

Band 73

Schriftenreihe des Lehrstuhls für
Wasserchemie und Wassertechnologie
und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

**Möglichkeiten der quantitativen Korrosionsvorhersage für
Baustähle in Gewässern mittels einer elektrochemischen
Messzelle**

Johannes Ruppert

Herausgeber
Harald Horn

Karlsruhe 2017

Johannes Ruppert

Möglichkeiten der quantitativen Korrosionsvorhersage für Baustähle in Gewässern mittels einer elektrochemischen Messzelle

Herausgeber: Harald Horn

Band 73

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und Wassertechnologie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
Karlsruhe 2017

ISSN: 2195-2973

Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Engler-Bunte-Ring 9

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-42581

Fax: +49-(0)721-608-46497

E-mail: ebi-sekretariat-wasserchemie@kit.edu

<http://wasserchemie.ebi.kit.edu/>

Titelbild: Spundwände auf Borkum (Foto: Johannes Ruppert)

Dieses Werk wird durch das deutsche Urheberrechtsgesetz und internationale Verträge urheberrechtlich geschützt. © 2017 Prof. Dr. H. Horn. Alle Rechte vorbehalten. All rights reserved.

Möglichkeiten der quantitativen Korrosionsvorhersage für Baustähle in Gewässern mittels einer elektrochemischen Messzelle

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Johannes Ruppert
aus Dettelbach

Referent: Prof. Dr. Dr. habil. Fritz H. Frimmel

Korreferent: Priv.-Doz. Dr.-Ing. Klaus Johannsen

Tag der mündlichen Prüfung: 01.12.2017

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand zwischen 2011 und 2015 an der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) in Kooperation mit dem Engler-Bunte-Institut, Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie, des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Nach über fünf Jahren intensiver Arbeit und fast 1000 durchgeführten Versuchen ist es vollbracht und meine Dissertation fertig. Damit ist es an der Zeit, mich bei denjenigen zu bedanken, die mich in dieser spannenden Phase meiner akademischen Laufbahn begleitet haben.

Zu besonderem Dank bin ich meinem Professor verpflichtet. Meinen Doktorvater Herrn Prof. Frimmel kenne und schätze ich nun schon seit über 7 Jahren aus meiner Zeit als Student und als Doktorand am Engler-Bunte-Institut (EBI). Ich danke Ihnen für Ihre Hingabe, Ihren Rat und Anregungen, die zahlreichen Diskussionen und die immer ehrlichen und offenen Worte.

Ebenso möchte ich Herrn Klaus Johannsen für die Übernahme des Koreferats danken.

Ein weiterer Dank geht an Herrn Dr. Günter Binder. Ich danke Ihnen für die Möglichkeit der Durchführung der Arbeit bei der BAW, die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe und die fachlichen Diskussionen.

Ein besonderer Dank geht an Roland Baier. Ich danke Ihm für die Hingabe und Zeit, die er in die Korrekturen meiner diversen Veröffentlichungen gesteckt hat und die stets kritischen und zielführenden Diskussionen. Mit Deinem unerschöpflichen Fundus an thematischen und wissenschaftlichen Hinweisen hast du mich stets in neue Sphären gelenkt.

Ebenso geht mein Dank an die lieben Kollegen der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) und des Engler-Bunte-Institutes (EBI), Bereich Wasserchemie und Wassertechnologie, die mich in den vergangenen Jahren mit bereichernden Tipps und Diskussionsbeiträgen wiederholt in neue thematische Bahnen gelenkt haben. Besonders hervorzuheben sind hier noch Matthias Leonhard und Seval Gercken, welche mich in der Laborarbeit bei der BAW unterstützt haben. Zudem den vielen anderen, die den Büroalltag erträglicher gemacht haben. Hier ist in erster Linie mein Bürokollege Ralf Gurt zu nennen.

Ein weiteres Dankeschön gilt auch der Feinmechanischen Werkstatt der BAW für das Zusägen der Proben. Hier danke ich besonders Ralf Binder für das Bearbeiten der vielen Messproben.

Großer Dank gilt auch der Messtechnik der BAW und hier besonders Walter Metz und Henning Zimmermann für die schnellen und unkomplizierten Lötarbeiten.

Ferner gilt mein Dank Rafael Peschke, Reinhard Sembritzki und Matthias Weber für die Analyse und Messungen der zahlreichen Proben am EBI.

Eine herausragende Stellung in jeglicher Hinsicht nimmt meine Frau Marianne ein. Ohne Ihre Unterstützung in allen Lebenslagen wäre diese Arbeit nicht zu dem Werk geworden, was es heute ist und wir haben es „nebenher“ noch geschafft zu heiraten.

Nicht zu vergessen sind meine begleitenden HiWis und Studenten, aus denen auch Freundschaften entstanden sind. Yannik Seldschopf und Heiko Baumann – ich hoffe die Zusammenarbeit hat sowohl mich als auch Euch vorangebracht.

Heiko Schwegmann, Antonia Lindner, Heiko Baumann und Michael Kunert danke ich für die kritische Durchsicht der Arbeit.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre Unterstützung und ihr Vertrauen während des Studiums und der Promotionszeit bedanken.

Inhalt

Vorwort.....	
1. Einleitung und Motivation	1
2. Stand des Wissens.....	4
2.1 Eisen und der Werkstoff Stahl	4
2.2 Allgemeines zur Korrosion.....	4
2.2.1 Chemische Thermodynamik der Korrosion.....	5
2.2.2 Ablauf der Korrosion von Baustahl	7
2.3 Elektrochemische Grundlagen	9
2.3.1 Elektrochemische Spannungsreihe	10
2.3.2 Nernstsche Gleichung für das Elektrodenpotenzial	11
2.3.3 Potenzial und Bezugselektroden	12
2.3.4 Elektrochemisches Gleichgewicht	13
2.3.5 Die Faradayschen Gesetze	13
2.4 Elektrochemie der Eisen- bzw. Stahlkorrosion.....	14
2.4.1 Gleichgewichtspotenzial und Überspannung.....	17
2.4.2 Geschwindigkeitsbestimmender Schritt und die Nernstsche Diffusionsschicht	18
2.4.3 Passivierung	20
2.5 Korrosionsarten.....	22
2.5.1 Sauerstoffkorrosion	23
2.5.2 Atmosphärische Korrosion	24
2.5.3 Korrosion in Meerwasser.....	25
2.5.4 Flächen- und Muldenkorrosion	26
2.5.5 Loch- und Spaltkorrosion	26
2.6 Prinzip der Polarisationsmessung	27
2.6.1 Theoretischer Hintergrund der Tafel-Geraden.....	29
2.7 Korrosionszonen bei Stahlspundwänden.....	31
2.8 Korrosionsprodukte und Deckschichtbildung	33
2.9 Wasser als Korrosionsmedium - Einflussparameter	34
2.9.1 Temperatur	35
2.9.2 Sauerstoffgehalt.....	36
2.9.3 Anionen.....	38
2.9.4 Kationen.....	39

2.9.5	pH-Wert.....	40
2.9.6	Fließgeschwindigkeit.....	41
2.9.7	Organische Wasserinhaltsstoffe.....	42
2.10	W ₀ -Faktor (Korrosivität von Gewässern).....	43
2.11	Stahlzusammensetzung.....	45
2.11.1	Einfluss des Oberflächenzustandes und des Metallgitters.....	46
3.	Ausgangsdaten der Spundwandbauwerke.....	48
3.1	Standorte der Bauwerke der verwendeten Spundwandproben.....	51
3.2	Einfluss des Bauwerksalters.....	53
3.3	Stahlzusammensetzung der Spundwandproben.....	54
3.4	Schliffbilder der Spundwandstähle.....	56
4.	Experimenteller Teil.....	57
4.1	Verwendete Korrosionsmesszelle.....	57
4.2	Gewinnung der Messproben und Probenpräparation.....	59
4.3	Durchführung der Messungen in der Korrosionsmesszelle.....	60
4.3.1	Polarisationsmessung.....	60
4.3.2	Gleichgewichtspotenzialmessung.....	60
4.4	Batchversuche.....	61
4.5	Verwendete Stähle.....	63
4.6	Modelllösungen.....	64
4.6.1	Genormtes Brack- und Meerwasser nach DIN.....	65
4.6.2	Einstellung der Säurekapazität.....	67
4.6.3	Modelllösungen mit definierten W ₀ -Faktoren.....	68
4.6.4	Variierter Sauerstoffgehalt.....	69
4.6.5	Einfluss von organischen Wasserinhaltsstoffen.....	70
4.7	Auswertung und Berechnung der Korrosionsraten.....	70
4.7.1	Korrosionskoeffizient Labor/Natur.....	72
4.8	Formel nach Paul (Berechnung Korrosionsstrom).....	73
4.9	Weitere Messmethodik.....	74
4.9.1	Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES).....	74
4.9.2	Gelöster organischer Kohlenstoff.....	74
4.9.3	Anionen (Chlorid und Sulfat).....	74
4.9.4	Bestimmung des Calciumgehaltes mittels AAS.....	75

4.9.5	Volumetrische Methoden (Bestimmung von Calcium und der Säurekapazität)	75
5.	Ergebnisse und Diskussion	76
5.1	Reproduzierbarkeit des Versuchsaufbaus und der Auswertung	76
5.2	Mechanische Materialkennwerte	79
5.2.1	Orientierung der Walzrichtung	79
5.2.2	Probenvorbereitung	81
5.2.3	Mittlere Korngröße der Stahlproben	85
5.3	Einflüsse des Immersionsmediums	86
5.3.1	Temperatur	86
5.3.2	pH-Wert	90
5.3.3	Rührgeschwindigkeit/Fließgeschwindigkeit	92
5.3.4	Salzgehalt (elektrische Leitfähigkeit)	95
5.3.5	Sauerstoffgehalt	99
5.3.6	Organische Wasserinhaltsstoffe	101
5.4	Einfluss der Stahlzusammensetzung	106
5.4.1	Natriumsulfat- und Natriumchlorid-Modelllösungen	107
5.4.2	Genormtes Brackwasser (DIN BW)	113
5.4.3	Vergleich der Korrosionsraten der verschiedenen Baustahlproben aus verschiedenen Immersionsmedien	114
5.4.4	Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Baustähle in natürlichen Gewässern	116
5.5	Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Sauerstoffgehalt	118
5.6	Ergebnisse in Bezug auf den W_0 -Faktor	120
5.6.1	Immersionen mit verschiedenen W_0 -Faktoren	121
5.6.2	Variation der Salzkonzentration	123
5.6.3	Reale Gewässer	125
5.6.4	Batchversuche	130
5.6.5	Ergebnisse nach Paul	131
5.7	Vergleich der Labordaten mit Daten aus der Natur	132
5.7.1	Genormtes Brackwasser (DIN BW)	132
5.7.2	Genormtes Meerwasser (DIN MW)	133
5.7.3	Vergleich von Brack- und Meerwasser nach DIN	134
5.7.4	Vergleich der W_0 -Faktoren der angepassten DIN-Modelllösungen mit den W_0 -Faktoren in der Natur	135

5.7.5	Auswertung mit der Formel nach Paul und Vergleich	136
5.7.6	Gelöstes und suspendiertes Eisen	138
5.7.7	Batchversuche	141
5.7.8	Korrosionskoeffizienten	143
6.	Zusammenfassung	147
7.	Ausblick.....	157
8.	Literatur	159
9.	Abkürzungsverzeichnis.....	176
10.	Anhang (Datenliste der Versuche)	178
10.1	mit NaCl ($c(\text{NaCl}) = 0,03 \text{ mol/L}$) in der KMZ	179
10.2	mit Na_2SO_4 ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$) in der KMZ.....	183
10.3	mit definiertem W_0 -Faktor in der KMZ.....	190
10.4	mit natürlichen Gewässern in Bezug auf den W_0 -Faktor in der KMZ.....	192
10.5	mit DIN BW (KMZ).....	193
10.6	mit variiertem Sauerstoffgehalt (DIN BW) in der KMZ.....	198
10.7	mit DIN MW (KMZ).....	198
10.8	Gewässer- und weitere Daten der 15 ausgewählten Standorte	201
10.9	Weitergehende Stahlanalytik der 15 ausgewählten Baustähle	202

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verlauf des Korrosionsabtrags (modifiziert nach Melchers [21]).....	8
Abbildung 2: Potenziale der kathodischen Reaktionen [34]	16
Abbildung 3: Pourbaix-Diagramm von Eisen ($\Sigma\text{Fe} = 10^{-10}$, 298.15 K, 10^5 Pa) [44].....	17
Abbildung 4: Typische Stromdichte-Spannungskurve eines passivierbaren Metalls	21
Abbildung 5: Korrosionsarten und Korrosionsrate von unlegiertem Stahl in belüftetem Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert [45]	23
Abbildung 6: Schema der Sauerstoffkorrosion.....	24
Abbildung 7: Anodische und kathodische Teilstromkurve mit resultierendem Gesamtstrom (modifiziert nach [14]).....	28
Abbildung 8: Typisches halblogarithmisches Spannungs-Strom-Diagramm der durchgeführten Experimente	29
Abbildung 9: Spannung-Strom-Diagramm mit eingezeichneten Tafel-Geraden	30
Abbildung 10: Typische Abtragung einer Spundwand mit Tiefenprofil [81].....	32
Abbildung 11: Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration von der Salinität und der Temperatur nach DIN 25814 [102]	37
Abbildung 12: Effekt der gelösten Sauerstoffkonzentration auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Baustahl in langsam bewegtem destilliertem Wasser und in einer Natriumpolyphosphatlösung, 48 h-Versuche, 25 °C [104].....	38
Abbildung 13: pH-Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit verschiedener Werkstoffe (modifiziert nach Galva Swiss Oberflächentechnik [118])	41
Abbildung 14: Spundwände auf Borkum mit erkennbarem Tidehub und atmosphärischer Korrosion.....	48
Abbildung 15: Ausschnitt aus der Bundeswasserstraßenkarte mit Markierungen der Probenahmestellen	49
Abbildung 16: Vergleich der mittleren Korrosionsraten Unterwasser (UW) über der Standzeit der Spundwandbauwerke (Daten aus [11]).....	54
Abbildung 17: Silizium- und Aluminiumgehalt in den Baustählen nach deren Herstellungsjahr	55
Abbildung 18: Schematischer Aufbau der Korrosionsmesszelle (KMZ)	58
Abbildung 19: Fertig präparierte Probekörper vor Versuchsbeginn.....	59
Abbildung 20: Typischer Verlauf einer Gleichgewichtspotenzialmessung einer Baustahlprobe in einer Salzmodelllösung (Spannung gegen Ag/AgCl).....	61
Abbildung 21: Typischer Verlauf des pH-Wertes und der Sauerstoffkonzentration während einer Polarisationsmessung (in DIN BW).....	72
Abbildung 22: Halblogarithmisches Spannungs-Strom-Diagramm mit einem Auszug von sechs Versuchen aus einem zwölfmal wiederholten Versuch	77
Abbildung 23: Zwölf Versuche zur Bestimmung der Korrosionsraten unter denselben Rahmenparametern ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01$ mol/L, 200 rpm, $T = 20$ °C).....	78
Abbildung 24: Schliffbild der Probenoberfläche quer zur Walzrichtung von Probe 50 b in zehnfacher Vergrößerung.....	80

Abbildung 25: Schliffbild der Probenoberfläche längs zur Walzrichtung von Probe 50 c in zehnfacher Vergrößerung.....	80
Abbildung 26: Einfluss der Körnung bei der Vorbereitung der Probenoberfläche auf die Korrosionsrate.....	83
Abbildung 27: Gleichgewichtspotenzial der Versuchsreihe der mit unterschiedlichen Körnungen vorbereiteten Probenoberflächen	84
Abbildung 28: Abhängigkeit der Korrosionsrate von 15 Baustählen in einer Na ₂ SO ₄ -Lösung (c = 0,01 mol/L) von deren ASTM-Korngrößen.....	85
Abbildung 29: Temperatureinfluss auf die Korrosionsrate von zwei verschiedenen Proben (Na ₂ SO ₄ -Lösung; 200 rpm).....	87
Abbildung 30: Reziproke Temperaturabhängigkeit der Korrosionsrate zweier verschiedenen Proben	89
Abbildung 31: Einfluss des pH-Wertes auf die Korrosionsrate in einfachen Salz-Modellösungen	91
Abbildung 32: Einfluss der Rührgeschwindigkeit in den beiden Standard-Modellösungen mit jeweils angepassten Wurzelfunktionen.....	93
Abbildung 33: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Korrosionsrate (Rhein-Wasser; 20 °C).....	94
Abbildung 34: Massenverlust der Probekörper in Doppelbestimmung bei hohen NaCl-Konzentrationen (Batchversuche)	96
Abbildung 35: Einfluss des Salzgehaltes bzw. der elektrischen Leitfähigkeit auf die Korrosionsrate (UW) in der Natur	98
Abbildung 36: Korrosionsrate über den Sauerstoffgehalt zu Versuchsbeginn.....	99
Abbildung 37: Korrosionsrate über den Sauerstoffgehalt beim Gleichgewichtspotenzial	100
Abbildung 38: Korrosionsraten bei verschiedenen DOC-Konzentrationen aus dem HO-See mit Zugabe von Na ₂ SO ₄	102
Abbildung 39: Korrosionsraten mit verschiedenen DOC-Gehalten aus dem HO-See mit Zugabe von NaCl	103
Abbildung 40: Korrosionsraten im Unterwasserbereich (UW) für die jeweilige DOC-Konzentration bei den Probenahmestellen in der Natur.....	105
Abbildung 41: Korrosionsraten von fünfzehn ausgewählten Baustählen in NaCl-Modellösung (200 rpm, 20 °C, Sauerstoffgehalt. 7,0-7,5 mg/L)	107
Abbildung 42: Korrosionsraten von fünfzehn ausgewählten Baustählen in Na ₂ SO ₄ -Modellösung (200 rpm, 20 °C, Sauerstoffkonz. 7,0-7,5 mg/L).....	108
Abbildung 43: Vergleich der Korrosionsraten in den beiden einfachen Salz-Modellösungen	109
Abbildung 44: Korrosionsrate der Spundwandproben in den beiden einfachen Salz-Modellösungen und der Kohlenstoffgehalt (w%) der entsprechenden Probe	110
Abbildung 45: Korrosionsrate der Spundwandproben in den beiden einfachen Salz-Modellösungen und der Chromgehalt (w%) der entsprechenden Probe	111
Abbildung 46: Korrosionsrate der Spundwandproben in den beiden einfachen Salz-Modellösungen und der Phosphorgehalt (w%) der entsprechenden Probe.....	112
Abbildung 47: Bestimmung der Korrosionsrate von sieben Baustählen in DIN BW.....	113

Abbildung 48: Korrosionsrate der Baustähle in Na ₂ SO ₄ und in NaCl (20 °C; 200 rpm; Sauerstoffgehalt 7,0 bis 7,5 mg/L).....	114
Abbildung 49: Korrosionsrate der Baustähle in Na ₂ SO ₄ und NaCl und in DIN BW (20 °C; 200 rpm; Sauerstoffgehalt 7,0 bis 7,5 mg/L).....	115
Abbildung 50: Korrosionsrate in der Natur (UW) und der Kohlenstoff- und Kupferanteil im Stahl in w%	117
Abbildung 51: Einfluss des Sauerstoffgehaltes (■) und der Temperatur auf die Korrosionsrate (Δ) (Rhein-Wasser; 200 rpm; Probe 8).....	118
Abbildung 52: Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung der Säurekapazität.....	120
Abbildung 53: Korrosionsrate über den W ₀ -Faktor von den Basisversuchen der W ₀ -Versuchsreihe (200 rpm; T = 20 °C).....	121
Abbildung 54: Gleichgewichtspotenziale (gegen Ag/AgCl-Bezugselektrode) von Probe 50 in den W ₀ -Basisversuchslösungen (T = 20 °C).....	123
Abbildung 55: Korrosionsrate über den W ₀ -Faktor von Modelllösungen mit erhöhten und verringerten Salzkonzentrationen (200 rpm; T = 20 °C).....	124
Abbildung 56: Ermittelte Korrosionsraten für unterschiedliche Lösungen und Gewässerproben mit unterschiedlichen W ₀ -Faktoren (200 rpm; T= 20°C).....	126
Abbildung 57: Korrosionsraten (UW) von Baustählen in der Natur über deren W ₀ -Faktor mit Unterscheidung der Standzeit der Bauwerke aufgetragen.....	128
Abbildung 58: GGW-Potenziale der W ₀ -Versuche (gegen Ag/AgCl-Bezugselektrode) über den Korrosionsstrom der jeweiligen Versuche aufgetragen	129
Abbildung 59: Mittelwerte der gravimetrischen Massenverluste der Batchversuche (t = 30 d) mit Modelllösungen mit unterschiedlichen W ₀ -Faktoren.....	130
Abbildung 60: Korrosionsstrom nach Paul über den W ₀ -Faktor	131
Abbildung 61: Ergebnisse der Anpassung der Versuche in DIN BW von acht Baustahlproben mit den Werten der jeweiligen Leitfähigkeiten (■)	132
Abbildung 62: Ergebnisse der Anpassung der Versuche in DIN MW von sieben Baustahlproben mit den Werten der jeweiligen Leitfähigkeiten (■).....	133
Abbildung 63: Vergleich von DIN MW und DIN BW bei verschiedenen Leitfähigkeiten.....	134
Abbildung 64: Vergleich der W ₀ -Faktoren der angepassten DIN-Modelllösungen mit den W ₀ -Faktoren der Natur der entsprechenden Proben.....	136
Abbildung 65: Berechneter Korrosionsstrom nach Paul der 15 verwendeten Proben über die entsprechende elektrische Leitfähigkeit der 15 Standorte.....	137
Abbildung 66: Menge an Eisen in der Lösung am Versuchsende über die Korrosionsrate des entsprechenden Versuches mit Probe 41 (DIN MW; 20 °C; 200 rpm).....	139
Abbildung 67: Menge an Eisen in der Lösung am Versuchsende über die Korrosionsrate der entsprechenden Versuche in DIN MW von den Probekörpern 41, 67, 122, 127, 130 und 138 (20 °C; 200 pm).....	140
Abbildung 68: Ergebnisse der Batchversuche mit angepassten Leitfähigkeiten von DIN MW und DIN BW an die Gewässerdaten der verschiedenen Proben.....	142
Abbildung 69: Übersicht über die Ergebnisse der verschiedenen Batchversuche in verschiedenen Modelllösungen und mit verschiedenen Probekörpern (23 °C; 50 % rel. Luftfeuchte)	143

Abbildung 70: Korrosionsrate (UW) der Proben in der Natur über die jeweils entsprechende Korrosionsrate derselben Probe im Labor in DIN BW oder DIN MW (KMZ).....	144
Abbildung 71: Korrosionsrate der angepassten Laborversuche über die Korrosionsrate NW aus der Natur.	146

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle [3]	10
Tabelle 2: Faktoren zur Berechnung des W_0 -Faktors (Auszug aus [10]).....	44
Tabelle 3: Abschätzung der Korrosionswahrscheinlichkeiten nach DIN 50929-3 [10].....	45
Tabelle 4: Maximale Zusammensetzung der Legierungselemente verschiedener Stähle nach der Stückanalyse in w% (Auszug aus [130,131]).....	45
Tabelle 5: Auszug aus den Gewässerparametern der beprobten Gewässer	51
Tabelle 6: Legierungselemente in den verwendeten Stählen in w%	63
Tabelle 7: Parameter der drei verwendeten natürlichen Gewässer.....	65
Tabelle 8: Parameter der drei verwendeten natürlichen Gewässer zur Berechnung des W_0 -Faktors	65
Tabelle 9: Zusammensetzung von synthetischem Brack- und Meerwasser [146]	66
Tabelle 10: Elektrische Leitfähigkeit (mS/cm) der Wasserproben stammend von Süßwasserbauwerken	66
Tabelle 11: Elektrische Leitfähigkeit (mS/cm) der Wasserproben stammend von Brackwasserbauwerken	66
Tabelle 12: Elektrische Leitfähigkeit (mS/cm) der Wasserproben stammend von Meerwasserbauwerken	67
Tabelle 13: Salzkonzentrationen der Modelllösungen zur Einstellung der Säurekapazität	67
Tabelle 14: Zusammensetzung der Basis-Modelllösungen für die Basisuntersuchungen des W_0 -Faktors	68
Tabelle 15: Zusammensetzung der Modelllösungen für die Variationen des W_0 -Faktors	69
Tabelle 16: Zusammensetzung des Hohlohsee-Extrakts HO 13 FA in w% [129]	70
Tabelle 17: Ergebnisse der Versuchsreihe mit verschiedenen Probekörpern	81
Tabelle 18: Gleichgewichtspotenzial bei verschiedenen pH-Werten bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode	82
Tabelle 19: Mittlere Korrosionsraten im Emdener Hafen am Ein- und Auslauf eines Kühlwasserkreislaufes [162].....	89
Tabelle 20: Gleichgewichtspotenzialmessung bei Batchversuchen mit verschiedenen Salzgehalten	97
Tabelle 21: Masseverlust der Probekörper (w%) bei den Batchversuchen in DIN BW und DIN MW mit und ohne der Zugabe von gelösten Hohlohseeextrakt (HO 13 FA).....	104
Tabelle 22: Maximale Eindringtiefe und Korrosionsrate der W_0 -Bereiche nach DIN 50929-3	127
Tabelle 23: Vergleich des Korrosionsstroms nach Paul bei zwei Temperaturen (8 °C/20 °C) und aus den Experimenten in verdünntem DIN MW (20 °C).....	138
Tabelle 24: Werte der Korrosionskoeffizienten.	145

Publikationsverzeichnis

Poster-Veröffentlichung, Vergleich der Abrostungsraten von Stahl zwischen Natur und Labor; Jahrestagung Gesellschaft für Korrosionsschutz e. V.(GfKORR); Frankfurt 6./7. November 2012

Ruppert, J., Frimmel, F., Baier, R., Binder, G., Comparison of corrosion rates obtained from laboratory and field data, *Materials and Corrosion* 67 (6) (2016) 660–666.

Ruppert, J., Frimmel, F. H., Baier, R., Baumann, H., Investigation of corrosion rates with an electrochemical measuring cell in relation to the W0-factor according to DIN 50929-3 and the concentration of dissolved organic carbon (DOC), *Materials and Corrosion* 68 (4) (2017) 476–482.

1. Einleitung und Motivation

Der griechische Philosoph Plato (427-347 v. Chr.) berichtet in überlieferten Aufzeichnungen bereits über „Rost als das Erdige, dass sich aus Metall ausscheidet“ [1]. Korrosion leitet sich vom lateinischen „corrodere“ ab, was so viel bedeutet wie zerfressen, zersetzen oder zernagen. Der Begriff Korrosion wurde erstmals 1667 in den „Philosophical Transaction“ veröffentlicht. In Deutschland tauchte der Begriff das erste Mal in einer Übersetzung aus dem französischen über die Bleiweißherstellung im Jahre 1795 auf [1].

Im alltäglichen Leben nehmen wir Korrosion z. B. als Rost am Auto oder Fahrrad wahr. Im vermutlich schlimmsten Fall als Wasserrohrbruch im Bereich der Trinkwasserversorgung. Große Aufmerksamkeit wird der Korrosion im alltäglichen Leben jedoch kaum geschenkt. Die Grundlagen der Korrosion in ihrer Form der unerwünschten Änderung metallischer Werkstoffe ist bereits vielfach in der Literatur beschrieben [2–5].

In Industrienationen entstehen durch Korrosion jährliche Kosten im Wert von etwa 2 bis 4 % des Bruttoinlandsprodukts [6,7]. Schäden durch Korrosion lassen sich nach Rahmel und Schwenk in der technischen Welt in drei Punkte einteilen [7]:

- a) Wertverluste an Werkstoffen und Anlagen durch Korrosion;
- b) Gefährdung von Produktionsanlagen (und evtl. Menschen) als Folge von Korrosionsschäden;
- c) Zusammenhang zwischen der Realisierung neuer Technologien und Produktionsverfahren mit der Entwicklung korrosionsbeständiger Werkstoffe und besserer Schutzverfahren.

Durch Korrosion oder Korrosionsschäden kann unter Umständen eine Gefährdung für die Umwelt entstehen. Die meisten Schwermetalle wirken schon in geringen Mengen gesundheitsschädlich. Bei der Korrosion können sich diese Metalle aus dem Werkstoff lösen und dies kann zu schwerwiegenden Folgen führen. Die erlaubten Grenzwerte für Metalle im Trinkwasser sind in der Trinkwasserverordnung [8] geregelt. Der Grenzwert für Eisen liegt z. B. bei 0,2 mg/L. Schlimmere Umweltschäden entstehen jedoch erst durch Funktionsversagen von Bauteilen und Produktionsanlagen, was z. B. zum Auslaufen von Chemikalien führen kann.

Ein häufig verwendetes Bauteil im Stahlwasserbau ist die Spundwandbohle aus Baustahl. Spundwände werden zum Einfassen von Ufern von Flüssen und Kanälen oder auch in Häfen zur Hafengebäudebefestigung von z. B. Molen verwendet.

Da die Spundwände auch statischen Beanspruchungen gerecht werden müssen, erfordert dies eine gewisse Wandstärke der Bohlen. Durch die Korrosion und den Materialabtrag in der natürlichen Umgebung tritt eine Schwächung bzw. Verringerung der Wandstärke ein. Daraus resultiert, dass die Nutzungsdauer einer Spundwand zum Teil durch die

wasserseitige Korrosion und die Korrosion von der Bodenseite bestimmt wird. Dabei wird meist nur die wasserseitige Korrosion betrachtet und die Korrosion auf der Bodenseite vernachlässigt. In einigen Ausnahmefällen, wie der Mikrobiell Induzierten Korrosion (MIK), können die Korrosionsraten auf der Bodenseite allerdings eklatant höher liegen.

Die Kenntnis der Nutzungsdauer einer Spundwand aufgrund ihrer Abrostung oder Korrosionsrate unter den gegebenen wasserchemischen Voraussetzungen ist neben der Standsicherheit auch von großem wirtschaftlichem Interesse. Beim Bau einer Spundwand muss die Korrosionsrate über die Standzeit abgeschätzt werden und aufgrund dieser in einer gewissen Wandstärke dimensioniert oder andere Korrosionsschutzmaßnahmen wie eine Korrosionsschutzbeschichtung oder ein kathodischer Korrosionsschutz vorgehalten werden. Die vorgesehene Nutzungsdauer von 50 bis 80 Jahren wird aufgrund lokaler Korrosionsschäden nur selten erreicht [9]. Dies ist ein Grund, weshalb genauere Möglichkeiten der Vorhersage wünschenswert wären.

Ziel dieser Arbeit war die Überprüfung und Entwicklung eines schnellen elektrochemischen Prüfverfahrens, welches die Korrosion auch quantitativ angibt, um Vorhersagen der Korrosionsrate zu treffen und um mit diesen Ergebnissen Vergleiche mit der Natur herstellen zu können, um evtl. Korrelationen zu finden. Dabei wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt.

- Ansetzen von möglichst naturnahen Lösungen aus Brackwasser und Meerwasser nach Norm mit entsprechenden Leitfähigkeiten der verschiedenen Gewässer in der Natur. Zudem die Verwendung von Stahlspundwandproben, welche als Stahlbauteil im entsprechenden Gewässer verbaut ist/war.
- Der zweite Ansatz erfolgt mit Modelllösungen, welche über den W_0 -Faktor aus DIN 50929-3 [10] definiert sind. Dieser Faktor erlaubt, die Korrosivität eines Gewässers gegenüber Baustahl abzuschätzen.

Als Vorabuntersuchungen werden Parameter untersucht, welche Einfluss auf die Korrosivität haben aber nicht im W_0 -Faktor enthalten sind, wie z. B. die Sauerstoffkonzentration, die Temperatur oder der Einfluss von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC), um die Frage zu klären, ob und wie der W_0 -Faktor evtl. überarbeitet werden sollte.

Eine weitere Fragestellung war, inwieweit die chemische Stahlzusammensetzung und die mechanischen Eigenschaften der Stahlproben die Korrosion in den Laborexperimenten in der elektrochemischen Messzelle, aber auch in der Natur beeinflusst.

Die Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) hat im Rahmen eines EU-weiten Forschungsvorhabens umfassende Restwanddickemessungen an Spundwandbauwerken mittels Ultraschallmessung durchgeführt. Zudem sind im Zuge dieser Untersuchungen der Wasserchemismus der verschiedenen beprobten Orte bestimmt, sowie Stahlproben

entnommen und analysiert worden [11]. Diese Daten und Proben dienen als Grundlage für die Gewässer-, Stahl- und Korrosionswerte aus der Natur.

2. Stand des Wissens

2.1 Eisen und der Werkstoff Stahl

Eisen ist nach Aluminium das am zweithäufigsten vorkommende Metall der Erde und in der Erdkruste mit 6,2 % nach Sauerstoff, Silizium und Aluminium das vierthäufigste Element [12]. Chemisch reines Eisen ist ein silberweißes, verhältnismäßig weiches, dehnbares, recht reaktionsfreudiges Metall mit einer Dichte von $7,873 \text{ g/cm}^3$ und einem Schmelzpunkt von 1535 °C . Es kommt in drei enantiotropen Modifikationen vor:

- α - Eisen (kubisch-raumzentriert, ferromagnetisch),
- γ - Eisen (kubisch-dichteste Packung, paramagnetisch),
- δ - Eisen (kubisch-raumzentriert, paramagnetisch), deren Umwandlungspunkte bei 906 °C und 1401 °C liegen [12].

Der Einsatz von reinem Eisen ist begrenzt, stattdessen findet es in sehr vielen verschiedenen Stahlsorten als Legierung Verwendung. Durch Reduktion oxidierter Eisenerze mit Koks in Schächtofen wird Roheisen für die weitere Bearbeitung gewonnen.

Chemisch reines Eisen findet in kleinen Mengen Verwendung als Katalysator, Arzneimittel (Eisenpräparate) oder für Pigmente.

Legierte und unlegierte Stähle (Baustahl) sind von großer technischer Bedeutung. Sie finden Anwendung im Maschinenbau, Bauwesen (u. a. als Spundwände) oder im Fahrzeugbau. Die Bedeutung kommt insbesondere durch die verhältnismäßig guten Werkstoffeigenschaften und die moderate Beständigkeit von Baustahl gegen Wasser und Wasserdampf. Der Widerstand gegenüber seiner Umwelt ist bei Baustahl allerdings geringer als z. B. für Aluminium oder Edelstahl [13].

2.2 Allgemeines zur Korrosion

Nach DIN EN ISO 8044 ist die Korrosion wie folgt definiert: „Physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann.“ [14]. Mit der zusätzlichen Anmerkung, dass diese Wechselwirkung häufig elektrochemischer Natur ist [14].

Andere Literaturstellen sprechen von einem Prozess, bei dem das Metall wieder in seinen ursprünglichen Zustand (Erz bzw. Oxid) oder eine energetisch günstigere Verbindung übergeht [15]. Dabei wird die Korrosion der Metalle wiederum definiert als von der Oberfläche ausgehende Beschädigung durch chemische Reaktionen des Metalls mit Bestandteilen der Umgebung [16].

Allgemein haben Werkstoffe mechanische und chemische Eigenschaften. Die Zerstörung durch mechanische Einflüsse ist allgemein bekannt (Deformation, Bruch usw.). Bei der

Zerstörung durch chemische Einflüsse und Korrosion werden die Schäden häufig erst lange nach ihrem Auftreten erkannt und es würden sich bei geeigneten Korrosionsschutzmaßnahmen bis zu 30 % verhindern lassen [7]. Neben der elektrochemischen Korrosion sind die physikalische, biologische und die chemische Korrosion zu nennen. Statt einer strengen Trennung der beiden Mechanismen (chemische und elektrochemische Korrosion) wird zum Teil auch davon gesprochen, dass die elektrochemische Korrosion vorwiegend unter Beteiligung elektrochemischer Vorgänge abläuft und die chemische Korrosion unter vorwiegender Mitwirkung chemischer Reaktionen zwischen Metall und Ionen des Angriffsmittels (z. B. H^+ -Ionen) [17].

Nach den Gesetzen der physikalischen Chemie gehört die Korrosion zur allgemeinen Klasse der Phasengrenzreaktionen in einem heterogenen System zwischen Metall und Korrosionsmedium (z. B. Elektrolyt). Die topochemische (ortsgebundene) Reaktion findet dabei an der Phasengrenze des Metalls mit dem Medium statt. Dabei entsteht ein Abtrag des Metalls, wobei das Metall oxidiert wird und im Medium in Form von Ionen in Lösung gehen kann oder als festes Korrosionsprodukt abgeschieden werden kann. Das Korrosionsmedium kann gasförmig, flüssig oder als Feststoff vorliegen.

Chemisch gesehen ist die Metallkorrosion bei Raumtemperatur eine Redoxreaktion, welche an der Grenzfläche von Metall und Flüssigkeit stattfindet. Dabei gibt es Elektronenübergänge zwischen dem Oxidationsmittel und dem Reduktionsmittel. Anode und Kathode können dabei das Oxidations- bzw. das Reduktionsmittel sein, aber es kann auch inerte Kathoden geben.

In der Natur kommen Metalle als Erze (Metalloxide, -sulfide, -karbonate etc.) vor. Um aus den Eisenerzen großtechnisch Stahl herzustellen, wird ihnen im Hochofen Energie zugefügt. Thermodynamisch stabil ist ein System aber nur, wenn es sich in einem energetisch günstigen Zustand befindet. Das bedeutet, dass bei der Entstehung der Eisenoxide wieder Energie frei wird (exergoner Prozess), wenn diese erneut aus Stahl und Sauerstoff gebildet werden. Wenn die richtigen Bedingungen, wie z. B. ein Elektrolyt und Sauerstoff vorhanden sind, geschieht dies durch Korrosion.

2.2.1 Chemische Thermodynamik der Korrosion

Die chemische Thermodynamik der Korrosion erlaubt eine theoretische Aussage darüber, ob überhaupt eine Reaktion ablaufen kann [18]. Sie ermöglicht jedoch keine Aussage über die Korrosionsgeschwindigkeit.

Bilden das korrodierende Metall, der angrenzende Elektrolyt und die angrenzende Gasphase ein System, und sind die Systemgrenzen so gewählt, dass es keinen weiteren Stoff- oder Energieaustausch mit der Umgebung gibt, dann vergrößern die Veränderungen (z. B. Korrosion) die Entropie S [3]. Die freie Energie F (bei konstantem Volumen) und die

Gibbssche freie Enthalpie G (bei konstantem Druck) berechnen sich bei isothermen Systemen allgemein nach folgenden Gleichungen:

$$F = U - TS \quad (1)$$

$$G = H - TS \quad (2)$$

Dabei ist T die absolute Temperatur (in K), S die Entropie des Systems, U die innere Energie und H die Enthalpie ($H = U + pV$).

Durch Ableiten der einzelnen Werte bei konstanter Temperatur und konstantem Druck p bzw. Volumen V nach einer Reaktionslaufzahl ergeben sich ΔF und ΔG [3]:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S_V \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_p \quad (4)$$

Diese beinhalten die innere Energie ΔU , die Reaktionsenthalpie ΔH und die Reaktionsentropie ΔS (bei konstantem Druck bzw. Volumen). Für freiwillige Reaktionsabläufe nehmen ΔF und ΔG negative Größen an. Für die Bedingung $p \cdot dV = V \cdot dp = 0$ gilt:

$$\Delta F = \Delta G \quad (5)$$

Das System strebt dem Gleichgewicht zu, an dem es ein Minimum erreicht, oder der entsprechende Wert Null ist. Im Gleichgewichtszustand laufen Hin- und Rückreaktion gleich schnell ab und heben sich somit auf. Obwohl Korrosionsprozesse durchweg irreversibel ablaufen, interessieren Gleichgewichtsbetrachtungen auch in der Theorie der Korrosion, unter der Vereinfachung, dass die Prozesse bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ablaufen. Dies ist zwar nicht in allen Fällen gegeben, aber kann in den meisten Fällen näherungsweise angenommen werden [3].

Für elektrochemische Reaktionen berechnet sich die Gibbssche freie Reaktionsenthalpie über

$$\Delta G = -zFE \quad (6)$$

z ist die Anzahl der übertragenen Elektronen in der betrachteten Reaktion, F die Faraday-Konstante ($A \cdot s/mol$) und E die Zellspannung (Potenzialdifferenz). Eine Reaktion verläuft spontan in einem System wenn $\Delta G < 0$ ist.

Demnach kann die Korrosionsreaktion ablaufen, wenn die Zellspannung (Potenzialdifferenz) positiv ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit (Korrosionsrate) basiert auf der Reaktionskinetik.

Durch Umstellen und Logarithmieren der Gleichung 6 wird die empirisch ermittelte Nernstsche Gleichung erhalten (vgl. Kapitel 2.3.2).

Die Zellspannung ist die Differenz aus den Potenzialen zweier Halbzellen-Reaktionen - einer anodischen und einer kathodischen. Das Potenzial einer Halbzellen-Reaktion kann nicht direkt gemessen werden, sondern wird gegen einen frei wählbaren Standard angegeben.

Hierfür hat sich die Standardwasserstoffelektrode etabliert. Ein Beispiel für die Berechnung der Eisenauflösung in Säure (Wasserstoff-Korrosion) ist in den Gleichungen 7 bis 9 gezeigt.

$$E = E(\textit{kathodische Reaktion}) - E(\textit{anodische Reaktion}) \quad (7)$$

$$E = E(H^+/H_2) - E(Fe/Fe^{2+}) \quad (8)$$

$$E = 0 - (-0,44) = +0,44 V \quad (9)$$

Die kathodische Reaktion ist hier eine Reduktion von H^+ -Ionen zu Wasserstoff (H_2) und die anodische Reaktion die Eisenauflösung unter Bildung von Fe^{2+} -Ionen. Da die Zellspannung in diesem Beispiel positiv ist, kann die Reaktion ablaufen [15]. Je größer diese Potenzialdifferenz ist, desto größer ist die treibende Kraft der Reaktion.

2.2.2 Ablauf der Korrosion von Baustahl

Die Kinetik der Korrosion von Baustahl hängt von metallurgischen Aspekten und den Umgebungsbedingungen ab [19] und ist somit eine Funktion von vielen Variablen und Unsicherheiten [20]. Unter Umgebungsbedingungen sind die Salinität, die Karbonatbilanz, der pH-Wert, die Temperatur, die Wasserbewegung, mariner Bewuchs und die Sauerstoffverfügbarkeit im Medium zu verstehen [21]. Die Temperatur hat auf eine Vielzahl dieser Faktoren Einfluss.

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Korrosionsgeschwindigkeit ist die Dicke der Schicht der bereits gebildeten Korrosionsprodukte (Deckschicht). Die Eindringtiefe der Korrosion ist in den meisten Fällen indirekt proportional zu der gebildeten Deckschicht [22].

Der Abtrag des Werkstoffes verläuft dabei nicht linear. In den meisten Fällen zeigt sich ein exponentieller Verlauf des Abtrags. Es existiert eine Vielzahl an Modellen zur Beschreibung der Korrosion. Die meisten besitzen allerdings nur Gültigkeit im Rahmen ihrer Kalibrierung in den jeweiligen durchgeführten Experimenten [21].

Die meisten Modelle sind dabei auf zwei Annahmen gestützt:

- Die diffusionskontrollierte Phase regelt den Korrosionsprozess auf unbestimmte Zeit.
- Die Diffusionskontrolle beginnt sofort nach dem Eintauchen des Werkstoffes in das Korrosionsmedium.

Diese Annahmen besitzen allerdings keine Allgemeingültigkeit. Ein Modell von Melchers [21] teilt den Ablauf der Korrosion in vier Phasen ein (Abbildung 1) und berücksichtigt, dass die Korrosion durch verschiedene Einflüsse bestimmt wird.

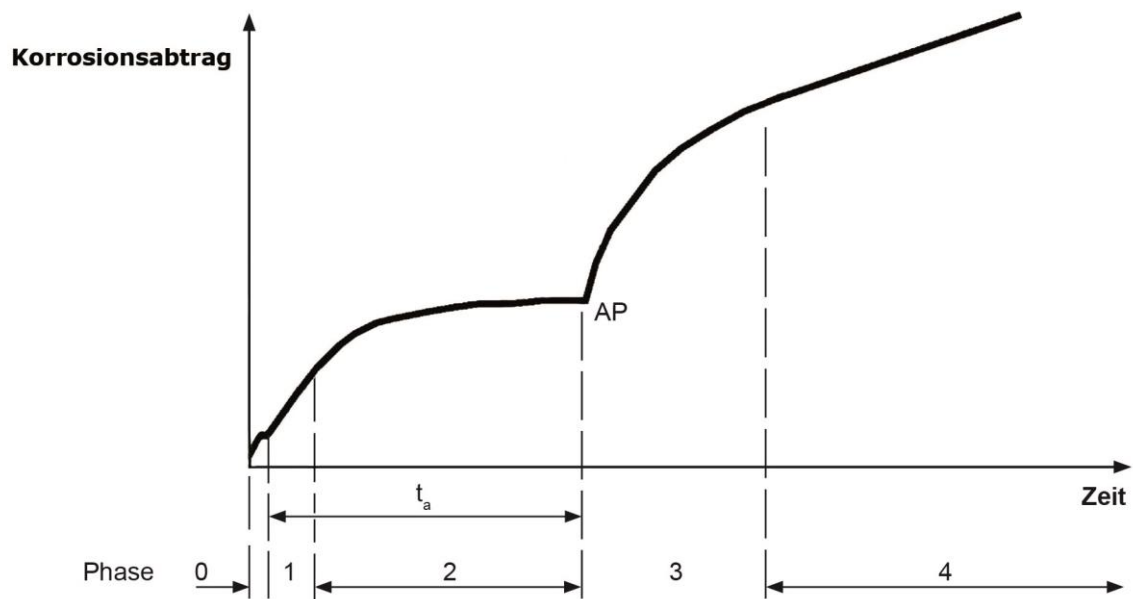


Abbildung 1: Verlauf des Korrosionsabtrags (modifiziert nach Melchers [21])

Phase 0 ist der Beginn der Korrosion am Werkstoff (Baustahl).

Phase 1 zeigt einen linearen Anstieg des Korrosionsabtrags mit der Zeit. In dieser kinetisch bestimmten Phase wird vorausgesetzt, dass die Korrosion anfänglich durch die Aktivierung kontrolliert ist und nach einer kurzen Zeit durch die Sauerstoffkonzentration geregelt wird [21]. In Phase 1 spielt z. B. die Überströmungsgeschwindigkeit des Wassers/der Lösung oder die Sauerstoffkonzentration eine Rolle [23]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche sind theoretisch diesem Abschnitt zuzuordnen.

Die nichtlineare Phase (Phase 2), welche durch die Sauerstoffdiffusion durch die Korrosionsprodukte bzw. Deckschicht kontrolliert wird, steigt die Korrosion nur noch mit $t^{0,5}$ an ($t = \text{Zeit}$) [24]. Dies gilt unter der Annahme, dass die gebildete Schicht der Korrosionsprodukte eine gleichmäßige Diffusionseigenschaft mit zunehmender Dicke habe. Sollte die Diffusionseigenschaft nicht gleichmäßig sein, so wäre der Exponent kleiner 0,5. Egal wie klein der Exponent wird, der Anstieg erreicht dennoch niemals Null. Phase 1 und 2 geben zusammen die aerobe Zeitspanne (t_a) der Korrosion wieder.

Bei vielen Ergebnissen von Langzeitauslagerungen oder Restwanddickemessungen von Baustahl in natürlichen Gewässern (bei verschiedenen Gewässertypen) können die Ergebnisse so interpretiert werden, dass die Korrosion nur diffusionskontrolliert sei. Die Korrosion in aquatischen Systemen wird nach einem Start mit erhöhter Stoffumsetzung des Werkstoffes (Anfangskorrosion) langsamer [25,26].

Ab dem anaeroben Punkt (AP) sind theoretisch anaerobe Bedingungen erreicht. Hier (Phase 3 und 4) kann der marine Bewuchs und das Wachstum von sulfatreduzierenden Mikroorganismen (SRB) bevorzugt sein [21]. Die Mikrobiell Induzierte Korrosion (MIK) durch

SRB zeigt einen schnellen Materialabtrag. Die Aktivität von SRB kann in zwei Phasen unterteilt werden. Ein rasches Wachstum der Anzahl an SRB und der damit einhergehenden Erhöhung der Schwefelwasserstoffbildung an der Metalloberfläche (Phase 3) und Phase 4, in welcher der Korrosionsabtrag nahezu linear mit der Zeit ansteigt [21]. In Phase 4 kann ein Zusammenhang zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserverschmutzungen auf Stickstoff-Basis als Nährstoff für die SRB und der Korrosionsrate gefunden werden [27]. Entsprechend ist in der Literatur zum Teil die Rede davon, dass bei Langzeitauslagerungen von Werkstoffen in natürlichen Gewässern die höchsten Korrosionsraten an den Orten mit der höchsten Wasserverschmutzung zu finden sind [28]. Dies gilt besonders im Bereich des anaeroben Fortschritts der Korrosion.

Der Ablauf der Korrosion nach Abbildung 1 lässt sich in vielen Naturmessungen wiederfinden [27] und ist gültig für Baustahl im Bereich des Wasserspiegels und im natürlichen Temperaturbereich von Gewässern [21]. Die Aufteilung des Korrosionsverlaufs in eine aerobe (Phase 1 und 2) und eine anaerobe Phase (3 und 4) findet sich zudem in der Literatur immer wieder. Allerdings ist es nicht immer der Fall, dass die Korrosion im späteren Verlauf durch Mikroorganismen vorangetrieben wird, sondern nur bei entsprechenden Voraussetzungen (Nährstoffsituation etc.).

Wird auf der y-Achse nicht der gesamte Materialabtrag durch Korrosion aufgetragen, sondern die Korrosionsrate pro Jahr, so ergibt sich ein exponentieller Abfall der Kurve mit der Zeit. Dies lässt sich neben Eisen auch für Aluminium und Kupfer beobachten [29].

Neben dem hier näher beschriebenen Modell von Melchers existiert eine Vielzahl an weiteren Modellen zur Beschreibung des Korrosionsverlaufs welche Soares et al. zusammen gefasst haben [30]. Die Modelle folgen hinsichtlich des Verlaufs zumeist einer exponentiellen Funktion mit Annäherung an einen bestimmten Wert, ähnlich dem beschriebenen Modell. Zum Teil existieren sogar Modelle für beschichteten Baustahl, in denen zu Beginn eine gewisse Zeit keinerlei Korrosion vorzufinden ist [31]. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass nicht-lineare Modelle besser geeignet sind um Korrosionsphänomene zu beschreiben [20].

2.3 Elektrochemische Grundlagen

Die Elektrochemie beschäftigt sich mit Reaktionen, bei denen chemische und elektrische Energie ineinander umgewandelt wird. Dabei werden Elektronen abgegeben und aufgenommen. Taucht ein Metall in eine einmolare Lösung seiner Salze, sind an der Phasengrenzfläche zwei Vorgänge möglich [32]:



Folglich kann Metall in Lösung gehen oder es können sich Kationen als Metall abscheiden. Bei der Oxidation von Metallen wird auch vereinfacht von einem Lösungsdruck der Metalle gesprochen [33]. Zwischen beiden Reaktionen stellt sich ein elektrochemisches Gleichgewicht ein. Dieses Gleichgewicht ist sowohl vom Metall als auch von dem Elektrolyten (Konzentration, Temperatur) abhängig. Werden zwei Metalle zusammengebracht und es soll ermittelt werden, welches den größeren Lösungsdruck aufweist, können die beiden Metalle elektrisch leitend verbunden werden und es wird der Elektronenfluss in der Elektrolytlösung untersucht. Das Metall mit dem höheren Lösungsdruck lädt sich negativ auf, das mit dem geringeren positiv. Dies lässt sich durch die eben genannten Gleichungen (10 und 11) erklären. Aus Versuchen, wie beschrieben, kann die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle ermittelt werden.

2.3.1 Elektrochemische Spannungsreihe

Damit eine Potenzialdifferenz gemessen werden kann, müssen immer zwei Elektroden vorhanden sein. Die Referenzelektrode, die als Nullpunkt definiert ist, ist die Standardwasserstoffelektrode. Wird das Potenzial eines Metalls unter standardisierten Bedingungen gegenüber der Standardwasserstoffelektrode gemessen und in einer Tabelle eingetragen, wird die elektrochemische Spannungsreihe erhalten.

Die elektrochemische Spannungsreihe gibt an, wie leicht oder schwer Metalle sich oxidieren lassen. Daraus ergibt sich eine Einteilung in unedle und edle Metalle. Tabelle 1 zeigt einen Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle mit Gold als edelstem Metall [3].

Tabelle 1: Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle [3]

Metall	Atom (Reduktionsmittel)	Kation (Oxidationsmittel)	Elektronen	E in Volt
Calcium	Ca	Ca ²⁺	2 e ⁻	-2,87
Natrium	Na	Na ⁺	e ⁻	-2,71
Magnesium	Mg	Mg ²⁺	2 e ⁻	-2,37
Mangan	Mn	Mn ²⁺	2 e ⁻	-1,18
Chrom	Cr	Cr ³⁺	3 e ⁻	-0,74
Eisen	Fe	Fe²⁺	2 e⁻	-0,44
Eisen	Fe	Fe³⁺	3 e⁻	-0,04
Wasserstoff	H ₂	2 H ⁺	2 e ⁻	±0,00
Kupfer	Cu	Cu ²⁺	2 e ⁻	+0,34
Gold	Au	Au ⁺	e ⁻	+1,70

Metalle mit positivem Potenzial gegenüber der Standardwasserstoffelektrode werden als edel bezeichnet, solche mit negativem Potenzial als unedel. Die Werte lassen sich auch für

Vergleiche nutzen – Eisen ist z. B. edler als Magnesium. Dies ist ein Grund weshalb Magnesium im Korrosionsschutz als galvanische Anode („Opferanode“) eingesetzt werden kann, um Eisen vor Korrosion zu schützen.

Die Werte der elektrochemischen Spannungsreihe sind alle gültig für eine Temperatur von 25 °C in einer einmolaren Lösung ihrer Salze. Soll das Potenzial eines Metalls unter anderen Bedingungen oder auch in Verbindung mit einem weiteren Metall bestimmt werden, so wird sich der Nernstschen Gleichung bedient.

2.3.2 Nernstsche Gleichung für das Elektrodenpotenzial

Das Realelektroden- oder Elektrodenpotenzial lässt sich nach Nernst, wenn kein Strom durch eine Elektrode fließt, wie folgt berechnen [34]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Me}^{z+}) \quad (12)$$

- E_0 = Standardelektrodenpotenzial (in V)
- R = allgemeine Gaskonstante (8,3145 J/mol K)
- T = Temperatur (in K)
- z = elektrochemische Wertigkeit des Materials
- F = Faraday-Konstante (96485 A s/mol)
- a = Ionenaktivität

Die Ionenaktivität ist in verdünnten Lösungen stets kleiner als die tatsächliche Ionenkonzentration. Sie ist aber proportional zur Ionenkonzentration. Der Faktor zwischen Konzentration und Aktivität wird Aktivitätskoeffizient genannt. Dieser ist abhängig von Temperatur und Druck, allerdings noch stärker von der Zusammensetzung der Elektrolytlösung. Mit zunehmender Verdünnung nimmt der Aktivitätskoeffizient zu. Bei unendlicher Verdünnung würde die Aktivität der Konzentration entsprechen.

Mit Hilfe der Nernstschen Gleichung lassen sich auch Redoxpotenziale berechnen. Wird z. B. das Redoxpotenzial der Sauerstoffreduktion ($E_0 = 0,401$ V) mit der vereinfachten Nernstschen Gleichung (Festlegung auf $T = 25$ °C, Zusammenfassung der Naturkonstanten und Umrechnungsfaktor) berechnet, ergibt sich:

$$E = 0,401V + \frac{0,059V}{4} \lg p(\text{O}_2) - 0,059V (pH - 14) \quad (13)$$

Diese Gleichung entspricht einer Geradengleichung, wenn das Potenzial über den pH-Wert aufgetragen wird. Diese Gerade lässt sich in einem Pourbaix-Diagramm (vgl. Abbildung 3) darstellen.

Generell finden sich gute Übereinstimmungen zwischen gemessenen Elektrodenpotenzialen und theoretisch berechneten nach Nernst [35]. Eine Beziehung zwischen dem Nernst-Potenzial des Metalls und dem Potenzial in seiner oxidierten Form diskutierte Butler bereits 1924 [36].

2.3.3 Potenzial und Bezugselektroden

Zwischen zwei Elektroden fließt nur ein Strom, wenn sie unterschiedliche elektrochemische Potenziale aufweisen und dadurch eine Potenzialdifferenz besteht [34]. Das elektrische Potenzial (φ) ist wie folgt definiert:

$$\varphi = \frac{W_{el}}{q} \quad (14)$$

- W_{el} = elektrische Arbeit (in $J = VAs$)
- q = elektrische Ladung (in As)

Das elektrische Potenzial ist der Quotient aus der elektrischen Arbeit und der elektrischen Ladung. Die Potenzialdifferenz ist umso größer, je weiter die untersuchten Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe voneinander entfernt liegen. Quantitativ lassen sich die Beziehungen innerhalb der elektrochemischen Spannungsreihe nur dann beurteilen, wenn die Potenzialdifferenz der Metalle gegenüber der gleichen Bezugselektrode gemessen wird. Für Berechnungen wird zumeist die Standardwasserstoffelektrode als Bezugselektrode verwendet. Die Spannung der Standardwasserstoffelektrode $E(H_2/2H^+)$ wurde als Bezugspunkt mit 0 V festgelegt. Dazu wurden als Standardbedingungen festgelegt: Temperatur 25 °C, Druck 1 bar und eine Ionenaktivität von 1 mol/L. Wird ein Potenzial auf diese Bedingungen bezogen, wird von Standardelektrodenpotenzial gesprochen.

Im Einsatz ist eine Standardwasserstoffelektrode technisch unpraktisch, weshalb andere Referenzelektroden Verwendung finden. Die drei am häufigsten verwendeten sind die Kalomel-Elektrode, die Kuper-Kupfersulfat-Elektrode und die Silber-Silberchlorid-Elektrode. Diese Bezugselektroden haben unterschiedliche Potenziale gegenüber der Standardwasserstoffelektrode. Die in dieser Arbeit verwendete Silber-Silberchlorid-Elektrode liegt bei Standardbedingungen bei +0,222 V gegenüber der Standardwasserstoffelektrode und die Referenzreaktion ist:



Bei der Silber-Silberchlorid-Elektrode handelt es sich um eine Elektrode 2. Art. Elektroden 2. Art sind Elektroden mit einer Folgereaktion. Bei der Silber-Silberchlorid-Elektrode ist dies die Fällung von Silberchlorid in der flüssigen Phase.

Da in einer gesättigten Silber-Silberchlorid-Lösung die Aktivität der Silber-Ionen vom Löslichkeitsprodukt abhängig ist, folgt aus der Nernstschen Gleichung, dass das Elektrodenpotenzial der Silber-Silberchlorid-Elektrode nur von der Aktivität der Chlorid-Ionen abhängt. Wird die Chlorid-Ionenkonzentration konstant gehalten (z. B. über KCl), dann folgt ein konstantes Elektrodenpotenzial. Aufgrund des konstanten Elektrodenpotenzials ist die Silber-Silberchlorid-Elektrode gut als Referenzelektrode geeignet.

2.3.4 Elektrochemisches Gleichgewicht

Wird eine Zellspannung im stromlosen Zustand gemessen, stehen Oxidation und Reduktion im Gleichgewicht. Die Differenz der Elektrodenpotenziale ist die Triebkraft für die Redoxreaktionen in einem galvanischen Element.

Zunächst überwiegt in unedlen Metallen unter Standardbedingungen die Abgabe von Metallionen an die flüssige Phase und das Metall lädt sich negativ auf. Diese Aufladung wirkt der weiteren Metallionenabgabe entgegen - bis hin zum Gleichgewicht. Ist die Reaktion im Gleichgewicht, so treten pro Zeiteinheit gleich viele Ionen in beiden Richtungen durch die Phasengrenze.

An dieser Phasengrenze entsteht eine elektrochemische Doppelschicht aus negativen und positiven Ladungsträgern. Nernst beschreibt diese Vorgänge als Gleichgewicht zwischen dem Lösungsdruck des Metalls und dem Abscheidedruck der Ionen.

2.3.5 Die Faradayschen Gesetze

Die Faradayschen Gesetze sind Grundgesetze in der Elektrochemie.

Das erste Faradaysche Gesetz besagt, dass die umgesetzte Stoffmenge proportional der umgesetzten Ladung in einer elektrochemischen Zelle ist [37].

Das zweite Faradaysche Gesetz sagt, dass die pro Mol umgesetzte Ladungsmenge eines einwertigen Stoffes 96353,6 A s beträgt bzw. dass zur elektrolytischen Abscheidung von 1 mol Teilchen die Ladung $z F$ erforderlich ist [38].

Die Faraday Konstante F (in C/mol) ist definiert als

$$F = e N_a \quad (16)$$

wobei e die Elementarladung (in C) und N_a die Avogadro-Konstante (in mol^{-1}) ist.

Nach dem ersten Faradayschen Gesetz folgt, dass die elektrische Ladung Q proportional zur umgesetzten Stoffmenge ist:

$$Q = n z F \quad (17)$$

mit n der Stoffmenge (mol), z die elektrochemische Wertigkeit des Materials (für Eisen = 2) und der Faraday-Konstante.

Durch das Einsetzen von $n = \frac{m}{M}$; $Q = I t$ und Umstellung wird Gleichung 18 erhalten:

$$m = \frac{M I t}{z F} \quad (18)$$

I ist dabei der Strom und t die Zeit.

Wird m ersetzt durch $\rho d A$ (Dichte, (Schicht-)Dicke, Fläche) und erneut umgestellt, so wird folgende Gleichung erhalten:

$$\frac{d}{t} = \frac{M I}{z A \rho F} \quad (19)$$

Die einzelnen Faktoren sind hierbei:

- $\frac{d}{t} = \text{Korrosionsrate in } \frac{\text{cm}}{\text{s}} = CR \text{ (corrosion rate)}$

- $\frac{M}{z} = \text{Grammäquivalentgewicht in } \frac{g}{mol} = EW (\text{equivalent weight})$
- $\frac{I}{A} = \text{Stromdichte in } A/cm^2$
- $\frac{1}{\rho * F} = \text{Dichte und Faradaykonstante}$

Diese Gleichung ist Grundlage für die vereinfachte Berechnung der Korrosionsrate nach ASTM G 102 [39].

2.4 Elektrochemie der Eisen- bzw. Stahlkorrosion

Die Korrosion in einem wässrigen Immersionsmedium verläuft grundsätzlich über eine elektrochemische Redoxreaktion [40]. Eine Redoxreaktion besteht aus zwei Teilreaktionen, dabei wird ein Stoff oxidiert (Reduktionsmittel) und ein anderer reduziert (Oxidationsmittel). Ein Stoff gibt Elektronen ab und ein anderer nimmt diese Elektronen auf (siehe Gleichung 10 und 11).

Ein Metall und ein Elektrolyt bilden bei der Korrosion eine elektrochemische Zelle und beide sind in diesem Fall elektrische Leiter. Es muss eine elektrische Spannung vorliegen, damit ein (Netto-)Strom fließt. Dabei ist es möglich, dass sich lokale Ströme mit unterschiedlichen Vorzeichen bei der Betrachtung der ganzen Zelle aufheben.

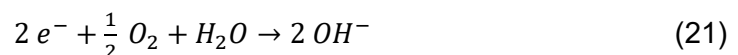
Laut Definition wird von einer elektrochemischen Korrosion gesprochen, wenn der Vorgang mindestens eine anodische und eine kathodische Reaktion beinhaltet [14]. Die DIN 50900–2 definiert die elektrochemische Korrosion wie folgt: „Korrosion in Gegenwart eines ionenleitenden Mediums bei der mindestens eine Elektrodenreaktion abläuft.“ [41]. Von elektrochemischer Korrosion wird teils auch gesprochen, wenn zwei Metalle mit unterschiedlichem Elektrodenpotenzial in eine Elektrolytlösung gelangen und sich ein Lokalelement bzw. Korrosionselement ausbildet [32]. Dies wird in anderer Literatur auch als Bimetallkorrosion definiert [14].

Für Eisen folgt aus Gleichung 10:



Das Eisen geht dabei als Ion in den Elektrolyt über, die Elektronen bleiben im Metall zurück. Dadurch entstehen lokal negative Ladungen an der Metallelektrode. Da jedes System nach dem energetisch günstigsten Zustand strebt, reagiert ein vorhandener Stoff mit der negativ geladenen Elektrode, sofern ein Stoff (wie z. B. Sauerstoff) vorhanden ist, der reduziert werden kann.

Bei der kathodischen Reaktion kann bei Anwesenheit von Sauerstoff, dieser nach Gleichung 21 reduziert werden:

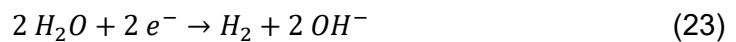


Durch Diffusion im Medium kann sich aus dem gelösten Eisen (Fe^{2+}) und den gebildeten OH^{-} -Ionen aus den beiden Reaktionen z. B. schwerlösliches Eisen(II)-hydroxid bilden. Steht

weiterer Sauerstoff zur Verfügung, wird das Eisen(II)-hydroxid zum Eisen(III)-hydroxid und dann zu Oxyhydraten weiter oxidiert [7]. Die so gebildeten Eisenoxide („Rost“) sind spröde, porös und je nach „Rostart“ elektrisch leitfähig. Wenn die anodischen und die kathodischen Teilbereiche sehr nahe beisammen liegen, bildet sich eine gleichmäßige und flächige Korrosion aus.

In den meisten Fällen wird davon ausgegangen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Korrosionsrate bei der elektrochemischen Korrosion in Anwesenheit von Sauerstoff nur durch die Geschwindigkeit des zu diffundierenden Sauerstoffs zur Kathodenfläche bestimmt ist [42]. Die Größe der Kathodenfläche und die Menge an gelöstem Sauerstoff als Haupteinfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit stellt allerdings nur eine grobe Näherung der Wirklichkeit dar [42].

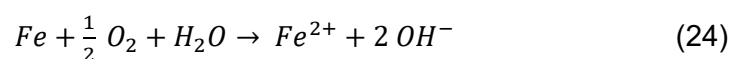
Sollte kein Sauerstoff anwesend sein, um die Elektronen zu verbrauchen, kann es bei einem pH-Wert unter Fünf zu einer Wasserstoffbildung (Gleichung 22) oder bei einem pH-Wert größer Sieben zu einer Wasserzerlegung (Gleichung 23) kommen:



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist aufgrund der höheren Beweglichkeit der H^+ -Ionen die Diffusion des Wasserstoffs. Der gebildete Wasserstoff kann bei längerer Einwirkungsdauer zu einer Wasserstoffversprödung von Stahl führen, da der atomare Wasserstoff sehr klein ist und sich in Metalle einlagern kann [43]. Bei der Wasserstoffbildung wird zum Teil auch von Säurekorrosion gesprochen.

Eine weitere Möglichkeit der kathodischen Reaktion ist die Reduktion eines Metallions in der Lösung. Dieses kann hierbei unter Umständen sogar bis hin zum elementaren Metall reduziert werden [29].

Aus den Gleichungen 20 und 21 lässt sich eine Gesamtreaktion für die Korrosion von Eisen in Anwesenheit von Sauerstoff formulieren:



Aus dieser wird ersichtlich, dass sich die Korrosion außer auf dem elektrochemischen Wege mit einer elektrochemischen Korrosionsmesszelle auf vier weitere Weisen untersuchen lässt:

- 1) Untersuchung des Masseverlustes an Eisen (Fe)
- 2) Verbrauch an Sauerstoff (O_2)
- 3) Menge an gelöstem Eisen (Fe^{2+}) in der Lösung
- 4) Veränderung des pH-Wertes (OH^-).

Eine einfache Methode hierbei ist, den Masseverlust der Probe gravimetrisch zu bestimmen, wie es in den Batchversuchen dieser Arbeit praktiziert wurde. Da das gelöste Eisen (Fe^{2+}) wie bereits erwähnt nicht zwingend gelöst vorliegt, ist diese Variante die ungenaueste.

Die möglichen kathodischen Reaktionen haben unterschiedliche Potenziale. Diese lassen sich nach Nernst berechnen. Da anodische und kathodische Reaktionen nur gleichzeitig ablaufen können, kann grundsätzlich ein Anodenprozess (z. B. Auflösung des Metalls) nur dann freiwillig ablaufen, wenn dessen Potenzial unter dem Potenzial der kathodischen Reaktion liegt. Die Potenziale der beiden häufigsten kathodischen Reaktionen (Sauerstoff-, Wasserstoffreduktion) sind in Abbildung 2 gezeigt.

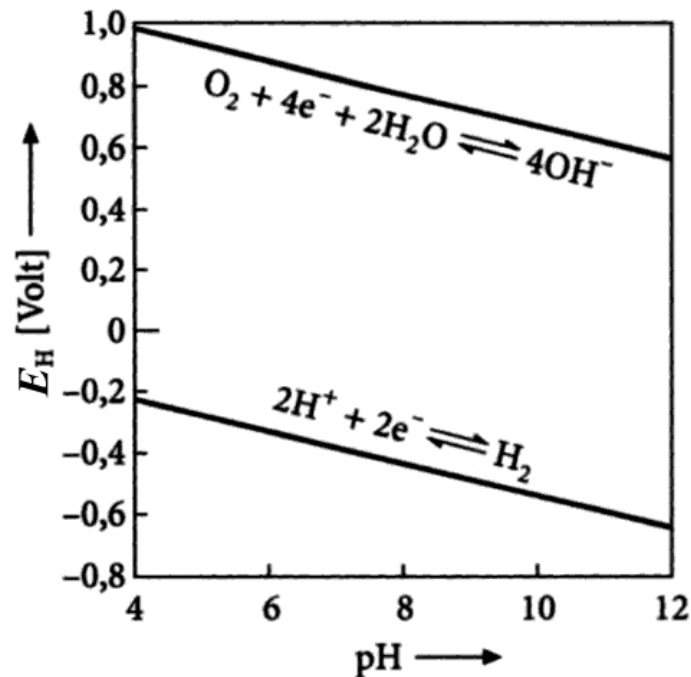


Abbildung 2: Potenziale der kathodischen Reaktionen [34]

In sauerstofffreiem Wasser lösen sich nach Abbildung 2 Metalle nur anodisch auf, deren Potenzial bei dem entsprechenden pH-Wert unter dem der Wasserstoffreduktion liegt. Ist dagegen Sauerstoff vorhanden, so kann sich das deutlich höhere Potenzial der Sauerstoffreduktion als kathodische Reaktion ausbilden und es können dadurch edlere Metalle angegriffen werden als bei der Wasserstoffreduktion [34].

Wie bereits beschrieben, lassen sich Gleichgewichte in einem Potenzial (E_H)-pH-Diagramm als Geraden abbilden. Die so erstellten Diagramme werden Pourbaix-Diagramme genannt. Das für Eisen ist in Abbildung 3 dargestellt. Darin lässt sich ablesen unter welchen Bedingungen Eisen chemisch stabil ist und in welchen Bereichen es in Lösung geht oder welche Korrosionsprodukte vorliegen. Hierbei gibt die Thermodynamik an unter welchen Bedingungen die Verbindungen stabil sein können. Allerdings geben Pourbaix-Diagramme keine Auskunft über die Geschwindigkeit der Reaktionen.

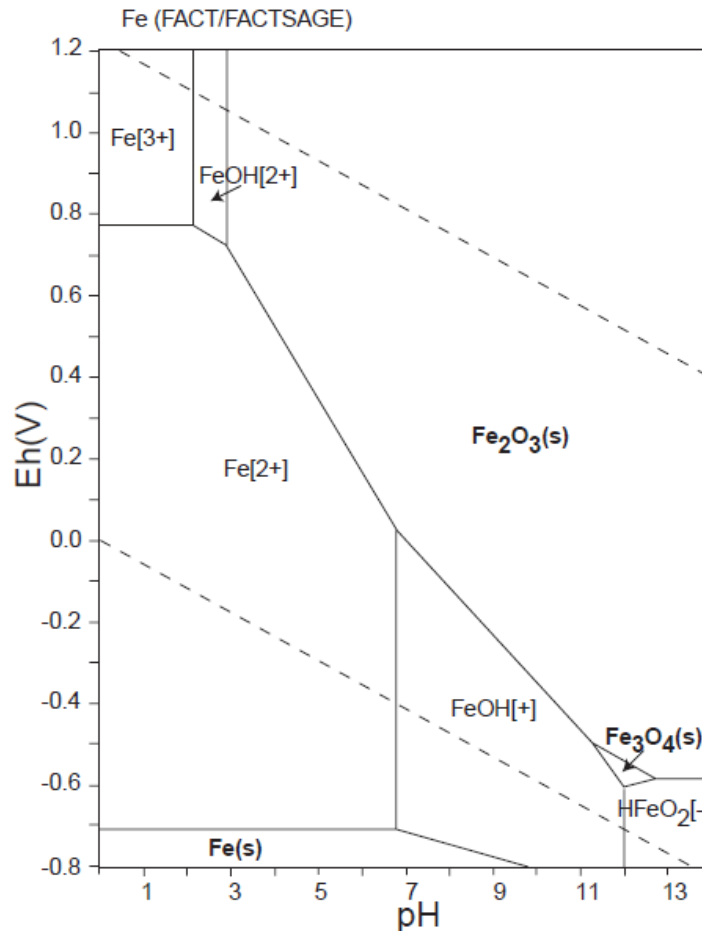


Abbildung 3: Pourbaix-Diagramm von Eisen ($\Sigma\text{Fe} = 10^{-10}$, 298,15 K, 10^5 Pa) [44]

Die beiden gestrichelten Linien in Abbildung 3 sind die Potentiale der beiden häufigsten kathodischen Reaktionen aus Abbildung 2 (Sauerstoff- und Wasserstoffreduktion).

Das Gleichgewichtspotenzial oder Ruhepotenzial von Baustahl liegt in natürlichen Gewässern je nach Immersionsmedium bei etwa -400 mV gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (bei ca. -620 mV gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode). Zudem findet sich in den meisten natürlichen Gewässern ein pH-Wert von ca. 7 bis ca. 8 oder noch basischer.

2.4.1 Gleichgewichtspotenzial und Überspannung

Beim Gleichgewichtspotenzial oder Ruhepotenzial beträgt die Potentialdifferenz zwischen anodischer und kathodischer Reaktion Null. Die Lage des Gleichgewichtspotenzials im Vergleich mit einer Standardwasserstoffelektrode gibt Auskunft wie edel oder unedel ein Werkstoff ist bzw. wie korrosiv das Metall-Elektrolyt-System ist. Je negativer das Korrosionspotenzial ist, desto unedler ist der Werkstoff und neigt leichter zur Korrosion.

Als Mengenströme bei einer Korrosionsreaktion fließen Stoff und Ladung. Die treibenden Kräfte sind elektrochemische oder chemische Potentiale. Der die Reaktion bremsende

Widerstand ist eine Summe von Einzelwiderständen, wie z. B. der An- und Abtransport der abreagierten Stoffe oder der Durchtritt von Ionen und Elektronen durch Phasengrenzen. Die von den Widerständen verursachte Potenzialdifferenz wird in der Elektrochemie als Überspannung bezeichnet [45].

Wenn ein Potenzial einer Elektrode vom Gleichgewichtspotenzial abweicht, wird dies ebenso als Überspannung oder auch Polarisierung bezeichnet [46]. Ist die Überspannung negativ, fließt überwiegend ein kathodischer Strom. Ist sie positiv, fließt überwiegend ein anodischer Strom. Eine Abweichung zum Gleichgewichtspotenzial kann sich z. B. einstellen, wenn eine Elektrode mit einer anderen zu einem elektrochemischen Element zusammen geführt wird. Eine weitere Möglichkeit wäre das Beaufschlagen einer definierten (Über-)Spannung, was bei Polarisationsmessungen (Kap. 4.3.1) in einer Messzelle ausgenutzt werden kann.

Die Überspannung (η) wächst in einiger Entfernung vom Gleichgewichtspotenzial proportional mit dem Logarithmus der Stromdichte (J) [46,47]:

$$\eta = (a - b) \log J \quad (25)$$

2.4.2 Geschwindigkeitsbestimmender Schritt und die Nernstsche Diffusionsschicht

Wird die Gesamtreaktion nicht in Halbzellen aufgetrennt, dann fließt Strom, wenn sich Ionen aus dem Anodenmaterial herauslösen und durch Diffusion hin zur Kathode wandern. Je nachdem welcher dieser beiden Schritte der langsamere ist, ist dieser der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Das metallografische Gefüge hat Einfluss, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit an der Metalloberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (z. B. bei der Säurekorrosion). Wenn die Sauerstoffdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, besteht dagegen kein markanter Einfluss des metallografischen Gefüges [48]. Die Sauerstoffdiffusion ist vor allem bei unbewegtem Wasser der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [49].

Bei jeder Reaktion an einer Elektrode müssen die erzeugten Stoffe von der Phasengrenze abtransportiert werden bzw. die verbrauchten Stoffe (z. B. Sauerstoff oder Wasserstoff) an die Elektrode, an der die Reaktion stattfindet, nachgeliefert werden.

An der Elektrodenoberfläche ist bedingt durch die Reibungskräfte die Geschwindigkeit des Mediums relativ zur Phasengrenze Null und die Ionen werden lediglich durch Diffusion und elektrische Wanderung transportiert [50]. Der Stofftransport durch Diffusion findet dabei in einer der Elektrode vorgelagerten Diffusionsschicht statt.

Nach dem ersten Fickschen Gesetz ist der Teilchentransport an der Phasengrenze Elektrode/Lösung proportional dem Konzentrationsgefälle an der Elektrodenoberfläche.

$$j_D = D * \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} \quad (26)$$

- j_D = Teilchenstromdichte (Diffusion)
- D = Diffusionskoeffizient
- $\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}$ = Konzentrationsgradient an der Oberfläche

Der größte Einflussfaktor auf den Diffusionskoeffizienten ist die Temperatur. Dies gilt z. B. auch für die Diffusion von Eisen innerhalb von α -Eisen [29].

Neben dem Stofftransport durch Diffusion kommt der Stofftransport durch Wanderung der Ionen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes hinzu. Die Teilchenstromdichte der Ionenwanderung (j_W) ist näherungsweise gegeben durch:

$$j_W = \frac{J n}{F z} \quad (27)$$

- j_W = Teilchenstromdichte der Ionenwanderung
- J = Elektrolysestromdichte
- n = Überführungszahl
- F = Faraday-Konstante
- z = Wertigkeit der Ionen

Der durch die Elektrode fließende Strom ist proportional zu der Summe der beiden einzelnen Teilchenstromdichten.

Wird ein Metallstück in eine wässrige Lösung eingetaucht, bildet sich an der Metalloberfläche eine elektrische Doppelschicht aus. Diese besteht aus der Metalloberfläche und einer in der Lösung vorgelagerten Ionenwolke [34].

Die Nernstsche Diffusionsschicht ist die an der Oberfläche der Elektrode vorgelagerte Schicht hin zur Lösung, in welcher der Stofftransport nur noch durch Diffusion stattfindet. Sie ist demnach die Phasengrenzschicht zwischen der Elektrode (Metall) und dem Ionenleiter (Elektrolyt) und bildet sich aus, weil elektrochemische Reaktionen nur an der Phasengrenze stattfinden können.

Die Dicke der Diffusionsschicht wird von dem Grad der Reversibilität der ablaufenden Reaktionen beeinflusst. Je irreversibler der Prozess ist, desto dünner ist die Diffusionsschicht. Nur unter Grenzstrombedingungen, d. h. wenn die Oberflächenkonzentration Null ist, ist die Dicke der Diffusionsschicht unabhängig von der Elektrodenkinetik [51].

Die Nernstsche Diffusionsschicht ist zwischen 0,1 mm und 0,1 μ m dick. Außerhalb dieser Schicht gilt das jeweilige Medium als vollständig durchmischt [50].

An der Phasengrenze stehen sich zwei entgegen geladene Ladungsschichten wie in einem Kondensator gegenüber. Je nachdem ob im Metall ein Elektronenüberschuss oder -unterschuss entsteht, zieht die Oberflächenladung im Metall entgegengesetzte Ionen

an (feste Helmholtz-Doppelschicht) oder stößt gleichgeladene ab. Da auch in größeren Abständen noch Ionen angezogen werden, entsteht eine diffuse elektrochemische Doppelschicht. Die Dicke der Doppelschicht wird durch die Debye-Länge beschrieben. Die Debye-Länge charakterisiert, dass durch freie Ionen verursachte Potenzial und sie wird mit steigender Konzentration der Ionen geringer. Die Kapazität der elektr. Doppelschicht steigt proportional zu der Potenzialdifferenz in der Zelle an [52].

2.4.3 Passivierung

Der Begriff Passivität beschreibt den Verlust chemischer Reaktivität, den Metalle und Legierungen bei bestimmten äußeren Bedingungen erfahren [53].

Die bei der Korrosion gebildeten Metalloxide können sich an das Metall anlagern und eine schützende Wirkung hervorrufen. Diese ist nur wirksam, wenn die gebildete Schicht gleichförmig und nicht porös ist [2]. Das Zeitgesetz für das Schichtwachstum ist temperaturabhängig und zeigt bei einer Temperatur von 20 °C einen logarithmischen Verlauf [54].

„Passiv nennt man üblicherweise Metall, wenn (...) die Korrosion gleichwohl sehr langsam abläuft und zwar wegen des Vorliegens sehr dünner, dichter, normalerweise oxidischer Deckschichten, die durch die Korrosion selbst entstehen.“ [16].

Der kinetische Einfluss auf das Korrosionsverhalten von Eisen wird in Abbildung 4 verdeutlicht. Sie stellt eine typische Summenstromdichte-Spannungs-Kurve von einem passivierbaren Metall dar. Teils lassen sich auch Abbildungen finden, in denen vor der anodischen Auflösung noch die negative Polarisation, bei der hauptsächlich Wasserstoff abgeschieden wird, aufgezeigt ist.

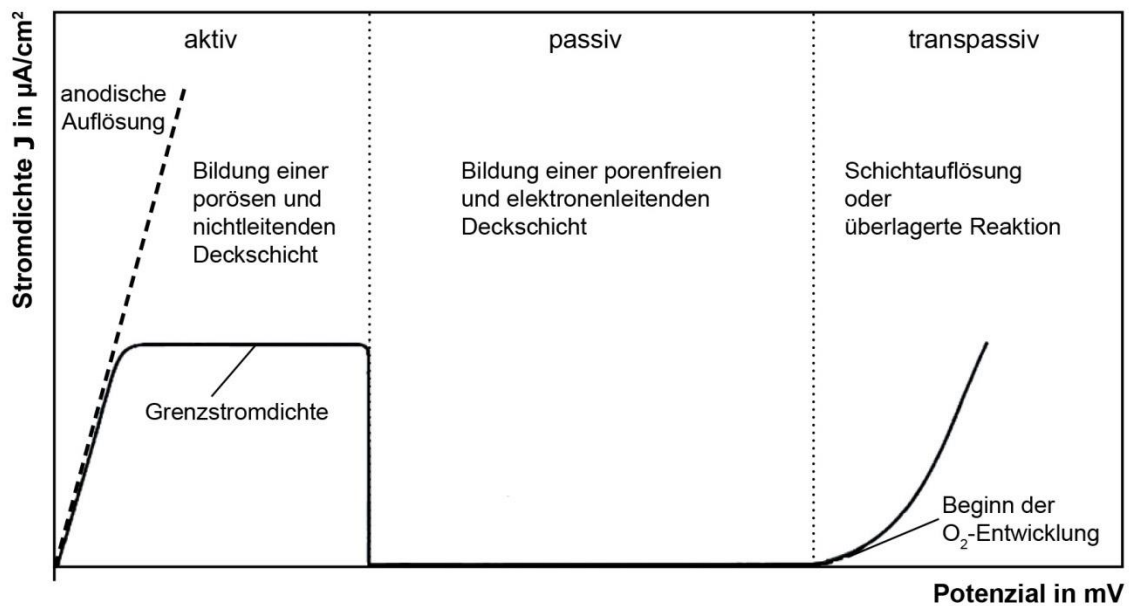


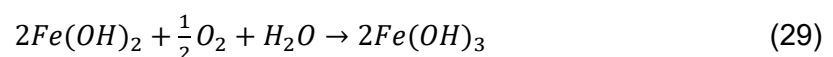
Abbildung 4: Typische Stromdichte-Spannungskurve eines passivierbaren Metalls

Am Beginn der Summenstromdichte-Spannungskurve lässt sich das Gleichgewichtspotenzial wieder finden. Es folgt die anodische Auflösung des Metalls bis hin zu einer kritischen Stromdichte (Grenzstromdichte). Wenn schwerlösliche Verbindungen eines Metalls einen schützenden Film (Deckschicht) auf der Metalloberfläche bilden, dann wird die Korrosionsrate deutlich verringert. Ob eine gebildete Deckschicht passivierende Eigenschaften aufweist, muss durch empirische Ergebnisse überprüft werden und kann nicht alleine nach thermodynamischen Gesichtspunkten entschieden werden [55].

Im Aktivbereich wächst der anodische Strom der Eisenauflösung bis zu einem Maximum an. Der erste Schritt der Eisenauflösung ist hierbei der Durchtritt von Fe(II)-Ionen aus der Metalloberfläche in die Phasengrenzschicht, in der sie solvatisiert werden. Es entsteht dabei Eisenhydroxid [3,16,56].



Durch Sauerstoff, andere Oxidationsmittel oder elektrochemisch werden Fe(II)-Ionen zu Fe(III)-Ionen oxidiert.



Es entsteht Eisen(III)hydroxid. Nach Wasserabspaltung entsteht Eisen(III)oxidhydrat, welches den Hauptbestandteil von Rost darstellt.



Neben diesem beschriebenen Verlauf ist auch eine direkte Oxidation von Fe²⁺ zu Fe³⁺-Ionen möglich.

Im Übergangsbereich zwischen dem Aktiv- und dem Passivbereich fällt die Stromdichte ab. Es steigt der Oxidationsgrad der Oxidschicht an und die Stromdichte bzw. die Korrosionsrate sinkt.

Ab dem Beginn des Passivbereichs wird eine schützende Eisenoxidschicht gebildet. Hierbei bildet sich zu Beginn Magnetit (Fe_3O_4), aus welchem Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) gebildet wird. Diese beiden Eisenoxide sind lückenlos miteinander mischbar und sie bilden eine einzige Phase, deren Gitterkonstanten sich mit der Zusammensetzung nur wenig ändern [54]. Die Passivschicht besteht aus metallseitiger Magnetit-Phase und kontinuierlich ansteigendem Oxidationsgrad des Eisens bis hin zum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ an der Phasengrenze zwischen dem Oxid und dem Elektrolyt [16].

Im Transpassivbereich setzt an der gebildeten elektronenleitenden Oxidschicht Sauerstoffentwicklung ein und die Passivschicht wird porös oder sogar zerstört, wodurch die Korrosionsrate wieder ansteigen kann.

Passivität lässt sich überwiegend bei den Übergangsmetallen finden, wozu auch Eisen zu zählen ist [55]. In stärker bewegten Elektrolyten, wozu die meisten natürlich fließenden Gewässer gezählt werden können, ist die gebildete Deckschicht auf unlegierten Stählen erst dann gegenüber Säure- oder Sauerstoffkorrosion beständig, wenn sich stärker schützende Adsorptionsschichten gebildet haben. Unlegierter Stahl kann durch Passivierung sogar als Behälterwerkstoff für konzentrierte Salpetersäure dienen [57].

2.5 Korrosionsarten

Korrosionsphänomene können durch eine Vielzahl von Korrosionsarten beschrieben werden. Die DIN EN ISO 8044 [14] spricht von 37 verschiedenen Korrosionsarten, wobei im weiteren Verlauf nur auf ausgewählte und für die Arbeit relevante Arten eingegangen werden soll. Andere Literatur wiederum spricht nur von acht verschiedenen Korrosionsarten [37].

Die Korrosionsarten lassen sich nach der Erscheinungsform oder der Korrosionsform klassifizieren. Eine weitere Einteilung lässt sich treffen, ob Sauerstoff (Sauerstoffkorrosion) anwesend ist oder nicht (Säure- / Wasserstoffkorrosion). Die höchsten Korrosionsraten finden sich für Baustahl bei der Säurekorrosion. Im basischen Bereich findet nahezu keine Korrosion statt. Dafür eine mögliche Deckschichtbildung aus z. B. Calciumkarbonat (Abbildung 5).

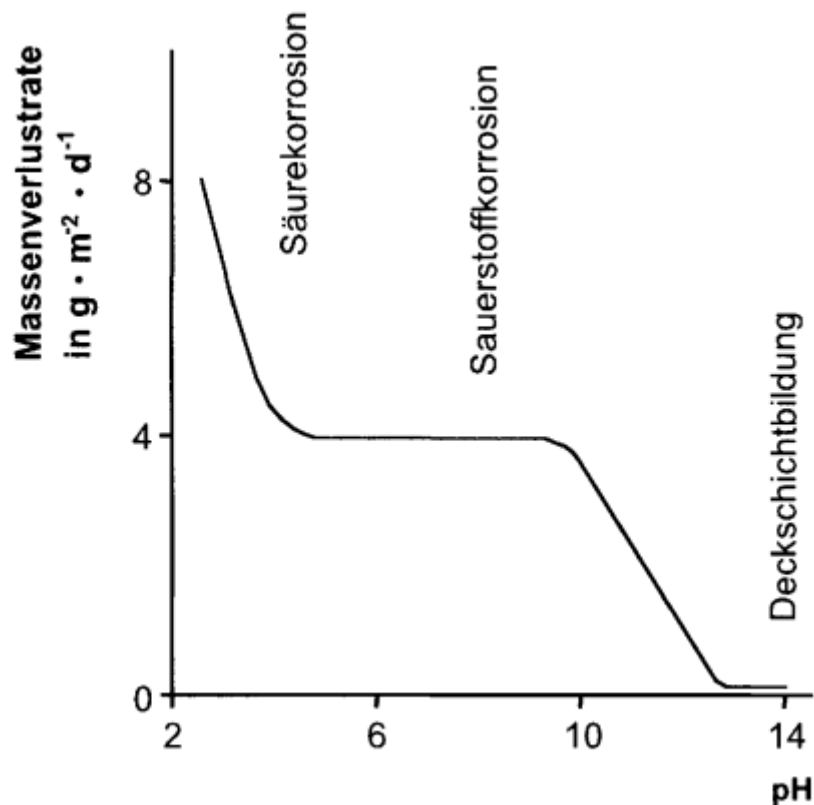


Abbildung 5: Korrosionsarten und Korrosionsrate von unlegiertem Stahl in belüftetem Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert [45]

In der Natur befinden sich die Gewässer im Normalfall in einem neutralen pH-Bereich und es ist Sauerstoff in den Oberflächengewässern gelöst, weshalb hier Sauerstoffkorrosion der häufigste Fall ist.

Die Korrosionsarten lassen sich weiter einteilen, ob eine zusätzliche mechanische Beanspruchung vorhanden ist (z. B. bei Spannungsrisskorrosion oder Schwingungsrisskorrosion) oder nicht. Da Stahlspundwände im Normalfall neben der Biegespannung aus dem Lastabtrag keiner großen zusätzlichen mechanischen Beanspruchung ausgesetzt sind, werden diese Korrosionsarten in dieser Arbeit vernachlässigt. Unter den verbliebenen Korrosionsarten lässt sich unter anderem die Korrosion nach dem Immersionsmedium, in dem die Korrosion abläuft, unterscheiden.

2.5.1 Sauerstoffkorrosion

Bei der Korrosion von Stahl in sauerstoffhaltigen Gewässern laufen im Wesentlichen eine anodische Metallauflösung und eine kathodische Sauerstoffreduktion ab. Diese lassen sich durch die Gleichungen 10 bzw. 21 beschreiben [2].

Die Sauerstoffkorrosion findet überwiegend in neutralen oder alkalischen Lösungen statt. Bei der anodischen Metallauflösung gehen nach Gleichung 10 Metallionen in Lösung und Elektronen bleiben im Metall zurück. Sollten diese Elektronen nicht verbraucht werden, kann sich das Metall solange negativ aufladen, bis die positiven Metallionen aufgrund der

Coulomb-Anziehung das Metall nicht mehr verlassen können und die Korrosion zum Erliegen kommt.

Der schematische Ablauf der Sauerstoffkorrosion ist in Abbildung 6 gezeigt. Als Elektrolytlösung kann hierbei nahezu jede Lösung dienen.

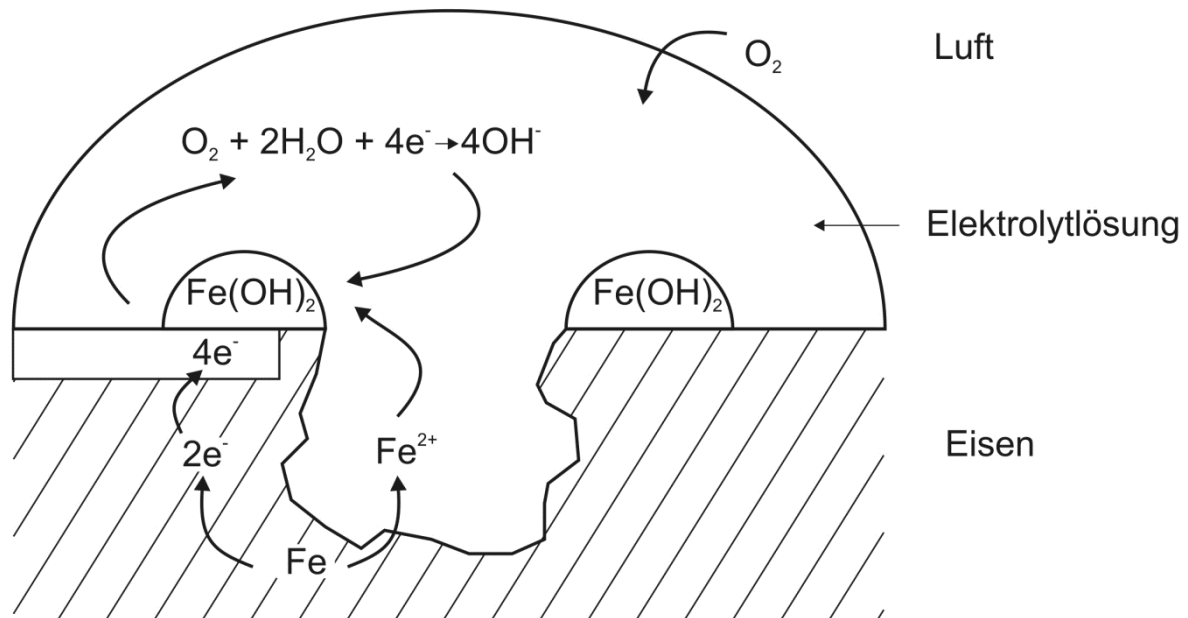


Abbildung 6: Schema der Sauerstoffkorrosion

Die Sauerstoffkorrosion von unlegierten und niedriglegierten Stählen wird häufig durch den Antransport und die Verfügbarkeit des Sauerstoffs begrenzt [58]. In unbewegten Elektrolyten ist aufgrund dessen die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Korrosion.

2.5.2 Atmosphärische Korrosion

Unter die atmosphärische Korrosion fallen alle korrosiven Angriffe mit der Erdatmosphäre als Korrosionsmedium und bei Umgebungstemperatur [14]. Dies ist z. B. der Fall wenn sich aufgrund von hoher Luftfeuchtigkeit ein Flüssigkeitsfilm auf dem Metall bildet. In diesem Film läuft dann der Korrosionsprozess ab, wobei der Flüssigkeitsfilm so dünn sein kann, dass er kaum sichtbar ist. Bei der atmosphärischen Korrosion steigt die Korrosionsgeschwindigkeit mit steigender relativer Luftfeuchte, bei der Bildung von Kondenswasser auf dem Metall und bei zunehmender Verunreinigung der Atmosphäre mit korrosiven Stoffen [57,59]. Den größten Einfluss hierbei zeigt Schwefeldioxid [40]. Die meisten Salze fördern die Korrosion erst ab einem kritischen Wert der Luftfeuchtigkeit. Im Falle von hygroskopischen Salzen wie z. B. Magnesiumchlorid kann die Korrosion schon bei sehr geringer Luftfeuchtigkeit stattfinden [40].

Bei der atmosphärischen Korrosion von Baustählen hilft bereits eine geringe Zugabe an Legierungselementen um diese korrosionsbeständiger zu machen (vgl. Kapitel 2.8 und 2.11). Zu diesen Legierungselementen zählen Kupfer, Phosphor oder Chrom [60].

Der immer wieder kehrende Nass-Trocken-Zyklus bei der atmosphärischen Korrosion begünstigt die Bildung von recht stabilen Rostschichten vor allem auf niedriglegierten Stählen [61]. Deshalb finden sich bei der atmosphärischen Korrosion nach längerer Zeit im Allgemeinen geringere Korrosionsraten als bei Baustrukturen, welche ständig dem Immersionsmedium (Gewässer) ausgesetzt sind.

Zu Beginn der Korrosion verläuft die Korrosion und die Rostbildung sehr schnell aufgrund des Aufkonzentrierens im Flüssigkeitsfilm von z. B. Chlorid beim Trocknen des Flüssigkeitsfilms [62].

Ein bekanntes Modell der atmosphärischen Korrosion stellte Evans auf [40]. Darin postulierte er, dass neben der Sauerstoffreduktion als kathodische Teilreaktion ebenso in der Zeit in der der Werkstoff bzw. die Metalloberfläche befeuchtet ist, die in der Rostschicht vorhandenen Fe(III)-Oxide reduziert werden können. Bei der anschließenden Trocknung kann der vorhandene Sauerstoff die zuvor reduzierten Eisenoxide wieder oxidieren. Dabei sind zwei Rostreduktionsreaktionen möglich: Reduktion unter Ausbildung einer reduzierten Randschicht oder eine Reduktion unter Ausbildung von Fe_3O_4 [63].

Weitere Faktoren welche bei der atmosphärischen Korrosion eine Rolle spielen sind die Windgeschwindigkeit aufgrund der Trocknungsgeschwindigkeit und die Intensität der Sonneneinstrahlung [63].

2.5.3 Korrosion in Meerwasser

Ein wichtiger Einflussfaktor bei der Korrosion von Stahlbauteilen in Meerwasser ist der maritime Bewuchs [64]. Zudem kann die Korrosion im Meerwasserbereich auch durch Organismen wie sulfatreduzierende und schwefeloxidierende Mikroorganismen beschleunigend beeinflusst werden [53]. Verlangsamend auf die Korrosion können sich die hohen Konzentrationen an Calcium und Magnesium auswirken, da vor allem Calcium stabile Deckschichten bilden kann (vgl. Kap. 2.9.4).

Die Korrosionsgeschwindigkeit bei gleichmäßiger Flächenkorrosion liegt nach DIN 81249–2 zwischen $70 \mu\text{m/a}$ und $210 \mu\text{m/a}$ für unlegierte und niedriglegierte Stähle. Das freie Korrosionspotenzial (Gleichgewichtspotenzial oder Ruhepotenzial) liegt zwischen $-0,3 \text{ V}$ und $-0,5 \text{ V}$ gegenüber der Normalwasserstoffelektrode [65]. Der deutsche Text der Norm spricht bei der DIN 81249 von Seewasser obwohl Meerwasser gemeint ist.

Die Korrosionsrate von Stählen in Meerwasser kann durch die Zulegierung ($>1 \text{ w\%}$) von Chrom und Aluminium gesenkt werden. Im Versuchsaufbau zeigte sich auch, dass ozoniertes Meerwasser weniger korrosiv ist als natürliches Meerwasser [66].

2.5.4 Flächen- und Muldenkorrosion

Die Korrosionsarten lassen sich nicht nur aufgrund des Korrosionsmediums unterscheiden, sondern auch nach der Art der Rostausbildung bzw. der Art der Abrostung. Die DIN EN ISO 8044 spricht bei der Flächenkorrosion von der gleichmäßigen Flächenkorrosion [14]. Die gleichmäßige Metallauflösung findet sich häufig wieder, wenn eine chemisch und physikalisch homogene Metalloberfläche vorliegt. Anoden und Kathoden verteilen sich dann statistisch auf der Oberfläche bzw. jeder Punkt der Oberfläche kann statistisch als Anode oder Kathode reagieren. Die Korrosionsart der gleichmäßigen Flächenkorrosion ist überwiegend bei Werkstoffen im aktiven Zustand zu finden [45]. Bei der Flächenkorrosion läuft die Korrosion auf der gesamten Oberfläche oder über große Bereiche der Metalloberfläche mit gleicher Geschwindigkeit ab. Laut DIN 81249–2 [65] wird die Geschwindigkeit der Flächenkorrosion im Wesentlichen durch den Sauerstoffzutritt bestimmt. Häufig tritt aber eine ungleichmäßige Flächenkorrosion aufgrund von heterogenen Oberflächen oder einer ungleichmäßigen Ausbildung der Deckschicht auf und führt zur Muldenkorrosion.

Die Muldenkorrosion wird häufig zu den örtlichen Korrosionsphänomenen hinzu gezählt, da der Korrosionsabtrag örtlich begrenzt ist. Der Durchmesser der Mulden beim Korrosionsabtrag ist zumeist größer als ihre Tiefe [45].

Das Kennzeichen für eine ungleichmäßige Flächenkorrosion ist das Vorliegen von Korrosionselementen mit kleinen zusammenhängenden Anoden- und Kathodenflächen (mikroskopisches Lokalelement) bzw. aktiven und passiven Zonen [16,45,67,68].

Aufgrund der unterschiedlichen Ausbildung der Deckschichten findet der Korrosionsangriff bei der Muldenkorrosion an unterschiedlichen Stellen statt. Unterschiede in der Dichte, Dicke und Haftfestigkeit der gebildeten Deckschichten begünstigt die Muldenkorrosion unterschiedlich [65].

In der Praxis ist ein gleichförmiger Abtrag nur selten zu beobachten, häufiger findet sich ein ungleichmäßiger Korrosionsabtrag mit Rauheiten und Vertiefungen.

2.5.5 Loch- und Spaltkorrosion

Die Loch- und die Spaltkorrosion sind örtliche Korrosionsphänomene. Bei der Lochkorrosion bilden sich Löcher an der Oberfläche aus, welche sich in das Metallinnere ausdehnen. Je nach Korrosionsbedingungen kann sich bereits nach kurzer Zeit eine vollständige Durchlöcherung des Werkstoffs durch die Lochkorrosion ergeben. Kennzeichnend für die Lochkorrosion ist, dass außerhalb der gebildeten Löcher nahezu kein Flächenabtrag stattfindet [14]. Zur Ausbildung von den Lochfraßstellen ist, wie bei der Muldenkorrosion, die Bildung von Lokalelementen von Bedeutung. Fehlstellen oder Poren in der Deckschicht bilden die Anode und die intakten Bereiche der Deckschicht die Kathode. Die

Korrosionsgeschwindigkeit ist von der Elektronenleitfähigkeit der Deckschicht und dem Verhältnis der Kathoden- zur Anodenfläche abhängig. Ist die Kathodenfläche groß und die Deckschicht elektronenleitend, führt dies zu einer hohen Korrosionsgeschwindigkeit.

Bei der Spaltkorrosion läuft die Korrosion in oder unmittelbar neben einem Spalt der Metalloberfläche ab [14]. Diese Spalten können als Folge von Fehlern bei der Fertigung des Werkstoffs oder konstruktiv bedingt sein.

Typisch für die beiden Korrosionsphänomene ist, dass sie tiefer in den Werkstoff eindringen als ihr Durchmesser weit ist und dass außerhalb des Lochs oder des Spalts kaum Korrosion zu erkennen ist. Bei Baustahl in natürlichen Gewässern bzw. in Meerwasser ist die maximale Lochtiefe abhängig von der durchschnittlichen Gewässertemperatur und der Dauer der Exposition bzw. der Standzeit [69,70]. Bei Stählen ist sogar Edelstahl häufig von Lochkorrosion betroffen, falls sich Chlorid an der Edelstahl-Oberfläche anlagert [71].

2.6 Prinzip der Polarisationsmessung

Die Grundlage für die Polarisationsmessung oder potentiodynamischen Messungen ist, dass der fließende Strom zwischen dem anodischen und dem kathodischen Bereich äquivalent dem zerstörten bzw. heraus gelösten Eisens ist [72]. Der Strom repräsentiert somit die anodische und die kathodische Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die anodische und die kathodische Reaktionsgeschwindigkeit ergeben sich die proportionalen Stromdichten J_a und J_k [45]:

$$J_a = J_0 * \exp\left\{\frac{\alpha z F \Delta E}{RT}\right\} \quad (31)$$

$$J_k = J_0 * \exp\left\{-\frac{(1-\alpha) z F \Delta E}{RT}\right\} \quad (32)$$

Hierbei ist J_0 die Austauschstromdichte, welche die maximale Stromdichte angibt. Der Faktor z ist die Anzahl der Ladungsträger, F die Faraday-Konstante und ΔE die Potenzialdifferenz. α ist der Durchtrittsfaktor, welcher zwischen Null und Eins - meist bei 0,5 - liegt [45].

Da beide Teilreaktionen gleichzeitig ablaufen, überlagern sich die Stromdichten zu einer Summenstromdichte J_s :

$$J_s = J_0 \left[\exp\left\{\frac{\alpha z F \Delta E}{RT}\right\} - \exp\left\{-\frac{(1-\alpha) z F \Delta E}{RT}\right\} \right] \quad (33)$$

Der gesamt fließende Strom (I_{ges}) setzt sich aus dem Teilstrom der anodischen (I_a) und der kathodischen (I_k) Reaktion zusammen. Am Schnittpunkt des Gesamtstroms mit der x-Achse (Potenzial) befindet sich das Gleichgewichtspotenzial (E_{GGW}), an dem sich die anodische und die kathodische Stromdichte aufheben, sowie der Korrosionsstrom (I_{kor}) (Abbildung 7).

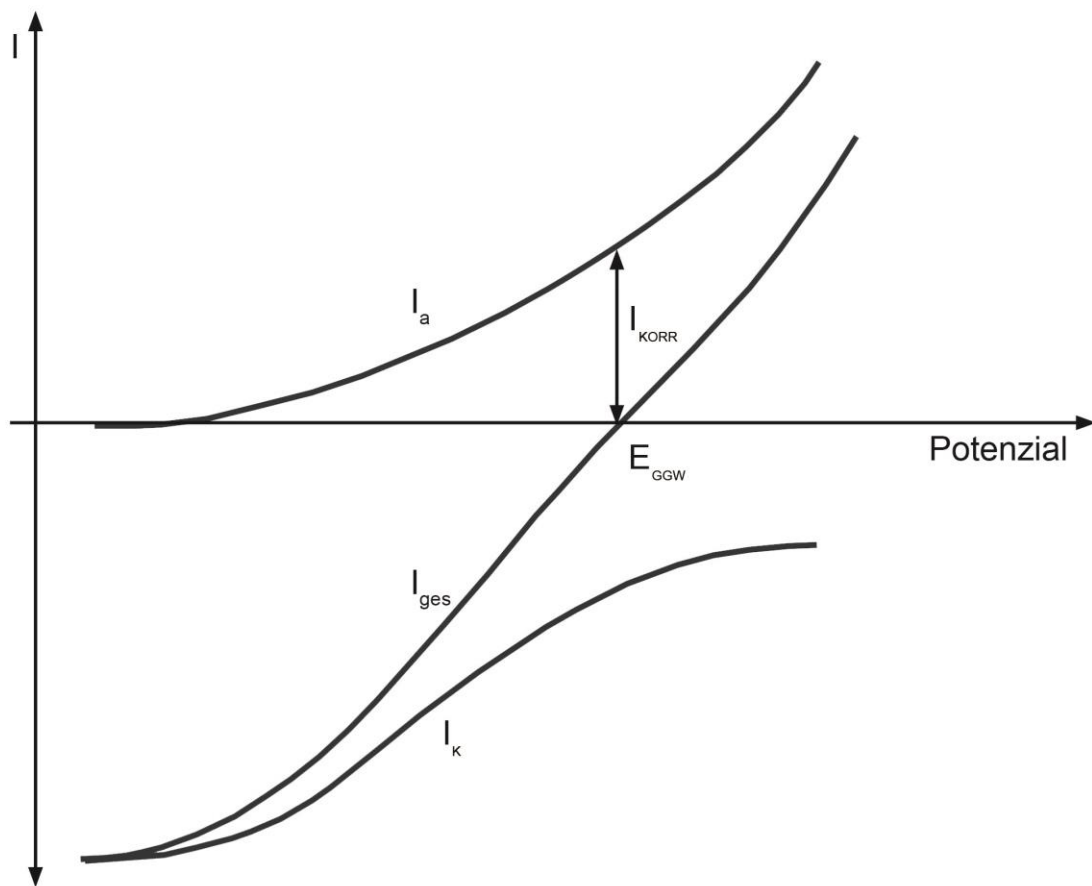


Abbildung 7: Anodische und kathodische Teilstromkurve mit resultierendem Gesamtstrom (modifiziert nach [14])

Wird der gemessene Gesamtstrom halblogarithmisch und als Betrag über das gemessene Potenzial aufgetragen, wird ein typisches Spannungs-Strom-Diagramm erhalten (Abbildung 8).

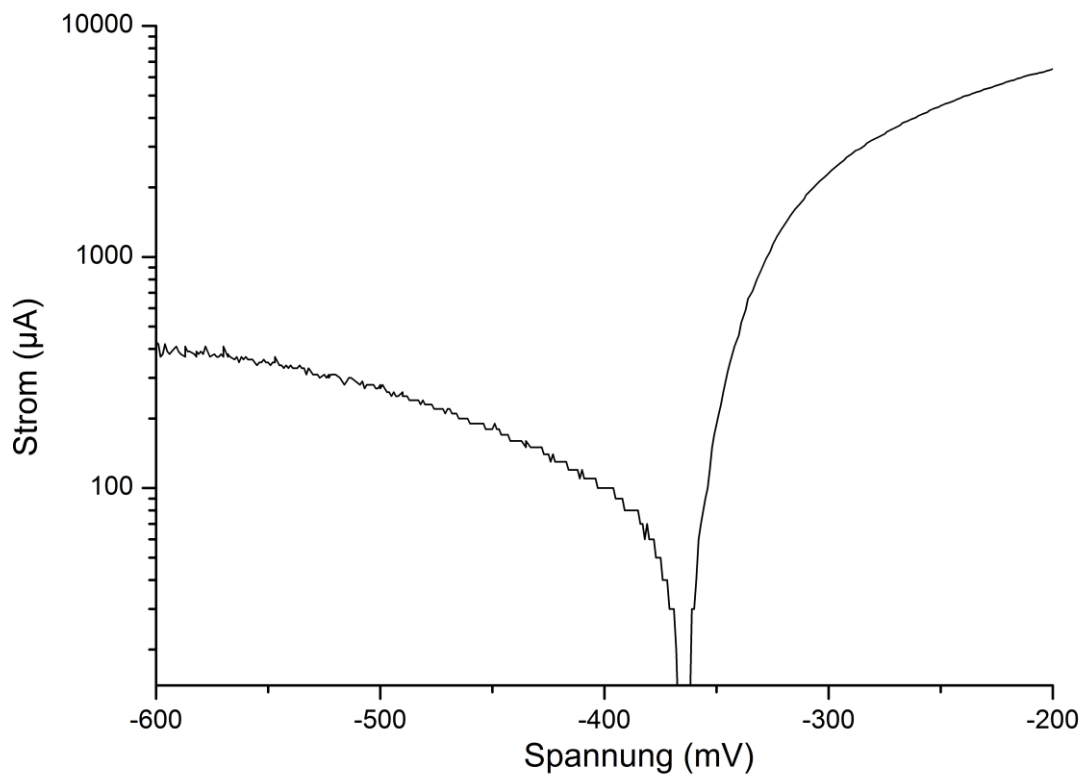


Abbildung 8: Typisches halblogarithmisches Spannungs-Strom-Diagramm der durchgeführten Experimente

Der linke, kathodische Ast ist der Bereich der negativen Polarisation. Nach dem Gleichgewichtspotenzial an dem kein Strom fließt, findet sich der Teil der anodischen Auflösung wieder. Der rechte Ast der anodischen Auflösung aus Abbildung 8 findet sich auch in dem Spannungs-Strom-Diagramm aus Abbildung 4 ganz links vor der Passivierung wieder.

2.6.1 Theoretischer Hintergrund der Tafel-Geraden

In ein Spannungs-Strom-Diagramm lassen sich Tafel-Geraden zur Auswertung des Korrosionsstroms einzeichnen. Tafel-Geraden sollen tangential an den beiden Ästen des Spannungs-Strom-Diagramm anliegen (Abbildung 9).

Der Nettostrom an einer Elektrode, an der eine kinetisch kontrollierte Halbzellenreaktion (z. B. Metallauflösung) stattfindet, ist die Summe der kathodischen (Metallabscheidung) und anodischen (Metallauflösung) Ströme. Im Folgenden werden statt des Stroms (I) jeweils die Stromdichten (J) betrachtet.

$$J_G = J_a + J_k \quad (34)$$

Die Stromdichten berechnen sich jeweils aus dem fließenden Strom, geteilt durch die Fläche der Probe.

Aus der Gleichung für die Summenstromdichte lassen sich die Tafelgeraden-Gleichung herleiten welche durch:

$$\ln |J_G| = \ln(J_K) + \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} * \eta \quad (35)$$

gegeben ist.

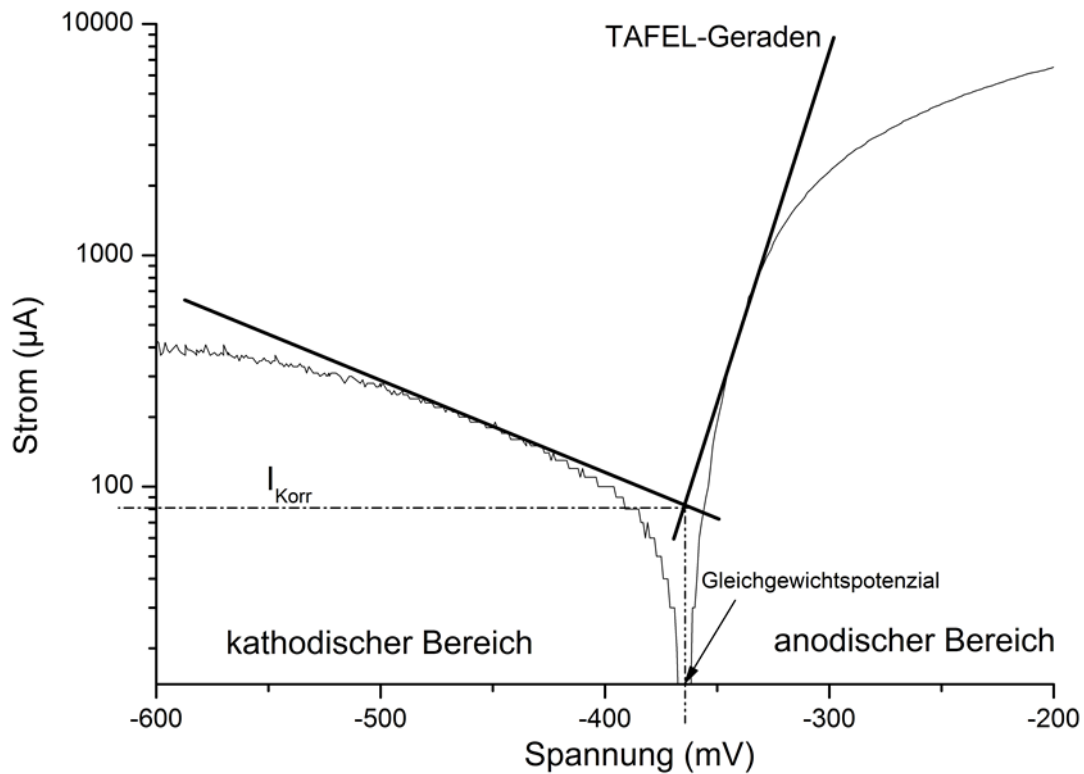


Abbildung 9: Spannung-Strom-Diagramm mit eingezeichneten Tafel-Geraden

Die Tafel-Geraden sollen tangential an den beiden Stromästen liegen. Der Begriff tangential kann hier täuschen, da die Tafel-Geraden in idealisierten Schaubildern häufig so angelegt werden, dass sie auf dem anodischen oder kathodischen Ast der Spannungs-Strom-Kurve liegen und diese nicht nur tangential berühren. Der Schnittpunkt der Tafel-Geraden muss beim Gleichgewichtspotenzial liegen. Dennoch lassen sich theoretisch verschiedene Tafel-Geraden mit verschiedenen Schnittpunkten anlegen. Neben dem aus dem Schnittpunkt der Tafel-Geraden ermittelten Korrosionsstrom lassen sich auch die Steigungen der beiden Tafel-Geraden berechnen.

Aus dem Korrosionsstrom kann direkt die Korrosionsrate ermittelt werden. Mittels der anodischen Steigung (b_a) und der kathodischen Steigung (b_k) der Tafel-Geraden lässt sich nach der Stern/Geary-Methode [73] (Gleichung 36) ebenfalls die Korrosionsstromdichte (J_{Korr}) berechnen:

$$J_{Korr} = \frac{1}{2,3} * \frac{b_a b_k}{b_a + b_k} * \frac{di}{dE} \quad (36)$$

Hierbei ist di/dE der Polarisationswiderstand. Dieser Term wird in der Literatur teils als $\frac{1}{R_p}$ beschrieben [74]. Der Polarisationswiderstand gibt Auskunft wie groß der Widerstand ist, welcher der (Metall-)Auflösung beim Gleichgewichtspotenzial entgegensteht und kann als Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit dienen [74,75]. Es gilt, je kleiner der Polarisationswiderstand, desto aktiver ist das System. Gleichung 36 gilt, wenn anodische und kathodische Teilreaktionen ablaufen.

Wenn die Reaktionen diffusionskontrolliert sind, gilt:

$$J_{Korr} = \frac{b}{2,3} * \frac{di}{dE} \quad (37)$$

Aus der Korrosionsstromdichte lässt sich wiederum die Korrosionsrate berechnen. Die Korrosionsrate und die Korrosionsstromdichte sind umgekehrt proportional zum Polarisationswiderstand. Bereits 1938 entdeckten Wagner und Traud, dass aus der Neigung der Spannungs-Strom-Diagramme der Umsatz zwischen verschiedenen Redoxsystemen ermittelt werden kann [76].

McCafferty [77] verglich die Auswertungsergebnisse von Versuchen mit Tafel-Geraden als Auswertemethode auf der einen Seite mit weiteren Analyseergebnissen wie z. B. der Kolorimetrie oder dem gravimetrischen Gewichtsverlust der Proben auf der anderen Seite. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Methoden für Eisen bzw. Stahl [77]. Andere Quellen sprechen ebenso von einer Gleichwertigkeit der analytischen Methoden (wie z. B. Gravimetrie, Kolorimetrie) und dem elektrochemischen Weg, die Korrosionsgeschwindigkeit zu ermitteln [78,79].

Die Gleichung nach Tafel ist in der Historie vielfach untersucht und qualitativ bestätigt worden [47,77]. Flitt und Schweinsberg versuchten dennoch eine Methode zu entwickeln, um Korrosionsraten aus Spannungs-Strom-Kurven zu berechnen, ohne den Einsatz von Tafel-Geraden [80].

2.7 Korrosionszonen bei Stahlspundwänden

Bei wasserberührten Spundwandbauwerken spielt nicht nur Temperatur, Sauerstoff, Art und Menge der gelösten Substanzen (z. B. Salze) und der maritime Bewuchs eine Rolle, sondern auch die metallische Zone in welcher die Korrosion untersucht wird. Es werden hierbei vielfach drei Zonen unterschieden: die Unterwasserzone (UW), die Wasserwechselzone (WW) und die Spritzwasserzone (SpW). Die Spritzwasserzone befindet sich oberhalb des mittleren Tidehubs bei Hochwasser (MThw) und ist der Bereich, der durch Wellenschlag oder Spritzwasser immer wieder benetzt wird [59]. Die Unterwasserzone ist der Bereich, der ständig dem Wasser ausgesetzt ist, während sich bei der Wasserwechselzone der Wasserspiegel ändert. Dies kann sowohl natürliche (Ebbe und Flut) als auch künstliche (Wellen durch Schifffahrt) Ursachen haben. Der oberste Bereich der Unterwasserzone wird

teilweise Niedrigwasserzone (NW) genannt (Abbildung 10). Die Grenze zwischen der Niedrigwasserzone und der Wasserwechselzone ist der mittlere Tidehub bei Niedrigwasser (MTnw).

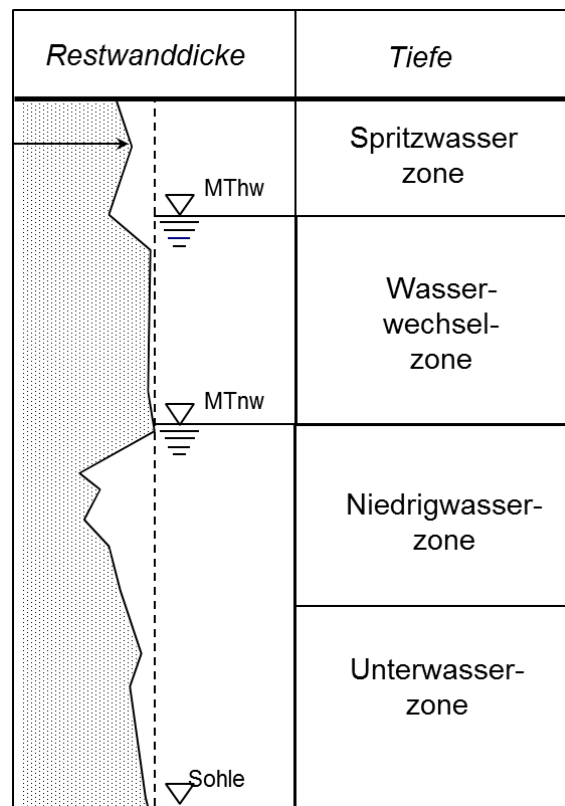


Abbildung 10: Typische Abtragung einer Spundwand mit Tiefenprofil [81]

Stahlsplundwände rosten in der Natur nicht immer in der Fläche gleichmäßig ab, weshalb bei der Angabe einer Abrostungs- oder Korrosionsrate zumeist Mittelwerte aus mehreren Restwanddickemessungen mittels Ultraschall verwendet werden. Zusätzlich wird häufig eine maximale Korrosionsrate für den jeweiligen Bereich angegeben. Nur in der Unterwasserzone findet sich zumeist Flächenkorrosion [81]. In der Niedrigwasserzone lassen sich alle Korrosionsarten finden und diese sind in diesem Bereich auch am meisten ausgeprägt [81,82], weshalb hier die Streuung der Korrosionsrate am höchsten ist. Zum Teil wird der Bereich von 0,3 m unterhalb MTnw bis hin zu 1 m unterhalb des Bodens auch als untergetauchte Zone bezeichnet [83]. Bei Stahlproben unter entsprechenden simulierten Bedingungen fand sich in etwa derselbe Verlauf der Korrosionsraten über die verschiedenen nachgestellten Gewässerzonen [84].

In Süßwasser findet sich häufig eine gleichmäßige Flächenkorrosion über die komplette Spundwandhöhe [85]. Typische jährliche Korrosionsraten von Spundwänden lassen sich in der Literatur mit 20 µm/a in Süßwasser, 120 µm/a in deutschen Meereshäfen oder 140 µm/a in wärmeren Gebieten finden [86]. In Meerwasser lassen sich aufgrund höherer Salzkonzentrationen leicht erhöhte Korrosionsraten finden. Morley und Bruce errechneten aus vielen Restwanddickemessungen in der Niedrigwasserzone an den Küsten

Großbritanniens Korrosionsraten von 180 µm/a, auf Zypern 160 µm/a und für die Vereinigten Arabischen Emirate 130 µm/a [87]. Versuche mit dem edleren Werkstoff Kupfer in der Umgebung eines peruanischen Hafens ergaben Korrosionsraten von 32 µm/a in der Unterwasserzone und bis zu 71 µm/a in der Wasserwechselzone [88].

Die DIN 50929–3 spricht je nach Korrosivität des Gewässers von 10 µm/a bis 100 µm/a als Richtwert zur Abschätzung der mittleren Korrosionsgeschwindigkeit von unlegiertem Eisen bei einem flächenbezogenen Materialabtrag über 100 Jahre [10].

2.8 Korrosionsprodukte und Deckschichtbildung

Einen großen Einfluss auf die Korrosion hat die Deckschichtbildung. Diese kann sich aus unterschiedlichsten Oxiden bilden und die Korrosion deutlich verlangsamen. In nicht komplexbildenden neutralen Lösungen, wie z. B. Sulfat- oder Chloridlösungen bilden sich sehr schnell sichtbare Rostschichten [57].

Unter gewöhnlichen Bedingungen bildet sich bei der Korrosion von Baustahl zuerst Fe^{2+} ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) und wird anschließend zu Fe^{3+} oxidiert. Danach reagiert es zu einem stabilen Endprodukt weiter. Hierbei bildet sich am häufigsten α - FeOOH (Goethit) bei Anwesenheit von Karbonat, γ - FeOOH (Lepidokrokit) und Fe_3O_4 (Magnetit) [60,89], sowie auch das kubisch kristallisierte γ - Fe_2O_3 (Maghämite) [89]. Akaganeit (β - FeOOH) bildet sich nur bei hohen Chloridgehalten und verringerten pH-Werten.

Welche Eisenoxide sich bilden, hängt unter anderem vom pH-Wert ab. Bei einem pH-Wert kleiner 7 bildet sich aus dem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ anschließend Goethit, bei einem pH-Wert größer 7 Magnetit. Eine höhere Temperatur und eine damit einhergehende schnellere Oxidation führt zum amorphen Feroxyhyt (δ - FeOOH) [89].

Die Deckschichtbildung zeigt je nach Stahlzusammensetzung Unterschiede bei der atmosphärischen Korrosion. Bei Baustahl bildet sich zumeist ein Gemisch aus groben Körnern aus Magnetit, Goethit und Lepidokrokit. Dieses Gemisch enthält zudem Risse und Poren, welche von Wasser (z. B. Regenwasser) genutzt werden kann, um die Korrosion weiter voran zu treiben [60].

Bei niedriglegierten Stählen dagegen bilden sich zwei separate Schichten aus. Direkt auf dem Stahl eine Schicht des amorphen Feroxyhyt und darauf eine Schicht aus Lepidokrokit, Goethit und Magnetit. In der amorphen Feroxyhyt-Schicht kann sich Kupfer, Phosphor oder Chrom anreichern. Der Unterschied basiert vor allem auf den Legierungselementen im niedriglegierten Stahl, da z. B. Kupfer als Katalysator bei der Bildung der amorphen Schicht wirken kann [60]. Durch den katalytischen Einfluss von Kupfer und den im Stahl vorhandenen Phosphor werden die $\text{Fe}(\text{II})$ -Komplexverbindungen zu amorphen δ - FeOOH umgewandelt, welches eine dichte, kompakte und einheitliche Rostschicht bildet. Diese Rostschicht erhöht den Korrosionswiderstand des niedriglegierten Stahls vor allem bei der atmosphärischen Korrosion [60,61].

Deckschichten lassen sich in „nicht dichte“ Rostschichten oder „dichte“ Rostschichten einteilen. Die „nicht dichten“ Rostschichten hemmen den Sauerstofftransport und verlangsamen dadurch die Korrosionsrate. Die „dichten“ Rostschichten bilden sich nahezu nur in Chlorid-freien Gewässern und können die Korrosion nahezu beenden [90]. Voraussetzung für „dichte“ Rostschichten sind vor allem Calcium- und Hydrogenkarbonat. Da Rost aus Eisenoxiden und Eisenhydroxyden verschiedener Oxidationsstufen besteht, verfügt Rost über ein edleres Potenzial als Eisen, weshalb er unter Umständen das Weiterrosten auch beschleunigen kann. Weiterhin dient die Deckschicht nicht ausschließlich als Diffusionsbarriere für den Sauerstoff, sondern kann die Korrosion in alle Richtungen beeinflussen [91].

2.9 Wasser als Korrosionsmedium - Einflussparameter

Allgemein lassen sich drei Gewässerarten in der Natur unterscheiden, welche sich in ihrem Wasserchemismus und der Lage des Gewässers differenzieren:

- 1) Süßwasser (Binnengewässer)
- 2) Brackwasser
- 3) Meerwasser

Die Binnengewässer liegen im Landesinneren und besitzen eine vergleichsmäßig geringe elektrische Leitfähigkeit. Binnengewässer sind in den meisten Fällen Süßwasser, im Gegensatz zu Brack- und Meerwasser, welche als Salzwasser bezeichnet werden. Nach Ott lassen sich die Gewässerarten nach ihrer Salinität (g Salz/kg Meerwasser) wie folgt einteilen [92]:

- 1) Süßwasser < 0,5 g/kg,
- 2) Brackwasser 0,5 bis 30 g/kg
- 3) Meerwasser > 30 g/kg.

Ein besonderes Gewässer ist das Kanalwasser, welches sich in künstlich geschaffenen Kanälen befindet. Dies ist ebenfalls zum Großteil Süßwasser, allerdings gibt es in Kanälen kaum natürliche Strömung wie in Flüssen.

Wasserinhaltsstoffe von natürlichen Gewässern lassen sich in anorganische und organische Substanzen unterteilen. Zudem liegen die Inhaltsstoffe in unterschiedlichen Lösungsformen im Wasser vor. Sie lassen sich in suspendierte, kolloidale oder echt gelöste Stoffe unterteilen [93]. Kolloidale Wasserinhaltsstoffe können die Korrosionsgeschwindigkeit/-rate von Eisen in Wasser herabsetzen [94].

Die Einflussfaktoren des Immersionsmediums können unterschiedliche Auswirkungen auf die Korrosion haben. In dem W_0 -Faktor (der die Korrosivität eines Gewässers angibt; siehe 2.10) sind aber nicht alle dieser Einflussfaktoren erfasst. Ebenso nicht in der Formel nach Paul (siehe Kapitel 4.8).

Die elektrische Leitfähigkeit (ELF) kann als Summenparameter für die Anionen und Kationen in der Lösung bzw. im Gewässer auch ein Indikator für die Stärke der Korrosion sein. Die elektrische Leitfähigkeit des Immersionsmediums ist allgemein ein Maß für die Fähigkeit elektrischen Strom zu leiten. Je mehr Ionen in der Lösung sind, desto besser ist der Ladungstransport zwischen den Elektroden [45]. Dies kann vor allem bei der elektrochemischen Korrosion zur Beschleunigung der Korrosion führen [95].

Bei der Betrachtung der ELF ist zu bedenken, dass auch gelöstes Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Ammoniak (NH₃) großen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben können [34].

2.9.1 Temperatur

Die Temperatur ist nahezu überall in der Natur ein wichtiger Einflussfaktor auf ablaufende (chemische) Reaktionen. Nach Arrhenius steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur exponentiell an (Gleichung 38) und bei entsprechender Auftragung lässt sich z. B. die Aktivierungsenergie aus der Arrhenius-Gleichung berechnen [96].

$$k = A * \exp\left(-\frac{E_A}{R*T}\right) \quad (38)$$

- k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
- A = Faktor
- E_A = Aktivierungsenergie (J/mol)
- R = universelle Gaskonstante (8,314 J/K mol)
- T = absolute Temperatur (K)

Wie bei den meisten Reaktionen in der Natur, wird auch bei der Korrosion näherungsweise eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturzunahme von 10 K angenommen [97]. Dies ist gültig, solange die Kinetik die überwiegende Rolle bei der Korrosion spielt. In der diffusionskontrollierten Phase werden 30 K Unterschied für eine Verdoppelung der Korrosionsrate benötigt [97,98].

Vor allem in verdünnten wässrigen Lösungen und bei einer Temperatur von T größer 20 °C ist der Temperatureinfluss und die damit erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der maßgebende Faktor bei der Korrosion [99]. Bei Temperaturen kleiner 5 °C scheint es so zu sein, dass die Korrosionsrate temperaturunabhängig wird [97].

In offenen Gewässersystemen, wie z. B. dem Meer, wo der gelöste Sauerstoff entweichen kann, steigt die Korrosionsrate mit steigender Temperatur bis hin zu 80 °C an. Danach fällt die Korrosionsrate ab. Dies hängt mit der Verringerung der Löslichkeit des Sauerstoffs zusammen [18].

Die Temperatur hat auf viele wichtige Parameter Einfluss, wie z. B. auf die Löslichkeit von Gasen, auf Aktivitätskoeffizienten, Diffusionsprozesse, die Reaktionsenthalpie, die Löslichkeit von Salzen [100] und die Dichte des Wassers.

Das Ausmaß der Temperaturunterschiede in Gewässern hängt im Wesentlichen von der Tiefe des jeweiligen Wasserkörpers ab. Die durch den Wärmeaustausch hervorgerufene Änderung der Wassertemperatur ist vom Volumen des Wasserkörpers abhängig und umso größer, je geringer die Wassertiefe und je niedriger die Ausgangstemperatur ist [101].

Wasser hat eine sehr hohe Wärmekapazität mit 4,2 J/g. Dies hat zur Auswirkung, dass die Temperatur in großen Wasserkörpern wie z. B. in einem Meer sehr viel konstanter ist wie z. B. in einem entsprechenden Volumen von Luft [92].

2.9.2 Sauerstoffgehalt

Allgemein lässt sich die Löslichkeit von inerten Gasen, zu denen Sauerstoff zählt, mit dem Henryschen Gesetz beschreiben (Gleichung 39).

Das Henrysche Gesetz besagt, dass die im Wasser gelöste Gasmenge (c_1) bei konstanter Temperatur dem Partialdruck des Gases (p_1) in der Atmosphäre über dem Wasser proportional ist.

$$p_1 = k_{H,pc} * c_1 \quad (39)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Partialdruck in der Gasphase und der gelösten Konzentration in der Flüssigkeit ist durch die Henry-Konstante ($k_{H,pc}$) gegeben. Da die Henry-Konstante temperaturabhängig ist, nimmt die Löslichkeit von Gasen in einer Flüssigkeit mit steigender Temperatur ab.

Der Sauerstoffgehalt in Wasser ist demnach von der Temperatur und zusätzlich vom Salzgehalt (Salinität) abhängig. Neben Sauerstoff (O_2) liegt in natürlichen Gewässern noch Stickstoff (N_2) und Kohlendioxid (CO_2) in gelöster Form vor. In Abbildung 11 ist der Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration, Salinität und Temperatur nach DIN 25814 [102] aufgezeigt.

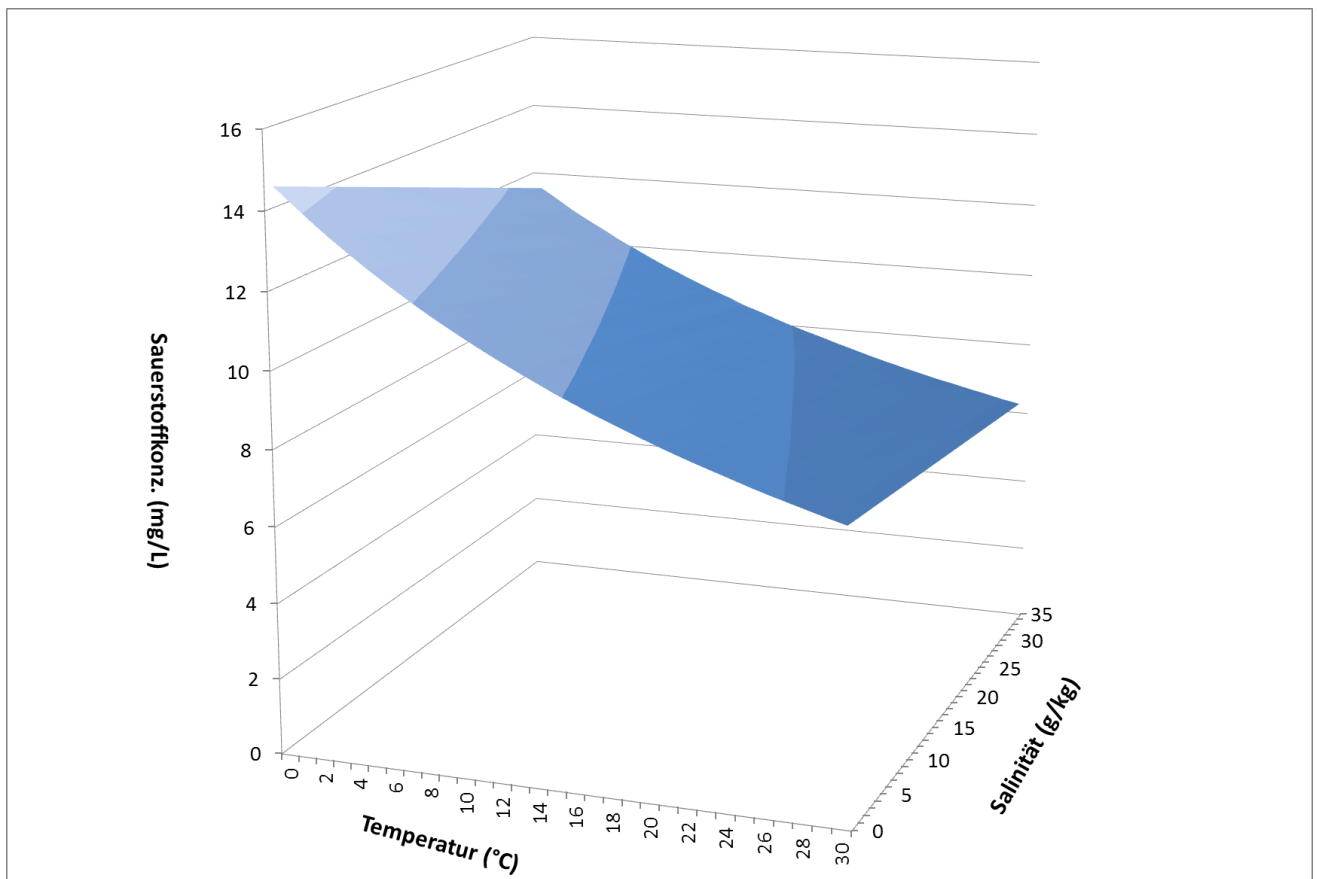


Abbildung 11: Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration von der Salinität und der Temperatur nach DIN 25814 [102]

Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Sauerstoffs ab, ebenso mit steigender Salinität. Der Einfluss der Salinität ist sogar etwas größer als der Einfluss der Temperatur.

Eine höhere Temperatur beschleunigt die Korrosion, aber ein geringerer Sauerstoffgehalt kann die Korrosion verlangsamen. Dadurch kann die Temperatur theoretisch sowohl eine Beschleunigung als auch eine Verlangsamung der Korrosion bewirken.

Neben dem Partialdruck des Gases in der Atmosphäre kann auch die Biologie Einfluss auf den Sauerstoffgehalt in Gewässern nehmen. Auf der einen Seite können Pflanzen durch Photosynthese Sauerstoff eintragen, auf der anderen Seite können manche Mikroorganismen den Sauerstoffgehalt komplett verbrauchen [103].

Der Sauerstoffgehalt ist nicht linear korrosionsfördernd. Wie in Abbildung 12 zu erkennen ist, ergibt sich laut Uhlig et. al. in destilliertem Wasser bei etwa 12 mL/L (entspricht 17,1 mg/L) gelöstem Sauerstoff ein Korrosionsmaximum [104]. Dieses Maximum liegt somit im Bereich von sauerstoffübersättigtem Wasser. Ebenso zu erkennen ist, dass in einer Natriumpolyphosphatlösung das Korrosionsmaximum im Bereich von 0,5 – 4 mL/L gelöstem Sauerstoff liegt. Danach sinkt die Korrosionsgeschwindigkeit wieder.

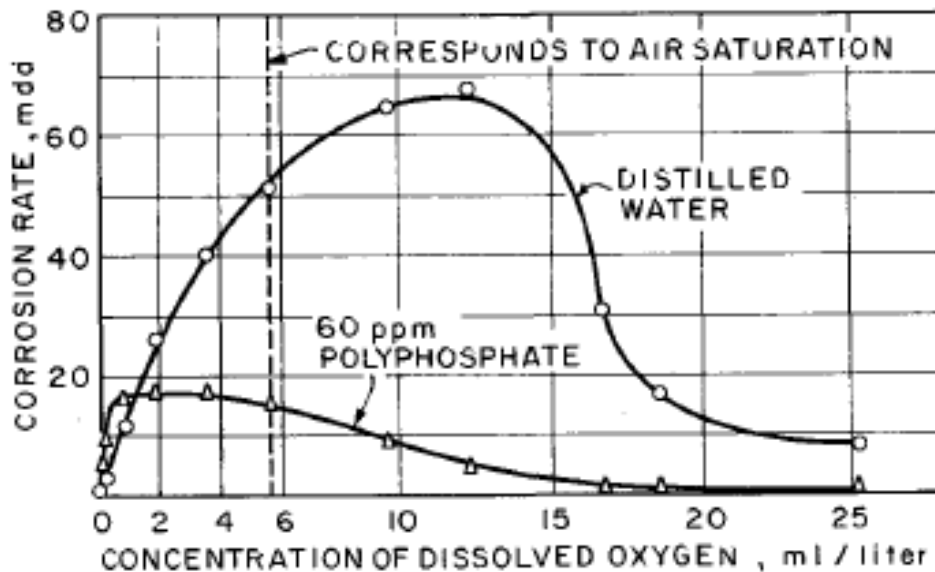


Abbildung 12: Effekt der gelösten Sauerstoffkonzentration auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Baustahl in langsam bewegtem destilliertem Wasser und in einer Natriumpolyphosphatlösung, 48 h-Versuche, 25 °C [104]

Unter bestimmten Bedingungen kann der als Biradikal wirkende Sauerstoff auch als Inhibitor bei der Korrosion wirken. Bei der atmosphärischen Korrosion von Eisen, in luftgesättigtem Wasser und bei Temperaturen knapp über dem Gefrierpunkt hat der Sauerstoff passivierende Eigenschaften [49]. Bei hohen Sauerstoffgehalten können zudem Korrosionsprodukte den Sauerstofftransport an das Metall erschweren [105].

2.9.3 Anionen

Die häufigsten Anionen in natürlichen Gewässern sind Hydrogenkarbonat (HCO_3^-), Karbonat (CO_3^{2-}), sowie Chlorid (Cl^-) und Sulfat (SO_4^{2-}) [106]. Sechs Anionen bilden zusammen mit fünf Kationen 99,9 % der im Meerwasser gelösten Salze [92]. Bei der Beurteilung der Korrosivität von Gewässern müssen die Anionen unterschieden werden. Sulfat und Chlorid erhöhen die Korrosivität und Hydrogenkarbonat bzw. Karbonat verringern diese.

Chlorid-Ionen können sich innerhalb der Rostschichten anreichern und dadurch örtlich begrenzt die Korrosion stark fördern [90]. In den meisten Fällen wird von einem linearen Zusammenhang der Chlorid-Konzentration mit der Korrosivität gegenüber Eisenwerkstoffen ausgegangen [107].

Bei pH-Werten im neutralen Bereich lassen sich alle drei Formen der Kohlensäure finden (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}), allerdings mit deutlichem Übergewicht des Hydrogenkarbonats [92]. Die Anteile der Kohlensäureform sind prinzipiell stark vom pH-Wert abhängig.

Zur Bestimmung der Hydrogenkarbonat-Konzentration, wird die Säurekapazität $K_{\text{S4,3}}$ verwendet, deren Wert durch die im Wasser gelösten Anteile der Kohlensäure definiert ist. Die Säurekapazität lässt sich per Titration bestimmen [108].

$$K_{S\ 4,3} = \frac{c(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(Wasser)} \quad (40)$$

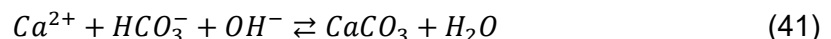
- $K_{S\ 4,3}$ = Säurekapazität (mol/m³)
- $c(HCl)$ = Konzentration der Salzsäure (mol/L)
- $V(HCl)$ = Volumen der titrierten Salzsäure (mL)
- $V(Wasser)$ = Volumen des zu untersuchenden Mediums (mL)

Je größer die Säurekapazität ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Wasser kalkabscheidend ist. Ob ein Wasser kalklösend oder kalkabscheidend ist, wird über den Sättigungsindex (SI) definiert [109].

2.9.4 Kationen

Ein erster Einflussfaktor der Kationen auf die Korrosivität ist die bereits erwähnte Erhöhung der ELF. Dabei ist die Ionenbilanz des Wassers in Bezug auf die Summe der positiven und negativen Ladungen immer ausgeglichen [110]. Calcium (Ca²⁺) ist das mit Abstand häufigste Kation in natürlichen Süßwässern, es folgt Magnesium (Mg²⁺) und Natrium (Na⁺) [106]. In Meerwasser ist Natrium das häufigste Kation, gefolgt von Magnesium und dann erst Calcium und Kalium.

Calcium als häufigstes Kation in Süßwässern ist direkt im W_0 -Faktor für die Korrosivität berücksichtigt (siehe 2.10). Dabei wirkt es korrosionsinhibierend aufgrund der Möglichkeit sich mit Karbonat als Calcit (CaCO₃) auf dem Stahl abzuscheiden bzw. wenn sich Eisen in einer Lösung befindet, welche im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist, kann sich eine hemmende Schutzschicht nach Gleichung 41 aus Korrosionsrückständen und Calciumkarbonat bilden [34,111].



Eine aufgebrauchte Calciumkarbonat-Schicht kann den Korrosionsstrom von Eisen in etwa um den Faktor 5 verringern [112]. Deckschichten ohne Calciumkarbonat sind meist zu porös und schützen den Baustahl schlechter [113]. Aus Gleichung 41 wird ersichtlich, dass Calcium-Ionen alleine, also ohne das Vorhandensein von Hydrogenkarbonat, keine große Auswirkung auf die Korrosivität haben. Zu diesem Ergebnis kam Chernov in einer sauerstoffgesättigten 3%igen Natriumchlorid-Lösung mit dem Zusatz von Calcium-Ionen ebenso [114]. Magnesium-Ionen als alleiniger Zusatz zeigte dagegen eine Verringerung der Korrosion. Noch größer war diese Verringerung der Korrosionsrate jedoch beim Zusatz von Calcium und Hydrogenkarbonat zu der 3%igen Natriumchlorid-Lösung [114]. Magnesium-Ionen verringern mit deren Zusatz die Korrosionsrate von unlegiertem Stahl in wässrigen Lösungen auch bei hohen Temperaturen [115], während Calcium-Ionen alleine immer als harmlos gelten [116].

Zusammenfassend für Kationen und Anionen wird neben der ELF auch die Salinität bzw. der Salzgehalt verwendet.

2.9.5 pH-Wert

Die Korrosion von Stahl ist stark vom pH-Wert abhängig (vgl. Abbildung 5). Die Korrosionsgeschwindigkeit geht im stark Basischen gegen Null. Im Gegensatz dazu steigt im Sauren unter einem pH-Wert von ca. 4 die Korrosionsgeschwindigkeit stark an [117]. Der pH-Wert liegt in natürlichen Süßwässern zwischen 6,5 und 8,5. Im Meerwasser, welches in seiner Zusammensetzung konstanter ist, bei ca. 8,1. Aufgrund eines Überschusses der Kationen von starken Säuren gegenüber den Anionen starker Säuren liegt dieser leicht im alkalischen Bereich [92]. Der pH-Wert wird durch verschiedene Reaktionen zwischen Gesteinen, dem Wasser und dem CO₂-Gas aus der Atmosphäre gepuffert [106].

Die Reaktionsgeschwindigkeit der kathodischen Reaktion bei Anwesenheit von Sauerstoff (Gleichung 21) ist wegen der Bildung von Hydroxidionen durch den pH-Wert beeinflusst. Die meisten Korrosionsprodukte sind eine Verbindung aus Metallionen und Hydroxidionen, weshalb der pH-Wert auch Einfluss auf die Korrosionsprodukte und ihre Ausbildung hat [7].

Eisen zeigt im Sauren eine deutliche höhere Korrosionsgeschwindigkeit als im Basischen (Abbildung 13). Bei anderen metallischen Werkstoffen mit amphoterem Charakter wie z. B. Aluminium oder Zink kann sich dieser Trend anders darstellen und es kann im Basischen zu einer Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit kommen.

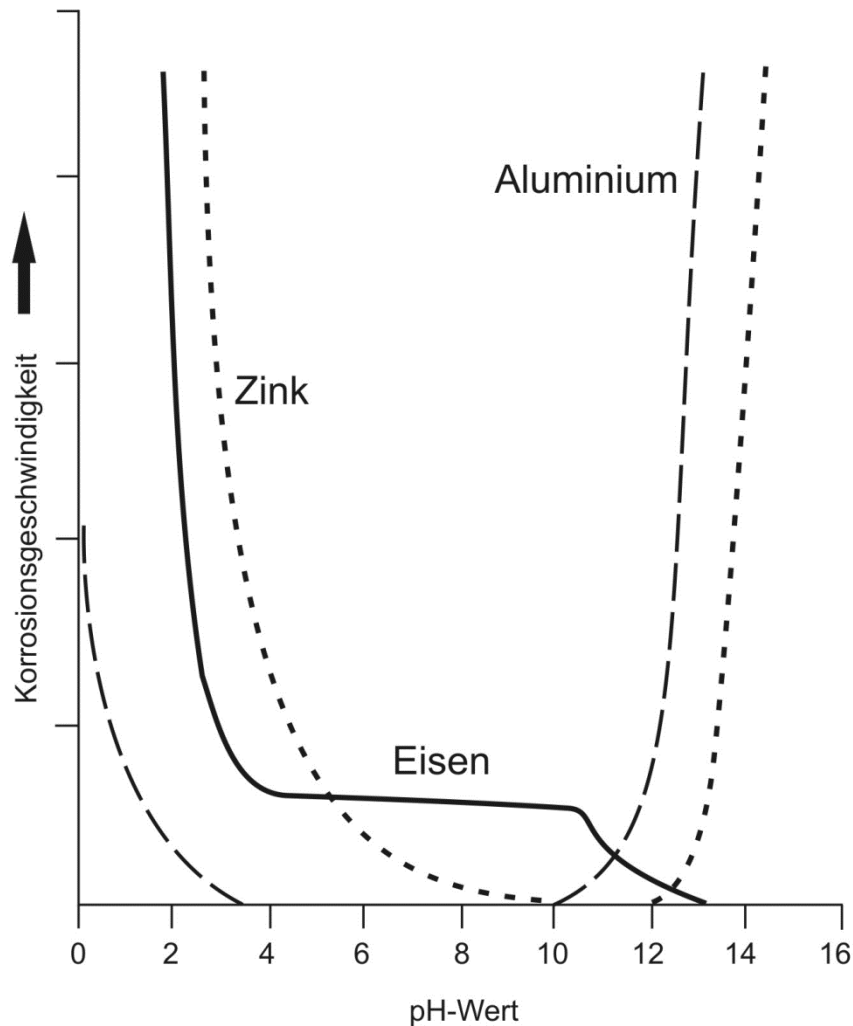


Abbildung 13: pH-Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit verschiedener Werkstoffe (modifiziert nach Galva Swiss Oberflächentechnik [118])

Im Bereich der Sauerstoffkorrosion und im Bereich mit einem neutralen pH-Wert, haben kleine Schwankungen beim pH-Wert nur marginale Auswirkung auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen. Vom Gesichtspunkt des pH-Wertes sollten die Korrosionsraten innerhalb eines Gewässers ähnlich sein. Teils finden sich in der Literatur auch Kurven der Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen bei Raumtemperatur, bei welchen die Korrosionsgeschwindigkeit bei saureren pH-Werten als pH 4 erst nochmals etwas abfällt bevor sie gegen pH 0 wieder deutlich ansteigt [119].

2.9.6 Fließgeschwindigkeit

Die Fließgeschwindigkeit bzw. die Strömung des Gewässers bzw. die Rührgeschwindigkeit im Labor hat unterschiedliche Einflüsse auf die Korrosion von Baustahl. In Laborversuchen steigt mit der Rührgeschwindigkeit die Korrosionsrate [120]. Dieser Anstieg wird zumeist mit einer Wurzelfunktion beschrieben [4,53]. Die Rührgeschwindigkeit beeinflusst dabei vor allem die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht und die Durchmischung des Elektrolyten,

wodurch die kathodische Reaktion beschleunigt wird [121]. Weiterhin kann eine höhere Fließgeschwindigkeit die Korrosionsprodukte abtransportieren und den Nachschub an Reaktanten erhöhen [122].

Bei natürlichen Gewässern hat eine höhere Fließgeschwindigkeit zur Folge, dass mehr Fremdmaterial oder Sand/Boden im Fluss mitgeschwemmt wird und dieses durch Abrasion den Baustahl abtragen kann. Nach der Bildung von Deckschichten auf dem Baustahl wird die Korrosionsrate nahezu unabhängig von der Fließgeschwindigkeit [90]. Der durch Abrasion bedingte Abtrag wird dadurch allerdings nicht verhindert.

Die Fließgeschwindigkeit hat vor allem zu Beginn der Korrosion bzw. bei Proben ohne Deckschicht einen signifikanten Einfluss und bei geringen Fließgeschwindigkeiten von $< 0,8$ m/s erhöht sie die Korrosionsrate generell [123].

Unter quasi-statischen Bedingungen und bei Raumtemperatur zeigt die Chloridkonzentration keinen Einfluss auf die Korrosionsrate wohingegen bei Wasserbewegung die Korrosionsrate mit steigender Chloridkonzentration ansteigt [124].

2.9.7 Organische Wasserinhaltsstoffe

Der DOC (engl.: dissolved organic carbon) ist ein Summenparameter, der die Verfügbarkeit organischer Kohlenstoffquellen angibt. Laut DIN EN 1484 [125] ist der DOC wie folgt definiert: „Im Wasser enthaltener organisch gebundener Kohlenstoff aus Verbindungen, die einen Membranfilter der Porenweite $0,45 \mu\text{m}$ passieren.“

In natürlichen Gewässern ist immer ein Anteil von organischen Stoffen zu finden. Als Bewertungssumme wird häufig der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) verwendet. Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC; engl.: total organic carbon) besteht zu einem Teil aus gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC), zum anderen aus den flüchtigen Anteilen (VOC; engl.: volatile organic compounds) und Partikeln (POC; engl.: particulate organic carbon). Von besonderer Bedeutung ist der TOC-Wert in der Abwasseranalytik, da er die Belastung mit organischen Substanzen wieder spiegelt.

Einige organische Substanzen zeigen eine hemmende Wirkung auf die Korrosion. Substanzen mit einer Carboxylgruppe zeigen z. B. eine gute korrosionsinhibierende Wirkung [126].

Der korrosionsinhibierende Effekt von organischen Substanzen ist von der geometrischen Struktur des Moleküls und weiteren strukturabhängigen Effekten wie Löslichkeit, Adsorptionsfähigkeit, Elektronendichte, chemische und elektrochemische katalytische Aktivität abhängig [127]. Unter der geometrischen Struktur ist die Länge die Verzweigung der Kette und die Art und Anzahl der Substituenten zu verstehen. Bei Carboxylgruppen kann der korrosionsinhibierende Effekt auf verschiedene Mechanismen zurückgeführt werden. Die Carboxylgruppe kann als Elektronen-Akzeptor oder Elektronen-Donator dienen; sie kann aufgrund statischer und elektrostatischer Effekte wirken, oder aufgrund eines

Abstoßungseffekt zwischen polaren Gruppen [127]. Bei Tanninen, welche eine Molmasse von 500 bis 3000 Da aufweisen, wurde deren korrosionsinhibierende Wirkung hauptsächlich auf die sterische Hinderung zurückgeführt [128].

Eine besondere Gruppe innerhalb der organischen Substanzen stellen die Huminstoffe dar, welche unter anderem auch Carboxylgruppen aufweisen. Huminstoffe können Stickstoffverbindungen binden und geben dafür metallische Kationen ab, welche die Korrosion unter Umständen ebenfalls hemmen können. Huminstoffe werden häufig in Huminsäure und Fulvinsäure unterteilt, je nach deren Löslichkeitsverhalten im sauren Milieu. Fulvinsäuren haben in der Regel ein geringeres Molekulargewicht (<3000 Da) und sind wasserlöslicher [129].

2.10 W_0 -Faktor (Korrosivität von Gewässern)

Der W_0 -Faktor ist in der DIN 50929-3 [10] definiert. Er ist ein Summenparameter verschiedener Gewässerparameter. Er soll die Korrosionsaggressivität oder Korrosivität des Wasserchemismus eines Gewässers gegenüber unlegiertem Stahl (Baustahl) und verzinktem Stahl angeben. Der W_0 -Faktor zur Abschätzung der freien Korrosion im Unterwasserbereich ist wie folgt definiert [10]:

$$W_0 = N_1 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + \frac{N_3}{N_4} \quad (42)$$

Die einzelnen Bewertungsziffern (N_x) für die Berechnung sind in Tabelle 2 gegeben. Dabei ist zu beachten, dass die Bewertungsziffer N_1 vor allem im Brackwasserbereich nicht eindeutig zuzuordnen ist. Deshalb wurde der W_0 -Faktor zum Teil ohne die Bewertungsziffer N_1 berechnet, um nur die analysierbaren Parameter für die Berechnung zu berücksichtigen. Die Bewertungsziffern N_2 und N_7 werden nur für andere Berechnung innerhalb der DIN-Norm [10] verwendet, aber nicht für den W_0 -Faktor. Der Vollständigkeit halber sind sie in Tabelle 2 mit übernommen.

Tabelle 2: Faktoren zur Berechnung des W_0 -Faktors (Auszug aus [10])

Nr.	Merkmal und Dimension	Bewertungsziffer für unlegierten Stahl
1	Wasserart	N_1
	Fließende Gewässer	0
	Stehende Gewässer	-1
	Küste von Binnenseen	-3
	Anaerob. Moor, Meeresküste	-5
2	Lage des Objektes	N_2
	Unterwasserbereich	0
	Wasser/Luft-Bereich	1
3	$c(Cl) + 2*c(SO_4^{2-})$ in mol/m³	N_3
	<1	0
	>1 bis 5	-2
	>5 bis 25	-4
	>25 bis 100	-6
	>100 bis 300	-7
4	Säurekapazität bis pH 4,3 ($K_{S4,3}$) in mol/m³	N_4
	<1	1
	1 bis 2	2
	>2 bis 4	3
	>4 bis 6	4
5	$c(Ca^{2+})$ in mol/m³	N_5
	<0,5	-1
	0,5 bis 2	0
	>2 bis 8	1
6	pH-Wert	N_6
	<5,5	-3
	5,5 bis 6,5	-2
	>6,5 bis 7,0	-1
	>7,0 bis 7,5	0
7	Objekt/Wasser-Potential E_H (zur Feststellung der Fremdkathoden) in V	N_7
	>-0,2 bis -0,1	-2
	>-0,1 bis 0,0	-5
	> 0,0	-8

Mit der Temperatur und dem Sauerstoffgehalt fehlen zwei wichtige Einflussfaktoren auf die Korrosion im W_0 -Faktor. Neben der Berechnung des W_0 -Faktors gibt die DIN 50929-3 [10] zusätzlich noch die Wahrscheinlichkeit der Korrosionsart wieder (Tabelle 3).

Die berechneten W_0 -Faktoren der beprobten Gewässer unterscheiden sich in den meisten Fällen nicht zwischen den durchgeführten Sommer (2003)- und den Winteranalysen (2004), da die Temperatur nicht in die Berechnung des W_0 -Faktors eingeht und die Salzgehalte nicht so sehr schwanken als dass sie die Bereiche der einzelnen Bewertungsziffern verlassen.

Tabelle 3: Abschätzung der Korrosionswahrscheinlichkeiten nach DIN 50929-3 [10]

W₀-Wert	Mulden- und Lochkorrosion	Flächenkorrosion
>0	Sehr gering	Sehr gering
-1 bis -4	Gering	Sehr gering
<-4 bis -8	Mittel	Mittel
<-8	Hoch	Hoch

Weiter gibt die DIN 50929-3 eine Abtragungsrate sowie eine maximale Eindringrate an. Dabei bewegen sich die Abtragungsraten (Korrosionsraten) zwischen 10 µm/a bei W₀-Werten größer Null und bei 100 µm/a bei W₀-Werten kleiner Minus 8. Die Korrosionsraten beziehen sich hierbei auf eine Standzeit von 100 Jahren. Die maximalen Eindringtiefen (in Bezug auf 30 Jahre) bewegen sich zwischen 50 µm/a und 500 µm/a.

2.11 Stahlzusammensetzung

Die Stahlzusammensetzung von Baustählen ist in der DIN EN 10025-2 [130] geregelt. Zusätzlich gibt die DIN EN 10248-1 explizit die chemische Zusammensetzung für warmgewalzte Spundwandbohlen an [131]. Bei beiden Normen wird zwischen einer Schmelzanalyse (während der Produktion) und einer Stückanalyse (nach dem Einsatz des Stahls) unterschieden. Da die gewonnenen Stahlproben dieser Arbeit aus bestehenden Spundwandbauwerken entnommen wurden, wird sich an den Richtwerten aus Tabelle 4 orientiert, welche für die Stückanalyse gelten. Für einzelne Legierungselemente sind Maximalkonzentrationen angegeben. Größere Unterschiede lassen sich in den Normen nur in Bezug auf die zulässige Kohlenstoff- und Manganmassenkonzentration finden. In Tabelle 4 sind drei häufig verwendete Baustähle mit deren Bezeichnung nach DIN EN 10027-1 [132] und deren Grenzen der Legierungselemente aufgezeigt. Auch wenn Aufgrund der Größenordnung zum Teil eher von Spurenelementen als von Legierungselementen zu sprechen wäre, wird hier von Legierungselementen gesprochen.

Tabelle 4: Maximale Zusammensetzung der Legierungselemente verschiedener Stähle nach der Stückanalyse in w% (Auszug aus [130,131])

Bezeichnung nach EN 10027-1	C in % max.	Si %	Mn %	P %	S %	N %	Cu %
DIN 10025-2 S235JR	0,19	-	1,50	0,045	0,045	0,014	0,60
DIN 10025-2 S355JR	0,23	0,60	1,70	0,045	0,045	0,014	0,60
DIN 10248-1 S430GP	0,27	0,60	1,70	0,045	0,045	0,014	-

Die beiden Beispiele aus der DIN 10025-2 (S235JR und S355JR) werden häufig als Material für Spundwände verwendet. Einige Legierungselemente (Cr, Cu, Al) können bei niedriglegierten Stählen die Korrosionsrate in der Unterwasserzone und der Spritzwasserzone bereits verringern [65].

Die witterungsbeständigen Stähle (Cortenstähle), welche mit einigen Masseprozent Kupfer, Nickel und Chrom legiert sind, bilden mit der Zeit eine so dichte Rostschicht, dass die weitere Abrostung vernachlässigbar ist [16].

Dabei ist der korrosionsinhibierende Effekt vor allem durch die Bildung einer anderen Deckschicht (Rostschicht) bei der atmosphärischen Korrosion der wetterfesten Stähle gegenüber von Baustahl zu erklären. Bei den wetterfesten Stählen lagern sich Chrom und Kupfer an Stelle von Eisen mit in die Rostschicht ein und es bildet sich eine kompaktere und stabilere Deckschicht [133–135].

Eine Chromlegierung kann einen Passivierungseffekt hervorrufen, falls der Anteil groß genug ist [3]. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Baustählen sollte dies allerdings nicht der Fall sein. Ebenso verhält es sich mit Nickel als Legierungsanteil. Bei Stählen mit einem sehr hohen Nickelanteil ist nur bei hohen Temperaturen mit Korrosion zu rechnen [136].

Mangan und Silizium sind meist im Stahl enthalten, da schon die Eisenerze eine entsprechende Menge davon enthalten [137]. Die beiden Legierungselemente haben Einflüsse auf die Festigkeit oder die Dehnung des Stahls, allerdings kaum erwähnenswerte Effekte in Bezug auf die Korrosion.

Schwefel und Phosphor werden als Stahlschädlinge angesehen, da Schwefel z. B. den Stahl spröde und warm-brüchig macht [137]. In Bezug auf die Korrosion gibt es auch hier keine eindeutigen Zusammenhänge in der Literatur.

2.11.1 Einfluss des Oberflächenzustandes und des Metallgitters

Der Oberflächenzustand des Stahls hat ebenfalls Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit [5]. Hierunter ist nicht nur zu verstehen, ob der Werkstoff bereits mit einer Oxidschicht überzogen ist oder nicht, sondern auch wie die Beschaffenheit der Oberfläche ist. Diese verändert sich im Labor mit der Probevorbereitung; je nachdem mit welcher Körnung des Schleifpapiers die Probe geschliffen wurde.

Die Geschwindigkeit der Oxidbildung ist neben der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit auch von der kristallographischen Orientierung der Metallebene abhängig [138]. Auf verschiedenen orientierten Eisenebenen müssen auch die Oxidschichten verschieden orientiert sein. Da die Sauerstoffdurchlässigkeit der Oxidschicht der limitierende Faktor bei der weiteren Korrosion des Werkstoffes nach der Oxidschicht-Bildung ist, kommt der Orientierung der Oxidschicht (Deckschicht) eine wichtige Rolle zu [138].

Die Struktur des Metallgitters hat ebenso Einfluss auf die Oxidationsgeschwindigkeit. Die Oxidationsgeschwindigkeit unter denselben Bedingungen ist z. B. bei kubisch-raumzentrierten α -Eisen eine andere als bei kubisch flächenzentriertem γ -Eisen [5].

3. Ausgangsdaten der Spundwandbauwerke

Im Rahmen eines EU-Forschungsprojekts aus dem Jahr 2007 [11,139] wurden an 41 Spundwandbauwerken in ganz Deutschland die Korrosionsraten, der Wasserchemismus sowie die chemische Zusammensetzung des verbauten Stahls bestimmt und Spundwandproben entnommen.

Ein Bild einer typischen Spundwand an der Hafeneinfahrt auf Borkum zeigt Abbildung 14. Gut erkennbar auf dem Bild, sind der Tidehub an der Spundwand und der Bereich der Überwasserzone mit atmosphärischer Korrosion.



Abbildung 14: Spundwände auf Borkum mit erkennbarem Tidehub und atmosphärischer Korrosion

Die Daten wurden im Sommer 2003 und im Winter 2004 von der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) ermittelt. Die 41 Bauwerke liegen zum Großteil im Norden und Nordwesten Deutschlands. Die Gewässertemperatur lag bei den Messungen im Sommer 2003 zwischen 19,0 °C und 23,3 °C und im Winter 2004 zwischen 1,7 °C und 5,6 °C.

Die Daten und die verwendeten Proben kommen teilweise von derselben Örtlichkeit oder demselben Kanal aber von unterschiedlichen Bauwerken (z. B. eine andere Mole im selben Hafen). Deshalb liegen z. B. beim Marinearsenal Wilhelmshaven oder dem Mittellandkanal (MLK) verschiedene Proben vor. Bei diesen Proben von derselben Örtlichkeit ist die

Gewässeranalytik nahezu gleich und die Stahlzusammensetzungen nur zum Teil unterschiedlich.

Die Proben von den Spundwandbauwerken verteilen sich wie folgt:

- 15 Spundwandbauwerke standen in Süßwasser (auch Kanäle)
- 16 Spundwandbauwerke standen in Brackwasser
- 10 Spundwandbauwerke standen in Meerwasser.

Dies entspricht der Einteilung wie sie innerhalb der BAW getroffen wurde [139]. Abbildung 15 zeigt die Orte an denen die Proben entnommen wurden. Gelbe Markierungen entsprechen Süßwasserbauwerken, Grün Brackwasserbauwerken und Rot Meerwasserbauwerken. Die Anzahl der Markierungen ist geringer als die Anzahl der Proben, da, wie bereits erwähnt, zum Teil mehrere Proben an denselben Standorten entnommen wurden.

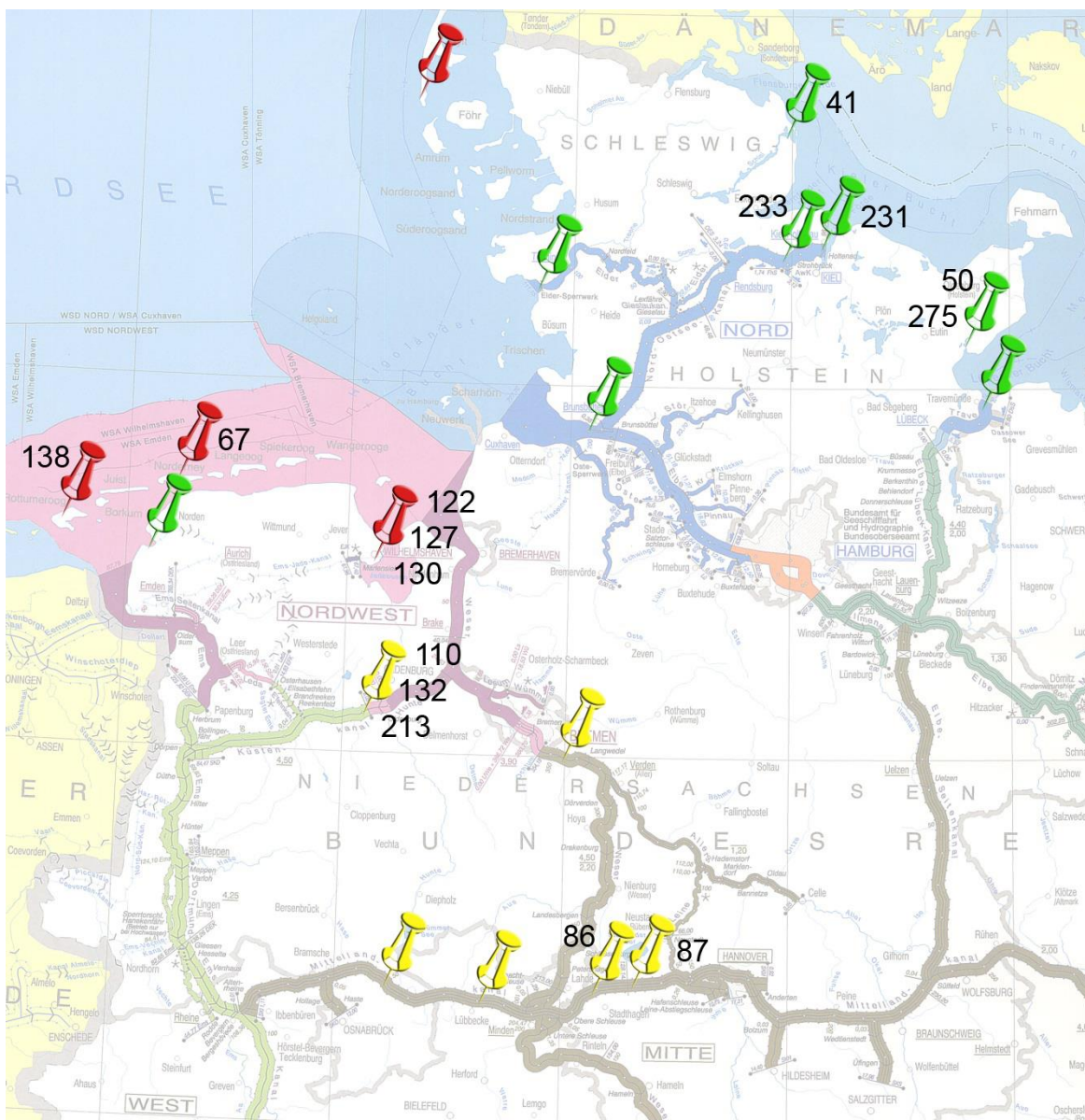


Abbildung 15: Ausschnitt aus der Bundeswasserstraßenkarte mit Markierungen der Probenahmestellen

Die 15 Proben, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, sind ebenfalls zusätzlich mit ihrer Nummer in der Karte verzeichnet.

Das Alter der Spundwandbauwerke lag zum Zeitpunkt der Probenahme zwischen 3 und 63 Jahren. Die Korrosionsraten wurden im Unterwasserbereich, im Spritzwasserbereich und im Niedrigwasserbereich der Spundwände bestimmt. Dabei wurden jeweils mittlere Korrosionsraten aus zehn Messungen, sowie die maximalen Korrosionsraten bestimmt.

Je nach Gewässerart (Süß-, Brack- und Meerwasser) lassen sich unterschiedliche Korrosionsraten finden. Im Unterwasserbereich zeigen die beprobten Spundwände im Süßwasser mittlere Korrosionsraten von $32 \pm 24 \mu\text{m/a}$ ($n=15$), im Brackwasser von $43 \pm 15 \mu\text{m/a}$ ($n=15$) und im Meerwasser von $61 \pm 25 \mu\text{m/a}$ ($n=10$) [11]. Eine Probe aus dem Brackwasserbereich fehlt in diesen Angaben, da hier die Korrosionsrate im Unterwasserbereich fehlt.

Die Restwanddicken, welche mittels Ultraschallmessungen gewonnen wurden, unterliegen einigen Unsicherheiten. Die Ergebnisse der Ultraschallmessung hängen von der Auflösung des Messgerätes und den Messbedingungen (Entrostung, Rauigkeit der Oberfläche) ab. Sollte sich hauptsächlich eine Loch- oder Spaltkorrosion ausgebildet haben, wird die gemessene Restwanddicke außerhalb der Löcher und Spalten kaum einen Verlust zeigen.

Diese Unsicherheit wurde zum Teil dadurch ausgeglichen, dass es maximale Werte und gemittelte Werte bei jeder Messstelle gibt. Mit handelsüblichen Ultraschallgeräten können unter Idealbedingungen, welche in der Natur allerdings nicht vorzufinden sind, die Wanddicken mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1 \text{ mm}$ ($100 \mu\text{m}$) erfasst werden [81]. Die durch Korrosion verlorene Wanddicke wird durch die Standzeit des Bauwerks geteilt, wodurch sich die mittlere Korrosionsrate errechnet.

Eine weitere Unsicherheit stellt die Ausgangswanddicke zum Zeitpunkt des Einbaus der Spundwand dar. In den meisten Fällen ist die Wanddicke aufgrund von Liefertoleranzen der Spundwandbohle beim Einbau größer als gefordert [85]. Bei Messungen von Spundwänden in Süßwasser ergibt sich der Vorteil, dass es möglicherweise Stellen im Überwasserbereich gibt, die kaum oder gar nicht von Korrosion betroffen sind und dort noch die ursprüngliche Wanddicke bestimmt werden kann. Ist als Beispiel eine Spundwand $0,5 \text{ mm}$ dicker als angenommen, ergibt sich daraus nach 20 Jahren Standzeit ein Fehler von $25 \mu\text{m/a}$; bei einer Standzeit von 50 Jahren von $10 \mu\text{m/a}$ [85]. Bei Berücksichtigung dessen, dass die Korrosionsraten bei den in dieser Arbeit verwendeten Bauwerken zwischen $15 \mu\text{m/a}$ und $90 \mu\text{m/a}$ liegen, ein nicht zu unterschätzender Faktor.

Trotz dieser möglichen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Korrosionsraten der Spundwände werden diese als Grundlage für die Vergleiche in dieser Arbeit verwendet, da die weiteren Daten wie z. B. die Stahl- und Gewässeranalytik komplett vorhanden sind.

In der chemischen Analyse der Zusammensetzung der Gewässer an den Probestellen wurden als anorganische Anteile Chlorid, Nitrat, Sulfat, Calcium, Phosphat und Ammonium gemessen. Als organische Bestandteile wurden der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) und der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) gemessen. Die gesamten Gewässerparameter sind im Anhang (10.8) zu finden. Ein kleiner Auszug aus den Daten ist in Tabelle 5 gegeben, um einen Überblick über die Schwankungsbreite der Gewässerparameter, aus denen die Proben entnommen wurden, zu bekommen.

Tabelle 5: Auszug aus den Gewässerparametern der beprobten Gewässer

	Minimalwert	Maximalwert	Ø Meerwasser	Ø Brack- und Süßwasser
Chlorid (mg/L)	49	17754	14410	2459
Sulfat (mg/L)	43	2349,4	1729	348
Calcium (mg/L)	38	365,4	258	89
DOC (mg/L)	0,8	7,2	3,6	4,7
pH-Wert	6,81	8,66	8,2	8
K_S 4,3 (mmol/L)	1,25	2,95	2,17	2,18
ELF (mS/cm)	0,25	32,8	26,7	4,4
O₂-Konz. (mg/L)	6,9	12,2	8,5	9,5

Zu berücksichtigen ist, dass nur zwei einzelne Messungen an den verschiedenen Standorten durchgeführt wurden. Die Gewässerparameter wie z. B. der pH-Wert, die Temperatur oder die Salzfracht unterliegen allerdings immer Schwankungen.

Aus den möglichen 41 Proben wurden zu Beginn der Arbeit diejenigen ausgewählt, bei denen genügend Materialproben für die elektrochemischen Messungen vorhanden waren und wodurch alle Gewässerarten mit je fünf Proben mit möglichst unterschiedlichen Zusammensetzungen des Stahls abgedeckt waren.

3.1 Standorte der Bauwerke der verwendeten Spundwandproben

Den Entnahmestellen der einzelnen Bauwerke wurden Nummern zugeordnet, diese sind eine Einteilung der BAW und aus dem vorangegangenen Projekt übernommen [11,139].

Bauwerk Nummer **41** steht an der Versorgungskaje im ehemaligen Militärhafen Olpenitz. Dieser Hafen liegt an der Ostsee und ist durch Molen von der offenen See getrennt. Da die Ostsee ein Binnenmeer ist, ist der Salzgehalt relativ gering. Im Westen der Ostsee durch den Austausch mit der Nordsee ist er jedoch wesentlich höher als im Ostteil.

Die Bauwerke mit den Nummern **50** sowie **275** stehen im Marinestützpunkt Neustadt in Holstein in der Neustädter Bucht, welche Teil der Lübecker Bucht ist. Diese ist wiederum Teil der Mecklenburger Bucht. Der Ostseehafen hat bis auf den Zufluss des Neustädter Binnenwassers keine weiteren Zuflüsse, wodurch das Neustädter Binnenwasser fast den identischen Salzgehalt wie die Ostsee hat. Diese Bauwerke sind den Brackwasserbauwerken zugeordnet.

Bauwerk Nummer **67** steht im Hafen von Norderney. Dieser Nordseeinselhafen unterliegt einem starken Tidenhub von mehreren Metern. Frisches Meerwasser fließt durch den Ärmelkanal in die Nordsee und das Wasser ist salzhaltig, weshalb das Bauwerk zu den Meerwasserbauwerken zählt.

Die Bauwerke der Nummern **86** und **87** sind Spundwände am Mittellandkanal (MLK) im Bereich Minden. Hier überquert der MLK die Weser und es gibt mehrere Schleusen um die Weser mit dem MLK zu verbinden. Bei Minden wird aus der Weser Wasser in den MLK gepumpt, um den Wasserverlust durch Verdunstung auszugleichen. Die entnommene Wasserprobe ist dem Weserwasser sehr ähnlich. Die Bauwerke sind als Süßwasserbauwerke deklariert worden.

Bauwerk Nummer **110** und **213** sind Bauwerke des Küstenkanals in Oldenburg und die Proben wurden im Bereich der Stadtstrecke Oldenburg (110) und am Sicherheitstor Hundsmühlen (213) gewonnen. Beide Bauwerke bzw. deren Proben sind zu den Süßwasserbauwerken zugerechnet worden.

Bauwerk Nummer **132** steht ebenfalls im Küstenkanal (KüK) bei Oldenburg. Die beprobte Stelle gehört zum dortigen Vorhafen der Schleuse, bevor der KüK auf die Hunte trifft. Der KüK führt durch eine Region mit viel Landwirtschaft, weshalb der Nitratanteil höher ist als bei anderen Gewässern. Da der KüK nur von Flüssen und Bächen gespeist wird ist die Salzkonzentration generell niedrig und das Bauwerk zählt zu den Süßwasserbauwerken.

Die Bauwerke der Nummern **122** und **127** stehen im Marinearsenal Wilhelmshaven und **130** in der Instandsetzungskaje im Nordhafen von Wilhelmshaven. Dieser Hafen ist am östlichen Ende des Ems-Jade-Kanals (EJK) und liegt an dem Punkt an dem der Jadebusen auf die Nordsee trifft. Hinter einem vorgelagerten Becken befindet sich eine Schleuse, welche den EJK und die Hafenanlage vom offenen Meer trennt. Der EJK ist zusätzlich mit einer Schleuse von der Hafenanlage getrennt. Das Marinearsenal liegt in einem eigenen Becken im Hafen und ist von der Strömung abgegrenzt, welche prinzipiell nur durch Schiffe und die Schleuse hervorgerufen wird. Das Wasser wird hier durch die häufige Schleusenöffnung regelmäßig erneuert und der Salzgehalt ist dem der Nordsee nahezu identisch, weshalb alle drei Bauwerke zu den Meerwasserbauwerken zählen.

Bauwerk Nummer **138** ist die südliche Hafenwand des Schutzhafens Borkum. Durch die Lage in der Nordsee zählt es zu den Meerwasserbauwerken.

Bauwerk Nummer **231** steht im Nord-Ostsee-Kanal (NOK) am nördlichen Fähranleger in Landwehr. Bauwerk Nummer **233** am nördlichen Fähranleger in Sehestedt, ebenfalls im NOK. Der NOK führt von Brunsbüttel an der Elbe nach Kiel und wird von vielen kleinen Bächen, Flüssen und Seen genährt. Durch das sehr hohe Schiffsaufkommen werden die Schleusen häufig geöffnet und das Kanalwasser tauscht sich mit dem Meerwasser aus. Durch die Zuflüsse ist der NOK jedoch weniger salzhaltig als die Nord- bzw. Ostsee. Landwehr liegt etwa 12 km von der Schleuse in Kiel entfernt, Sehestedt etwa 22 km. Das Wasser in Landwehr ist etwas salziger als in Sehestedt, aber beide Bauwerke zählen zu den Brackwasserbauwerken.

3.2 Einfluss des Bauwerksalters

Das Bauwerksalter der Spundwandbauwerke hat einen großen Einfluss auf die Korrosionsrate. Die Korrosion verläuft in der Natur zu Beginn deutlich schneller bis sich eine schützende Deckschicht gebildet hat [25,26,140]. Beim Auftragen der Korrosionsraten der Bauwerke im Unterwasserbereiches über die Standzeit im Variationsdiagramm wird dies deutlich (Abbildung 16). Es findet sich ein typischer (exponentieller) Abfall der Korrosionsraten mit der Zeit. Dieser prinzipielle Verlauf zeigt sich unabhängig von der Gewässerart.

Dies wies Hein, wenn auch anders dargestellt, bereits 1984 nach [85]. Bei Messungen im Unterwasserbereich an Spundwandbauwerken des Mittellandkanals, wurden je nach Standzeit, Korrosionsraten zwischen ca. 40 $\mu\text{m/a}$ bei älteren Spundwänden und bis zu 400 $\mu\text{m/a}$ bei frisch gerammten Spundwänden gefunden [85].

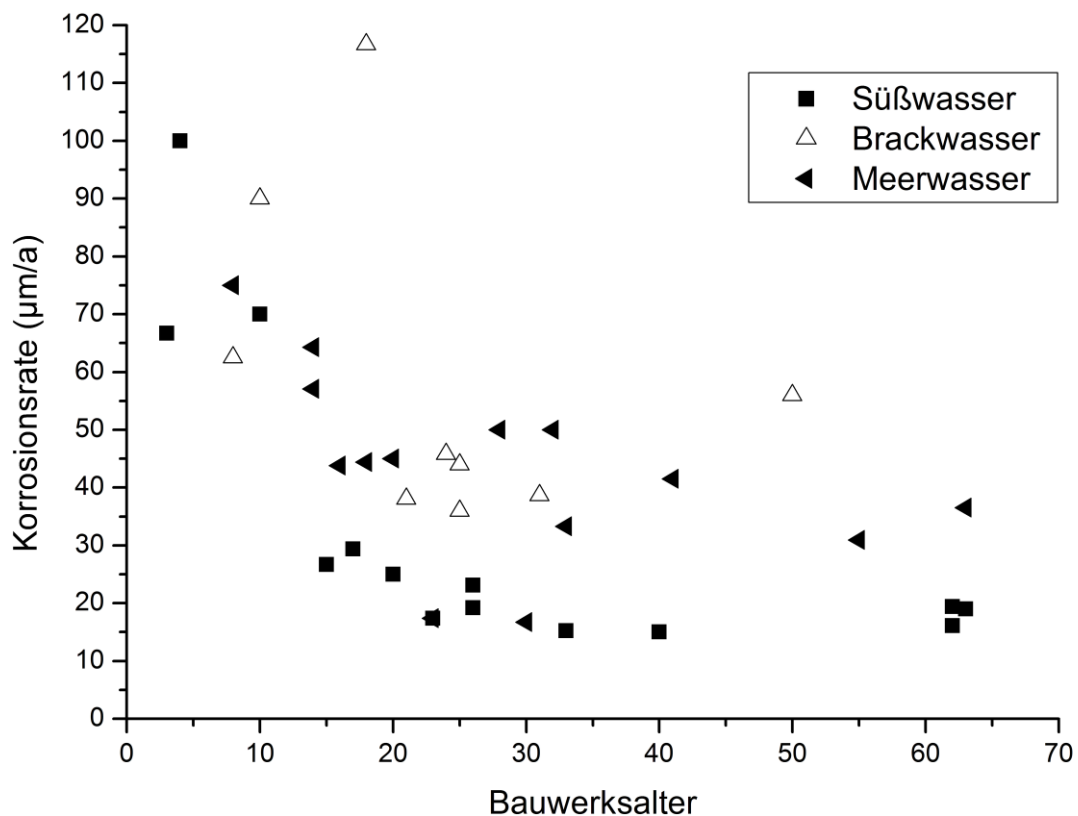


Abbildung 16: Vergleich der mittleren Korrosionsraten Unterwasser (UW) über der Standzeit der Spundwandbauwerke (Daten aus [11])

Die DIN 81249–2 [65] gibt eine Korrosionsrate für unlegierte Stähle in Meerwasser in der Unterwasserzone von $80 \mu\text{m/a}$ bis $140 \mu\text{m/a}$ an. Das freie Korrosionspotenzial oder Gleichgewichtspotenzial von Baustahl wird mit $-0,3 \text{ V}$ bis $-0,5 \text{ V}$ gegenüber der Normalwasserstoffelektrode angegeben. Den gewonnenen Daten nach liegen so hohe Korrosionsraten wie in der Norm gegeben nur bei den Messungen junger Bauwerke (< 20 Jahre) vor (Abbildung 16).

3.3 Stahlzusammensetzung der Spundwandproben

Es lassen sich neben den produktionsbedingten Unterschieden auch einige altersbedingte Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Stähle finden. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde von einem Labor der Fa. ArcelorMittal (PROFILARBED) mittels Emissionsspektroskopie durchgeführt [11].

Alle 41 entnommenen Stahlproben entsprechen bis auf Probe 41 und 231 den heutigen Normen für die chemische Zusammensetzung von Bau- und Spundwandstählen [130,131] (siehe auch Kapitel 4.5).

Die Herstellungsjahre der Stähle bzw. der Bauwerke liegen zwischen 1925 und 1987. Altersbedingte Besonderheiten der chemischen Zusammensetzung aller 41 Proben waren nur beim Aluminium- und Siliziumgehalt zu erkennen. Erst ab etwa 1970 tauchen relevante Siliziumgehalte und ab etwa 1960 relevante Aluminiumgehalte auf (Abbildung 17).

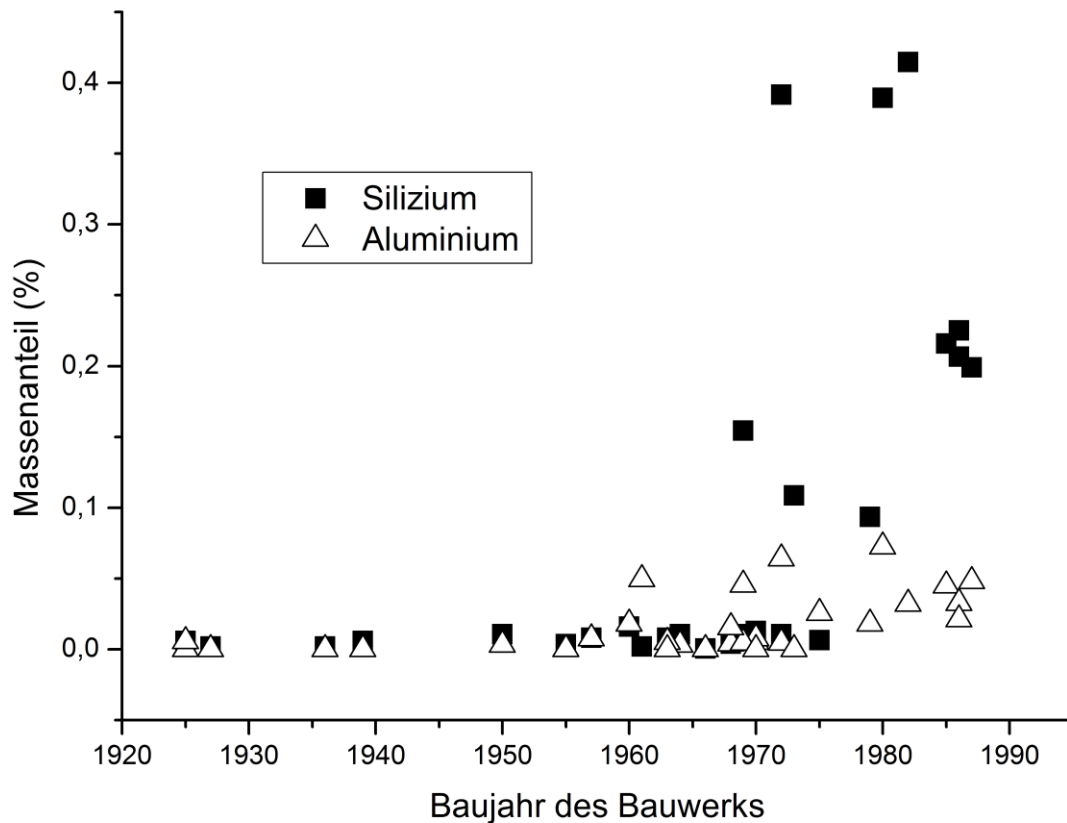


Abbildung 17: Silizium- und Aluminiumgehalt in den Baustählen nach deren Herstellungsjahr

Der Anstieg an Aluminium und Silizium kann damit erklärt werden, dass in den Sechzigerjahren begonnen wurde, Stahl „beruhigt“ zu gießen statt „unberuhigt“. Der Unterschied in den beiden Herstellungsarten besteht hauptsächlich in der Zugabe von Aluminium und Silizium, um Stahlschädlinge und Seigerungen auszutreiben bzw. zu verhindern.

Neben der chemischen Zusammensetzung der Spundwandstähle wurden auch weitere werkstoffrelevante Materialparameter bestimmt, wie z. B. der mittlere Korndurchmesser (liegt zwischen 9,7 μm und 31,8 μm ; bestimmt am Karlsruher Institut für Technologie; Institut für Werkstoffkunde I; inzwischen Institut für Angewandte Materialien), die Streckgrenze (liegt zwischen 251 MPa und 414 MPa) und die Zugfestigkeit (liegt zwischen 564 MPa und 589 MPa). Die Daten der weiteren Stahlanalytik sind im Anhang zu finden (Kap. 10.9).

3.4 Schliffbilder der Spundwandstähle

Um das metallographische Gefüge der Stahlproben zu kennen, sind von allen Stahlproben Schliffbilder am Karlsruher Institut für Technologie (KIT; Institut für Werkstoffkunde I; Prof. Löhe; inzwischen Institut für Angewandte Materialien) angefertigt worden. Durch Schliffbilder lassen sich die Anteile an Perlit und Ferrit, die Korngrenzen und (wenn vorhanden) Mangansulfidzeilen sichtbar machen. Anhand der Mangansulfidzeilen lässt sich eine Einschätzung treffen, ob die Probeoberfläche längs oder quer zur Walzrichtung liegt.

Durch die Probenpräparation und die lange Lagerung der Proben bei der BAW vor Projektbeginn war nicht immer klar, ob die für die Versuche verwendete Probeoberfläche längs oder quer zur Walzrichtung der Baustähle war. Nach den Versuchen wurden erneut Schliffbilder der Proben angefertigt, um diese Frage aufzuklären.

Zur Kennzeichnung der Korngröße wird im allgemeinen die Nummer eines Vergleichsschliffes nach der von McQuaid-Ehn entwickelten und nach ASTM E 112 genormten Gefügerichtreihe angegeben [141]. Von dem zu untersuchenden Schliff wird ein Foto in der Vergrößerung 100:1 hergestellt und das Gefüge wird mit Standardbildern verglichen. Diese enthalten 19 Klassen von -3 bis +15, wobei Klasse -3 ein einziges Korn je mm der Probe bedeutet, also ein sehr grobes Korn. Von Klasse 1 bis 5 wird von Grobkornstählen, von Klasse 6 bis 9 von Feinkornstählen und ab Klasse 10 von Feinstkornstählen gesprochen.

Die verwendeten Stähle liegen bei der Korngröße zwischen 7,2 und 10,4 und damit zum Großteil im Bereich von Feinkornstählen. Nur fünf von den 41 Stählen liegen im Bereich von Feinstkornstählen (vgl. Kap. 10.9).

4. Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Korrosionsmesszelle

In dieser Arbeit wurde eine Korrosionsmesszelle (KMZ 5) der Firma Sensortechnik Meinsberg verwendet (Abbildung 18). Diese verfügt über ein Doppelmantelgefäß zur Thermostatisierung (bis zu 110 °C) der Elektrolytlösung ($V = 600 \text{ mL}$). Es handelt sich hierbei um eine ungeteilte Zelle, da der Elektrolytraum der Anode und der Kathode nicht getrennt sind. Die Probehaltung besteht aus Polypropylen (PP).

Als Referenzelektrode (RE) diente eine Ag/AgCl-(ges. KCl)-Bezugselektrode mit Keramikdiaphragma (SE 11/NSK 7, Fa. Sensortechnik Meinsberg). Die Messzelle enthielt außerdem eine Gegenelektrode aus Platinblech ($A = 4,0 \text{ cm}^2$), sowie zwei Messelektroden für den pH-Wert (EGA 141/PT 1000; Fa. Sensortechnik Meinsberg) und den Sauerstoffgehalt (MF 41 SMEK Titan; Fa. Sensortechnik Meinsberg), welche nur schematisch in Abbildung 18 eingezeichnet sind.

Der pH-Wert sowie der Sauerstoffgehalt wurden über die komplette Versuchsdauer permanent gemessen und aufgezeichnet. Die Messelektroden waren zusätzlich mit einem Rechner über das Messgerät LM 2000 (Fa. Sensortechnik Meinsberg) verbunden. Die Temperaturmessung fand ebenfalls durch die Elektroden statt. Die Temperatur wurde mit einem Thermostat (F12; Fa. Julabo) konstant ($\pm 0,1 \text{ °C}$) gehalten. Die Verbindung der Arbeitselektrode (b; Abbildung 18) mit der Bezugselektrode erfolgte mittels einer Haber-Luggin-Kapillare (HLK) mit Stromschlüssel (Verbindung der Arbeitselektrode mit der Bezugselektrode) und einem Elektrolytzwischengefäß (zwischen c und d; Abbildung 18) um Verunreinigungen der Bezugselektrode zu minimieren.

Um die Sauerstoffkonzentration variieren zu können, konnte über ein Gaseinleitungsrohr mit Fritte Sauerstoff oder Stickstoff eingeleitet werden.

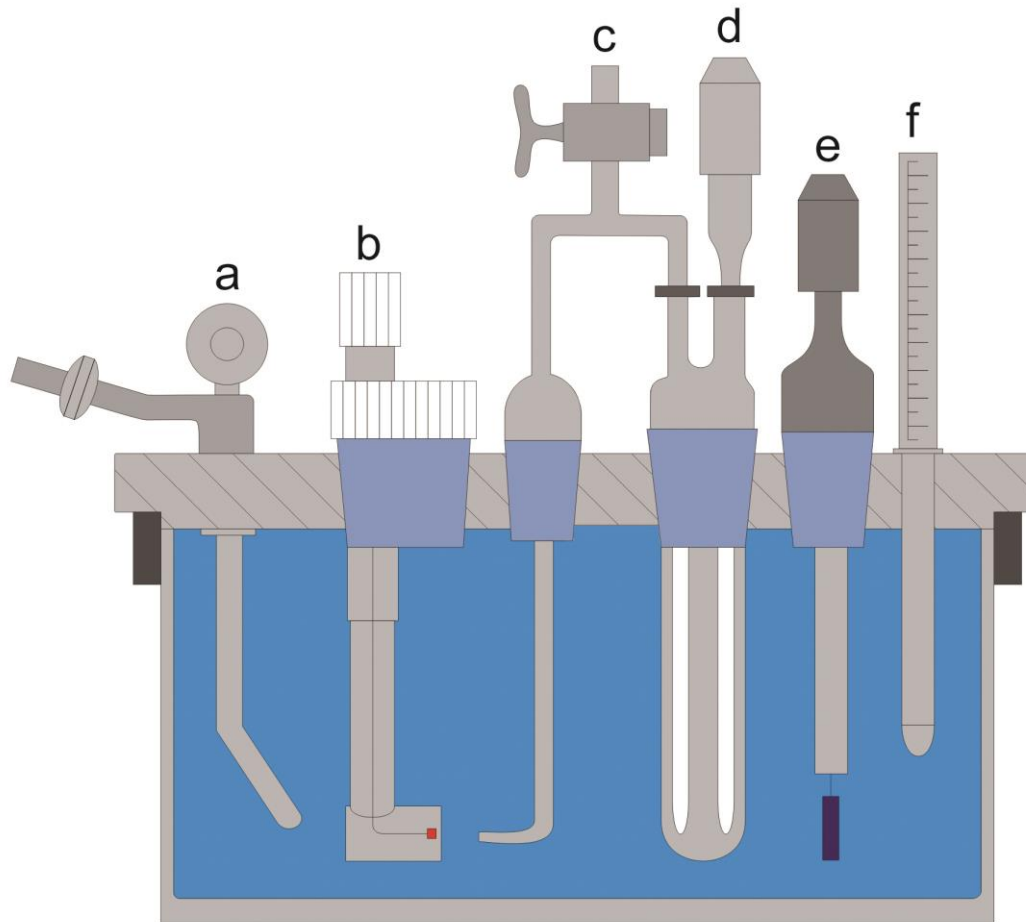


Abbildung 18: Schematischer Aufbau der Korrosionsmesszelle (KMZ)

Nähere Beschreibung der einzelnen, verwendeten Einbauten der Korrosionsmesszelle (KMZ):

- a) Gaseinleitung: Hier kann Stickstoff oder andere Gase in die Zelle eingeleitet werden.
- b) Probenhalterung aus PP für die Arbeitselektrode (AE): Auswechselbare Probe, welche vorher in Polymethylmethacrylat eingebettet und angeschliffen wurde.
- c) Haber-Luggin-Kapillare (HLK) und Stromschlüssel, welche die Arbeitselektrode über ein Zwischengefäß mit der Bezugselektrode verbinden.
- d) Referenzelektrode (RE): Silber-Silberchlorid-Bezugselektrode mit gesättigter Kaliumchloridlösung.
- e) Gegenelektrode (GE) aus Platinblech ($A = 4 \text{ cm}^2$).
- f) Weitere Messelektroden für Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Temperatur.

Zum Beaufschlagen der Versuchs-Spannung und zum Messen des resultierenden Korrosionsstromes wurden die Elektroden (AE, RE und GE) mit einem Potentiostaten (PS 2000; Fa. Sensortechnik Meinsberg) leitend verbunden. Die Strommessung erfolgte dabei immer zwischen AE und GE, die Spannungsmessung zwischen AE und RE. Das

Elektrolytgefäß war nicht luftdicht abgeschlossen und die Messlösung stand bei allen Versuchen mit der Atmosphäre in Kontakt.

4.2 Gewinnung der Messproben und Probenpräparation

Aus den Spundwandproben wurden die Messproben in Form von kleinen Würfeln mit einer Kantenlänge von ca. 1 cm mittels einer Bandsäge ausgesägt und die Rostrückstände mittels einer Schleifmaschine entfernt. An die spätere Rückseite der Probe wurde ein Kabel angelötet um einen elektrischen Kontakt herstellen zu können. Mit dem zweikomponentigen Einbettmittel KEM 20 (Methylmethacrylat; Fa. ATM) wurden die Messproben so in eine Form aus Teflon eingegossen, dass die spätere vordere Versuchsfläche frei blieb. Diese wurde mit SiC-Schleifpapier (Körnung 240) auf einem Schleifgerät (Saphir 320; Fa. ATM) angeschliffen und die Fläche mit einem Auflichtmikroskop und der Auswertesoftware AnalySIS über den Umfang nach der Gausschen Flächenformel bestimmt.

Nach dem Aushärten des Einbettmittels wurde die Probe vor jeder Messung in der KMZ identisch vorbereitet. In Anlehnung an die ASTM G5-87 [142] wurde die Probefläche mit einem SiC-Schleifpapier (Körnung 240) vorgeschliffen und mit der Körnung 600 endgeschliffen. Abschließend wurde die Probefläche mit Aceton (p.a.) entfettet und mit demineralisiertem Wasser gewässert und getrocknet. Eine fertig präparierte Probe ist in Abbildung 19 gezeigt.

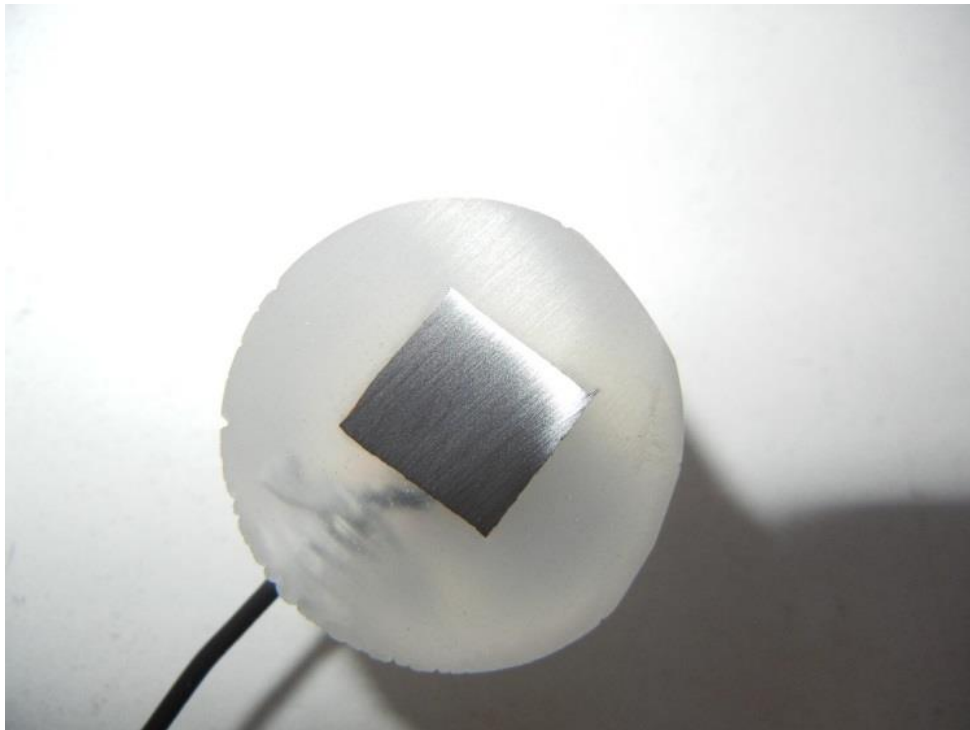


Abbildung 19: Fertig präparierter Probekörper vor Versuchsbeginn

Die Messung in der KMZ erfolgte stets unmittelbar nach der Probenpräparation um ein erneutes Anlaufen bzw. Rosten der Probekörper auszuschließen.

4.3 Durchführung der Messungen in der Korrosionsmesszelle

Neben der Probenpräparation wurde die Versuchsdurchführung ebenso standardisiert. Es wurden entweder Polarisationsmessungen, bei der eine bestimmte Spannung über einen Bereich beaufschlagt und der resultierende Strom gemessen wurde, oder eine Gleichgewichtspotenzialmessung, bei welcher die Spannung in stromlosem Zustand gemessen wurde, durchgeführt.

4.3.1 Polarisationsmessung

Der Versuchsaufbau ist Kapitel 4.1 zu entnehmen. Zusätzlich wurde noch ein Rührfisch (7,3 x 40 mm) für eine kontinuierliche Durchmischung des Probevolumens in die Messapparatur eingebracht. Um eine Vereinheitlichung der Messungen zu gewährleisten, erfolgte die Polarisationsmessung immer in einem Spannungsbereich von -600 mV bis hin zu -200 mV (gegen Ag/Ag/Cl-Bezugselektrode) mit einer Geschwindigkeit der Potenzialänderung von 0,10 mV/s. Laut DIN EN ISO 17475 [143] reicht bereits eine Geschwindigkeit der Potenzialänderung von 0,17 mV/s aus, um allgemeine Trends zu erkennen oder Vergleiche von Werkstoffen zu ermöglichen. Mit der hier gewählten, langsameren Geschwindigkeit wurde eine feinere Auflösung der Strom-/Spannungskurven erwartet. Die Spannung bzw. das Potenzial wurde vorgegeben und der fließende Korrosionsstrom gemessen. Die Messwerte wurden halblogarithmisch in einem Spannungs-Strom-Diagramm aufgezeichnet und wie in Kap. 4.7 gezeigt, ausgewertet.

4.3.2 Gleichgewichtspotenzialmessung

Der Versuchsaufbau bei den Gleichgewichtspotenzialmessungen war bis auf den Rührfisch gleich dem der Polarisationsmessungen. Die Durchführung lief ohne kontinuierliche Durchmischung ab und es wurde kein Potenzial eingestellt bzw. durchlaufen, sondern in stromlosen Zustand das Potenzial bis zu zwölf Stunden gemessen. Dabei wurde der Potenzialwert nach sieben Stunden als Ergebnis gewonnen. Ein typischer Verlauf einer Gleichgewichtspotenzialmessung ist in Abbildung 20 gezeigt. Dabei zeigt sich, dass die Spannung bzw. das Potenzial sich nach ca. vier Stunden kaum noch ändert.

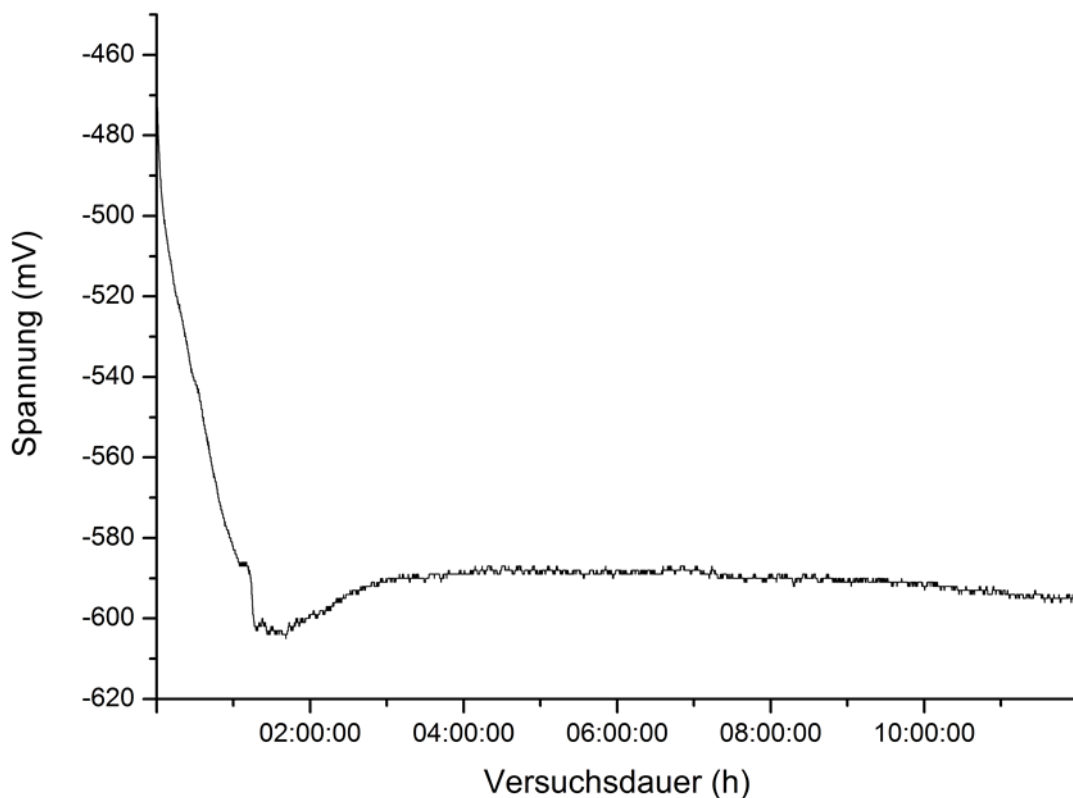


Abbildung 20: Typischer Verlauf einer Gleichgewichtspotenzialmessung einer Baustahlprobe in einer Salzmodellösung (Spannung gegen Ag/AgCl)

Das Gleichgewichtspotenzial liegt aufgrund der fehlenden Durchmischung bzw. ohne Rühren des Immersionsmediums in anderen Bereichen als die Gleichgewichtspotenziale bei den Polarisationsmessungen mit Rühren. Dies lässt sich durch eine höhere Korrosivität aufgrund des Rührens erklären, da der Korrosionsvorgang hierbei nicht mehr alleine durch die Diffusion limitiert wird. Die angegebenen Gleichgewichtspotenziale sind alle gegen eine Ag/AgCl-(ges. KCl)-Bezugselektrode angegeben.

Nach Heusler nehmen Eisenelektroden etwa nach einer halben Stunde nach dem Eintauchen ein konstantes Potenzial an [144]. In dieser Arbeit wurde das Potenzial nach 4 Stunden für die Auswertung herangezogen.

Bei Messungen des Gleichgewichtspotenzials in Natriumchlorid-Lösungen kann sich Baustahl selbst passivieren, wodurch das Gleichgewichtspotenzial in Richtung eines edleren Metalls driften kann [145].

4.4 Batchversuche

Neben den Versuchen in der KMZ, wurden zusätzlich Batchversuche über 30 Tage durchgeführt. Für die Batchversuche wurden Kunststoffflaschen ($V = 1 \text{ L}$) verwendet. Diese wurden mit einem Liter des Immersionsmediums befüllt und anschließend ein Probekörper

aus einer Spundwandstahlprobe eingebracht. Die Probekörper waren Würfel mit einer Kantenlänge von ca. 1 cm und hatten ein Volumen von ca. 1 cm³. Vor dem Einbringen in das Immersionsmedium wurden die Probekörper mittels einer Feinwaage gewogen. Die Probekörper wurden nach ihrer mechanischen Fertigstellung gefettet und im Exsikkator bis zu ihrem Einsatz trocken gelagert. Vor dem Einbringen in die Immersionslösung wurden die Proben mit Aceton entfettet.

Die Flaschen mit dem Immersionsmedium und den Probekörpern wurden während der Versuchsdauer in einem klimakontrollierten Raum bei 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 % gelagert. Dabei waren die Flaschen nicht luftdicht abgeschlossen.

In einer Batchversuchsreihe wurden die Probekörper in Natriumchlorid- und Natriumsulfat-Lösungen verschiedener Konzentrationen eingebracht. Dabei bewegte sich die Konzentration beider Salzlösungen zwischen 0,01 mol/L bis hin zu einer nahezu gesättigten Lösung.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde synthetisches Meer- und Brackwasser nach DIN 50905-4 [146] (siehe Kapitel 4.6.1) mit verschiedenen Verdünnungen untersucht. In dieser Versuchsreihe wurden zudem zwei Verdünnungen mit zugesetzten organischen Wasserinhaltsstoffen (HO 13 FA) versetzt und zusätzlich noch unverändertes Meerwasser aus dem Atlantik (Middelkerke, Belgien) verwendet.

In einer dritten Versuchsreihe wurden Probekörper der Spundwandstahlprobe 50 in Modelllösungen mit verschiedenen definierten W_{O} -Faktoren eingebracht (siehe Kapitel 4.6.3). Nach der Versuchsdauer von 30 Tagen wurden die Proben in zwei Teilschritten gewogen und ausgewertet:

Teilschritt 1:

Mit einer Pinzette wurden die Proben aus dem Behälter (Flasche) genommen und unter Leitungswasser die Rostprodukte mit den Fingern grob entfernt. Anschließend wurden die Proben mit demineralisiertem Wasser und Aceton gespült. Nach dem Trocknen der Probekörper in einem Trockenschrank bei 42 °C (etwa 5 Minuten) wurden die Proben aus dem Ofen entnommen. Nachdem die Proben wiederum etwa 5 Minuten an der Luft lagen und abkühlten, wurden sie mittels einer Feinwaage gewogen ($m_{1,\text{Ende}}$).

Teilschritt 2:

Es wurde eine Lösung aus 60 g Hexamethylentetramin (Urotropin), 2 g Thioharnstoff, 850 mL demineralisiertem Wasser und 200 mL konz. Salzsäure nach DIN EN ISO 8407 [147] hergestellt. Das weitere Vorgehen wurde ebenfalls der Norm nach durchgeführt. Die Proben befanden sich nach Teilschritt 1 ca. 2 - 4 Minuten bewegungslos in der erstellten Lösung. Die Lösung löst die Korrosionsrückstände laut Norm von der Probe ohne das Eisen bzw. den Baustahl signifikant anzugreifen [147]. Die Proben wurden mit reichlich

Trinkwasser abgespült, mit demineralisiertem Wasser und Aceton gewaschen, an der Luft getrocknet und abschließend gewogen ($m_{2,Ende}$).

Somit waren drei Messwerte vorhanden. Die Masse vor dem Versuch m_{Anfang} und zwei Massedaten nach 30 Tagen mit $m_{1,Ende}$ und $m_{2,Ende}$. Das Gewicht von $m_{2,Ende}$ lag in den meisten Fällen zwischen 1 mg und 4 mg unter dem Gewicht von $m_{1,Ende}$. Für die Auswertung wurde der Quotient aus $m_{2,Ende}$ und m_{Anfang} gebildet um den prozentualen Massenverlust zu errechnen.

4.5 Verwendete Stähle

Tabelle 6 zeigt die chemische Zusammensetzung der 15 verwendeten Stahlproben. Diese 15 Spundwandstahlproben und eine vorhandene Baustahlprobe aus der BAW-internen Werkstatt (Nr. 8) wurden ausgewählt, da deren chemische Zusammensetzung zum Teil an oder über den erlaubten Grenzen nach DIN EN 10025-2 [130] und DIN 10248-1 [131] lagen und somit die im Rahmen der Norm erlaubten Spundwandstähle gut wieder gaben.

Tabelle 6: Legierungselemente in den verwendeten Stählen in w%

Nr.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	N
8	0,08	0,15	0,80	0,01	0,03	0,43	0,15	0,19	<0,01
41	0,16	0,02	0,55	0,08	0,09	0,06	0,03	0,03	0,02
50	0,17	0,23	1,37	0,02	0,02	0,05	0,04	0,03	<0,01
67	0,18	0,41	1,37	0,01	0,04	0,15	0,13	0,08	<0,01
86	0,12	0,20	0,37	0,01	0,02	0,04	0,02	0,01	0,03
87	0,17	0,39	1,31	0,03	0,04	0,12	0,11	0,04	<0,01
110	0,24	0,01	0,78	0,07	0,04	0,05	0,02	0,03	0,02
122	0,07	0,00	0,49	0,04	0,03	0,10	0,04	0,03	<0,01
127	0,20	0,39	1,26	0,02	0,05	0,17	0,06	0,05	<0,01
130	0,10	0,00	0,42	0,05	0,05	0,14	0,03	0,03	0,01
132	0,21	0,09	1,03	0,04	0,03	0,05	0,01	0,01	<0,01
138	0,20	0,21	1,38	0,03	0,04	0,07	0,05	0,05	<0,01
213	0,18	0,01	0,47	0,02	0,06	0,10	0,03	0,03	<0,01
231	0,27	0,00	0,45	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01
233	0,16	0,11	0,52	0,02	0,04	0,17	0,08	0,05	<0,01
275	0,11	0,00	0,52	0,07	0,04	0,33	0,05	0,04	0,02

Die auffälligen Werte, welche zum Großteil dennoch normgerecht sind, aber im Vergleich zu den anderen Spundwandproben herausstechen, wurden in Tabelle 6 fett markiert. Beim Kohlenstoffgehalt lagen alle Stähle im normierten Bereich (< 0,27 %) [131]. Eine Probe lag

am Grenzwert (231) und eine Probe (110) nur knapp darunter. Auch beim Silizium- und Mangangehalt lagen alle verwendeten Proben im erlaubten Bereich, so dass hier einfach die Proben mit erhöhtem Gehalt markiert wurden.

Bei den Gehalten an Phosphor und Schwefel, welche Verunreinigungen der Stähle darstellen, lagen einige Proben über den von den DIN-Normen vorgegebenen Grenzwerten. Besonders auffällig war Probe 41, welche bei beiden Gehalten den Grenzwert von 0,05 w% überstieg (0,08 bzw. 0,09 w%). Von den verwendeten Spundwandproben hatten nur Probe 275 und Probe 8 einen relativ hohen Kupfergehalt. Probe 8 wurde allerdings nicht aus einem bestehenden Bauwerk gewonnen und diente nur als Vergleich bzw. wurde für erste Versuche verwendet. Für den Kupfergehalt gibt es keinen angegebenen Maximalwert. Durch Zulegierung von Kupfer aus Elektroschrott lässt es sich erklären, dass meist etwas Kupfer in den Proben vorzufinden war.

Chrom und Nickel ließen sich in allen verwendeten Spundwandproben, mit Ausnahme von Probe 8, kaum finden. Der Grenzwert für Stickstoff liegt mit 0,014 w% in einem sehr geringen Bereich (um der Reckalterung entgegen zu wirken). Dieser wurde von vier Proben (41, 86, 110 und 275) überstiegen.

Die beiden aktuell gültigen Normen für Baustähle und Spundwände sind in Bezug auf die Probekörper aufgrund derer Erstellungsjahre nur begrenzt einsetzbar. Dennoch liegen, die meisten Werte innerhalb der heute gültigen Normen.

4.6 Modelllösungen

Für die ersten Versuche wurden zwei Standard-Modelllösungen festgelegt. Zum einen eine Natriumchlorid-Lösung ($c(\text{NaCl}) = 0,03 \text{ mol/L}$) und zum anderen eine Natriumsulfat-Lösung ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$). Sie wurden so gewählt, dass sie eine identische Ionenstärke ($IS = 0,03 \text{ mol/L}$) aufwiesen. Dies ist wichtig, da der Korrosionsstrom und damit die Korrosionsrate mit der Ionenstärke ansteigt [148].

Die elektrische Leitfähigkeit lag bei ca. 2,1 mS/cm bei der Natriumsulfat-Lösung und bei ca. 3,2 mS/cm bei der Natriumchlorid-Lösung. Die Leitfähigkeiten waren somit zwischen den typischen Werten von Binnen- und Brackwasser. Der pH-Wert bei den Versuchen mit Natriumchlorid lag bei etwa 5,0 (20°C), bei den Versuchen mit Natriumsulfat bei etwa 5,1 (20°C) und wurde meist nicht separat eingestellt bzw. gepuffert.

Zusätzlich wurden Immersionsmedien aus der Natur verwendet, welche nicht verändert wurden. Meerwasser aus dem Atlantik (Middelkerke, Belgien) und der Nordsee (Helgoland) sowie Süßwasser (Rhein, Karlsruhe) und Brackwasser von Kiel-Holtenau. Bei der durchgeführten Wasseranalyse wurden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Salinität gemessen, sowie der W_0 -Faktor berechnet, welche in Tabelle 7 und 8 gezeigt sind.

Die Salinität liegt im natürlichen Meerwasser im Schnitt bei 34,7 g/kg (g Salz/kg Meerwasser). Die Schwankungen liegen dabei zwischen 30 g/kg und 40 g/kg [92]. Die beiden verwendeten Meerwässer liegen bei ca. 30 g/kg.

Tabelle 7: Parameter der drei verwendeten natürlichen Gewässer

	pH-Wert (20 °C)	ELF (mS/cm)	Salinität (g/kg) (20 °C)
Atlantik	7,51	50,9	33,2
Nordsee	7,87	45,1	29,1
Rhein	8,08	0,40	0,0
Kiel-Holtenau	7,95	25,5	15,3

Tabelle 8: Parameter der drei verwendeten natürlichen Gewässer zur Berechnung des W_0 -Faktors

	n_{Sulfat} (mol/m³)	n_{Chlorid} (mol/m³)	n_{Calcium} (mol/m³)	pH (20 °C)	$K_{s4,3}$ (mol/m³)	W_0-Faktor
Atlantik	30,8	591,6	10,0	7,51	2,9	-9,67
Nordsee	24,3	453,5	8,8	7,87	2,5	-9,67
Rhein	0,3	0,5	1,4	8,08	3,0	1,34
Kiel-Holtenau	13,5	232,4	3,6	7,95	2,5	-4,33

4.6.1 Genormtes Brack- und Meerwasser nach DIN

Neben den genannten Lösungen wurden Modellösungen nach DIN 50905–4 [146] verwendet. Dabei handelt es sich um synthetisches Brack- (BW) und Meerwasser (MW) (Tabelle 9).

Die beiden Modellösungen unterschieden sich durch ihre organischen Inhaltsstoffe sowie darin, dass im DIN-Meerwasser, im Gegensatz zum DIN-Brackwasser, Hydrogenkarbonat enthalten war. Das im synthetischen Brackwasser enthaltene Thioacetamid reagiert in wässrigen Lösungen zu Schwefelwasserstoff (H₂S).

Tabelle 9: Zusammensetzung von synthetischem Brack- und Meerwasser [146]

Substanz	Brackwasser	Meerwasser
NaCl (g/L)	5,60	28,43
MgCl ₂ • 6 H ₂ O (g/L)	1,00	5,08
CaCl ₂ • 6 H ₂ O (g/L)	0,48	2,44
MgSO ₄ • 7H ₂ O (g/L)	1,40	7,11
NaHCO ₃ (g/L)	-	0,20
Natriumcitrat-Dihydrat: C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ • 2H ₂ O (g/L)	0,20	-
Thioacetamid: CH ₃ CSNH ₂ (g/L)	0,10	-
pH-Wert	ca. 7,0	ca. 7,5
Elektrische Leitfähigkeit (mS/cm)	ca. 12,5	ca. 52,0

In einer Versuchsreihe wurden 15 Spundwandproben in DIN MW oder DIN BW entsprechend den Umgebungsbedingungen ihrer ursprünglichen Lokalität untersucht. Dabei wurde die ELF als Bezugsgröße herangezogen. Da DIN BW in etwa eine ELF von 12,5 mS/cm hatte, wurden die Proben, welche in der Natur in einem Gewässer mit einer geringeren Leitfähigkeit als 12,5 mS/cm verbaut waren, in verdünnten DIN BW untersucht. Alle Proben deren Lokalität eine höhere ELF aufwies, wurden dementsprechend in verdünnten DIN MW untersucht. Einen Überblick über die Leitfähigkeiten der einzelnen Proben geben die Tabelle 10 bis Tabelle 12. Die Einteilung der Proben ist Kapitel 3.1 zu entnehmen.

Tabelle 10: Elektrische Leitfähigkeit (mS/cm) der Wasserproben stammend von Süßwasserbauwerken

Probe	110	132	213	87	86
ELF (mS/cm)	0,25	0,31	0,32	1,52	1,56

Die Proben aus Bauwerken in Süßwassergebieten zeigten wie erwartet zum Teil sehr geringe Leitfähigkeiten.

Tabelle 11: Elektrische Leitfähigkeit (mS/cm) der Wasserproben stammend von Brackwasserbauwerken

Probe	50	233	231	275	41
ELF (mS/cm)	8,8	10,5	12,0	14,9	22,0

Zwischen den Proben, welche zu Brackwasser gezählt wurden, lag die Grenze mit 12,5 mS/cm zur Unterteilung der Laborversuche in Versuche mit DIN BW oder mit DIN MW.

Tabelle 12: Elektrische Leitfähigkeit (mS/cm) der Wasserproben stammend von Meerwasserbauwerken

Probe	67	127	130	138	122
ELF (mS/cm)	24,9	29,5	31,1	31,8	32,8

Die Proben, welche aus Bauwerken in Meerwasser stammen, zeigten alle eine geringere ELF als DIN MW ohne Verdünnung (52 mS/cm), weshalb sie alle durch die einfache Verdünnung von DIN MW simuliert werden konnten.

4.6.2 Einstellung der Säurekapazität

Um den W_0 -Faktor in den entsprechenden Versuchsreihen richtig zu ermitteln, war es wichtig, die Säurekapazität $K_{s,4,3}$ des Immersionsmediums korrekt einstellen zu können, welche in die Bewertungsziffer N_4 eingeht. Dazu wurden mehrere Medien mit unterschiedlichen Salzgehalten angesetzt.

Die Ausgangslösungen wurden mit verschiedenen Gehalten der Salze: Natriumsulfat (Na_2SO_4), Calciumnitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) und Natriumchlorid (NaCl) angesetzt (Tabelle 13).

Tabelle 13: Salzkonzentrationen der Modelllösungen zur Einstellung der Säurekapazität

Lösung	$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (mmol/L)	$n_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$ (mmol/L)	n_{NaCl} (mmol/L)
1	98,7	5,1	29,3
2	3,5	20,5	4,3
3	3,5	5,1	4,3
4	3,5	1,6	4,1
5	0,3	5,1	0,1

Von den beschriebenen Modelllösungen wurden je drei Proben à 250 mL angesetzt. Den Proben wurden 0,5 mL, 1 mL oder 1,5 mL einer 5 w% Natriumhydrogenkarbonat-Lösung zugegeben. Mit 0,1 molarer Natronlauge wurde der pH-Wert falls nötig in den Bereich zwischen 7 und 7,5 angehoben. Lag der ursprüngliche pH-Wert über 7,5, wurde er mit 0,1 molarer Salpetersäure (HNO_3) abgesenkt. Dies beeinflusst in beiden Fällen die Säurekapazität, aber die Zugabe war nötig, da die meisten Modelllösungen der Versuche mit definierten W_0 -Faktoren einen pH-Wert zwischen 7 und 7,5 hatten (siehe folgendes Kapitel).

Zur Überprüfung wurde die Säurekapazität stichprobenartig nochmals nach der Zugabe von Säure oder Base bestimmt.

Die Bestimmung der Säurekapazität erfolgte durch Titration nach DIN 38409-7 [108]. Es wurden 100 mL der Probe zur Bestimmung verwendet und eine Doppelbestimmung durchgeführt. Aus dem verbrauchten Volumen an Salzsäure der zwei Versuche wurde der Mittelwert ermittelt und aus diesem die Säurekapazität errechnet (vgl. Kapitel 2.9.3).

4.6.3 Modelllösungen mit definierten W_0 -Faktoren

Für eine erste Versuchsreihe (Basisversuche) mit definierten W_0 -Faktoren wurden jeweils Werte in der Mitte des jeweiligen Bereiches der einzelnen Bewertungsziffern gewählt.

Es wurden nur Versuche durchgeführt, bei denen ein fließendes Gewässer durch Rühren mittels Rührfisch simuliert wurde. Aufgrund dieser Festlegung war $N_1 = 0$ für die weitere Betrachtung festgelegt und das Maximum für den W_0 -Faktor war dadurch $W_0 = 8$ und das Minimum $W_0 = -19$.

In der Natur liegen die W_0 -Faktoren der gemessenen Gewässer im Bereich von -11 bis 0, weswegen W_0 -Faktoren von -10 bis +2 in zweier Schritten zur Anpassung an die natürlichen Gewässer verwendet wurden (Tabelle 14). Die Zwischenschritte wurden gewählt, da die Unterschiede der Modelllösungen sonst zu gering waren.

Tabelle 14: Zusammensetzung der Basis-Modelllösungen für die Basisuntersuchungen des W_0 -Faktors

W_0	n_{Sulfat} (mol/m ³)	n_{Chlorid} (mol/m ³)	n_{Calcium} (mol/m ³)	pH (20 °C)	$K_{s4,3}$ (mol/m ³)
-10	66,7	176,4	1,3	7...7,5	1...2
-8	2,4	25,9	0,4	7...7,5	1...2
-6	2,4	25,9	0,4	7...7,5	2...4
-4	2,4	25,9	1,3	>7,5	2...4
-2	2,4	15,6	5,0	>7,5	1...2
0	0,7	2,1	5,0	7...7,5	1...2
2	0,2	0,5	1,3	7...7,5	1...2

Die zur Herstellung der Modelllösungen verwendeten Salze waren Natriumchlorid (NaCl), Natriumsulfat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \bullet 10 \text{H}_2\text{O}$), Calciumnitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \bullet 4 \text{H}_2\text{O}$) und Calciumsulfat (CaSO_4). Da der W_0 -Faktor eine Summe darstellt, mit einem Quotienten als letzten Term, kann der W_0 -Faktor nur bestimmte Werte erreichen. Dies ist vor allem im Hinblick auf die natürlichen Gewässer und deren Zusammensetzungen gegeben.

Ausgehend von den ersten Modelllösungen konnten die Parameter so variiert werden, dass diese immer noch im gleichen Bereich der Bewertungsziffer lagen und sich dadurch der gleiche W_0 -Faktor ergab, aber unterschiedliche Salzkonzentrationen hatten. Weiterhin

konnten die Werte der Bewertungsziffern variiert werden, um rechnerisch dennoch den gleichen W_0 -Faktor zu erhalten.

Die Parameter der variierten Modelllösungen mit definiertem W_0 -Faktor sind in Tabelle 15 zu finden. Dabei weisen die Variationen des W_0 -Faktors mit dem Index „a“ (-2a, -4a und -8a) eine niedrigere Salzkonzentration gegenüber den Basis-Modelllösungen auf, wodurch sich auch die Bewertungsziffer N_3 änderte. Aufgrund dessen mussten weitere Parameter variiert werden, um wieder denselben gewünschten W_0 -Faktor zu erhalten. Die Modelllösungen mit dem Index „b“ (-4b und -8b) besitzen höhere Salzgehalte aber die Summe an Chlorid und Sulfat für die Bewertungsziffer N_3 aber diese liegt im selben Bereich wie bei den Basis-Modelllösungen.

Tabelle 15: Zusammensetzung der Modelllösungen für die Variationen des W_0 -Faktors

W_0	n_{Sulfat} (mol/m ³)	n_{Chlorid} (mol/m ³)	n_{Calcium} (mol/m ³)	pH (20 °C)	$K_{s4,3}$ (mol/m ³)
-8a	2,4	15,6	0,4	<5,5	1...2
-8b	9,5	41,5	0,4	7...7,5	1...2
-4a	2,4	15,6	0,4	>7,5	1...2
-4b	9,5	41,5	1,3	>7,5	2...4
-2a	0,7	2,1	1,3	6,5...7	1...2

4.6.4 Variierter Sauerstoffgehalt

Um das Korrosionsverhalten von Baustahl bei reduzierten Sauerstoffgehalten des Immersionsmediums zu ermitteln, wurden Versuche durchgeführt, bei denen Stickstoff in das Immersionsmedium über eine Fritte eingeblasen wurde.

Als Immersionsmedium für diese Versuchsreihe wurde DIN BW verwendet. Beim Einleiten des Stickstoffs (Reinheitsgrad 2.8; entspricht einer Reinheit von 99,8 %) wurde darauf geachtet, dass der Stickstoff möglichst am Rand der KMZ aufsteigt und nicht direkt bei der Probe (Arbeitselektrode). Geregelt wurde die Stärke des Einblasens über einen Druckminderer, der direkt an der Gasflasche montiert war. Es wurden mehrere Vorversuche durchgeführt, um herauszufinden, wie schnell sich der gewünschte Sauerstoffgehalt einstellte und wie exakt er sich einstellen ließ.

Der Sauerstoffgehalt wurde während der Einstellung und auch während des Versuches kontinuierlich gemessen. Als markante Punkte wurden der Gehalt des Sauerstoffs zu Versuchsbeginn und der Gehalt zum Zeitpunkt des Durchschreitens des Gleichgewichtspotenzials zur Auswertung herangezogen.

Untersucht wurden verschiedene Sauerstoffgehalte zwischen 1 mg/L und 6 mg/L als Anfangsgehalt zu Versuchsbeginn. Um die gewünschten Gehalte zu erreichen wurde durch das Einblasen mit Stickstoff solange der Sauerstoffgehalt reduziert, bis sich der gewünschte

Wert eingestellt hatte. Anschließend wurden die Versuche unter Standardbedingungen (T = 20 °C und 200 rpm) gestartet, wobei bei einer Versuchsreihe während des Versuchs weiter Stickstoff eingeblasen wurde und bei einer weiteren, nach dem Start des Versuchs das Einblasen des Stickstoffs abgestellt wurde.

4.6.5 Einfluss von organischen Wasserinhaltsstoffen

Bei den Experimenten in denen der Einfluss von organischen Wasserinhaltsstoffen untersucht wurde, war entweder ein Fulvinsäureextrakt aus dem Hohlohsee (HO) im Schwarzwald (HO 13 FA; FA = fulvic acid), oder unverändertes Hohlohseewasser (HO 28) verwendet worden. Der Hohlohsee ist Teil eines Hochlandmoores im Schwarzwald und liegt ca. 1000 m über dem Meeresspiegel. Der pH-Wert des Hohlohsees liegt bei ca. 4 und der DOC-Gehalt bei ca. 24 mg/L [129]. Die Element-Zusammensetzung des isolierten Fulvinsäure-Feststoffes (Extrakt) wurde bestimmt (Tabelle 16) [129].

Tabelle 16: Zusammensetzung des Hohlohsee-Extrakts HO 13 FA in w% [129]

	C	H	N	O	S	Ash
HO13 FA	52,92 ± 0,02	3,95 ± 0,05	0,68 ± 0,02	38,2 ± 0,15	1,05 ± 0,01	3,2

Hierbei ist Ash die Differenz von 100 und der Summe der fünf weiteren Bestandteile in Prozent. Die Probenahme HO 13 aus der das Extrakt gewonnen wurde fand im Sommer 1996 durch das Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, statt [129].

Das gewonnene Extrakt wurde in demineralisiertem Wasser gelöst. Die erhaltene Fulvinsäure-Lösung hatte einen DOC-Gehalt von ca. 1 g/L und einen pH-Wert von ca. 2,7.

Da das Hohlohseewasser mit ca. 40 µS/cm eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit aufwies, wurde bei den Versuchen mit dem unveränderten Hohlohseewasser (HO 28) noch Natriumsulfat ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$) oder Natriumchlorid ($c(\text{NaCl}) = 0,03 \text{ mol/L}$) in HO 28 gelöst, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen und einen Bereich der ELF zwischen Süß- und Brackwasser zu erreichen (2-3 mS/cm).

4.7 Auswertung und Berechnung der Korrosionsraten

Zur Auswertung der Spannungs-Strom-Kurven wurde der gemessene Strom gegen die Spannung halblogarithmisch in einem XY-Diagramm aufgezeichnet. Aus dem Schnittpunkt der beiden angelegten Tafel-Geraden (siehe Kapitel 2.6.1), welcher beim Gleichgewichtspotenzial liegen musste, konnte der Korrosionsstrom (I_{Korr}) ermittelt werden, welcher zusammen mit der Probefläche die Korrosionsstromdichte ergibt.

Die Lage dieses Gleichgewichtspotenzials, im Vergleich zu anderen Gleichgewichtspotenzialen, gab Auskunft wie edel oder unedel sich das Stahl-Elektrolyt-System verhielt.

Die Tafel-Geraden wurden in dieser Arbeit mit Hilfe der Software (LM Remote - Fa. Sensortechnik Meinsberg) ermittelt. Dabei wurde versucht die Tafel-Geraden mit dem Augenmaß so anzulegen, dass die Winkel zwischen der Tangente und dem kathodischen bzw. anodischen Ast auf beiden Seiten der angelegten Tangente möglichst über einen großen Bereich gleich waren. Als Gegenprüfung wurden teils auch der maximal und der minimal mögliche Korrosionsstrom bestimmt und ein Mittelwert aus diesen beiden Werten errechnet. Dieser lag zumeist nahe dem Korrosionsstrom, der über das sonst verwendete Verfahren bestimmt wurde.

Aus dem gewonnenen Korrosionsstrom (I_{Korr}) ließ sich nach Faraday wie folgt die Korrosionsrate (CR) berechnen (Gleichung 43 und 44):

$$\Delta m = \frac{i A M}{z F} \Delta t \quad (43)$$

$$CR = \frac{\Delta m}{A \rho} \quad (44)$$

In die Berechnung floss die ermittelte Stromdichte (i in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), die Probefläche (A in cm^2), die Molmasse von Eisen (M in g/mol), die elektrochemische Wertigkeit des Metalls (z), die Faradaykonstante ($F = 96485,34 \text{ As}/\text{mol}$) sowie die Metaldichte (ρ in g/cm^3) ein.

Aus dem bestimmten Korrosionsstrom konnte ebenso nach ASTM G 102 [39] die Korrosionsrate (CR in mm pro Jahr) aus der kalkulierten Korrosionsstromdichte (I_{cal}) nach Gleichung 45 und 46 berechnet werden:

$$I_{\text{cal}} = \frac{I_{\text{korr}}}{A} \quad (45)$$

$$CR = \frac{K_1 * Q * I_{\text{cal}}}{\rho} \quad (46)$$

- I_{Korr} = Schnittpunkt der Tafel-Geraden (μA)
- A = Probekörperoberfläche (cm^2)
- $K_1 = 3,27 * 10^{-3}$ (Konstante in $\text{mm} * \text{g}/(\mu\text{A} * \text{cm} * \text{a})$)
- Q = Faktor zur Gewichtung von Legierungselementen (geringe Legierungselemente sollen vernachlässigt werden → Annahme reines Eisen: $Q = 27,925$)
- ρ = Dichte des Stahls (Eisen: $7,874 \text{ g}/\text{cm}^3$)

Eine Berechnung über die Stern/Geary Gleichung (Gleichung 36) war nicht direkt möglich, da die verwendete Analysesoftware den Polarisationswiderstand nicht ausgab.

Wurde bei beiden Berechnungsmethoden dieselbe Dichte und die Annahme, dass die Probe aus reinem Eisen bestand verwendet, ergaben beide Methoden erwartungsgemäß dieselben Korrosionsraten.

Der Eisengehalt der vorhandenen Spundwandproben lag zwischen 97 w% und 99 w%. Der Fehler, der sich aus der Diskrepanz zwischen dem realen (97 -99 w%) und dem angenommen (100 w%) Eisengehalt ergab, lag bei der berechneten Korrosionsrate bei ca. 3 %. Diese Abweichung war im Vergleich zu der Abweichung der Werte des Korrosionsstromes beim Anlegen der Tafel-Geraden aufgrund der logarithmischen Achse vernachlässigbar.

Für die Auswertung des pH-Wertes und des Sauerstoffgehaltes wurden deren Werte zum Zeitpunkt des Gleichgewichtspotenzials verwendet. Ein typischer Verlauf der beiden Parameter über die Versuchsdauer ist in Abbildung 21 gezeigt.

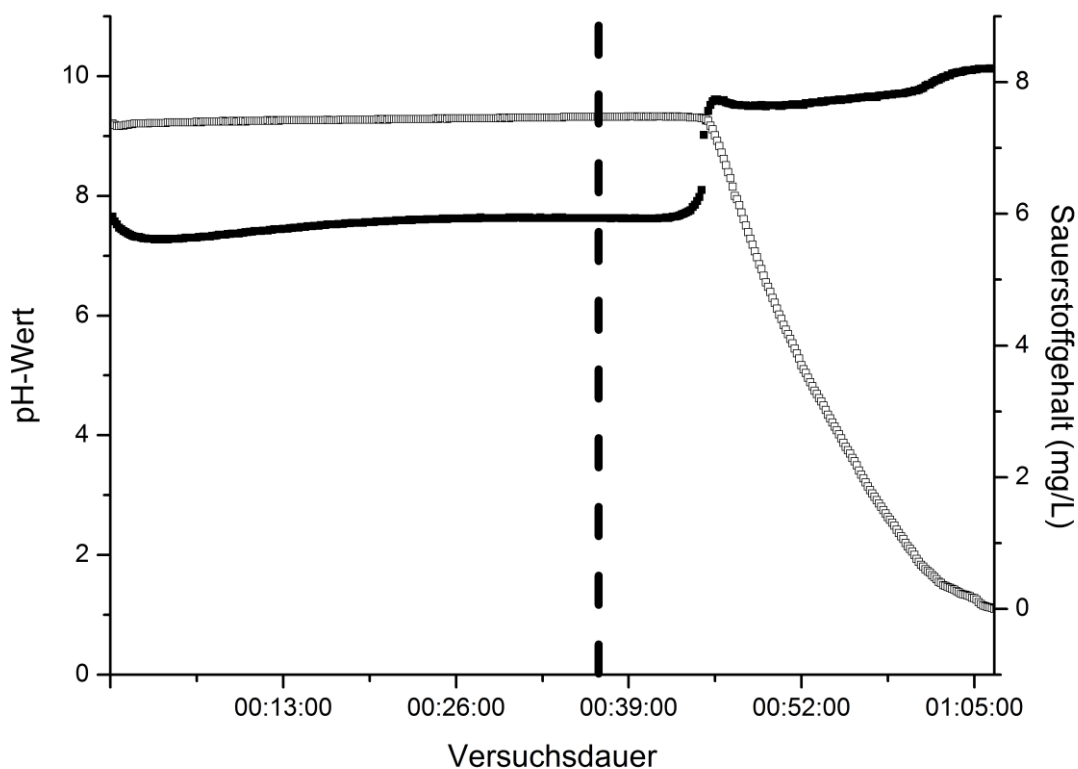


Abbildung 21: Typischer Verlauf des pH-Wertes und der Sauerstoffkonzentration während einer Polarisationsmessung (in DIN BW)

Es wird deutlich ersichtlich wie zum Ende des Versuches, ab dem Zeitpunkt der anodischen Auflösung, der Sauerstoffgehalt wegen der kathodischen Sauerstoffreduktion abfällt und der pH-Wert deshalb ansteigt (vgl. Gleichung 24).

4.7.1 Korrosionskoeffizient Labor/Natur

Für den Vergleich der aus den Laborversuchen ermittelten Korrosionsraten mit den Werten aus der Natur, wurde ein Korrosionskoeffizient (corrosion coefficient; CoC) aus dem

Quotienten der Korrosionsrate aus den Experimenten (CR_{Labor}) und der Korrosionsrate aus der Natur (CR_{Natur}) gebildet:

$$CoC = \frac{CR_{Labor}}{CR_{Natur}} \quad (47)$$

Aus diesem wurde ersichtlich, um wie viel die Korrosionsrate in den Messungen im Labor über oder unter den Korrosionsraten in der Natur liegt.

4.8 Formel nach Paul (Berechnung Korrosionsstrom)

Paul entwickelte 2011 eine Formel, um den Korrosionsstrom nur aufgrund einiger ausgewählter Wasserparameter berechnen zu können [149]. Analog zum W_0 -Faktor waren der Chlorid- und der Sulfatgehalt, sowie der pH-Wert in der Formel enthalten. Zudem beinhaltete die Formel die Temperatur und den Sauerstoffgehalt. Es fehlten dagegen die Säurekapazität, die Calciumkonzentration und die Wasserart (N_1) im Vergleich zum W_0 -Faktor.

Paul validierte die Formel, indem er Ergebnisse von elektrochemischen Kurzzeitmessungen mit Ergebnissen aus seiner Formel verglich. Hierbei zeigten sich gute Übereinstimmungen bei seinen Versuchen. Die Formel ist in Gleichung 48 gegeben, wobei Paul in der Gleichung die Ladungen der Ionen vernachlässigte und für den Sauerstoffgehalt nur „O“ verwendete.

$$\begin{aligned}
 I_{corr} = & 64,225 + 19,82 * ((Cl - 19,5)/4,5) + 2,87 * ((pH - 6)/2) - 7,42 \\
 & * ((SO_4 - 2,1)/1,3) * ((pH - 6)/2) - 4,17 * ((Cl - 19,5)/4,5) \\
 & * ((pH - 6)/2) - 9,32 * ((Cl - 19,5)/4,5) * ((SO_4 - 2,1)/1,3) \\
 & * ((pH - 6)/2) + 36,35 * ((Cl - 19,5)/4,5) + 54,06 \\
 & * ((T - 25)/15) + 41,92 * (([O] - 6)/4) + 41,79 \\
 & * ((Cl - 19,5)/4,5) * ((T - 25)/15) + 37,86 * ((T - 25)/15) \\
 & * (([O] - 6)/4) + 22,34 * ((Cl - 19,5)/4,5) * (([O] - 6)/4) + 23,3 \\
 & * ((Cl - 19,5)/4,5) * ((T - 25)/15) * (([O] - 6)/2)
 \end{aligned} \quad (48)$$

- I_{corr} = Korrosionsstromdichte (mA/cm^2)
- pH = pH-Wert
- Cl = Chloridkonzentration (g/L)
- SO_4 = Sulfatkonzentration (g/L)
- [O] = Gelöste Sauerstoffkonzentration (mg/L)
- T = Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)

Die Formel ist nach Paul gültig für Baustahl in Meerwasser. Meerwasser ist nach Paul durch eine Chloridkonzentration zwischen 5,8 g/kg und 24 g/kg und eine Sulfatkonzentration zwischen 0,8 g/kg bis 3,4 g/kg definiert [149].

4.9 Weitere Messmethodik

Neben der erwähnten Messmethodik zur Analytik der Korrosionsversuche in der KMZ wurden weitere analytische Messverfahren zur Untersuchung der Elektrolytlösungen vor und nach den Versuchen verwendet.

4.9.1 Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Die Konzentration an gelösten Eisen nach Versuchsende wurde mittels induktiv gekoppeltem Plasma, kombiniert mit einem optischen Emissionsspektrometer (ICP-OES) quantifiziert. Die Proben wurden nach ihrer Entnahme direkt angesäuert und bis zur Messung kühl gelagert. Es wurde ein Vista-Pro Spektrometer von Varian mit einem ladungsgekoppelten Detektor (Charge Coupled Device, CCD) und integriertem Autosampler verwendet. Für die Ermittlung der Konzentrationen wurden definierte Standards mitgemessen.

4.9.2 Gelöster organischer Kohlenstoff

Die Bestimmung des DOC-Gehalts wurde durch das Verbrennungsverfahren (Shimadzu, TOC-VCSN-ASI) bestimmt. Die Proben wurden mit einem Membranfilter mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm (PP, steril, 15 mm) vorfiltriert.

Bei der Messung wurde der anorganische Kohlenstoff mit Sauerstoff ausgeblasen. Bei der anschließenden Verbrennungsmethode wurde die Probe auf ca. 700 °C erhitzt und der übrige Kohlenstoff zu CO₂ oxidiert. Mit einem Trägergas wurde das CO₂ zu einem nichtdispersiven Infrarot-Detektor (NDIR) transportiert und gemessen. Mit der Verbrennungsmethode können je nach Probevolumen und Ausstattung Konzentrationen zwischen 10 µg/L und 25.000 mg/L erfasst werden. Bei jeder Messung wurde eine Kalibrierung mit definierten Standards gemessen, um den DOC-Gehalt bestimmen zu können. Das Messprinzip der DOC-Bestimmung ist in DIN EN 1484 festgelegt [125].

4.9.3 Anionen (Chlorid und Sulfat)

Mittels Ionenaustauschchromatographie (IC) wurden die Konzentrationen der Anionen Chlorid und Sulfat nach ausgewählten Versuchen und zur Bestimmung der natürlichen Gewässer gemessen. Verwendet wurde das Gerät 790 Personal IC der Firma Metrohm. Basierend auf der Säulentechnik mit einer Anionenaustauscher-Säule als stationäre Phase wurden die Anionen isokratisch getrennt. Als IC Säule diente dabei die Metrosep A Supp; 100 x 4,0 mm, 5 µm; Polyvinylalkohol-Partikel mit quaternären Ammoniumgruppen. Als Carbon-Eluent wurde Metrosep A Supp 5 mit einer Lösung von 1 mmol/L Natriumhydrogenkarbonat und 3,2 mmol/L Natriumkarbonat verwendet. Die Anionen wurden schließlich konduktometrisch detektiert.

4.9.4 Bestimmung des Calciumgehaltes mittels AAS

Der Calciumgehalt wurde entweder mit einem Atomabsorptionsspektrometer (AAS) oder volumetrisch bestimmt. Bei der AAS wurden die Proben mit dem Gerät AAS vario 6 der Firma Analytik Jena AG untersucht. Das Messprinzip ist die Absorption der elementspezifischen Primärstrahlung einer Hohlkathodenlampe (HKL) durch angeregte Atome, wobei die Absorption ein Maß für die Konzentration des betreffenden Elements in der analysierten Probe darstellt.

4.9.5 Volumetrische Methoden (Bestimmung von Calcium und der Säurekapazität)

Neben der AAS wurde die Calciumkonzentration zum Teil auch über die titrimetrische Bestimmung per Komplexbildungs-Titration mit EDTA nach DIN 38406-3 [150] durchgeführt. Dabei dient Calconcarbonsäure als Indikator. Die Titration wird bei einem pH-Wert zwischen 12 und 13 durchgeführt. Die Calciumbestimmung über Titration ist bis zu einer Konzentration von 100 mg/L problemlos möglich [150].

Die Säurekapazität wurde nach DIN 38409-7 durch Titration mit verdünnter Salzsäure ($c(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol/L}$) und unter Rühren bis zu einem pH-Wert von 4,3 bestimmt [108]. Durch den Säureverbrauch und das vorgelegte Volumen der Probe lässt sich die Säurekapazität direkt berechnen.

5. Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn der Arbeit wurden Untersuchungen durchgeführt, um zu überprüfen inwieweit verschiedene Gewässerparameter Einfluss auf die Messergebnisse im vorhandenen Versuchsaufbau der KMZ nahmen. Über einige der untersuchten Parameter ist Literatur vorhanden, aber dennoch ist eine Überprüfung von Nöten, da die Messmethodik in der Literatur häufig von unterschiedlicher Natur (z. B. unterschiedliche Messzellen) ist und nicht immer detailliert dargestellt wurde. Weiterhin sollte überprüft werden wie groß die Auswirkungen der einzelnen Parameter auf die quantitative Korrosionsrate ist.

5.1 Reproduzierbarkeit des Versuchsaufbaus und der Auswertung

Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurde überprüft, indem eine Polarisationsmessung in einer Natriumsulfat-Modelllösung ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$) zwölf Mal unter gleichen Rahmenbedingungen in der KMZ durchgeführt wurde (Temperatur $20 \text{ }^\circ\text{C}$, Rührgeschwindigkeit 200 rpm, Steigung der Polarisation $0,1 \text{ mV/s}$).

Als Probe für diese Versuche wurde Probe 8 verwendet. Um die geringen Unterschiede bei den Spannungs-Strom-Diagrammen deutlich zu machen, wurden willkürlich sechs der zwölf Versuche in ein halblogarithmisches Spannungs-Strom-Diagramm aufgenommen (Abbildung 22). Bei einer Auftragung aller 12 Versuche in ein Diagramm ließ die Übersichtlichkeit zu wünschen übrig, weshalb nur sechs Versuche aufgezeigt sind.

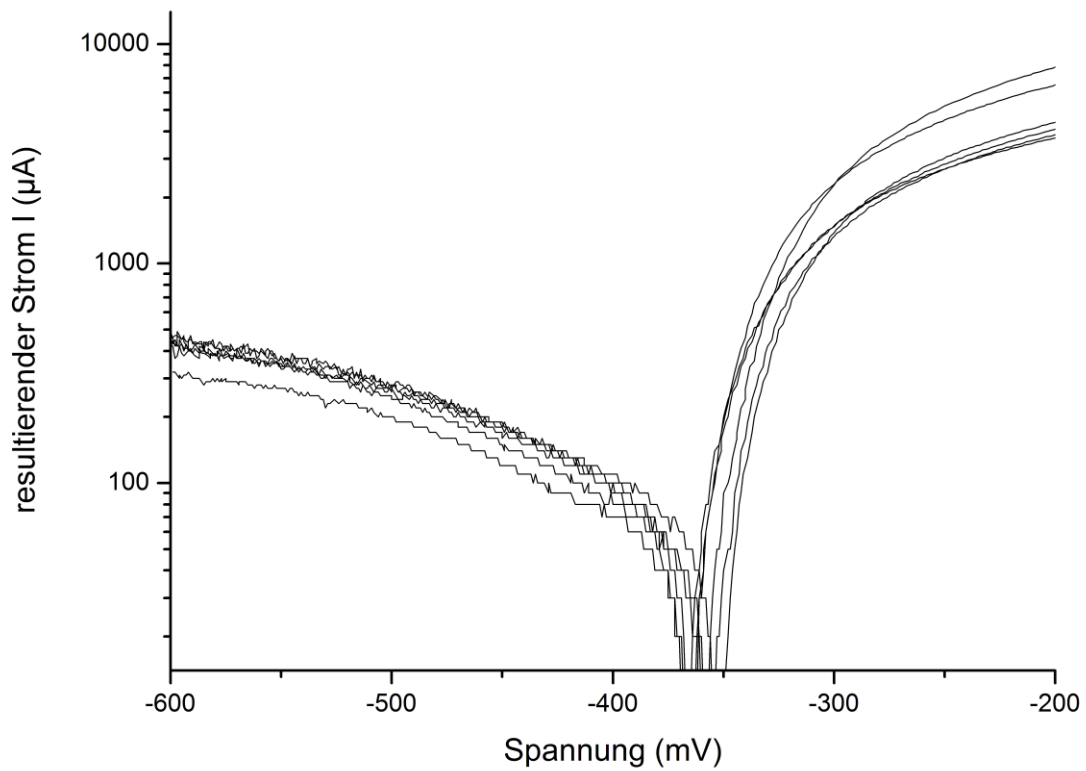


Abbildung 22: Halblogarithmisches Spannungs-Strom-Diagramm mit einem Auszug von sechs Versuchen aus einem zwölfmal wiederholten Versuch

Bei den sechs ausgewählten Versuchen zeigten sich kleine Unterschiede bei den Spannungs-Strom-Diagrammen. Kleine Unterschiede bei der Lage des Schnittpunktes der Tafel-Geraden im halblogarithmischen XY-Diagramm haben größere Auswirkungen auf den Korrosionsstrom und damit auch auf die Korrosionsrate. Die errechneten Korrosionsraten der 12 Versuche sind in Abbildung 23 gezeigt.

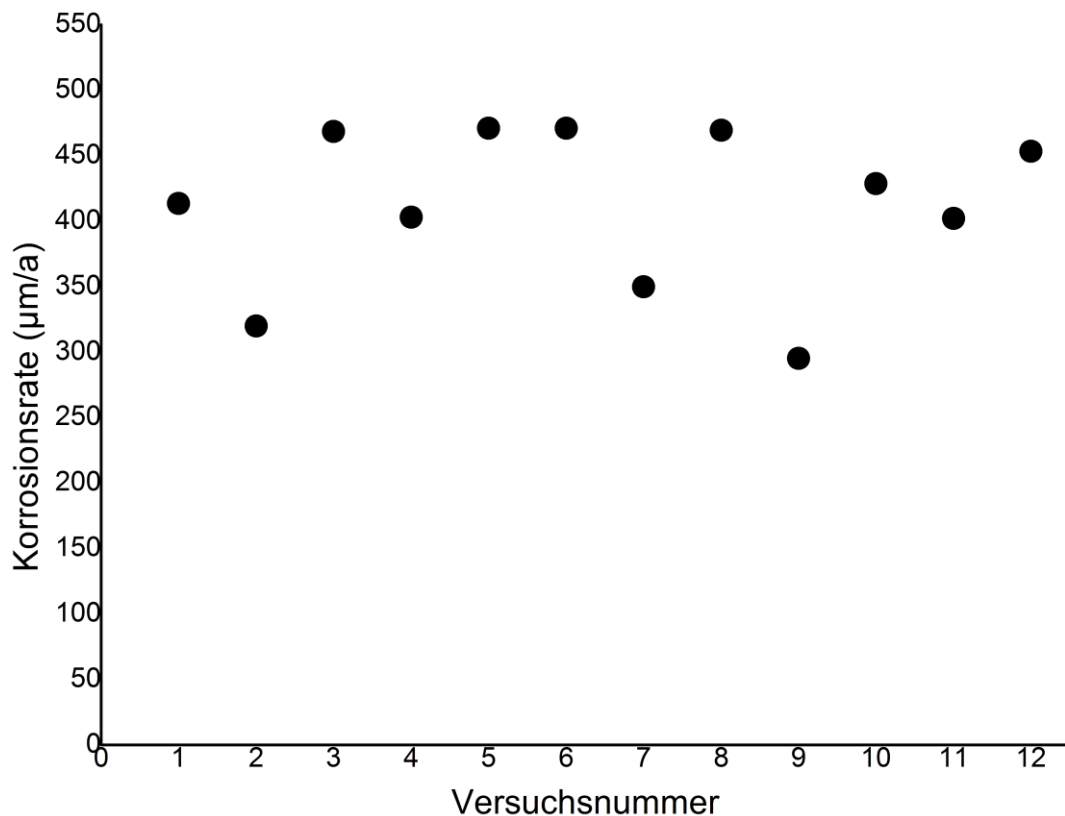


Abbildung 23: Zwölf Versuche zur Bestimmung der Korrosionsraten unter denselben Rahmenparametern ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$, 200 rpm, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Bei der händischen Auswertung der Tafel-Geraden der zwölf Versuche wurde ersichtlich, dass eine Reproduzierbarkeit gegeben war. Diese würde sich theoretisch noch erhöhen, wenn die Versuche 2, 7 und 9 aus den Betrachtungen ausgenommen werden würden. Allerdings zeigten diese Versuche keine besonderen Auffälligkeiten gegenüber den anderen Versuchen.

Die ausgewerteten Korrosionsraten hatten mit $412 \pm 58,8 \text{ } \mu\text{m/a}$ eine Standardabweichung von ca. 14 %. Eine Abweichung von $50 \text{ } \mu\text{m/a}$ entspricht ca. $4,3 \text{ } \mu\text{A}$ beim ausgewerteten Korrosionsstrom, was bei einer halblogarithmischen Achse einem sehr geringen Unterschied entspricht.

Wenn bei den standardmäßig durchgeführten drei Versuchen ein bei der Spannungs-Strom-Kurve sichtbarer Ausreißer enthalten war, welcher entweder grafisch oder durch einen anderen Verlauf der Spannungs-Strom-Kurve ersichtlich war oder die Korrosionsrate nach der Auswertung weit weg von den anderen beiden Versuchen lag, wurde ein weiterer Versuch durchgeführt.

Für weitere Untersuchungen zur Bewertung der Reproduzierbarkeit wurde ein Versuch unter denselben Bedingungen (T , rpm) aber mit einer anderen Probe desselben Probestahlkörpers

(Stahlprobe 132) durchgeführt. In einer Modelllösung aus DIN BW, bei 15 °C und 200 rpm wurden gezielt zwei verschiedene Probekörper der Probe 132 untersucht.

Es ergaben sich Korrosionsraten von $141,4 \pm 25,2 \mu\text{m/a}$ bzw. von $186,4 \pm 24,3 \mu\text{m/a}$. Dies entspricht einer Abweichung von etwa 25 - 30 %, bezogen auf die Werte von $141 \mu\text{m/a}$ und $186 \mu\text{m/a}$. Die Korrosionsraten mit deren Standardabweichungen überschneiden sich noch knapp. Die Probekörper wurden zwar aus demselben Stück der ausgeschnittenen Spundwand gewonnen, dennoch zeigten sie Unterschiede in ihrem Aufbau, was aufgrund der Unterschiede im Folgenden noch genauer untersucht wurde (Kapitel 5.2.1)

Aufgrund der Unterschiede wurde zudem versucht, den Probekörper einer Stahlprobe so selten wie möglich zu wechseln. Da aber zum Teil nach einem Versuch viel Material abgeschliffen werden musste, um wieder eine gleich vorbereitete Probe zu erhalten, war dies nicht immer möglich. Innerhalb einer Versuchsserie (z. B. Versuche zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur) wurde der Probekörper üblicherweise nicht gewechselt. Ein möglicher Einfluss beim Wechsel des Probekörpers kann die Orientierung der Probeflächen bezüglich der Walzrichtung der Spundwand sein.

Die Reproduzierbarkeit von Messungen des Gleichgewichtspotenzials bzw. Korrosionspotenzials wurde bereits nachgewiesen [151].

5.2 Mechanische Materialkennwerte

5.2.1 Orientierung der Walzrichtung

Für die Untersuchung des Einflusses der Orientierung der Walzrichtung der Spundwand bezüglich der verwendeten Probeoberfläche, wurden von den Probekörpern der Probe 50 Schliffbilder angefertigt, und in drei synthetischen Modelllösungen (Basisuntersuchungen W_0 -Faktor -10; -6 und -4) untersucht. Probe 50 stammt aus einem relativ jungen Bauwerk zum Zeitpunkt der Probenahme (8 Jahre) und wurde den Brackwasserproben zugeordnet. Zwei der drei Versuche bei jeder Modelllösung wurden mit Probe 50 b durchgeführt, der dritte Versuch stichprobenartig mit Probe 50 c. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Probe 50 b wurde so eingesetzt, dass die Probenoberfläche quer zur Walzrichtung war (Abbildung 24), Probe 50 c längs zur Walzrichtung (Abbildung 25). Die Walzrichtung ist in beiden Abbildungen gut zu erkennen. Die dunklen Stellen sind die Anteile an Perlit, die hellen Anteile Ferrit. Neben der Walzrichtung, welche am Gefügebau erkannt werden konnte, waren auch Mangansulfidzeilen je nach Walzrichtung unterschiedlich erkennbar, entweder als Punkt (quer zur Walzrichtung) oder in länglicher Form (längs der Walzrichtung). Generell gilt die Aussage, dass umso größer der Kohlenstoffanteil im Stahl ist, desto größer ist auch der Perlit-Anteil. So lässt sich der Kohlenstoffanteil im Stahl bereits grob durch ein Schliffbild abschätzen.

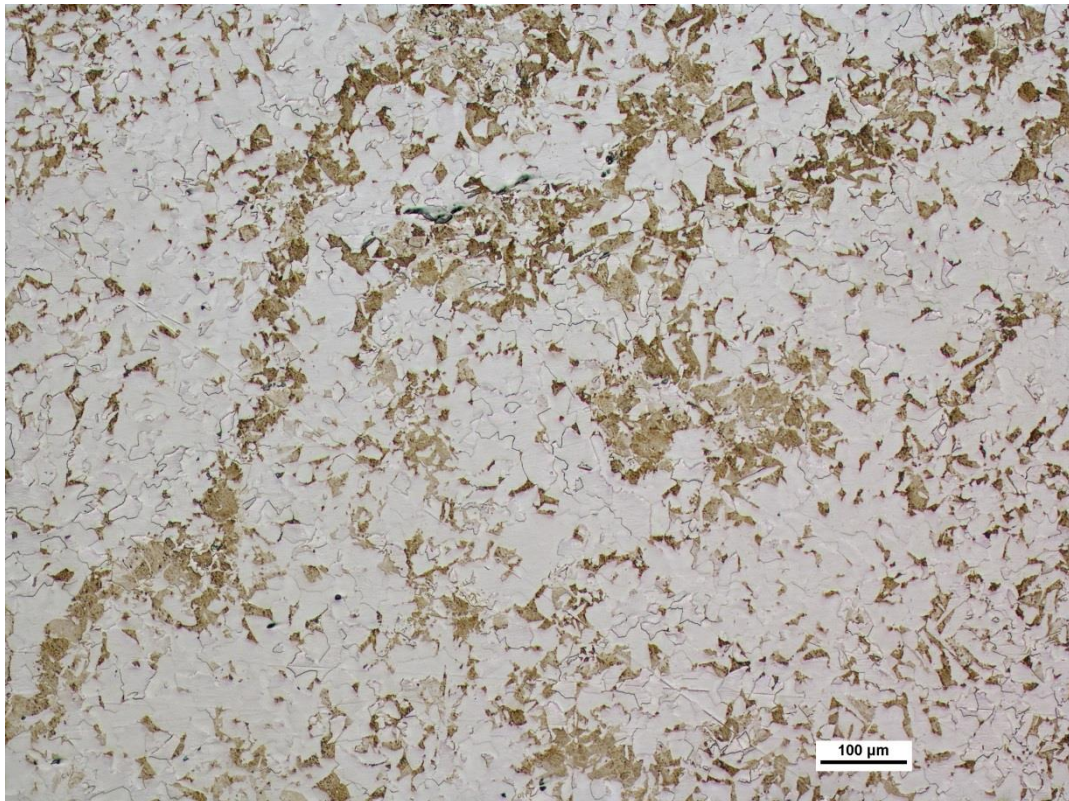


Abbildung 24: Schliffbild der Probenoberfläche quer zur Walzrichtung von Probe 50 b in zehnfacher Vergrößerung

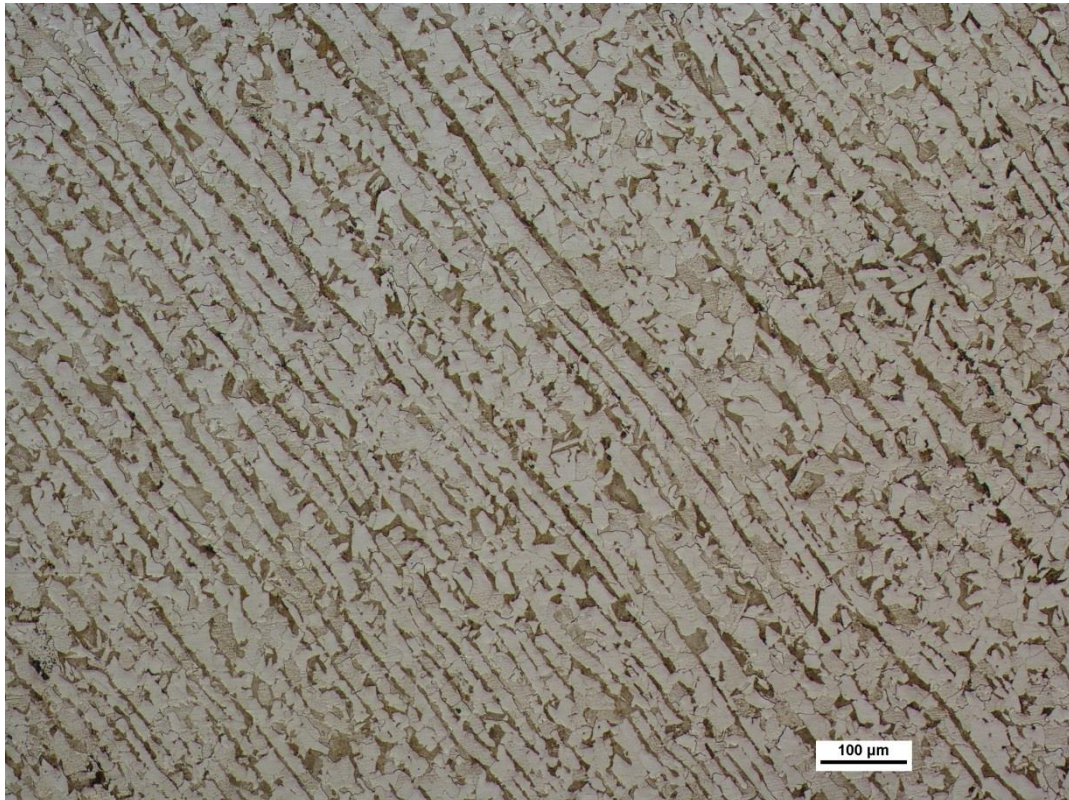


Abbildung 25: Schliffbild der Probenoberfläche längs zur Walzrichtung von Probe 50 c in zehnfacher Vergrößerung

Die Ergebnisse der stichprobenartigen Untersuchung zeigten, dass bei allen drei Modelllösungen die Probe 50 c, welche längs der Walzrichtung verwendet wurde, höhere Korrosionsraten aufwies, als der Mittelwert der beiden Versuche mit Probekörper 50 b. Zudem zeigte der Versuch mit Probekörper 50 c jeweils die höchste Korrosionsrate der drei Versuche in jeder Modelllösung.

Tabelle 17: Ergebnisse der Versuchsreihe mit verschiedenen Probekörpern

Modelllösung	Probe 50 b (n = 2) ($\mu\text{m/a}$)	Probe 50 c ($\mu\text{m/a}$)	Mittelwert (n = 3) ($\mu\text{m/a}$)
W₀-Faktor -4	713,1 ± 97,6	826,9	751,0 ± 96,1
W₀-Faktor -6	599,4 ± 24,6	640,9	613,2 ± 28,0
W₀-Faktor -10	1181,3 ± 127,5	1403,8	1255,5 ± 147,8

Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass wie in den Abbildungen zu erkennen ist, bei Probe 50 c die Anteile an Ferrit und Perlit ausgewogen verteilt sind und sich deshalb viele Mikro-Korrosionselemente ausbilden können. Ein gegenläufiger Effekt ist allerdings, dass Ferrit als korrosionsanfälliger als Perlit gilt [152] und der Ferritanteil bei der Oberfläche von Probe 50 c höher ist.

In der Literatur zeigt sich der Einfluss der Walzrichtung, indem die Korrosion bei Probeoberflächen, welche längs der Walzrichtung geschnitten wurden, höher ist als bei Probeoberflächen quer zur Walzrichtung [153]. Dies bestätigt die stichprobenartigen Ergebnisse dieser Arbeit. Die Walzrichtung kann zudem auch Einfluss auf den bakteriellen Bewuchs haben [153].

Um wirklich aussagekräftige Ergebnisse in diesem Bereich zu erhalten, wären mehr Versuche notwendig. Allerdings lässt sich anhand der stichprobenartigen Ergebnisse festhalten, dass die Auswirkungen der Änderung der Modelllösung auf die Korrosionsrate den Effekt der Walzrichtung überwiegen. Dies wird daraus ersichtlich, dass z. B. die Korrosionsraten in der Modelllösung mit einem W₀-Faktor von -10 bei beiden Proben am höchsten sind.

5.2.2 Probenvorbereitung

Um die Auswirkungen von Unterschieden in der Probenvorbereitung zu erkennen und diese zu standardisieren, wurde eine Testreihe mit einer Platte (3,0 x 3,0 x 0,5 cm) der Stahlprobe 8 durchgeführt. Stahlprobe 8 war die Probe, welche nicht aus einem Bauwerk gewonnen wurde, sondern in ausreichender Menge im Lager der mechanischen Werkstatt der BAW vorhanden war.

Das Gleichgewichtspotenzial wurde in einer Natriumchlorid-Lösung ($c(\text{NaCl}) = 0,01 \text{ mmol/L}$) bei verschiedenen pH-Werten mithilfe des Hand-Multimeter Metrahit 2 von Gossen Metrawatt gemessen. Der pH-Wert wurde mit einer Natriumhydroxid-Lösung ($c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mmol/L}$) und/oder verdünnter Salpetersäure ($c(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ mmol/L}$) eingestellt.

Das Gleichgewichtspotenzial der Stahlprobe wurde zu Beginn von der bereits länger atmosphärisch gelagerten Probe mit deutlich sichtbarer Oxidschicht gemessen. Nach diesen Messungen bei drei verschiedenen pH-Werten, wurde die Stahlplatte mit Siliziumcarbidpapier (SiC-Papier; Körnung 240) händisch angeschliffen und erneut das Gleichgewichtspotenzial nach einer Wartezeit von ca. 30 Minuten gemessen (Tabelle 18).

Tabelle 18: Gleichgewichtspotenzial bei verschiedenen pH-Werten bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode

pH-Wert	Mit Oxidschicht	Angeschliffen
1,9	-254,2 mV	-308,2 mV
5,2	-297,8 mV	-324,2 mV
10,7	-344,2 mV	-365,4 mV

Die Ergebnisse (Tabelle 18) zeigten, dass das Gleichgewichtspotenzial bei einem basischeren pH-Wert negativer war als im sauren. Auch bei den angeschliffenen Proben war das Gleichgewichtspotenzial jeweils negativer als bei den Proben mit intakter/unbehandelter Oxidschicht. Thermodynamisch gesehen war die Korrosionsneigung bei einem höheren pH-Wert und bei frisch angeschliffener Probenoberfläche höher. Der schützende Effekt der Oxidschicht wurde deutlich gezeigt und spiegelt auch die Aussage der DIN 81249-2 wieder in der es heißt: "...mechanisch entzunderete Oberflächen haben niedrigere Potentialwerte als Oberflächen mit anhaftendem Rost oder Zunder." [65]. Aus diesem Grund war zu erwarten, dass das Gleichgewichtspotenzial in den Laborversuchen aufgrund der immer frisch geschliffenen Probenoberfläche niedriger ist als die in der Natur messbaren Potenziale. In der Natur kann bei Bauwerken das Gleichgewichtspotenzial negativer werden wenn mehr mechanische Belastung auf das Bauteil aufgebracht wird [154] wodurch es ebenso leichter korrodieren kann.

Die negativeren Potenziale bei einem basischeren pH-Wert unter sonst gleichen Bedingungen lassen sich durch die Nernstsche Gleichung begründen, da der pH-abhängige Term mit steigendem pH-Wert geringer wird. Zudem zeigen die Geraden der kathodischen Reaktion in den Pourbaix-Diagrammen denselben prinzipiellen Verlauf bezogen auf den pH-Wert (Abbildung 2).

Ein Schritt der Probevorbereitung war das Anschleifen der Proben mit SiC-Schleifpapier (Körnung 600). Ob die Körnung des Schleifpapiers und dadurch die Oberflächenbeschaffenheit des Probekörpers einen Einfluss auf die resultierende Korrosionsrate hat, wurde in einer Testreihe in einer Natriumsulfat-Lösung ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$) mit Probe 275 untersucht. Dazu wurde ein Probekörper gewählt, der im Vergleich zu anderen Probekörpern eine etwas größere Fläche nach dem Einbetten hatte ($1,62 \text{ cm}^2$), damit auch kleinere Unterschiede sichtbar waren, denn mit größer werdender Fläche steigt der Korrosionsstrom an.

Die Korrosionsraten der Messungen sind in Abbildung 26 und die Gleichgewichtspotenziale der Messungen unter denselben Rahmenparametern in Abbildung 27. Die Sauerstoffkonzentration lag bei allen Versuchen zwischen 7,0 und 7,5 mg/L. Der pH-Wert lag zwischen 5,0 und 5,1.

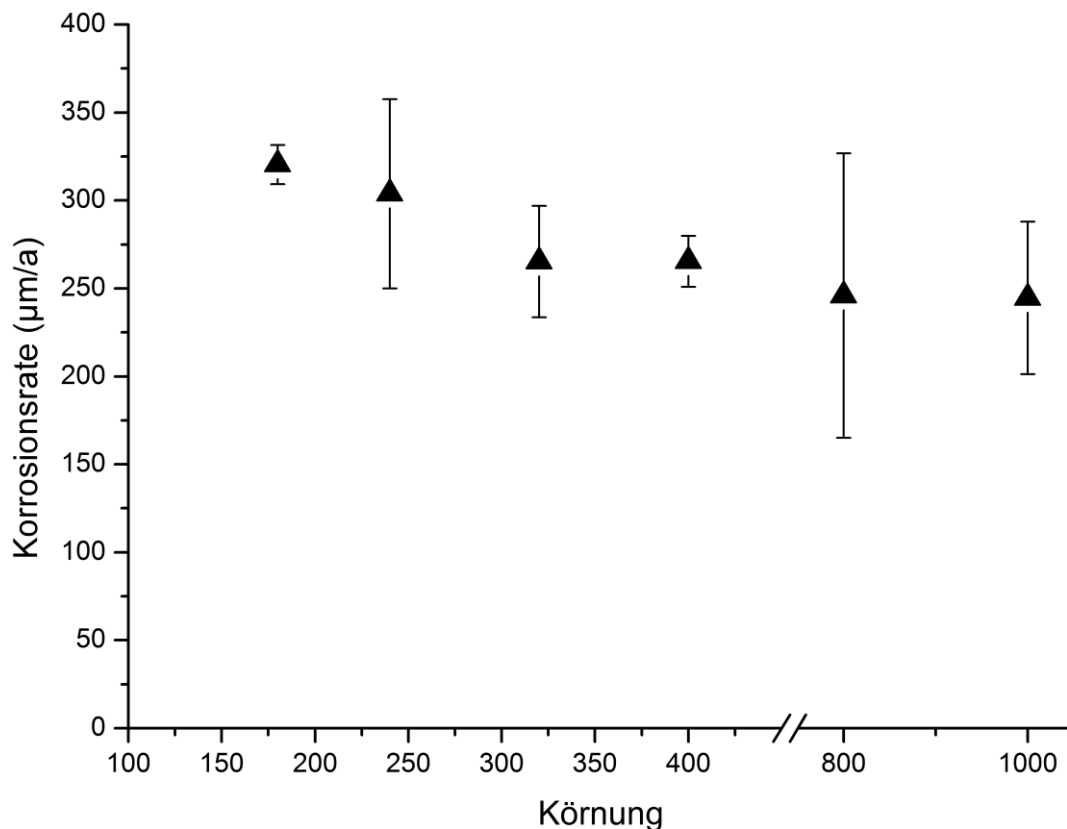


Abbildung 26: Einfluss der Körnung bei der Vorbereitung der Probenoberfläche auf die Korrosionsrate

Die Korrosionsrate sank leicht mit feiner werdender Körnung. Dies liegt daran, dass die Fläche nur über den Umfang gemessen wurde und die eigentliche Oberfläche aufgrund ihrer Morphologie - gerade bei der Anwendung von grobem Schleifpapier aufgrund der erzielten höheren Oberflächenrauheit (erhöhter Rz-Wert) – größer ist und dadurch ein höherer Korrosionsstrom bei den Proben mit rauerer Oberfläche fließen kann. Eine größere Rauheit

erhöht zudem gerade bei einer frisch präparierten Probe die Anfangskorrosion [155]. Die Rahmenparameter der Anfangskorrosion in der Literatur sind von den Voraussetzungen her den durchgeführten Experimenten in der KMZ ähnlich.

Das Gleichgewichtspotenzial der Versuche mit unterschiedlicher Probenvorbereitung unterscheidet sich ebenfalls je nach verwendeter Körnung (Abbildung 27).

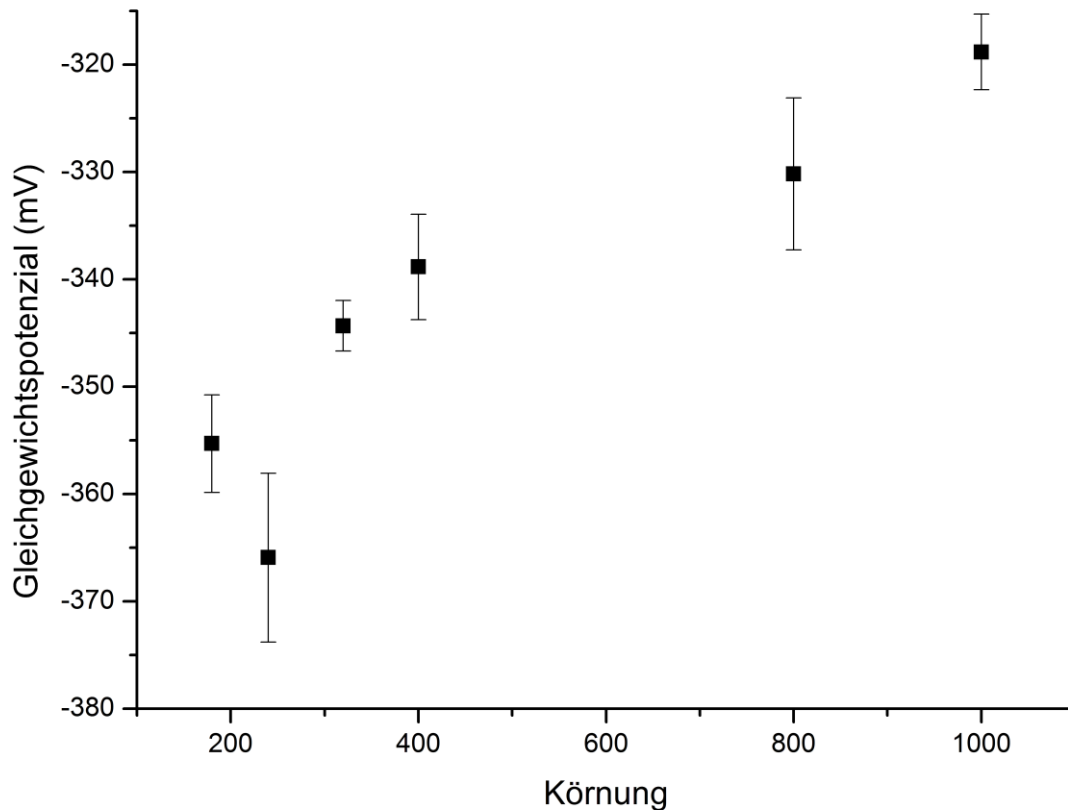


Abbildung 27: Gleichgewichtspotenzial der Versuchsreihe der mit unterschiedlichen Körnungen vorbereiteten Probenoberflächen

Die Auswertung der Gleichgewichtspotenziale zeigte, bis auf die Vorbereitung mit Körnung 240, ebenfalls einen Trend. Je größer die Körnung und umso größer die Oberfläche, desto negativer das Gleichgewichtspotenzial und umso korrosiver wirkt das System aus Probe und Elektrolyt bei Berücksichtigung der Korrosionsraten.

Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass die Probevorbereitung einen systematischen Effekt auf die Korrosionsrate in der KMZ zeigt. Da diese bei allen weiteren Versuchen konstant gehalten wurde, ist der Einfluss der Probevorbereitung bei den weiteren Versuchen vernachlässigbar.

Für den Bau von Spundwänden in der Natur sollten die Baustähle aufgrund der geltenden Normen alle nahezu gleich ausgeliefert werden, weshalb hier keine großen Unterschiede der Oberflächenbeschaffenheit zu finden sein sollten.

Hier überwiegt der Effekt, dass beim Rammen der Spundwände beim Einbau oder auch beim Transport, die schützende Oxidschicht zum Teil abgetragen wird und es an den „ungeschützten“ Stellen zu einer schnelleren Korrosion kommen kann.

5.2.3 Mittlere Korngröße der Stahlproben

Bei Stählen mit wenig Kohlenstoffgehalt, wie den Stählen welche in dieser Arbeit verwendet wurden, ergibt sich in verdünnter Schwefelsäure, wie auch in einer Natriumsulfat-Modellösung mit abnehmender Korngröße eine Erhöhung der Korrosionsrate [156]. Dieser Effekt wird durch die Mehrzahl an aktiven Zentren bei geringeren Korngrößen erklärt. Dies konnte bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten in der Standard-Natriumsulfat-Modellösung ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$) unter den Standardversuchsbedingungen ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; 200 rpm) nicht wieder gefunden werden (Abbildung 28).

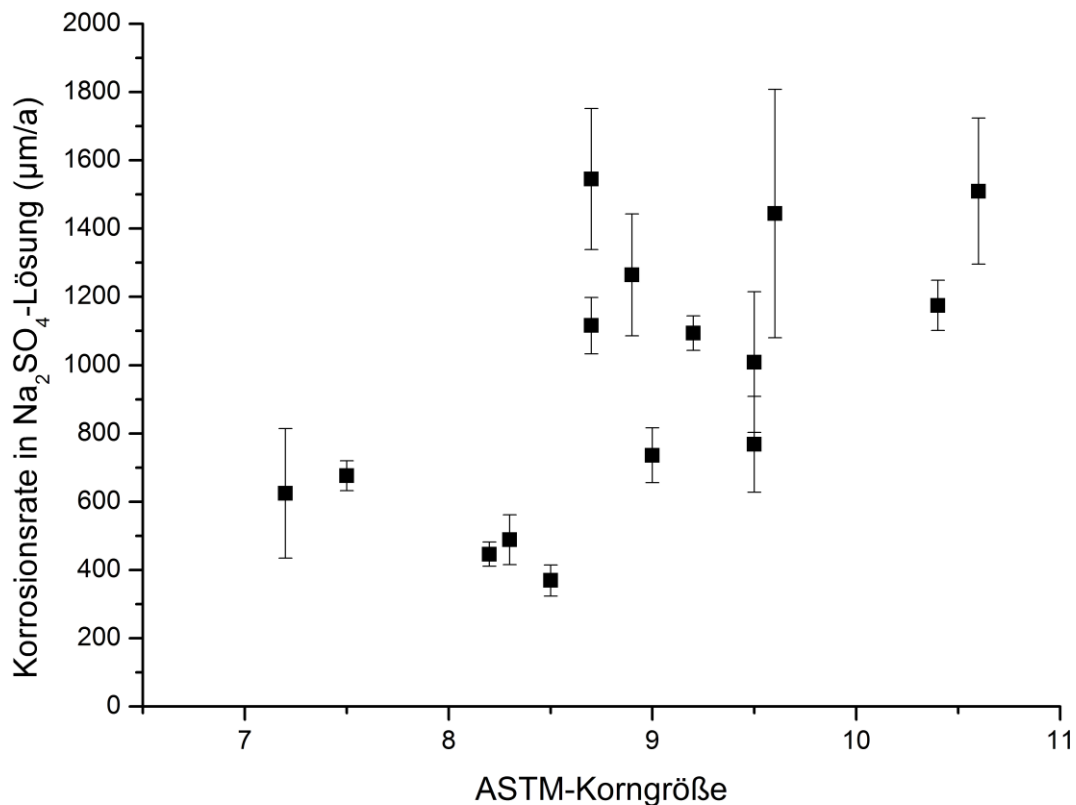


Abbildung 28: Abhängigkeit der Korrosionsrate von 15 Baustählen in einer Na_2SO_4 -Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/L}$) von deren ASTM-Korngrößen

Es zeigte sich in den durchgeführten Experimenten, wenn überhaupt, ein Anstieg der Korrosionsrate mit der Korngröße, wie es zum Teil bei Aluminiumwerkstoffen zu finden ist [157]. Die Korngrößenverteilung nach ASTM E 112 [158] der verschiedenen Proben wurden aus vorhandenen Voruntersuchungen der BAW im Rahmen eines EU-Projekts [11]

übernommen. Das metallografische Gefüge hat generell den größten Einfluss bei der Säurekorrosion, was hier allerdings keine Rolle spielt. Wenn der Sauerstofftransport durch die Nernstsche Diffusionsschicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, besteht kein markanter Einfluss des metallografischen Gefüges [48]. Ein wichtiger Einfluss auf die Korrosionsraten, welcher den Einfluss der Korngrößen in den gezeigten Ergebnissen überwiegt, ist der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Baustähle (Kapitel 5.4) bei den Messungen in der KMZ. Dadurch kann die Literatur in Bezug auf die Korngröße hier weder bestätigt noch widerlegt werden.

5.3 Einflüsse des Immersionsmediums

Die Einflüsse des Immersionsmediums auf die Korrosion wurden bereits vielfältig untersucht und sind in der Fachliteratur zu finden. Dennoch wurden einige Einflüsse in der KMZ näher untersucht, um zu erkennen, in wie weit sich eine Veränderung des Mediums auf die quantitative Korrosionsrate auswirkt oder ob überhaupt Unterschiede erkennbar sind.

5.3.1 Temperatur

Es wurden zwei Stahlproben (Nr. 127 und 275) bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Rührgeschwindigkeit (200 rpm) und die Modelllösung ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$) wurden dabei konstant gehalten (Abbildung 29).

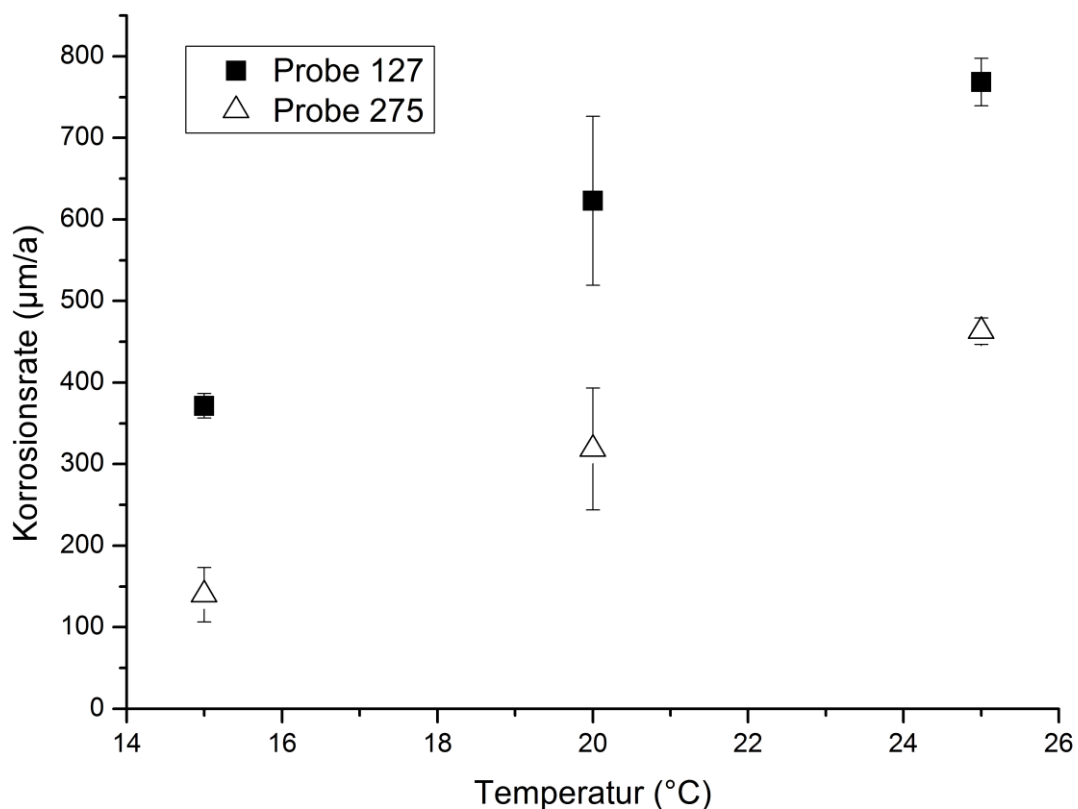


Abbildung 29: Temperatureinfluss auf die Korrosionsrate von zwei verschiedenen Proben (Na_2SO_4 -Lösung; 200 rpm)

Die Sauerstoffkonzentration lag bei allen Versuchen zwischen 7,0 und 7,5 mg/L und der pH-Wert zwischen 5,0 und 5,1. Der Theorie nach sollte ein Temperaturanstieg von 10 °C im Bereich von moderaten Temperaturen eine Verdoppelung der Korrosionsrate zeigen [159]. Bei Probe 127 stimmt dies nahezu exakt, bei Probe 275 ist der Anstieg sogar etwas mehr als das Doppelte.

Bis hin zu 80 °C wird teils von einem exponentiellen Anstieg der Korrosionsrate mit der Temperatur gesprochen [53], teils auch von einem nahezu linearen [160], je nach Versuchs- und Umgebungsbedingungen [148].

Der Unterschied in der Höhe bei den Korrosionsraten der beiden Proben liegt an der chemischen Zusammensetzung der Proben, da Probe 127 immer höhere Korrosionsraten aufwies als Probe 275 unter sonst gleichen Bedingungen (vgl. Kapitel 5.4). Die Unterschiede in den chemischen Zusammensetzungen resultieren auch aus dem Alter der beiden Proben. Probe 275 war der zweitälteste untersuchte Baustahl (Baujahr 1936) und bei Probe 127 war der Baubeginn 1972 (vgl. Kapitel 3.3).

Der Effekt der Verdoppelung der Korrosionsrate bei einer Erhöhung um 10 K zeigte sich auch bei Versuchen in der Standard-Natriumchlorid-Modelllösung. Bei den synthetischen Modelllösungen nach DIN (DIN BW und DIN MW) war der Effekt der Erhöhung der

Korrosionsrate mit dem Temperaturanstieg etwas geringer. In DIN BW lag der Anstieg der Korrosionsrate bei 10 K Temperaturunterschied nur zwischen 15% und 50 % im selben Temperaturbereich wie bei den gezeigten Versuchen.

In der komplexeren DIN BW-Modelllösung wurde Probe 233 bei derselben ELF bei einer Temperatur von 10 °C und 20 °C untersucht. Es ergab sich eine Korrosionsrate von $260,2 \pm 63,5 \mu\text{m/a}$ bei 10 °C. Dieser Wert lag deutlich unter der Korrosionsrate bei 20 °C ($392,2 \pm 33 \mu\text{m/a}$), und bei ca. 65 % der Korrosionsrate bei 20°C.

In DIN MW wurde ebenfalls eine Probe (Nr. 275) als Stichprobe herangezogen um den Temperatureffekt in komplexeren Modellösungen zu überprüfen. Hier ergab sich bei 10 °C eine Korrosionsrate von $200,7 \pm 19,3 \mu\text{m/a}$. Der Wert bei 10 °C liegt nur leicht unter der Korrosionsrate bei 20 °C ($247,5 \pm 9,1 \mu\text{m/a}$) und bei weitem nicht bei der Theorie nach zu erwartenden 50 %. Der geringere Anstieg lässt sich nur auf die Modelllösung zurückführen, da der Anstieg unter sonst gleichen Bedingungen in der Natriumsulfat-Modelllösung bei Probe 275 mehr als 100 % betrug.

In den komplexeren Modellösungen war der Temperatureinfluss auf die Korrosionsrate demnach geringer als in den beiden einfachen verwendeten Salz-Modellösungen.

Bei der Auftragung der Korrosionsraten in den Natriumsulfat-Modellösungen (aus Abbildung 29) über den Kehrwert der Temperatur (entsprechend der Arrhenius-Gleichung) fanden sich lineare Zusammenhänge mit einem sehr guten Bestimmtheitsmaß wieder (Abbildung 30).

Auffällig bei dieser Auftragung ist, dass die Steigung bei beiden Geraden trotz derselben Immersionslösung nicht identisch ist. Ein Grund hierfür könnten erneut die beiden unterschiedlichen Probekörper und deren chemische Zusammensetzung sein. Im selben Medium sind die Steigungen bei der gewählten Auftragung zumeist identisch. Wird das Medium, in dem die Versuche durchgeführt werden, dagegen variiert, dann lassen sich unterschiedliche Steigungen finden. Dies gilt sogar für Versuche von Eisen in wassergesättigten Böden [161].

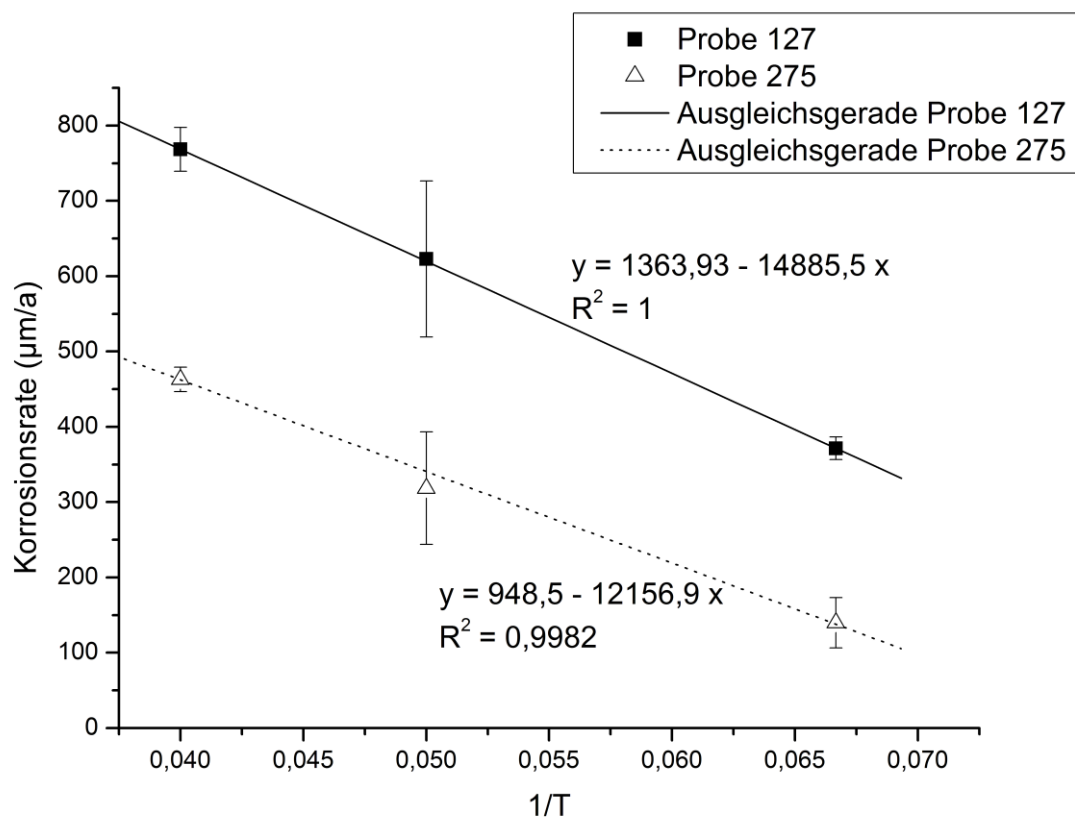


Abbildung 30: Reziproke Temperaturabhängigkeit der Korrosionsrate zweier verschiedenen Proben
 Mittels Auslagerungsversuchen zeigten Hein und Klein, dass auch auf lange Zeit in der Natur der Temperatureinfluss deutlich zu erkennen ist [162]. Dabei wurden Probenbleche an zwei verschiedenen Stellen in den Emdener Hafen ausgebracht. Der Unterschied der beiden Örtlichkeiten bestand nur in einer mittleren Temperaturdifferenz von 4,6 K. Der Temperaturunterschied kam zustande, da sich die beiden Auslagerungsorte am Ein- und Auslauf eines Kühlwasserkreislaufes für ein Kraftwerk befanden und dadurch das Wasser am Auslauf wärmer war. Über die Versuchsdauer wurden folgende Korrosionsraten gemessen (Tabelle 19):

Tabelle 19: Mittlere Korrosionsraten im Emdener Hafen am Ein- und Auslauf eines Kühlwasserkreislaufes [162]

Dauer der Auslagerung	Korrosionsrate (µm/a) Einlauf	Korrosionsrate (µm/a) Auslauf
1 Jahr	400	380
2 Jahre	240	295
4 Jahre	154	240
6 Jahre	113	198

Bei der Versuchsreihe wurde davon ausgegangen, dass die Untersuchungsbedingungen (Wasserchemismus usw.) bis auf den Temperaturunterschied identisch waren. Zudem wurde von Hein und Klein betont, dass kaum bis gar keine Strömung vorhanden war und deshalb die Korrosionsprodukte kaum abgetragen wurden [162]. Der Unterschied in den Korrosionsraten schien mit der Dauer der Auslagerung immer größer zu werden. Nach 6 Jahren lag der Unterschied in der Korrosionsrate trotz den 4,6 K Unterschied nahezu bei einem Faktor von 2.

Zusammenfassend lässt sich bestätigen, dass die Temperatur ein einflussreicher Faktor bei der Korrosion von Baustahl ist. Die Größe des Effekts der Temperatur in der KMZ ist unterschiedlich, je nachdem welche Modelllösung verwendet wurde und in welchem Temperaturbereich sich die Modelllösung im Labor bzw. das Gewässer in der Natur bewegt. Alle weiteren Versuche in der KMZ wurden bei konstanter Temperatur ($20 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt. Die $20 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen in etwa bei typischen Temperaturen der natürlichen Gewässer im Sommer.

5.3.2 pH-Wert

Der Einfluss des pH-Wertes wurde mit drei verschiedenen Modelllösungen ($c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$, $c(\text{NaCl}) = 0,03 \text{ mol/L}$, $c(\text{KCl}) = 0,03 \text{ mol/L}$) mit gleicher Ionenstärke in der KMZ untersucht (Abbildung 31). Aufgrund der Vielzahl an Versuchen wurde hier erneut Baustahlprobe 8 verwendet. Dabei wurde der pH-Wert mit einer verdünnten Natriumhydroxid-Lösung ($c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol/L}$) oder einer verdünnten Salpetersäure-Lösung ($c(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$) auf die gewünschten pH-Werte eingestellt.

Die genannte Säure bzw. Base wurde ausgewählt, da sie keine zusätzlich korrosiv wirkenden Ionen wie z. B. Chlorid oder Sulfat in das System eintragen. Die Sauerstoffkonzentration lag in den Versuchen zwischen 7,0 und 7,5 mg/L.

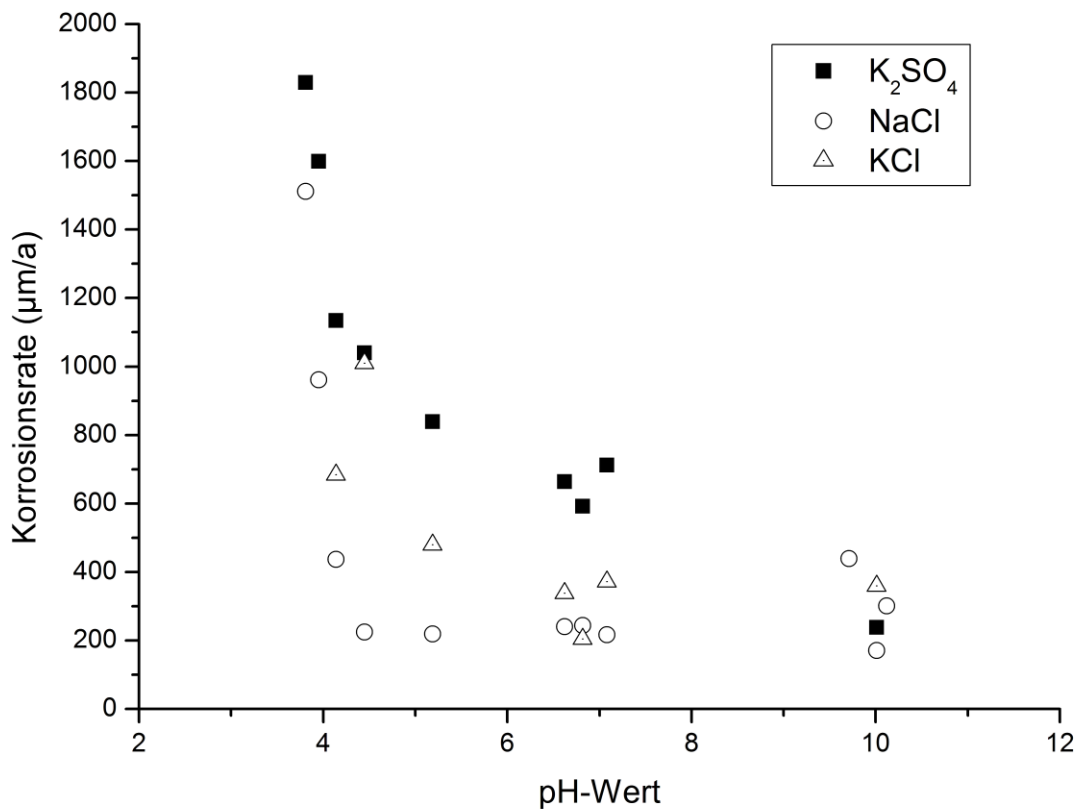


Abbildung 31: Einfluss des pH-Wertes auf die Korrosionsrate in einfachen Salz-Modelllösungen

Die Korrosionsraten steigen unter einem pH-Wert von ca. 5 deutlich an und sind am geringsten bei einem pH-Wert von ca. 10. Die fehlenden Fehlerbalken sind dadurch zu erklären, dass in diesem Fall die Versuche nicht alle dreifach durchgeführt wurden. Die Ergebnisse bestätigen den Verlauf der Korrosionsrate über den pH-Wert aus der Literatur (Abbildung 13) [3]. Die Verringerung der Korrosionsrate zwischen einem pH-Wert von 3 bis zu einem pH-Wert von 6 wurde bereits versucht durch verschiedene Modelle zu beschreiben [160,163,164].

Im sauren Milieu ist die Säurekorrosion/Wasserstoffkorrosion überwiegend. Damit einhergehend ist eine chemische Korrosion anstatt einer elektrochemischen Korrosion, weshalb sich relevante Anstiege in der Korrosionsrate erst im sauren Bereich finden lassen. Baylis untersuchte bereits 1926 die Löslichkeit von Eisenhydroxid (FeOH) bei verschiedenen pH-Werten unter Ausschluss von Sauerstoff. Die Löslichkeit von Eisenhydroxid fiel dabei mit steigendem pH-Wert [165].

In den weiteren Versuchen in der KMZ ist der pH-Wert innerhalb einer Versuchsreihe konstant gehalten oder bei den Versuchen zum W_0 -Faktor fest definiert worden. Die geringen pH-Wert Unterschiede in den verschiedenen eingesetzten Modelllösungen und bei den verschiedenen Versuchsreihen sollten bei deren Vergleich kaum eine Rolle spielen. Solange

sich der pH-Wert im neutralen Bereich bewegt, ist dessen Einfluss vernachlässigbar gering [30].

Der pH-Wert spielt bei der Korrosion in der Natur eine untergeordnete Rolle, da dort der pH-Wert kaum schwankt und zudem der angegriffene Stahl im Normalfall bereits eine schützende Oxidschicht besitzt. Vor allem in Meerwasser ist der pH-Wert aufgrund des Hydrogenkarbonat-Puffersystems nahezu konstant. In diesem Bereich bedingen Faktoren wie der Sauerstoffgehalt, die Temperatur und die Fließgeschwindigkeit des Wassers die Korrosion. Einzig deutliche Verschiebungen des pH-Wertes in den sauren Bereich könnten in der Natur große Auswirkungen auf die Korrosionsrate haben. Niedrige pH-Werte lassen sich in der Natur z. B. bei der MIK oder in sauren Mooren finden.

5.3.3 Rührgeschwindigkeit/Fließgeschwindigkeit

Der Einfluss der Rührgeschwindigkeit in der Messzelle wurde in den beiden einfachen Salz-Modelllösungen (NaCl und Na₂SO₄) und mit Hilfe von Stahlprobe 8 untersucht und wurde bereits mehrfach nachgewiesen [4,123].

Neben dem Rühren des Immersionsmediums, wie in dieser Arbeit, wurde in früherer Literatur zum Teil der Probekörper selbst bewegt bzw. gedreht. Der Effekt der Erhöhung der Korrosionsrate oder des Materialabtrags mit der Erhöhung der Rührgeschwindigkeit wurde dabei in verschiedensten Immersionslösungen und mit verschiedensten Materialien z. B. sogar mit Thallium [43] nachgewiesen.

Es wurde eine Gleichung beschrieben, welche die Korrosionsrate (CR) in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit angibt [166]:

$$CR = A + B\sqrt{N} + C\sqrt[3]{N} \quad (49)$$

Die Rührgeschwindigkeit in Gleichung 49 ist dabei N und A, B und C sind Konstanten. Die Gleichung lässt sich gut auf die Versuche zur Rührgeschwindigkeit in den beiden Standard Salz-Modelllösungen anwenden (Abbildung 32).

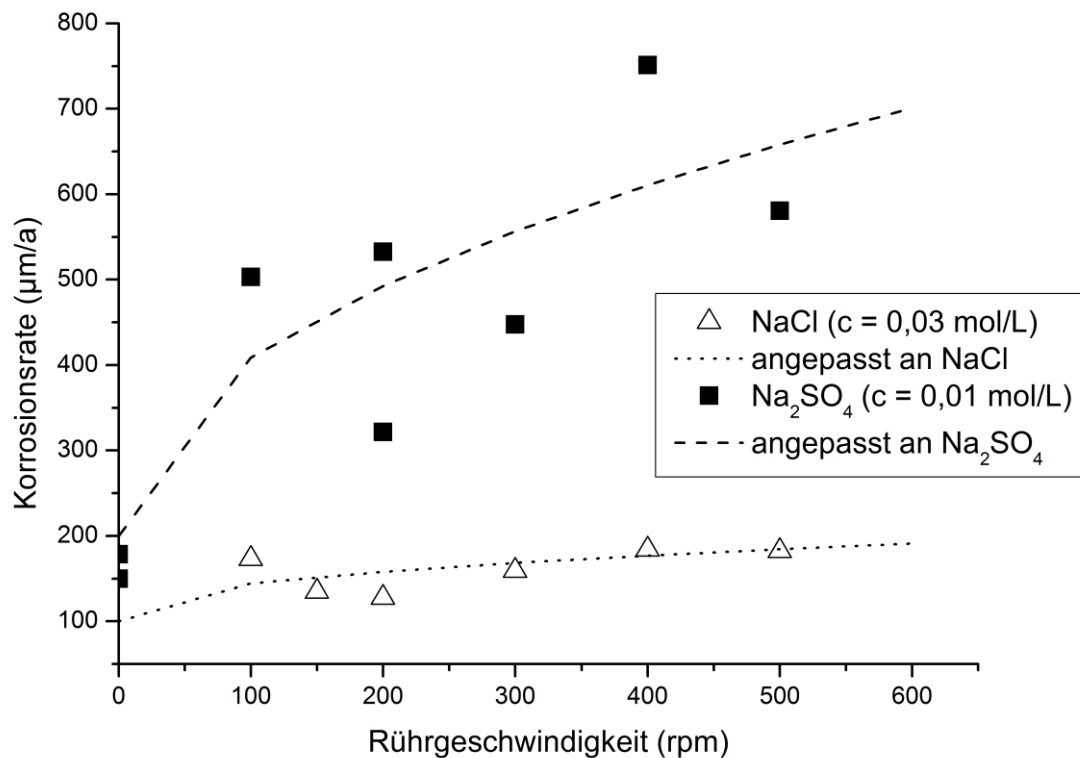


Abbildung 32: Einfluss der Rührgeschwindigkeit in den beiden Standard-Modelllösungen mit jeweils angepassten Wurzelfunktionen

Die Konstanten A, B und C ließen sich für Abbildung 32 so wählen, dass die resultierenden Kurven gut zu den Versuchsergebnissen passen. Die Versuche in der Natriumsulfat-Modelllösung wurden zudem bei 25 °C anstatt 20°C durchgeführt um höhere Korrosionsraten zu erhalten. Dies sollte die Unterschiede deutlicher machen gegenüber den Versuchen in der Natriumchlorid-Modelllösung bei 20°C. Zudem wurde hier nach einem ersten Durchgang der Versuche auf eine Dreifachbestimmung verzichtet, da ausreichend Literatur existiert und die Ergebnisse der durchgeführten Versuche sich bereits gut mit der beschriebenen Gleichung aus [166] beschreiben lassen. Für die Anpassung von Gleichung 49 wurden die Konstanten wie folgt gewählt. Für die Versuche in der Natriumchlorid-Modelllösung wurde $A = 100$; $B = 11$ und $C = 11$ gesetzt und für die Versuche in der Natriumsulfat-Modelllösung war $A = 200$, $B = 20$ und $C = 5$.

In der Literatur wird in den meisten Fällen unter Bedingungen wie sie in natürlich vorkommenden Gewässern existieren von einem Zusammenhang der Korrosionsrate mit der Wurzel der Rührgeschwindigkeit aber ohne weitere Konstanten wie in Gleichung 49 berichtet [58]. Dieser Zusammenhang findet sich sogar bei Baustahl in einer sauren Modelllösung, welche mit Schwefelwasserstoff versetzt wurde wieder [167], oder in Natriumchloridlösungen welche mit Kohlendioxid versetzt wurden [160].

Der Einfluss der Rührgeschwindigkeit basiert vor allem darauf, dass mit steigender Rührgeschwindigkeit die Nernstsche Diffusionsschicht verringert wird, weshalb der Sauerstoff schneller an die Probenoberfläche diffundieren kann [24,35,167].

In einer Versuchsreihe in unverändertem Rhein-Wasser konnte die Wurzelfunktion als Zusammenhang zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Korrosionsrate nicht eindeutig wiedergefunden werden (Abbildung 33). Die Temperatur lag bei den Versuchen bei $20 \pm 0,1$ °C und der Sauerstoffgehalt zwischen 7,0 und 7,5 mg/L.

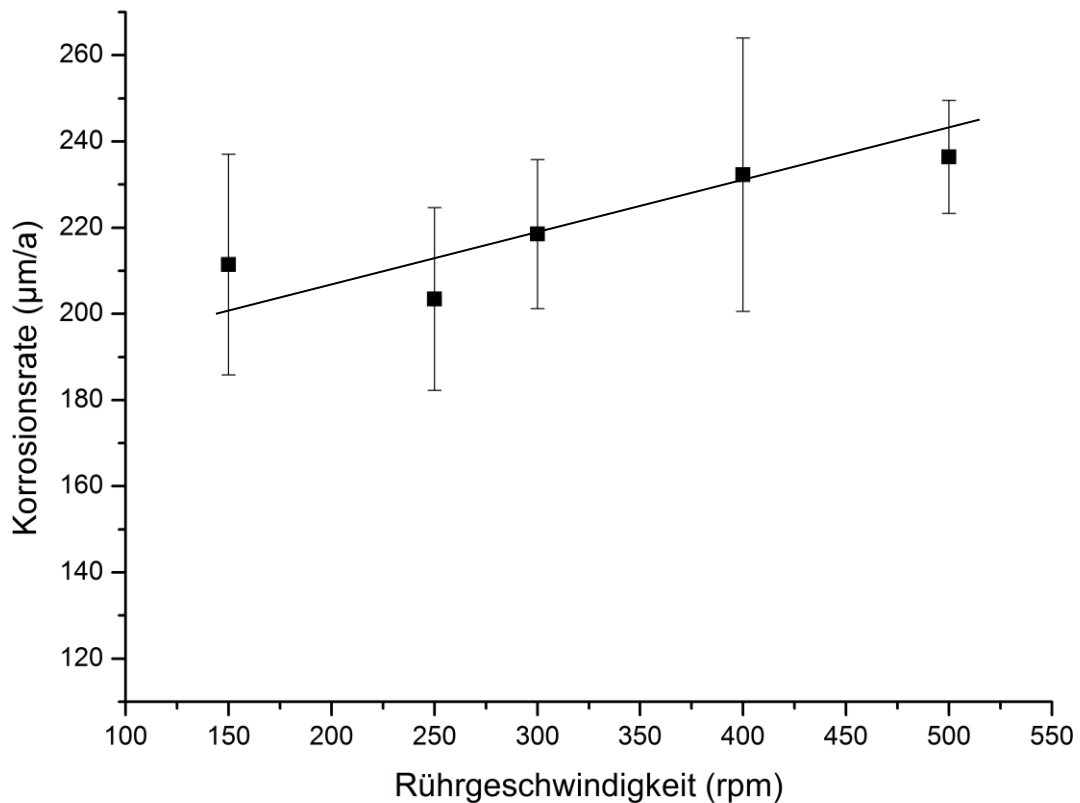


Abbildung 33: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Korrosionsrate (Rhein-Wasser; 20 °C)

Ein Anstieg der Korrosionsrate mit der Rührgeschwindigkeit ist allerdings auch hier erkennbar. Da in den weiteren Versuchen in dieser Arbeit die Rührgeschwindigkeit konstant bei 200 rpm gehalten wurde, sollte der Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Korrosionsrate bei den weiteren Ergebnissen keine Rolle spielen. Die 200 rpm entsprechen nach Umrechnung und unter Berücksichtigung der Geometrie der Messzelle in etwa einer Fließgeschwindigkeit von 1,7 km/h. Diese liegt zwischen der Fließgeschwindigkeit von künstlich geschaffenen Kanälen mit nahezu keiner Strömung und der Fließgeschwindigkeit von natürlichen Flüssen wie z. B. dem Rhein welcher eine Fließgeschwindigkeit von 7 km/h bis 8 km/h aufweist.

In der Natur hat die Fließgeschwindigkeit vor allem den Effekt, dass Fremdmaterial und/oder Sand/Erde mitgeschwemmt werden kann und dieser/diese den Materialabtrag am Bauteil durch Abrasion beschleunigen kann [103]. Bei den verwendeten Korrosionsraten aus der Natur überwiegt der Effekt des Bauwerksalters den Effekt der Fließgeschwindigkeit deutlich, da z. B. die Korrosionsraten der Bauwerke im MLK (Süßwasser) ohne natürliche Strömung zum Teil höher sind als die Korrosionsraten bei allen andern Bauwerken mit Ausnahme von zwei weiteren jungen Bauwerken in den beiden anderen Gewässertypen (Brack- und Meerwasser).

5.3.4 Salzgehalt (elektrische Leitfähigkeit)

Bewegt sich der Salzgehalt (Salinität) in Bereichen der auch in der Natur vorzufinden ist, erhöht sich in den meisten Fällen mit der ELF die Korrosionsrate. Allerdings gilt dies nicht generell, da weitere Faktoren den Einfluss des Salzgehaltes überwiegen können, wie z. B. der pH-Wert, die Temperatur oder die Löslichkeit von Calciumkarbonat, wenn die Korrosion durch die Oxidationsreaktion bestimmt wird [168].

Teils lassen sich auch gegenläufige Ergebnisse in der Literatur finden. So fanden Buzovkina et al. Bei Versuchen im Japanischen und im Schwarzen Meer bei einer Verringerung der Salinität von 35 % auf 20 % eine um etwa 30 % höhere Korrosionsrate für unlegierten Stahl [169]. Diese Verringerung der Korrosionsrate ist allerdings nicht direkt auf die Salinität zurück zu führen, sondern auf die bereits genannten weiteren Einflüsse.

Generelle Aussagen wie eine Verringerung der Korrosion durch geringeren Salzgehalt lassen sich demnach nicht treffen [21]. Uhlig und Revie stellten eine Funktion auf, welche die Korrosionsrate in Bezug zum Salzgehalt (in dem Fall nur als Natriumchlorid) setzt [18]. Dabei stieg die Korrosionsrate bis hin zu 3 w% NaCl an und fiel danach stetig ab. Andere Literatur spricht von einer Verringerung der Korrosionsrate ab einer Salzkonzentration von 0,1 mol/L [119]. Da das Abfallen der Korrosionsrate mit steigendem Salzgehalt im ersten Moment ungewöhnlich klingt, wurde dieser Sachverhalt mittels einer Batch-Versuchsreihe mit Probe 8, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, überprüft. Die Konzentrationen an Natriumchlorid wurden hierbei bewusst extrem hoch bis hin zu einer nahezu gesättigten Lösung gewählt (Abbildung 34).

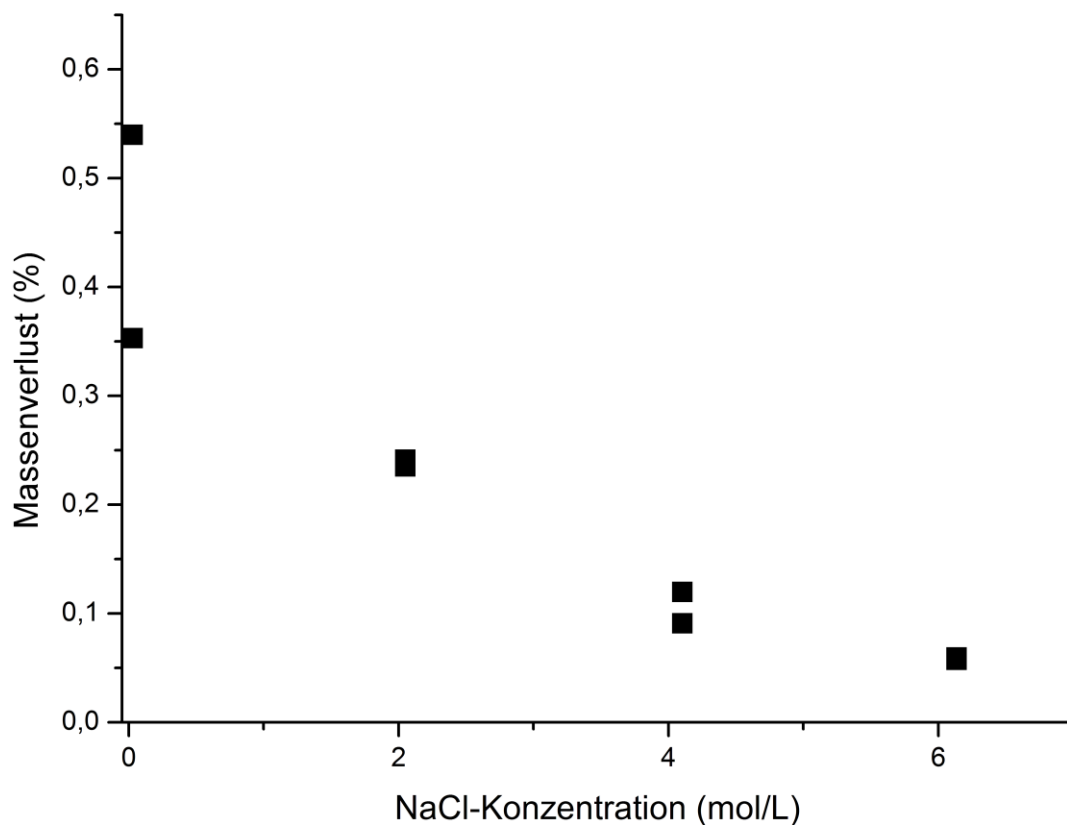


Abbildung 34: Massenverlust der Probekörper in Doppelbestimmung bei hohen NaCl-Konzentrationen (Batchversuche)

Der Sauerstoffgehalt wurde hierbei nicht explizit bestimmt, da die Gefäße bei den Batchversuchen offen waren und der Sauerstoffgehalt somit nur durch den Salzgehalt bestimmt war.

Zu erkennen war, dass der Massenverlust mit höherer Konzentration an Natriumchlorid abnahm. Der Massenverlust bei 2 mol/L NaCl liegt bei ca. 0,25 w%, bei einer Konzentration von 6,1 mol/L bei nur noch 0,05 w%. Anzumerken ist, dass 2 mol/L NaCl (entspricht ca. 120 g/L NaCl) bereits deutlich über der Konzentration von natürlichem Meerwasser liegt. Den größten Massenverlust zeigten die Proben in der Modelllösung mit 0,03 mol/L Natriumchlorid. Die Ergebnisse geben gut wieder, dass bei höheren Salzkonzentrationen, wie sie üblicherweise in der Natur aber nicht vorkommen, die Korrosion geringer wird und bestätigen damit Teile der Literatur. Dieselbe Versuchsreihe wurde mit verschiedenen Natriumsulfatlösungen wiederholt, wobei sich derselbe Effekt nachweisen ließ.

Eine Erklärung hierfür ist, dass sich durch die erhöhte Konzentration an Salz, zusammen mit den Korrosionsprodukten eine kompakte Deckschicht bildet, die die Diffusionsgeschwindigkeit der Eisen-Ionen stark reduziert. Ein zusätzlicher Faktor ist, dass

Eisen-Ionen sich schlechter aus dem Material lösen, da das Ionengefälle zur Lösung geringer wird, wodurch die Korrosionsgeschwindigkeit ebenso sinkt.

Anderer Literatur nach zeigt eine geringe Änderung bei der Salinität nahezu keinen Effekt auf die Korrosion von Baustahl in ruhigen/unbewegten Gewässern [124].

Im Rahmen einiger Gleichgewichtspotenzialmessungen bei Batchversuchen mit geringeren Salzgehalten zeigte sich, dass das Gleichgewichtspotenzial mit steigendem Salzgehalt negativer wird (Tabelle 20).

Tabelle 20: Gleichgewichtspotenzialmessung bei Batchversuchen mit verschiedenen Salzgehalten

Modelllösung	Gleichgewichtspotenzial (gegen Ag/AgCl)
Demin. Wasser	- 590 mV
2,5 g/L NaCl	- 644 mV
5 g/L NaCl	- 655 mV

Das Ablesen des Gleichgewichtspotenzials in demineralisiertem Wasser war problematisch, da sich hier kein eindeutiger Wert einstellte und der Wert auch nach langer Zeit noch leicht schwankte, weshalb ein händischer Mittelwert der leichten Schwankungen für die Auswertung gebildet wurde.

Die Werte geben die Theorie wieder, dass mit steigendem Salzgehalt in normalen Bereichen wie sie auch in der Natur vorkommen das Gleichgewichtspotenzial sinkt und somit eine höhere Korrosivität des Systems Probe-Elektrolyt vorliegt.

In der Natur und den dort vorherrschenden Salzgehalten lässt sich über die Jahre der Standzeit der Spundwandbauwerke eine erhöhte Korrosionsrate in Gewässern mit einer höheren ELF finden, wenn die anderen Parameter nicht berücksichtigt werden. Allerdings ist z. B. der Einfluss des Bauwerksalters so hoch, dass sich teils im Süßwasser höhere Korrosionsraten als in Meerwasser finden lassen, da die Korrosion zu Beginn deutlich schneller abläuft (Abbildung 35).

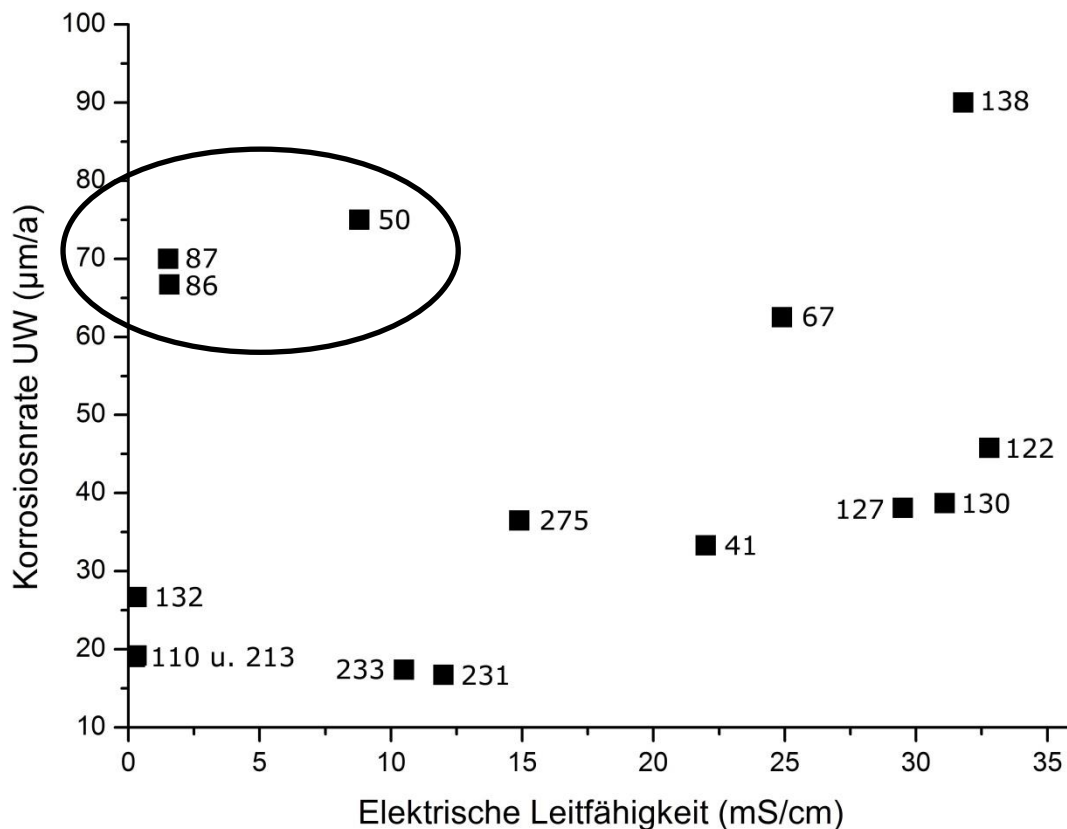


Abbildung 35: Einfluss des Salzgehaltes bzw. der elektrischen Leitfähigkeit auf die Korrosionsrate (UW) in der Natur

Bei dem Auszug der 15 Daten der verwendeten Baustähle aus der Natur zeigte sich der Effekt der höheren Korrosionsrate mit steigender ELF, wenn die drei eingekreisten Werte bei niedrigen Leitfähigkeiten vernachlässigt werden würden. Diese drei Werte können durch den Einfluss des Bauwerksalters erklärt werden, da sie sehr junge Bauwerke mit Standzeiten von 3 (Probe 86), 8 (Probe 50) und 10 Jahren (Probe 87) wiedergeben. Zum anderen können erneut andere Effekte eine Rolle spielen, die keinen direkten Einfluss auf die ELF haben. Die beiden anderen Korrosionsraten mit über 60 µm/a bei höheren elektrischen Leitfähigkeiten sind ebenfalls junge Bauwerke mit Standzeiten von 8 (Probe 67) bzw. 10 Jahren (Probe 138). Allerdings stammen diese aus Bauwerken in Meerwasser mit höherer elektrischer Leitfähigkeit.

Zusammenfassend ist beim Salzgehalt bzw. der ELF darauf zu achten, in welchen Bereichen sie sich bewegt. Generell gültige Aussagen lassen sich hier nicht treffen.

5.3.5 Sauerstoffgehalt

Es wurden Korrosionsversuche mit Probe 50 durchgeführt, bei denen unter sonst gleichen Rahmenbedingungen der Gehalt an Sauerstoff in der KMZ variiert wurde. Hierfür wurde der Sauerstoff mit Stickstoffgas aus der verwendeten Modelllösung (DIN BW) ausgetrieben.

In allen durchgeführten Versuchen wurde normalerweise der Sauerstoffgehalt zum Zeitpunkt des Gleichgewichtspotenzials ausgewertet. Bei den Versuchen mit dem Einblasen des Stickstoffs war dies nur bedingt möglich. Vor allem bei den Versuchen, bei denen zu Versuchsbeginn die Stickstoffzufuhr abgestellt wurde, da im Versuchsverlauf (1 h) wieder Sauerstoff aus der Umgebung in die Lösung diffundieren konnte. Da mit dem vorhandenen System (Versuchsaufbau) keine Sauerstoffkonzentration dreimal exakt gleich eingestellt werden konnte, sind die folgenden Ergebnisse Einzelergebnisse.

Die Korrosionsrate über die Sauerstoffkonzentration zu Versuchsbeginn ist in Abbildung 36 gezeigt. Die Rührgeschwindigkeit lag konstant bei 200 rpm und die Temperatur bei $20 \pm 0,1$ °C.

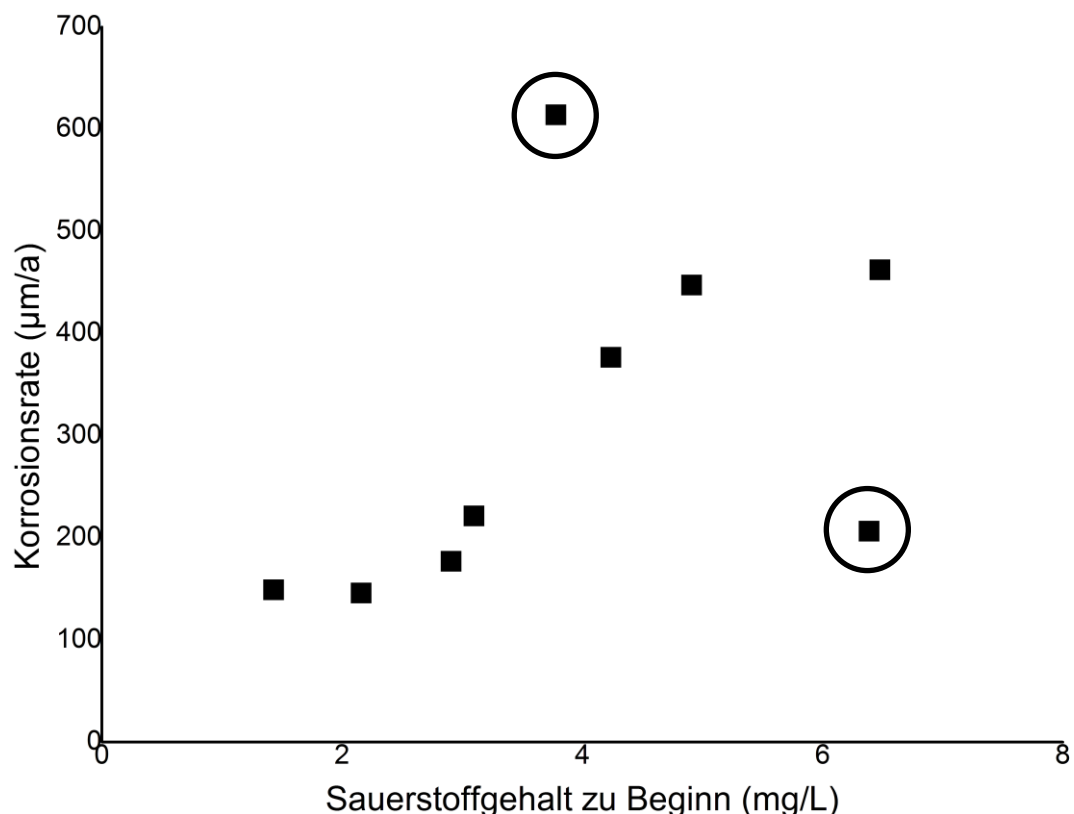


Abbildung 36: Korrosionsrate über den Sauerstoffgehalt zu Versuchsbeginn

Zu erkennen ist der Trend, dass die Korrosionsrate mit steigendem Sauerstoffgehalt in der Modelllösung anstieg. Allerdings sind auch zwei mögliche Ausreißer (eingekreist) in Abbildung 36 zu finden. Diese sind dem Umstand geschuldet, dass die Zuführung des

Stickstoffgases zu Versuchsbeginn beendet wurde, um Sauerstoffgehalte zwischen 0 mg/L und 7 mg/L generieren zu können.

Wurde wie üblich bei den Versuchen in der KMZ, der Sauerstoffgehalt zum Zeitpunkt des Gleichgewichtspotenzial (GGW-Pot.) verwendet, ergab sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Korrosionsrate und dem Sauerstoffgehalt in der Lösung ohne größere Ausreißer (Abbildung 37). Dies bestätigt, dass eine Auswertung der Parameter zum Zeitpunkt des Gleichgewichtspotenzials besser geeignet ist als zu Versuchsbeginn.

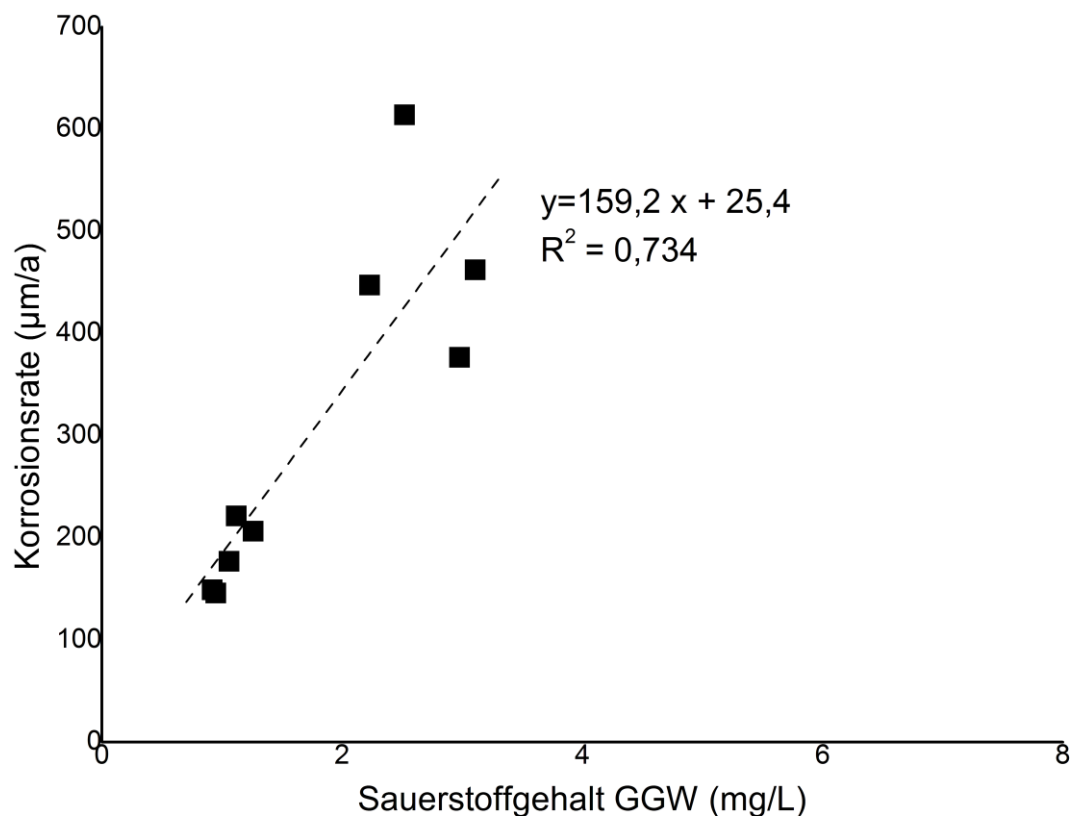


Abbildung 37: Korrosionsrate über den Sauerstoffgehalt beim Gleichgewichtspotenzial

Die Auflösung der Achsen in Abbildung 37 wurden zur besseren Vergleichbarkeit gleich gewählt wie in Abbildung 36.

Bei unlegiertem Stahl zeigt sich in der Literatur ein linearer Zusammenhang zwischen dem Massenverlust des Stahls und des Sauerstoffgehalts bis hin zu 6 ml/L O₂ (6 ml/L O₂ entspricht je nach Temperatur und Druck etwa 8 mg/L O₂) in verschiedenen wässrigen Lösungen [13,23,104,170,171]. Andere Literatur spricht von einem generellen linearen Zusammenhang des Sauerstoffgehalts und der Korrosionsrate bis hin zu 50 % Sauerstoffsättigung der jeweiligen Lösung [124]. Eine lineare Abhängigkeit ist nur zu erwarten, wenn die Korrosionsgeschwindigkeit allein durch den Antransport des Sauerstoffs

in der Nernstschen Diffusionsschicht bestimmt wird, was vor allem bei unbewegten Gewässern zu erwarten ist [49].

Der lineare Anstieg der Korrosionsrate mit dem Sauerstoffgehalt, wie er in der Literatur zu finden ist, gibt Abbildung 37 bis zu einem Sauerstoffgehalt von ca. 3,5 mg/L gut wieder. Der lineare Einfluss des Sauerstoffgehaltes zeigt sich nur, wenn alle weiteren Versuchsparameter konstant gehalten werden.

Der Sauerstoffgehalt ist allerdings ein Einflussfaktor bei der Korrosion, der von weiteren Parametern wie z. B. der Temperatur und dem Salzgehalt abhängig ist.

In der Natur spielt die generelle Verfügbarkeit von Sauerstoff für die Korrosion ebenso eine wichtige Rolle. Der Sauerstoffgehalt ändert sich in natürlichen Gewässern z. B. über die Wassertiefe, wobei die Korrosionsrate ab einer Tiefe von 300 m nahezu konstant bleibt und es keinen Einfluss der Tiefe an sich gibt [23,172,173].

5.3.6 Organische Wasserinhaltsstoffe

In natürlichen Gewässern befinden sich normalerweise immer organische Inhaltsstoffe. Im W_0 -Faktor sind organische Substanzen nicht vorgesehen. Der Einfluss organischer Inhaltsstoffe auf Basis von Huminstoffen auf die Korrosivität eines Wassers wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht. Huminstoffe sind hochmolekulare chemische Verbindungen. Sie entstehen durch den Abbauprozess von biologischem Material. Der gut wasserlösliche Anteil wird vielfach als Fulvinsäuren bezeichnet.

Als DOC-Quelle für die Versuche wurde unverändertes Hohlohsee (HO) –wasser (HO 28) oder ein Fulvinsäureextrakt des Hohlohsees (HO 13 FA) verwendet. Die Bezeichnungen begründen sich nur auf dem Termin der durchgeführten Probenahme aus dem Hohlohsee.

Die Rührgeschwindigkeit lag erneut bei 200 rpm und die Temperatur bei $20 \pm 0,1$ °C. Der Sauerstoffgehalt bewegte sich zwischen 7 und 7,5 mg/L. Aufgetragen wurden die Korrosionsraten von Probe 50 über die nachträglich gemessene DOC-Konzentration in der Lösung (Abbildung 38).

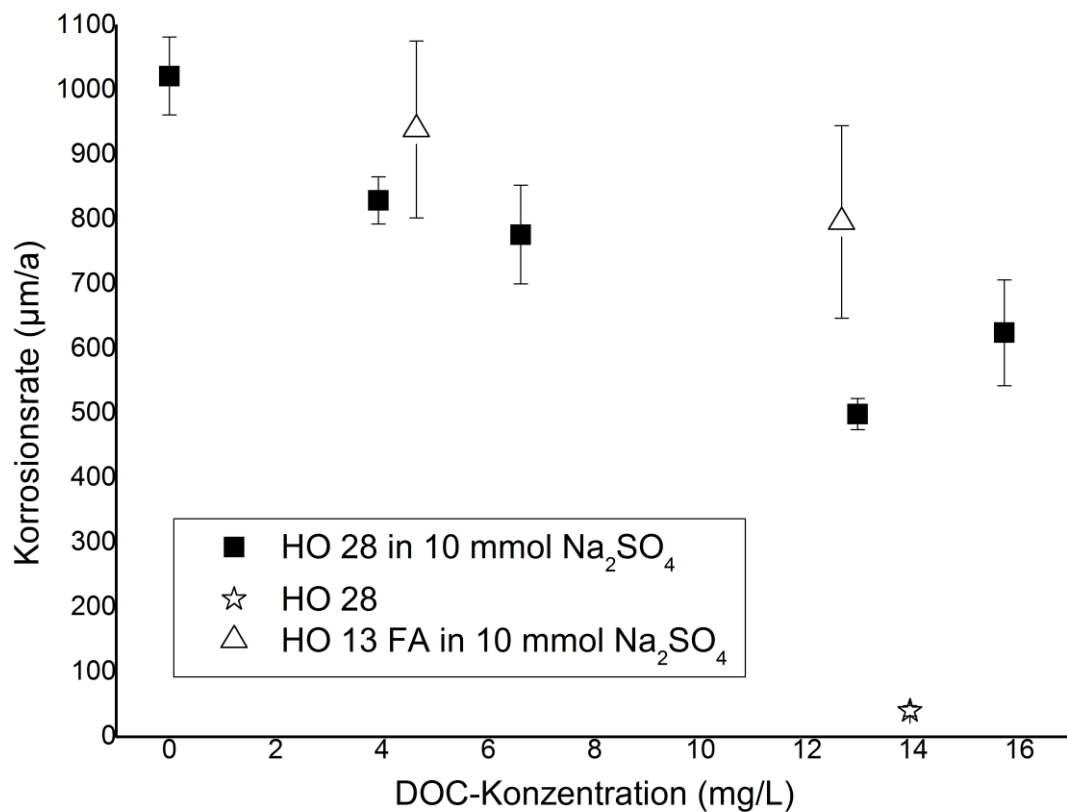


Abbildung 38: Korrosionsraten bei verschiedenen DOC-Konzentrationen aus dem HO-See mit Zugabe von Na₂SO₄

Der Punkt als Stern in der Abbildung sind die Versuche mit unverändertem HO-Wasser, welches aufgrund seiner sehr geringen ELF (40 µS/cm) eine sehr geringe Korrosionsrate aufweist und der Wert kann als eine Art Blindwert angesehen werden. Zu berücksichtigen ist, dass bei der gewählten Mess- und Auswertemethodik die Schwankung der Korrosionsrate bei sehr geringen Korrosionsströmen bis zu einem Faktor 2 liegen kann [79]. Um einen möglichen Trend der Korrosionsrate mit einer Erhöhung der DOC-Konzentration besser erkennen zu können, wurde die ELF mit der Zugabe von Natriumsulfat erhöht ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$).

Bei den Versuchen zeigt sich, unabhängig ob mit dem Extrakt oder mit unverändertem HO-Wasser als DOC-Quelle gearbeitet wurde, ein Abfallen der Korrosionsrate um etwa 30 – 40 µm/a pro Erhöhung der DOC-Konzentration um 1 mg/L.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde Natriumchlorid ($c(\text{NaCl}) = 0,03 \text{ mol/L}$) für die Erhöhung der ELF verwendet (Abbildung 39).

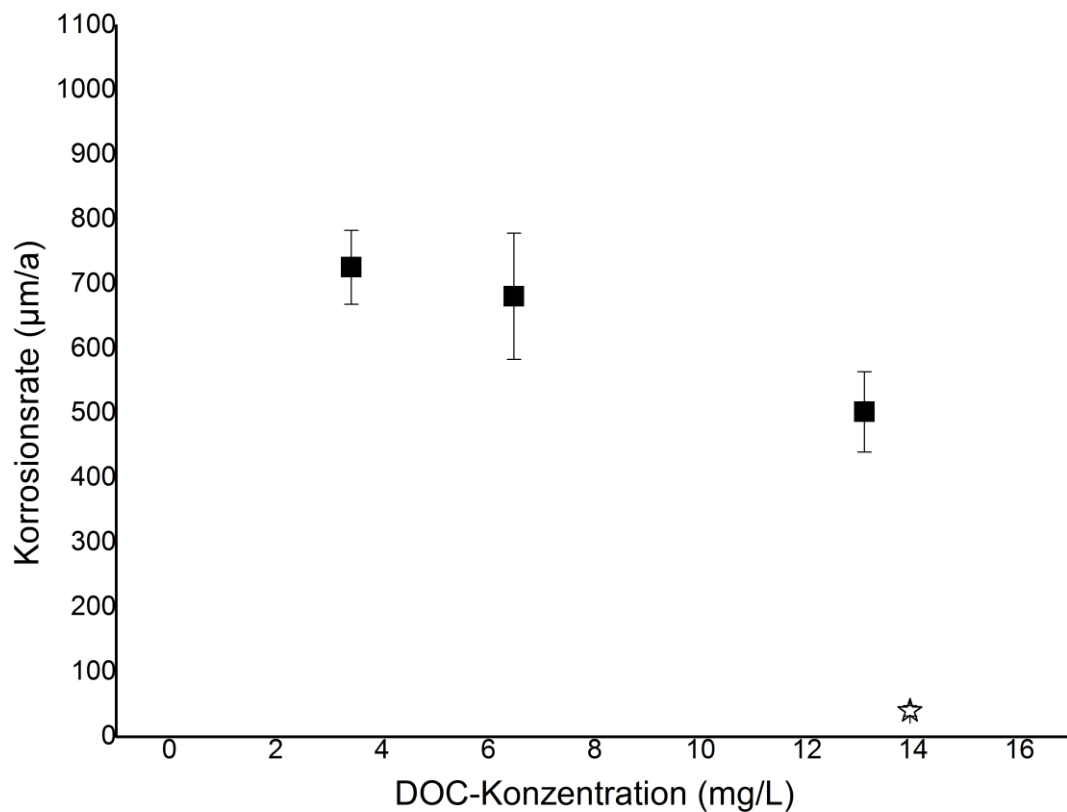


Abbildung 39: Korrosionsraten mit verschiedenen DOC-Gehalten aus dem HO-See mit Zugabe von NaCl

Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die y-Achse gleich gewählt wie in Abbildung 38. Die Korrosionsrate verringert sich erneut mit einer Erhöhung der DOC-Konzentration, allerdings ist der Abfall nicht so deutlich wie bei den Versuchen bei der Zugabe von Natriumsulfat. Als Vergleich ist erneut das Ergebnis der Versuche mit unverändertem HO-Wasser (HO 28) als Stern aufgezeigt. Auffällig bei einem Vergleich der Versuche mit den beiden Salz-Zugaben war, dass die Korrosionsraten im Gegensatz zu den Ergebnissen in den reinen Salz-Modelllösungen kaum einen Unterschied zeigten und es nahezu unbedeutend war mit welchem Salz die ELF erhöht wurde.

Die elektrische Leitfähigkeit lag bei den Modelllösungen mit dem Zusatz von Salzen bei ca. 2,1 mS/cm bei der Natriumsulfat-Zugabe und bei ca. 3,2 mS/cm bei der Natriumchlorid-Zugabe und somit bei der ELF der beiden Standard-Salzmodelllösungen.

Die korrosionsinhibierenden Effekte bei einer höheren DOC-Konzentration bzw. einer größeren Menge an organischen Wasserinhaltsstoffen lassen sich durch eine mögliche sterische Hinderung durch die Huminstoffe erklären. Zudem können deren Carboxylgruppen als Elektronen-Akzeptor oder Elektronen-Donator dienen. Statische und elektrostatische Effekte können ebenso die Korrosion verringern wie der Abstoßungseffekt zwischen polaren

Gruppen [127]. Die Ergebnisse der Versuche mit verschiedenen DOC-Konzentrationen aus dem HO-See in den verschiedenen Modelllösungen legen bereits den Schluss nahe, dass die DOC-Konzentration in den W_0 -Faktor zur Bewertung der Korrosivität eines Gewässers mit aufgenommen werden sollte [174].

Neben den Experimenten in der KMZ wurden noch Batchversuche mit dem gelösten Extrakt des Hohlohsees (HO 13 FA) durchgeführt. Als Immersionsmedium diente verdünntes DIN BW und verdünntes DIN MW bei einer ELF von 10 mS/cm (Tabelle 21).

Tabelle 21: Masseverlust der Probekörper (w%) bei den Batchversuchen in DIN BW und DIN MW mit und ohne der Zugabe von gelösten Hohlohseeextrakt (HO 13 FA)

	Masseverlust in w% DIN BW (10 mS/cm)	Masseverlust in w% DIN MW (10 mS/cm)
Ohne HO 13 FA	0,31	0,33
Mit HO 13 FA	0,28	0,37

Bei den Batchversuchen zeigte sich kein signifikanter Einfluss der DOC-Konzentration des Hohlohseeextrakts. Die zugegebene Menge mit 2 mL des gelösten Extrakts (HO 13 FA) auf 1 L Immersionslösung ergab in etwa eine DOC-Konzentration von 2 mg/L und lag im Bereich von natürlichen Gewässern wie z. B. dem Rhein.

Bei den Messungen in der Natur der 15 Probenahmestellen wurde ebenfalls die DOC-Konzentration bestimmt. Die Korrosionsrate (UW) an den 15 Probenstellen und die DOC-Konzentration der jeweils entsprechenden Gewässer, zeigt Abbildung 40.

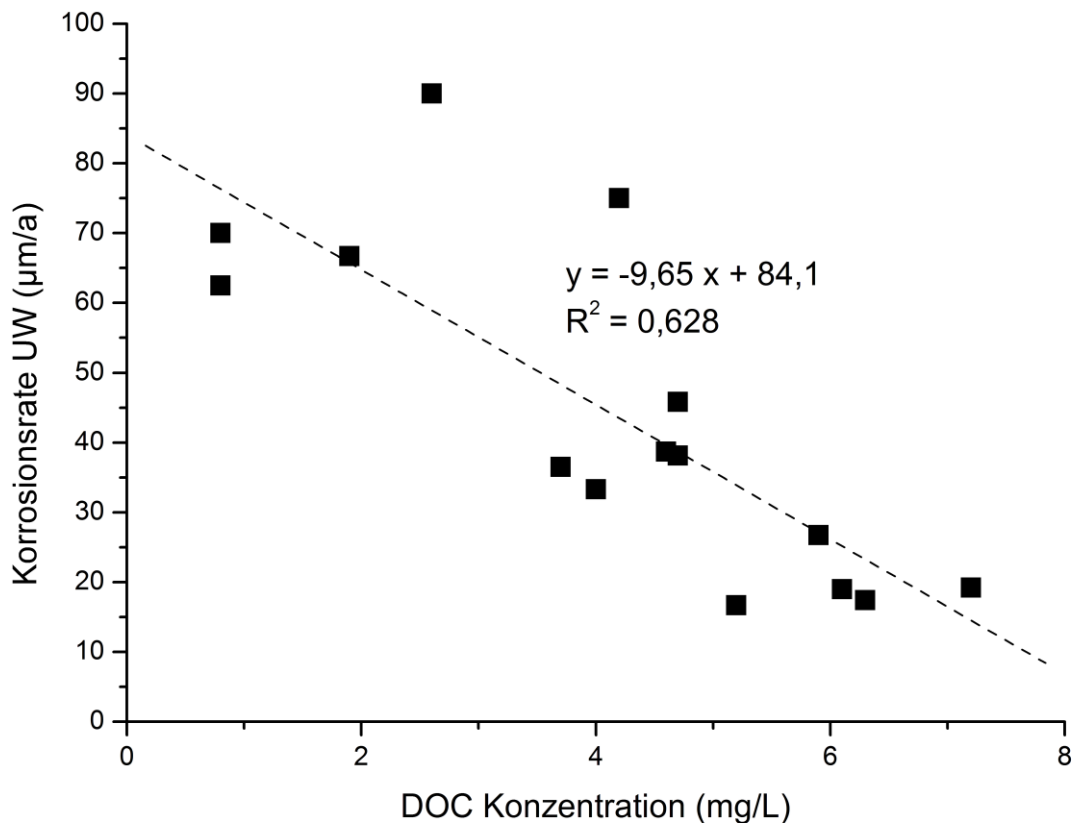


Abbildung 40: Korrosionsraten im Unterwasserbereich (UW) für die jeweilige DOC-Konzentration bei den Probenahmestellen in der Natur

Ersichtlich ist, dass die DOC-Konzentration in natürlichen Gewässern stark variiert (zwischen 0,8 mg/L und 7,2 mg/L). Dabei findet sich diese Verteilung über alle Gewässerarten (Süß-, Brack und Meerwasser) hinweg. Die beiden nah beieinander liegenden Werte bei 0,8 mg/L DOC z. B. stammen einmal aus dem Süßwasserbereich (Probe 87) und einmal aus dem Meerwasserbereich (Probe 67). Zudem sind die fünf Korrosionsraten > 60 µm/a alles Proben von jungen Bauwerken mit einer Standzeit von < 12 Jahren. Die angelegte lineare Ausgleichsgerade hat ein Bestimmtheitsmaß von 0,628, obwohl das Bauwerksalter bei den Korrosionsraten in der Natur eine wichtige Rolle spielt, aber hier nicht berücksichtigt wurde. In den natürlichen Gewässern verringert sich die Korrosionsrate in etwa um 10 µm/a pro mg/L gelösten organischen Kohlenstoff.

Die Abhängigkeit der Korrosionsrate von der DOC-Konzentration war insgesamt in den Versuchen in der KMZ deutlich zu erkennen. Bei den Batchversuchen und bei geringeren DOC-Konzentrationen zeigte sich allerdings nahezu kein Einfluss auf den Gewichtsverlust der Probekörper.

Der größte Einfluss zeigte sich in der KMZ zudem erst bei höheren DOC-Konzentrationen, die in der Natur nur zum Teil wieder zu finden sind.

Die DOC-Konzentration ist im W_0 -Faktor zur Beurteilung der Korrosivität eines Gewässers nicht enthalten, obwohl sie in den Versuchen in der KMZ und in der Natur einen eindeutigen Einfluss auf die Korrosion zeigt. Die DOC-Konzentration könnte über einen weiteren Summanden in den W_0 -Faktor aufgenommen werden. Eine Möglichkeit wäre die DOC-Konzentration in drei Bereiche einzuteilen. Eine DOC-Konzentration kleiner 2,5 mg/L wäre am kritischsten zu bewerten und eine DOC-Konzentration größer 5 mg/L am positivsten. Somit könnte die neu geschaffene Bewertungsziffer im Bereich zwischen 2,5 mg/L und 5 mg/L mit 0 bewertet werden und bei einer DOC-Konzentration größer 5 mg/L mit +2 bzw. bei einer DOC-Konzentration kleiner 2,5 mg/L mit -2. Dadurch wäre der Einfluss der DOC-Konzentration auf die Korrosivität im W_0 -Faktor gewährleistet.

5.4 Einfluss der Stahlzusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung von Baustählen hat in Laborversuchen unter verschiedenen Versuchsbedingungen unterschiedlichen Einfluss auf die Korrosion bzw. die Korrosionsraten gezeigt. Es ist durch elektrochemische Messungen möglich, unterschiedliche Korrosionsraten für unterschiedliche Baustähle bzw. niedriglegierte Stähle zu erhalten [175,176].

Uhlig führte Versuche mit Stählen mit unterschiedlichen Gehalten (0,06 bis 0,4 w%) an Kohlenstoff (C), Kupfer (Cu) und Nickel (Ni) in Meerwasser und destilliertem Wasser durch [48]. Dabei ergaben sich keine großen Unterschiede in den Ergebnissen der Gewichtsverluste der Proben [48]. In schwefelsauren Lösungen wurden für Stähle mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten (im Bereich von Baustählen), Unterschiede bei den Korrosionsraten gefunden [177].

Choi et al untersuchten Stähle unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung elektrochemisch in Trinkwasser [178,179]. Es zeigte sich dabei eine abnehmende Korrosionsrate mit der Zunahme der Legierungsbestandteile (Cr, Cu, Ni, Ca, Co und W), wie sie im Bereich von Baustahl zu finden sind. Für ihre Versuche liessen Choi et al die Stähle allerdings definiert herstellen und es wurden nur einzelne Elemente zulegiert und nicht „normale“ Baustähle wie in dieser Arbeit verwendet.

Da die chemische Zusammensetzung von Baustählen in der Literatur bei elektrochemischen Messungen Einfluss auf die Korrosionsrate zeigte, wurden die 15 ausgewählten Baustahlproben in verschiedenen Modelllösungen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen untersucht. Die 15 Proben wurden so ausgewählt, dass deren chemische Zusammensetzung nahe an den Grenzen der geltenden Normen [130] und [131] oder knapp darüber lag und insgesamt möglichst unterschiedlich waren.

5.4.1 Natriumsulfat- und Natriumchlorid-Modellösungen

Bei den Versuchen in einer Natriumchlorid-Modellösung ($c(\text{NaCl}) = 0,03 \text{ mol/L}$) zeigte sich, dass die Korrosionsraten trotz sonst gleichen Versuchsparametern, je nach Probekörper, zum Teil stark voneinander abwichen (Abbildung 41). Die Rührgeschwindigkeit lag immer bei 200 rpm, die Temperatur bei $20 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Sauerstoffgehalt zwischen 7,0 und 7,5 mg/L.

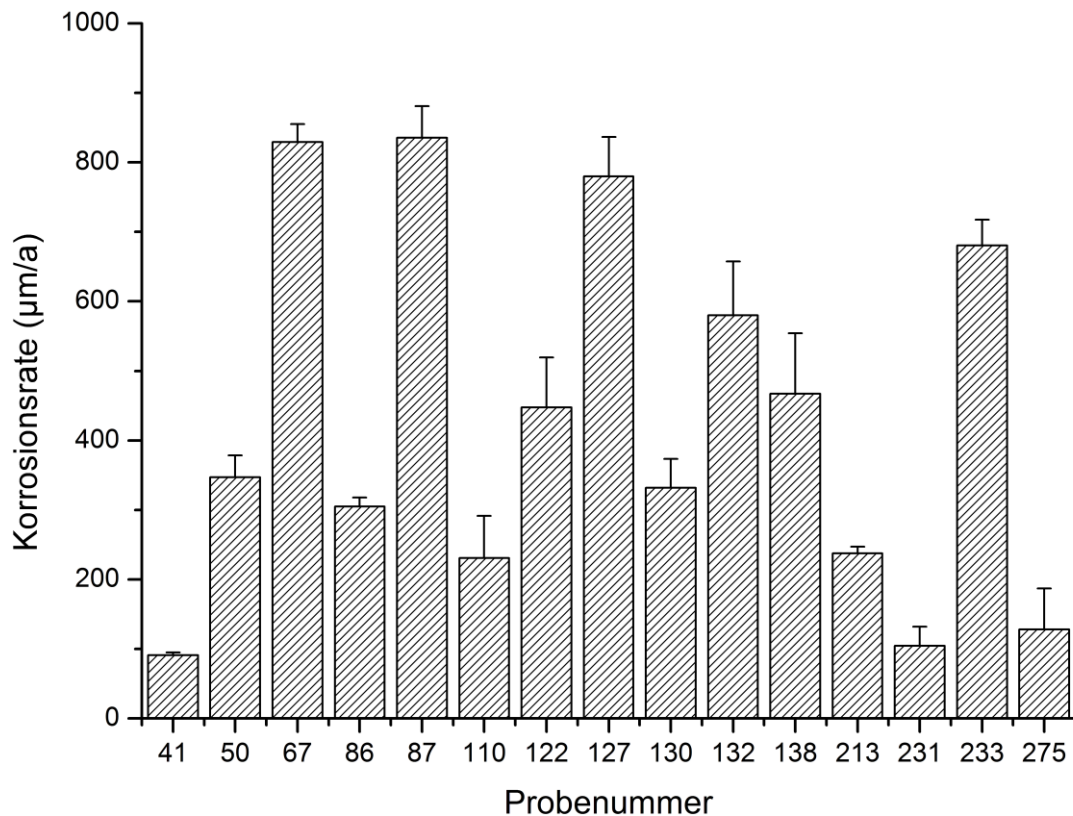


Abbildung 41: Korrosionsraten von fünfzehn ausgewählten Baustählen in NaCl-Modellösung (200 rpm, 20 °C, Sauerstoffgehalt. 7,0-7,5 mg/L)

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass bei Laborversuchen mit einer elektrochemischen Messzelle ein Effekt der Stahlzusammensetzung unter sonst gleichen Rahmenparametern nachweisbar ist. Dies deckt sich mit der beschriebenen Literatur.

Es lassen sich, trotz der geringen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Proben, teils sehr große Unterschiede in den Korrosionsraten finden. Die Korrosionsraten der 15 Stahlproben liegen in der Natriumchlorid-Modellösung zwischen $100 \text{ } \mu\text{m/a}$ und $800 \text{ } \mu\text{m/a}$, was einem Faktor 8 entspricht.

Dasselbe Ergebnis zeigte sich bei den Versuchen derselben 15 Stahlproben in einer Natriumsulfat-Modellösung ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$) (Abbildung 42).

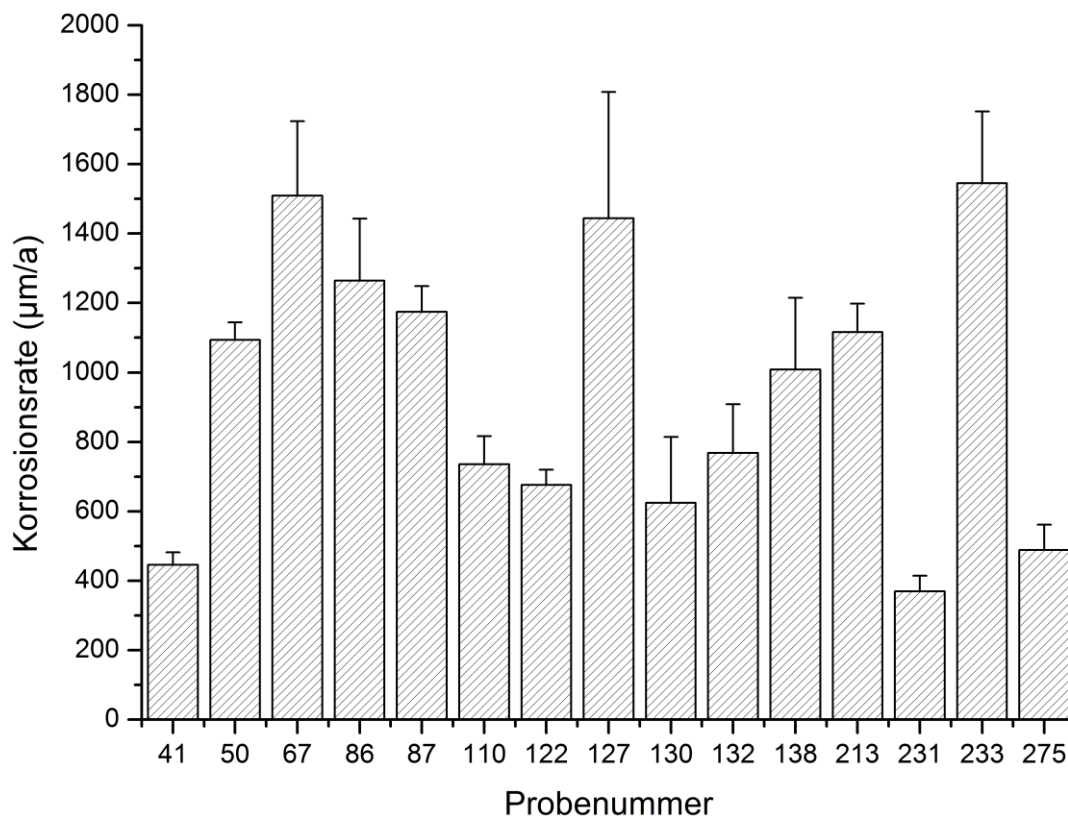


Abbildung 42: Korrosionsraten von fünfzehn ausgewählten Baustählen in Na₂SO₄-Modelllösung (200 rpm, 20 °C, Sauerstoffkonz. 7,0-7,5 mg/L)

Die Korrosionsraten der Stahlproben in der Natriumsulfat-Modelllösung liegen zwischen 400 µm/a und 1500 µm/a. Zwischen diesen Werten liegt ein maximaler Faktor von 4 und damit im Vergleich zu den Versuchen in den Natriumchlorid-Modelllösungen ein geringerer Faktor zwischen den Korrosionsraten.

In beiden Modelllösungen lassen sich Unterschiede in den Korrosionsraten der verschiedenen Proben, trotz gleicher Versuchsbedingungen, finden. Allerdings lassen sich auf den ersten Blick keine einfachen linearen Zusammenhänge zwischen einem einzelnen Legierungselement der Baustahlproben und den Korrosionsraten feststellen.

Ein Vergleich der beiden Modelllösungen zeigte, dass trotz gleicher Ionenstärke der beiden Modelllösungen in der Natriumsulfat-Lösung immer höhere Korrosionsraten als bei den entsprechenden Versuchen in der Natriumchlorid-Lösung zu finden waren (Abbildung 43). Der Trend der Korrosionsraten der verschiedenen Stahlproben in beiden Modelllösungen ist ähnlich. So sind die drei Probekörper mit den geringsten Korrosionsraten in beiden Modelllösungen gleich (Probe 41, 231 und 275). Die drei Proben mit den höchsten Korrosionsraten in der Natriumsulfat-Modelllösung (Probe 67, 127 und 233) zeigen auch in der Natriumchlorid-Modelllösung mit die höchsten Korrosionsraten, wobei hier eine vierte

Probe mit bei den höchsten Korrosionsraten zu finden ist (Probe 87). Die Proben mit den höchsten oder den geringsten Korrosionsraten weisen dabei keine altersbedingten Zusammenhänge auf, da z. B. die Proben mit den höchsten Korrosionsraten ein Alter von 8 Jahren (67), 21 Jahren (127) und 23 Jahren (233) hatten.

Gemeinsamkeiten bei der chemischen Zusammensetzung der Proben mit ähnlich hohen oder niedrigen Korrosionsraten ließen sich nicht finden. Probe 231 hat z. B. den höchsten Kohlenstoffanteil (0,2725 w%) aller Proben und Probe 275, welche ebenfalls geringe Korrosionsraten zeigte nur 0,105 w% Kohlenstoff.

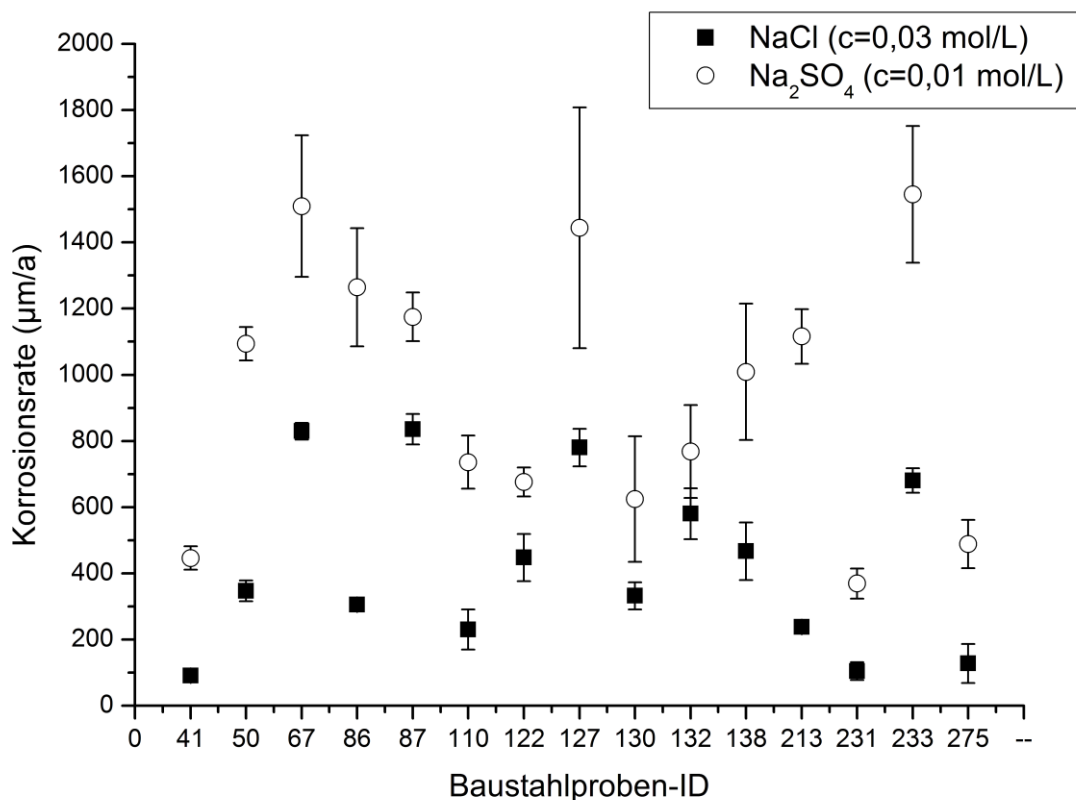


Abbildung 43: Vergleich der Korrosionsraten in den beiden einfachen Salz-Modellösungen

Die Anfangskorrosion von blankem Stahl, welche grundsätzlich mit der Messzelle bestimmt wird, ist aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie des Korrosionsprozesses bei der Verwendung von Natriumsulfat-Lösungen größer als in Natriumchlorid-Lösungen entsprechender Ionenstärke [180]. Die ELF ist bei den Versuchen in der Natriumchlorid-Lösung (3,2 mS/cm) sogar etwas höher als bei der Natriumsulfat-Lösung (2,1 mS/cm), weshalb die höheren Korrosionsraten in der Natriumsulfat-Lösung nicht durch die ELF erklärt werden kann, aber eben über die Aktivierungsenergie. In Versuchen mit 0,05 mol/L verschiedener Salzlösungen über 84 Tage im Salzsprühnebeltest zeigte allerdings eine Natriumchloridlösung vor allem zu Beginn höhere Korrosionsraten als eine Natriumsulfatlösung [181], wobei die Korrosionsgeschwindigkeit nach ca. zwei Wochen

nahezu gleich war [181]. Bohnsack wiederum erklärte die höhere Korrosivität von Sulfat gegenüber Chlorid mit der anodischen Durchtrittsreaktion der Eisenionen aus dem Gitter in die Lösung [107]. Hier sollen größere Anionen mit starker Hydratation bessere Voraussetzungen für das Aufbringen der nötigen Kräfte liefern [107].

Wird ein Quotient aus den beiden Korrosionsraten in den unterschiedlichen Modelllösungen gebildet, ergibt sich ein Faktor zwischen 1,5 und 4,9 um welchen die Korrosionsrate in der Natriumsulfat-Modelllösung gegenüber der Korrosionsrate derselben Baustahlprobe in der Natriumchlorid-Modelllösung höher lag.

Bei dem Versuch, signifikante Zusammenhänge einzelner Legierungselemente mit den erzielten Korrosionsraten aller 15 Proben zu finden, konnten in beiden Modelllösungen unter den Standardbedingungen dieser Arbeit (200 rpm; 20 °C) keine eindeutigen Abhängigkeiten gefunden werden. Als Beispiele dienen die folgenden Abbildungen in denen jeweils die Korrosionsrate in beiden einfachen Salz-Modelllösungen der 15 verwendeten Spundwandproben über deren entsprechenden Gehalt an einem Legierungselement aufgezeigt ist. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Fehlerbalken verzichtet. In Abbildung 44 sind die Korrosionsraten über den Kohlenstoffgehalt aufgetragen.

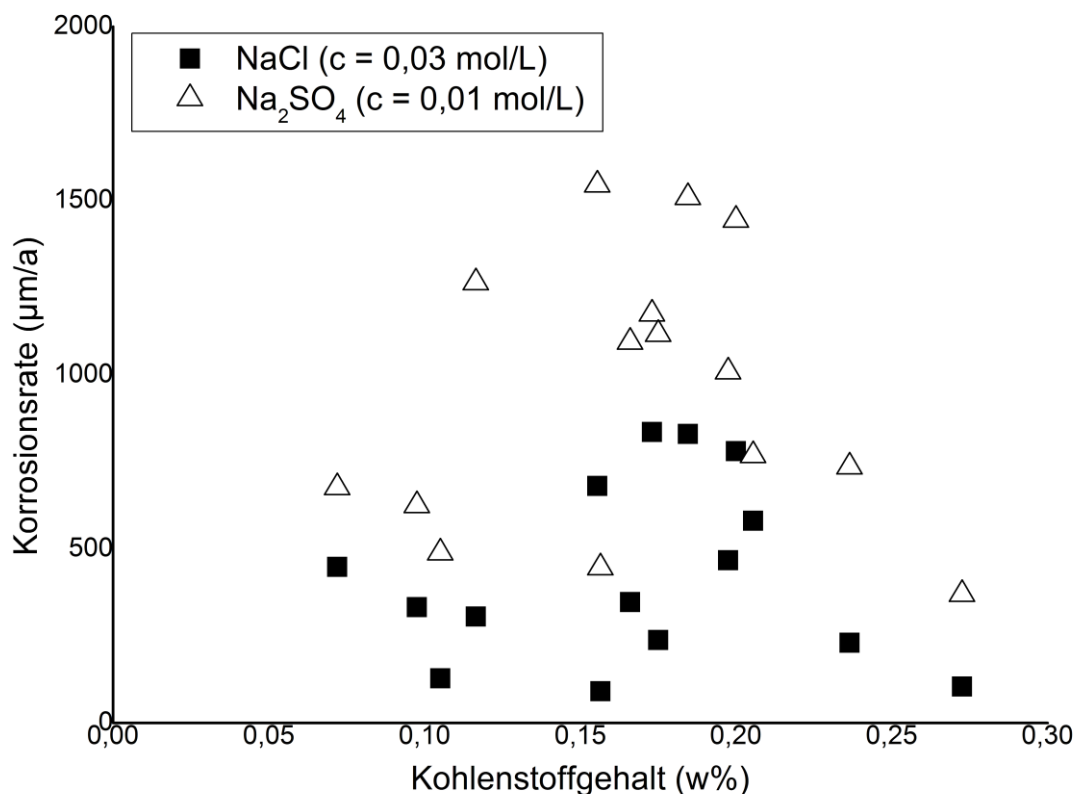


Abbildung 44: Korrosionsrate der Spundwandproben in den beiden einfachen Salz-Modelllösungen und der Kohlenstoffgehalt (w%) der entsprechenden Probe

Bei den Versuchen in der KMZ lässt sich nach Abbildung 44 kein Trend der Korrosionsraten im Zusammenhang mit dem Kohlenstoffgehalt finden. Die Kohlenstoffgehalte und der Gehalt der weiteren Legierungselemente der Proben sind in Tabelle 6 (Kapitel 4.5) zu finden.

Im Stahlschlüssel [137] lassen sich Aussagen zu verschiedenen Legierungselementen finden. In Bezug auf den Kohlenstoffgehalt lässt sich hier finden, dass der Kohlenstoffgehalt den Korrosionswiderstand gegenüber Wasser, Säuren und heißen Gasen praktisch nicht beeinflusst. Andere Quellen sprechen von einem Einfluss des Kohlenstoffs auf die interkristalline Korrosion, indem sich nach rascher Abkühlung Austenit mit Kohlenstoff übersättigen kann und nach Wiedererwärmung Chromcarbit an den Korngrenzen ausscheiden kann. Dies bewirkt eine Versprödung der Korngrenzen was zu einer Sensibilisierung der interkristallinen Korrosion führen kann [136]. Die Aussagen aus dem Stahlschlüssel lassen sich hier bestätigen.

Beim Auftragen der Korrosionsraten der 15 Proben in der KMZ über den Chromgehalt lässt sich ebenfalls kein eindeutiger Trend erkennen (Abbildung 45).

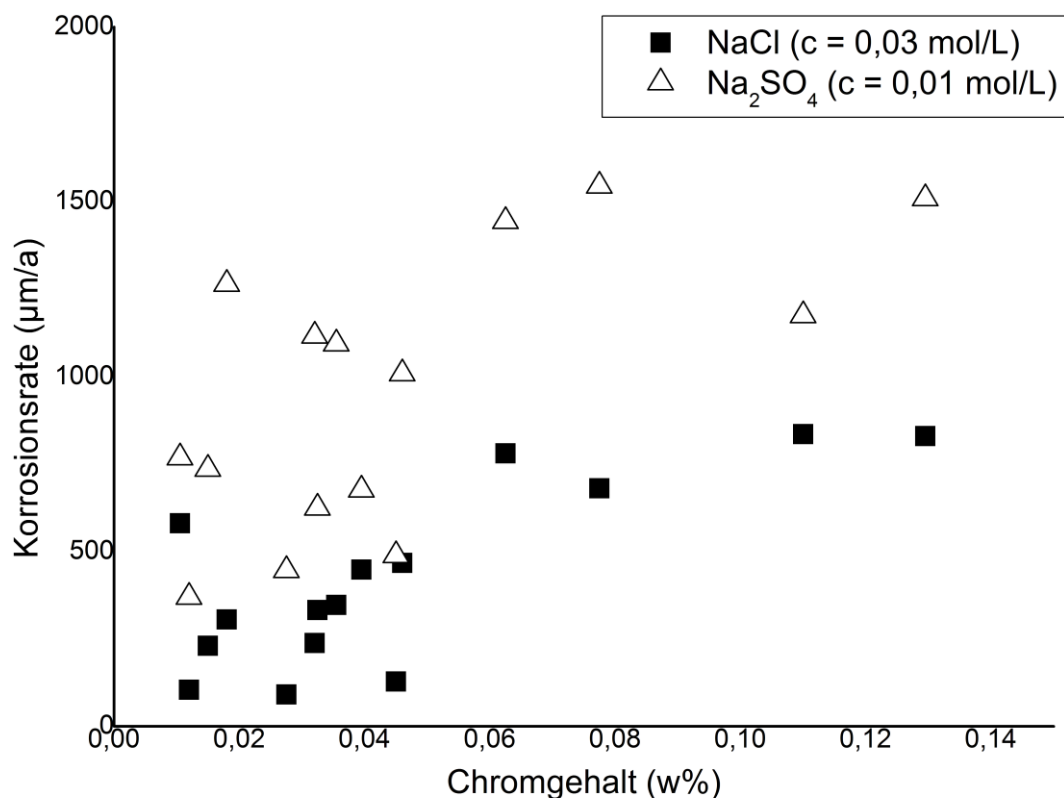


Abbildung 45: Korrosionsrate der Spundwandproben in den beiden einfachen Salz-Modelllösungen und der Chromgehalt (w%) der entsprechenden Probe

Eine Chromlegierung kann einen Passivierungseffekt hervorrufen, falls der Anteil groß genug ist [3]. Die hier verwendeten Proben enthalten allerdings deutlich zu wenig Chrom für diesen

Effekt. Es lässt sich höchstens erkennen, dass bei den Proben mit nahezu keinem Chrom die Korrosionsrate geringer ausfällt als bei den Proben mit geringen Chromgehalten ($> 0,06$ w%). Dies könnte damit erklärt werden, dass bei den geringen Mengen an Chrom sich statt einer möglichen Passivierung (bei viel höheren Gehalten) sich kleine Bereiche an der Probe finden lassen wo Chrom und Eisen nebeneinander zu finden sind und es durch deren Potenzialunterschiede zu einer verstärkten Korrosion kommen könnte.

Werden die Korrosionsraten über den Phosphorgehalt aufgetragen, dann lässt sich vor allem in der Natriumsulfat-Lösung eine Verringerung der Korrosionsrate mit steigendem Phosphorgehalt erkennen (Abbildung 46).

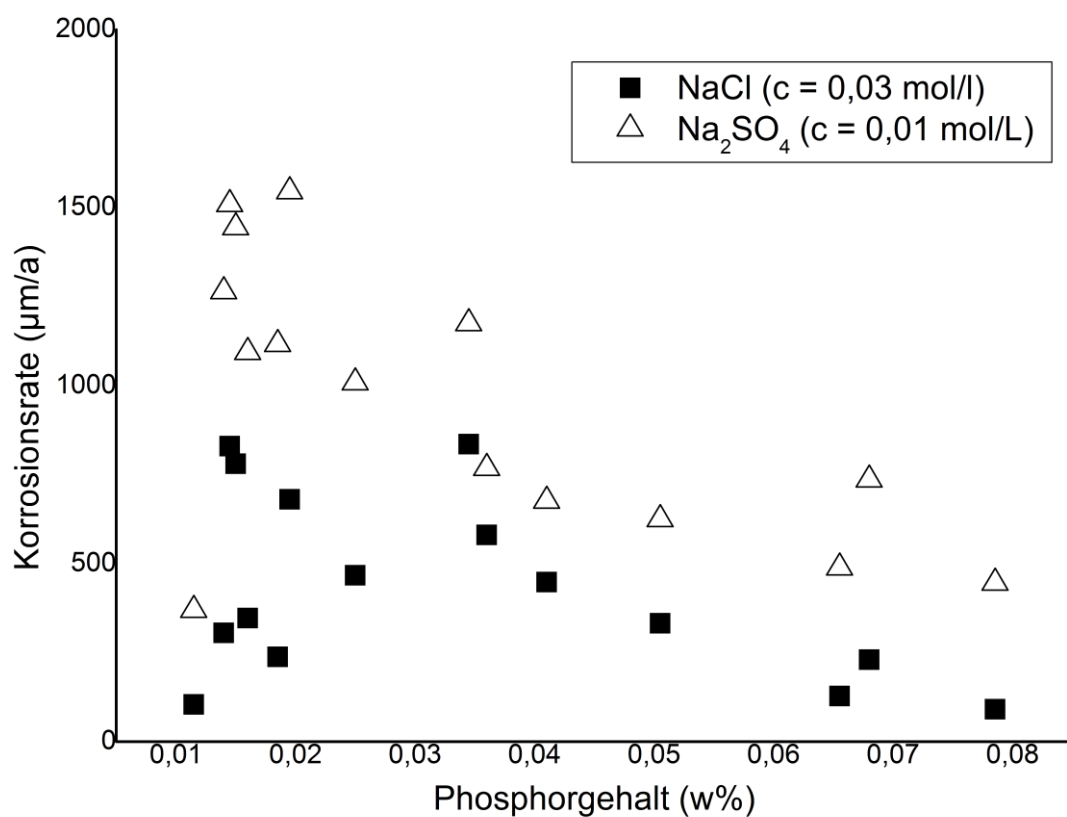


Abbildung 46: Korrosionsrate der Spundwandproben in den beiden einfachen Salz-Modelllösungen und der Phosphorgehalt (w%) der entsprechenden Probe

Phosphor zählt mit Schwefel gemeinhin zu den Stahlschädlingen, vor allem im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften des Stahls, weshalb bei der Produktion versucht wird, den Gehalt an Phosphor und Schwefel gering zu halten.

Aus den Ergebnissen ergibt sich die Notwendigkeit weiterer systematischer Untersuchungen, um die Korrelation der Zusammensetzung von Baustählen mit ihren im Laboratorium bestimmten Korrosionsraten auf eine solide Basis zu stellen. Hierfür sollten allerdings definiert hergestellte Stahlproben verwendet werden.

5.4.2 Genormtes Brackwasser (DIN BW)

An sieben Stahlproben wurde zusätzlich zu den beiden einfachen Salz-Modelllösungen noch das Korrosionsverhalten der Proben in DIN BW bei zwei verschiedenen Temperaturen untersucht (Abbildung 47).

Der Trend der Höhe der Korrosionsraten der jeweiligen Probekörper entsprach in etwa dem Trend der Versuche in der Natriumchlorid- und der Natriumsulfat-Modelllösung. Die Versuche wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen (15 °C und 20 °C) durchgeführt. Hier zeigte sich wie in Kapitel 5.3 eine Temperaturabhängigkeit der Korrosionsraten.

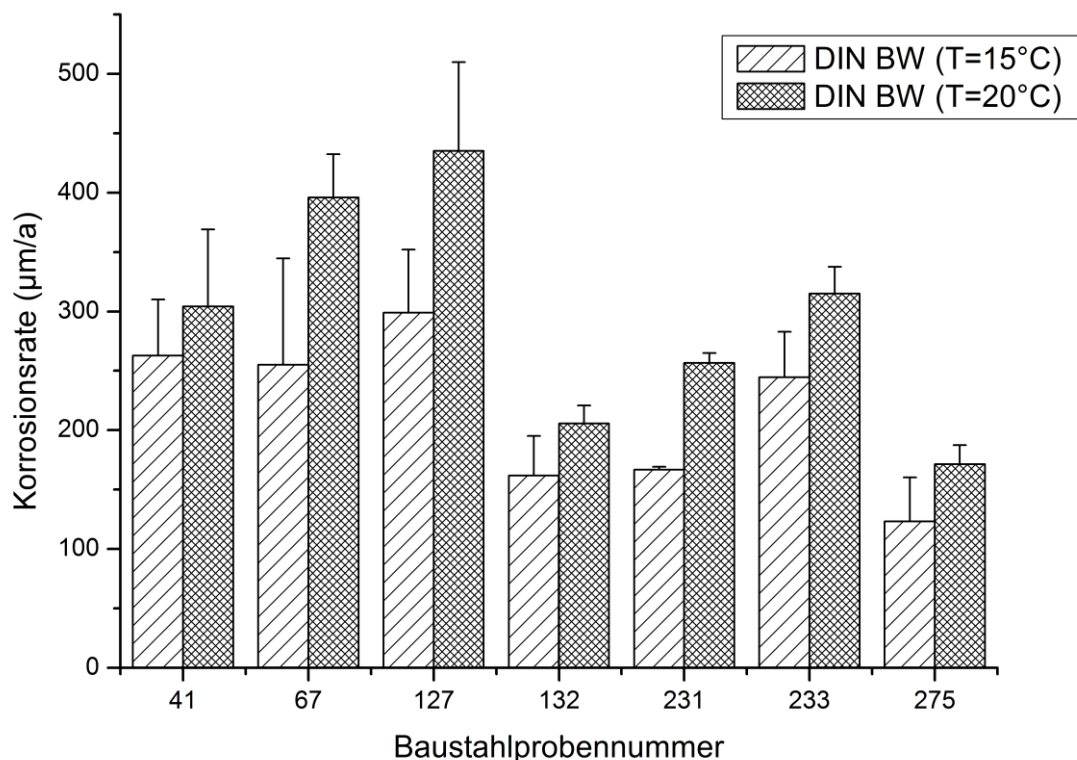


Abbildung 47: Bestimmung der Korrosionsrate von sieben Baustählen in DIN BW

In Abbildung 47 ist gut zu sehen, dass bereits ein Temperaturanstieg von 5 °C eine teils deutliche Erhöhung der Korrosionsrate verursacht. Der jeweilige prozentuale Anstieg der Korrosionsraten zwischen 15 °C und 20 °C liegt bei 15 % bis 50 %. Der Anstieg ist etwas geringer als die theoretisch zu erwartenden 50 % (vgl. Kapitel 5.3.1).

Die Reihenfolge der Korrosionsraten ist bezogen auf die jeweilige Probe in der DIN BW-Modelllösungen gleich. Die Probekörper 67 und 127 zeigen, wie in den beiden einfachen Salz-Modelllösungen, höhere Korrosionsraten. Probe 275 hat als Beispiel erneut eine geringe Korrosionsrate. Dagegen fällt Probe 41 aus dem Schema der einfachen Salz-Modelllösungen heraus. Diese zeigt im DIN BW eine relativ hohe Korrosionsrate im Gegensatz zu den geringen Korrosionsraten in den beiden einfachen Salz-Modelllösungen.

Probe 41 war aus einem Bauwerk mit Baujahr 1960 entnommen und liegt damit bei den Baujahren der beprobten Bauwerke weder bei den jüngeren noch bei den älteren Bauwerken. Die Unterschiede in den Korrosionsraten der einzelnen Proben bei der jeweiligen Temperatur fallen im Vergleich zu den einfachen Salz-Modelllösungen deutlich geringer aus (< Faktor 3).

5.4.3 Vergleich der Korrosionsraten der verschiedenen Baustahlproben aus verschiedenen Immersionsmedien

Für einen Vergleich wurden die sieben Baustahlproben (Nr. 41, 67, 127, 132, 231, 233 und 275) die in allen drei Modelllösungen getestet wurden herangezogen.

In Abbildung 48 wurden die Korrosionsraten von diesen sieben Proben in der Natriumsulfat-Modelllösung ($c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$) über die Korrosionsraten in der Natriumchlorid-Modelllösung ($c(\text{NaCl}) = 0,03 \text{ mol/L}$) aufgetragen. Dabei ergab sich ein linearer Zusammenhang.

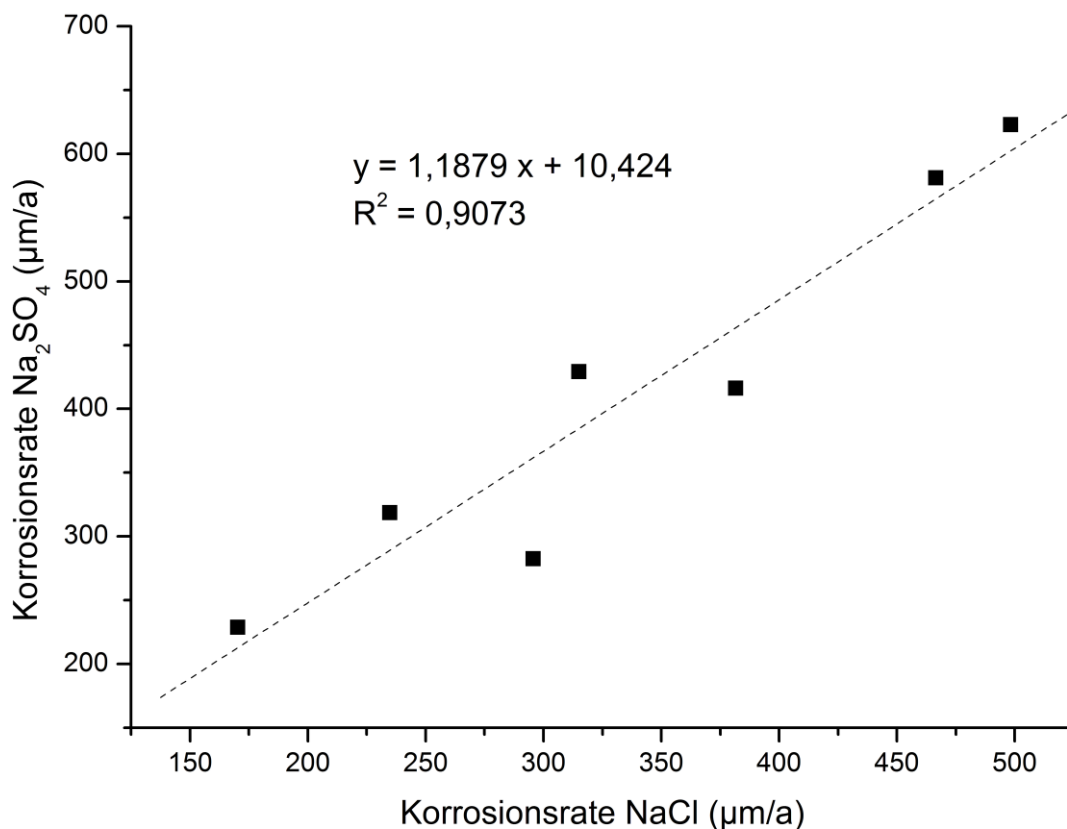


Abbildung 48: Korrosionsrate der Baustähle in Na_2SO_4 und in NaCl (20 °C; 200 rpm; Sauerstoffgehalt 7,0 bis 7,5 mg/L)

Die Steigung der Ausgleichsgeraden in Abbildung 48 und ihr Bestimmtheitsmaß von 0,91 unterstreichen die Zuverlässigkeit der gewonnenen Daten und ihre Interpretation. Anhand

der Steigung ist veranschaulicht, dass die gewonnenen Korrosionsraten in der Natriumsulfat-Modelllösung höher sind als in der Natriumchlorid-Modelllösung.

Beim Auftragen der sieben Ergebnisse zeigt sich eine bessere Übereinstimmung der Daten als beim Vergleich aller 15 verwendeten Proben, was bereits aus Abbildung 43 ersichtlich ist. Der Einfluss der Stahlzusammensetzung auf die Korrosionsraten ist nach Abbildung 48 in den beiden einfachen Salz-Modelllösungen nahezu gleich.

Beim Auftragen der Korrosionsraten der beiden einfachen Salz-Modelllösungen (NaCl und Na₂SO₄) jeweils über die Korrosionsraten in DIN BW bei gleicher Temperatur (20 °C) waren die linearen Zusammenhänge nicht mehr eindeutig gegeben (Abbildung 49).

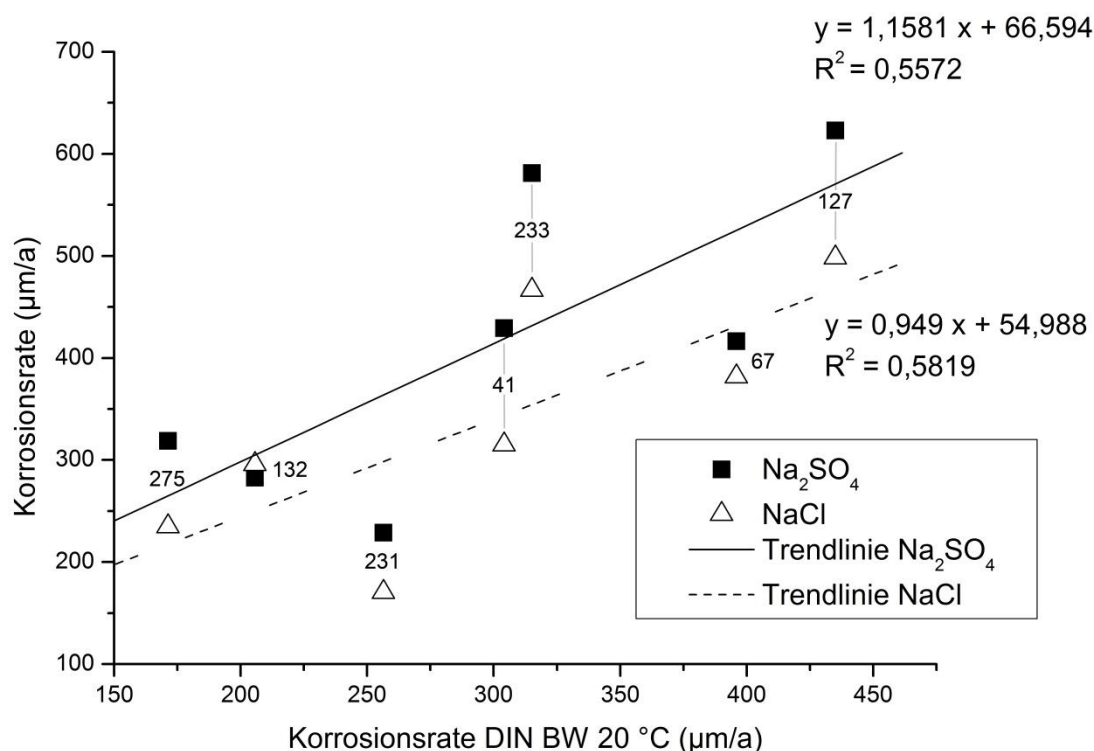


Abbildung 49: Korrosionsrate der Baustähle in Na₂SO₄ und NaCl und in DIN BW (20 °C; 200 rpm; Sauerstoffgehalt 7,0 bis 7,5 mg/L)

Die höchsten Korrosionsraten resultieren in DIN BW von Probe 127 und die ähnlich hohen Korrosionsraten in den beiden einfachen Salz-Modelllösungen bei knapp über 300 µm/a in DIN BW von Probe 233. Die Korrosionsraten von Probe 41 liegen im DIN BW nahe bei den Korrosionsraten von Probe 233, im Gegensatz dazu liegen die Korrosionsraten der beiden Proben in den einfachen Salz-Modelllösungen weit auseinander.

Die Steigung und Lage der Ausgleichsgeraden geben erneut an, in welcher Modelllösung die Baustahlproben höhere Korrosionsraten ergaben. In der Natriumsulfat-Lösung waren demnach die höchsten Korrosionsraten zu finden, während in der Natriumchlorid-Lösung und in DIN BW (20 °C) die Korrosionsraten etwa gleich groß sind (Steigung nahe 1).

Das schlechte Bestimmtheitsmaß beider Ausgleichsgeraden lässt darauf schließen, dass sich die Korrosion in DIN BW durch weitere Korrosionsphänomene bzw. weitere Inhaltsstoffe der Lösung komplexer verhält als in den beiden einfachen Salz-Modelllösungen. Vor allem durch die Ergebnisse von Probe 231, mit geringen Korrosionsraten in den beiden einfachen Salz-Modelllösungen (jeweils bei ca. 250 $\mu\text{m/a}$ bei der Korrosionsrate in DIN BW), und Probe 233 mit hohen Korrosionsraten in den einfachen Salz-Modelllösungen (jeweils bei ca. 325 $\mu\text{m/a}$ bei der Korrosionsrate in DIN BW) wird das Bestimmtheitsmaß schlechter. Dies spiegelt auch das Ergebnis wieder, dass die beiden genannten Proben in den Salz-Modelllösungen bei den Proben mit den höchsten (233) bzw. niedrigsten (231) Korrosionsraten anzutreffen sind.

Das in DIN BW enthaltene Thioacetamid reagiert in wässrigen Lösungen zu Schwefelwasserstoff, der bei hohen Konzentrationen sogar die Korrosionsbeständigkeit von Chrom-Nickel-Stählen herab senken kann [182] und bei Baustählen bereits bei geringen Konzentrationen in der Lösung die Korrosionsrate erhöht [183,184]. Trotz dessen und der deutlich höheren ELF des DIN BW gegenüber den einfachen Salz-Modelllösungen liegen die Korrosionsraten nicht deutlich höher. Dies lässt sich vor allem mit dem korrosionsinhibierenden Effekt der höheren Konzentration an Calcium und Magnesium erklären [114], welche sich mit weiteren Inhaltsstoffen als stabile Korrosions-Schutzschichten auf dem Baustahl anlagern können. Reine Salz-Modelllösungen wirken deshalb immer korrosiver als echtes Meerwasser welches Calcium und Magnesium enthält [56]. Dies ist neben dem Erfassen der Anfangskorrosion ein weiterer Grund, weshalb die Korrosionsraten in allen Laborversuchen gegenüber den Korrosionsraten in der Natur und der Literaturwerte aus der Natur höher liegen (vgl. Kap. 5.7).

5.4.4 Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Baustähle in natürlichen Gewässern

Bei den Ergebnissen der Untersuchungen in der Natur im Bereich der Korrosion im Unterwasserbereich oder Wasserwechselbereich von Stahlwasserbauwerken gab es keine eindeutigen Hinweise auf korrosionsinhibierende Legierungsbestandteile im Rahmen von Baustählen.

Als Beispiel dient Abbildung 50, in der die Korrosionsrate im Unterwasserbereich (UW) über den Kohlenstoff- und Kupferanteil (in w%) der insgesamt fünfzehn ausgewählten Baustähle aufgetragen ist. Die Zuordnung der einzelnen Punkte zu der jeweiligen Probennummer führte in dem Fall nur zur Unübersichtlichkeit. Die beiden Punkte auf selber Höhe der y-Achse (Korrosionsrate) stellen jeweils eine Probe dar.

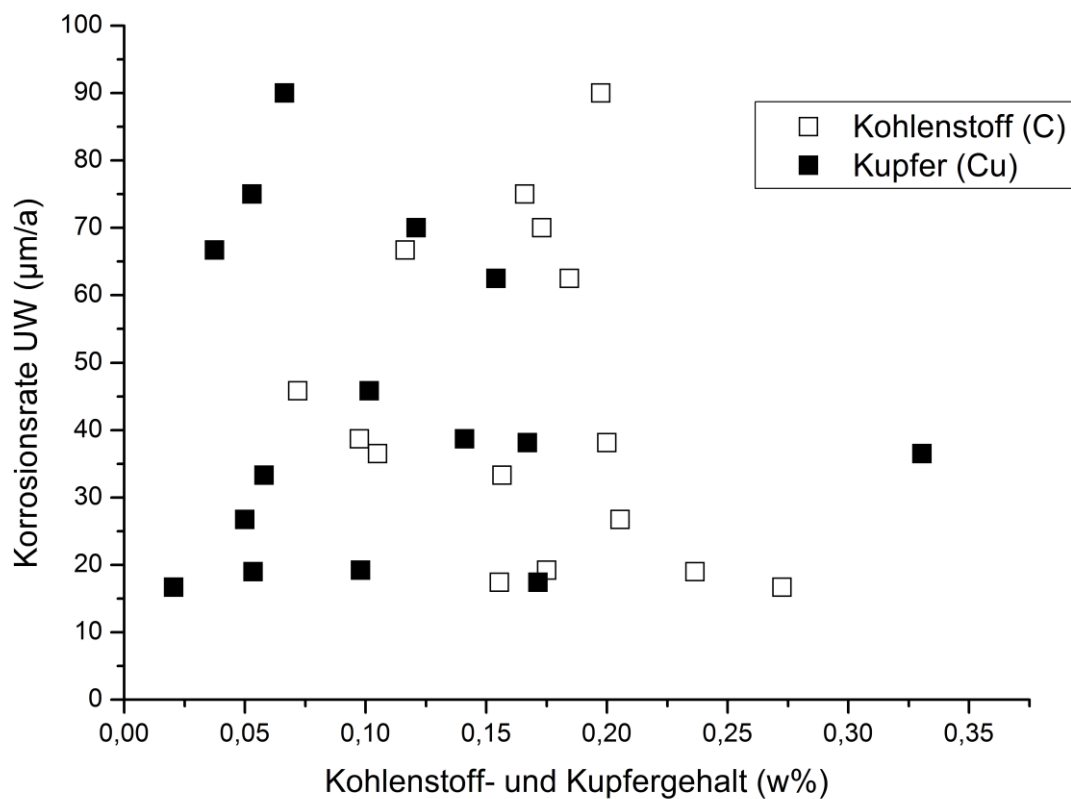


Abbildung 50: Korrosionsrate in der Natur (UW) und der Kohlenstoff- und Kupferanteil im Stahl in w%

Die beiden Elemente wurden ausgewählt, da Kupfer bereits bei geringen Gehalten die Korrosion verringern soll und Kupfer schon lange ein positiver Effekt in Bezug auf die Korrosion nachgesagt wird. Bereits 1928 zeigte Daeves [185] durch Auslagerungsversuche einen geringeren Gewichtsverlust bei gekupferem Stahl gegenüber ungekupferem Stahl [185]. Vor allem bei der atmosphärischen Korrosion von Stählen lässt sich deren Korrosionsbeständigkeit durch die Zugabe von Legierungselementen wie Kupfer oder Chrom erheblich verbessern [57,133]. Dieser Effekt zeigt sich vor allem in Schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre [186]. Kupfer als Legierungselement zeigt zum Teil eine korrosionsinhibierende Wirkung bei der Naturauslagerung, allerdings nur im Bereich der atmosphärischen Korrosion [137,185].

Zu berücksichtigen ist bei Abbildung 50, dass die Korrosionsraten von Bauwerken mit unterschiedlicher Standzeit und verschiedenen Standorten verwendet wurden. Selbst bei der Berücksichtigung dieser Parameter zeigt sich allerdings in der Natur kein signifikanter Einfluss der Stahlzusammensetzung im Rahmen von Baustählen/Spundwandstählen auf die Korrosionsrate im Unterwasserbereich (UW).

In den anderen Bereichen als dem Unterwasserbereich (Wasserwechselzone und Spritzwasserzone) schwanken die Korrosionsraten deutlich mehr als im Unterwasserbereich,

weshalb in diesen Zonen ebenso keinerlei Zusammenhänge zwischen der dortigen Korrosionsrate und der chemischen Zusammensetzung des Baustahls hergestellt werden konnte.

5.5 Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Sauerstoffgehalt

Wie in Abschnitt 2.9.2 beschrieben, hängt der Sauerstoffgehalt im Elektrolyten unter anderem von der Temperatur ab. Mit steigender Temperatur sinkt der Sauerstoffgehalt. Um diesen gegenläufigen Effekt des Einflusses auf die Korrosion zu untersuchen, wurden 17 Versuche mit der Baustahlprobe 8 in einem Immersionsmedium (Rhein-Wasser) bei verschiedenen Temperaturen unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt.

Wie in Abbildung 51 zu erkennen ist, fällt die Sauerstoffkonzentration erwartungsgemäß mit steigender Temperatur nahezu linear ab. Dies lässt sich durch die geringere Löslichkeit des Sauerstoffs bei höheren Temperaturen erklären.

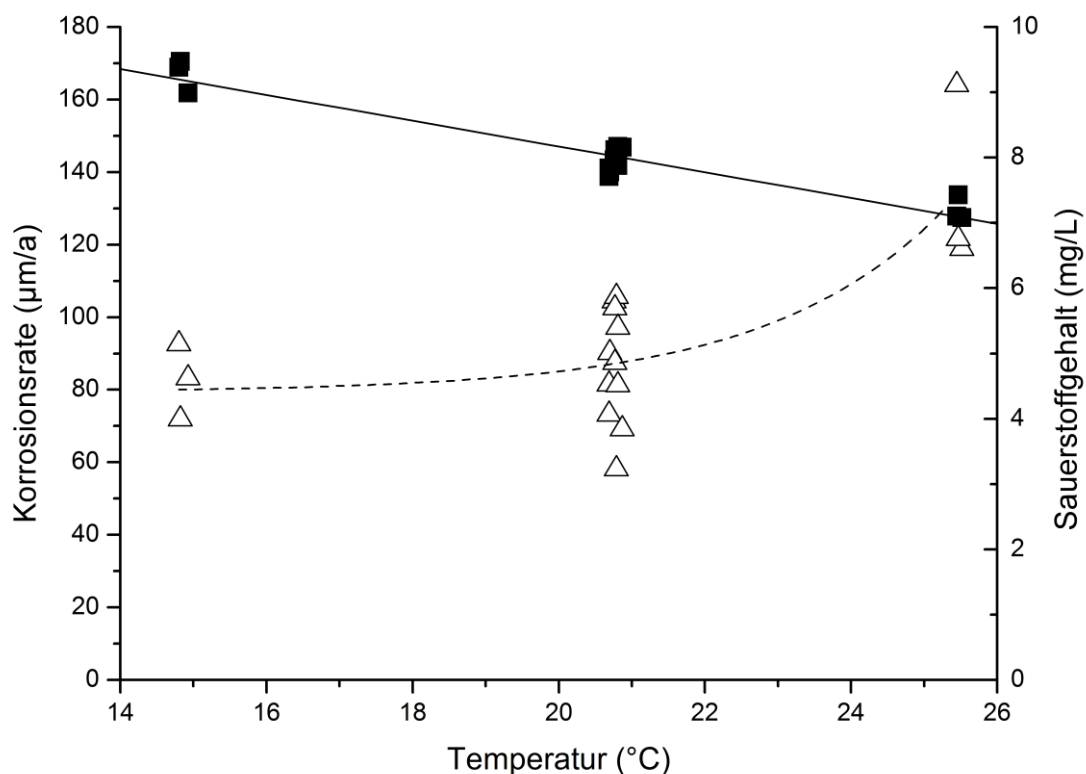


Abbildung 51: Einfluss des Sauerstoffgehaltes (■) und der Temperatur auf die Korrosionsrate (Δ) (Rhein-Wasser; 200 rpm; Probe 8)

In Kapitel 5.3.5 wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Korrosionsrate und dem Sauerstoffgehalt bei Konzentrationen kleiner 3,5 mg/L aufgezeigt. In Verbindung mit der Temperatur überwiegt der Einfluss der Temperatur den Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf

die Korrosionsrate. Trotz des niedrigeren Sauerstoffgehaltes sind bei 25 °C höhere Korrosionsraten gegenüber einer Temperatur von 15 °C zu finden.

Derselbe Verlauf lässt sich auch mit anderen Gasen wie z. B. mit gelöstem Kohlendioxid (CO₂) finden [187]. Eine höhere Konzentration an CO₂ erhöht bei unlegiertem Stahl die Korrosionsrate [187].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass einige Gewässerparameter verschiedene Auswirkungen auf die Korrosion haben, welche sich zusätzlich zum Teil überschneiden oder gegenläufige Effekte haben und in den meisten Fällen wurde die Literatur bestätigt.

Werden die weiteren Versuchsparameter konstant gehalten dann wirken in einer elektrochemischen Korrosionsmesszelle korrosionsverringend:

- eine Verringerung der Temperatur;
- größere Mengen an Huminstoffen (DOC-Konzentration);
- ein basischer pH-Wert;
- eine Verringerung der Rührgeschwindigkeit;
- eine Verringerung der Sauerstoffkonzentration.

Eine Verringerung der Temperatur geht, aufgrund der Löslichkeit, einher mit einer Erhöhung der Sauerstoffkonzentration. Hierbei überwiegt der Effekt der Temperatur bei den erhaltenen Korrosionsraten aber deutlich gegenüber dem korrosionsfördernden Effekt der Erhöhung der Sauerstoffkonzentration [104] in den untersuchten Bereichen.

5.6 Ergebnisse in Bezug auf den W_0 -Faktor

Die Korrosionswirkung von Modelllösungen mit verschiedenen und definierten W_0 -Faktoren nach DIN 50929-3 [10] wurde auf verschiedene Weisen überprüft.

Vorab wurden Versuche durchgeführt, um die gewünschte Säurekapazität richtig einstellen zu können, da diese als Summand in den W_0 -Faktor eingeht. Dafür wurden unterschiedliche Mengen an Natriumhydrogenkarbonat (5 w%) in verschiedene Modelllösungen (Tabelle 13) gegeben und die Säurekapazität volumetrisch in Doppelbestimmung bestimmt (Abbildung 52).

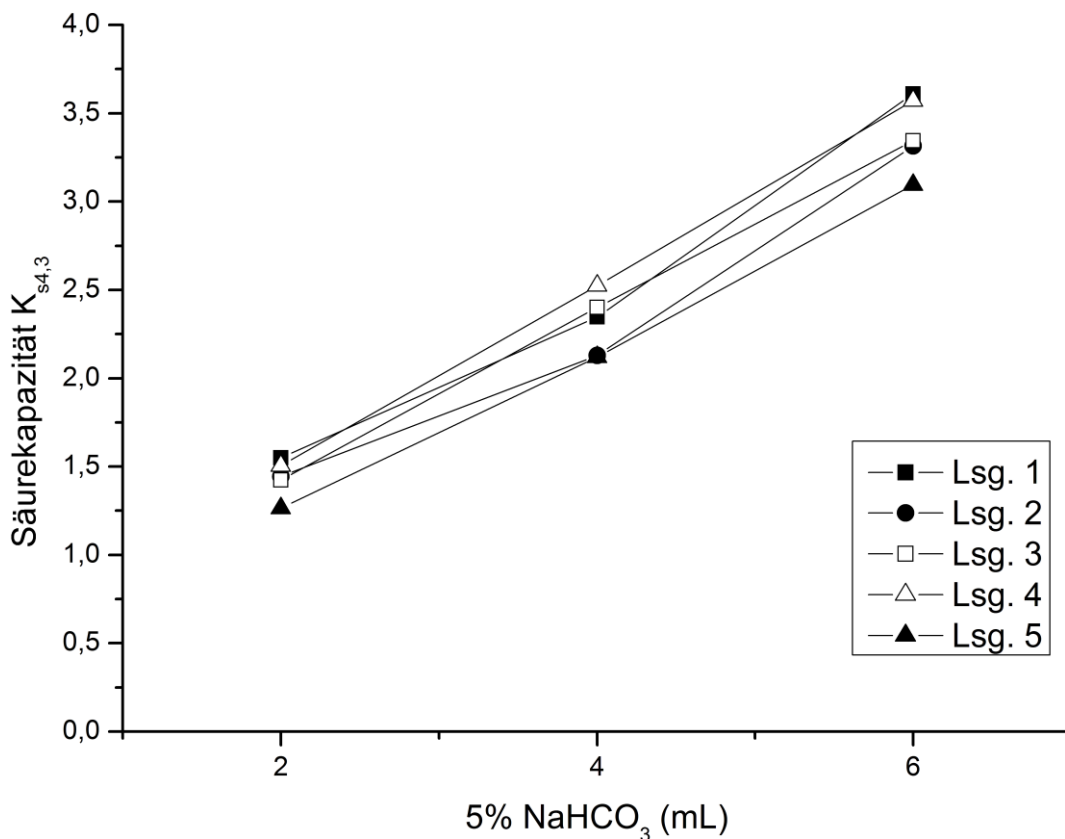


Abbildung 52: Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung der Säurekapazität

Trotz verschiedener Versuchslösungen ergaben sich je nach Menge an zugegeben Natriumhydrogenkarbonat ähnliche Ergebnisse für die Säurekapazität. Dank dieser Ergebnisse ließ sich die Säurekapazität für die Versuche mit den Modelllösungen mit verschiedenen W_0 -Faktoren gut einstellen. Da die Bewertungsziffer N_4 bzw. die Säurekapazität in den Modelllösungen entweder zwischen 1 mol/m^3 bis 2 mol/m^3 oder zwischen 2 mol/m^3 bis 4 mol/m^3 liegen sollte, wurden entweder 2 mL oder 6 mL der Natriumhydrogenkarbonatlösung zugegeben um diese Bereiche zu erreichen.

5.6.1 Immersionslösungen mit verschiedenen W_0 -Faktoren

Bei den Versuchen in Modelllösungen mit unterschiedlichen W_0 -Faktoren lag der pH-Wert immer möglichst mittig in dem jeweils ausgewählten Bereich für die jeweilige Bewertungsziffer (vgl. Kapitel 4.6.3). Die Temperatur wurde konstant gehalten ($T = 20 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$) und die Sauerstoffkonzentration betrug in allen Versuchen zwischen 7,0 und 7,5 mg/L. Die Basisversuche der W_0 -Versuchsreihe (vgl. Kapitel 4.6.3; Tabelle 14) wurden alle mit der Baustahlprobe Nr. 50 durchgeführt und die Korrosionsraten bestimmt (Abbildung 53).

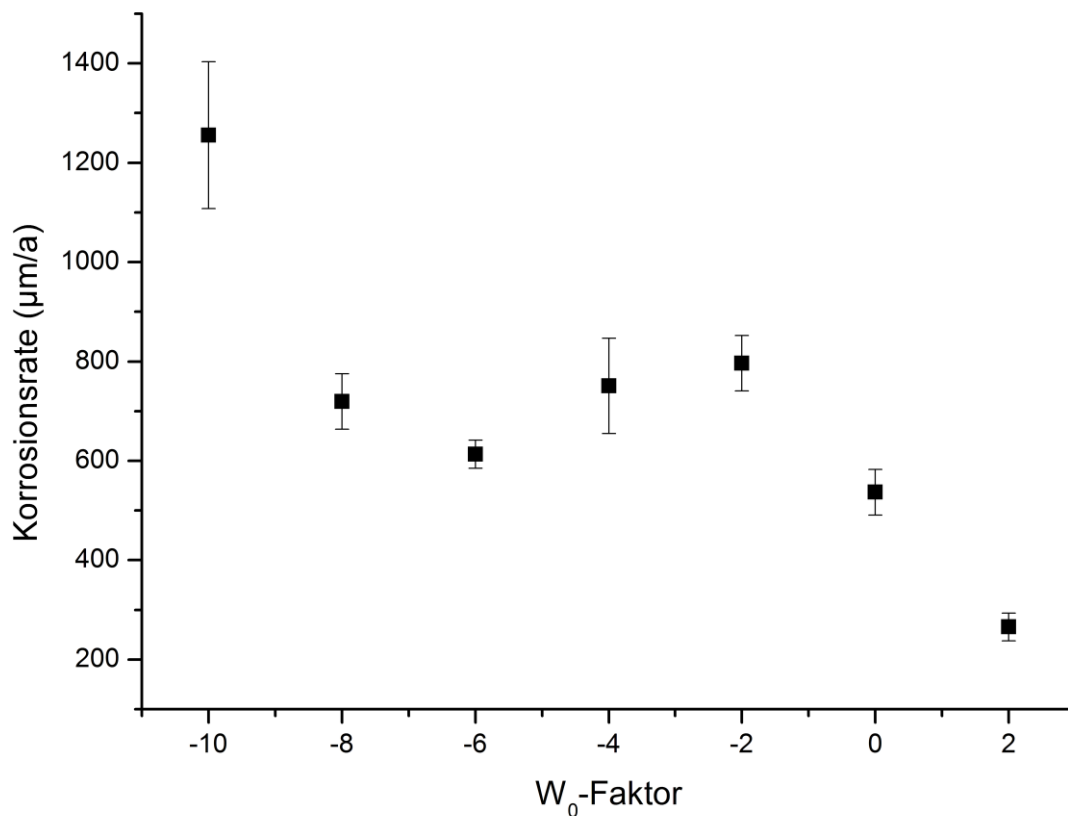


Abbildung 53: Korrosionsrate über den W_0 -Faktor von den Basisversuchen der W_0 -Versuchsreihe (200 rpm; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die ersten Versuche mit Modelllösungen, mit definiertem W_0 -Faktor zeigen, dass die Korrosionsrate tendenziell, wie erwartet, mit negativerem W_0 -Faktor ansteigt. Natürliches Meerwasser hat einen W_0 -Faktor von etwa -10 und Binnen- bzw. Süßwasser von etwa -1. Der Bereich zwischen dem W_0 -Faktor von -8 bis zu dem Wert von 0 lässt sich auch als Plateau interpretieren. In diesem Bereich blieb die Bewertungsziffer N_3 (Gehalt an Natriumsulfat und Natriumchlorid), bis auf die Zusammensetzung mit den W_0 -Faktoren von 2 und 0, konstant. Die Modelllösung mit dem W_0 -Faktor von -2 beinhaltet im Vergleich zu den anderen Modelllösungen dabei nur etwas weniger Natriumchlorid. Die Modelllösung mit dem

W_0 -Faktor von 0 beinhaltet deutlich weniger Natriumchlorid und Natriumsulfat. Der Unterschied in dem W_0 -Faktor der Modelllösungen in dem Bereich zwischen -8 und 0 kommt daher hauptsächlich von Änderungen der anderen Bewertungsziffern. Allerdings sind deren Einfluss auf die Korrosionsrate in diesen Bereichen im Vergleich zum Gehalt an Natriumsulfat und Natriumchlorid offensichtlich geringer.

Die Verringerung der Korrosionsrate zwischen den Modelllösungen mit einem W_0 -Faktor von -8 und -6 lässt sich auf die Erhöhung der Säurekapazität zurückführen. Eine höhere Säurekapazität verringert in diesem Fall wie erwartet die Korrosivität des Mediums bzw. der Modelllösung.

Der basischere pH-Wert ($> 7,5$) in den Modelllösungen mit einem W_0 -Faktor von -4 und -2 im Vergleich zu den anderen Modelllösungen (7,0 bis 7,5) reicht offensichtlich nicht aus um eine Verringerung der Korrosionsrate zu erzielen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes in der KMZ (vgl Kap. 5.3.2).

Da die Modelllösung mit einem W_0 -Faktor von -10 die höchste Korrosionsrate aufweist, lässt sich damit erklären, dass im Vergleich zu den anderen hier verwendeten Modelllösungen, deutlich mehr Sulfat und Chlorid enthalten ist.

Zur Validierung der Ergebnisse wurden zusätzlich Versuche zur Bestimmung des Gleichgewichtspotenzials über mehrere Stunden mit den gleichen Modelllösungen (W_0 -Basisversuche) und der gleichen Probe (Nr. 50) durchgeführt (Abbildung 54).

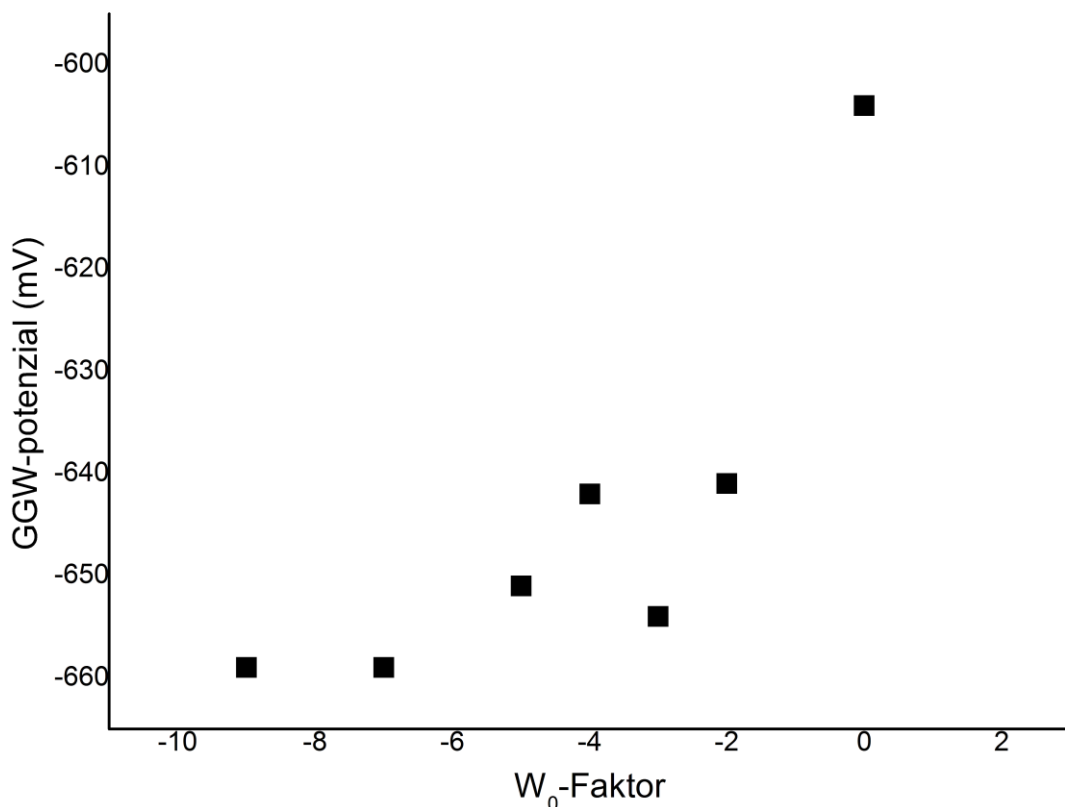


Abbildung 54: Gleichgewichtspotenziale (gegen Ag/AgCl-Bezugselektrode) von Probe 50 in den W₀-Basisversuchslösungen (T = 20 °C)

Die Ergebnisse der Gleichgewichtspotenzialmessungen der W₀-Basisversuche unterstützen die Ergebnisse der potentiodynamischen Messungen. Die Gleichgewichtspotenziale lagen in den meisten Fällen negativer (System wirkt korrosiver), umso negativer der W₀-Faktor wurde.

In den ersten Versuchen in Modelllösungen mit verschiedenen W₀-Faktoren (W₀-Basisversuche) und dem Konstant halten der weiteren Parameter wie Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Rührgeschwindigkeit, zeigt sich insgesamt eine Reproduzierbarkeit für die Aussage, dass sich die Korrosivität des Elektrolyten mit negativerem W₀-Faktor erhöht, wenn auch mit einem Plateau bei den Korrosionsraten im mittleren Bereich, welche sich durch die Bewertungsziffer N₃ erklären lassen.

5.6.2 Variation der Salzkonzentration

Um den Einfluss des Salzgehaltes besser verifizieren zu können, wurden die Salzkonzentrationen bei drei W₀-Faktoren variiert. Die Modelllösungen wurden so hergestellt, dass sie dabei immer noch dem gleichen W₀-Faktor entsprechen. Dabei wurde bei verringerten Salzkonzentrationen zum Teil die Calcium-Konzentration (N₅) und zusätzlich der

pH-Wert (N_6) variiert um wieder denselben gewünschten W_0 -Faktor zu erhalten (vgl. Kap.4.6.3).

Bei der Basisversuch-Modelllösung mit einem W_0 -Faktor von -8 war z. B. die Summe der Salzgehalte innerhalb der Bewertungsziffer N_3 gleich $30,7 \text{ mol/m}^3$ und wurde bei der Variation mit erhöhter Salzkonzentration auf $60,5 \text{ mol/m}^3$ erhöht. Beide Salzkonzentrationen lagen immer noch im gleichen Bewertungsbereich der Bewertungsziffer N_3 und dadurch ist bei beiden Modellösungen $N_3 = -6$. Bei der Verringerung der Salzkonzentration mit einem W_0 -Faktor von -8 ergab sich eine Salzkonzentration von $20,4 \text{ mol/m}^3$ und dadurch einen Wert der Bewertungsziffer N_3 von $N_3 = -4$, weshalb weitere Parameter variiert werden mussten, um denselben W_0 -Faktor von -8 für die gesamte Modelllösung zu erhalten.

Diese Variationen der Salzkonzentrationen wurden bei drei Modellösungen mit den W_0 -Faktoren von -8, -4 und -2 (nur Verringerung der Salzkonzentration) durchgeführt (Abbildung 55).

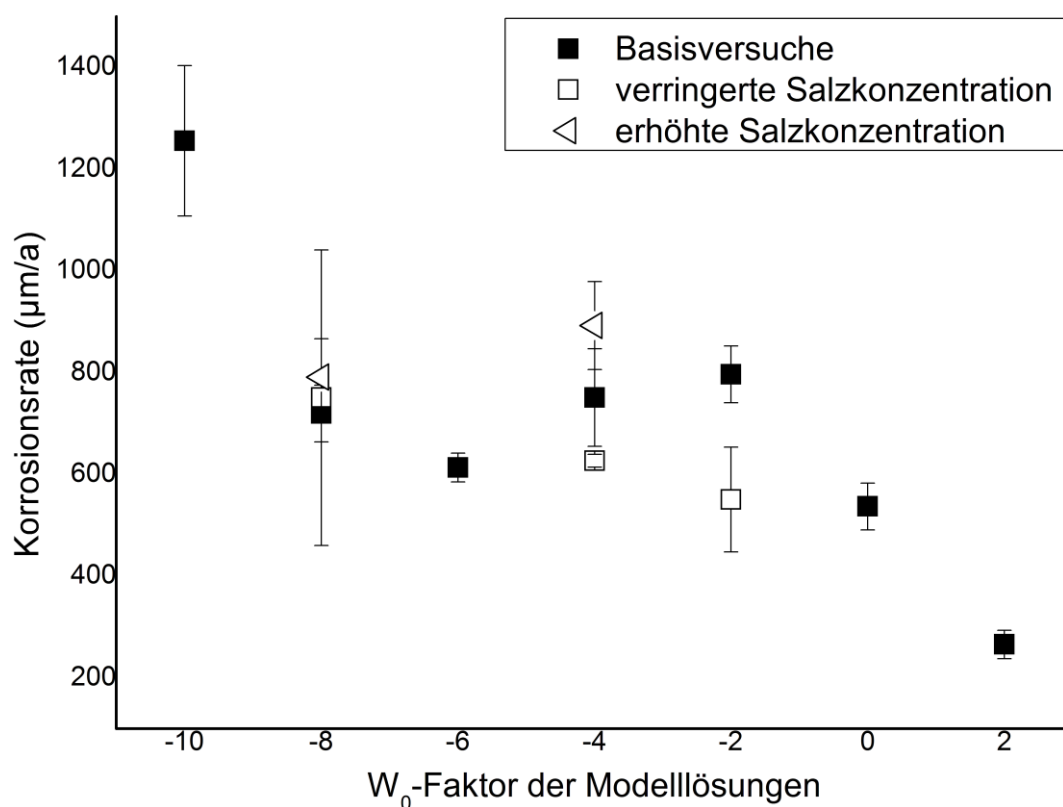


Abbildung 55: Korrosionsrate über den W_0 -Faktor von Modellösungen mit erhöhten und verringerten Salzkonzentrationen (200 rpm; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Bei den weniger korrosiven Immersionslösungen (W_0 -Faktor = -4 und -2) zeigte sich ein deutlicher Effekt der Erhöhung oder der Verringerung der Salzkonzentration auf die

Korrosionsraten. Bei hoher Korrosivität (W_0 -Faktor = -8) zeigte sich nahezu kein Einfluss der Variation der Salzgehalte auf die Korrosionsrate.

Insgesamt lässt sich sagen, dass der Bereich innerhalb der Bewertungsziffer N_3 gerade bei geringeren Salzkonzentrationen und weniger korrosiven Medien einen Einfluss auf die Korrosivität hat. Die Grenzen der W_0 -Faktoren sind klar abgegrenzte Bereiche mit festen Werten bei den Bewertungsziffern. Dadurch kann ein Medium einen anderen W_0 -Faktor haben, jedoch eine ähnliche Korrosivität aufweisen, wenn z. B. die Werte nahe an der Grenze eines Bereichs der einzelnen Bewertungsziffern liegen und dabei einmal knapp darüber und einmal darunter.

Auf der anderen Seite können auch Immersionsmedien mit gleichem W_0 -Faktor eine unterschiedliche Korrosivität aufweisen, wie in den Beispielen mit der Variation der Salzgehalte gezeigt wurde.

5.6.3 Reale Gewässer

Der W_0 -Faktor soll eine Möglichkeit zur Vorhersage über die Korrosionswahrscheinlichkeit eines Mediums liefern. Um die selbst erstellten Modelllösungen mit verschiedenen W_0 -Faktoren einordnen zu können, wurden reale Gewässer im Labor in der KMZ mit derselben Baustahlprobe Nr. 50 unter gleichen Rahmenbedingungen untersucht (Abbildung 56). Der Sauerstoffgehalt lag bei den Versuchen zwischen 7,0 und 7,5 mg/L.

Die Korrosionsraten in den realen Gewässern liegen in den gleichen Bereichen wie die Korrosionsraten der Modelllösungen mit gleichem bzw. ähnlichem W_0 -Faktor der W_0 -Basisversuche (Tabelle 14) und der Variationen beim Salzgehalt der Basisversuche.

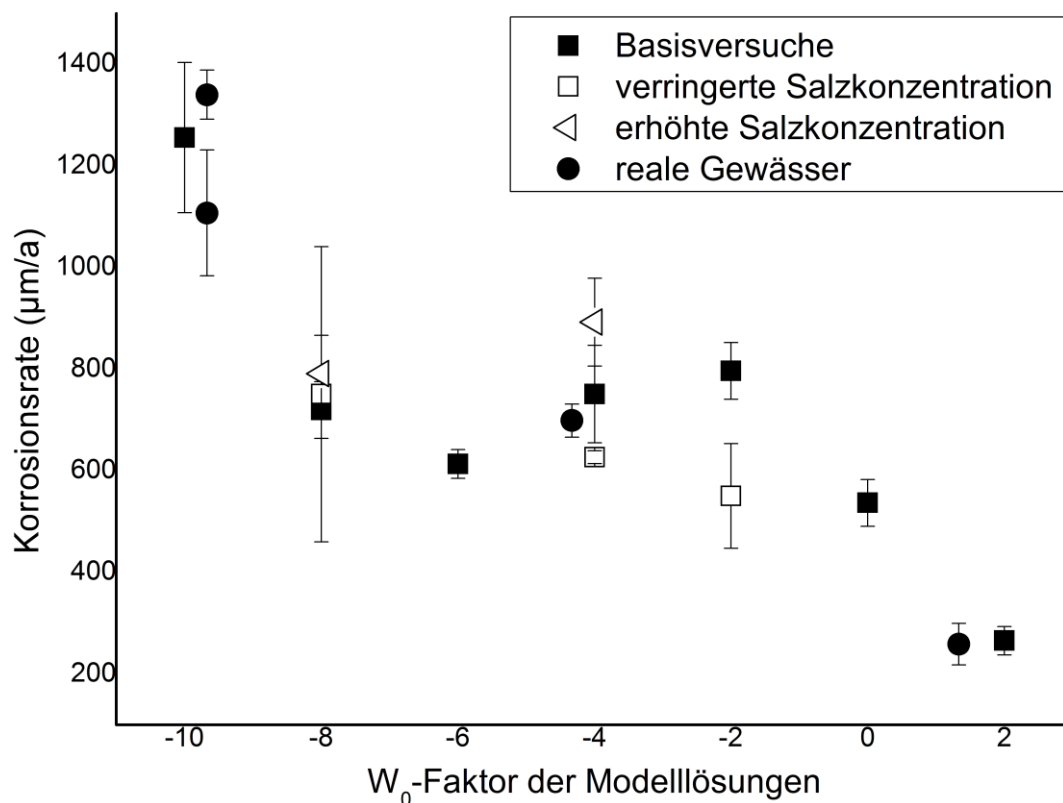


Abbildung 56: Ermittelte Korrosionsraten für unterschiedliche Lösungen und Gewässerproben mit unterschiedlichen W_0 -Faktoren (200 rpm; $T = 20^\circ\text{C}$)

Als reale Gewässerproben wurden die Folgenden verwendet: Atlantikwasser, welches bei Belgien ($W_0 = -9,67$) und Nordseewasser ($W_0 = -9,67$), welches am Hafen von Helgoland entnommen wurde. Die beiden Punkte, bei einem W_0 -Faktor von ca. -10, spiegeln dabei das Ergebnis der Modelllösung bei einem W_0 -Faktor von -10 gut wider, wobei das Atlantikwasser von Belgien eine etwas höhere Korrosionsrate aufweist, als das Wasser aus der Nordsee bei Helgoland. Dies liegt vermutlich an der etwas höheren ELF des Atlantikwassers, da sie sonst sehr ähnlich sind.

Der dritte Punkt der realen Gewässer bei einem W_0 -Faktor von +1,67 ist Wasser aus dem Rhein, welches bei Karlsruhe entnommen wurde.

Der vierte Punkt ist Wasser vom Langzeitauslagerungsstand der BAW in Kiel-Holtenau mit einem W_0 -Faktor von -4,33, welcher ebenfalls gut zu den Ergebnissen der synthetischen Modelllösungen passt.

Abbildung 56 zeigt, dass der W_0 -Faktor innerhalb der KMZ eine Vorhersage der Korrosivität eines Mediums zulässt. Selbst synthetische Modelllösungen mit einem entsprechenden W_0 -Faktor wie Proben aus natürlichen Gewässern ergeben ähnliche Korrosionsraten.

Um die Messergebnisse noch weiter validieren zu können, müssten weitere Versuche mit Realgewässerproben durchgeführt werden. Die vier verwendeten passen aber bereits gut in das Schema der synthetischen Modelllösungen.

Die DIN 50929-3 gibt folgende Werte (Tabelle 22) als maximale Eindringtiefe und gemittelte Korrosionsrate für Flächenkorrosion in den einzelnen Bereichen des W_0 -Faktors an und liefert damit einen ersten Vergleich der Labordaten mit denen aus der Natur [10].

Tabelle 22: Maximale Eindringtiefe und Korrosionsrate der W_0 -Bereiche nach DIN 50929-3

W_0-Bereich	Korrosionsrate ($\mu\text{m/a}$)	Max. Eindringtiefe ($\mu\text{m/a}$)
≥ 0	10	50
-1 bis -4	20	100
-5 bis -8	50	200
<-8	100	500

Die Werte aus der Norm liegen in etwa alle um einen Faktor 10 niedriger als die in der KMZ ermittelten Korrosionsraten bei den entsprechenden W_0 -Faktoren. Bei einer Verringerung der Korrosionsrate und der maximalen Eindringtiefe um diesen Faktor lägen alle Ergebnisse aus den Experimenten sehr gut in den Bereichen der Norm. Dem Beiblatt der Norm 50929-3 [10] nach, liegen die Korrosionsraten im Mittel im Unterwasserbereich (UW) über den gesamten W_0 -Bereich zwischen 20 und 50 $\mu\text{m/a}$. Hier würde der Faktor 10 nicht ausreichen um die Korrosionsraten der Laborversuche zu erreichen.

Die Korrosionsraten in der KMZ der realen Gewässerproben liegen im Bereich der Korrosionsraten der Modelllösungen mit ähnlichem W_0 -Faktor. Im Vergleich zu den Korrosionsraten in der Natur liegen diese in der KMZ jedoch deutlich höher.

Die Korrosionsraten im Süßwasserbereich lagen in der Messzelle bei 200 bis 250 $\mu\text{m/a}$, bei den mittleren Korrosionsraten aus der Natur im Unterwasserbereich von den 15 ausgewählten Spundwandproben bei 20 bis 25 $\mu\text{m/a}$ für ältere Bauwerke. Jüngere Bauwerke mit einer Standzeit kleiner zehn Jahren weisen in der Natur eine Korrosionsrate von ca. 70 $\mu\text{m/a}$ auf (Abbildung 57).

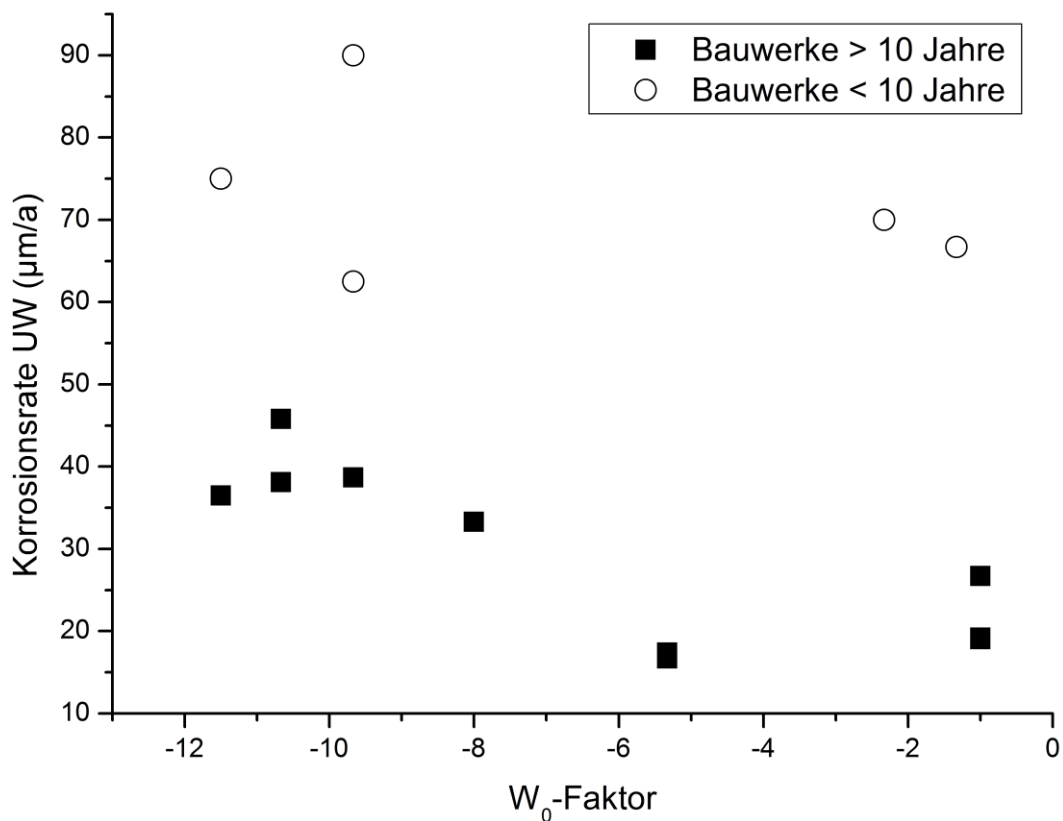


Abbildung 57: Korrosionsraten (UW) von Baustählen in der Natur über deren W_0 -Faktor mit Unterscheidung der Standzeit der Bauwerke aufgetragen

Bei der Betrachtung des Bereichs von Meerwasser, liegen die Korrosionsraten in der KMZ bei 1100 bis 1400 $\mu\text{m/a}$ und in der Natur bei ca. 40 $\mu\text{m/a}$ bei älteren Bauwerken und bei 60 bis 90 $\mu\text{m/a}$ bei jüngeren Bauwerken (vgl. auch Kapitel 3.2).

Im Süßwasserbereich findet sich zusammenfassend in etwa ein Faktor 10 zwischen den Korrosionsraten in der Messzelle und denen in der Natur im Unterwasserbereich - im Bereich von Meerwasser ein höherer Faktor von 16 bis 18.

Bei einer Überprüfung, ob es bei den Versuchen mit den verschiedenen W_0 -Modelllösungen einen Zusammenhang zwischen dem gemessenen Gleichgewichtspotenzial gegen Ag/AgCl-Bezugselektrode und dem ermittelten Strom gab, ergab sich Abbildung 58.

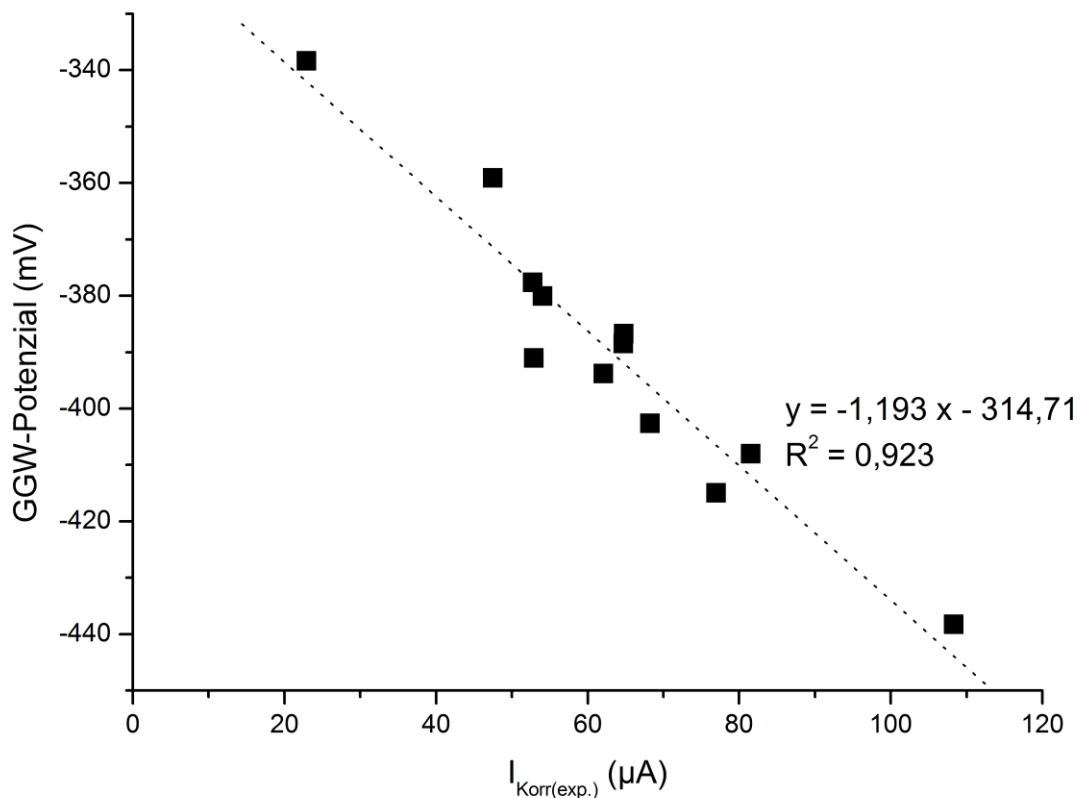


Abbildung 58: GGW-Potenziale der W_0 -Versuche (gegen Ag/AgCl-Bezugselektrode) über den Korrosionsstrom der jeweiligen Versuche aufgetragen

Der als linear anzunehmende Zusammenhang ermöglicht eine einfache Bestimmung der Korrosionsraten bei den Versuchen mit den hier verwendeten synthetischen W_0 -Modelllösungen, da aus dem Korrosionsstrom (I_{Korr}) direkt die Korrosionsrate berechnet werden kann.

Durch die Bestimmung des GGW-Potenzials und mit Hilfe von Abbildung 58 lässt sich in erster Näherung der Korrosionsstrom bestimmen, indem das bestimmte GGW-Potenzial in die Geradengleichung der Ausgleichsgerade eingetragen wird und dadurch der Korrosionsstrom berechnet wird. Der Korrosionsstrom wiederum hängt über konstante Faktoren und die Probefläche mit der Korrosionsrate zusammen. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass die Versuche alle mit derselben Baustahlprobe (Nr. 50) durchgeführt wurden und somit die Probefläche und die Zusammensetzung der Probe immer gleich waren. Für eine erste Näherung um aus einem gemessenen Gleichgewichtspotenzial die Korrosionsrate zu berechnen ist es dennoch geeignet. Allerdings muss beachtet werden, dass bei der Bestimmung des Gleichgewichtspotenzials in der KMZ dieselben Bedingungen herrschen müssten wie bei den durchgeführten potentiodynamischen Messungen (z. B. mit Rühren).

5.6.4 Batchversuche

Neben den Versuchen in der KMZ wurden dieselben synthetischen Modelllösungen mit den unterschiedlichen W_0 -Faktoren in Batchversuchen mit der Spundwandstahlprobe Nr. 50 verwendet und der Gewichtsverlust der Probekörper gravimetrisch in Doppelbestimmung ermittelt (Abbildung 59). Als reale Gewässerprobe diente das Rheinwasser aus Karlsruhe.

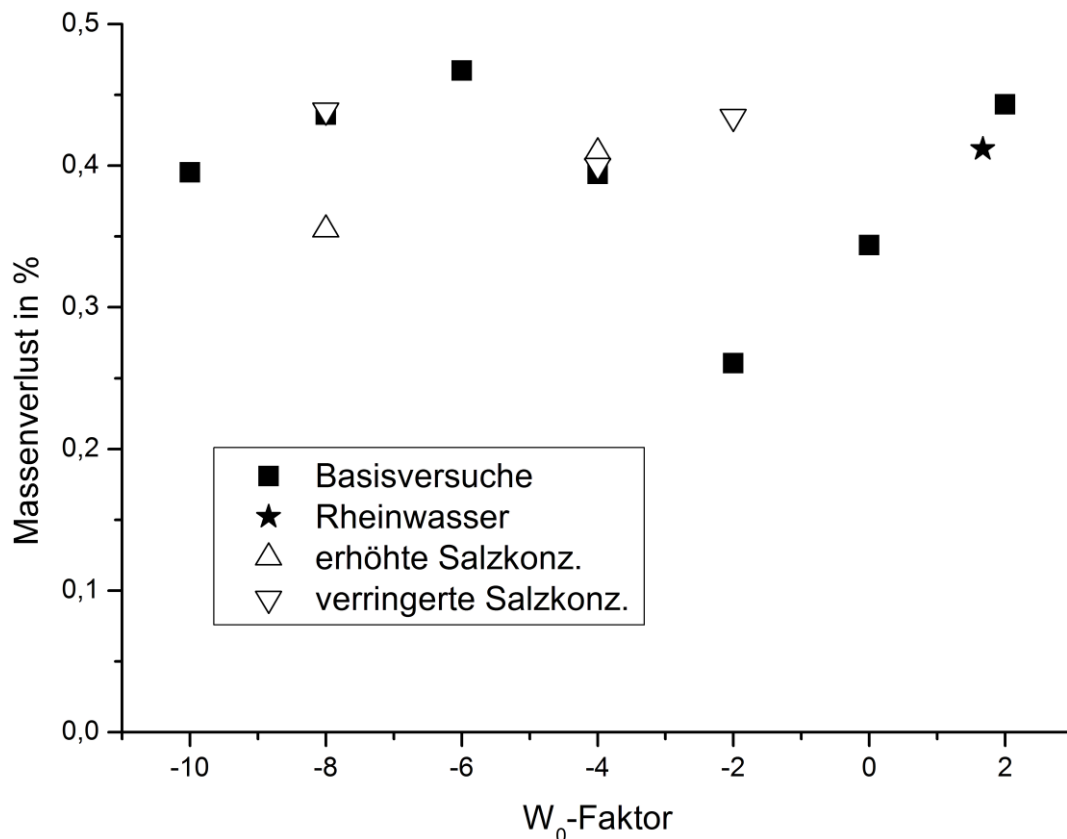


Abbildung 59: Mittelwerte der gravimetrischen Massenverluste der Batchversuche ($t = 30$ d) mit Modelllösungen mit unterschiedlichen W_0 -Faktoren

Der Gewichtsverlust bei allen Proben liegt im Mittel etwa bei 0,4 w%, egal welchen W_0 -Faktor die Immersionslösung hatte. Selbst die Baustahlprobe, welche in Rheinwasser (Karlsruhe) als Referenz für die natürlichen Gewässerproben geprüft wurde, zeigt dieses Ergebnis. In ähnlichen Versuchsaufbauten wurde nachgewiesen, dass der Gewichtsverlust nahezu nur mit der Sauerstoffdiffusion zusammenhängt [188].

Im Gegensatz zur KMZ liefern die synthetischen Modelllösungen bei den Batchversuchen keinen Anstieg des Massenverlustes mit negativerem W_0 -Faktor. Die Versuchsdauer war mit 30 Tagen vermutlich zu gering, um Unterschiede bei den Massenverlusten der Baustahlproben zu ermitteln und einen Trend zu erkennen.

5.6.5 Ergebnisse nach Paul

Wird für die verschiedenen verwendeten Modelllösungen mit definierten W_0 -Faktoren der Korrosionsstrom nach Paul berechnet (vgl. Kapitel 4.8), ergibt sich eine Verteilung entsprechend der Abbildung 60.

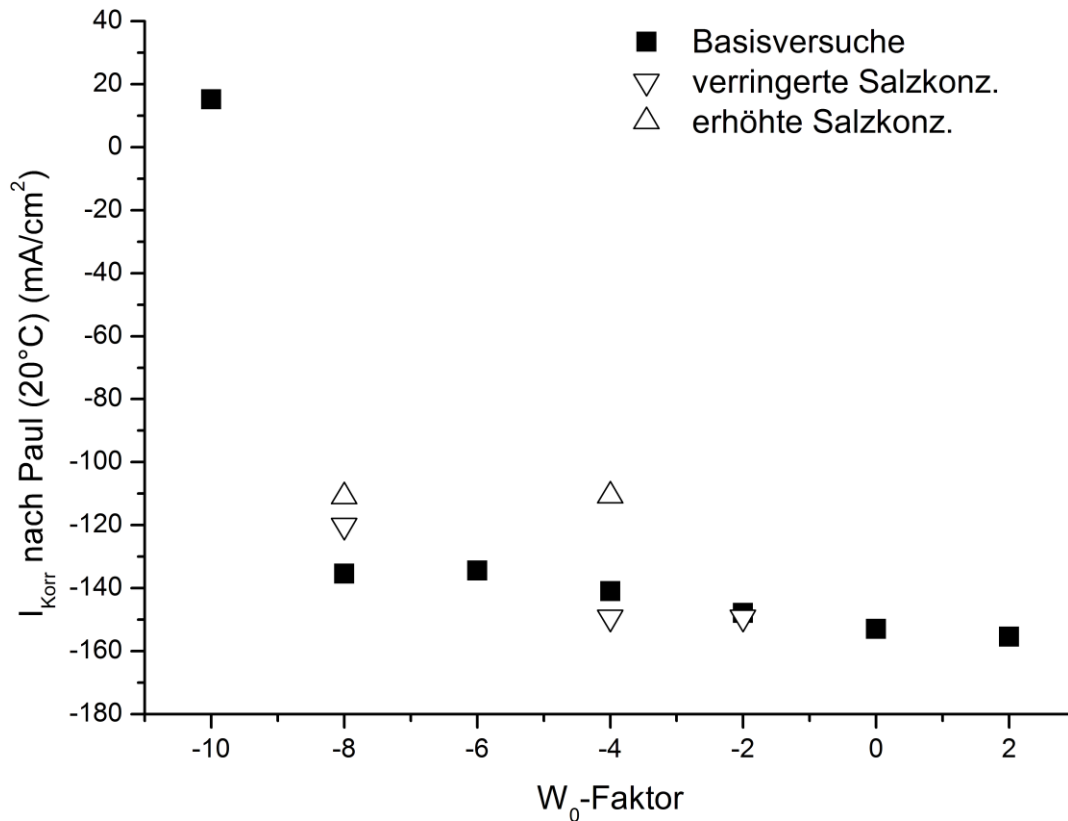


Abbildung 60: Korrosionsstrom nach Paul über den W_0 -Faktor

Die Berechnung erfolgte in Abbildung 60 mit einer Temperatur von 20 °C. Bei allen Faktoren außer bei einem W_0 -faktor von -10 errechnete sich ein negativer Korrosionsstrom. Hier waren entweder die Salzkonzentrationen zu niedrig und in einem Bereich, in dem die Formel (vgl. Kapitel 4.8) für eine Berechnung des Korrosionsstroms nach Paul nicht gültig ist oder die Temperatur war zu hoch, weshalb aus mathematischen Gründen negative Korrosionsströme berechnet wurden. Der Korrosionsstrom wurde hier für eine Vergleichbarkeit bei den entsprechenden Parametern wie in der Versuchsdurchführung verwendet berechnet.

Wird die Temperatur für die Berechnung auf 8 °C gesenkt, und bewegt sich damit in einem natürlich vorkommenden Bereich, so ergaben sich positive Werte für den Korrosionsstrom (vgl. Kapitel 5.7.5).

5.7 Vergleich der Labordaten mit Daten aus der Natur

In einer weiteren Versuchsreihe wurde synthetisches Meer- und Brackwasser verwendet (vgl. Kap. 4.6.1). In welcher synthetischen Lösung die jeweilige Probe untersucht wurde, ergab sich aus der ELF des Gewässers aus welcher die Probe stammt. Die Temperatur wurde in allen Versuchen konstant gehalten ($T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$), ebenso die Rührgeschwindigkeit (200 rpm) und die Sauerstoffkonzentration betrug in den Versuchen zwischen 7,0 und 7,5 mg/L.

5.7.1 Genormtes Brackwasser (DIN BW)

Acht Gewässer von den 15 ausgewählten Bauwerken, wiesen eine ELF kleiner 12,5 mS/cm auf und wurden deshalb in DIN BW untersucht. Ausgehend von der Leitfähigkeit des unverdünnten DIN BW (12,5 mS/cm) wurde mit destilliertem Wasser die Lösung bis auf die gewünschte ELF, passend zur jeweiligen ELF des Gewässers der Probe in der Natur, verdünnt. Anschließend wurde der entsprechende pH-Wert mittels Salpetersäure ($c(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$) oder Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol/L}$) eingestellt (Abbildung 61).

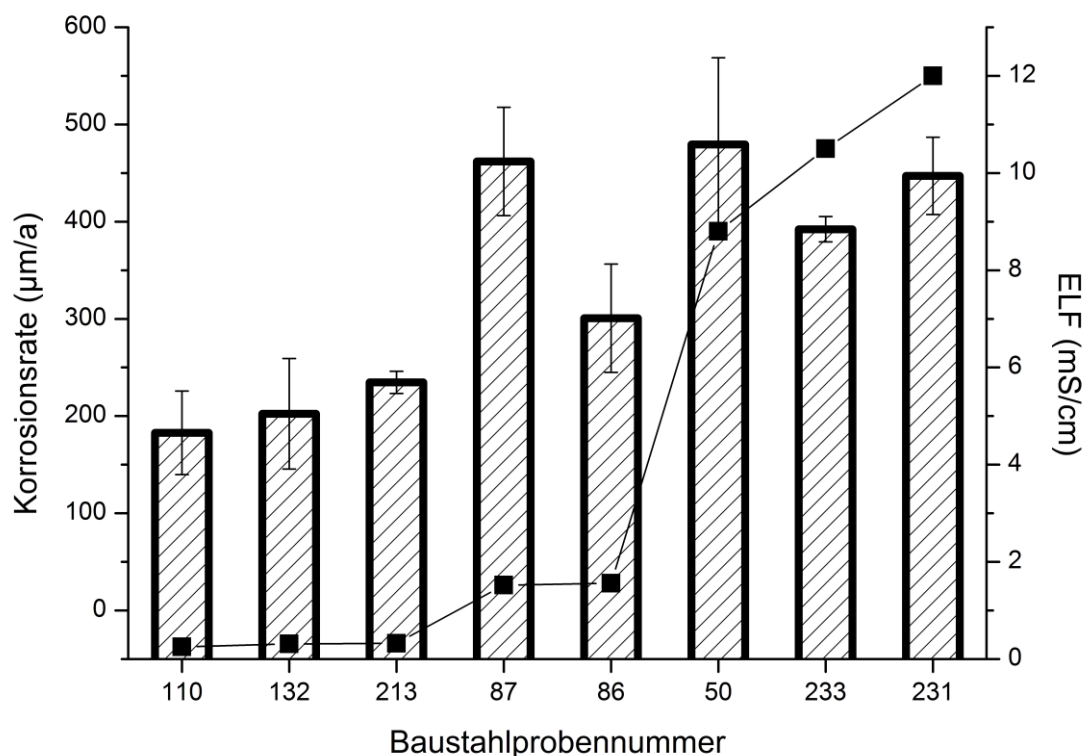


Abbildung 61: Ergebnisse der Anpassung der Versuche in DIN BW von acht Baustahlproben mit den Werten der jeweiligen Leitfähigkeiten (■)

Erkennen lässt sich ein tendenzieller Anstieg der Korrosionsrate mit der ELF mit den Ausnahmen von Probe 87 und 50. Die drei Proben mit einer Leitfähigkeit im Bereich von

Süßwasser (110, 132 und 213) liegen alle in etwa im selben Bereich und die drei Proben mit den drei höchsten Leitfähigkeiten (50, 233 und 231) liegen ebenfalls in etwa im selben Bereich, trotz einem Unterschied in der ELF.

Probe 87 weist trotz der geringen ELF nahezu die höchste Korrosionsrate auf. Dies zeigte sich bereits bei den Versuchen in der Natriumchlorid- und der Natriumsulfat-Lösung (Abbildung 41 und Abbildung 42). In dieser Versuchsreihe hatte Probe 87 mit die höchsten Korrosionsraten bei sonst gleichen Bedingungen gegenüber den anderen Proben. Im DIN BW und bei einer ähnlichen Leitfähigkeit gegenüber Probe 86 findet sich somit der Effekt der Stahlzusammensetzung wieder. Bei Probe 233, welche in den beiden einfachen Salz-Modelllösungen ebenfalls höhere Korrosionsraten aufwies, zeigte sich dieser Effekt in DIN BW jedoch nicht.

5.7.2 Genormtes Meerwasser (DIN MW)

Weitere sieben Baustahlproben deren Bauwerke in einem Gewässer mit einer höheren ELF als DIN BW standen ($> 12,5 \text{ mS/cm}$), wurden für die Versuchsreihe mit verdünntem DIN MW herangezogen (Abbildung 62). Die Temperatur lag erneut bei $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ °C}$, die Rührgeschwindigkeit bei 200 rpm und die Sauerstoffkonzentration betrug in den Versuchen zwischen 7,0 und 7,5 mg/L.

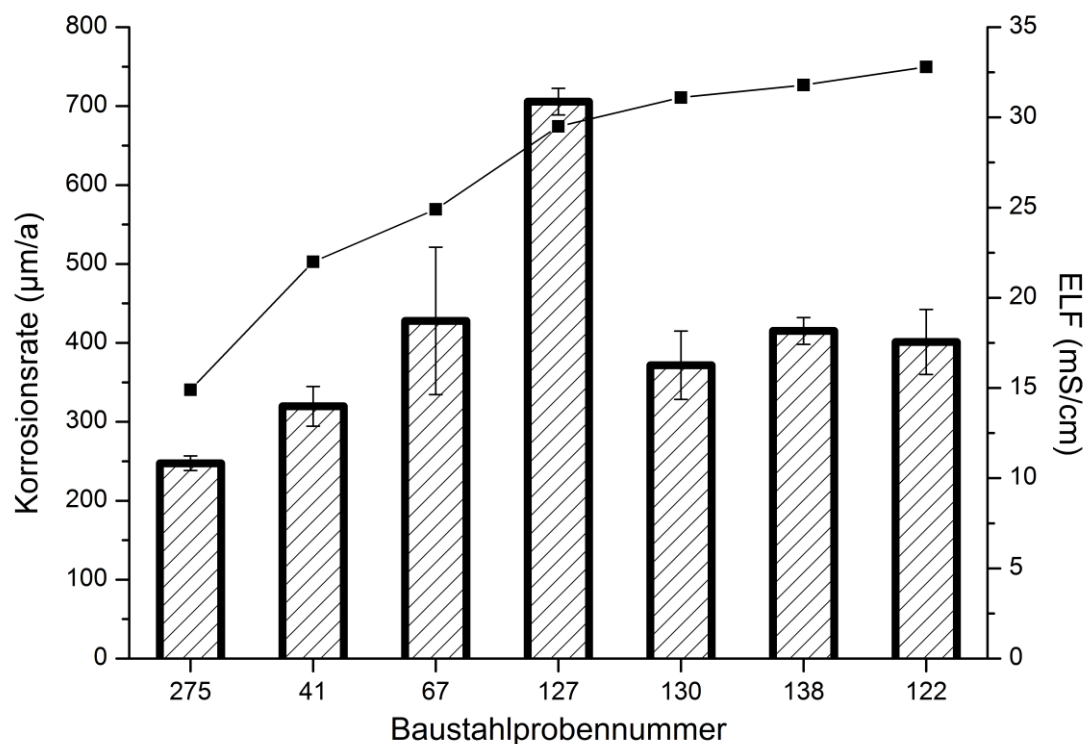


Abbildung 62: Ergebnisse der Anpassung der Versuche in DIN MW von sieben Baustahlproben mit den Werten der jeweiligen Leitfähigkeiten (■)

Die herausstechende Korrosionsrate der Probe 127 kann auf die Stahlzusammensetzung zurückgeführt werden, da die Korrosionsraten der Probe 127 auch in den beiden einfachen Salz-Modellösungen unter sonst gleichen Bedingungen immer die höchsten Korrosionsraten gegenüber den anderen Baustahlproben zeigte. Dies traf ebenso auf Probe 67 zu, allerdings spielt hier möglicherweise der Effekt der ELF bei der aktuellen Versuchsreihe mit ein, dass die Korrosionsrate nicht so hoch ist wie bei Probe 127. Probe 127 hatte ebenso in DIN BW unter sonst gleichen Bedingungen die höchste Korrosionsrate (vgl. Abbildung 47) im Vergleich zu den anderen dort untersuchten Baustahlproben.

Probe 275 wies in den beiden einfachen Salz-Modellösungen mit die geringsten Korrosionsraten auf. Dies lässt sich in Verbindung mit der geringeren ELF auch hier wiederfinden. Die restlichen Proben ergeben ähnliche Korrosionsraten trotz den Unterschieden bei der ELF von bis zu 10 mS/cm.

5.7.3 Vergleich von Brack- und Meerwasser nach DIN

Um den Einfluss der Inhaltsstoffe der beiden synthetischen DIN-Modellösungen untereinander zu untersuchen, wurden Versuche bei drei verschiedenen Leitfähigkeiten der beiden Lösungen durchgeführt (Abbildung 63).

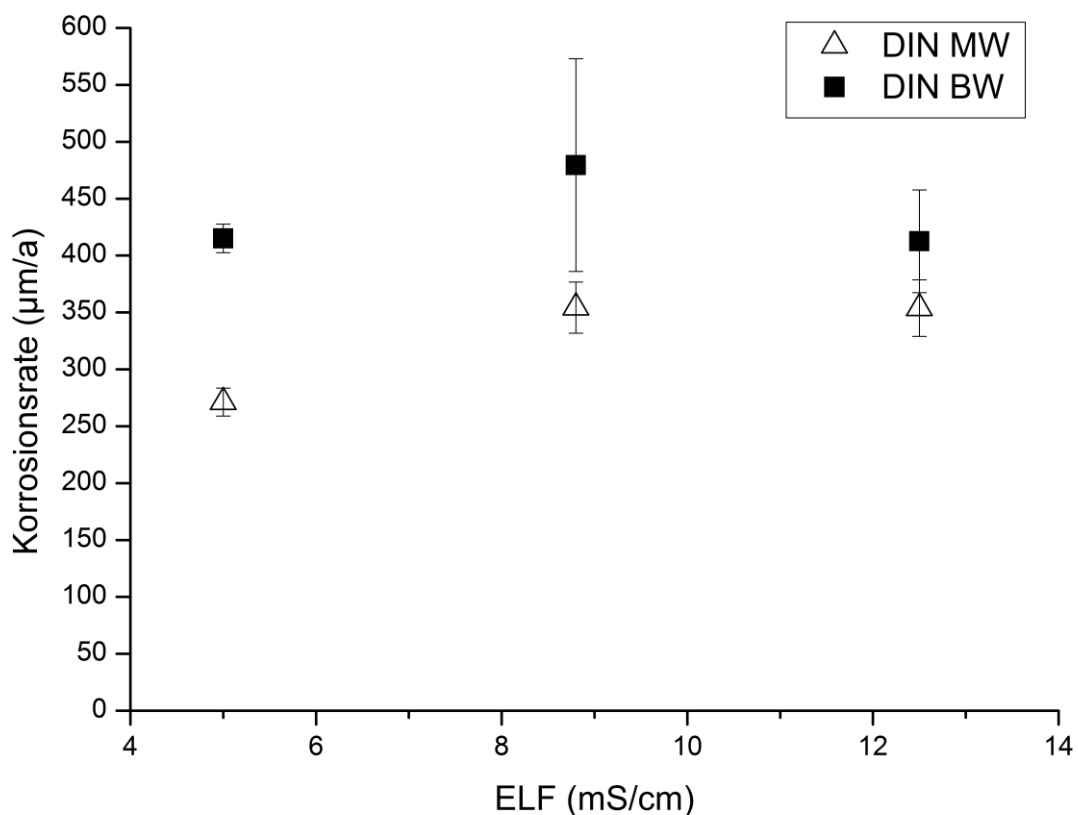


Abbildung 63: Vergleich von DIN MW und DIN BW bei verschiedenen Leitfähigkeiten

Es ergab sich bei allen drei Verdünnungen in DIN BW eine höhere Korrosionsrate als bei den Versuchen in DIN MW bei entsprechender ELF.

Dies lässt sich unter anderem durch die Säurekapazität erklären, welche im DIN MW deutlich höher ist ($K_{s_{4,3}}$ (DIN BW) $0,9 \text{ mol/m}^3$, $K_{s_{4,3}}$ (DIN MW) $2,5 \text{ mol/m}^3$). Aus demselben Grund hat DIN BW rein rechnerisch einen negativeren W_0 -Faktor von -12 gegenüber dem DIN MW von -10,67 und ist auch nach dem W_0 -Faktor korrosiver. Zudem spielt hier die erhöhte Calciumkonzentration von DIN MW eine Rolle und der Fakt, dass DIN BW bei der Bewertungsziffer N_3 (Chlorid- und Sulfatkonzentration) bereits die negativst mögliche Bewertung hat.

Ein weiterer Einfluss auf die Korrosion kann das im synthetischen Brackwasser enthaltene Thioacetamid darstellen, welches in wässrigen Lösungen zu Schwefelwasserstoff (H_2S) reagiert. Schwefelwasserstoff senkt in hohen Konzentrationen sogar die Korrosionsbeständigkeit von Chrom-Nickel-Stählen herab [182] und bei Baustählen erhöht er bereits in geringen Konzentrationen in der Lösung die Korrosionsrate [183,189,190].

Zudem beinhaltet das Meerwasser nach DIN mehr Magnesium-Ionen als das DIN BW, was einzeln betrachtet ebenso die Korrosivität verringern kann [115].

Weiterhin scheint der Einfluss der ELF in dem gewählten Bereich (5 – 12,5 mS/cm) auf die Korrosionsrate gering zu sein, da alle Korrosionsraten jeweils in einem ähnlichen Bereich bei ca. $300 \mu\text{m/a}$ (DIN MW) bzw. $500 \mu\text{m/a}$ (DIN BW) liegen. Diese Korrosionsraten liegen in den Bereichen der Ergebnisse der Untersuchung von verschiedenen Baustahlproben in den beiden DIN-Modelllösungen (Abbildung 61 und Abbildung 62).

Wird, wie bei den Versuchen in den W_0 -Modelllösungen (vgl. Kapitel 5.6.3) das Gleichgewichtspotenzial der Versuche über den entsprechenden Korrosionsstrom aufgetragen, ergibt sich bei den Versuchen in den beiden DIN-Modelllösungen kein linearer Zusammenhang wie in den W_0 -Modelllösungen (vgl. Abbildung 58).

5.7.4 Vergleich der W_0 -Faktoren der angepassten DIN-Modelllösungen mit den W_0 -Faktoren in der Natur

Werden die berechneten W_0 -Faktoren aus den Gewässerparametern der verwendeten 15 Baustahlproben aus der Natur über die W_0 -Faktoren der verdünnten DIN-Modelllösungen (DIN BW und DIN MW) in denen diese Proben in der KMZ untersucht wurden übereinander aufgetragen, wird Abbildung 64 erhalten.

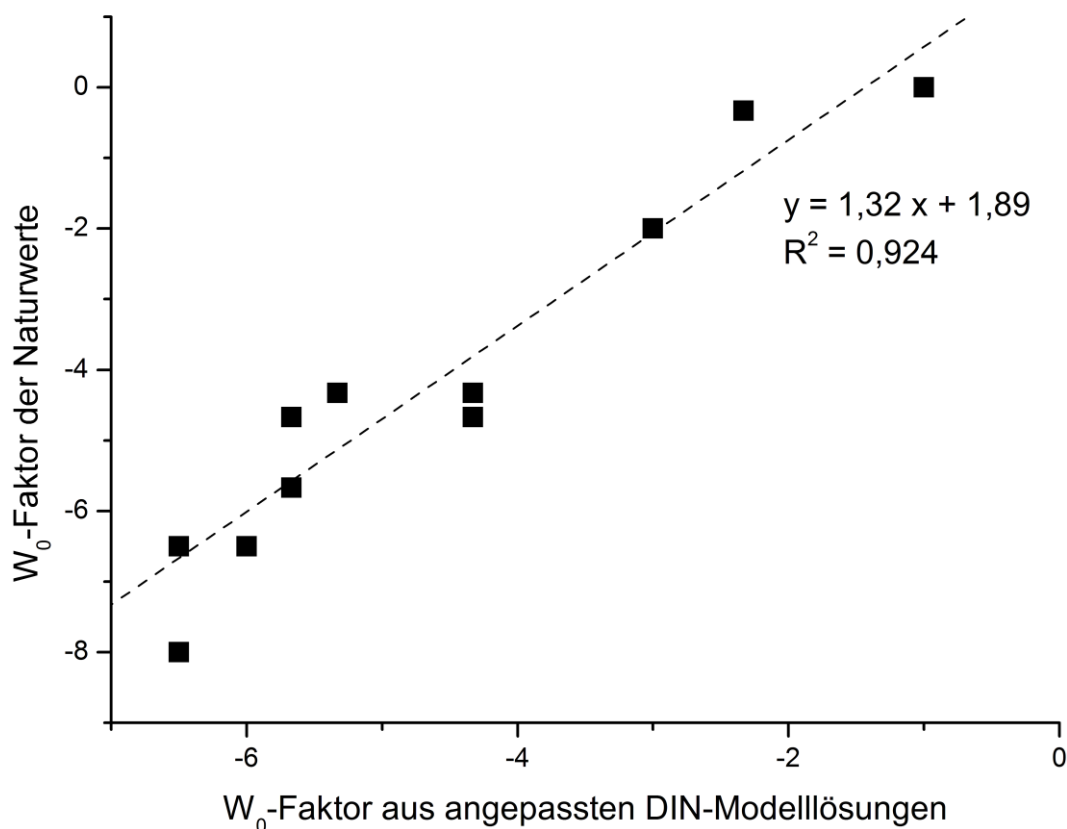


Abbildung 64: Vergleich der W₀-Faktoren der angepassten DIN-Modelllösungen mit den W₀-Faktoren der Natur der entsprechenden Proben

Obwohl die DIN-Modelllösungen nur durch Verdünnung der entsprechenden Lösung über die ELF den natürlichen Gewässern angepasst wurden, entsprechen die errechneten W₀-Faktoren sehr gut denen der natürlichen Gewässer. Dadurch lassen sich nach der einfachen Bestimmung der ELF vor Ort Versuche im Labor nachstellen indem je nach ELF entweder DIN BW oder DIN MW verdünnt wird ohne die Erstellung von komplexeren synthetischen Modelllösungen.

Durch dieses Ergebnis stellt sich die Frage ob die komplizierte Herstellung von selbst errechneten W₀-Modelllösungen nötig ist, wenn sich die Gewässer ebenso gut durch einfaches verdünnen von DIN MW oder DIN BW auf die entsprechende ELF in Bezug auf deren W₀-Faktor nachstellen lassen können.

5.7.5 Auswertung mit der Formel nach Paul und Vergleich

Die Formel nach Paul gilt nach dessen Definition nur für Meerwasser und ist aufgrund der Formel stark von der Chlorid- und der Sulfatkonzentration abhängig. Da sich in den untersuchten Gewässern der pH-Wert und die Sauerstoffkonzentration nicht signifikant

unterschieden, sollte dessen Einfluss bei der Berechnung gering sein. Der Korrosionsstrom wurde für eine Temperatur von 20 °C nach Paul berechnet (Abbildung 65).

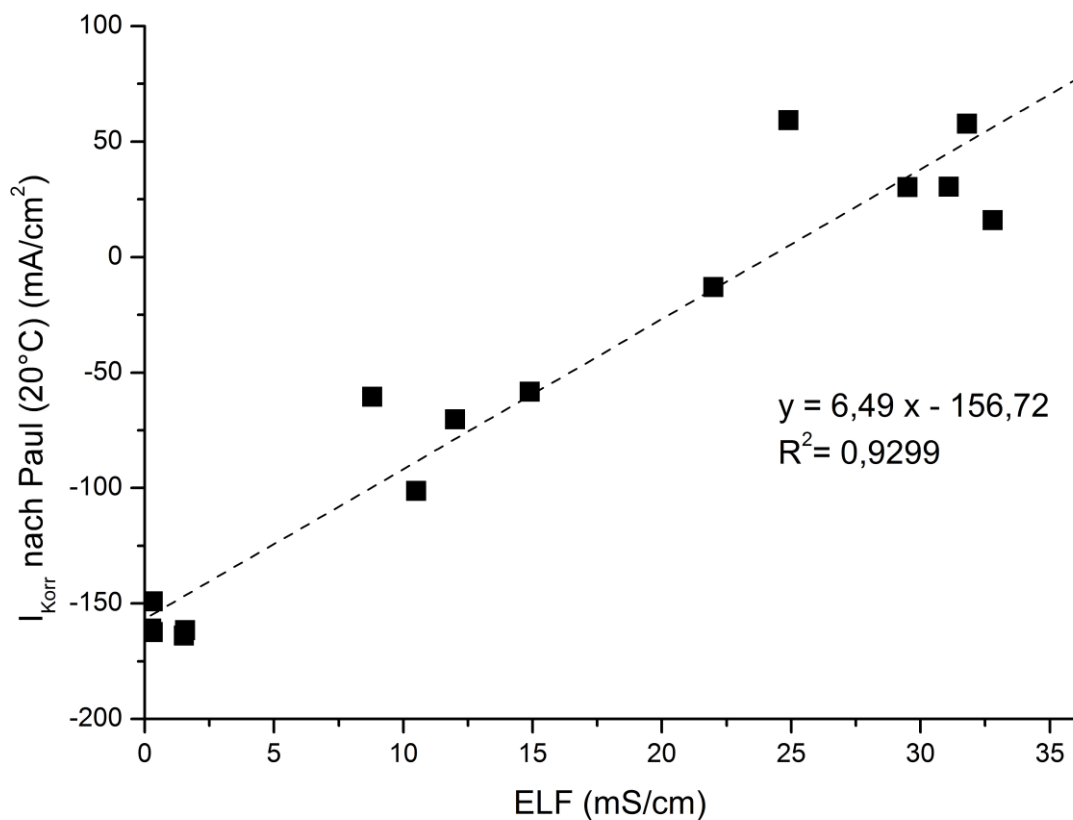


Abbildung 65: Berechneter Korrosionsstrom nach Paul der 15 verwendeten Proben über die entsprechende elektrische Leitfähigkeit der 15 Standorte

Die nahezu lineare Abhängigkeit von der ELF lässt sich gut erkennen, auch wenn der berechnete Korrosionsstrom für Leitfähigkeiten kleiner 23 mS/cm negative Werte annimmt und dort deshalb nicht gültig zu sein scheint, auch wenn Paul die Gültigkeit seiner Formel nicht direkt über die ELF angibt. Die negativen Ergebnisse für den Korrosionsstrom liegen am Einfluss der Temperatur auf die Formel und nicht der ELF, da Berechnungen bei geringeren Temperaturen bessere Ergebnisse liefern.

Für einen besseren Vergleich des Korrosionsstroms nach Paul und den Ergebnissen in der KMZ, wurde deshalb der Korrosionsstrom bei zwei verschiedenen Temperaturen und für sechs Stahlproben aus dem Meerwasserbereich berechnet. Einmal bei 20°C für den direkten Vergleich mit den Versuchsergebnissen in der KMZ und einmal bei 8 °C um einen Bezug zur realen Temperatur von Gewässern in der Natur herzustellen (vgl. Tabelle 23). Die Temperatur von 8 °C wurde gewählt, da zwischen 1990 und 2005 die Durchschnittstemperatur der Ostsee ca. 7,37 °C betrug [191].

Tabelle 23: Vergleich des Korrosionsstroms nach Paul bei zwei Temperaturen (8 °C/20 °C) und aus den Experimenten in verdünntem DIN MW (20 °C).

Stahlprobe	41	67	127	130	138	122
I_{Korr} (Paul) (mA/cm²) 8 °C	7,01	9,33	12,54	11,12	12,39	10,87
I_{Korr} (Paul) (mA/cm²) 20 °C	-51,96	-38,67	-18,32	-12,40	-9,28	-6,19
I_{Korr} (KMZ) (µA/cm²)	30,2	20,2	31	34,4	26,3	27,6
ELF (mS/cm)	22,0	24,9	29,5	31,1	31,8	32,8

Die Tabelle zeigt, dass die Formel von Paul zur Berechnung von Daten aus der Natur besser geeignet ist, als für die Berechnung bei Gewässertemperaturen die in der Natur im Jahresmittelwert in Deutschland und Umgebung nicht vorkommen.

Im Vergleich des Korrosionsstroms aus den Experimenten mit den theoretisch berechneten zeigen sich dennoch keine exakten Übereinstimmungen. Sowohl in der Größenordnung der Werte als bei einem möglichen Trend. Der berechnete Korrosionsstrom nach Paul liegt insgesamt viel höher (mS/cm) als der bestimmte Korrosionsstrom in der KMZ (µS/cm).

5.7.6 Gelöstes und suspendiertes Eisen

Wird von allen Versuchen, in denen eine Wasserprobe nach Versuchsende genommen wurde, das darin enthaltene Eisen (welches zum Teil ausgefällt vorlag) mit Salzsäure (HCl) gelöst, und der gemessene Eisengehalt über die berechnete Korrosionsrate des jeweiligen Versuches aufgetragen, wird lediglich eine Punktwolke erhalten. Dies liegt daran, dass die Versuchsparameter und die Modelllösungen zum Teil sehr unterschiedlich waren und vor allem, dass die Probenahme nach Versuchsende für die Bestimmung des gelösten Eisens kritisch zu sehen ist, da das Eisen nicht immer ausschließlich in gelöster Form vorlag. Die Lösung wurde vor den Probenahmen zwar erneut durchmischt, aber eine perfekte Reproduzierbarkeit war hier nicht gegeben. Zudem ist der Gehalt an gelöstem Eisen (Fe²⁺) vom Gehalt an Hydrogencarbonat (HCO₃⁻) abhängig [192] und nach der Bildung einer dünnen Deckschicht auch dadurch, wie schnell das gelöste Eisen durch die Deckschicht in die Lösung diffundieren kann [193].

Werden jedoch einzelne Versuchsserien mit nur einer Modelllösung betrachtet, so ergaben sich zum Teil gute Abhängigkeiten zwischen der Menge an gelöstem Eisen im Immersionsmedium nach Versuchsende und der berechneten Korrosionsrate über die

Auswertung über die Tafel-Geraden. Als bestes Beispiel hierfür dienen die Ergebnisse der Versuche von Probe 41 in DIN MW bei 20 °C und fünf verschiedenen Leitfähigkeiten (4,0 mS/cm, 7,5 mS/cm, 14,75 mS/cm, 22,0 mS/cm und 28 mS/cm; Abbildung 66).

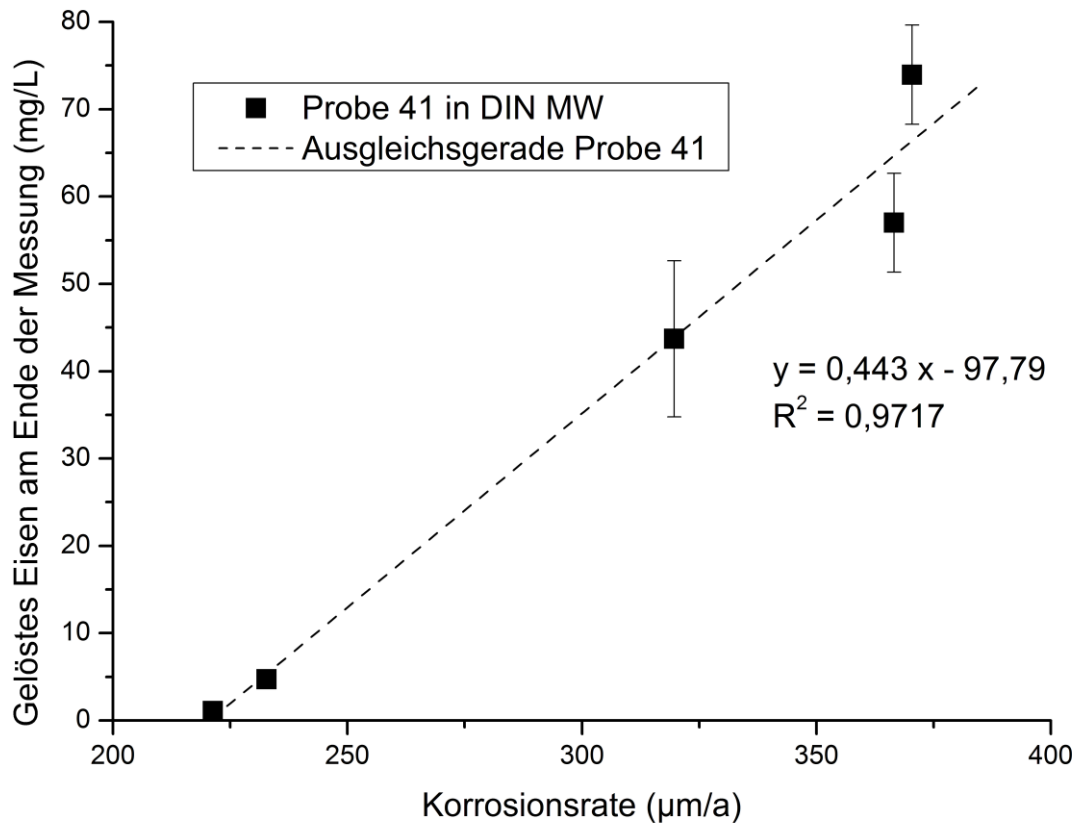


Abbildung 66: Menge an Eisen in der Lösung am Versuchsende über die Korrosionsrate des entsprechenden Versuches mit Probe 41 (DIN MW; 20 °C; 200 rpm)

Die Menge an gelöstem Eisen ist wie auch die Korrosionsrate immer der Mittelwert aus drei Versuchen bzw. bei der ELF von 22 mS/cm sogar von fünf Versuchen. Der Versuch mit einer ELF von 22 mS/cm wurde häufiger wiederholt, da er die zweithöchste ELF hatte aber bei den Ergebnissen der Korrosionsraten (ca. 320 µm/a) und der Menge an Eisen in der Lösung am Versuchsende nur den dritthöchsten Wert ergab. Bei den weiteren Versuchsergebnissen steigen die Korrosionsrate und die Menge an Eisen in der Lösung am Versuchsende mit der ELF an. Das Eisen in der Lösung und die bestimmte Korrosionsrate ergibt in dem gezeigten Beispiel einen nahezu linearen Zusammenhang ($R^2 = 0,972$). Allerdings wäre bei einer Korrosionsrate von Null die Menge an gelöstem Eisen rechnerisch negativ. Bei den beiden Versuchen mit den geringsten Korrosionsraten waren die Unterschiede bei den Messungen des Eisens in der Lösung am Versuchsende so gering, dass die Fehlerbalken nicht zu erkennen sind.

Werden alle Ergebnisse des gelösten Eisens aller sechs in DIN MW untersuchten Probekörper (Probe 41, 67, 122, 127, 130 und 138) über deren Korrosionsrate der Laborexperimente in der KMZ aufgetragen, so wird Abbildung 67 erhalten.

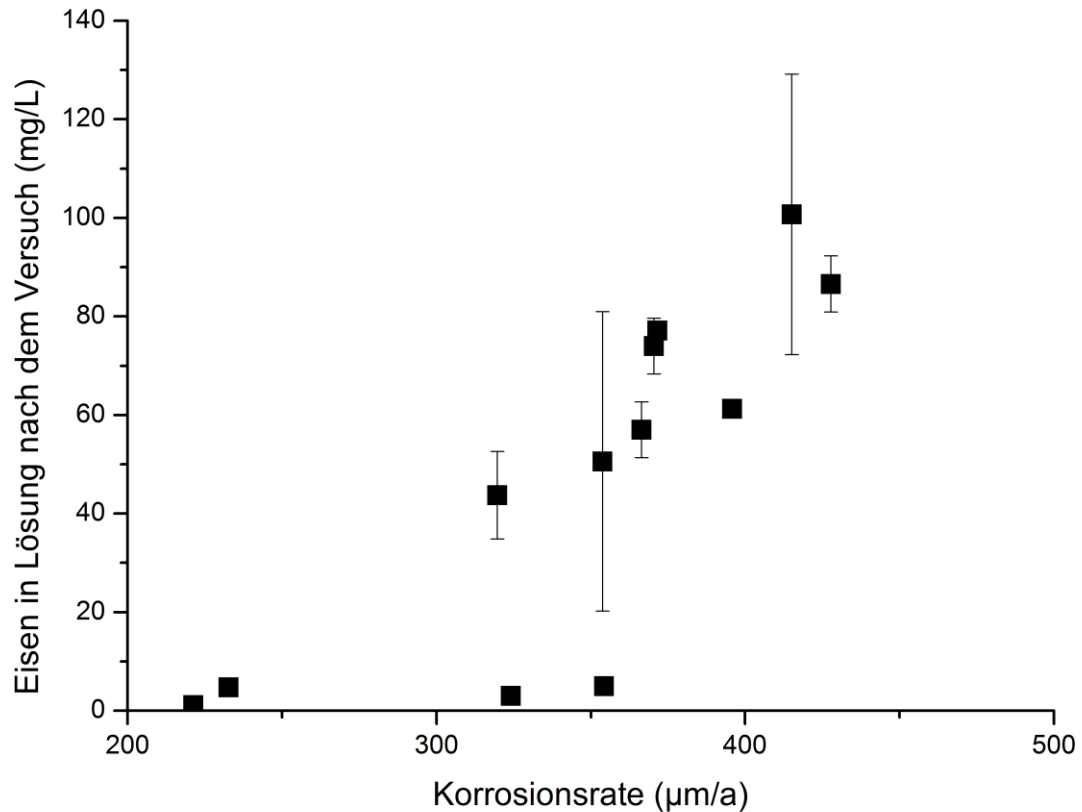


Abbildung 67: Menge an Eisen in der Lösung am Versuchsende über die Korrosionsrate der entsprechenden Versuche in DIN MW von den Probekörpern 41, 67, 122, 127, 130 und 138 (20 °C; 200 pm)

Die Mehrzahl an Punkten gegenüber den sechs Probekörpern lässt sich damit erklären, dass zusätzlich zu den sechs Versuchen bei der entsprechenden ELF aus der Natur (vgl. Anhang 10.8), zwei Probekörper (Nr. 41 und Nr. 50) bei weiteren Leitfähigkeiten untersucht wurden. Bei Probe 41 sind es die Ergebnisse aus Abbildung 66 und bei Probe 50 sind es die elektrischen Leitfähigkeiten aus Abbildung 63 (ELF von 12,5 mS/cm, 8,8 mS/cm und 5 mS/cm).

Die beiden Punkte mit einer geringen Menge an gelöstem Eisen (< 10 mg/L) und einer errechneten Korrosionsrate um die 350 µm/a stammen beide aus Versuchen mit Probe 50. Die Probe zeigte in den beiden einfachen Salz-Modelllösungen keine auffällig geringe Korrosionsrate gegenüber den anderen Proben. Der Fehler könnte vor allem durch die Probenahme der getesteten Lösung nach Versuchsende entstanden sein, wenn z. B. das

gelöste Eisen sich hauptsächlich an den Boden der KMZ abgesetzt hatte und die Probe trotz einer erneuten Durchmischung nicht komplett homogen war.

Für die weiteren Punkte könnte dann ein nahezu linearer Zusammenhang angenommen werden. Für die Versuche in DIN MW lässt sich demnach bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen ein linearer Zusammenhang zwischen der Menge an Eisen in der Lösung am Versuchsende und der Korrosionsrate finden (Abbildung 66 und Abbildung 67).

Der nahezu lineare Zusammenhang zwischen der Korrosionsrate und dem Eisen in der Lösung am Versuchsende in der KMZ ließ sich bei den Betrachtungen von einzelnen Modelllösungen immer wieder finden.

Einige Ausreißer, die gegen einen linearen Zusammenhang sprechen, dürften dabei vor allem aufgrund der Durchführung der Probenahme nach Versuchsende entstanden sein bzw. der Inhomogenität der Lösung nach Versuchende.

5.7.7 Batchversuche

Wie bei den Versuchen mit definierten W_0 -Faktoren, wurde auch mit den synthetischen Modelllösungen nach DIN eine Batch-Versuchsreihe über 30 Tage durchgeführt. Der Massenverlust der verschiedenen Proben (entsprechend den Versuchen aus Kap. 5.7.1 und 5.7.2) ist in Prozent (w %) gegen die entsprechende ELF aufgetragen (Abbildung 68). Die entsprechenden Proben aus einem Gewässer mit einer Leitfähigkeit kleiner 12,5 mS/cm wurden wiederum mit verdünntem DIN BW (vgl. Kap. 5.7.1) nachgestellt und bei einer höheren ELF als 12,5 mS/cm mit DIN MW (vgl. Kap. 5.7.2) und der pH-Wert wiederum wie bei den Versuchen in der KMZ an die Gewässerdaten angepasst.

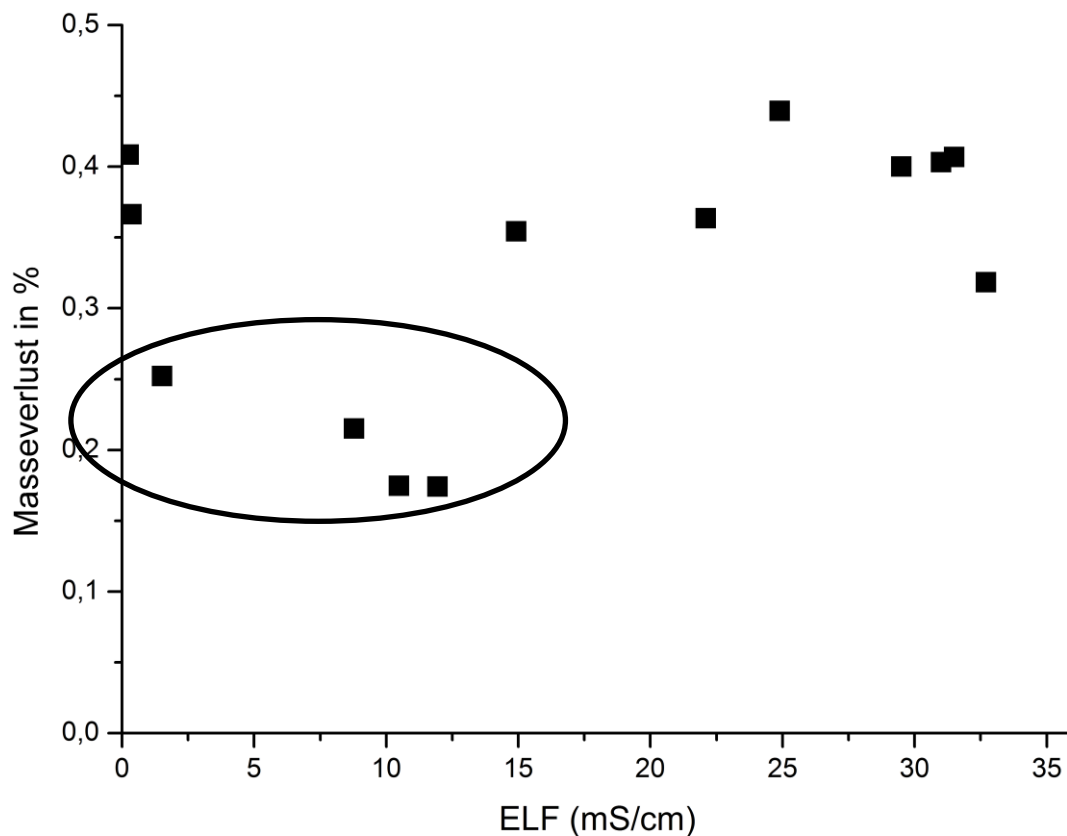


Abbildung 68: Ergebnisse der Batchversuche mit angepassten Leitfähigkeiten von DIN MW und DIN BW an die Gewässerdaten der verschiedenen Proben

Der mittlere Masseverlust der Proben bei den Batchversuchen lag wie in Abbildung 59 erneut bei etwa 0,35 w%. Ausnahmen bildeten die vier Proben (Nr. 86, 50, 233 und 231) im Bereich von 2 mS/cm bis 12 mS/cm (eingekreist). Der Gewichtsverlust der Proben lag in einem ähnlichen Bereich wie bereits bei den Batchversuchen mit Modelllösungen mit definierten W_0 -Faktoren, trotz unterschiedlichen Baustahlprobekörpern und anderen Modelllösungen mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten. Die Ergebnisse in der KMZ können in den Batchversuchen nicht wiedergefunden werden und die ELF spielt in den Batchversuchen ebenso keine Rolle.

Es wurde eine weitere Reihe Batchversuche mit nur einem Probekörper (Probe 50) bei jeweils drei verschiedenen Leitfähigkeiten der beiden DIN-Modelllösungen und im „realen“ Atlantikwasser (Belgien) durchgeführt. Nach dem Eintragen der Ergebnisse dieser Batchversuche in Abbildung 68 ergibt sich Abbildung 69.

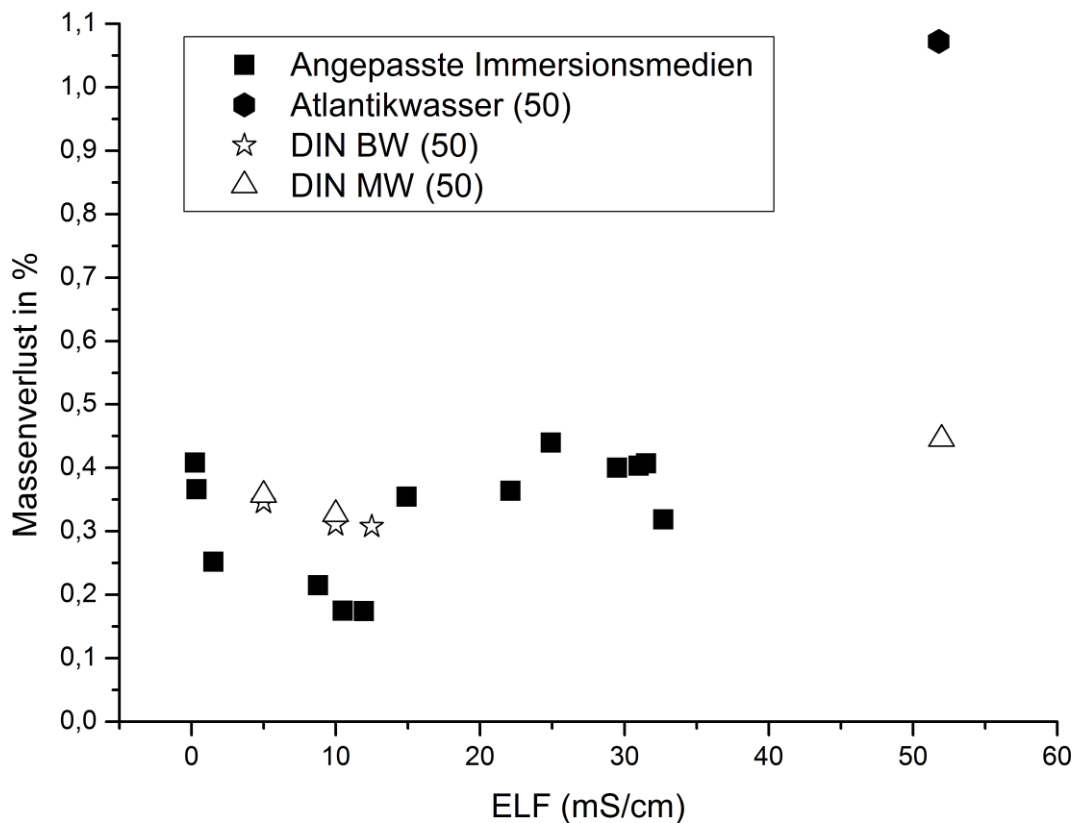


Abbildung 69: Übersicht über die Ergebnisse der verschiedenen Batchversuche in verschiedenen Modelllösungen und mit verschiedenen Probekörpern (23 °C; 50 % rel. Luftfeuchte)

Die Ergebnisse der Modelllösungen mit den Probekörpern aus Probe 50 relativieren die etwas geringeren Massenverluste der anderen Batchversuche zwischen 2 und 12 mS/cm und zeigen einen Massenverlust von 0,30 - 0,35 w% wie die anderen Proben in den Batchversuchen zuvor.

Das Atlantikmeerwasser zeigt einen deutlich höheren Massenverlust mit fast 1,1 w%. Weshalb der Gewichtsverlust in dem natürlichen Atlantik-Meerwasser um so viel höher liegt, lässt sich nicht durch die chemischen Gewässerparameter erklären, da diese nicht signifikant unterschiedlich sind. Möglicherweise spielen Einflüsse durch Mikroorganismen wie SRB eine Rolle, welche im Gegensatz zu den synthetisch hergestellten Modelllösungen dort enthalten sein können und die Korrosion signifikant erhöhen können. Diese Mikroorganismen sind in natürlichen Gewässern nahezu überall vorhanden [194].

5.7.8 Korrosionskoeffizienten

Zur Überprüfung ob ein berechneter Korrosionskoeffizient sinnvoll ist, wurde die mittlere Flächenkorrosionsrate der verschiedenen Baustahlproben in dem entsprechenden Gewässer des Unterwasserbereichs (UW) über die Korrosionsrate aus den entsprechenden

Laborversuchen in DIN MW und DIN BW aufgetragen [195] (Abbildung 70). Hierbei wurde Probe 127 aufgrund ihrer sehr hohen Korrosionsrate in DIN MW (vgl. Abbildung 62) aus der Betrachtung ausgeschlossen [195].

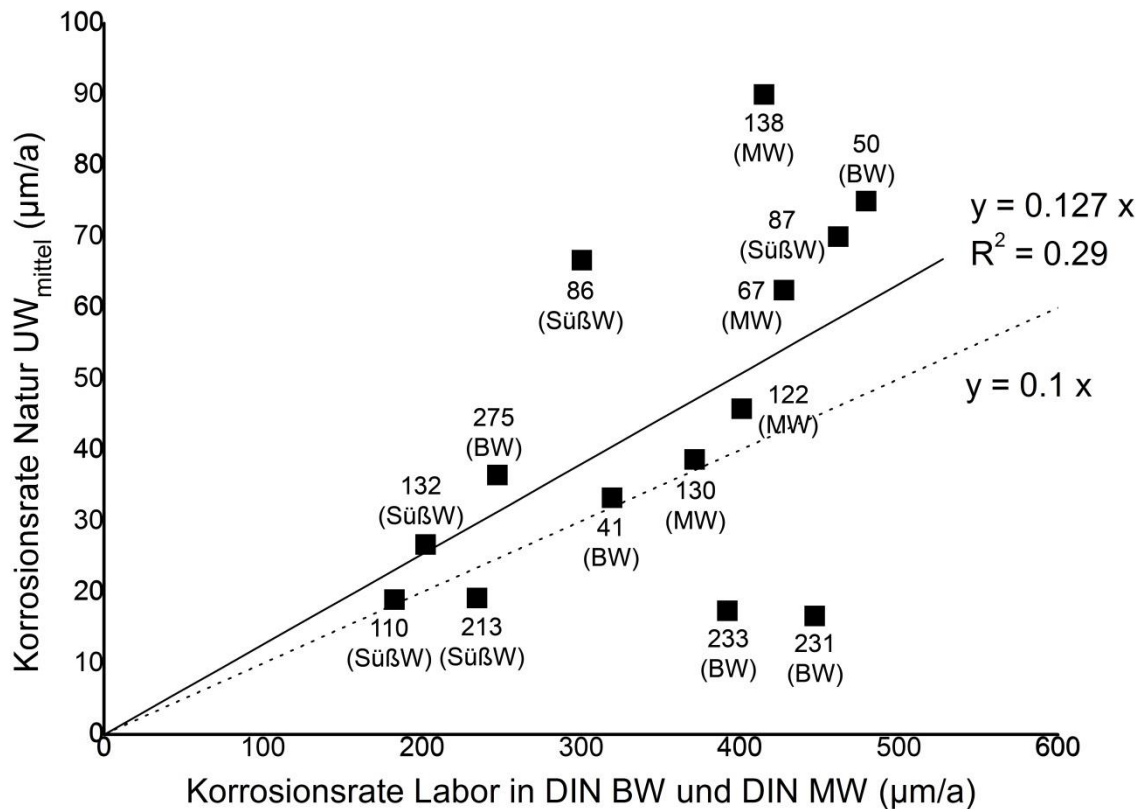


Abbildung 70: Korrosionsrate (UW) der Proben in der Natur über die jeweils entsprechende Korrosionsrate derselben Probe im Labor in DIN BW oder DIN MW (KMZ)

In Anbetracht dessen, dass das Bauwerksalter bei der Betrachtung der Korrosionsrate in der Natur außen vor gelassen wurde und bei den Versuchen in der KMZ der Einfluss der Stahlzusammensetzung nicht berücksichtigt wurde, ist das Bestimmtheitsmaß der Ausgleichsgerade nicht gut, aber sie stellt mit ihrer Steigung von 0,127 den Unterschied zwischen den Korrosionsraten der Natur und denen aus den Laborexperimenten mit einem Faktor von etwa 8 gut dar. Als Näherung ist die Gerade mit einer Steigung von 0,1 (Faktor 10 zwischen den Korrosionsraten) händisch eingezeichnet.

Die Ausgleichsgerade wurde bewusst durch den Ursprung gelegt, aufgrund der Annahme, dass bei keinerlei Korrosion in der Natur auch keinerlei Korrosion im Labor zu messen sein sollte. Eine Aufteilung der Ergebnisse der Probekörper nach den Modelllösungen in denen sie untersucht wurden (verd. DIN MW oder DIN BW), bringt hier keine weiteren Erkenntnisse.

Wird der Korrosionskoeffizient für alle 15 verwendeten Proben unter Berücksichtigung des Bauwerksalters (welches großen Einfluss auf die Korrosionsrate in der Natur hat) berechnet, folgen die Werte der Tabelle 24:

Tabelle 24: Werte der Korrosionskoeffizienten.

Jünger als 10 Jahre	Koeffizient CoC (-)	Standard- abweichung	Älter als 20 Jahre	Koeffizient CoC (-)	Standard- abweichung
Gesamt	9,79	4,50 (n=5)	Gesamt	11,20	7,17 (n=10)
BW	7,86	1,32 (n=3)	BW	14,54	8,77 (n=5)
MW	12,68	5,84 (n=2)	MW	7,87	1,93 (n=5)

Für Bauwerke, welche jünger als 10 Jahre sind, ergab sich ein Korrosionskoeffizient von 9,8 und für Bauwerke älter als 20 Jahre von 11,2. Bauwerke mit einem Alter zwischen 10 und 20 Jahren waren bei den 15 ausgewählten Bauwerken nicht enthalten. Der Korrosionskoeffizient ist bei den jüngeren Bauwerken geringer, da die Korrosionsraten bei diesen höher sind, als bei den älteren Bauwerken. Im Mittel liegen die Korrosionsraten bei den angepassten Laborversuchen ca. 10 Mal so hoch wie die Korrosionsraten im Unterwasserbereich in der Natur für junge Bauwerke und ca. 11 Mal so hoch für die älteren Bauwerke.

Der Faktor 10 bis 11 lässt sich im Diagramm (Abbildung 70) nicht exakt wieder finden, aber die Steigung von 0,127 (entspräche ca. einem Faktor 8 über alle Punkte) liegt nicht weit entfernt von dem Faktor 10 bis 11.

Für Brackwasser und für Strukturen, die älter als 20 Jahre sind, liegt der Faktor bei etwa 15 und im Meerwasser bei 8. Für Strukturen jünger als 10 Jahre ist die Korrosionsrate im Labor in DIN BW um das 8-fache höher und im synthetischen Meerwasser 12,5-fach höher.

Der CoC passt somit am besten im Meerwasser und bei älteren Bauwerken (älter als 20 Jahre) und für junge Bauwerke im Brackwasser. Die beste Übereinstimmung mit einem Faktor von ca. 8 in synthetischem Meerwasser kann durch die höhere Korrosionsrate in der Natur im Unterwasserbereich in Verbindung mit der niedrigeren Korrosionsrate im Labor im Vergleich zu den Werten in synthetischem Brackwasser erklärt werden. Die gleiche Übereinstimmung in synthetischem Brackwasser und für jüngere Konstruktionen kann durch die höheren Korrosionsraten in synthetischem Brackwasser (bezogen auf die Korrosionsraten in synthetischem Meerwasser) im Zusammenspiel mit den höheren Korrosionsraten der jüngeren Bauwerken in der Natur erklärt werden.

Weshalb generell nur die Korrosionsraten aus dem UW-Bereich verwendet werden sollten, zeigt die folgende Abbildung (Abbildung 71). In dieser sind die Korrosionsraten aus den

angepassten Laborversuchen in verdünnten DIN MW oder verdünnten DIN BW über die Korrosionsraten im Niedrigwasser(NW)-Bereich aufgetragen.

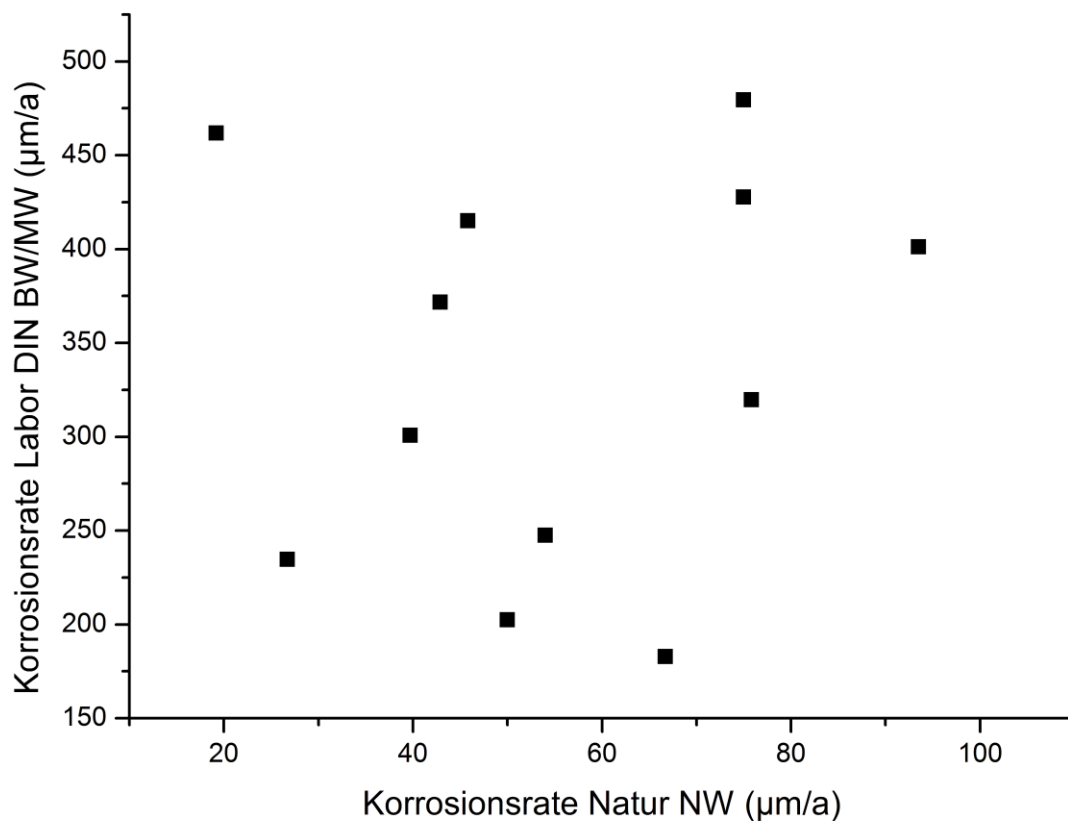


Abbildung 71: Korrosionsrate der angepassten Laborversuche über die Korrosionsrate NW aus der Natur.

Im Gegensatz zu Abbildung 70 lässt sich zwischen der Korrosionsrate im Niedrigwasserbereich und der Korrosionsrate der Laborversuche keinerlei Korrelation feststellen.

Dies kann vor allem an der ungleichmäßigen Abrostung im Niedrigwasserbereich und der dort vorhandenen Lochkorrosion liegen, da die Lochkorrosion sehr unregelmäßig ist und so teilweise durch diese „Löcher“ sehr hohe Korrosionsraten gemessen werden, welche sich dann in der gemittelten Korrosionsrate niederschlagen.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden experimentelle Einflüsse auf die Bestimmung von Korrosionsraten von Baustahlproben in einer elektrochemischen Korrosionsmesszelle näher untersucht. Hierbei wurden angeschliffene, blanke Baustahlproben, welche aus Spundwandbauwerken gewonnen wurden, unter unterschiedlichen Bedingungen geprüft.

Der Einsatz einer elektrochemischen Korrosionsmesszelle erwies sich als gutes Verfahren, welches eine schnelle und reproduzierbare Abschätzung der Korrosivität eines bestimmten Systems (Baustahl, Elektrolyt) unter definierten Bedingungen ermöglicht. Mit der Korrosionsmesszelle und den blanken Stahlproben wurde grundsätzlich die Anfangskorrosion erfasst, welche schneller abläuft als die Korrosion im weiteren Verlauf (z. B. nach der Ausbildung von Deckschichten).

Versuche mit Modelllösungen mit definiertem W_0 -Faktor:

Der Vergleich zwischen selbst erstellten synthetischen Modelllösungen mit dem empirischen W_0 -Faktor und realen Gewässern hat gezeigt, dass der W_0 -Faktor eine grobe Vorhersage der relativen Korrosivität eines Mediums im Rahmen der Untersuchung in einer elektrochemischen Korrosionsmesszelle (KMZ) zulässt. Es lässt sich prinzipiell festhalten, dass wie in der DIN 50929-3 beschrieben, je negativer der W_0 -Faktor eines Gewässers ist, desto höher ist die Korrosivität und damit auch die Korrosionsrate.

Der Unterschied der Korrosionsraten in der Natur, nach dem W_0 -Faktor aus der deutschen Norm, im Vergleich zu den Korrosionsraten aus der Korrosionsmesszelle kann durch die Deckschichtbildung in der Natur und die geringeren Gewässertemperaturen erklärt werden.

Bei Modelllösungen mit konstantem W_0 -Faktor von größer (positiver) als -6, jedoch unterschiedlicher Salzkonzentration, wurde eine erhöhte Korrosionsrate für höhere Salzkonzentrationen gefunden. In diesem Bereich nimmt zudem die Korrosionsrate bei geringerer Salzkonzentration ab. In der synthetischen Modelllösung mit einem W_0 -Faktor von -8 zeigt die Variation der Salzkonzentration bei gleichem W_0 -Faktor keine sichtbare Wirkung auf die erhaltenen Korrosionsraten.

Die Laborergebnisse mit den selbst erstellten synthetischen Modelllösungen wurden mit vier natürlichen Gewässern, deren W_0 -Faktor bestimmt wurde, verglichen. Die W_0 -Faktoren der natürlichen Gewässer und deren Korrosionsraten stimmten sehr gut mit denen der verwendeten synthetischen Modelllösungen in den Messungen in der KMZ überein.

Die Differenz zwischen den Korrosionsraten in der Natur im Unterwasserbereich und den Korrosionsraten in den synthetischen Modelllösungen in der KMZ, bewegt sich in etwa um den Faktor 10 oder höher. Mit den weiteren Korrosionszonen von Spundwänden ist ein Vergleich deutlich erschwert, da die Korrosionsraten in der Natur in den anderen Zonen einer größeren Streuung unterliegen als die Korrosion in der Unterwasserzone.

Bei den Batchversuchen über 30 Tage zeigten sich keine Unterschiede beim gravimetrisch bestimmten Massenverlust bei den verschiedenen Modelllösungen mit unterschiedlichen W_0 -Faktoren.

Kritisch betrachtet werden sollte die Bewertungsziffer N_1 des W_0 -Faktors die die Lage des Gewässers angibt, da sie gerade in Mündungsgebieten von Flüssen oder im Brackwasserbereich nicht eindeutig zuzuordnen ist.

Versuche mit Modelllösungen nach DIN 50905-4

Die Charakteristik von natürlichen Gewässern wurde durch synthetische Modelllösungen (Brack- und Meerwasser nach deutschen Standardverfahren (DIN 50905-4)) auf der Basis der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes simuliert. Dabei wurden dieselben Stahlproben in die verschiedenen Modelllösungen eingebracht, welche in den entsprechenden Gewässern verbaut waren.

Die Korrosionsgeschwindigkeit in der KMZ mit einer frisch präparierten und geschliffenen Baustahlprobe lag erwartungsgemäß deutlich über den Werten aus der Natur. Dabei ergab sich im Mittel in etwa der Faktor 10 zwischen den Ergebnissen aus den Versuchen und denen aus der Natur.

Die Korrosionsraten in der KMZ in Modelllösungen nach DIN stiegen mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit an. Ausnahmen ließen sich mit der chemischen Zusammensetzung der Stahlproben erklären. Der pH-Wert (zwischen 6,9 und 8,2) und der Sauerstoffgehalt (zwischen 6,9 mg/L und 7,5 mg/L) hatten nur einen geringen Einfluss auf die Ergebnisse.

In synthetischem Brackwasser nach DIN ergaben sich mit demselben Probekörper höhere Korrosionsraten als in synthetischem Meerwasser nach DIN bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit. Synthetisches Brackwasser enthält Thioacetamid, welches in wässrigen Lösungen Schwefelwasserstoff bildet, was die Korrosion von Baustahl stimuliert. Synthetisches Meerwasser enthält mehr Natriumhydrogenkarbonat, welches durch die Bildung von schützenden Calciumkarbonat-Schichten die Korrosionsbeständigkeit erhöhen kann.

Ein gebildeter Korrosionskoeffizient (lab/nat) zeigte die beste Übereinstimmung (nahe bei 1) in den Experimenten mit synthetischem DIN MW und älteren Konstruktionen sowie in der Kombination von synthetischem DIN BW und jungen Konstruktionen. Der Grund dafür ist, dass bei den Versuchen mit DIN MW die höhere Korrosionsrate in der Natur in Kombination mit der niedrigeren Korrosionsrate in den Laborexperimenten gefunden werden konnten. Der insgesamt hohe Korrosionskoeffizient kann vor allem auf die Verringerung der Korrosionsrate mit zunehmender Lebensdauer und gebildeter Deckschicht in der Natur zurückgeführt werden. Die Unterschiede zwischen den Korrosionsraten in der Unterwasserzone in der Natur zwischen jüngeren und älteren Bauwerken zeigen größeren

Einfluss auf den Korrosionskoeffizienten als die Unterschiede der Korrosionsraten in den Experimenten.

Für die Planung eines Bauwerks sind die Korrosionsraten über einen längeren Zeitraum von Bedeutung. Daher wird empfohlen den Vergleich der Korrosionsraten nur für Bauwerke zu errechnen, welche älter als 20 Jahre sind. Für diese erreichten die Laborversuche eine etwa 11-mal höhere Korrosionsrate. In DIN BW lag dieser Wert bei ca. 14,5 und beim DIN MW bei ca. 8.

Bei den Batchversuchen mit verdünnten Modellösungen nach DIN 50905-4 konnte kein Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit auf den Gewichtsverlust der Proben gefunden werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Dauer der Batchversuche zu kurz war, um Gewichtsunterschiede unter den vorgegebenen Bedingungen zu erhalten.

Untersuchung verschiedener Wasserparameter

Beschleunigend auf die Korrosion von Baustahl in den Laborversuchen wirkten sich eine Absenkung des pH-Wertes in den sauren Bereich und eine Temperaturerhöhung aus.

In bewegtem Wasser hat die Fließgeschwindigkeit kaum einen Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Bei unbewegtem Wasser wird die Korrosion deutlich verlangsamt, da der Ionenaustausch nur durch Diffusion stattfindet. Die Nernstsche Diffusionsschicht ist in bewegtem Wasser kleiner und beeinflusst die Korrosionsgeschwindigkeit somit weniger. Ebenfalls ist die Sauerstoffkonzentration an der Stahloberfläche in unbewegtem Wasser durch die Diffusion bestimmt.

Prinzipiell gilt bei den Versuchen in der KMZ, dass bei einer höheren ELF auch eine höhere Korrosionsrate erreicht wird. Dies gilt jedoch nur in einem Medium der gleichen Zusammensetzung und bei gleicher Stahlprobe. Erreichte die Salzkonzentration sehr hohe Werte bis hin zu einer gesättigten Lösung, dann sank die Korrosionsrate deutlich.

Die Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Konzentration an gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) auf Basis von Huminstoffen war in den Experimenten in der KMZ deutlich zu erkennen. Bei einer höheren Konzentration an DOC (Zugabe von HO 28 oder HO 13 FA) nahm die Korrosionsrate ab. Dies galt sowohl für die Zugabe von DOC zu einer Natriumsulfatlösung als auch zu einer Natriumchloridlösung. In der Natur konnte der gleiche Effekt gefunden werden.

Im W_0 -Faktor ist der Anteil von organischen Substanzen der Gewässer nicht enthalten. Da die DOC-Konzentration sowohl in der Natur als auch in den Laborversuchen deutlichen Einfluss auf die Korrosionsrate aufwies, sollte die DOC-Konzentration in die Bewertung oder in den W_0 -Faktor mit aufgenommen werden.

Bei der Zugabe von DOC (HO 13 FA) in den Batchversuchen zeigte sich kein Einfluss auf den Gewichtsverlust der Probekörper nach 30 Tagen.

Ebenfalls nicht im W_0 -Faktor enthalten ist der Sauerstoffgehalt des Gewässers. Bei sonst gleichen Bedingungen stieg die Korrosionsrate mit zunehmendem Sauerstoffgehalt. Der Sauerstoffgehalt bezieht sich dabei auf den Gehalt am Anfang des Versuches. Zum Ende jedes Versuches sank der Sauerstoffgehalt ab, was in den Versuchen jedoch keinen Einfluss auf die Korrosionsrate hatte.

Die Korrosionsraten von den blanken Spundwandstahlproben waren bei den Versuchen in der Natriumsulfat-Lösung fast durchgehend höher als bei den Versuchen in der Natriumchlorid-Lösung gleicher Ionenstärke. Zwischen diesen beiden Modelllösungen zeigten sich beim Vergleich der Korrosionsraten der einzelnen Proben im Variationsdiagramm statistisch signifikante Korrelationen. Im Vergleich mit den Korrosionsraten in DIN BW ergaben sich diese Zusammenhänge nicht eindeutig.

Untersuchung zur chemischen Zusammensetzung der Stähle

Der Einfluss der unterschiedlichen Baustahlzusammensetzungen auf die Korrosionsgeschwindigkeit bei elektrochemischen Messungen zeigte bei den Versuchen in der gleichen Modelllösung einen eindeutigen Effekt. Die Zuordnung der geringen Legierungselemente ist dabei nicht eindeutig. Tendenziell führte eine Erhöhung der Chrom-, Nickel- und Siliziumanteile zu einer erhöhten Korrosionsgeschwindigkeit, während Phosphor die Korrosionsgeschwindigkeit verringerte.

Die unterschiedlichen Stahlproben zeigten in allen Modelllösungen eine ähnliche relative Reihenfolge der Korrosionsraten. Eine niedrige Korrosionsrate zeigten die Proben 275, 231 und 41, welche alle aus Brackwasserbauwerken stammen. Die höchsten Korrosionsraten wurden bei den Proben 67, 127 und 233 gefunden.

Zwingende Korrelationen zwischen der chemischen Zusammensetzung der 15 verwendeten Spundwandstähle und der Höhe der Korrosionsraten ließen sich trotz des Einsatzes der leistungsfähigen Messzelle allerdings nicht erhalten.

Schlussfolgerungen

Ziel der Arbeit war die Überprüfung eines elektrochemischen Prüfverfahrens, welches quantitative Korrosionsraten errechnen lässt und diese mit Daten aus der Natur zu vergleichen um mögliche Korrelationen zu finden.

Der W_0 -Faktor kann für Vergleiche zwischen natürlichen Gewässern und synthetischen Modelllösungen innerhalb der Messzelle über den kompletten Bereich des W_0 -Faktors verwendet werden. Im Vergleich mit den Korrosionsraten in der Natur liegen die Korrosionsraten in der Messzelle deutlich höher. Diese liegen in den meisten Fällen um

einen Faktor 10 höher als in der Natur. Zudem sollte die DOC-Konzentration in den W_0 -Faktor mit einbezogen werden.

Für eine schnelle Variante des Vergleichs der Korrosionsraten bieten sich die beiden Modelllösungen nach DIN an (DIN MW und DIN BW). Bei der Verdünnung dieser Modelllösungen nach DIN auf die entsprechende elektrische Leitfähigkeit des natürlichen Gewässers ergeben sich nahezu die gleichen W_0 -Faktoren für die natürlichen Gewässer und die verdünnten DIN-Standardlösungen.

Trotz der Erfassung der erhöhten Anfangskorrosion in der Messzelle, sollten für den Vergleich zwischen Labor und Natur die Korrosionsraten von älteren Bauwerken (> 20 Jahren) herangezogen werden, da der Unterschied der Korrosionsraten in der Natur zwischen jungen und älteren Bauwerken enorm ist.

Die chemische Zusammensetzung der Baustähle resultiert in großen Unterschieden bei den Korrosionsraten in der Messzelle. In der Natur hingegen fallen die geringen Unterschiede nicht ins Gewicht. Für Vergleiche mit der Natur sollte daher eine Stahlprobe verwendet werden, welche ein Mittelmaß bei den Korrosionsraten in der Messzelle aufwies.

Im Mittel über alle Versuchsvarianten hinweg lässt sich ein Faktor von 10 zwischen den Korrosionsraten in der Natur und im Labor als erste, gute Näherung annehmen.

Summary

Within this thesis, experimental influences on the determination of corrosion rates of mild steel samples in an electrochemical corrosion measuring cell were examined. This was achieved by testing partially ground bare mild steel samples that were taken from sheet pile walls under various conditions. The application of an electrochemical corrosion measuring cell has proven to be a fitting process that facilitates a fast and reproducible estimate of a certain systems' (mild steel, electrolyte) corrosivity under specific conditions. By use of the corrosion measuring cell and the bare steel samples strictly the initial corrosion, which proceeds faster than the corrosion over time (e.g. after the formation of a corrosion product layer), was determined.

Tests with model solutions with defined W_0 -factor:

The comparison between self-prepared synthetic model solutions with the W_0 -factor and natural water has shown that the W_0 -factor allows a rough prediction of the relative corrosivity of a medium within the scope of the examination in an electrochemical corrosion measuring cell (CMC). It can principally be stated that just as described within the German standard DIN 50929-3 the more negative the W_0 -factor of a water the higher its corrosivity and therefore also its corrosion rate. The difference of natural corrosion rates, according to the W_0 -factor in DIN 50929-3, and corrosion rates of the corrosion measuring cell can be explained through the formation of a corrosion products layer in nature and lower water temperatures. For model solutions with a constant W_0 -factor higher (more positive) than -6 but different salt concentrations an increased corrosion rate for higher salt concentration was found. Within this range the corrosion rate also decreases with lower salt concentration. In a synthetic model solution with a W_0 -factor of -8 the variation of salt concentration with a consistent W_0 -factor does not show any apparent effect on the determined corrosion rates.

The laboratory results of the self-prepared synthetic model solutions were compared to four natural waters with determined W_0 -factors. The W_0 -factors and corrosion rates of the natural waters match very well those of the used synthetic model solutions in measurements within the CMC.

The difference between corrosion rates in natural underwater zone and synthetic model solutions in the CMC ranges around factor 10 or higher. The comparison to other corrosion zones in sheet pile walls is much more difficult since corrosion rates in nature within these other zones are subject to a much higher variance than those in the underwater zone.

Batch experiments over 30 days have shown no differences in gravimetrically determined mass loss for the different model solutions with different W_0 -factors. Hereby the score N_1 of the W_0 -factor which indicates the position of the water should be considered critically since

especially in estuarial areas of rivers and in brackish water it cannot be assigned unambiguously.

Test with model solutions after DIN 50905-4

The characteristics of natural waters were simulated through synthetic model solutions (brackish and sea water after German standardized methods (DIN 50905-4)) by means of the electrical conductivity and the pH-value. Thereby steel samples that were also used in the corresponding waters were inserted into the model solutions.

The corrosion rate of a freshly prepared and grounded mild steel sample in the CMC was expectedly much higher than in nature. A mean of about a factor 10 between the experimental and natural results was determined.

Corrosion rates in the CMC in model solutions after DIN increased with growing electrical conductivity. Exceptions could be explained by the chemical composition of the steel samples. The pH-value (between 6.9 and 8.2) and oxygen concentration (between 6.9 mg/L and 7.5 mg/L) only had very little influence on the results.

Batch experiments with model solutions after DIN 50905-4 did not show any influence of the electric conductivity. This can be explained by the fact that the duration of the batch experiments was too short to determine mass differences under the given conditions.

In synthetic brackish water after DIN the same sample revealed higher corrosion rates than in synthetic sea water after DIN despite the same electric conductivity. Synthetic brackish water contains thioacetamid that forms hydrogen sulphide which stimulates the corrosion of mild steel. Synthetic sea water on the other side contains more sodium hydrogen carbonate which can increase the corrosion stability through the formation of protecting calcium carbonate layers.

The corrosion coefficient (lab/nat) shows the best correlation (near 1) in experiments with synthetic DIN sea water and older structures as well as in the combination of synthetic DIN brackish water and young structures. The reason for this is that in experiments with DIN sea water a higher corrosion rate in nature in combination with a lower corrosion rate in laboratory experiments could be found. The overall higher corrosion coefficient can be mainly attributed to the reduction of the corrosion rate with increasing lifetime and the built corrosion product layer in nature. The difference between the corrosion rates in the underwater zone in nature between younger and older structures shows a much higher influence on the corrosion coefficient than the differences in experimentally determined corrosion rates. When planning a structure the corrosion rates over a longer period of time are of more importance. It is therefore recommended to calculate the comparison of corrosion rates only for structures that are older than 20 years. For those, the laboratory experiments reached corrosion rates

that were about 11 times higher. This value was determined at about 14.5 for DIN brackish water and at about 8 for DIN sea water.

The batch experiments with DIN brackish water and DIN sea water have shown that hereby different electrical conductivity has no considerable influence on the corrosion rate or the mass loss of the samples.

Examination of different water parameters

A decrease in the pH-value towards an acid pH-value as well as an increase in temperature has shown to accelerate the corrosion of mild steel. In moving water flow velocity hardly has an impact on the corrosion rate. Lentic water significantly slows down corrosion since the ion exchange only occurs through diffusion. In moving water the Nernst diffusion layer is thinner and therefore has less influence on the corrosion rate. Furthermore the oxygen concentration at the steel surface is also determined by diffusion in lentic water.

In principle is it true for experiments in the CMC that an increasing ELF accomplishes a higher corrosion rate. This, however, is only true for a medium of the same composition and an identical steel sample. Whenever the salt concentration hit high values close to saturation the corrosion rate decreased significantly.

The dependency of the corrosion rate on the dissolved organic carbon (DOC) concentration on the base of humic substances was clearly detectable in all experiments in the CMC. With a higher concentration of DOC out of the lake Hohloh (HO) as source of DOC (addition of HO 28 or HO 13 FA) the corrosion rate dropped. This was true for the addition of DOC to both a sodium sulfate solution and a sodium chloride solution. The same effect was found in nature.

The W_0 -factor does not include the percentage of organic substances in the water. Since both in nature and in the laboratory experiments the DOC concentration has shown to have a significant influence on the corrosion rate, the DOC concentration should be included in the W_0 -factor. The addition of DOC (HO 13 FA) to the batch experiments did not show any influence on the samples' mass loss after 30 days.

The W_0 -factor does also not include the water's oxygen concentration. With otherwise identical conditions the corrosion rate increased with a growing oxygen concentration. The oxygen concentration thereby is the concentration at the beginning of the experiment. At the end of each experiment the oxygen concentration dropped, which, however, did not have an influence on the corrosion rate.

The corrosion rates of the bare sheet pile wall steel samples were almost always higher during the experiments in sodium sulfate solution than during experiments in sodium chloride solution of the same ionic strength. Between those two model solutions the comparison of each sample's corrosion rates in a variation diagram has shown statistically significant correlations. Compared to the corrosion rates in DIN brackish water these correlations did not show as clearly.

Examination of the steels' chemical composition.

The influence of different mild steel compositions on the corrosion rate in electrochemical measurements did show a distinct effect during the experiments with the same model solution. The allocation of the minor alloy elements thereby is not unambiguous. Tendentially an increase of the chromium, nickel and silicon percentage lead to a higher corrosion rate while adding phosphor reduced the corrosion rate. The different steel samples did show a similar relative order of corrosion rates in all model solutions. A low corrosion rate was found for samples 275, 231 and 41, all of which originate from steel structures in brackish water. The highest corrosion rates were found for samples 67, 127 and 233. Stringent correlations between the chemical composition of the 15 used sheet pile steels and the corrosion rates, however, could not be determined despite the use of the powerful measuring cell.

Conclusions

The aim of this thesis was the validation of an electrochemical testing method that computes quantitative corrosion rates and to compare them to data of nature in order to find possible correlations.

The W_0 -factor can be used throughout its range for comparisons between natural waters and synthetic model solutions in the measuring cell. Compared to the corrosion rates in nature corrosion rates in the measuring cell are significantly – mostly 10 times - higher.

Furthermore the DOC concentration should be included in the W_0 -factor. For a quick version of corrosion rate comparison both model solutions after DIN (DIN sea water and DIN brackish water) can be employed. When the model solutions after DIN are diluted to the appropriate electrical conductivity of the natural water almost the same W_0 -factors occur for the natural waters and the diluted DIN standard solutions. Despite the acquisition of a higher initial corrosion in the measuring cell the comparison between laboratory and nature should be determined by the use of older structures (> 20 years) since the difference of corrosion rates in nature between young and old structures is significant.

The chemical composition of mild steels results in great differences of corrosion rates in the measuring cell. In nature, however, the small differences are of no consequences. Therefore

a steel sample that has shown a mediocrity in corrosion rates in the measuring cell should be used for comparison with nature.

On average for all experiments a factor 10 between corrosion rates in nature and in the laboratory can be assumed as a first plausible approximation.

7. Ausblick

Im Verlaufe dieser Arbeit ergaben sich interessante Fragestellungen, die den Inhalt anknüpfender Studien darstellen können.

Neben den 15 ausgewählten Proben stehen noch 26 weitere Proben für weiterführende Versuche zur Verfügung. Diese könnten ebenso in den angepassten DIN-Modelllösungen, je nach Wasserchemismus des Ortes der Probenahme, untersucht werden, um die allgemeine Aussagekraft des resultierenden Korrosionskoeffizienten zu erhöhen. Vorzuziehen wären Proben von älteren Bauwerken, da diese für die Bauwerksplanung von besonderer Bedeutung sind.

Dabei sollten die Versuche nicht unter Standard-Bedingungen (20 °C) sondern bei Temperaturen um 10 °C oder sogar noch etwas kühleren Temperaturen durchgeführt werden um einen näheren Bezug zur Natur zu haben und so den CoC besser anzupassen.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass der W_0 -Faktor eine Möglichkeit darstellt um eine Vorhersage über die Korrosivität eines Mediums zu treffen. Die realen Gewässer, die hier zum Vergleich standen, deckten die untersuchten Randbereiche mit einem W_0 -Faktor von ca. -10 und +2 ab. Um die Ergebnisse zu festigen, sollten weitere Versuche mit realen Gewässern durchgeführt werden, die einen W_0 -Faktor zwischen -8 bis 0 haben. Dies könnten z. B. Brackwasser-Gewässer oder salzhaltigere Süßwässer sein.

Versuche mit einem definiertem O_2/N_2 -Verhältnis würden eine weitere Aussage über den Einfluss von Sauerstoff auf die Korrosion ermöglichen. Des Weiteren könnten Versuche durchgeführt werden, bei denen der Sauerstoffgehalt in übersättigte Bereiche der jeweiligen Lösung gebracht wird. Für bessere Vergleiche mit der Natur könnte über ein definiertes O_2/N_2 -Verhältnis evtl. auch die genauen Jahresmittelwerte von natürlichen Gewässern bei den Versuchen eingestellt werden um möglicherweise Korrosionsraten zu erhalten, welche der Natur mehr entsprechen.

Im Zuge dieser Versuche könnten ebenso Versuche mit der Zugabe von sulfatreduzierenden und/oder schwefeloxidierenden Mikroorganismen durchgeführt werden, um Bauwerke in Böden mit diesen Mikroorganismen zu simulieren, was zu deutlich höheren Korrosionsraten führen kann.

Der Einfluss der Stahlzusammensetzung ergab keine eindeutigen Korrelationen. Durch weitere Untersuchungen mit definiert hergestellten Proben kann der Einfluss der einzelnen Legierungsbestandteile auf die Korrosion besser analysiert und eventuell kann durch eine

geringe Veränderung der Legierungszusammensetzungen ein Baustahl entwickelt werden, welcher korrosionsbeständiger als die meisten anderen ist.

8. Literatur

- [1] Fachausschuss für Korrosionsfragen, Kathodischer Korrosionsschutz im Wasserbau, 3rd ed., 2009.
- [2] Internal corrosion of water distribution systems, 2nd ed., The Foundation, Denver, CO, 1996.
- [3] H. Kaesche, Corrosion of metals: Physicochemical Principles and Current Problems, Springer, Berlin [etc.], 2003.
- [4] F.L. La Que, H.R. Copson, Corrosion Resistance of Metals and Alloys, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1963.
- [5] H.H. Uhlig, The Corrosion Handbook, John Wiley & Sons, New York, N.Y., 1948.
- [6] G. Kreysa, Corrosion handbook: Corrosive agents and their interaction with materials, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [7] A. Rahmel, W. Schwenk, Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen, 1st ed., Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1977.
- [8] Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch: TrinkwV 2001, 2001.
- [9] A. Heeling, Ein Vierteljahrhundert Spundwanddickenmessung mittels Ultraschall bei der Bundesanstalt für Wasserbau, Berlin, 2010.
- [10] DIN 50929-3, Korrosionswahrscheinlichkeit metallischer Werkstoffe, Böden. September 1985.
- [11] C. Houyoux, Alberts D., Heeling A., Benaissa B., De Cristofaro N., Design method for steel structures in marine environment including the corrosion behaviour: Final report, EUR-OP, Luxembourg, 2007.
- [12] E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101st ed., Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [13] S. Sawant, A. Wagh, Corrosion behaviour of metals and alloys the waters of the Arabian Sea, Corrosion Prevention & Control (1990).
- [14] DIN EN ISO 8044, Korrosion von Metallen und Legierungen, Grundbegriffe und Definitionen. November 1999.
- [15] P.A. Schweitzer, Fundamentals of corrosion: Mechanisms, causes, and preventative methods, CRC Press, Boca Raton, FL, 2010.

- [16] H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme mit 21 Tabellen, 3rd ed., Springer, Berlin [u.a.], 1990.
- [17] A. Bukowiecki, Neuere Anschauungen über das Verhältnis der elektrochemischen zur chemischen Korrosion, *Chimia* 1952 156–163.
- [18] R.W. Revie, H.H. Uhlig, Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering, 4th ed., Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2008.
- [19] S.C. Kolesar, Principles of Corrosion, in: 12th International Reliability Physics Symposium, Las Vegas, NV, USA, pp. 155–167.
- [20] A. Zayed, Y. Garbatov, C.G. Soares, G. Wang, Environmental factors affecting the time dependent corrosion wastage of marine structures, *Maritime Transportation and Exploitation of Ocean and Coastal Resources* 1 (2005) 589–598.
- [21] R.E. Melchers, Modeling of Marine Immersion Corrosion for Mild and Low-Alloy Steels—Part 1: Phenomenological Model, *Corrosion* 59 (4) (2003) 319–334.
- [22] B.B. Chernov, S.A. Ponomarenko, Physicochemical modelling of metal corrosion in seawater, *Protection of Metals* 27 (5) (1991) 612–615.
- [23] R.E. Melchers, Effect of Immersion Depth on Marine Corrosion of Mild Steel, *Corrosion* 61 (9) (2005) 895–906.
- [24] R.E. Melchers, Mathematical modelling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel, *Corrosion Science* 45 (5) (2003) 923–940.
- [25] R.E. Melchers, R. Jeffrey, Early corrosion of mild steel in seawater, *Corrosion Science* 47 (7) (2005) 1678–1693.
- [26] E. Chappell, Influence of Rust-Film Thickness upon the Rate of Corrosion of Steels, *Industrial and Engineering Chemistry*; 19 (4) (1927) 464–467.
- [27] R.E. Melchers, The effects of water pollution on the immersion corrosion of mild and low alloy steels, *Corrosion Science* 49 (8) (2007) 3149–3167.

- [28] G.H. Booth, A.W. Cooper, A.K. Tiller, Corrosion of mild steel in the tidal waters of the thames estuary I. Results of six-months' and one year's immersion, *J. Appl. Chem.* 13 (5) (1963) 211–220.
- [29] W.D. Callister, *Materials science and engineering: An introduction*, 7th ed., John Wiley & Sons, New York, 2007.
- [30] C.G. Soares, Y. Garbatov, A. Zayed, G. Wang, Non-linear corrosion model for immersed steel plates accounting for environmental factors, *Transactions of the Society of Naval Architects and Marine Engineers* 113 (2005) 306–322.
- [31] Soares C. Guedes, Y. Garbatov, Reliability of maintained, corrosion protected plates subjected to non-linear corrosion and compressive loads, *Marine Structures* 12 (6) (1999) 425–445.
- [32] K.-H. Lautenschläger, K. Krause, *Elektrochemie: Mit 5 Tabellen und 79 Aufgaben mit ausführlichen Lösungen*, Fachbuchverl., Leipzig [u.a.], 1992.
- [33] G. Schikorr, Über das System Eisen-Wasser, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* (35) (1929) 62–65.
- [34] G. Wieland, J. Frenzel, *Wasserchemie*, 12th ed., Vulkan, Essen, 1999.
- [35] J.A.V. Butler, Studies in heterogeneous equilibria. Part II.—The kinetic interpretation of the nernst theory of electromotive force, *Transactions of the Faraday Society* 19 (1924) 729–733.
- [36] J.A.V. Butler, Studies in heterogeneous equilibria. Part III. A kinetic theory of reversible oxidation potentials at inert electrodes, *Transactions of the Faraday Society* 19 (1924) 734–739.
- [37] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer, New York, 2010.
- [38] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 2nd ed., Spektrum, Akad. Verl, Heidelberg, 2011.
- [39] ASTM G102, *Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*, 2010.

- [40] U.R. Evans, C. Taylor, Mechanism of atmospheric rusting, *Corrosion Science* 12 (3) (1972) 227–246.
- [41] DIN 50900-2, Korrosion der Metalle, Begriffe. Juni 2002.
- [42] H. Grubitsch, E. Voutilainen, H. Väyrynen, Elektrochemische und chemische Korrosion, *Materials and Corrosion* 1 (12) (1950) 477–481.
- [43] E. Plank, A. Urmanczy, Mechanismus der Korrosion des Thalliums, *Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie)* 241 (2-3) (1939) 158–164.
- [44] N. Takeno, Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases, 2005.
- [45] K.-H. Tostmann (Ed.), *Korrosion: Ursachen und Vermeidung*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2000.
- [46] J. Tafel, Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung, *Zeitschrift für physik. Chemie* 50 (1905) 641.
- [47] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung, *Zeitschrift für physik. Chemie* 150 (1930) 203–213.
- [48] H.H. Uhlig, Effect of Metal Composition and Structure On Corrosion and Oxidation, *Corrosion* 19 (7) (1963) 231t-237t.
- [49] G. Schikorr, Über das Rosten des Eisens bei Sauerstoffüberschuss, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 39 (7a) (1933) 409–472.
- [50] N. Ibl, Probleme des Stofftransportes in der angewandten Elektrochemie, *Chemie Ing. Techn.* 35 (5) (1963) 353–361.
- [51] A. Molina, J. González, E. Laborda, R.G. Compton, On the meaning of the diffusion layer thickness for slow electrode reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (7) (2013) 2381.
- [52] H. Grubitsch, Korrosion und Reststrom, *Materials and Corrosion* 5 (12) (1954) 500–508.
- [53] M. Fontana, N. Greene, *Corrossion engineering*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, N.Y, 1987.

- [54] U. Stöckgen, Kinetische Untersuchungen an passivierenden Oxidschichten auf Eisen: Dissertation, Papierflieger GbR, Clausthal-Zellerfeld, 1997.
- [55] B. Ilschner, G. Wranglén, Korrosion und Korrosionsschutz, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1985.
- [56] U.R. Evans, Mechanism of rusting, Corrosion Science 9 (11) (1969) 813–821.
- [57] G. Enke, Prüfung und Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit von Stählen. Herausg.: Verein Deutscher Eisenhüttenleute; bearb.: Unterausschuß für Korrosion des Werkstoffausschusses. 120 S. (DIN C 5) (1973), 140 Abb. und 10 Tab. -Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf. 42,- DM, Materials and Corrosion 25 (8) (1974) 635.
- [58] K. Bohnenkamp, Über die Sauerstoffkorrosion des Eisens– Versuche ohne Rostschichten, Arch. Eisenhüttenwesen 47 (1976) 253–258.
- [59] DIN EN ISO 12944-2, Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungsstoffe. 1998.
- [60] T. Misawa, T. Kyuno, W. Suëtaka, S. Shimodaira, The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels, Corrosion Science 11 (1) (1971) 35–48.
- [61] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel, Corrosion Science 14 (4) (1974) 279–289.
- [62] C. Thee, L. Hao, J. Dong, X. Mu, X. Wei, X. Li, W. Ke, Atmospheric corrosion monitoring of a weathering steel under an electrolyte film in cyclic wet–dry condition, Corrosion Science 78 (2014) 130–137.
- [63] M. Stratmann, R.K. Bohnenkamp, H.-J. Engell, Versuche zum Verständnis des Ablaufs der Atmosphärischen Korrosion des Eisens, Materials and Corrosion 34 (12) (1983) 604–612.
- [64] H. Gräfen, Korrosion verstehen - Korrosionsschäden vermeiden: Ergebnisse angewandter Korrosionsforschung in Deutschland ; 20 Jahre Forschungs- und Entwicklungsprogramm Korrosion und Korrosionsschutz (FE-KKs), Kuron, Bonn, (1994).

- [65] DIN 81249-2, Korrosion von Metallen in Seewasser und Seeatmosphäre - Freie Korrosion in Seewasser. November 1997.
- [66] J. Liao, K. Kishimoto, M. Yao, Y. Mori, M. Ikai, Effect of ozone on corrosion behavior of mild steel in seawater, *Corrosion Science* 55 (2012) 205–212.
- [67] J. Chen, R.M. Asmussen, D. Zagidulin, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, Electrochemical and corrosion behavior of a 304 stainless-steel-based metal alloy wastefrom in dilute aqueous environments, *Corrosion Science* 66 (2013) 142–152.
- [68] Y.-s. Ji, W. Zhao, M. Zhou, H.-r. Ma, P. Zeng, Corrosion current distribution of macrocell and microcell of steel bar in concrete exposed to chloride environments, *Construction and Building Materials* 47 (2013) 104–110.
- [69] R.E. Melchers, Pitting Corrosion of Mild Steel in Marine Immersion Environment—Part 1: Maximum Pit Depth, *Corrosion* 60 (9) (2004) 824–836.
- [70] R.E. Melchers, Pitting Corrosion of Mild Steel in Marine Immersion Environment—Part 2: Variability of Maximum Pit Depth, *Corrosion* 60 (10) (2004) 937–944.
- [71] C.F. Dong, H. Luo, K. Xiao, Y. Ding, P.H. Li, X.G. Li, Electrochemical Behavior of 304 Stainless Steel in Marine Atmosphere and Its Simulated Solution, *Analytical Letters* 46 (1) (2013) 142–155.
- [72] U.R. Evans, T.P. Hoar, The Velocity of Corrosion from the Electrochemical Standpoint. Part II, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 137 (832) (1932) 343–365.
- [73] J. Reeve, G. Bech-Nielsen, The Stern-Geary method. Basic difficulties and limitations and a simple extension providing improved reliability, *Corrosion Science* 13 (5) (1973) 351–359.
- [74] J.R. Scully, Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates, *Corrosion* 56 (2) (2000) 199–218.

- [75] Pražák, Über Abhängigkeiten zwischen Polarisationswiderstand und Korrosionsgeschwindigkeit der Metalle, Werkstoffe und Korrosion 19 (1968) 845–848.
- [76] C. Wagner, W. Traud, Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie 44 (7) (1938) 391–402.
- [77] E. McCafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, Corrosion Science 47 (12) (2005) 3202–3215.
- [78] E. Heitz, Korrosionsprüfung durch Stromdichte-Potential-Messungen in flüssigen Medien, Frankfurt, 1968.
- [79] J. González, A. Molina, M. Escudero, C. Andrade, Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates - I. Polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete, Corrosion Science 25 (10) (1985) 917–930.
- [80] H.J. Flitt, D.P. Schweinsberg, Evaluation of corrosion rate from polarisation curves not exhibiting a Tafel region, Corrosion Science 47 (12) (2005) 3034–3052.
- [81] D. Alberts, A. Heeling, Wanddickenmessung an korrodierten Stahlspundwänden, 1997.
- [82] W. Hein, Korrosion über und unter dem Wasserspiegel, Mitteilungsblatt der BAW 55 (1984).
- [83] R. Granata, J. Wilson, and J. Fisher, Assessing Corrosion on Steel Structures Using Corrosion Coulometer, J. Infrastruct. Syst. 2 (3) 139–144.
- [84] X.D. Zhao, G.F. Xi, J. Yang, Comparative Study on Corrosion of Mild Steel in Natural and Simulated Marine Environment, AMM 66-68 (2011) 1828–1831.
- [85] W. Hein, Zur Korrosion von Stahlspundwänden in Wasser, Mitteilungsblatt der BAW 67 (1990).
- [86] Arbeitsausschuss Ufereinfassungen, Empfehlungen des Arbeitsausschusses Ufereinfassungen: Häfen und Wasserstraßen - EAU, 8th ed., Ernst, Berlin, 1990.

- [87] J. Morley, D. W. Bruce, Survey of steel piling performance in marine environments, ECSC Sponsored Research Contract 7210 (1983).
- [88] N. Farro, L. Veleva, P. Aguilar, Copper Marine Corrosion: I. Corrosion Rates in Atmospheric and Seawater Environments of Peruvian Port, *The Open Corrosion Journal* 2 (2009) 130–138.
- [89] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2000.
- [90] M. Schulze, W. Schwenk, Über den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit und der NaCl-Konzentration auf die Sauerstoffkorrosion unlegierten Stahls in Wässern, *Materials and Corrosion* 31 (8) (1980) 611–619.
- [91] M. Stratmann, G.K. Hoffmann, J. Müller, Die Bedeutung von Rostschichten für den Ablauf von Korrosionsreaktionen bei niedrig legierten Stählen, *Materials and Corrosion* 42 (9) (1991) 467–472.
- [92] J. Ott, *Meereskunde: Einführung in die Geographie und Biologie der Ozeane ; 13 Tabellen*, 2nd ed., Ulmer, Stuttgart, 1996.
- [93] H. Sontheimer, P. Spindler, U. Rohmann, *Wasserchemie für Ingenieure*, ZfGW-Verlag, Frankfurt (Main), 1980.
- [94] W. Beck, von Hessert F., Über den Mechanismus der Hemmung der Korrosionsgeschwindigkeit durch kolloide Stoffe, *Zeitschrift für Elektrochemie* 37 (1) (1931) 11–20.
- [95] A. Thiel, Die Korrosion der Metalle als Elektrochemisches Problem, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 33 (9) (1927).
- [96] M. Werner, Korrosion und Aktivierungswärme, *Materials and Corrosion* 6 (3) (1955) 113–117.
- [97] R.E. Melchers, Effect of Temperature on the Marine Immersion Corrosion of Carbon Steels, *Corrosion* 58 (9) (2002) 768–782.
- [98] F.P. Ijsseling, General guidelines for corrosion testing of materials for marine applications: Literature review on sea water as test environment, *British Corrosion Journal* 24 (1) (1989) 53–78.

- [99] L.W. Haase, Korrosionsverhalten in sehr verdünnten wässrigen Lösungen III Korrosionen bei Temperaturen unter 100°C, *Materials and Corrosion* 1 (4) (1950) 129–132.
- [100] L.S. McNeill, M. Edwards, The Importance of Temperature in assessing Iron Pipe Corrosion in Water Distribution Systems, *Environmental Monitoring and Assessment* 77 (3) (2002) 229–242.
- [101] O. Eckel, Reuter H., Zur Berechnung des sommerlichen Wärmeumsatzes in Flussläufen, *Geografiska Annaler* (Vol. 32) (1950) 188–209.
- [102] DIN 25814, Bestimmung gelöster Sauerstoff. November 1992.
- [103] K.A. Chandler, *Marine and offshore corrosion*, Butterworths, London, Boston, 1985.
- [104] H.H. Uhlig, D.N. Triadis, M. Stern, Effect of Oxygen, Chlorides, and Calcium Ion on Corrosion Inhibition of Iron by Polyphosphates, *J. Electrochem. Soc.* 102 (2) (1955) 59.
- [105] U.R. Evans, Mears R.B., The Velocity of Corrosion from the Electrochemical Standpoint. Part III, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 146 (856) (1934) 153–165.
- [106] L.M. Sigg, W. Stumm, *Aquatische Chemie: Einführung in die Chemie natürlicher Gewässer*, 5th ed., vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, Zürich, 2011.
- [107] G. Bohnsack, *Chlorid und die Korrosion von Eisen und Stahl*, Vulkan-Verl., Essen, 1984.
- [108] DIN 38409-7, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7). 2005.
- [109] DIN 38404-10, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen (Gruppe C) – Teil 10: Berechnung der Calcitsättigung eines Wassers (C 10). 2012.
- [110] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*, 3rd ed., Wiley, New York, 1996.

- [111] E. Mattsson, Basic corrosion technology for scientists and engineers, 2nd ed., Institute of Materials, IOM Communications, London, 2001.
- [112] S. Elbeik, A. Tseung, A.L. Mackay, The formation of calcareous deposits during the corrosion of mild steel in sea water, *Corrosion Science* 26 (9) (1986) 669–680.
- [113] M.S. Eswaran, K. Nair, P.K. Mathur, Mild steel corrosion in fresh water, *Corrosion Prevention and Control* 1993 (1993) 136–140.
- [114] B.B. Chernov, T.B. Pustovskih, Effect of carbonate/calcium equilibria on the corrosion behavior of St3 steel in seawater., *Protection of Metals (Russia)* (1986).
- [115] H. Subramanian, V. Subramanian, P. Chandramohan, M. Srinivasan, S. Rangarajan, S. Narasimhan, S. Velmurugan, Role of magnesium ions in reducing high temperature aqueous corrosion of carbon steel, *Corrosion Science* 70 (2013) 127–139.
- [116] G. Butler, J.G. Beynon, The corrosion of mild steel in boiling salt solutions, *Corrosion Science* 7 (7) (1967) 385–404.
- [117] G.W. Whitman, R.P. Russell, V.J. Altieri, Effect of Hydrogen-Ion Concentration on the Submerged Corrosion of Steel, *Ind. Eng. Chem.* 16 (7) (1924) 665–670.
- [118] Galva Swiss Oberflächentechnik, Korropedia, available at <http://www.galvaswiss.ch/fr/75-korropedia/korropedia-kategorie?start=20>.
- [119] J. Sedzimir, Z. Zembura, W. Ziolkowska, Kinetik der mit Wasserstoff- bzw. Sauerstoffdepolarisation verlaufenden Korrosion von Eisen, *Materials and Corrosion* 17 (7) (1966) 556–567.
- [120] G. Butler, H.C.K. Ison, The influence of movement and temperature on the corrosion of mild steel. I. Water circulation apparatus and tests in teddington mains water, *J. Appl. Chem.* 10 (2) (1960) 80–93.
- [121] J.-G. Kim, Y.-S. Choi, H.-D. Lee, W.-S. Chung, Effects of Flow Velocity, pH, and Temperature on Galvanic Corrosion in Alkaline-Chloride Solutions, *Corrosion* 59 (2) (2003) 121–129.
- [122] H.R. Copson, Effects of Velocity on Corrosion, *Corrosion* 16 (2) (1960) 86t-92t.

- [123] R.E. Melchers, R. Jeffrey, Influence of Water Velocity on Marine Immersion Corrosion of Mild Steel, *Corrosion* 60 (1) (2004) 84–94.
- [124] A.D. Mercer, E.A. Lombard, Corrosion of mild steel in water, *British Corrosion Journal* 30 (1) (1995) 43–55.
- [125] DIN EN 1484, Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC). 1997.
- [126] M. Ormellese, L. Lazzari, S. Goidanich, G. Fumagalli, A. Brenna, A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete, *Corrosion Science* 51 (12) (2009) 2959–2968.
- [127] S.N. Raicheva, B.V. Aleksiev, E.I. Sokolova, The effect of the chemical structure of some nitrogen- and sulphur-containing organic compounds on their corrosion inhibiting action, *Corrosion Science* 34 (2) (1993) 343–350.
- [128] S. Martinez, M. Metikoš-Huković, A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors, *J Appl Electrochem* 33 (12) (2003) 1137–1142.
- [129] F.H. Frimmel, G. Abbt-Braun, K.G. Heumann, B. Hock, H.-D. Lüdemann, M. Spiteller, *Refractory organic substances in the environment*, Wiley-VCH, Weinheim, Cambridge, 2002.
- [130] DIN EN 10025-2, Warmgewalzte Erzeugnisse aus Baustählen – Teil 2: Technische Lieferbedingungen für unlegierte Baustähle;. April 2005.
- [131] DIN EN 10248-1, Warmgewalzte Spundbohlen aus unlegierten Stählen – Teil 1: Technische Lieferbedingungen. Mai 2006.
- [132] DIN EN 10027-1, Bezeichnungssysteme für Stähle - Teil 1: Kurznamen. Januar 2017.
- [133] Zhang, Q. C., J.S. Wu, J.J. Wang, W.L. Zheng, J.G. Chen, A.B. Li, Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere, *Materials chemistry and physics* 77 (2) (2003) 603–608.
- [134] Y.-S. Choi, J.-G. Kim, Aqueous Corrosion Behavior of Weathering Steel and Carbon Steel in Acid-Chloride Environments, *Corrosion* 56 (12) (2000) 1202–1210.

- [135] R. Bruno, A. Tamba, G. Bombara, Role of the Alloying Elements at the Steel/Rust Interface, *Corrosion* 29 (3) (1973) 95–99.
- [136] E. Roos, K. Maile, *Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung*, 4th ed., Springer, Heidelberg, 2011.
- [137] C.W. Wegst, *Stahlschlüssel: Key to steel = La clé des aciers*, 14th ed., Verlag Stahlschlüssel Wegst, Marbach, 1986.
- [138] G. Tammann, Ueber die Anlauffarben von Metallen, *Stahl und Eisen* 42 (1922) 615–619.
- [139] G. Binder, U. Gabrys, *Bewertung der Korrosion von Spundwänden*, Karlsruhe, 2011.
- [140] B.B. Chernov, Corrosion and metal protection in seawater, *Asia-Pacific Journal of Marine Science&Education* 1 (1) (2011) 81–87.
- [141] ASTM E 112, *Test Methods for Determining Average Grain Size*. 2013.
- [142] ASTM G1, *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*.
- [143] DIN EN ISO 17475, *Korrosion von Metallen und Legierungen – Elektrochemische Prüfverfahren – Leitfaden für die Durchführung potentiostatischer und potentiodynamischer Polarisationsmessungen*. Juli 2008.
- [144] K.E. Heusler, Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das elektrochemische Verhalten des aktiven Eisens in sauren Lösungen: Der Mechanismus der Reaktion $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + 2\text{e}$, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 5 (62) (1958) 582–587.
- [145] K.V. Rybalka, L.A. Beketaeva, A.D. Davydov, Effect of self-passivation on the electrochemical and corrosion behaviour of alloy C-22 in NaCl solutions, *Corrosion Science* 54 (2012) 161–166.
- [146] DIN 50905-4, *Korrosionsuntersuchungen, Durchführungen von chemischen Laborversuchen*. Januar 1987.
- [147] DIN EN ISO 8407, *Korrosion von Metallen und Legierungen - Entfernen von Korrosionsprodukten von Korrosionsprobekörpern*. 2014.

- [148] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, The kinetics of iron dissolution and passivation depending on temperature and ionic strength, *Corrosion Science* 20 (3) (1980) 405–412.
- [149] S. Paul, Model to Study the Effect of Composition of Seawater on the Corrosion Rate of Mild Steel and Stainless Steel, *J. of Materi Eng and Perform* 20 (3) (2011) 325–334.
- [150] DIN 38406-3, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Teil 3: Bestimmung von Calcium und Magnesium, komplexometrisches Verfahren (E 3). März 2002.
- [151] B. Elsener, Corrosion rate of steel in concrete—Measurements beyond the Tafel law, *Corrosion Science* 47 (12) (2005) 3019–3033.
- [152] S. Hasse, *Duktiles Gusseisen: Handbuch für Gusserzeuger und Gussverwender*, Schiele & Schön, Berlin, 1996.
- [153] E.D. Mor, E. Traverso, G. Ventura, Effects of Rolling Direction and Tensile Stress on the Corrosion of a Naval Carbon Steel in Natural Marine Environments: II. Harbour anaerobic sediments, *British Corrosion Journal* 14 (2) (2013) 103–108.
- [154] U.R. Evans, M.T. Simnad, The Mechanism of Corrosion Fatigue of Mild Steel, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 188 (1014) (1947) 372–392.
- [155] R.E. Melchers, R. Jeffrey, Surface “Roughness” Effect on Marine Immersion Corrosion of Mild Steel, *Corrosion* 60 (7) (2004) 697–703.
- [156] Y. Li, F. Wang, G. Liu, Grain Size Effect on the Electrochemical Corrosion Behavior of Surface Nanocrystallized Low-Carbon Steel, *Corrosion* 60 (10) (2004) 891–896.
- [157] M. Händel, D. Nickel, T. Lampke, Effect of different grain sizes and textures on the corrosion behaviour of aluminum alloy AA6082, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 42 (7) (2011) 606–611.
- [158] ASTM E 112 - 13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
- [159] R.E. Melchers, Probabilistic models of corrosion for reliability assessment and maintenance planning, 20th International

- Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering (2001) 3–8.
- [160] S. Nestic, J. Postlethwaite, S. Olsen, An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions, *Corrosion* 52 (4) (1996) 280–294.
- [161] T. Markovic, M. Karsulin, Z. Dugi, D. Zagar, Der Temperaturkoeffizient und die Aktivierungsenergie der Korrosionsreaktionen des Eisens im Erdreich, *Materials and Corrosion* 7 (3) (1956) 138–139.
- [162] W. Hein, K. Klein, Untersuchung für den Temperatureinfluss auf das Korrosionsverhalten von ungeschütztem Stahl im Emden Hafengewässer, *Mitteilungsblatt der BAW* 51 (1982).
- [163] A. Dugstad, Liv Lunde, Ketil Videm, Parametric study of CO₂ corrosion of carbon steel, NACE International, Houston, TX (United States) (No. CONF-940222) (1994).
- [164] C. de Waard, V. Lotz, Prediction of CO₂ corrosion of carbon steel, NACE International, Houston, TX (United States) (Corrosion /93. Paper no. 69) (1993).
- [165] J.R. Baylis, Factors Other than Dissolved Oxygen Influencing the Corrosion of Iron Pipes, *INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY* 18 (4) (1926) 370–380.
- [166] E. Plank, A. Urmanczy, Mechanismus der Korrosion wasserzersetzender Metalle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 238 (1) (1938) 51–64.
- [167] P.H. Tewari, A.B. Campbell, Dissolution of iron during the initial corrosion of carbon steel in aqueous H₂S solutions, *Can. J. Chem.* 57 (2) (1979) 188–196.
- [168] R.E. Melchers, The marine corrosion of structural steels in brackish and fresh waters, *Structure and Infrastructure Engineering* 2 (1) (2006) 53–61.
- [169] T.B. Buzovkina, V. Aleksandrov, Effect of the alkalinity of water and carbonates on the initial stages of steel corrosion in the Sea of Japan and the Black Sea, *Prot. Met.* 26 (4) (1990) 510–511.

- [170] G. Cox, B. Roetheli, Effect of Oxygen Concentration on Corrosion Rates of Steel and Composition of Corrosion Products Formed in Oxygenated Water, *INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY* 23 (9).
- [171] R.E. Melchers, Effect on marine immersion corrosion of carbon content of low alloy steels, *Corrosion Science* 45 (11) (2003) 2609–2625.
- [172] I.B. Ulanovskii, V. Egorova, Metal Corrosion at Different Depths in the Sea, *Prot. Met.* 14 (2) (1978) 137–139.
- [173] I.B. Ulanovskii, Corrosion of Metals in the Atlantic Ocean, *Prot. Met.* 15 (6) (1979) 563–566.
- [174] J. Ruppert, F.H. Frimmel, R. Baier, H. Baumann, Investigation of corrosion rates with an electrochemical measuring cell in relation to the W0-factor according to DIN 50929-3 and the concentration of dissolved organic carbon (DOC), *Materials and Corrosion* 68 (4) (2017) 476–482.
- [175] F. Blekkenhorst, G.M. Ferrari, Wekken, C. J. Van Der, F.P. Ijsseling, Development of high strength low alloy steels for marine applications: Part 2: Simulation of marine exposure of steel by means of laboratory tests in flowing sea water, *British Corrosion Journal* 23 (3) (1988) 165–171.
- [176] I. Costa, The Effect of minor addition elements on the corrosion behaviour. Dissertation, MANCHESTER, 1991.
- [177] Z.A. Foroulis, H.H. Uhlig, Effect of Cold-Work on Corrosion of Iron and Steel in Hydrochloric Acid, *J. Electrochem. Soc.* 111 (5) (1964) 522.
- [178] Y.-S. Choi, J.-J. Shim, J.-G. Kim, Corrosion behavior of low alloy steels containing Cr, Co and W in synthetic potable water, *Materials Science and Engineering: A* 385 (1-2) (2004) 148–156.
- [179] Y.-S. Choi, J.-J. Shim, J.-G. Kim, Effects of Cr, Cu, Ni and Ca on the corrosion behavior of low carbon steel in synthetic tap water, *Journal of Alloys and Compounds* 391 (1-2) (2005) 162–169.

- [180] M. Parlapanski, M. Panajotowa, Kinetik des Korrosionsprozesses von Eisen in wässrigen Sulfat- und Chlorid-Lösungen niedriger Konzentration, *Korrosion* 21 (1990) 145–154.
- [181] M. Kaube, F. Hilbert, H. Grubitsch, Über die korrosive Wirkung einiger einfacher Salze im Salzsprühtest auf Stahl, *Materials and Corrosion* 26 (7) (1975) 542–545.
- [182] G. Herbsleb, W. Schwenk, Untersuchungen über den Einfluss von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd auf die Korrosion chemisch beständiger Chrom-Nickel-Stähle in schwefelsaurer Natriumsulfatlösung, *Materials and Corrosion* 17 (9) (1966) 745–750.
- [183] W. Sun, S. Nescic, A Mechanistic Model of H₂S Corrosion of Mild Steel, *Corrosion* (2007).
- [184] K. Videm, J. Kvarekvål, Corrosion of Carbon Steel in Carbon Dioxide-Saturated Solutions Containing Small Amounts of Hydrogen Sulfide, *Corrosion* 51 (4) (1995) 260–269.
- [185] K. Daeves, Natur-Rostungsversuche mit gekupfertem Stahl, *Stahl und Eisen* 48. (34) (1928) 1170–1171.
- [186] R. Hadfield, The Corrosion of Iron and Steel, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 101 (713) (1922) 472–486.
- [187] G. Schmitt, B. Rothmann, Untersuchungen zum Korrosionsmechanismus von unlegiertem Stahl in sauerstofffreien Kohlensäurelösungen. Teil I. Kinetik der Wasserstoffabscheidung, *Materials and Corrosion* 28 (12) (1977) 816–822.
- [188] Y. Zou, J. Wang, Y.Y. Zheng, Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater, *Corrosion Science* 53 (1) (2011) 208–216.
- [189] B.J. Berkowitz, H.H. Horowitz, The Role of H₂S in the Corrosion and Hydrogen Embrittlement of Steel, *Journal Electrochemical Society* (1982) 468–474.
- [190] S.N. Smith, M.W. Joosten, Corrosion of carbon steel by H₂S in CO₂ containing oilfield environments, *Corrosion* 2006.

- [191] H. Siegel, M. Gerth, G. Tschersich, Sea surface temperature development of the Baltic sea in the period 1990-2004, *Oceanologia* (48) (2006) 119–131.
- [192] D.H. Davies, G.T. Burstein, The Effects of Bicarbonate on the Corrosion and Passivation of Iron, *Corrosion* 36 (8) (1980) 416–422.
- [193] J.E. Castle, H.G. Masterson, The role of diffusion in the oxidation of mild steel in high temperature aqueous solutions, *Corrosion Science* 6 (3-4) (1966) 93–104.
- [194] G. Binder, M. Graff, Mikrobiell verursachte Korrosion an Stahlbauteilen, *Materials and Corrosion* 46 (1995) 639–648.
- [195] J. Ruppert, F. Frimmel, R. Baier, G. Binder, Comparison of corrosion rates obtained from laboratory and field data, *Materials and Corrosion* 67 (6) (2016) 660–666.

9. Abkürzungsverzeichnis

a	Aktivitätskoeffizient
AE	Arbeitelektrode
ASTM	American Standard Test Methode
BAW	Bundesanstalt für Wasserbau
BW	Brackwasser
CoC	Corrosion coefficient (Korrosionskoeffizient)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DIN BW	Brackwasser nach DIN
DIN MW	Meerwasser nach DIN
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
E	Stromspannung
ELF	Elektrische Leitfähigkeit
F	Faraday-Konstante
FA	Fulvic Acid (Fulvinsäure)
Fe	Eisen (chemisch)
GE	Gegenelektrode
GGW	Gleichgewicht
HLK	Haber-Luggin-Kapillare
HO	Hohlohsee
I	Strom
J	Stromdichte
KMZ	Korrosionsmesszelle
$K_{S\ 4,3}$	Säurekapazität
MIK	Mikrobiell induzierte Korrosion
MLK	Mittellandkanal
MW	Meerwasser
N_a	Avogadrokonstante
NW	Niedrigwasserzone
PP	Polypropylen
R	Allgemeine Gaskonstante
RE	Referenzelektrode
rpm	Rounds per Minute
SiC	Siliziumcarbid
SRB	Sulfat reduzierende Mikroorganismen
T	Temperatur
UW	Unterwasserzone
w %	Gewichtsprozent
WW	Wasserwechselzone
z	Elektrochemische Wertigkeit des Materials

10. Anhang (Datenliste der Versuche)

Der Vollständigkeit halber sind im folgenden Kapitel Versuche, welche in der KMZ durchgeführt wurden aufgeführt. Vor allem die Versuche bei denen zum Teil der Übersichtlichkeit halber die Fehlerbalken in den Diagrammen nicht aufgezeigt wurden. Versuchsreihen bei denen alle Werte im Ergebnisteil zu finden sind, wurden im Anhang nicht berücksichtigt.

Zudem sind die Gewässeranalytik der natürlichen Gewässer aus denen die Proben stammen und die weitergehende Stahlanalytik der Proben aufgeführt.

10.1 mit NaCl (c (NaCl) = 0,03 mol/L) in der KMZ

Probekörper	rpm	Körnung Probeprobereitung	pH- Wert (GGW- Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)
8	100	800	4,83	25,39	74,95	6,27	172,9	-332,50
8	200	800	5,06	25,45	73,89	6,16	127,3	-315,49
8	300	800	4,88	25,44	67,07	5,60	159,1	-314,51
8	400	800	5,23	25,47	69,90	5,84	184,1	-319,73
8	150	800	5,21	25,39	82,93	6,92	134,5	-327,32
8	500	800	5,02	25,37	80,25	6,69	182,4	-322,11
41a	200	600	5,19	20,92	81,94	7,50	186,8	-321,4
41a	200	600	4,96	20,97	76,31	6,99	113,9	-343,7
41a	200	600	4,94	20,98	78,61	7,20	105,2	-325,7
41a	200	600	4,91	25,56	77,12	6,43	158,2	-305,7
41a	200	600	5,00	25,57	77,46	6,46	202,7	-338,3
41a	200	600	5,00	25,59	77,12	6,43	225,6	-331,1
41a	200	600	5,13	15,74	81,56	8,30	121,9	-306,8
41a	200	600	4,94	15,73	74,99	7,63	127,2	-302,1
41a	200	600	5,02	15,76	81,73	8,32	107,6	-318,3
41b	200	600	5,09	20,85	69,43	6,34	29,5	-409,3
41b	200	600	5,12	20,86	68,96	6,30	22,8	-390,7
41b	200	600	5,00	20,89	67,53	6,17	23,4	-455,6
41b	200	600	5,98	20,99	81,64	7,45	173,9	-322,1
41b	200	600	5,60	21,02	81,43	7,43		
50b	200	600	5,54	20,97	81,73	7,46	207,6	-334,8
50b	200	600	5,54	20,93	82,90	7,57	245,2	-325,2
50b	200	600	5,56	20,92	82,57	7,54	234,3	-316,4
67	0	600	5,01	20,81	67,91	6,21	99,7	-396,4
67	0	600	4,98	20,85	66,86	6,11	115,1	
67	0	600	5,01	20,79	72,40	6,62	48,5	-415,6
67	200	600	5,07	20,71	79,56	7,28	421,8	-333,9

Probekörper	rpm	Körnung Probeprobereitung	pH- Wert (GGW- Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)
67	200	600	5,16	20,73	80,87	7,42	373,0	-342,0
67	200	600	5,14	20,80	75,63	6,94	351,2	-345,7
86a	200	600	5,54	20,93	81,87	7,48	212,2	-324,4
86a	200	600	6,05	20,95	81,71	7,46	196,5	-340,3
86a	200	600	5,50	20,94	81,61	7,45	367,4	-340,9
87a	200	600	5,53	20,95	82,78	7,56	575,8	-366,1
87a	200	600	5,54	20,92	82,73	7,56	460,4	-370,4
87a	200	600	5,54	20,95	83,36	7,66	317,8	-360,7
110a	200	600	5,79	20,95	83,01	7,58	137,0	-288,0
110a	200	600	5,73	20,96	82,48	7,53	256,1	-328,3
110a	200	600	5,76	20,91	82,36	7,53	318,0	-381,0
110a	200	600	5,44	20,91	82,49	7,53	150,3	-282,8
110a	200	600	5,21	20,92	81,29	7,42	268,6	-285,2
122a	200	600	5,70	20,89	83,69	7,64	296,5	-310,7
122a	200	600	5,37	20,94	81,50	7,43	359,8	-322,2
122a	200	600	5,36	20,95	81,05	7,39	289,2	-330,4
127a	200	600	5,07	20,75	80,58	7,38	281,2	-364,8
127a	0	600	5,12	20,85	71,91	6,58	36,7	-499,9
127a	0	600	5,09	20,87	75,29	6,89	39,6	-393,0
127a	0	600	5,06	20,88	73,75	6,75	89,3	-496,0
127a	200	600	5,09	20,75	78,66	7,22	398,0	-332,4
127a	200	600	5,19	20,77	79,11	7,27	314,9	-351,3
127a	200	600	5,14	20,75	80,97	7,41	347,9	-358,2
130a	200	600	5,37	20,91	81,23	7,41	213,6	-309,6
130a	200	600	5,32	20,93	81,70	7,46	199,6	-298,2
130a	200	600	5,43	20,92	82,69	7,55	189,2	-316,4
132a	0	600	5,06	20,83	73,24	6,70	88,5	-401,6
132a	0	600	5,09	20,93	70,69	6,47	151,0	-384,1
132a	0	600	4,99	20,92	66,17	6,05	84,2	-406,9
132a	200	600	5,09	20,75	80,99	7,42	453,5	-323,2

Probekörper	rpm	Körnung Probeprobereitung	pH- Wert (GGW- Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)
132a	200	600	5,29	20,72	81,57	7,46	318,6	-321,1
132a	200	600	5,09	20,75	75,09	6,87	272,8	-315,9
138a	200	600	5,27	20,94	82,01	7,49	202,6	-328,2
138a	200	600	5,27	20,95	81,71	7,46	272,2	-368,9
213a	200	600	5,20	20,82	82,83	7,56	184,1	-298,4
213a	200	600	5,27	20,87	83,17	7,58	136,2	-299,8
213a	200	600	5,35	20,89	81,40	7,41	156,6	-319,4
231a	200	600	4,94	20,86	77,24	7,06	105,8	-302,0
231a	200	600	4,99	20,93	79,51	7,27	79,7	-301,7
231a	200	600	4,94	20,87	78,58	7,21	76,3	-272,2
231a	200	600	4,91	25,51	77,73	6,48	186,0	-308,7
231a	200	600	5,09	25,57	83,63	6,97	154,1	-316,1
231a	200	600	5,20	25,62	83,88	6,99	144,1	-320,9
231a	200	600	4,91	15,68	77,72	7,90	255,9	-316,0
231a	200	600	5,11	15,75	83,74	8,51	154,0	-303,9
231a	200	600	4,89	15,71	76,96	7,83	223,2	-315,3
231b	200	600	4,98	20,73	72,37	6,62	20,9	-359,2
231b	200	600	5,02	20,83	70,35	6,44	22,7	-421,0
231b	200	600	4,99	20,86	68,91	6,31	60,6	-475,2
233a	0	600	5,22	20,81	74,14	6,78	47,5	-313,0
233a	200	600	5,06	20,77	77,12	7,06	645,9	-367,6
233a	0	600	5,08	20,77	73,89	6,76	43,6	-468,1
233a	0	600	5,11	20,85	72,78	6,65	36,0	-459,6
233a	200	600	5,01	20,72	77,21	7,11	634,2	-340,5
233a	200	600	5,28	20,67	83,57	7,65	369,4	-343,6
233a	200	600	5,06	20,71	76,04	6,96	396,1	-366,9
275a	200	600	5,03	15,74	81,18	8,27	42,9	-233,5
275a	200	600	4,92	15,78	77,64	7,91	54,1	-264,7
275a	200	600	4,98	15,85	79,79	8,12	53,0	-276,0
275a	200	600	5,00	20,92	80,18	7,36	180,9	-355,4

Probekörper	rpm	Körnung Probeprobereitung	pH- Wert (GGW- Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)
275a	200	600	4,87	20,88	74,50	6,82	135,0	-325,4
275a	200	600	5,04	20,91	79,77	7,30	128,5	-318,9
275a	200	600	5,10	25,66	83,59	6,96	96,7	-276,8
275a	200	600	5,05	25,68	79,21	6,60	109,2	-296,9
275a	200	600	4,96	25,71	77,17	6,43	89,5	-279,7
275b	0	600	5,08	20,87	68,58	6,26	195,5	-400,1
275b	0	600	5,10	20,87	69,69	6,36	41,3	-415,1
275b	0	600	5,01	20,77	71,50	6,54	104,4	-359,9

10.2 mit Na₂SO₄ (c (Na₂SO₄) = 0,01 mol/L) in der KMZ

Probekörper	rpm	Körnung Probepvorbereitung	pH-Wert (GGW-Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)
8	200	600	5,06	21,11	73,53	6,74	439,7	-308,9
8	200	600	5,15	21,09	75,12	6,86	281,4	-368,7
8	200	600	5,24	21,18	78,16	7,14	397,7	-365,5
8	200	600	5,19	20,91	77,41	7,07	334,1	-363,2
8	200	600	5,04	20,93	74,95	6,85	429,9	-374,4
8	200	600	4,99	20,97	76,48	6,99	384,7	-374,4
8	200	600	5,19	21,01	80,05	7,32	354,3	-353,1
8	200	600	5,10	20,91	78,82	7,21	348,8	-364,0
8	200	600	5,11	20,95	79,81	7,30	300,0	-344,1
8	200	600	5,24	20,97	80,83	7,39	295,8	-355,5
8	200	600	5,07	21,03	77,16	7,06	312,6	-359,4
8	200	600	4,99	21,03	75,13	6,87	389,2	-360,3
8	100	600	5,01	25,31	82,03	6,85	460,6	-403,2
8	200	600	5,17	25,44	82,06	6,87	401,5	-399,4
8	200	600	4,98	25,30	81,78	6,84	595,4	-400,6
8	300	600	5,35	25,42	74,81	6,24	451,9	-362,8
8	0	600	5,17	25,39	67,16	5,61	102,0	-409,9
8	400	600	5,16	25,47	73,65	6,15	866,6	-377,0
8	500	600	5,18	25,41	73,46	6,15	569,5	-370,5
8	0	600	5,28	25,33	67,12	5,63	98,9	-421,5
41a	200	600	5,18	21,15	78,46	7,16	162,1	-355,3
41a	200	600	5,01	21,01	74,61	6,84	217,6	-332,5
41a	200	600	5,01	21,09	75,48	6,92	136,5	-339,1
41a	200	600	4,99	25,57	79,50	6,62	253,0	-352,3
41a	200	600	4,97	25,60	78,04	6,50	407,1	-362,7
41a	200	600	4,99	25,62	77,96	6,50	280,2	-352,8
41a	200	600	4,97	15,92	77,20	7,85	208,5	-321,0

Probekörper	rpm	Körnung Probeprobereitung	pH-Wert (GGW-Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)
41a	200	600	5,08	15,94	79,39	8,08	206,9	-330,6
41a	200	600	5,01	15,78	78,52	8,00	245,1	-356,3
41a	200	600	4,99	25,57	79,50	6,62	460,0	-345,2
41a	200	600	4,97	25,60	78,04	6,50	591,3	-362,7
41a	200	600	4,99	25,62	77,96	6,50	407,2	-352,8
41b	200	600	5,46	15,42	83,32	8,53	241,6	-360,2
41b	200	600	5,18	15,44	82,90	8,49	230,0	-339,2
41b	200	600	5,15	15,36	84,68	8,67	236,5	-349,5
41b	200	600	5,34	25,65	86,58	7,22	522,4	-388,5
41b	200	600	5,44	25,69	86,62	7,22	456,0	-400,0
41b	200	600	5,13	25,55	81,83	6,83	457,7	-411,4
50b	200	600	-	19,83	75,97	6,93	1163,1	-405,2
50b	200	600	-	19,71	72,83	6,66	1076,1	-425,5
50b	200	600	-	19,84	74,90	6,83	1043,0	-420,9
67	200	600	5,24	20,73	82,49	7,55	664,6	-394,6
67	200	600	5,17	20,78	80,25	7,34	478,8	-389,8
67	200	600	5,17	20,79	79,15	7,24	479,8	-388,3
67	200	600	5,14	20,70	71,63	6,55	246,7	-446,3
67	200	600	5,04	20,73	69,65	6,37	211,4	-480,2
67	200	600	5,00	20,67	70,91	6,49	181,7	-485,9
67	200	600	5,22	15,52	84,02	8,59	429,3	-424,3
67	200	600	5,20	15,53	84,75	8,67	355,9	-409,0
67	200	600	5,22	15,69	85,44	8,74	343,9	-415,5
67b	200	600	5,32	25,67	83,24	6,95	666,0	-439,1
67b	200	600	5,35	25,56	86,39	7,20	696,4	-434,1
67b	200	600	5,51	25,61	82,53	24,38	603,8	-443,8
86a	200	600	4,80	20,95	72,65	6,63	1364,4	-443,4
86a	200	600	4,85	20,89	73,51	6,71	1414,8	-468,8
86a	200	600	5,30	20,95	82,35	7,51	1013,4	-500,2
87a	200	600	-	19,83	74,85	6,83	1269,4	-460,7

Probekörper	rpm	Körnung Probepvorbereitung	pH-Wert (GGW-Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)
87a	200	600	-	19,87	74,64	6,8	1165,6	-485,7
87a	200	600	-	19,61	73,97	6,78	1090,0	-503,2
110c	200	600	-	19,81	78,57	7,17	638,8	-385,0
110c	200	600	-	19,82	80,9	7,38	734,4	-377,1
110c	200	600	-	19,81	76,43	6,97	835,1	-395,9
122a	200	600	-	19,8	79,74	7,28	618,5	-364,8
122a	200	600	-	19,79	80,03	7,30	726,3	-373,0
122a	200	600	-	19,97	77,99	7,09	683,3	-404,5
127a	200	600	5,61	20,70	81,46	7,45	726,3	-379,0
127a	200	600	5,25	20,69	82,12	7,52	519,2	-386,5
127a	200	600	5,14	20,73	82,36	7,54	1148,7	-455,0
127a	0	600	5,13	20,69	74,80	6,84	166,1	-455,3
127a	0	600	5,06	20,77	71,68	6,55	111,0	-618,2
127a	0	600	5,06	20,70	71,08	6,50	143,8	-489,2
127a	200	600	5,45	15,81	84,56	8,60	356,7	-399,5
127a	200	600	5,25	15,76	84,25	8,55	391,9	-399,2
127a	200	600	5,16	15,82	80,12	8,13	366,1	-412,4
127a	200	600	5,27	25,63	85,27	7,11	776,6	-429,7
127a	200	600	5,30	25,62	86,16	7,19	729,4	-440,3
127a	200	600	5,53	25,51	86,25	7,20	799,1	-453,3
130b	200	600	-	19,87	80,49	7,34	423,8	-341,5
130b	200	600	-	19,87	80,49	7,34	423,8	-341,5
130b	200	600	-	19,81	78,17	7,13	571,1	-363,6
130b	200	600	-	19,81	77,97	7,11	879,5	-387,8
132a	200	600	5,35	15,78	84,93	8,63	276,5	-364,7
132a	200	600	5,07	15,89	76,20	7,74	306,0	-364,0
132a	200	600	5,04	15,77	77,14	7,84	251,9	-363,5
132a	200	600	5,28	25,63	85,59	7,13	643,5	425,2
132a	200	600	5,35	25,61	84,82	7,00	658,3	-408,3
132a	200	600	5,56	25,59	87,92	7,31	648,5	-407,6

Probekörper	rpm	Körnung Probepvorbereitung	pH-Wert (GGW-Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)
132b	200	600	5,37	21,00	85,29	7,78	326,4	-383,1
132b	200	600	5,16	20,93	82,77	7,57	297,1	-364,8
132b	200	600	5,36	20,85	85,00	7,75	224,2	-385,6
138a	200	600	-	19,83	79,64	7,26	926,7	-417,9
138a	200	600	-	19,82	78,15	7,13	1291,6	-431,9
138a	200	600	-	19,82	75,94	6,93	808,6	-409,7
213a	200	600	-	19,83	76,12	6,94	1063,2	-409,1
213a	200	600	-	19,8	76,73	7,00	1052,3	-404,3
213a	200	600	-	19,81	79,26	7,23	1232,8	-395,2
231a	200	600	5,13	20,81	81,07	7,41	148,1	-307,2
231a	200	600	5,03	20,91	76,91	7,03	154,7	-105,3
231a	200	600	5,00	20,86	75,70	6,93	133,2	-281,7
231a	200	600	4,94	25,58	78,14	-	292,7	-327,7
231a	200	600	5,04	25,63	79,54	6,64	310,5	-346,8
231a	200	600	5,06	25,66	78,92	6,59	275,9	-338,2
231a	200	600	5,27	15,80	83,95	8,55	150,6	-335,2
231a	200	600	5,27	15,80	83,95	8,55	150,6	-335,2
231a	200	600	5,20	15,74	81,89	8,33	212,9	-321,0
231a	200	600	5,26	15,74	83,55	8,51	247,4	-316,9
231b	200	600	5,28	15,79	83,93	8,53	94,1	-300,4
231b	200	600	5,35	15,78	86,41	8,78	472,9	-410,4
231b	200	600	5,18	15,77	84,30	8,56	392,2	-402,5
231b	100	600	5,28	20,68	82,37	7,54	2,0	-334,7
231b	100	600	5,36	20,73	82,61	7,56	2,0	-336,5
231b	100	600	5,04	20,77	78,71	7,20	2,2	-340,0
231b	200	600	5,31	25,63	83,74	6,98	290,0	-298,4
231b	200	600	5,34	25,59	83,93	7,00	294,8	-319,2
231b	200	600	5,28	25,63	84,48	7,04	258,4	-298,2
233a	0	600	5,06	20,87	71,76	6,57	215,0	-565,6
233a	0	600	5,29	20,80	72,66	6,65	90,4	-501,1

Probekörper	rpm	Körnung Probeprobereitung	pH-Wert (GGW-Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)
233a	0	600	5,26	20,89	73,24	6,70	224,7	-459,9
233a	200	600	5,14	20,83	82,01	7,50	687,7	-371,8
233a	200	600	5,18	20,81	81,08	7,42	576,6	-363,4
233a	200	600	5,10	20,77	80,79	7,39	479,3	-365,7
233a	200	600	5,28	15,74	84,00	8,54	386,6	-395,3
233b	200	600	5,24	25,62	81,63	6,81	676,4	-441,8
233b	200	600	5,15	25,51	81,40	6,78	730,7	-421,8
275a	200	600	5,01	20,82	78,58	7,19	166,8	-335,9
275a	200	600	4,98	20,87	78,33	7,17	237,4	-345,8
275a	200	600	4,96	20,81	77,05	7,05	285,8	-337,8
275a	200	600	4,99	25,70	78,53	6,54	380,9	-342,7
275a	200	600	5,20	25,72	83,64	6,97	287,8	-332,5
275a	200	600	5,02	25,75	79,46	6,62	338,1	-350,5
275a	200	600	5,06	15,67	79,84	8,14	116,7	-259,6
275a	200	600	5,08	15,78	80,38	8,20	140,6	-270,8
275a	200	600	4,95	15,74	78,10	7,95	118,4	-300,5
275b	200	1000	5,21	20,76	83,75	7,67	232,0	-323,7
275b	200	1000	5,20	20,83	83,46	7,64	302,8	-315,4
275b	200	1000	5,08	20,73	80,77	7,38	198,9	-317,4
275b	200	800	5,27	20,75	84,71	7,75	165,1	-320,8
275b	200	800	5,06	20,73	80,01	7,31	464,7	-337,9
275b	200	800	5,03	20,77	77,43	7,07	326,8	-331,8
275b	200	400	5,07	20,75	79,58	7,28	251,0	-344,0
275b	200	400	5,11	20,79	79,58	7,28	285,2	-340,4
275b	200	400	5,11	20,81	81,98	7,49	259,9	332,2
275b	200	320	5,23	20,71	81,92	7,48	309,9	-347,7
275b	200	320	5,16	20,73	78,61	7,18	242,8	-342,7
275b	200	320	5,17	20,73	78,65	7,18	242,8	-342,7
275b	200	240	5,15	20,69	79,51	7,26	527,7	-366,4
275b	200	240	5,15	20,69	79,51	7,26	527,7	-366,4

Probekörper	rpm	Körnung Probeprobereitung	pH-Wert (GGW-Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)
275b	200	240	5,15	20,73	80,03	7,31	357,6	-356,1
275b	200	240	5,16	20,73	78,82	7,20	500,3	-375,3
275b	0	180	5,44	20,69	75,92	6,95	103,7	-443,0
275b	200	180	5,27	20,75	80,93	7,40	308,9	-356,8
275b	200	180	5,16	20,77	80,88	7,39	335,6	-360,0
275b	200	600	5,22	15,78	81,75	8,33	193,4	-319,0
275b	200	180	5,17	20,79	82,36	7,55	316,8	-349,2
275b	200	600	5,16	15,67	84,57	8,62	127,8	-320,0
275b	200	600	5,26	15,78	84,13	8,58	135,5	-317,4
275b	200	600	5,23	15,68	83,10	8,45	102,2	-295,7
275b	100	600	5,28	19,65	82,37	7,54	673,8	-323,1
275b	100	600	5,36	19,67	82,61	7,56	561,9	-327,2
275b	100	600	5,04	19,68	78,71	7,2	705,3	-327,7
275b	150	600	5,19	20,70	81,42	7,44	760,4	-329,2
275b	150	600	5,28	20,71	82,95	7,58	539,3	-331,9
275b	150	600	5,21	20,71	82,35	7,53	619,6	-320,5
275b	250	600	5,28	20,66	83,99	7,68	797,3	-305,9
275b	250	600	5,28	20,70	83,54	7,64	608,9	-316,0
275b	250	600	5,23	20,73	84,26	7,69	530,2	-319,1
275b	300	600	5,29	20,84	83,64	7,64	869,8	-311,5
275b	300	600	5,31	20,70	84,28	7,72	717,4	-313,2
275b	300	600	5,33	20,71	83,89	7,68	779,0	-313,2
275b	400	600	5,41	20,70	86,08	7,88	585,1	-315,1
275b	400	600	5,32	20,71	84,05	7,69	614,2	-305,2
275b	400	600	5,23	20,72	82,72	7,57	632,3	-320,8
275b	500	600	5,35	20,77	84,80	7,74	675,5	-315,0
275b	500	600	5,29	20,80	83,61	7,63	758,2	-323,0
275b	500	600	5,29	20,81	83,56	7,63	820,2	-315,4
275b	200	600	5,27	25,55	81,80	6,83	319,1	-344,6

Probekörper	rpm	Körnung Probepvorbereitung	pH-Wert (GGW-Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)
275b	200	600	5,28	25,58	82,27	6,87	339,4	-337,8
275b	200	600	5,36	25,55	84,25	7,04	281,1	-341,9

10.3 mit definiertem W_0 -Faktor in der KMZ

Probekörper	rpm	Körnung	W_0 -Faktor	pH-Wert (GGW-Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosionsrate (µm/a)	GGW-Pot. (mV)	ELF (mS/cm)	Salinität
50b	200	600	-10	7,48	19,82	81,73	7,46	1308,8	-435,6	40,6	25,9
50b	200	600	-10	7,11	19,81	79,05	7,21	1053,8	-432,1	40,6	25,9
50c	200	600	-10	7,27	19,79	84,35	7,7	1403,8	-447,2	40,6	25,8
50b	200	600	-8	7,28	19,85	78,24	7,13	753,8	-411,3	5,89	3,1
50b	200	600	-8	7,28	19,77	78,65	7,18	764,2	-374,7	5,89	3,1
50b	200	600	-8	7,28	19,77	78,27	7,15	640,8	-395,4	5,89	3,1
50c	200	600	-6	7,34	19,8	77,76	7,1	640,9	-385,1	5,87	3,2
50b	200	600	-6	7,13	19,79	80,34	7,33	624,0	-393,8	5,92	3,2
50b	200	600	-6	7,13	19,79	80,07	7,31	574,8	-394,3	5,92	3,2
50c	200	600	-4	7,73	19,75	77,43	7,07	826,9	-390,4	6,49	3,5
50b	200	600	-4	7,71	19,78	75,77	6,92	615,5	-388,3	6,68	3,7
50b	200	600	-4	8,0	19,7	80,46	7,36	810,7	-381,5	6,68	3,7
50c	200	600	-2	7,78	19,71	77,12	7,05	740,5	-416,0	7,3	4,0
50c	200	600	-2	8,0	19,7	85,6	7,83	1242,5	-412,7	7,29	4,0
50c	200	600	-2	7,65	19,72	75,13	6,87	852,2	-395,4	7,28	4,0
50c	200	600	0	7,17	19,76	81,33	7,43	759,9	-381,4	5,92	3,2
50c	200	600	0	7,17	19,77	80,4	7,34	490,8	-377,5	5,92	3,2
50c	200	600	0	7,17	19,77	80,27	7,33	583,0	-374,0	5,92	3,2
50c	200	600	2	7,2	19,83	80,69	7,36	253,4	-325,6	1,417	0,5
50c	200	600	2	7,2	19,83	82,06	7,48	238,9	-335,3	1,417	0,5
50c	200	600	2	7,19	19,83	77,49	7,07	304,4	-354,2	1,413	0,5
50c	200	600	-2	6,91	19,81	77,12	7,04	637,9	-355,9	1,829	0,8
50c	200	600	-2	6,91	19,81	76,86	7,01	418,6	-352,9	1,829	0,8
50c	200	600	-2	6,93	19,79	73,28	6,69	594,9	-368,5	1,786	0,7
50c	200	600	-4	7,94	19,77	82,45	7,53	712,1	-380,9	3,9	2,0

Probekörper	rpm	Körnung	W ₀ -Faktor	pH-Wert (GGW-Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW-Pot. (mV)	ELF (mS/cm)	Salinität
50c	200	600	-4	7,94	19,79	81,74	7,46	525,6	-370,3	3,9	2,0
50c	200	600	-4	7,94	19,81	81,15	7,41	642,8	-389,1	3,9	2,0
50c	200	600	-4	7,67	19,78	79,71	7,28	1357,4	-410,3	11,15	6,4
50c	200	600	-4	7,67	19,81	78,82	7,19	1065,5	-409,9	11,15	6,4
50c	200	600	-4	7,67	19,82	79,3	7,23	777,0	-412,0	11,15	6,4
50c	200	600	-4	7,62	19,77	81,96	7,48	834,4	-423,1	10,7	6,1
50c	200	600	-8	5,29	20,29	82,67	7,47	809,1	-406,3	4,15	2,1
50c	200	600	-8	5,29	19,77	78,65	7,18	867,5	-382,2	4,15	2,1
50c	200	600	-8	5,29	19,89	78,79	7,18	575,0	-376,9	4,15	2,1
50c	200	600	-8	7,34	20,29	82,67	7,47	773,4	-405,8	10,53	6,0
50c	200	600	-8	7,34	19,81	82,5	7,51	721,2	-398,0	10,53	6,0
50c	200	600	-8	7,34	19,97	82,61	7,51	879,1	-404,1	10,53	6,0

10.4 mit natürlichen Gewässern in Bezug auf den W_0 -Faktor in der KMZ

Probekörper	rpm	Körnung	Herkunft	pH-Wert (GGW-Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)	ELF (mS/cm)	Salinität
50b	200	600	Atlantik	7,51	19,79	80,65	7,36	1202,1	-408,0	50,9	33,2
50b	200	600	Atlantik	7,51	19,78	82,13	7,5	932,9	-405,3	50,9	33,2
50b	200	600	Atlantik	7,51	19,78	81,99	7,49	1186,9	-482,0	50,9	33,2
50b	200	600	Nordsee	7,87	19,78	87,06	7,95	1272,8	-417,2	45,1	29,1
50b	200	600	Nordsee	7,87	19,81	87,18	7,96	1361,2	-474,4	45,1	29,1
50b	200	600	Nordsee	7,87	19,93	85,73	7,8	1385,7	-474,1	45,1	29,1
50d	200	600	Rhein (KA)	8,08	19,79	83,06	7,58	302,0	-319,9	0,4	-
50d	200	600	Rhein (KA)	8,08	19,79	82,71	7,55	269,9	-312,0	0,4	-
50d	200	600	Rhein (KA)	8,08	19,79	82,69	7,55	204,5	-317,9	0,4	-
50d	200	600	Kiel	8	19,7	82,86	7,58	713,0	-449,3	25,5	15,3
50d	200	600	Kiel	8,18	19,83	83,33	7,6	729,7	-450,2	25,5	15,3
50d	200	600	Kiel	8,2	19,83	82,46	7,52	653,7	-457,3	25,5	15,3

10.5 mit DIN BW (KMZ)

Probekörper	rpm	Körnung	Unverdünnt oder verdünnt	pH- Wert (GGW- Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions- rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)	ELF (mS/cm)
41b	200	600	unverdünnt	7,09	20,79	82,81	7,59	201,0	-383,7	12,5
41b	200	600	unverdünnt	7,43	20,83	83,76	7,67	179,5	-399,1	12,5
41b	200	600	unverdünnt	7,99	20,74	83,59	7,67	169,4	-418,1	12,5
41b	200	600	unverdünnt	7,79	20,81	83,66	7,67	214,9	-469,6	12,5
41b	200	600	unverdünnt	7,64	20,81	84,05	7,71	151,1	-446,8	12,5
41c	200	600	unverdünnt	7,19	15,88	81,05	8,20	263,7	-421,5	12,5
41c	200	600	unverdünnt	7,10	15,94	76,86	7,78	219,3	-393,5	12,5
41c	200	600	unverdünnt	7,67	16,10	76,59	7,75	216,8	-400,4	12,5
41c	200	600	unverdünnt	8,12	16,21	77,72	7,86	813,9	-412,7	12,5
41c	200	600	unverdünnt	7,30	21,10	78,52	7,15	262,5	-383,6	12,5
41c	200	600	unverdünnt	8,57	21,10	78,85	7,18	248,8	-378,3	12,5
41c	200	600	unverdünnt	8,05	21,13	77,61	7,07	1055,7	-423,0	12,5
50a	200	600	verd.	6,88	23,16	81,83	7,13	910,3	-426,0	8,8
50a	200	600	verd.	7,41	23,20	82,27	7,17	976,5	-447,6	8,7
50a	200	600	verd.	8,53	23,19	81,77	7,13	528,4	-418,0	8,8
50a	200	600	verd.	8,53	23,20	81,77	7,13	348,5	-467,8	8,8
50a	200	600	verd.	8,53	23,20	81,77	7,13	298,9	-459,0	8,8
50a	200	600	verd.	8,53	23,20	81,77	7,13	342,6	-466,5	8,8
50a	200	600	unverdünnt	8,55	20,98	81,22	7,41	312,6	-441,0	12,5
50a	200	600	unverdünnt	8,96	20,52	80,64	7,42	412,5	-410,1	12,5
50a	200	600	unverdünnt	8,68	20,56	78,80	7,25	321,7	-481,9	12,5
50a	200	600	verd.	7,55	20,99	80,40	7,34	389,8	-410,9	8,7
50a	200	600	verd.	8,94	20,96	79,56	7,26	389,8	410,9	8,9
50a	200	600	verd.	7,39	20,97	81,03	7,41	568,5	-525,0	8,8
50a	200	600	verd.	7,62	21,13	78,39	7,14	390,4	-415,7	8,8
50a	200	600	unverdünnt	7,05	20,95	77,58	7,08	376,9	-406,1	12,5

Probekörper	rpm	Körnung	Unverdünnt oder verdünnt	pH- Wert (GGW- Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)	ELF (mS/cm)
50b	200	600	verd.	7,63	20,93	81,85	7,47	397,4	-377,5	5,0
50b	200	600	verd.	7,43	21,01	81,39	7,42	421,5	-459,0	5,0
50b	200	600	verd.	6,75	20,95	79,57	7,26	426,0	-382,5	5,0
67b	200	600	unverdünnt	7,54	20,88	83,59	7,62	144,3	-436,6	12,5
67b	200	600	unverdünnt	7,48	20,81	81,09	7,42	264,5	-417,5	12,5
67b	200	600	unverdünnt	7,43	20,84	79,82	7,30	272,7	-423,2	12,5
67b	200	600	unverdünnt	7,49	21,00	83,19	7,58	451,7	-435,5	12,5
67b	200	600	unverdünnt	7,76	21,03	83,71	7,65	314,9	-461,8	12,5
67b	200	600	unverdünnt	-	-	-	-	367,3	-386,2	12,5
67b	200	600	unverdünnt	6,95	15,84	79,36	8,05	162,7	-457,4	12,5
67b	200	600	unverdünnt	8,01	15,91	77,23	7,83	191,7	-404,7	12,5
67b	200	600	unverdünnt	7,34	15,89	77,84	7,88	198,5	-414,1	12,5
67b	200	600	unverdünnt	7,91	15,92	78,03	7,90	392,5	-390,3	12,5
67b	200	600	unverdünnt	7,39	15,93	77,28	7,83	449,4	-386,0	12,5
86a	200	600	verd.	7,03	19,30	78,18	7,21	272,0	-458,7	0,37
86a	200	600	verd.	7,19	19,32	78,61	7,24	217,4	-437,2	0,37
86a	200	600	verd.	6,66	19,30	79,51	7,33	205,1	-349,1	0,37
86a	200	600	verd.	6,48	20,97	79,18	7,24	531,6	-405,4	1,56
86a	200	600	verd.	7,32	21,00	76,95	7,04	244,9	-355,8	1,56
86a	200	600	verd.	7,07	21,00	78,18	7,13	356,5	-356,2	1,56
87a	200	600	verd.	7,03	20,44	78,18	7,21	210,7	-448,3	0,37
87a	200	600	verd.	7,18	20,45	78,66	7,25	195,3	423,5	0,37
87a	200	600	verd.	6,66	20,44	79,62	7,34	201,7	-350,3	0,37
87a	200	600	verd.	6,68	21,84	79,38	7,12	286,2	-352,6	0,36
87a	200	600	verd.	7,01	21,83	79,51	7,13	291,5	-351,1	0,37
87a	200	600	verd.	6,82	21,85	80,10	7,18	295,4	-328,3	0,37
87a	200	600	verd.	7,03	20,44	78,18	7,21	258,5	-448,7	0,37
87a	200	600	verd.	7,19	20,45	78,67	7,25	241,7	-426,7	0,37
87a	200	600	verd.	6,65	20,44	79,62	7,34	190,0	-343,8	0,37

Probekörper	rpm	Körnung	Unverdünnt oder verdünnt	pH- Wert (GGW- Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)	ELF (mS/cm)
87a	200	600	verd.	8,05	21,11	77,20	7,04	967,4	-393,1	1,52
87a	200	600	verd.	7,59	21,00	75,80	6,92	517,6	-370,8	1,52
87a	200	600	verd.	7,90	20,93	77,91	7,12	261,9	-378,7	1,52
87a	200	600	verd.	8,22	20,95	77,30	7,06	406,2	-375,3	1,52
110a	200	600	verd.	6,80	21,14	77,77	7,09	243,5	-353,2	0,25
110a	200	600	verd.	6,92	21,11	77,77	7,10	153,5	-329,9	0,25
110a	200	600	verd.	6,77	21,13	77,27	7,05	151,3	-337,2	0,25
127a	200	600	unverdünnt	8,71	15,87	86,01	8,73	199,0	-473,9	12,5
127a	200	600	unverdünnt	6,62	15,86	89,56	9,09	157,8	-425,6	12,5
127a	200	600	unverdünnt	6,84	15,88	89,93	9,12	155,7	-443,9	12,5
127b	200	600	unverdünnt	7,44	15,82	92,75	9,42	381,2	-399,2	12,5
127a	200	600	unverdünnt	8,76	15,82	84,61	8,61	167,4	-421,7	12,5
127a	200	600	unverdünnt	7,32	15,91	84,42	8,58	280,9	-438,4	12,5
127a	200	600	unverdünnt	7,26	15,98	86,11	8,74	210,7	-431,8	12,5
127b	200	600	unverdünnt	7,47	15,86	84,45	8,57	327,3	-456,0	12,5
127a	200	600	unverdünnt	8,41	21,11	77,42	7,05	404,7	-398,7	12,5
127a	200	600	unverdünnt	8,84	21,13	76,58	6,97	312,1	-427,6	12,5
127a	200	600	unverdünnt	8,16	20,97	77,70	7,08	277,8	-415,4	12,5
132b	200	600	unverdünnt	6,85	15,92	84,67	8,58	200,7	-383,5	12,5
132b	200	600	unverdünnt	7,76	16,01	85,61	8,68	284,4	-427,7	12,5
132b	200	600	unverdünnt	7,15	15,84	85,05	8,63	191,3	-400,0	12,5
132b	200	600	unverdünnt	7,13	15,86	83,57	8,48	178,7	-400,2	12,5
132b	200	600	unverdünnt	7,52	15,85	84,61	8,59	219,3	-366,5	12,5
132c	200	600	unverdünnt	7,47	15,88	77,39	7,84	147,0	-402,0	12,5
132c	200	600	unverdünnt	7,47	15,88	77,43	7,85	188,1	-402,7	12,5
132c	200	600	unverdünnt	7,62	15,92	79,66	8,07	414,1	-421,3	12,5
132c	200	600	unverdünnt	7,65	16,06	77,49	7,85	211,6	-402,2	12,5
132c	200	600	unverdünnt	5,50	16,04	79,06	8,00	193,0	-524,3	12,5

Probekörper	rpm	Körnung	Unverdünnt oder verdünnt	pH- Wert (GGW- Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)	ELF (mS/cm)
132c	200	600	unverdünnt	7,85	15,79	79,95	8,11	158,4	-427,9	12,5
132c	200	600	unverdünnt	7,44	15,91	76,79	7,79	124,4	-423,2	12,5
132c	200	600	unverdünnt	8,62	20,99	78,41	7,15	234,2	-386,4	12,5
132c	200	600	unverdünnt	8,45	20,95	79,93	7,29	256,4	-397,8	12,5
132c	200	600	unverdünnt	8,60	20,90	78,72	7,18	182,3	-391,8	12,5
132c	200	600	verd.	6,77	20,92	80,84	7,38	-	-340,0	0,31
132c	200	600	verd.	6,11	21,69	78,92	7,09	278,2	-218,3	0,31
132c	200	600	verd.	6,45	22,00	78,26	6,99	188,0	-302,7	0,31
132c	200	600	verd.	8,77	19,35	74,7	6,88	141,0	-349,4	0,31
213a	200	600	verd.	6,61	20,87	79,35	7,24	-	-340,0	0,32
213a	200	600	verd.	6,65	20,87	80,53	7,35	223,3	-215,1	0,32
213a	200	600	verd.	6,87	20,91	81,62	7,45	246,1	-279,6	0,32
231a	200	600	unverdünnt	7,57	15,86	77,72	7,89	131,1	-354,7	12,5
231a	200	600	unverdünnt	8,06	15,95	79,23	8,04	152,2	-361,3	12,5
231a	200	600	unverdünnt	7,68	15,86	79,33	8,04	148,9	-347,4	12,5
231b	200	600	unverdünnt	9,59	20,83	86,25	19,63	192,1	-425,1	12,5
231b	200	600	unverdünnt	8,55	20,80	86,66	7,92	258,9	-424,6	12,5
231b	200	600	unverdünnt	8,58	20,81	85,86	7,85	496,1	-445,7	12,5
231b	200	600	unverdünnt	8,49	20,82	85,64	7,82	231,3	-425,0	12,5
231b	200	600	unverdünnt	8,51	20,90	78,42	7,15	275,5	-391,9	12,5
231b	200	600	unverdünnt	7,07	20,94	79,44	7,25	272,6	-403,2	12,5
231b	200	600	unverdünnt	7,22	21,07	78,88	7,18	221,5	-414,7	12,5
231b	200	600	unverdünnt	7,74	21,06	79,98	7,29	301,4	-443,3	12,5
231b	200	600	unverdünnt	7,92	22,44	80,61	7,14	407,7	-405,3	12,0
231b	200	600	unverdünnt	7,95	20,36	80,51	7,44	501,6	-394,3	12,0
231b	200	600	unverdünnt	8,55	20,44	81,28	7,50	432,1	-447,1	11,9
233a	200	600	unverdünnt	7,48	21,26	74,70	6,82	343,4	-392,2	12,5
233a	200	600	unverdünnt	8,54	21,31	75,07	6,85	288,6	-416,9	12,5

Probekörper	rpm	Körnung	Unverdünnt oder verdünnt	pH- Wert (GGW- Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)	ELF (mS/cm)
233a	200	600	unverdünnt	8,58	21,16	75,11	6,84	313,4	-405,8	12,5
233b	200	600	unverdünnt	7,45	15,73	85,21	8,65	258,2	-349,3	12,5
233b	200	600	unverdünnt	7,56	15,74	85,30	8,67	234,1	-385,6	12,5
233b	200	600	unverdünnt	8,10	15,84	86,26	8,74	499,8	-458,1	12,5
233b	200	600	unverdünnt	8,99	15,85	84,56	8,56	128,6	-428,5	12,5
233b	200	600	unverdünnt	9,55	15,92	85,50	8,67	224,5	-417,8	12,5
233b	200	600	unverdünnt	6,71	14,61	83,03	8,44	194,6	-394,9	12,5
233b	200	600	unverdünnt	7,77	15,86	85,18	8,66	286,4	-406,8	12,5
233b	200	600	unverdünnt	7,84	19,81	74,71	6,82	299,2	-389,1	12,5
233b	200	600	unverdünnt	8,54	19,79	75,07	6,85	212,0	-427,1	12,5
233b	200	600	unverdünnt	8,58	19,92	75,11	6,84	147,4	-401,0	12,5
233b	200	600	verd.	8,42	20,42	80,97	7,45	389,1	-482,4	10,5
233b	200	600	verd.	7,38	20,43	80,71	7,43	395,3	-404,8	10,5
233b	200	600	verd.	9,14	20,52	79,71	7,33	231,1	-440,9	10,5
233b	200	600	verd.	5,78	9,76	68,8	7,81	349,9	-397,4	9,67
233b	200	600	verd.	5,63	9,65	66,02	7,51	217,7	-403,7	9,50
233b	200	600	verd.	5,85	9,81	63,94	7,25	213,0	-414,9	9,63
275a	200	600	unverdünnt	8,60	21,23	74,44	6,87	191,4	-401,8	12,5
275a	200	600	unverdünnt	8,20	21,23	76,79	6,99	152,0	-387,4	12,5
275a	200	600	unverdünnt	7,72	21,35	76,64	6,97	173,0	-451,6	12,5
275b	200	600	unverdünnt	7,96	15,88	78,62	7,97	81,0	-334,1	12,5
275b	200	600	unverdünnt	7,51	15,80	80,75	8,19	171,3	-387,9	12,5
275b	200	600	unverdünnt	8,69	15,89	79,48	8,06	117,0	-397,0	12,5

10.6 mit variiertem Sauerstoffgehalt (DIN BW) in der KMZ

Probekörper	Körnung	Temp.(°C)	Lösung	O ₂ -Gehalt zu Versuchsbeginn (mg/L)	O ₂ -Gehalt beim GGWpot. (mg/L)	O ₂ -Gehalt am Versuchsende (mg/L)	Korrosionsrate (µm/a)	GGWpot. (mV)
50d	600	20	DIN BW	1.4	0.9	0.3	148.9	666.5
50d	600	20	DIN BW	2.2	1.0	0.0	145.8	529.7
50d	600	20	DIN BW	2.9	1.1	0.0	176.8	659.4
50d	600	20	DIN BW	3.1	1.1	0.1	221.1	526.0
50d	600	20	DIN BW	3.8	2.5	0.8	614.0	654.4
50d	600	20	DIN BW	4.2	3.0	0.7	376.4	467.8
50d	600	20	DIN BW	4.9	2.2	0.0	447.4	499.4
50d	600	20	DIN BW	6.4	1.3	0.2	206.4	498.6
50d	600	20	DIN BW	6.5	3.1	2.0	462.2	487.5

10.7 mit DIN MW (KMZ)

Probekörper	rpm	Körnung	pH- Wert (GGW- Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW- Pot. (mV)	ELF (mS/cm)
41a	200	600	8,42	20,96	80,37	7,33	321,6	-390,7	22,0
41b	200	600	8,36	21,09	78,71	7,18	283,9	-450,2	22,0
41b	200	600	8,24	21,10	77,89	7,10	305,6	-410,9	22,0
41b	200	600	8,73	20,95	80,59	7,36	298,4	-412,9	22,0
41b	200	600	8,42	19,8	80,4	7,34	355,1	-383,7	22,0
41c	100	600	7,59	20,99	75,43	6,87	306,7	-380,9	27,9
41c	100	600	7,73	21,07	73,98	6,74	530,5	-394,8	28,2
41c	100	600	7,70	21,02	75,70	6,90	274,2	-388,5	28,0
41c	100	600	8,14	21,07	73,50	6,70	280,7	-387,9	14,6
41c	100	600	8,37	21,13	74,48	6,79	495,3	-399,2	14,67
41c	100	600	7,79	21,12	74,41	6,78	323,6	-377,7	14,98
41c	100	600	7,68	21,21	71,51	6,51	276,5	-380,0	7,53
41c	100	600	8,87	21,41	78,38	7,14	183,8	-396,0	7,83

Probekörper	rpm	Körnung	pH-Wert (GGW-Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosions rate (µm/a)	GGW-Pot. (mV)	ELF (mS/cm)
41c	100	600	7,68	21,23	76,62	6,98	238,1	-384,4	7,71
41c	100	600	7,48	21,17	73,00	6,66	232,5	-345,0	4,15
41c	100	600	7,86	21,09	72,10	6,58	219,2	-338,2	4,12
41c	100	600	7,35	21,14	71,56	6,53	212,1	-346,0	3,84
50a	200	600	7,79	20,91	78,54	7,17	380,4	-392,0	12,5
50a	200	600	8,18	20,89	78,18	7,14	320,7	-396,9	12,5
50a	200	600	8,01	20,91	75,91	6,93	360,3	-413,1	12,5
50a	200	600	8,56	20,94	78,33	7,15	384,9	-422,7	8,8
50a	200	600	8,24	20,96	78,21	7,14	331,7	-399,9	8,8
50a	200	600	8,13	21,11	77,05	7,03	346,2	-400,5	8,8
50a	200	600	7,80	20,99	80,15	7,33	269,0	-396,5	5,0
50a	200	600	8,25	21,00	81,37	7,44	430,0	-371,6	5,0
50a	200	600	8,26	20,99	80,77	7,39	273,5	-386,0	5,0
67a	200	600	8,81	21,01	79,27	7,23	538,0	-433,9	24,9
67a	200	600	8,64	21,03	80,25	7,32	435,8	-442,0	24,9
67a	200	600	8,51	21,05	79,86	7,28	309,7	-467,5	24,9
122a	200	600	8,0	21,8	80,93	7,11	379,7	-387,4	32,8
122a	200	600	8,12	21,01	80,81	7,37	351,5	-398,9	32,8
122a	200	600	8,21	21,01	77,56	7,07	399,7	-419,0	32,8
122a	200	600	8,31	21,01	77,52	7,07	452,5	-440,2	32,8
127a	200	600	8,28	21,01	78,57	7,16	722,5	-445,7	29,5
127a	200	600	8,36	20,94	82,13	7,50	688,7	-446,2	29,5
130a	200	600	7,16	21,17	75,84	6,92	365,9	-466,7	31,0
130a	200	600	7,87	20,86	79,98	7,30	427,3	-393,8	31,1
130a	200	600	7,95	20,91	80,60	7,35	321,8	-402,9	31,1
138a	200	600	8,24	21,09	78,81	7,20	432,2	-458,6	31,8
138a	200	600	8,19	21,19	76,74	7,00	-	-	31,9
138a	200	600	8,03	20,98	80,65	7,38	398,1	-469,7	31,8
275a	200	600	7,77	20,75	82,14	7,51	234,8	-351,5	14,9
275a	200	600	8,03	20,73	77,38	7,08	256,0	-368,0	14,9

Probekörper	rpm	Körnung	pH-Wert (GGW-Pot)	Temp (°C)	O ₂ -Sättg. (%)	O ₂ -Konz. (mg/l)	Korrosionsrate (µm/a)	GGW-Pot. (mV)	ELF (mS/cm)
275a	200	600	8,08	20,96	79,18	7,22	251,7	-365,7	14,9
275a	200	600	8,43	20,95	80,20	7,32	313,1	-385,0	29,5
275a	200	600	8,33	20,95	79,25	7,23	228,9	-369,6	29,5
275b	200	600	7,13	9,96	69,93	7,9	221,3	-360,6	17,97
275b	200	600	7,15	10,06	68,17	7,68	175,0	-358,6	16,98
275b	200	600	6,87	9,72	64,31	7,31	206,0	-372,4	16,95

10.8 Gewässer- und weitere Daten der 15 ausgewählten Standorte

Probentr.	Bauwerk	Ort	Alter bei Proben.	Baubeginn	Chlorid (mg/L)	Sulfat (mg/L)	Calcium (mg/L)	Gelöster org. Kohlenstoff (DOC) (mg/L)	pH-Wert	Säurekapazität bis pH 4,3 (mmol/L)	el. Leitfähigkeit (µS/cm)	Sauerstoffkonzentration (mg/L)	W0-Faktor	CR NW mittel (µm/a)	CR UW mittel (µm/a)
Süßwasser															
86	MLK Alter 3	Bückerburg Rusbend	3	1987	415	150	84	1,9	8,10	3,0	1560	8,7	-1,33	66,7	66,7
87	MLK Alter 10	Niederwöhren	10	1980	402	143	82	0,8	8,25	3,0	1520	9,3	-2,33	50,0	70,0
132	Anschlusswand Oberer Vorrh.	Oldenburg Hundsmühlen	15	1979	49	45	40	5,9	6,81	1,7	310	9,4	-1,00	26,7	26,7
213	Nordseite	Hundsmühlen	26	1968	49	43	39	7,2	7,67	1,3	323	9,8	-1,00	19,2	19,2
110	Kanalstraße	Oldenburg	63	1925	54	46	38	6,1	7,58	1,4	250	9	-1,00	39,7	19,0
Brackwasser *															
50	Spundwandkasten	Neustadt	8	1986	7,9	0,99	163	4,2	8,08	1,9	8,8	6,9	-11,50	75,0	75,0
233	Nord-Ostsee-Kanal	Sehstedt	23	1973	4,3	0,57	133	6,3	8,66	2,7	10,5	12,2	-5,33	30,4	17,4
231	Fährleger Landwehr, Nord	Landwehr	30	1966	6,5	0,79	135	5,2	8,41	2,6	12,0	10,8	-5,33	26,7	16,7
275	Spundwandkaje	Neustadt	63	1936	8,0	0,94	173	3,7	8,10	1,9	14,9	7,6	-11,50	54,0	36,5
41	Versorgungskaje	Olpenitz	33	1960	10,9	1,37	185	4	8,25	1,7	22,0	9,8	-8,00	75,8	33,3
Meerwasser *															
67	Tonnenhofskaje	Norderney	8	1982	17,8	2,35	363	0,8	8,20	2,5	24,9	9,8	-9,67	75,0	62,5
138	Südliche Hafenwand	Borkum	10	1986	17,5	2,18	365	2,6	8,21	2,6	31,8	9,9	-9,67	100,0	90,0
127	Ostkaje	Wilhelmshaven	21	1972	15,9	2,03	168	4,7	8,27	2,2	29,5	7,8	-10,67	42,9	38,1
122	Nordkaje 1. Abschnitt	Wilhelmshaven	24	1968	15,1	2,10	214	4,7	8,11	2,2	32,8	6,6	-10,67	45,8	45,8
130	Nördliche Anschlusswand	Wilhelmshaven	31	1963	15,7	1,14	340	4,6	8,25	2,3	31,1	8,2	-9,67	93,5	38,7

*bei Brack- und Meerwasser: Chlorid und Sulfat in g/L und elektrische Leitfähigkeit in mS/cm

10.9 Weitergehende Stahlanalytik der 15 ausgewählten Baustähle

Probe-Nr.	Streckgrenze Probe 1 R _{EH} (N/mm ²)	Streckgrenze Probe 2 R _{EH} (N/mm ²)	Zugfestigkeit Probe 1 R _m (N/mm ²)	Zugfestigkeit Probe 2 R _m (N/mm ²)	ASTM- Korngröße	Zeitigkeit, Rand	Einschlüsse	mittlerer Korn- durchmesser (µm)
41	303	257	459	406,5	8,2	1,5	3	22,58
50	369	376	543	531,5	9,2	2	1	15,81
67	409	403,5	588,5	539,5	10,6	1	3	9,68
86	333	337,5	431	428	8,9	0,5	1	17,77
87	389,5	360	571	526	10,4	2	2	10,65
110	320,5	364	526	605	9	2	2	16,90
122	276,5	244,0	421,5	375,0	7,5	0,5	3	28,78
127	340,0	362,0	541,5	555,5	9,6	2,5	3	13,95
130	252,0	251,0	425,0	405,5	7,2	2	2	31,79
132	418	-	554,5	488,5	9,5	2,5	1	14,41
138	359,5	390	526	569	9,5	1	3	14,56
213	258,5	301	390	462,5	8,7	1	2,5	18,88
231	266,5	260	497	461	8,5	2,5	1	20,00
233	272	-	389,5	459	8,7	1	3	18,98
275	326	309	507	457,5	8,3	1	2	21,90

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und Wassertechnologie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Band 35: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE, 1997, 248 S., 12,80 €.

Band 36: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE II, 2000, 265 S., 12,80 €.

Band 37: Thomas Brinkmann: Alkalischer und solarinduzierter Abbau von natürlicher organischer Materie, 2003, 212 S., 15,00 €.

Band 38: Andreas Gorenflo: Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration, 2003, 219 S., 18,00 €.

Band 39: Philip Hörsch: Einfluss der chemischen Oxidation auf das toxische Potenzial und das biologische Abbauverhalten von Industrieabwässern, 2004, 210 S., 20,00 €.

Band 40: Margit B. Müller: Bewertung von Anreicherungs- und Fraktionierungsverfahren für die strukturelle Charakterisierung der gelösten organischen Substanz in Gewässern, 2004, 185 S., 18,00 €.

Band 41: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 2004, 158 S., 18,00 €.

Band 42: Tusnelda E. Doll: Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Carbamazepin, Clofibrinsäure, lomeprol und Iopromid, 2004, 158 S., 18,00 €.

Band 43: Ayşe B. Değer: Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe von Poly(ϵ -caprolacton), 2005, 205 S., 18,00 €.

Band 44: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Wassertechnologisches und wasserchemisches Praktikum, 2005, 201 S., 20,00 €.

Band 45-I, 45-II: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun (Eds.): Humic Substances – Linking Structure to Functions. Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society, July 30 to August 4, 2006, Universität Karlsruhe, 2006, 492 S. (45-I), 623 S. (45-II), 50,00 €.

Band 46: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen II, 2. verbesserte und ergänzte Neuauflage 2007, 139 S., 20,00 €.

Band 47: Thomas Glauner: Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser – Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren, 2007, 233 S., 20,00 €.

Band 48: George Metreveli: Kolloidale Wechselwirkungen und kolloidgetragener Transport von Metall(oid)en in porösen Medien, 2008, 215 S., 20,00 €.

Band 49: Florencia Saravia: Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren, 2009, 213 S., 20,00 €.

Band 50: Markus Delay: Dynamische versus statische Elutionsversuche – Ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit von Abfallmaterialien, 2010, 206 S., 20,00 €.

Band 51: Luis A. Tercero Espinoza: Heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide suspensions containing bromide and dissolved organic matter, 2010, 172 S., 20,00 €.

Band 52: Ulrich-M. Metzger: Extrazelluläre polymere Substanzen aus Biofilmen – Aufklärung von Strukturen und ihr Einfluss auf die Foulingbildung in Membranbioreaktoren, 2011, 211 S., 20,00 €.

Band 53: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 3. überarbeitete Neuauflage 2011, 139 S., 20,00 €.

Band 54: Markus Ziegmann: Beurteilung von Cyanobakterienblüten und Untersuchung geeigneter Verfahrenskombinationen zur Elimination cyanobakterieller Zellen und Toxine, 2011, 191 S., 20,00 €.

Band 55: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 4. ergänzte Neuauflage 2012, 137 S., 20,00 €.

Band 56: Angela Klüpfel: Nanofiltration bei der Aufbereitung von Trink- und Schwimmbeckenwasser – Foulingmechanismen und Rückhalt anthropogener Kontaminanten, 2012, 259 S., 20,00 €.

Band 57: Christina Schmalz: Bildung, Phasentransfer und Toxizität halogener Desinfektionsnebenprodukte im Aufbereitungszyklus von Schwimmbeckenwasser – Schwerpunkt stickstoffhaltige Verbindungen, 2012, 195 S., 20,00 €.

Band 58: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun, Harald Horn: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 5. ergänzte Neuauflage 2013, 120 S., 20,00 €.

Band 59: Heiko Schwegmann: Wechselwirkungen zwischen anorganischen Nanopartikeln und Mikroorganismen – Nutzungs- und Gefährdungspotentiale, 2013, 149 S., 20,00 €.

Band 60: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun, Harald Horn: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 6. Überarbeitete Neuauflage 2014, 129 S., 20,00 €.

Band 61: Carsten Jobelius: Anaerobe Metabolite organischer Schadstoffe im Grundwasser - Analytik, Bildung und Nutzung als Indikatoren, 2014, 247 S., 20,00 €.

Band 62: Eva M. Gilbert: Partielle Nitritation / Anammox bei niedrigen Temperaturen, 2014, 115 S., 20,00 €.

Band 63: Aleksandr O. Kondrakov: Heterogeneous photocatalysis and sensitized photolysis for enhanced degradation of bisphenol A and its analogues, 2015, 155 S., 20,00 €.

Band 64: Meijie Ren: TiO₂: application in photocatalysis for the degradation of organic pollutants and aggregation behavior in aquatic systems, 2015, 121 S., 20,00 €.

Band 65: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun, Harald Horn: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 7. überarbeitete Neuauflage 2016, 126 S., 20,00 €.

Band 66: Chunyan Li: Using optical coherence tomography to quantify biofilm structure and mass transfer in combination with mathematical modeling, 2016, 121 S., 20,00 €.

Band 67: Maria Pia Herrling: Nanoparticles in biofilm systems – assessment of their interactions by magnetic susceptibility balance and magnetic resonance imaging, 2016, 132 S., 20,00 €.

Band 68: Elham Fatoorehchi: Sludge disintegration techniques – assessment of their impacts on solubilization of organic carbon and methane production, 2016, 116 S., 20,00 €.

Band 69: Norman Hack: Refraktäre organische Substanzen im Kapillarsaum: ihre Dynamik, Gradienten und Reaktionen, 2016, 152 S., 20,00 €.

Band 70: Di Peng: Disinfection by-products and the application potential of nanofiltration in swimming pool water treatment, 2016, 112 S., 20,00 €.

Band 71: Jueying Qian: Investigation of the fouling driving factors in drip irrigation systems, 2017, 112 S., 20,00 €.

Band 72: Florian Blauert: Investigating biofilm deformation using optical coherence tomography and fluid interaction simulation, 2017, 105 S., 20,00 €.

Band 73: Johannes Ruppert: Möglichkeiten der quantitativen Korrosionsvorhersage für Baustähle in Gewässern mittels einer elektrochemischen Messzelle, 2017, 202 S., 20,00 €.

Preise verstehen sich zzgl. der gesetzlichen Mehrwertsteuer und Versandkosten.

Bestellungen über:

Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Engler-Bunte-Ring 9

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-42581

Fax: +49-(0)721-608-46497

E-mail: ebi-sekretariat-wasserchemie@kit.edu