

Chimia 48 (1994) 217-226
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009-4293

Umwelteinflüsse auf Werkstoffe

Stefan Oesch*, Markus Faller und Peter Heimgartner

Abstract. The corrosion behavior of different metals commonly used in civil engineering and construction was investigated under outdoor exposure conditions. The exposure sites were chosen at locations of the Swiss National Air Pollution Monitoring Network (NABEL) in different regions of Switzerland, where the concentrations of different air pollutants and climate data are registered continuously. After different exposure times, a set of test specimens is taken back for gravimetric evaluation of material loss and chemical characterization of corrosion products and deposits. Transmission and scanning electron microscopy, X-ray diffraction (XRD), and X-ray fluorescence (XRF) were used to characterize corrosion products. Water soluble compounds on the metal surfaces have also been analyzed quantitatively. First results for the exposure period of six months are presented. They show large differences in corrosion rate and in the amount of corrosive species on the metal surfaces for the different test sites. In some cases a very good correlation to the specific pollution and climate conditions at the particular locations is possible.

1. Einleitung

Die Belastung unserer Umwelt mit Schadstoffen, z.B. gasförmigen Komponenten aus der Verbrennung fossiler Energieträger, zeigt nicht nur Einflüsse auf lebende Organismen, sondern auch auf tote Materie wie metallische, mineralische oder polymere Werkstoffe. Die Witterungs- und Schadstoffeinflüsse führen in vielen Fällen nicht nur zu einer unerwünschten ästhetischen Veränderung, sondern können zu einem korrosionsbedingten Versagen von Bauteilen, Apparaten oder ganzen Konstruktionen führen. Dies ist nicht selten mit erheblichen direkten und indirekten Kosten verbunden und kann auch eine Gefährdung von Leib und Leben bedeuten. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf häufig eingesetzte metallische Konstruktions- und Bauwerkstoffe.

Abhängig von den örtlichen klimatischen Verhältnissen und der spezifischen Belastung mit Schadstoffen von Strassen oder grösseren Emittenten von Schadgasen ist das Ausmass der Schädigung durch umweltbedingte Faktoren lokal sehr unterschiedlich und auch zeitlich nicht kon-

stant. Die Bedingungen in der Schweiz sind bezüglich der korrosiven Belastung zudem insofern etwas speziell, als grosse topographisch bedingte Klimaunterschiede vorliegen und im Winter mit z.T. starker Belastung durch Streusalz gerechnet werden muss. Korrosionsvermindernd wirken sich das Fehlen von Meeresinflüssen und eine geringe Belastung durch Emissionen aus fossil beheizten Kraftwerken aus. Eine Übertragung der Resultate anderer vergleichbarer Untersuchungen aus dem Ausland ist daher nur beschränkt möglich.

Eine Besonderheit der vorliegenden Untersuchung liegt in der Tatsache, dass eine umfassende Palette von Klima- und Schadstoffdaten von den Messstandorten des von der EMPA-Dübendorf betriebenen Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL) zur Verfügung stehen, bei denen die Materialproben ausgelagert werden. Dank der genauen Kenntnis der Beanspruchungsbedingungen sollte es längerfristig möglich sein, die für die verschiedenen Metalle relevanten Einflussgrössen und deren gegenseitige Wechselwirkungen zu erkennen. Bei der Interpretation der Zusammenhänge zwischen Korrosionsverhalten und Umwelteinflüssen sollen neben dem Summenparameter Massenverlust verschiedene Beobachtungsgrössen miteinbezogen werden, mittels denen Rückschlüsse auf ablaufende Korrosionsvorgänge und gebildete Korrosionsprodukte, d.h. mechanistische Aspekte, möglich sind. Hierzu wird das an der EMPA zur Verfügung stehende Instrumentarium mit einem breiten Spektrum analytischer und oberflächenanalytischer Methoden genutzt.

2. Experimentelles

2.1. Auslagerungsbedingungen

2.1.1. Standorte

Für die Freibewitterungsversuche wurden NABEL-Standorte gewählt. Hier sind die Umweltbedingungen sehr gut bekannt. Die Standortauswahl erfolgte aufgrund von bereits durchgeführten Untersuchungen über Abtragungsraten verschiedener Metalle [1][2] und von Immissionsberichten [3][4]. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Standorttypen Stadtzentrum, Agglomeration, Autobahn, Landschaft und Wald mit deutlich unterschiedlichen Immissionsverhältnis-

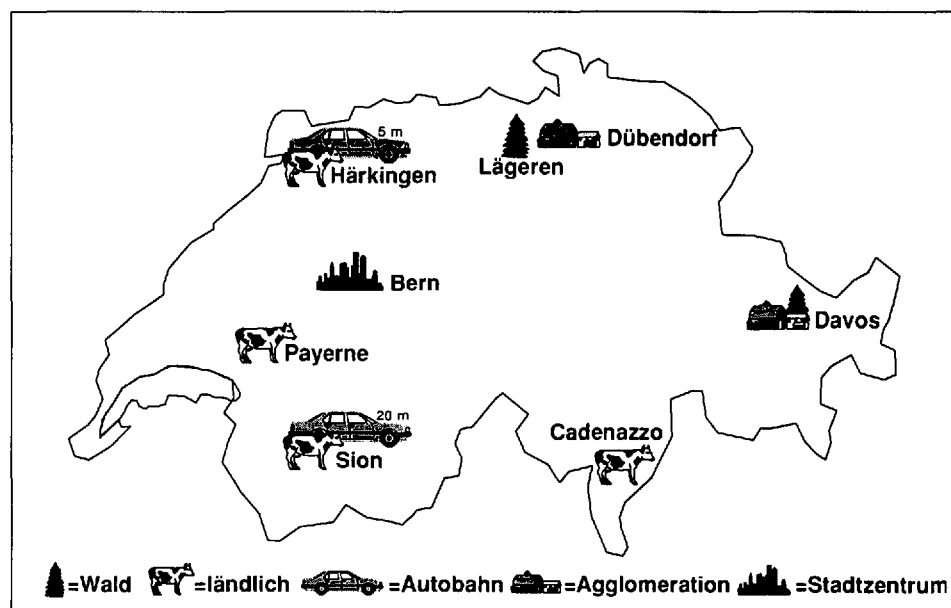


Fig. 1. Freibewitterungsstandorte

*Korrespondenz: S. Oesch
 Eidgenössische Materialprüfungs- und
 Forschungsanstalt (EMPA)
 Überlandstrasse 129
 CH-8600 Dübendorf

sen vertreten sind (Tab. 1, Fig. 1). In Bern wurde ein Standort in der Nähe des Amtes für Umweltschutz und Lebensmittelkontrolle der Stadt Bern gewählt, welches ebenfalls Immissionsmessungen durchführt.

Die Auslagerung der Proben erfolgte unmittelbar neben den Immissionsmessstationen, sodass die gemessenen Umweltbedingungen möglichst genau mit den Verhältnissen bei den Proben übereinstimmen. Ausnahmen dazu sind die Standorte Davos und Lägeren, wo die Proben nicht in unmittelbarer Nähe der Messtürme aufgestellt werden konnten (Tab. 1).

2.1.2. Immissionsverhältnisse und meteorologische Verhältnisse

Mit dem NABEL werden vor allem die Schadstoffe SO₂, NO, NO₂, O₃ sowie der Schwebstaub und der Staubbiederschlag gemessen. An den Standorten Payerne und Dübendorf werden zusätzlich Analysen des Niederschlags durchgeführt [5]. Zu den Messmethoden und deren Datenerfassung sei hier auf [6][7] verwiesen. An allen Standorten werden aber auch die für die atmosphärische Korrosion der Metalle wichtigen meteorologischen Grössen Temp., Luftfeuchtigkeit, Niederschlag, Windrichtung und Windgeschwindigkeit gemessen. Dabei werden auch Messwerte der Schweizerischen Meteorologischen Anstalt (SMA) übernommen.

Die Immissionsverhältnisse für die erste Auslagerungsperiode (anfangs 1993 bis Mitte 1993) der Proben sind in Tab. 2, die korrosionsrelevanten meteorologischen Grössen in Tab. 3 angegeben. Daraus ist ersichtlich, dass die für die Korrosion der Metalle wichtige SO₂-Konzentration an allen Standorten im Mittel unterhalb von 10,5 µg/m³ (≈4 ppb) lag. Wesentlich höher sind die Konzentrationen der Stickoxide sowie des O₃, das bekannterweise an ländlichen Standorten die höchsten Konzentrationen aufweist.

Die nach der ISO-Norm 9223 berechnete Nasszeit, die als diejenige Zeit definiert ist, während der die relative Luftfeuchtigkeit grösser als

Tab. 1. Standorte der Freibewitterungsversuche, Standorttypen

Nr.	Ort (Höhe) Koordinaten	Standorttyp	Beschreibung
1	Davos (1570 m.ü.M.) 783.8/187.4	Wald ländlich	Areal des Eidgenössischen Instituts für Schnee- und Lawinenforschung, südöstlich des Davosersees, Höhendifferenz zur NABEL-Station 70 m, Abstand 700 m
2	Sion-Aerodrome (480 m.ü.M.) 592.2/118.6	ländlich, Autobahn	Areal des Flugplatzes, offenes Gebirgstal mit flachem Talkessel, niedrige Bauten und Obstkulturen, zum Stadtzentrum von Sion 2 km; Autobahn in 20 m Entfernung
3	Härkingen (420 m.ü.M.) 628.9/240.2	ländlich, Autobahn	Landwirtschaftsgebiet, offenes Gelände, 5 m nördlich der Autobahn N1, ca. 1 km östlich des Autobahnkreuzes N1/N2
4	Bern (530 m.ü.M.) 600.8/199.8	Stadtzentrum	Garten, zentrale Lage in Altstadt, verkehrsreiche Strasse in 3 m Entfernung, in nördlicher Richtung befindet sich die Aare, in südlicher Richtung befindet sich eine Häuserfront, Proben nach Norden orientiert
5	Payerne (500 m.ü.M.) 562.2/184.7	ländlich	Areal der Station aerologique der Schweiz. Meteorologischen Anstalt, offenes Gelände, ländliche Umgebung, Entfernung zu Payerne 1 km
6	Lägeren (630 m.ü.M.) 669.2/258.9	Wald	Südlicher Abhang der Lägeren, 250 m über dem stark besiedelten und verkehrsreichen Limmattal, nahe Nebelgrenze, Distanz zu N1 3-4 km, Höhendifferenz zur NABEL-Station ca. 50 m, Abstand ca. 500 m
7	Cadenazzo (200 m.ü.M.) 715.5/113.2	ländlich	Areal der landwirtschaftlichen Forschungsanstalt in Cadenazzo, intensiv genutztes Landwirtschaftsgebiet, offenes Gelände, ca. 1 km zur nächsten Strasse
8	Dübendorf ^{a)} (430 m.ü.M.) 688.6/250.9	Agglomeration	EMPA-Areal, offenes Gelände, Region stark besiedelt, mit Industrie, dichtes Strassennetz und Autobahn, 150 m zur nächsten Strasse

^{a)} Zusätzlich überdachter Stand.

Tab. 2. Immissionsdaten (Mittelwerte) und Analyse des Niederschlags (Mittelwerte und Standardabweichung) der 1. Auslagerungsperiode [11-13]

Immissionsdaten							
Standort	SO ₂ -Konz. [µg/m ³]	NO ₂ -Konz. [µg/m ³]	NO-Konz. [µg/m ³]	O ₃ -Konz. [µg/m ³]	Windgeschwindigkeit [m/s]	Schwebstaubmenge [µg/m ³]	Staubbiederschlag [mg/m ² d]
Davos	1.5	5.0	0.6	71.4	1.9	-	34.9
Sion	4.0	34.8	33.2	40.9	2.6	37	93.7
Härkingen	10.4	42.7	80.9	27.6	2.0	38	108.6
Bern	7.5	48.7	26.3	38.5	1.4	65	115.4
Payerne	3.2	15.7	4.1	57.8	1.9	28	76.7
Lägeren	3.8	14.4	0.8	73.3	1.9	-	75.7
Cadenazzo	6.7	19.3	3.5	62.2	2.2	31	155.8
Dübendorf	6.2	33.5	12.2	47.5	1.2	30	116.0
Analyse des Niederschlags							
Standort	pH	Leitfähigkeit [µS/cm]	Chloridkonz. [mg/l]	Sulfatkonz. [mg S/l]	Nitratkonz. [mg N/l]	Ammoniumkonz. [mg N/l]	
Payerne	5.2±0.28	21±10	0.41±0.32	0.87±0.46	0.58±0.36	0.94±0.62	
Dübendorf	4.7±0.26	23±10	0.45±0.38	0.77±0.25	0.55±0.24	0.79±0.35	

Tab. 3. Meteorologische Grössen und berechnete Nasszeit während der 1. Auslagerungsperiode. Temperatur und Luftfeuchtigkeit (Mittelwerte), Luftfeuchtigkeit Min. (Minimaler Tagesmittelwert), Niederschlag: Menge (Gesamtmenge) und Zeit (in % der Gesamtzeit), Nasszeit berechnet nach ISO 9223 ($T > 0^\circ$ und rel. Luftfeuchtigkeit $> 80\%$, in % der Gesamtzeit) [11–13].

Meteorologische Daten						
Standort	Temperatur [°C]	Rel. Luftfeuchtigkeit [%]	Luftfeuchtigkeit, Min. [%]	Niederschlag, Menge [mm]	Niederschlag, Zeit [%]	Nasszeit [%]
Davos	4.4	65.2	26	721	–	24
Sion	12.1	62.8	37	267	4.5	15
Härkingen	11.1	75.5	53	590	–	42
Bern	11.8	70.8	45	641	9.5	32
Payeme	11.2	73.6	53	420	7.5	36
Lägeren	10.3	72.8	24	560	11.4	31
Cadenazzo	16.7	68.6	19	757	–	38
Dübendorf	13.6	71.1	39	788	11.1	42

Tab. 4. Zusammensetzung der Werkstoffe

Baustähle	Zusammensetzung in %										
	C	Cu	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Al	V
RSt37-Bleche	0.08	0.02	0.12	0.53	0.011	0.015	0.03	0.03	0.07	0.05	0.07
WTSt52-Bleche	0.11	0.30	0.31	0.97	0.015	0.021	0.03	0.49	0.01	0.04	0.03
Fe-Wendeln	>0.04	–	–	>0.42	–	–	–	–	–	–	–
	<0.12	<0.17	–	<0.68	<0.03	<0.03	<0.12	<0.15	–	–	–
Kupfer	Zusammensetzung in %										
	Cu		O								
Cu-Bleche	>99.85		desoxidiert								
Cu-Wendeln	>99.90		>0.005, <0.04								
Zink	Zusammensetzung in %										
	Zn		Pb		Cd		Sn		Fe		Cu
Zn-Bleche	>99.995		<0.003		<0.003		<0.001		<0.002		<0.001
Zn-Wendeln	>99.99		<0.005		<0.003		<0.001		<0.003		<0.002
Aluminium	Zusammensetzung in %										
	Al		Si		Fe		Ti		Cu		Zn
Al-Bleche	>99.5		<0.25		<0.40		<0.05		<0.05		<0.07
Al-Wendeln	>99.5		<0.25		<0.40		<0.05		<0.05		<0.07

80% ist und gleichzeitig die Temp. über 0° liegt, wurde aus den NABEL-Daten berechnet und ist in Tab. 3 aufgelistet. Diese Nasszeit ist als eine Näherung an die realen Verhältnisse anzusehen und basiert auf Messungen mit Nasszeitsensoren, aus deren Verhalten ein Zusammenhang zwischen der Nasszeit und dem Temp.-Luftfeuchtigkeits-Komplex gefunden wurde [8]. Es ergeben sich je nach klimatischen Bedingungen und Werkstoff unterschiedliche Werte für die untere Grenze der Luftfeuchtigkeit [9][10].

2.2. Werkstoffe, Probenformen, Bewitterungsart und Probenvorbehandlung

Verschiedene Metalle in Blech- oder Wendelform wurden ausgelagert, wobei für die Bleche jeweils 4 Proben und für die Wendeln 2 Proben pro Werkstoff und Expositionszeit eingesetzt wurden. Die geplanten Auslagerungszeiten betragen 0.5, 1, 2 und 4 Jahre.

Die übliche Bewitterungsart ist aus Fig. 2 ersichtlich. In Dübendorf werden zudem Versuche unter einem überdachten Probenstand durch-

geführt. Hier interessieren vor allem die Unterschiede zwischen den beiden Bewitterungsarten auf die Korrosion der Metalle.

Bleche. Bleche mit den Abmessungen von 5×10 cm und einer Dicke von 1–3 mm wurden auf den Bewitterungsgestellen mit einer Orientierung von 45° nach Süden ausgerichtet. Die Zusammensetzung der Werkstoffe ist in Tab. 4 angegeben. Die Baustähle wurden vor der Exposition entfettet und mit Stahlkies gestrahlt. Die feuerverzinkten Proben wurden in Alkohol ge-

Tab. 5. Abtragungsraten der Werkstoffe nach einem halben Jahr Bewitterung

Probenform	Bleche					Wendeln			
	Standorte	Unlegierter Baustahl St37 [µm/a]	Wetterfester Baustahl WTS52 [µm/a]	Cu [µm/a]	Zn [µm/a]	Feuerverzinkter St. [µm/a]	Unlegierter Baustahl [µm/a]	Cu [µm/a]	Zn [µm/a]
Davos		15.5	14.8	2.25	0.85	0.70	19.3	3.00	0.95
Sion		17.8	17.1	1.20	1.90	0.60	16.7	1.20	1.25
Härkingen		44.3	36.4	1.65	2.50	1.65	55.8	2.65	3.15
Bern		23.0	21.9	2.20	1.45	0.85	29.2	1.95	1.25
Payerne		25.9	24.3	2.70	1.95	0.85	24.1	2.00	1.60
Lägeren		22.5	21.6	2.60	1.35	0.90	22.6	2.50	1.55
Cadenazzo		40.3	39.4	4.65	2.75	1.80	36.0	4.50	2.60
Dübendorf									
frei		31.1	29.6	2.50	1.55	1.05	26.7	2.75	1.40
überdacht		19.4	21.2	2.00	1.20	0.95	23.9	1.90	1.20

reinigt. Zn- und Cu-Bleche wurden vor der Exposition entfettet und glasgestrahlt (Glasbruch), während Al in einer HNO₃/NaF-Lösung gebeizt wurde.

Metall-Wendeln. Für eine zusätzliche summarische Beurteilung der Korrosionsbeanspruchung am Prüfort wurden Metall-Wendeln nach ISO 9226 verwendet. Die Korrosivität eines Standortes kann dabei aufgrund der Korrosionsgeschwindigkeit der verschiedenen Metalle in eine der 5 Korrosivitätsklassen (ISO 9223) eingeteilt werden. Die Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe ist in Tab. 4 angegeben. Die Probenvorbereitung erfolgte wie bei den Blechen mit dem Unterschied, dass die Fe-Wendeln wie die Cu- und Zn-Proben behandelt wurden.

2.3. Untersuchungsmethoden

Abtragungsraten. Die Bestimmung der Abtragungsraten der verschiedenen Metalle erfolgte gravimetrisch nach der Entfernung der Korrosionsprodukte mit Hilfe von geeigneten, inhibierten Säurelösungen (Sparbeizen).

Korrosionsprodukte/Ablagerungen. Die Untersuchung der Oberflächen der Proben erfolgte visuell, mit dem Lichtmikroskop (Wild Photomakroskop M400) und dem Rasterelektro-

nenmikroskop (REM; Jeol JSM 6300F). Analysen zum S-Gehalt der korrodierten Baustahloberflächen wurden mit der energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie (EDX) durchgeführt und die Zusammensetzung mit internen Standards berechnet. Ein wellenlängendispersives Röntgen-Fluoreszenz-Spektrometer (XRF; Philips PW 1404) diente zur Messung der Gehalte an S und Cl in den Oberflächenschichten.

Für die Herstellung der wässrigen Extrakte wurden die Blechproben mit 50 ml Reinstwasser während 5 min auf jeder Seite im Ultraschall behandelt. Mit Hilfe der Ionenchromatographie (Shimadzu HIC 6A, Anionensäule; Metrohm Supersep) wurden diese Lösungen auf deren Sulfat-, Nitrat-, Nitrit- und Chlorid-Gehalt untersucht. An diesen wässrigen Extrakten bestimmte man auch den pH-Wert und die Leitfähigkeit.

Die Korrosionsprodukte wurden mit einem Siemens-Röntgen-Diffraktometer D500 mit CuK_α-Strahlung in der konventionellen θ-2θ Geometrie untersucht. An Baustahlproben wurden zusätzlich Kristallitgrößen, Phasenanteile und der Fe^{II}-Gehalt bestimmt. Die quantitative Bestimmung der Phasenanteile γ-FeOOH und α-FeOOH wurde aus den integrierten Intensitäten des 120-Reflexes der Lepidocrocit-Phase und

des 130-Reflexes der Goethit-Phase bestimmt [14]. Der Magnetit-Gehalt konnte aus dem Verhältnis Fe^{II}/Gesamt-Fe (s. u.) berechnet werden. Die mittlere Kristallitgröße wurde aus der integralen Halbwertsbreite nach Korrektur der instrumentellen Verbreiterung (mit kristallinem Tief-Quarz, α-SiO₂ bestimmt) mittels einer 'single-line'-Voigt-Analyse [15] ermittelt. Die elektronenmikroskopische Untersuchung (Hitachi H-600-2) der Fe-Korrosionsprodukte erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV.

Der Gehalt an Fe^{II} bzw. Gesamt-Fe wurde nach Auflösung der Korrosionsprodukte in konz. HCl photometrisch nach der 1,10-o-Phenanthrolin Methode bestimmt (Gesamt-Fe nach Reduktion zu Fe^{II}). Einen Teil der Proben untersuchten wir thermoanalytisch (TG, DSC) mit einem Mettler Thermoanalytischesystem TA4000. Die thermoanalytischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Bern durchgeführt.

3. Erste Resultate nach 6 Monaten Auslagerung

3.1. Abtragungsraten

Die Mittelwerte der Abtragungsraten der verschiedenen Werkstoffe und Probenformen sind in Tab. 5 dargestellt. Für die unlegierten Baustahlproben, aber auch für die wetterfesten Baustähle sind relativ grosse Unterschiede zwischen den einzelnen Standorten aufgetreten, jedoch eher kleinere zwischen den beiden Stahltypen (Fig. 3). Die Abtragungsrate des feuerverzinkten Stahls ist im Durchschnitt 40% kleiner als diejenige des Reinzinks.

3.2. Mikroskopische Untersuchungen und Zusammensetzung der Korrosionsprodukte

Baustähle. Typische Oberflächenmorphologien des unlegierten Baustahls sind in Fig. 4 und 5 (Bilder links) dargestellt.

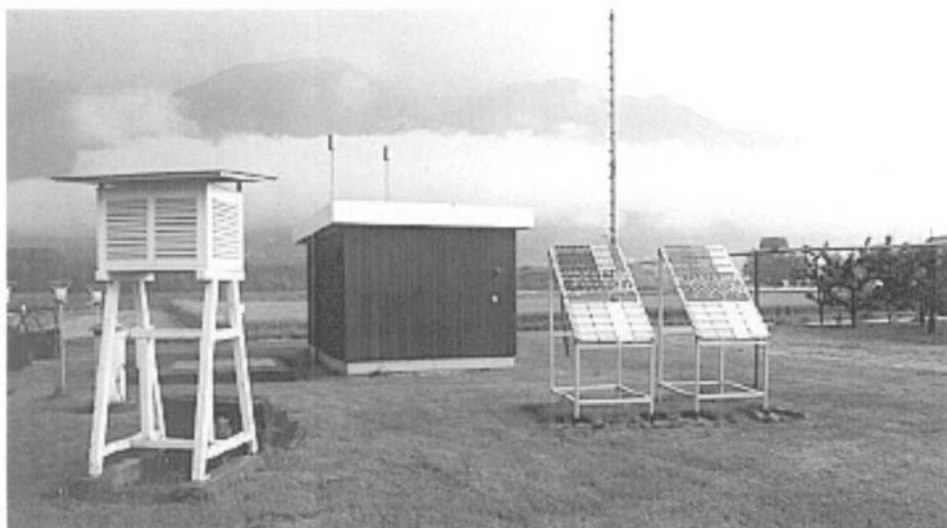


Fig. 2. Standort Cadenazzo

Fig. 4 zeigt die Morphologie eines Baustahls bei vergleichsweise kleiner korrosiver Belastung (Payerne), während Fig. 5 die Morphologie bei grösserer korrosiver Belastung zeigt (Cadenazzo). Wie aus den Bildern hervorgeht, gibt es zwischen den Korrosionsprodukten einerseits farbliche und andererseits morphologische Unterschiede. Beim Baustahl von Payerne ist eine gleichförmig korrodierte Oberfläche mit wenig Rostpusteln zu erkennen, während diejenige von Cadenazzo wesentlich inhomogener und mit vielen Rostpusteln übersät ist.

Die Rostpusteln weisen gemäss EDX-Analysen einen deutlich höheren S-Gehalt auf als die gleichmässig korrodierten Oberflächenbereiche. Das Element C konnte mit einem Anteil bis zu 10% nachgewiesen werden. Für gleiche Standorte weisen die unlegierten und die wetterfesten Baustähle eine sehr ähnliche Mikrostruktur und Oberflächenmorphologie auf. Auch bezüglich der S- und Cl-Gehalte konnten mit Hilfe von EDX- und XRF-Analysen keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden (Fig. 8).

Die Bilder der Metalloberfläche (Fig. 4 und 5, rechts) zeigen, dass lokal verstärkte Korrosion in Form von Muldenfrass vorliegt und zwar umso ausgeprägter, je höher die korrosive Belastung (Fig. 11) war. Diese lokalen Angriffstellen liegen unterhalb der Rostpusteln, in denen besonders aggressive Bedingungen herrschen.

Fig. 6 zeigt eine REM-Aufnahme der Mikrostruktur eines in Dübendorf ausgelagerten unlegierten Baustahls. Die Oberflächenstruktur ist sehr porös und besteht aus feinen plättchenartigen Korrosionsprodukten. Diese Plättchen bestehen aus Agglomerationen sehr viel kleinerer Kristallite (siehe unten). Gemäss den Unter-

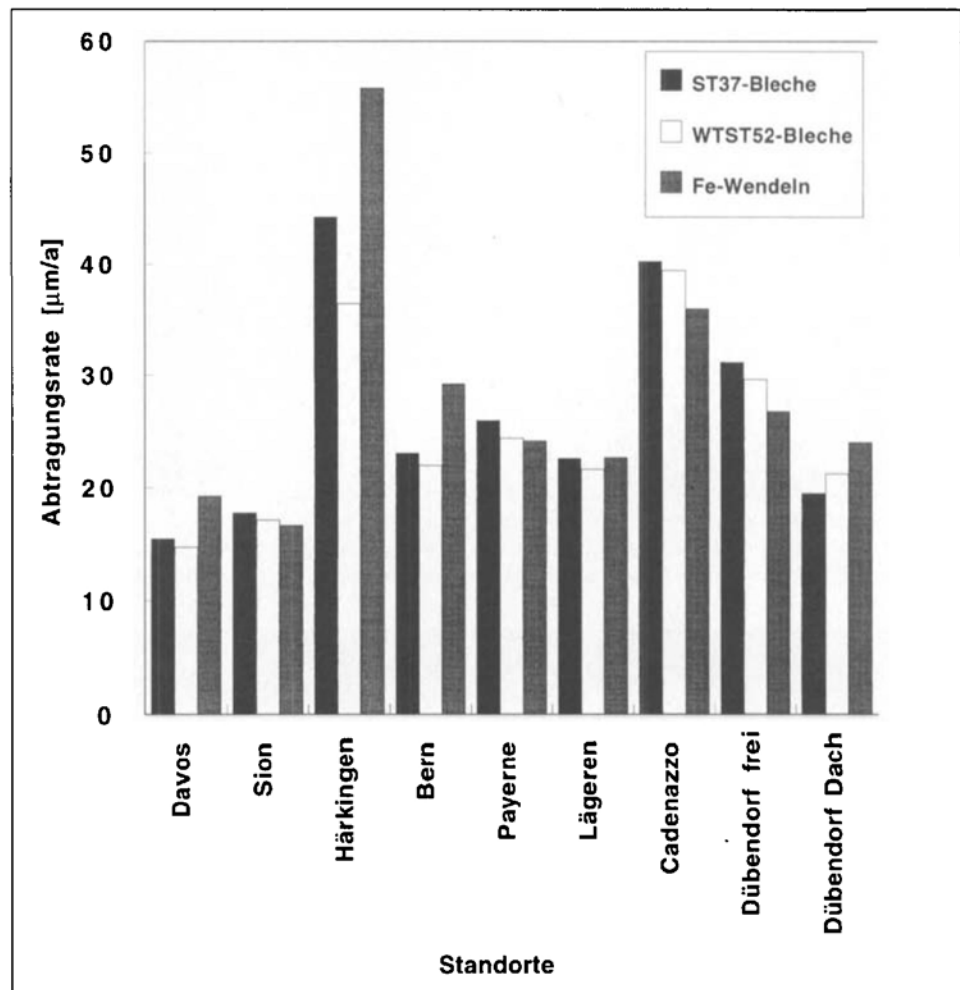


Fig. 3. Abtragungsraten für den unlegierten Baustahl (St37-Bleche), den wetterfesten Baustahl (WTSt52-Bleche) in Blechform und die Eisenwendeln (Fe-Wendeln) nach einem halben Jahr Bewitterung

suchungen mit Röntgen-Diffraktion (Fig. 9) bestehen die entstandenen Rostschichten sowohl auf den unlegierten als auch auf den wetterfesten Stahlproben hauptsächlich aus den Eisen(III)-oxidhydroxid-Phasen γ -FeOOH (Lepidocrocit) und α -FeOOH (Goethit) neben geringen Mengen an Eisen(II,III)-oxid (Magnetit) (Tab. 6). Die mittlere Kristallitgrösse der Eisen-

oxidhydroxide liegt für alle Standorte etwa zwischen 100 bis 150 Å. Im Elektronenmikroskop sind sehr dünne, ungeformte Plättchen sichtbar (Fig. 10). Nach den thermoanalytischen Untersuchungen (N_2 strömend) findet zwischen 190 und 300° (Maximum bei ca. 250°) eine endotherme Reaktion (Pyrolyse des FeOOH, Maximum der TG bei ca. 220°) statt. Anzeichen

Tab. 6. Zusammensetzung der Korrosionsprodukte der Baustähle nach einem halben Jahr Bewitterung

Standort	Baustahl St37			wetterfester Baustahl WTSt52		
	γ -FeOOH [%]	α -FeOOH [%]	Fe ₃ O ₄ [%]	γ -FeOOH [%]	α -FeOOH [%]	Fe ₃ O ₄ [%]
Davos	69	24	7	75	17	8
Sion	74	20	6	74	20	6
Härkingen	58	38	4	70	26	4
Bern	66	25	9	75	18	7
Payerne	64	29	7	74	21	5
Lägeren	65	20	15	69	17	14
Cadenazzo	60	35	5	63	33	4
Dübendorf						
frei	66	29	5	71	25	4
überdacht	54	41	5	61	35	4

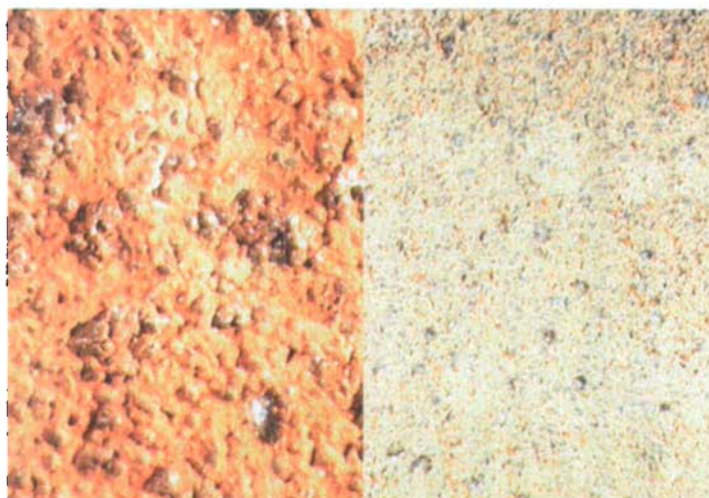


Fig. 4. Lichtmikroskopaufnahmen des unlegierten Baustahls (St37) von Payerne. Oberfläche (links, Bildbreite = 2.15 mm), nach mechanischer Entfernung der Korrosionsprodukte (rechts, Bildbreite = 6.5 mm).

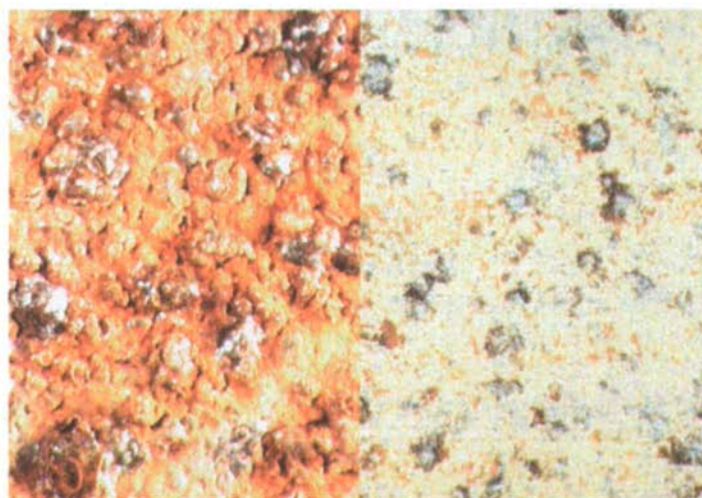


Fig. 5. Lichtmikroskopaufnahmen des unlegierten Baustahls (St37) von Cadenazzo. Oberfläche (links, Bildbreite = 2.15 mm), nach mechanischer Entfernung der Korrosionsprodukte (rechts, Bildbreite = 6.5 mm).

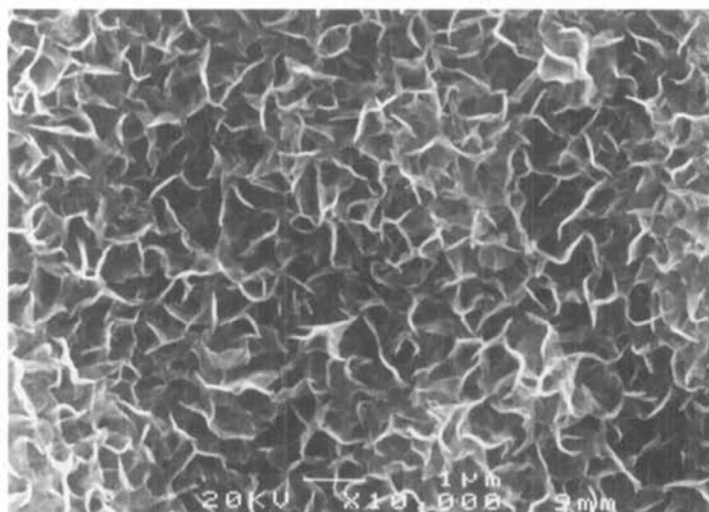


Fig. 6. Rasterelektronenmikroskopaufnahme (SEI) des unlegierten Baustahls (St37) von Dübendorf (frei)

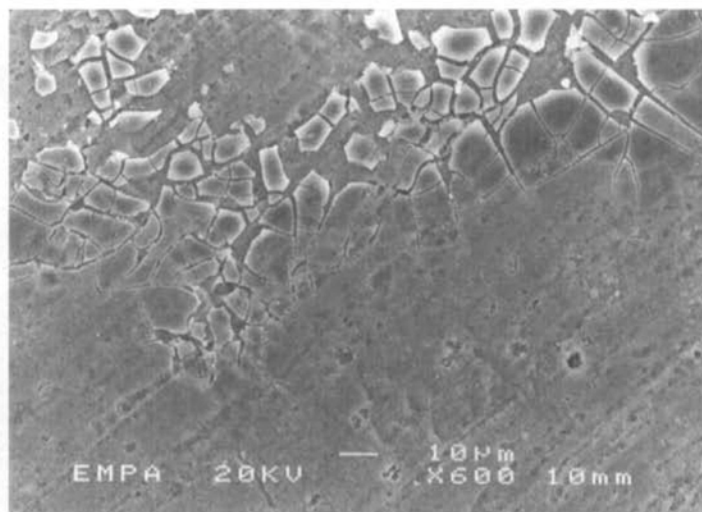


Fig. 7. Rasterelektronenmikroskopaufnahme (SEI) der Aluminiumprobe von Dübendorf (frei)

einer endothermen Reaktion zwischen 40 und 220° (Maximum bei ca. 110°), welche typisch für amorphe Eisen-oxidhydroxide (z.B. Ferrihydrit, $Fe_3HO_8 \cdot 4H_2O$) wäre, sind keine feststellbar.

Kupfer. Auf den Cu-Proben konnte neben schwarzen bis bräunlichen Ablagerungen (nach XRD-Untersuchungen hauptsächlich Kupfer(I)-oxid, Cuprit) eine blaugrünliche Phase mit einem Durchmesser von bis zu 50 µm erkannt werden, deren Flächenanteil unter 10% liegt. Es sind einzelne Kristalle sowie Ansammlungen von diesen Kristallen auf der homogen korrodierten Oberfläche zu erkennen. Wie die röntgenographische Untersuchung zeigte, handelt es sich bei dieser Phase um das basische Kupfer(II)-sulfat, $Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot H_2O$ (Posnjakit). Auf den Vorderseiten der Proben ländlicher Standorte konnten praktisch keine dieser Kristalle festgestellt werden, während mit zunehmender äusserer Belastung die Belegung mit diesem Korrosionsprodukt zunahm.

Zink. Auf den Zinkproben konnte ein weisses Korrosionsprodukt festgestellt werden. Der Flächenanteil reicht von <5% bei den ländlichen Standorten bis zu 20–30% für die Autobahnstandorte und Cadenazzo. Diese Produkte bestehen aus basischem Zinkcarbonat, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (Hydrozinkit) in wenig kristalliner Ausbildung. Auf den feuerverzinkten Proben konnten keine kristallinen Korrosionsprodukte identifiziert werden.

Aluminium. Bei den Aluminiumproben konnte bei der Mehrzahl der Proben lokale Korrosion beobachtet werden. Während für die Vorderseiten der Proben der ländlichen Standorte praktisch keine lokale Korrosion festgestellt werden konnte, nahm diese bei den anderen Standorten mit zunehmender äusserer Belastung zu. Auf der Rückseite konnte auch bei den ländlichen Standorten lokale Korrosion beobachtet werden. Die am stärksten ausgeprägte lokale Korrosion wurde jedoch bei den überdacht ausgelagerten Proben von Dübendorf festgestellt. Der Durch-

messer dieser Angriffstellen reicht bis zu 700 µm, der durchschnittliche Wert liegt bei 70 µm. In Fig. 7 ist eine solche Angriffstelle gezeigt. Mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie konnten auf einer dünnen Oberflächenschicht von einigen Nanometer 2–3 at. % Chlor und Schwefel, sowie ca. 40 at. % Kohlenstoff nachgewiesen werden.

Die Korrosionsprodukte der Aluminiumproben erwiesen sich alle als röntgenamorph.

3.3. Wässrige Extrakte

Baustähle. Die Resultate der Untersuchungen an den unlegierten Baustählen sind in Tab. 7 dargestellt. Bei dieser Art der Untersuchung muss man im Auge behalten, dass der Zustand der Proben von Stunde zu Stunde variieren kann und die erhaltenen Werte stark von den Umweltbedingungen der letzten Auslagerungsphase abhängig sein können. Die gemessenen Werte geben dennoch wichtige Anhaltspunkte über die Zusammensetzung

des Oberflächenelektrolyten. Für die freibewitterten Proben wurden die kleinsten Anionengehalte im allgemeinen beim niedrig belasteten Waldstandort Lägeren gemessen, während die höchsten Werte beim Autobahnstandort Härkingen festgestellt wurden.

Die höchsten Chloridkonzentrationen der freibewitterten Proben wurden bei den Baustählen gemessen. Für die anderen untersuchten Metalle liegen die Konzentrationen um ca. einen Faktor 5 tiefer.

Vergleich freibewitterte/überdachte Proben. Neben den aus Tab. 7 ersichtlichen Unterschieden zwischen diesen beiden Bewitterungsarten sind auch bei den anderen Werkstoffen z.T. beträchtliche Unterschiede aufgetreten. So liegen die Sulfat-, Nitrat- und Chloridgehalte der überdachten Kupfer-, Zink-, feuerverzinkten und Aluminiumproben deutlich höher als die Werte der freibewitterten Proben.

4. Diskussion

4.1. Dosis-Wirkungsbeziehungen

Baustähle. Nach dem ersten halben Jahr Bewitterung unterscheidet sich die Abtragungsrates der unlegierten Baustähle kaum von derjenigen der wetterfesten Baustähle. Auch bezüglich der Mikrostruktur und der gebildeten Phasen sind keine wesentliche Unterschiede festzustellen. Ein Vergleich mit anderen Untersuchungen [16][17] zeigt, dass das Verhalten der beiden Stahltypen sich erst nach längerer Auslagerungszeit zu unterscheiden beginnt. Wesentliche äussere Einflussgrößen für das Korrosionsverhalten sind dabei die SO₂-Konzentration und die relative Luftfeuchtigkeit bzw. die Nasszeit [17]. Ausserdem konnte mit Hilfe von Schnellbewitterungsversuchen von Schwitter und

Böhni [16][18] gezeigt werden, dass die Bewitterungsart ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die Schutzschichtbildung hat.

Mit folgender Dosis-Wirkungsbeziehung (s. a. Fig. 11, A=12.5 µm/a, B=4.75, Korrelationskoeffizient K=0.98) wurde die beste Korrelation zwischen den Abtra-

gungsraten und den Umweltbedingungen gefunden:

$$v_k = A + B v_{CSO_2} t_w \quad (1)$$

v_k = Korrosionsgeschwindigkeit [µm/a]
A, B = Konstanten

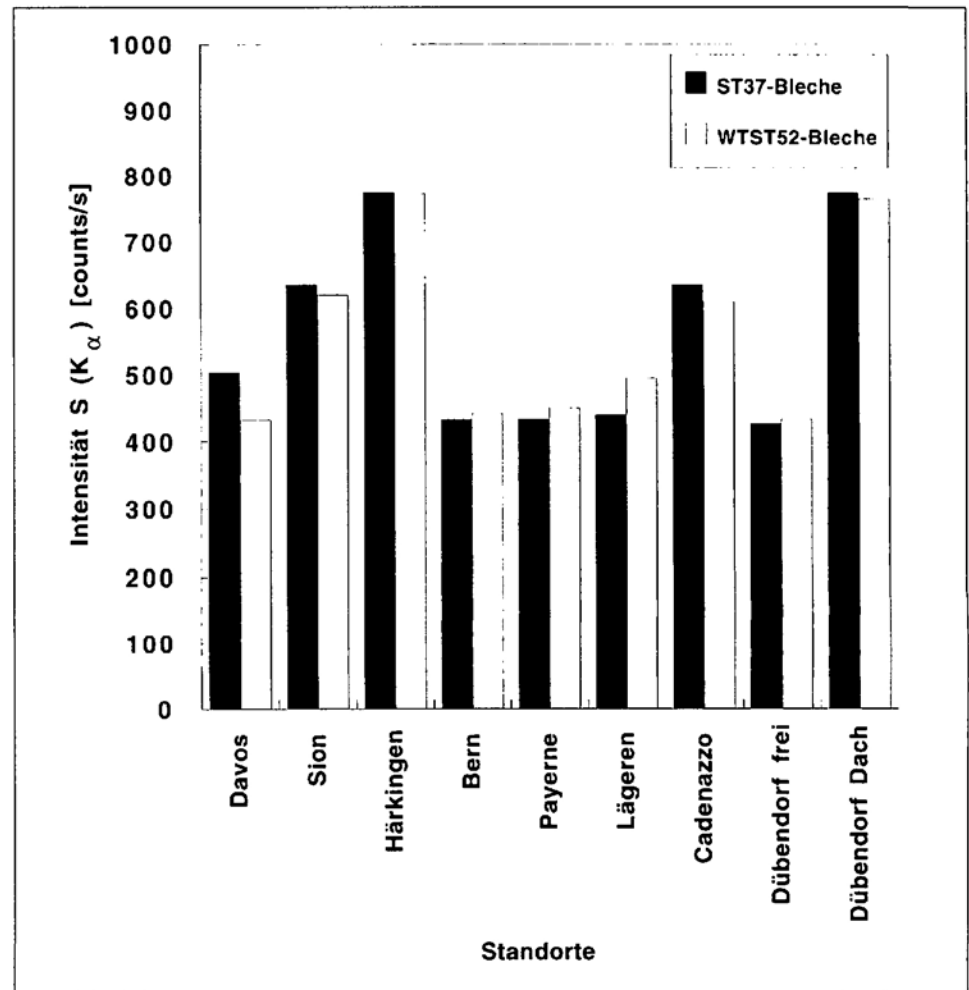


Fig. 8. Vergleich der Röntgenfluoreszenz-Intensitäten der S(K_α)-Linie für die beiden Baustähle (St37 und WTSt52)

Tab. 7. pH, Leitfähigkeit und Anionengehalte des wässrigen Extrakts beim unlegierten Baustahl (St37). Anionengehalte bezogen auf die Oberfläche der Probe.

Standort	pH	Leitfähigkeit [µS/cm]	Sulfat [µg/100 cm ²]	Nitrat [µg/100 cm ²]	Nitrit [µg/100 cm ²]	Chlorid [µg/100 cm ²]
Davos	5.0	19	69.0	40.0	18.0	23.0
Sion	5.9	22	48.0	62.5	7.5	36.0
Härkingen	6.0	24	141.0	35.0	25.5	50.5
Bern	4.6	42	44.5	23.0	16.5	17.5
Payerne	4.6	31	40.0	30.0	10.0	22.5
Lägeren	4.6	31	17.0	19.0	6.5	6.5
Cadenazzo	5.6	17	105.5	43.0	18.0	43.5
Dübendorf						
frei	4.5	14	34.5	14.0	20.5	16.0
überdacht	6.1	36	79.0	15.0	33.5	129.0

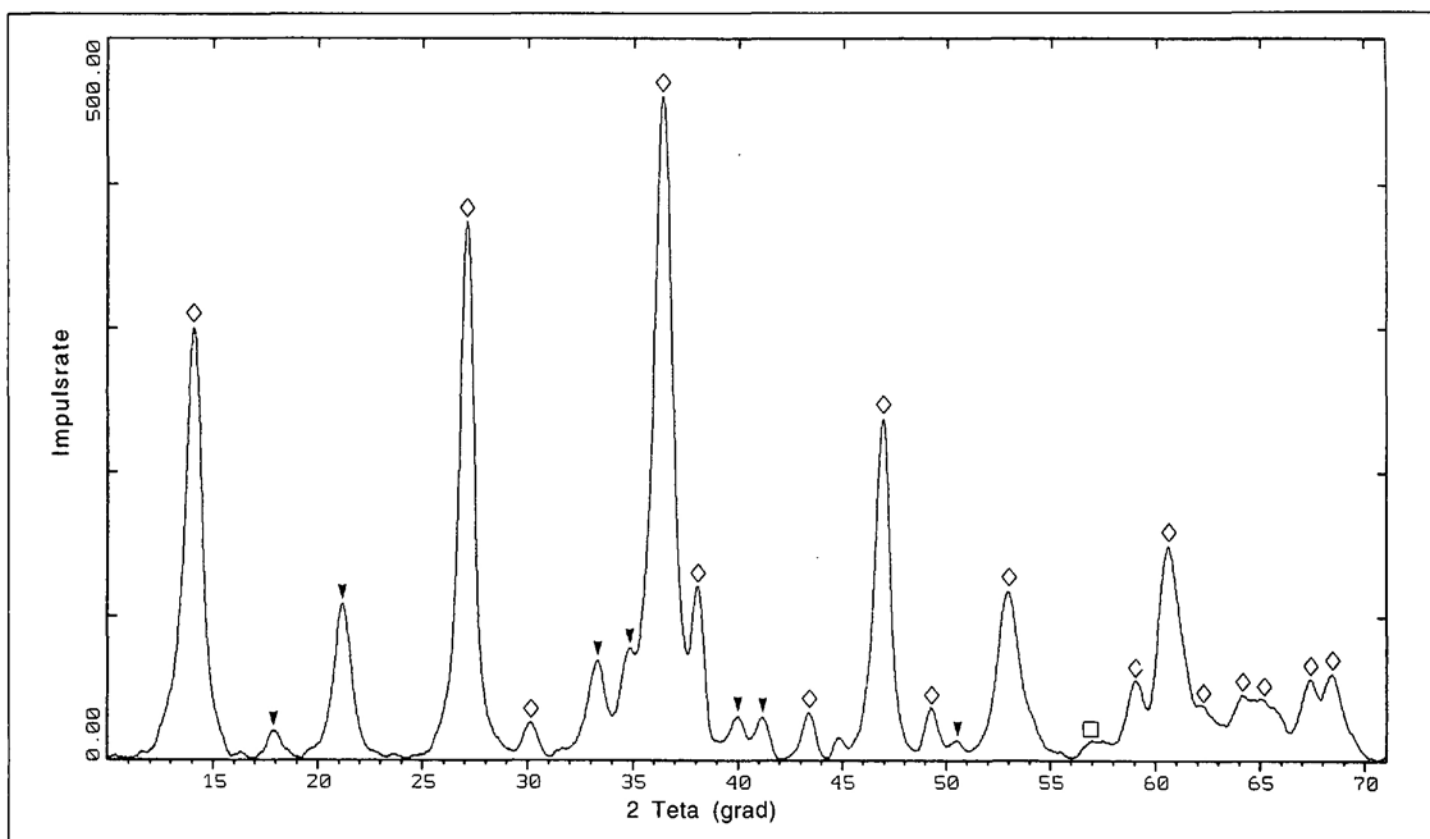


Fig. 9. Röntgen-Diagramm (CuK α -Strahlung) für die Korrosionsprodukte des unlegierten Baustahls (St37) von Dübendorf (frei). Pfeil = α -FeOOH, Raute = γ -FeOOH, Quadrat = Fe $_3$ O $_4$.

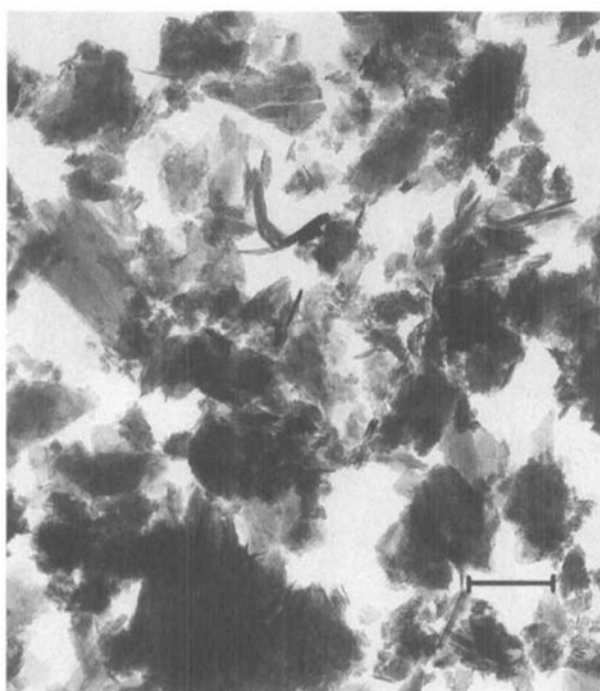


Fig. 10. Elektronenmikroskopische Aufnahme (Marke 0.2 μ m) von den Korrosionsprodukten des unlegierten Baustahls (St37) von Dübendorf (frei)

v = mittlere Windgeschwindigkeit [m/s]
 c_x = mittlere Konzentration [μ g/m 3] der Schadgaskomponente x
 t_w = Nasszeit [Anteil der Nasszeit an der Gesamtzeit]

Ein ähnlicher Zusammenhang, jedoch für Zn, wurde bereits von Haynie [8] gefunden. Die x-Koordinate kann dabei als die während der Nasszeit präsentierte

Menge an SO $_2$ interpretiert werden. Ohne die Berücksichtigung der Windgeschwindigkeit ergibt sich die Beziehung $v_k = A + Bc_{SO_2}t_w$ ($A = 12, B = 8.8, K = 0.93$) mit einer weniger guten Korrelation. Oftmals in der Literatur [9][19][20] angegebene Beziehungen ohne die Berücksichtigung der Nasszeit in der Form $v_k = A + Bc_{SO_2}$ führen ebenfalls zu einer weniger guten Übereinstimmung.

Die Mitberücksichtigung der Stickoxi-

de ergibt ähnlich gute Korrelationen. Da zwischen den SO $_2$ - und NO $_2$ -Konzentrationen grob betrachtet eine gewisse Proportionalität besteht, sind diese Zusammenhänge verständlich und es ist auch klar, dass die Beiträge der verschiedenen Luftfremdstoffe für den Korrosionsabtrag auf diese Weise nicht eindeutig eruiert werden können. In der Literatur sind wenige Hinweise [21][23] auf eine Beteiligung der Stickoxide bei der atmosphärischen Korrosion zu finden. Die auf den Probenoberflächen gemessenen Nitrat- und Nitritgehalte, die mit den Sulfatgehalten vergleichbar sind, weisen auf einen möglichen Einfluss hin.

Für die mittlere O $_3$ -Konzentration konnte bisher keine Korrelation mit der Abtragsrate gefunden werden. Da die O $_3$ -Konzentrationen typische Tageszyklen aufweisen, ist die Verwendung eines Mittelwertes möglicherweise nicht angebracht. Immerhin haben Laborversuche an Eisenproben [24] gezeigt, dass Ozon keinen wesentlichen Einfluss auf die atmosphärische Korrosion von Eisen hat. Bei anderen Untersuchungen [25][26] wurden sowohl korrosionsfördernde als auch korrosionshemmende Einflüsse von Ozon festgestellt.

Die Staubniederschlagsmengen weisen ähnlich wie die NO $_2$ -Konzentrationen eine Proportionalität mit den SO $_2$ -Konzentrationen auf und können daher

genauso wie das SO₂ oder das NO₂ für Korrelationen herangezogen und somit für die Korrosion mitverantwortlich sein. Für eine wesentliche Beteiligung der Stäube und Aerosole an der atmosphärischen Korrosion sprechen die relative hohen Mengen Kohlenstoff, die mit EDX nachgewiesen wurden. Diese Partikel weisen im allgemeinen auch einen grossen Anteil an aggressiven Anionen [27] auf und können somit durchaus einen korrosionsfördernden Einfluss haben. Dies konnte auch mit Laboruntersuchungen [28] aufgezeigt werden.

Zink. Ähnlich wie für die Baustahlproben konnte für die Zn-Proben eine Dosis-Wirkungsbeziehung gefunden werden. Da zwischen den Abtragungsraten der Eisen- und Zinkproben eine Proportionalität besteht, können die gleichen äusseren Einflussfaktoren für die atmosphärische Korrosion des Zinks verantwortlich sein. Für die Gl. 1 erhält man einen Korrelationskoeffizienten von 0.95 ($A = 0.75, B = 0.28$). Wie bereits bei den Baustahlproben, deutet dies darauf hin, dass nicht nur die Konzentration, sondern auch die präsentierte Menge eines Schadgases von Bedeutung ist.

Für die Wirkung der Stickoxide sind in der Literatur widersprüchliche Resultate angegeben. Einerseits ergaben Laborversuche [25], dass kein korrosionsfördernder Einfluss von NO₂ in Gegenwart von SO₂ beobachtet wird, während in anderen Untersuchungen [22] eine korrosionsfördernde Wirkung beobachtet wurde. Auch in dieser Untersuchung kann ein Einfluss der Stickoxide nicht ausgeschlossen werden.

Kupfer. Korrelationsversuche in der gleichen Art wie sie für die Fe- und Zn-Proben durchgeführt wurden, führten zu keinem befriedigenden Resultat. Bemerkenswert sind bei den Cu-Proben die relativ hohen Abtragungsraten für Standorte mit niedrigen SO₂- und hohen O₃-Konzentrationen (Waldstandorte und ländliche Standorte).

Natürliche Abtragungsrate. Die Dosis-Wirkungsbeziehung (Gl. 1) kann für eine Abschätzung der immissionsbedingten und natürlichen Abtragungsrate herangezogen werden. Betrachtet man den y-Achsenabschnitt A (SO₂=0 µg/m³) als natürliche Abtragungsrate, so erhält man für die Fe-Wendeln 12.5 µm/a und für die Zn-Wendeln 0.75 µm/a.

4.2. Ablagerungsmechanismen

Aus obigen Dosis-Wirkungsbeziehungen geht hervor, dass die präsentierte Menge eines Schadgases und somit die trockene Deposition der Schadgase für die

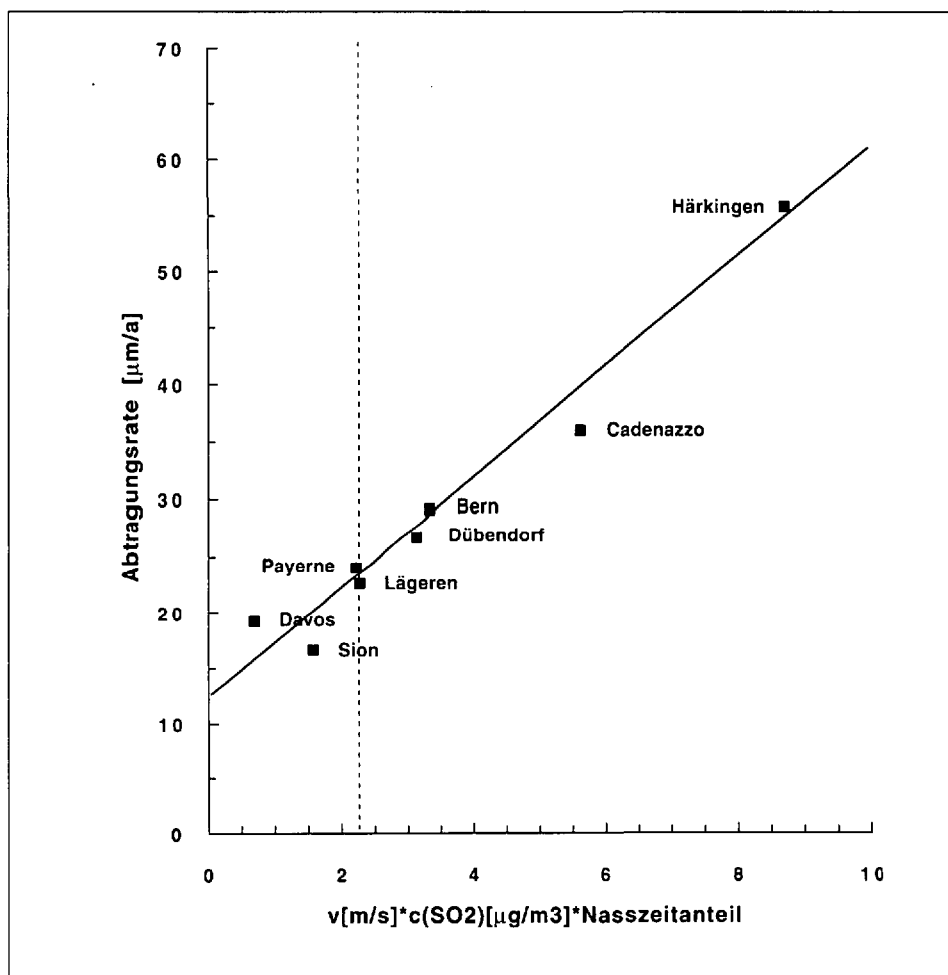


Fig. 11. Dosis-Wirkungsbeziehung für die Eisenwendeln nach einem halben Jahr Bewitterung. Gestrichelte Linie = Grenze für das Auftreten von Muldenfrass.

Korrosion der Metalle Fe und Zn eine wesentliche Rolle spielen. Auch ein Vergleich zwischen den Anionengehalten der wässrigen Extrakte und dem Niederschlag zeigt, dass die Ionengehalte auf der Oberfläche nur zu einem geringen Teil vom Niederschlag stammen können. Nimmt man an, dass auf der Probenoberfläche ein Elektrolytfilm mit einer Höhe von 0,5 mm zurückbleibt und keine wesentliche Reaktion der Niederschlagsinhaltsstoffe während der Niederschlagszeit mit der Probenoberfläche stattfindet, so erhält man um 1 bis 2 Grössenordnungen kleinere Anionengehalte als auf den Proben gemessen wurden.

Literaturdaten [29–31] zeigen ausserdem, dass die durch trockene und nasse Deposition auf die Erdoberfläche deponierten Mengen SO₂ vergleichbar sind. Der Beitrag von Partikeln (Aerosole, Stäube) zur trockenen Deposition von SO₂ ist dabei relativ klein und beträgt 2 bis 20%. Der Beitrag der nassen Deposition von SO₂ auf die Proben ist wesentlich kleiner als auf die Erdoberfläche, da der grösste Teil des Regens, der auf die Proben fällt sofort wieder abfließt und nur ein entsprechend kleiner Teil der Regeninhalts-

stoffe auf den Proben abgelagert werden kann. Unter den verschiedenen Ablagerungsprozessen kann somit der trockenen Deposition die für die Korrosion zentrale Rolle zugeschrieben werden.

Die Unterschiede bezüglich der Anionengehalte und Leitfähigkeiten zwischen den überdachten und freibewitterten Proben in Dübendorf zeigen ebenfalls auf, dass die trockene Deposition der Luftfremdstoffe einen wesentlichen Einfluss auf die Korrosion ausübt.

Nasszeit (Tab. 3). Im Wallis (Sion) herrschen sehr trockene Verhältnisse vor, während im Mittelland mindestens doppelt so lange Nasszeiten auftreten. Dies wirkt sich sehr stark auf die Abtragungsraten aus. Für die beiden Standorte Sion und Härkingen, die dem gleichen Standorttyp angehören, konnten daher sehr unterschiedliche Abtragungsraten beobachtet werden (Fig. 11).

4.3. Angriffsart und Korrosionsprodukte

Baustähle. Aufgrund der kleinen morphologischen und mikrostrukturellen Unterschiede zwischen den beiden Baustählen kann geschlossen werden, dass der

Korrosionsmechanismus in diesem Anfangsstadium der Korrosion der gleiche ist und mit der Anwesenheit von Sulfaten in Zusammenhang steht. Die lokal verstärkte Korrosion bei den Baustählen konnte einerseits mit dem höheren S-Gehalt in diesen Bereichen in Verbindung gebracht werden und andererseits bestehen auch Zusammenhänge mit den äusseren Bedingungen. In Fig. 11 ist eine senkrechte Linie eingezeichnet, die die Grenze für das Auftreten des Muldenfrasses darstellt. Mit zunehmender äusserer Belastung wird ein verstärkter Angriff durch Muldenfrass beobachtet (Fig. 4 und 5). Die Bildung dieser Rostpusteln wurde bereits eingehend untersucht [32][33] und es konnte gezeigt werden, dass sie sowohl von werkstoffseitigen Eigenschaften (Sulfideinschlüsse) aber auch von den Umweltbedingungen (hygroskopische Ablagerungen, Schwefelverbindungen) abhängt.

Die Korrosionsprodukte der unlegierten Baustähle bestehen hauptsächlich aus Lepidocrocit, Goethit und Magnetit, welche typisch für die atmosphärische Korrosion sind [16][34][35]. Der Gehalt an γ -FeOOH war bei allen Proben grösser als der Gehalt an α -FeOOH. Der Magnetit-Anteil (Fe₃O₄) lag zwischen 5 und 15%. Bei dem wetterfesten Baustahl bildete sich im Vergleich zum unlegierten Stahl etwas weniger α -FeOOH. Eine Abhängigkeit der Zusammensetzung von den Immissionsverhältnissen konnte nicht nachgewiesen werden und nach der kurzen Auslagerungszeit auch nicht erwartet werden. Die mittlere Kristallitgrösse der Eisenoxidhydroxide von 100–150 Å ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen einer halbjährigen Freibewitterung von *Leidheiser* und *Music* [36]. Diese fanden mit Mössbauer Spektroskopie eine Kristallitgrösse von 40–200 Å. Frühere Untersuchungen zum amorphen Anteil der Korrosionsprodukte des Eisens führten zu Phasenanteilen von 20–60% [16][34]. In dieser Untersuchung konnte jedoch gezeigt werden, dass praktisch keine amorphen Phasen (Ferrihydrit, Fe₅HO₈·4H₂O) auftreten. Das Fehlen einer amorphen Phase in den Korrosionsprodukten nach einem halben Jahr Bewitterung konnte auch von *Singh et al.* [37] beobachtet werden.

Kupfer. Für Kupfer wurden die Korrosionsprodukte Cuprit und Posnjakit gefunden. Cuprit ist ein häufig bei der atmosphärischen Korrosion gefundenes Korrosionsprodukt [38], während über *Posnjakit* bisher nur in wenigen Fällen berichtet wurde [39][40].

5. Ausblick

Die nächsten Probenuntersuchungen nach 1, 2 und 4 Jahren Auslagerungsdauer werden über den in dieser Arbeit nicht mitberücksichtigten zeitlichen Verlauf der Korrosion Auskunft geben und die Möglichkeit bieten, die bisher gefundenen Zusammenhänge zu überprüfen.

Parallel zu diesen Freibewitterungsversuchen werden Schadgasprüfversuche in einer Prüfkammer durchgeführt. So kann unter definierten und zeitraffenden Bedingungen die Wirkung einzelner Schadgase und die Wechselwirkung verschiedener Einflussgrössen gezielt untersucht werden.

An diesem interdisziplinär ausgerichteten Forschungsprojekt sind verschiedene Abteilungen der EMPA beteiligt. Zusätzlich haben verschiedene externe Stellen an dieser Arbeit mitgewirkt. Es sei an dieser Stelle allen gedankt, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Speziell sei den Mitarbeitern der Abteilungen Anorganische Chemie, Luftfremdstoffe/Umwelttechnik, Textil-Chemie und Korrosion/Oberflächenschutz, dem BUWAL für die Bereitstellung von Immissionsdaten und Prof. R. Giovanoli vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Bern für die wertvolle Diskussion gedankt.

Eingegangen am 5. April 1994

- [1] EMPA Jahresbericht 1990, S. 47.
- [2] 'B3 Oberflächenschutz von Stahlkonstruktionen', SN 555 001, Schweizerische Zentralstelle für Stahlbau, Zürich, 1990.
- [3] 'Immissionsmesswerte 1991', Schriftenreihe Umwelt Nr. 178, Luft, Herausgeber Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Bern, Juni 1992.
- [4] 'Luftbelastung 1991', Schriftenreihe Umwelt Nr. 179, Messresultate des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL), BUWAL, Bern, Juni 1992.
- [5] U. Nyffeler, 'Das Nationale Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe', *Umwelttechnik* 1933, 2, 6.
- [6] NABEL-Messbericht 1990, Herausgeber BUWAL, Bern, Februar 1991.
- [7] Technischer Bericht zum Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) 1993, Herausgeber EMPA Dübendorf, Druck in Vorbereitung.
- [8] F.H. Haynie, *ASTM STP* 691 1980, 157.
- [9] J.O. Nriagu, 'Deteriorative Effects of Sulfur Pollution on Materials, in Sulfur in the Environment, Part II: Ecological Impacts', John Wiley and Sons, New York, 1978, S. 1.
- [10] F.H. Haynie, D.C. Stiles, *Materials Performance* 1992, 6, 48.
- [11] Daten vom BUWAL/NABEL.
- [12] Daten von der SMA, Zürich.
- [13] Daten für Bern vom Amt für Umweltschutz und Lebensmittelkontrolle, Stadtlabor Bern.
- [14] P. Keller, *Werkstoffe und Korrosion* 1967, 18, 865.
- [15] Th.H. De Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittelmeijer, A. B. Vogels, *J. Appl. Crystallogr.* 1982, 15, 308.
- [16] H.R. Schwitter, 'Einfluss der Bewitterung auf das Korrosionsverhalten unlegierter und niedriglegierter Stähle', Dissertation, ETH-Zürich, 1979.
- [17] H.E. Townsend, J.C. Zoccola, *ASTM STP* 767 1982, 45.
- [18] H. Böhni, *Schweizer Ingenieur und Architekt* 1979, 6, 1.
- [19] S. Hedlund, P. Jinshan, 'Corrosion on Heavy Transportation Vehicles – Final Report after 4 Years Exposure', Swedish Corrosion Institute, Stockholm, Rapport 2E, 1991.
- [20] J.M. Costa, M. Morcillo, *Encyclopedia Environ. Control Technol., Air Pollution Control* 1989, 2, 197.
- [21] F.H. Haynie, 'Materials Degradation Caused by Acid Rain', *ACS Symposium Series* 1986, 318, 163.
- [22] V. Kucera, *ACS Symposium Series* 1986, 318, 104.
- [23] D.W. Rice, R.J. Cappell, W. Kinsolving, J.J. Laskowski, *J. Electrochem. Soc.* 1980, 127, 891.
- [24] D.W. Rice, R.J. Cappel, P.B.P. Phipps, P. Peterson, 'Atmospheric Corrosion', John Wiley and Sons, 1982, S. 651.
- [25] F.H. Haynie, J.W. Spence, J.B. Upham, *ASTM STP* 646 1978, 30.
- [26] F.H. Haynie, J.B. Upham, *Materials Protection and Performance* 1971, 10, 18.
- [27] C. Monn, G. Schaeppi, *Environ. Technol.* 1993, 14, 869.
- [28] B.S. Skerry, J.B. Johnson, G.C. Wood, *Corrosion Sci.* 1988, 28, 657.
- [29] A. Martin, 'Sulphur in Air and Deposited from Air and Rain over Great Britain and Ireland', *Environ. Pollution* 1980, 1, 177.
- [30] B. Ottar, *ACS Symposium Series* 318 1986, 1, 1.
- [31] H. Gross, C.L. Kruse, *Farbe und Lack* 1982, 88, 269.
- [32] K. Barton, D. Kuchynka, E. Beranek, *Werkstoffe und Korrosion* 1978, 29, 199.
- [33] H. Okada, H. Shimada, *Corrosion* 1974, 30, 97.
- [34] B. Marti, Über die atmosphärische Korrosion von Stahl, Dissertation, ETH-Zürich, 1963.
- [35] J.E. Hiller, *Werkstoffe und Korrosion* 1966, 11, 943.
- [36] H. Leidheiser, S. Music, *Corrosion Sci.* 1982, 22, 1089.
- [37] A. K. Singh, T. Ericsson, L. Häggström, J. Gullman, *Corrosion Sci.* 1985, 25, 931.
- [38] R. Grauer, *Werkstoffe und Korrosion* 1980, 31, 837.
- [39] T.E. Graedel, K. Nassau, J.P. Franey, *Corrosion Sci.* 1986, 27, 639.
- [40] E. Erdös, *Werkstoffe und Korrosion* 1972, 23, 43.