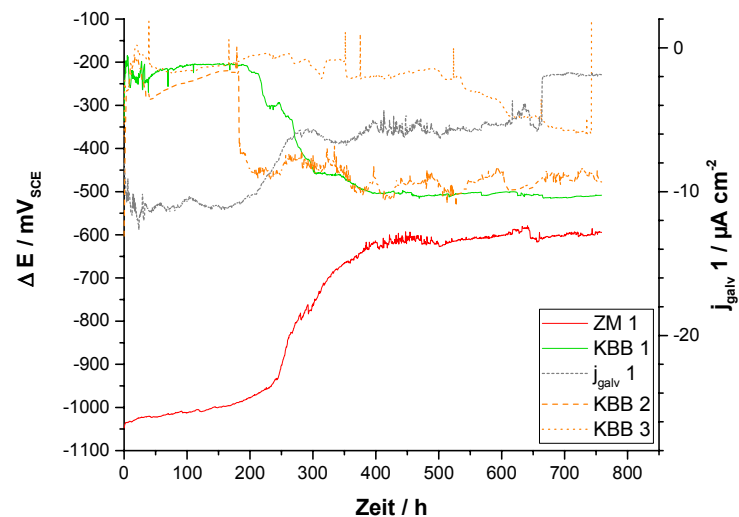
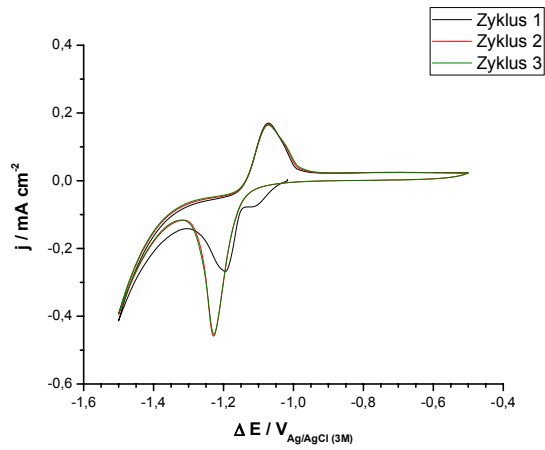
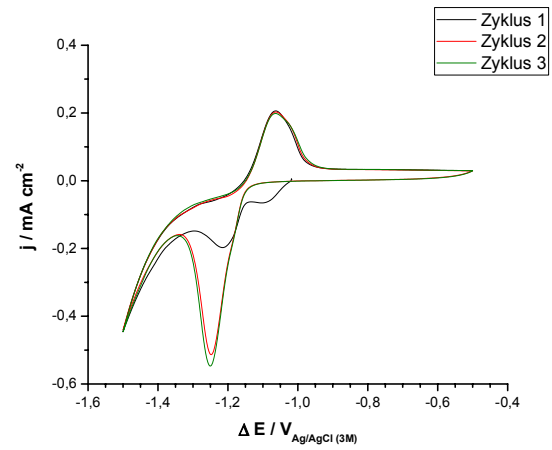


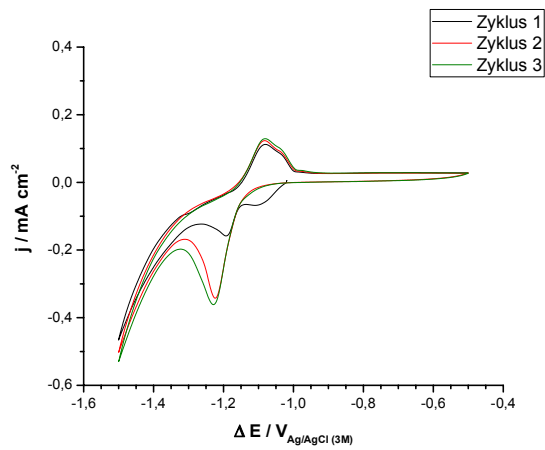
Abbildung 6.28: Galvanisches Element **ZM90/KBB** in Sand + 12 m% VE-Wasser + CuSO_4 (entspricht einer Konzentration am Feld von $300 \text{ kg Cu ha}^{-1}$); dargestellt sind 3 Wiederholungen des Versuches, jeweils das Potential der Kathode und von Versuch 1 das Potential der Anode Z und der galvanische Strom.



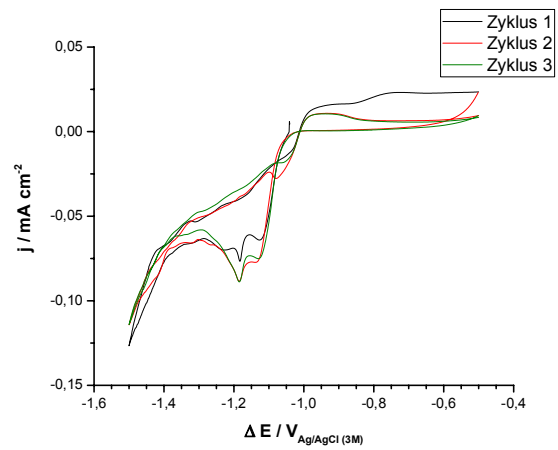
(a)



(b)

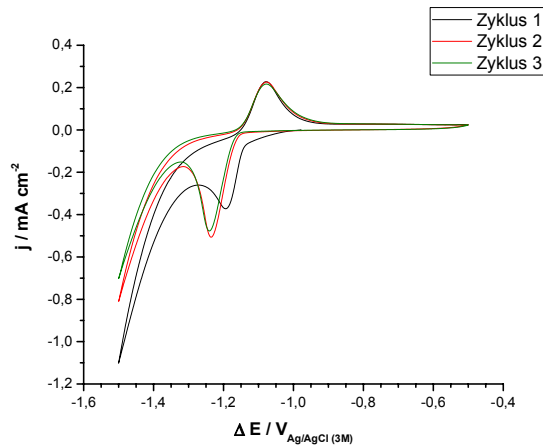


(c)

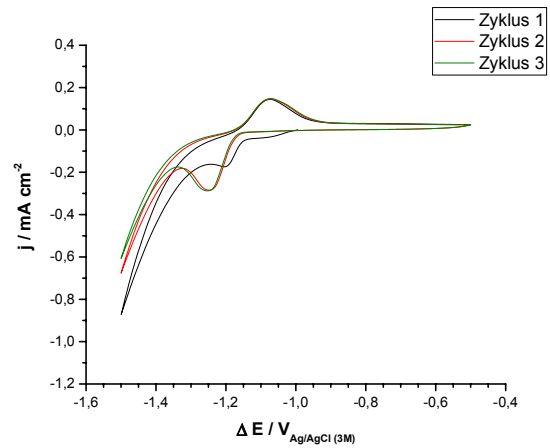


(d)

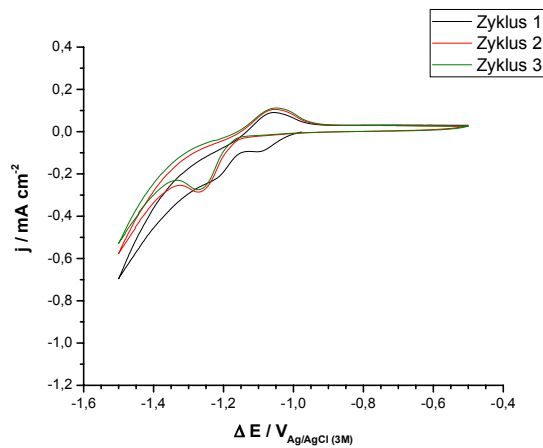
Abbildung 6.29: Elektrochemisches Verhalten von (a) Z, (b) ZM, (c) ZA, (d) AZ in Boratpuffer pH 8,5, Elektrodenabstand 10 cm, $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.



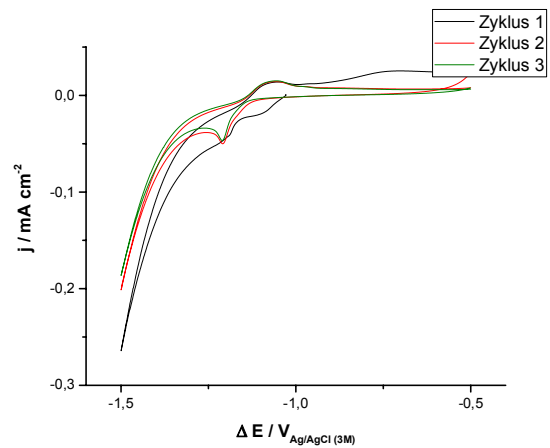
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 6.30: Elektrochemisches Verhalten von (a) Z, (b) ZM, (c) ZA, (d) AZ in Sand, gesättigt mit Boratpuffer pH 8,5, Elektrodenabstand 1 cm, $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

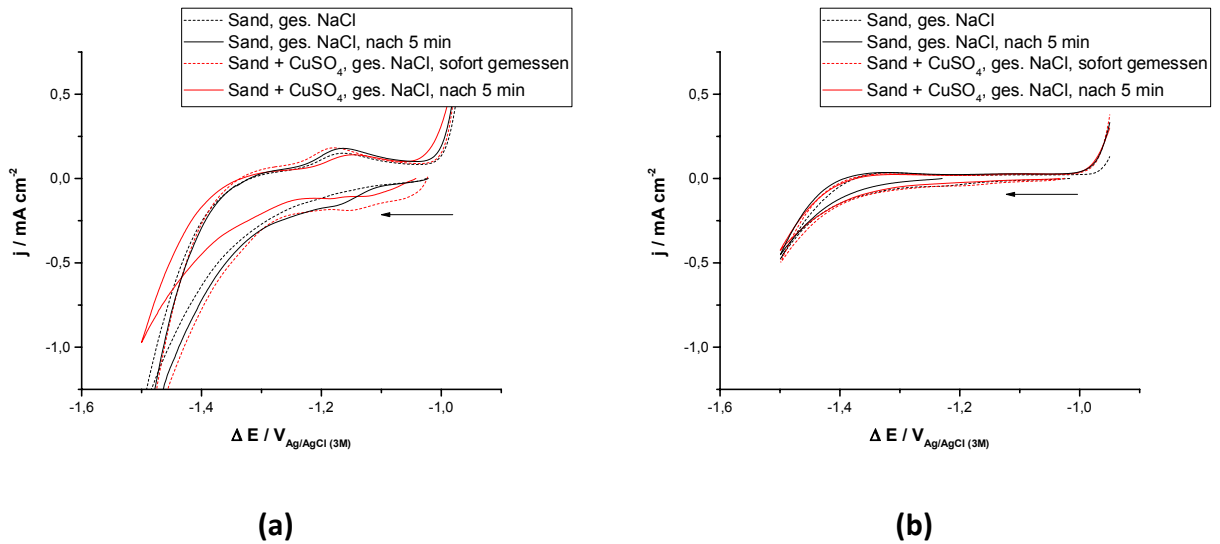


Abbildung 6.31: Einfluss von CuSO_4 auf das elektrochemische Verhalten von (a) ZA und (b) AZ in Sand, gesättigt mit 2,5 % NaCl Lösung. Gezeigt ist Zyklus 1, beginnend vom OCP in kathodische Richtung, $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

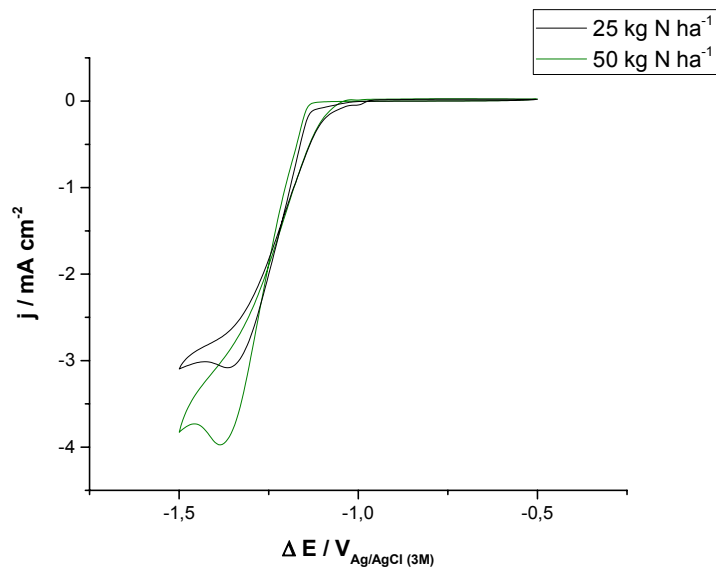


Abbildung 6.32: Elektrochemisches Verhalten von Z in NaNO_3 – haltigem Boratpuffer pH 8,5, in unterschiedlichen Konzentrationen, Elektrodenabstand 10 cm, $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$, Start am OCP in kathodische Richtung, gezeigt ist jeweils der dritte Zyklus.

7 Literaturverzeichnis

- [1] T. Sendzimir, Process for coating metallic objects with layers of other metals, US Patent No. 2,110,893, 1938.
- [2] A.R. Marder, The metallurgy of zinc coated steel, *Progress in Materials Science*, **45** (2000) 191-271.
- [3] X.G. Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zink, 1. Auflage, Plenum Press, New York, USA (1996) 1-12.
- [4] A.R. Borzillo, J.E. Crowley, J. B. Hornton, Non-ferrous metal coated products and method of production thereof, Bethlehem Steel Corporation, Patent CA899729, 1972.
- [5] S.F. Radtke, D. Coutsouradis, J. Pelerin, Zinc-Aluminium alloys and coatings, Patent WO8102748, 1981.
- [6] 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, *Corrosion Science*, **51** (2009) 2355-2363.
- [7] J. Pelerin, B. Bramaud, J.F. Nouville, D. Coutsouradis, D.C. Herrschaft, S.F. Radtke, Galfan: A new zinc-aluminium coating. Part I: Zinc-5% aluminium-Mischmetal coated steel, in: Tagungsband zur 13th International Galvanizing Conference, London, Vereinigtes Königreich (1982) 48/1-48/7.
- [8] S. Schürz, Korrosionsverhalten von Zn-Al-Mg beschichtetem Stahlband, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [9] Produktinformation Zink-Aluminium-beschichtetes Feinblech GALFAN ZA, ThyssenKrupp Steel Europe, Stand: Juni 2009.
- [10] J. Pelerin, B. Bramaud, D. Coutsouradis, D.C. Herrschaft, S.F. Radtke, Part II: Characteristics of the Galfan Zn-5% Al-Mischmetall coated steel sheet, : Tagungsband zur 13th International Galvanizing Conference, London, Vereinigtes Königreich (1982) 49/1-49/11.
- [11] H.E. Townsend, A.R. Borzillo, Thirty-year atmospheric corrosion performance of 55 wt% aluminium-zinc alloy coated sheet steel, in: Tagungsband der Galvatech '95, International Conference on Zinc and Zinc alloy Coated Steel, 1995, Chicago, IL, USA, 171-177.

- [12] J.C. Zoccola, H.E. Townsend, A.R. Borzillo, J.B. Horton, Atmospheric Corrosion Behavior of Aluminium-Zinc Alloy-Coated Steel, in: S. K. Coburn, Factors Affecting the Corrosion of Engineering Metals, ASTM STP 646, (1987) 165-184.
- [13] J.H. Selverian, A.R. Marder, M.R. Notis, The Reaction between Solid Iron and Liquid Al-Zn Baths, *Metallurgical Transactions A*, **19 A** (1988) 1193-1203.
- [14] J.H. Selverian, A.R. Marder, M.R. Notis, The Effects of Silicon on the Reaction between Solid Iron and Liquid 55 Wt Pct Al-Zn Baths, *Metallurgical Transactions A*, **20 A** (1989) 543-555.
- [15] 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, (2007) 574-579.
- [16] J. Sommer, W. Warnecke, E. Nabbefeld-Arnold, B. Osburg, ZMg EcoProtect – a new type of alloy coating for automotive applications by ThyssenKrup, in: Tagungsband SCT '08, International Conference on Steel in Cars and Trucks (2008) 400-404.
- [17] <http://germany.arcelormittal.com/icc/arcelor/broker.jsp?uMen=3ec7069a-d644-9831-84a6-8e5207d7b2f2&uCon=c7d7f627-0acf-4182-4db5-0207d7b2f25d&uTem=aaaaaaaa-aaaa-aaaa-aaaa-000000000011>, abgerufen am 05.02.2017
- [18] <http://www.voestalpine.com/corrender/Ueber-corrender>, abgerufen am 22.07.2016.
- [19] J. Hagler, G. Angeli, W. Fischer, F. Priewasser, ZnMg-Schmelztauchbeschichtung bei der voestalpine AG: Schritt für Schritt in Richtung Serienfertigung, in: Tagungsband Vernetzung von Zink und Stahl (2009) 1-19.
- [20] J. Hagler, G. Angeli, D. Ebner, G. Luckeneder, M. Fleischanderl, M. Schatzl, New Zinc-Magnesium-Alloy Coating for Building and Construction Industry, in: Tagungsband der Eurosteel '08 (2008) 1-6.
- [21] J. Faderl, Continuous Galvanizing in Europe: Yesterday – Today – Tomorrow, in: Tagungsband der Galvatech '07, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel (2007) 14-21.
- [22] Thieme RÖMPP Online, Georg Thieme Verlag, Suchbegriff: Laves-Phasen, Aufnahme in den Datenbestand: März 2002, Aufruf: 28.08.2013.
- [23] E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, 1. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH, Berlin, Deutschland (2001) 1239-1257.

- [24] E. Palma, J.M. Puente, M. Morcillo, The Atmospheric Corrosion Mechanism of 55%Al-Zn Coating on Steel, *Corrosion Science*, **40** (1998) 61-68.
- [25] T. Aoki, Y. Miyoshi, T. Kittaka, Result of 10-Year Atmospheric Corrosion Testing of Hot-Dip Zn-5 mass%Al Alloy Coated Steel Sheet, in: Tagungsband zur Galvatech '95, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel (1995) 463-468.
- [26] F.E. Goodwin, Mechanisms of Corrosion of zinc an Zinc-5% Aluminium Steel Sheet Coatings, in: G. Kraus, D.K. Matlock, zinc-based steel coating systems: metallurgy and performance, Warrandale, PA, TMS (1990) 183-193.
- [27] DIN EN ISO 9227:2006, Korrosionsprüfung in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfung, *DIN Deutsches Institut für Normung e.V.*, 2006.
- [28] Soil Atlas Europe, Europe Soil Bureau Network, European Commission, 2005.
- [29] DIN 50 929:1985 Teil 3, Korrosionswahrscheinlichkeit metallischer Werkstoffe bei äußerer Korrosionsbelastung – Rohrleitungen und Bauteile in Böden und Wässern, *DIN Deutsches Institut für Normung e.V. - Normenausschuss Materialprüfung, Normenausschuss Gastechnik*, 1985.
- [30] W. Gerwin, R. Baumhauer, Effect of soil parameters on the corrosion of archaeological metal find, *Geoderma*, **96** (2000) 63-80.
- [31] U. Nürnberger, Korrosionsverhalten feuerverzinkter Baustähle in überwiegend sandhaltigen Böden, *Werkstoffe und Korrosion*, **40** (1989) 7-16.
- [32] X.H. Nie, X.G. Li, C.W. Du, Y.F. Cheng, Temperature dependence of the electrochemical corrosion characteristics of carbon steel in salty soil, *Journal of Applied Electrochemistry*, **39** (2009) 277-282.
- [33] E. Levlin, Corrosion of underground structure due to acidification: laboratory investigation, *British Corrosion Journal*, **26** (1991) 63-66.
- [34] R.N. Deo, N. Birbilis, J. P. Cull, Measuring of corrosion in soil using the galvanostatic pulse technique, *Corrosion Science*, **80** (2014) 339-349.
- [35] T. Markovic, Der Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen und Blei im Erdreich, *Werkstoffe und Korrosion*, **7** (1954) 244-264.
- [36] S.K. Gupta, B.K. Gupta, Critical soil-moisture content in the underground corrosion of mild-steel, *Corrosion Science*, **19** (1979) 171-178.
- [37] K. Steenwerth, K.M. Belina, Cover crops and cultivation: Impacts on soil N dynamics and microbiological function in a Mediterranean vineyard agroecosystem, *Applied Soil Ecology*, **40** (2008) 370-380.

- [38] M. Romanoff, Underground corrosion, National Bureau of Standard, Circular 579, 1957.
- [39] E. Levlin, Aeration Cell Corrosion of Carbon Steel in Soil: In Situ Monitoring Cell Current and Potential, *Corrosion Science*, **38** (1996) 2083-2090.
- [40] Y.H. Wu, T.M. Liu, C. Sun, J. Xu, C.K. Yu, Effects of simulated acid rain on corrosion behavior of Q235 steel in acidic soil, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **45** (2010) 136-141.
- [41] S. Ruyters, P. Salaets, K. Oorts, E. Smolders, Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: A survey, *Science of the Total Environment*, **443** (2013) 470-477.
- [42] D. Fernández-Calvino, A. Martín, M. Arias-Estévez, E. Baath, M. Díaz-Ravina, Microbial community structure of vineyard soils with different pH and copper content, *Applied Soil Ecology*, **46** (2010) 276-282.
- [43] H. Böhni, F. Stalder, Korrosionsprobleme erdvergrabener Metalle, *Schweizer Ingenieur und Architekt* **99** (1981) 703-710.
- [44] M. Norin, T.-G. Vinka, Corrosion of carbon steel in filling materials in an urban environment, *Materials and Corrosion*, **54** (2003) 641-651.
- [45] W.J. Schwerdtfeger, A Study by Polarization Techniques of the Corrosion Rates of Aluminum and Steel Underground for six-teen Months, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-C Engineering and Instrumentation*, **65C** (1961) 271-276.
- [46] V. Padilla, A. Alfantazi, Corrosion Performance of Galvanized Steel in Na₂SO₄ and NaCl Solutions at Subfreezing Temperatures, *Corrosion*, **69** (2013) 174-185.
- [47] M.E. Lucas-Borja, F. Bastida, C. Nicolàs, J.L. Moreno, A. del Cerro, M. Andrés, Influence of forest cover and herbaceous vegetation on the microbiological and biochemical properties of soil under Mediterranean humid climate, *European Journal of Soil Biology*, **46** (2010) 273-279.
- [48] H. Venzlaff, D. Enning, J. Srinivasan, K.J.J. Mayrhofer, A.W. Hassel, F. Widdel, M. Stratmann, Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria, *Corrosion Science*, **66** (2013) 88-96.
- [49] D. Neff, S. Reguer, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, R. Bertholon, Structural characterization of corrosion products in archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35** (2004) 739-745.

- [50] Z.H. Dong, W. Shi, H.M. Ruan, G.A. Zhang, Heterogeneous corrosion of mild steel under SRB-biofilm characterized by electrochemical mapping technique, *Corrosion Science*, **53** (2011) 2978-2987.
- [51] J. Duan, S. Wu, X. Zhang, G.Huang, M. Du, B. Hou, Corrosion of carbon steel by anaerobic biofilm in natural seawater, *Electrochimica Acta*, **54** (2008) 22-28.
- [52] P. Angell, K. Urbanic, Sulphate-reducing bacterial activity as a parameter to predict localized corrosion of stainless alloys, *Corrosion Science*, **42** (2000) 897-912.
- [53] Q. Bao, D. Zhang, D. Lv, P. Wang, Effects of two main metabolites of sulphate-reducing bacteria on the corrosion of Q235 steels in 3.5 wt.% NaCl media, *Corrosion Science*, **65** (2012) 405-413.
- [54] C. Sun, J. Xu, F.H. Wang, C.K. Yu, Effect of sulfate reducing bacteria on corrosion of stainless steel 1Cr18Ni9Ti in soils containing chloride ions, *Materials Chemistry and Physics*, **126** (2011) 330-336.
- [55] European Commission, EC-Verordnung 473/2002 zur Änderung der Anhänge I, II und VI der Verordnung (EWG) Nr. 2092/91 des Rates über den ökologischen Landbau und die entsprechende Kennzeichnung der landwirtschaftlichen Erzeugnisse und Lebensmittel sowie zur Festlegung der Durchführungsvorschriften für die Übermittlung von Informationen über die Verwendung von Kupferverbindungen, 2002.
- [56] D. Fernández-Calvino, J.C. Nóvoa-Munoz, M. Díaz-Ravina, M. Arias-Estévez, Copper accumulation and fractionation in vineyard soils temperate humid zone (NW Iberian Peninsula), *Geoderma*, **153** (2009) 119-129.
- [57] C. Parat, R. Chausson, J. Lévêque, S. Dousset, F. Andreux, The relationship between copper accumulation in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron, *European Journal of Soil Science*, **53** (2002) 663-669.
- [58] M. Komárek, J. Szàková, M. Rohoskova, H. Javorská, V. Chrastný, J. Balík, Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: A case study from Czech Republic, *Geoderma*, **147** (2008) 16-22.
- [59] X. Liu, X. Wang, The Research of Oil and Gas Pipeline Corrosion and Protection Technology, *Advances in Petroleum Exploration and Development*, **7** (2014) 102-105.
- [60] C. Soriano, A. Alfantazi, Corrosion behaviour of galvanized steel due to typical soil organics, *Construction and Building Materials*, **102** (2016) 904-912.
- [61] A.A. Sagüés, R. Scott, J. Rossi, J.A. Peña, R. Powers, Corrosion of Galvanized Strips in Florida Reinforced Earth Walls, *Journal of Materials in Civil Engineering*, **12** (2000) 220-227.

- [62] A. Halajnia, O. Oustan, N. Najafi, A.R. Khataee, A. Lakzian, The adsorption characteristic of nitrate on Mg-Fe and Mg-Al layered double hydroxides in a simulated soil solution, *Applied Clay Science*, **70** (2012) 28-36.
- [63] T.M. Liu, Y.H. Wu, S.X. Luo, C.Sun, Effects of soil compositions on the electrochemical corrosion behavior of carbon steel in simulated soil solution, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **41** (2010) 228-233.
- [64] S. Wang, S. Gao, Z. Li, Y. Hu, H. Ji, C. Dong, X. Li, Corrosion Behavior of Zn and Cu as Grounding Material in Shanbei Soil Solution, *Advanced Materials Research*, **850-851** (2014) 1326-1330.
- [65] A.J. Spark, I. Cole, D. Law, D. Marney, Investigations of agar as a soil analogue for corrosion studies, L. Ward, *Materials and Corrosion*, **67** (2016) 7-12.
- [66] M.N. Norhazilan, Y. Nordin, K.S. Lim, R.O. Siti, A.R.A. Safuan, M.H. Norhamimi, Relationship between Soil Properties and Corrosion of Carbon Steel, *Journal of Applied Science Research*, **8** (2012) 1739-1747.
- [67] I.S. Cole, D. Marney, The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils, *Corrosion Science*. **56** (2012) 5-16.
- [68] C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 3. Auflage (1996).
- [69] ISO 8407:2009, Corrosion of metals and alloys – Removal of corrosion products from corrosion test specimens, *International Organisation for Standardisation*, second edition, 2009.
- [70] N. Mirlean, A. Roisenberg, J. O. Chies, Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil), *Environment and Pollution*, **149** (2007) 10-17.
- [71] D.D.N. Singh, M.M. Singh, R.S. Chaudhary, C.V. Agarwal, Inhibition and polarization studies of some substituted urea compounds for corrosion of aluminium in nitric acid, *Electrochimica Acta*, **26** (1981) 1051 - 1056.
- [72] S. Deng, X. Li, X. Xie, Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution, *Corrosion Science*, **80** (2014) 276 - 289.
- [73] E.E. Foad El Sherbini, S.S. Abd El Rehim, Pitting corrosion of Zinc on Na₂SO₄ solutions and the effect of some inorganic inhibitors, *Corrosion Science*, **42** (2000) 785-798.
- [74] C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland (2005) 49.
- [75] J.D. Yoo, K. Ogle, P. Volovitch, The effect of synthetic zinc corrosion products on corrosion of electrogalvanized steel: I. Cathodic reactivity under zinc corrosion products, *Corrosion Science*, **81** (2014) 11-20.

- [76] A.K. Pehamberger, M.H. Gerzabek, Die Braunerde als häufigster Bodentyp Österreichs, *Die Bodenkultur*, **60** (2009) 53-67.
- [77] T.A. Keppert, Studies on the corrosion of Zn-Al-Mg hot-dip galvanized steel sheets, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2013.
- [78] C.E. Mortimer, U. Müller, Chemie: Basiswissen der Chemie, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, Deutschland (2007) 510.
- [79] X. G. Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, 1. Auflage, Plenum Press, New York, USA (1996), 80-81.
- [80] X.G. Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zink, 1. Auflage, Plenum Press, New York, USA (1996) 46.
- [81] H.-L. Li, J.Q. Chambers, D.T. Hobbs, Electroreduction of nitrate ions in concentrated sodium hydroxide solutions at lead, zinc, nickel and phtalocyanide-modified electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **18** (1988) 454-458.
- [82] G. Ndongo Kounou, J. Ndi Nsami, D.P.B Belibi Belibi, D. Kouotou, G.M. Tagne, D.D. Dina Joh, J. Ketcha Mbadcam, Adsorption of Zinc(II) ions from aqueous solution onto Kaolinite and Metakaolinite, *Der Pharma Chemica*, **7** (2015) 51-58.
- [83] Tex-129-E, Test Procedure for Measuring the Resistivity of Soil Materials, Texas Department of Transportation, 1999.
- [84] ASTM G 187 -12a, Standard Test Method for Measurement of Soil Resistivity Using Two-Electrode Soil Box Method, ASTM International, 2012.