

Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit von Werkstoffen und Korrosionsschutzüberzügen in Tierproduktionsanlagen

Dr.-Ing. S. Stężala

Forschungs- und Entwicklungszentrum für Mechanisierung der Tierproduktion „Meprozet“ Gdańsk (VR Polen)

1. Einleitung

Die Korrosionsverluste der Ausrüstungen in Tierproduktionsanlagen sind so hoch, daß in einigen Ländern während der letzten Jahre systematisch wissenschaftliche Arbeiten begonnen wurden, die auf Minderung der Korrosionsverluste gerichtet sind [1 bis 6]. Ein grundlegendes Problem dieser Arbeiten ist die Bestimmung von Untersuchungsmethoden für die Werkstoffe und Schutzüberzüge, die zum Bau und zum Korrosionsschutz der Maschinen und Einrichtungen für die Tierproduktion verwendet werden.

In der DDR, in der UVR und teilweise in der UdSSR werden die Korrosionsuntersuchungen in Tierställen unter Einsatzbedingungen durchgeführt, indem man im Verlauf einiger Jahre den Grad der Zerstörung von Schutzüberzügen und den korrosiven Abtrag des Stahlgrundmaterials ermittelt [1 bis 3, 6 bis 8]. Einige Autoren haben aufgrund der aus Korrosionsuntersuchungen in der Praxis gewonnenen Ergebnisse empirische Gleichungen abgeleitet und empfehlen, die Korrosionsverluste nach diesen Gleichungen zu berechnen [1, 8]. Korrosionsuntersuchungen werden auch in den aus feuchter Stallluft entnommenen Kondensaten [5] oder in der Naturgülle, die in Tierproduktionsanlagen entnommen wird, durchgeführt [9]. Die o. g. Untersuchungsmethoden ermöglichen nur einen Vergleich und eine Auswahl von Werkstoffen und Schutzüberzügen, entweder auf der Grundlage der empirischen Gleichungen, die nicht alle beschleunigenden oder hemmenden Faktoren für die Korrosionsvorgänge in Tierproduktionsanlagen berücksichtigen, oder auf der Grundlage der unter schwer oder gar nicht wiederholbaren Bedingungen durchgeführten Untersuchungen. Da ein Vergleich der gewonnenen Ergebnisse an unterschiedlichen Orten und zu unterschiedlichen Zeiten nicht möglich ist, ergab sich die Notwendigkeit der Entwicklung künstlicher, im Labor aufbereiteter Korrosionslösungen. Diese Lösungen sollen sich durch bestimmte, den wahren Korrosionsmedien in Tierställen angenäherte chemische Zusammensetzung, Azidität und elektrochemische Eigenschaften auszeichnen. Im Forschungs- und Entwicklungszentrum für Mechanisierung der Tierproduktion „Meprozet“ Gdańsk wurden Versuche unternommen, derartige Lösungen herzustellen. Entwickelt und erprobt wurden eine synthetische Güllelösung und eine synthetische Gärfutterlösung [10, 11]. Zur Zeit werden die Untersuchungen zur Entwicklung einer synthetischen Mischfutterlösung fortgesetzt. Die hergestellten Lösungen wurden ausführenden Prüfungen unterzogen. Nach Gewinnung positiver Ergebnisse war es möglich, diese Lösungen als Standardlösungen für die Kurzzeit-Korrosionsprüfungen im Mikroklima von Tierproduktionsanlagen zu nutzen.

2. Vergleichsuntersuchungen

Die Vergleichsuntersuchungen gliederten sich in elektrochemische Untersuchungen

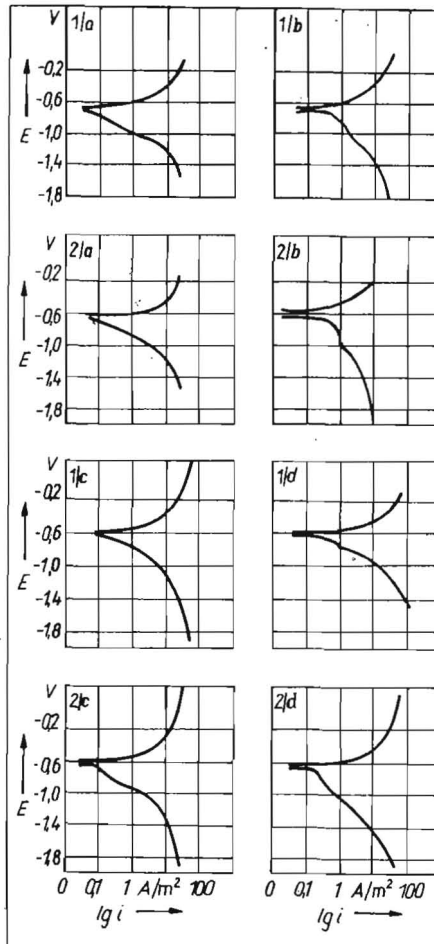
und gravimetrische Korrosionsprüfungen in den Klimakammern sowie Untersuchungen unter Einsatzbedingungen.

2.1. Elektrochemische Untersuchungen

Bei den elektrochemischen Untersuchungen wurden galvanostatische Polarisationskurven für Stahl 10 H, Stahl 10 HAV, Zink- und Aluminiumtauchüberzüge in Schweinegülle, Gärfutterwassertauszug und entsprechenden Standardlösungen gewonnen. Die Standardlösungen hatten folgende chemische Zusammensetzungen:

Gülle:	
K_2SO_4	0,22 g/dm ³
Na_3PO_4	0,09 g/dm ³
$(NH_2)_2CO$	0,5 g/dm ³
Na_2S	0,5 g/dm ³
NH_4Cl	1,21 g/dm ³
KNO_3	0,55 g/dm ³
pH-Wert	7,5 [10]

Bild 1. Ergebnisse der galvanostatischen Untersuchungen für ausgewählte Proben;
1 Stahl 10 HAV, 2 Feuraluminiumüberzug
a natürliche Gülle, b synthetische Gülle, c natürliches Gärfutter, d synthetisches Gärfutter
E Potential, log i natürlicher Logarithmus des Zahlenwertes der Aktivität (Ionenaktivität)



Gärfutter:	
Milchsäure (80%)	16 g/dm ³
Essigsäure	8 g/dm ³
Kalziumlaktat	32 g/dm ³
Natriumazetat	16 g/dm ³
pH-Wert	4.

Die Untersuchungen wurden nach der üblichen Methodik durchgeführt [10]. Im Bild 1 sind als Beispiel die für Stahl 10 HAV und Feuraluminiumüberzüge gewonnenen Ergebnisse dargestellt.

Aus den gewonnenen galvanostatischen Kurven in Naturschweinegülle kann abgeleitet werden, daß in diesem Medium die Korrosion von geprüften Stählen und Aluminiumüberzügen unter gemischter Kontrolle verläuft. Mit zunehmender Überlegenheit der katodischen Polarisation bei größeren Stromdichten und bei der Korrosion von Zinküberzügen herrscht die katodische Kontrolle vor. Ähnlich ist es auch bei Lösungen der synthetischen Gülle. Das stimmt mit der früheren Annahme überein, daß die Standardlösung mit ihren elektrochemischen Eigenschaften der Schweinegülle entsprechen soll, da sie aggressiver als Rindergülle ist [10, 12]. Bei den Untersuchungen wurde auch festgestellt, daß in synthetischer Lösung die anodische und katodische Polarisation kleiner als in Gülle ist. Das bedeutet, daß bei Einwirkung auf zu prüfende Werkstoffe diese Lösung eine größere Korrosionsaggressivität als die natürliche Gülle hat (Bild 1).

Die mit Gärfutterwassertauszug und synthetischer Gärfutterlösung gewonnenen galvanostatischen Kurven weisen in beiden Fällen auf die Überlegenheit der Vorgänge mit katodischem Charakter hin (Bild 1). Ebenso wie bei der Gülle zeigt der Verlauf der Polarisationskurven eine größere Korrosionsaggressivität der synthetischen Lösung gegenüber dem Gärfutterwassertauszug.

2.2. Expositionsuntersuchungen in Gülle und Stallluft

Diese Untersuchungen umfaßten die Korrosionsversuche unter Einsatzbedingungen in Stallluft und die Laboruntersuchungen in Klimakammern. Ein Teil der Proben, d. h. die Proben aus Stahl St-3 und die feuraluminiumierten bzw. feuerverzinkten Proben aus St-3, wurden den gravimetrischen Prüfungen unterzogen, während der Rest, mit unterschiedlichen Anstrichsystemen versehen, galvanisch verzinkt und kadmiert sowie mit Aluminiumspritzüberzug beschichtet, visuell ausgewertet wurde [10, 13, 14].

Die Vergleichsuntersuchungen unter Einsatzbedingungen wurden über drei Jahre in der Atmosphäre eines Milchviehstalls bei einer relativen Feuchte von 75 bis 85% und einem pH-Wert des Kondensats von etwa 9 durchgeführt. Die mittleren Gehalte der gasförmigen Bestandteile (Volumenanteile) der Stallluft betragen:

CO_2	0,07%
NH_3	0,08%
H_2S	0,015%

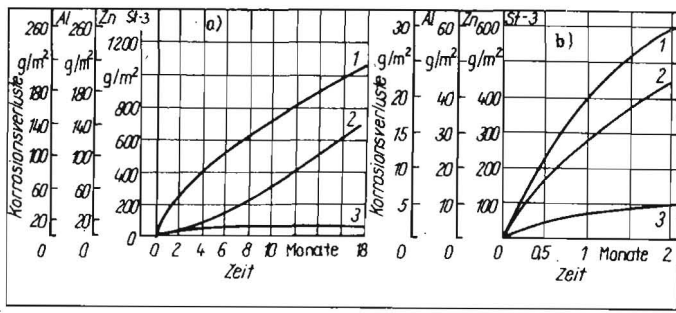


Bild 2
Ergebnisse der gravimetrischen Korrosionsuntersuchungen beim Wechseltauchen in der Klimakammer;
a) natürliche Gülle
b) synthetische Gülle
1 Stahl St-3, 2 Feuerzinküberzug, 3 Feueraluminiumüberzug

Die Vergleichsuntersuchungen im Labor wurden in speziellen thermostatischen Kammern nach der in früheren Veröffentlichungen dargestellten Methodik durchgeführt [10, 12, 13, 14]. Beim Vergleich der gewonnenen Ergebnisse kann festgestellt werden, daß die Aggressivität dieser Versuchsumgebung größer als die unter Einsatzbedingungen im Stall ist. Die Proben mit Schutzüberzügen unterlagen nach 3 Jahren Exposition im Kuhstall nur unwesentlichen Schädigungen.

Die Platten mit Metallschutzüberzügen zeigten oberflächliche Veränderungen in Form von Flecken, ohne daß das Grundmetall angegriffen wurde. Die Proben aus Stahl St-3 ohne Schutzschicht korrodierten unter Bildung einer Schicht brauner Korrosionsprodukte, wobei die Korrosionsgeschwindigkeit nach drei Jahren nicht höher lag als $2,85 \cdot 10^{-1} \text{ kg/m}^2$. Bei einem Vergleich der nach 2monatigen gravimetrischen Laboruntersuchungen in der Atmosphäre über natürlicher Gülle und synthetischer Güllelösung gewonnenen Ergebnisse kann festgestellt werden, daß nur bei Aluminiumüberzügen die synthetische Atmosphäre nicht aggressiver ist als die Atmosphäre über der natürlichen Gülle. Für Stahl St-3 sind die Ergebnisse in beiden Medien fast gleich, und bei Zinküberzügen ist die Atmosphäre über der synthetischen Lösung aggressiver als die Atmosphäre über der natürlichen Gülle.

Die Korrosionsverluste für die o. g. Beispiele betragen:

- für Stahl St-3: $2,12 \cdot 10^{-1} \text{ kg/m}^2$ über Gülle und $2,15 \cdot 10^{-1} \text{ kg/m}^2$ in synthetischer Atmosphäre
- für Aluminiumüberzüge: $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ über Gülle und $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ in synthetischer Atmosphäre
- für Zinküberzüge: $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ über Gülle und $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ in synthetischer Atmosphäre.

Die Zerstörungsgeschwindigkeit der eingesetzten Schutzübergänge ist beim Wechsel-

tauchen in Gülle wesentlich größer als in Stallluft. Nur wenige unter diesen Bedingungen exponierte Proben unterlagen nach einer Versuchsdauer von 6 Monaten keiner Veränderung.

Die Proben aus Stahl St-3 korrodierten sehr stark, und einige Lackanstriche, wie z. B. Phthal- und Öllacke, änderten sich beträchtlich (Blasenbildung schon nach 42 Prüfzyklen $\cong 6$ Wochen) und wurden nach 6 Monaten (180 Zyklen) völlig zerstört [10, 13] (Bild 2). Die Wechseltauchversuche in synthetischer Güllelösung bei den Proben mit Lackanstrichen ergaben, daß schon nach einem Monat Exposition ähnliche Ergebnisse wie in Gülle nach 3 Monaten erreicht wurden [10]. Die Ergebnisse der gravimetrischen Untersuchungen für Stahl St-3 sowie für feueraluminierten und feuerverzinkten Stahl St-3 weisen in allen Fällen auch auf eine größere Korrosionsaggressivität der synthetischen Lösungen hin, was im Bild 2 dargestellt wurde.

Die Untersuchungen in mit Nebel der synthetischen Güllelösung gefüllten Kammer zeigen, daß nach einem Monat nur eine geringe Änderung der Oberfläche der geprüften Überzüge und Werkstoffe erfolgt, die der Änderung derselben Proben nach 3jähriger Exposition in Stallluft gleichen. Deshalb wurde festgelegt, daß für die eindeutige Änderungsbestimmung die Versuche im Lösungsnebel über 2 Monate geführt werden sollen [10].

2.3. Expositionsuntersuchungen in Gärfutter

Sie umfaßten die vergleichenden Korrosionsuntersuchungen unter Laborbedingungen und die Versuche in „vierteltechnischer“ Skala. Bestimmt wurden die Korrosionsverluste von Stahl St-3 und von feueraluminiertem Stahl St-3.

Die Untersuchungen wurden beim Wechseltauchen in synthetischer Gärfutterlösung und im Wasserauszug des Gärfutters sowie

in feuchter Atmosphäre über diesen Lösungen durchgeführt [15]. Die Ergebnisse sind im Bild 3 dargestellt. Die Versuche in „vierteltechnischer“ Skala wurden für Stahl St-3 und feueraluminierten Stahl St-3 unter Verwendung eines speziellen Behältermodells durchgeführt. Das Modell ahmte im Maßstab 1:6 ein Hochsilo für Gärfutter nach. Die Ergebnisse sind im Bild 4 aufgeführt. Die aus den Vergleichsuntersuchungen gewonnenen Ergebnisse beweisen, daß die für Gärfutter entwickelte synthetische Lösung eine größere Korrosionsaggressivität als Gärfutterwasserauszug und Gärfutter selbst hat, was die Lösung für Kurzzeit-Korrosionsprüfungen als geeignet erscheinen läßt.

3. Zusammenfassung

In den durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, daß neuentwickelte Lösungen als Standardlösungen für vergleichende Korrosionsuntersuchungen in Gülle, Stallluft und Gärfutter eingesetzt werden können. Sowohl die Gülle-Standardlösung als auch die Gärfutter-Standardlösung sind hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften ihren Naturmustern ähnlich.

Die Standardlösungen zeichnen sich dabei durch größere Korrosionsaggressivität als die Muster aus, und bei Kenntnis der chemischen Zusammensetzung ist ihre Anwendung in vergleichbaren Kurzzeit-Korrosionsprüfungen möglich, die unabhängig von Zeit und Ort vergleichbare Ergebnisse liefern. Nachstehende Schlußfolgerungen ergeben sich:

- Die bisher üblichen Forschungs- und Auswertungsmethoden zur Korrosionsbeständigkeit von Werkstoffen und Schutzüberzügen im Mikroklima der Tierställe gewährleisten keine vergleichbaren, von Zeit und Ort unabhängigen Ergebnisse.
- Die im Forschungs- und Entwicklungszentrum für Mechanisierung der Tierproduktion „Meprozet“ Gdansk entwickelten Lösungen, die mit ihrer Korrosionsaggressivität Gülle und Gärfutterwasserauszug nachahmen, können als Standardlösungen eingesetzt werden, die vergleichbare Kurzzeit-Korrosionsprüfungen an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten ermöglichen.
- Die entwickelten Lösungen können sowohl zu elektrochemischen als auch zu den in Klimakammern durchgeführten Korrosionsprüfungen verwendet werden (z. B. bei Wechsel- oder Dauertauchversuchen, im Sprühnebel, bei Kondensatabscheidung usw.).

Fortsetzung auf Seite 316

Bild 3. Ergebnisse der gravimetrischen Korrosionsuntersuchungen beim Dauertauchen;
a) natürliches Gärfutter
b) synthetisches Gärfutter

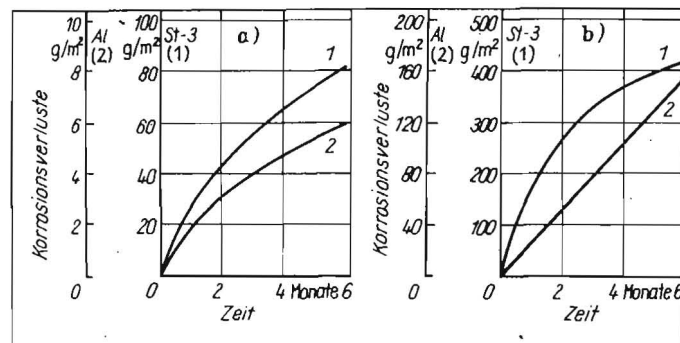
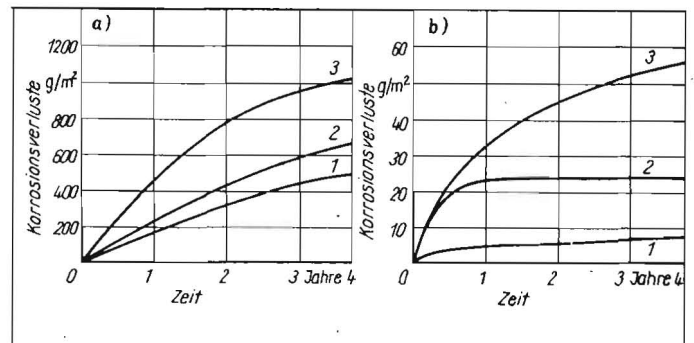


Bild 4. Korrosionsgeschwindigkeit in einem mit natürlicher Silage gefüllten Modellsilo (Höhe 8 m);
a) Stahl St-3
b) Feueraluminiumüberzug
1 Oberteil des Silos, 2 Zwischenstück, 3 Unterteil des Silos



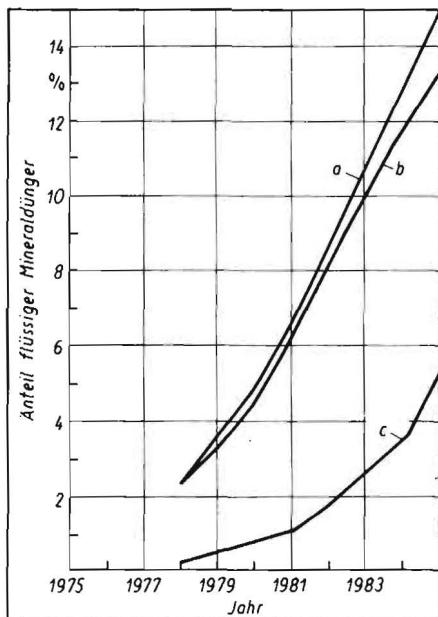
Transport, Umschlag, Lagerung und Ausbringung von flüssigem Mineraldünger in der ČSSR

Dipl.-Ing. M. Saidl, Forschungsinstitut für Landtechnik Prag-Řepy (ČSSR)

Einleitung

In der ČSSR wurde Anfang der siebziger Jahre mit der Applikation von flüssigem Mineraldünger begonnen. Im Jahr 1985 erreichte ihr Anteil bei der Stickstoffdüngung schon rd. 15%, und sie deckten zu 7,5% den Verbrauch an Hauptnährstoffen (Bild 1). Gegenwärtig werden in der ČSSR rd. 300 000 t Stickstofflösung DAM-390 und 125 000 t NP-Dünger 8-24 produziert. Aufgrund der agronomischen, technologischen und energeti-

Bild 1. Entwicklung des Anteils flüssiger Mineraldünger an der Gesamtnährstoffmenge der Mineraldünger in den Jahren 1975 bis 1985 in der ČSSR; a Anteil der Deckung des Gesamtstickstoffbedarfs durch flüssige Mineraldünger, b N-Gehalt im DAM-390, c P₂O₅-Gehalt im NP 8-24



schen Vorteile der flüssigen Mineraldünger ist in der ČSSR mit der Erhöhung ihres Anteils an der Mineraldüngung bis zu 30% zu rechnen. Das entspricht einem Jahresverbrauch von rd. 1,8 Mill. t.

Im Vergleich zu den herkömmlichen Ammonitrat-Harnstoff-Lösungen hat der Flüssigdünger DAM-390 einen größeren Nährstoffgehalt (Tafel 1).

Die angegebenen Vorteile von flüssigen Mineraldüngern ergeben sich vorwiegend aus ihren physikalischen Eigenschaften. Für die ČSSR sind besonders folgende Eigenschaften von Bedeutung:

- einfachere und energetisch günstigere Herstellung
- Bei der Herstellung von DAM-390 werden im Durchschnitt 7% Energie im Vergleich zu festen Mineraldüngern eingespart (Tafel 2). Diese Einsparung übersteigt mehr als dreimal den direkten Energieaufwand, der mit allen Arbeitsverfahren der Düngung in der Landwirtschaft verbunden ist.
- bessere Arbeitsbedingungen und geringere Verluste

- gemeinsame Applikation flüssiger Mineraldünger mit Pflanzenschutzmitteln und anderen Agrochemikalien

Aus Untersuchungen im Jahr 1985 in einem Rübenanbaugesamt, in dem der Stickstoffverbrauch zu 40% mit flüssigen Mineraldüngern abgedeckt wurde, geht hervor, daß der Arbeitsaufwand für die behandelte Fläche durch die Kombination der flüssigen Mineraldünger mit Pestiziden um rd. 22% verringert wurde (Tafel 3). Im Monat April, der Zeit der höchsten Arbeitsspitze, erreichte dabei der Anteil der gemeinsamen Applikation fast ein Drittel (Bild 2).

- Applikation flüssiger Mineraldünger z. T. mit Maschinen, die auch für die Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln verwendet werden

Das führt zu einer besseren Ausnutzung

Tafel 1. Eigenschaften flüssiger Mineraldünger

Düngerform	flüssiger Mineraldünger	
	DAM-390	NP 8-24
Nährstoffart	wäßrige Salzlösung	wäßrige Salzlösung
Nährstoffgehalt %	N 30	N + P ₂ O ₅ 8 + 24 = 32
Nährstoffinhalt in 100 l	kg 39	10 + 30 = 40
Dichte kg/m ³	1300	1250...1350
pH-Wert	7...8,5	6...7,5
Kristallisations-temperatur °C	-10	-8

Tafel 2. Energieaufwand für die Herstellung von Mineraldünger in der ČSSR

Düngerart	Form	Energieaufwand ¹⁾	
		GJ/t	%
Ammonsalpeter	fest	84,70	100,0
Harnstoff	fest	82,35	97,22
DAM-390	flüssig	78,69	92,91

1) für 1 t Stickstoff

Tafel 3. Behandelte Fläche beim Pflanzenschutz und bei der Flüssigdüngung (gesamte Ackerfläche ≙ 100%)

	Angabe %
Pflanzenschutzmittel und DAM-390 ¹⁾	245
nur Pflanzenschutzmittel	160
DAM-390 ²⁾	85
Pflanzenschutzmittel gemeinsam mit DAM-390	53
Anteil der gemeinsamen Applikation ³⁾	22

1) gesamt, d. h. getrennte und gemeinsame Applikation

2) einschließlich der gemeinsamen Ausbringung mit Pflanzenschutzmitteln

3) von gesamter behandelter Fläche

Fortsetzung von Seite 315

Literatur

[1] Korotkewitsch, W. A.: Untersuchungen zur Korrosion von Metallen in Anlagen der Tierproduktion und Verfahren des Korrosionsschutzes. agrartechnik, Berlin 31 (1981) 6, S. 266-267.

[2] Schreck, W.: Schwerpunkte der Korrosion und des Korrosionsschutzes der Ausrüstung in den industriemäßigen Tierproduktionsanlagen. agrartechnik, Berlin 27 (1977) 2, S. 78-81.

[3] Schreck, W.: Korrosionsschäden an Standausrüstungen in Tierproduktionsanlagen und deren Vermeidung. agrartechnik, Berlin 30 (1980) 9, S. 392-393.

[4] Stężala, S.: Korrosion und Korrosionsschutz der Maschinen und Ausrüstung in Tierproduktionsanlagen. Ochrona Przed Korozją, Warszawa (1973) 8, S. 249-252.

[5] Rjazanov, V. S.; Jachvarov, G. I.: Korrosion von Konstruktionswerkstoffen im Mikroklima von Tierproduktionsanlagen. Zaščita metallov, Moskau (1981) 4, S. 465-467.

[6] Feher, I.; Horvath, A.: Allattaro epoletek korro-

sio allagfelmerese. Fachtagungsbericht. Korrozio elleni vedelem a mezogazdasagban, Keszthely 1984.

[7] Rast, E.; Seifert, K.: Korrosionsanalysen in Anlagen der Schweineproduktion, agrartechnik, Berlin 33 (1983) 9, S. 416-418.

[8] Nazarenko, L. S.; Novgorodskij, V. I.: Korrosionsbeständigkeit von Kohlenstoffstahl und Zinküberzügen im Mikroklima der Tierställe. Zaščita metallov, Moskau (1982) 1, S. 58-61.

[9] Jachvarov, G. I., u. a.: Über Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums in einigen Medien der Tierproduktionsanlagen. Zaščita metallov, Moskau (1978) 5, S. 580-581.

[10] Stężala, S.; Gołędzinowska, M.; Świst, E.: Auswahlmethodik beim Korrosionsschutz der Maschinen in Tierställen. Ochrona Przed Korozją, Warszawa (1979) 11, S. 294-299.

[11] Stężala, S.; Kitowski, A.; Machalska, M.: Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit von Konstruktionswerkstoffen in Gärfutter. Ochrona Przed Korozją, Warszawa (1983) 9, S. 232-235.

[12] Stężala, S.; Kitowski, A.; Wiczorek, S.: Erhöhung der Lebensdauer von Güllebehältern aus Stahl. Mechanizacja Rolnictwa, Warszawa 29 (1980) 7, S. 20-22.

[13] Stężala, S.; Gołędzinowska, M.; Świst, E.: Auswahl des Korrosionsschutzes für Maschinen, Ausrüstungen und Stallgebäude - Forschungsergebnisse. Ochrona Przed Korozją, Warszawa (1980) 3, S. 66-69.

[14] Stężala, S.; Kitowski, A.; Szafrńska, J.; Matuszkiewicz, M.: Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit von Aluminiumtauchüberzügen im Mikroklima der Tierställe. Teil II - Gravimetrische und Einsatzuntersuchungen. Ochrona Przed Korozją, Warszawa (1985) 1, S. 6-9.

[15] Stężala, S.; Kitowski, A.; Szafrńska, J.; Matuszkiewicz, M.: Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit von Aluminiumtauchüberzügen in Gärfutter. Ochrona Przed Korozją, Warszawa (1985) 3, S. 79-83.