

Untersuchungen über den Einfluß des Zinks auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen

Investigations on the influence of zinc on the corrosion behavior of high strength steels

Von E. Riecke *)

Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf, Bericht Nr. 79 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V.

Kurzfassung

Es wurde das Korrosions- und Bruchverhalten feuerverzinkter, hochfester Spannstähle mit und ohne Verletzung der Zinkschicht in entionisiertem Wasser, in Leitungswasser und in gesättigter Kalziumhydroxidlösung bei Spülung mit Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid untersucht. Permeationsmessungen an Stahl bei kathodischer Polarisierung durch Zink ergaben in neutralen Elektrolyten maximale Wasserstoffaktivitäten von 1 bis 2, in gesättigter Kalziumhydroxidlösung sowie in kohlenstoffhaltigen, schwach sauren Wässern von 4 bis 10. Die Wasserstoffaktivität fällt mit der Bildung von Deckschichten aus Korrosionsprodukten zeitlich ab. Bei Zeitstandversuchen an verzinkten Drähten mit und ohne Verletzung der Zinkschicht unter Zugspannung von 100 bis 110% der 0,2%-Dehngrenze wurde in der Versuchszeit von 300 bis 400 h kein wasserstoffinduzierter Bruch beobachtet. Bei Zugversuchen mit konstanter Dehnungsgeschwindigkeit von $5 \cdot 10^{-7}$ /s erwies sich nur ein kaltgezogener Spannstahl mit einem Durchmesser von 8 mm als weitgehend unempfindlich gegenüber dem aufgenommenen Wasserstoff. Unter einer kerbartigen Verletzung des Drahtes zeigten alle untersuchten Spannstähle makroskopisch spröden Bruch.

Summary

Corrosion and fracture behavior of hot dip galvanized high strength steels with and without damaging zinc layer was studied in deionized water, in tap water, and in saturated calcium hydroxide solution through which nitrogen, air, and carbon dioxide were bubbled separately. Hydrogen permeation measurements have been carried out for steel specimens which were cathodically polarized by means of the zinc layer. It has been observed that the hydrogen activity reached to a maximum of 1–2 in neutral solutions and 4–10 in saturated calcium hydroxide solution or in dilute acid solutions containing carbon dioxide, before decreasing to low values. The decrease of hydrogen activity is due to the formation of surface layers. Constant load tests by application of a load amounting to 100–110% yield strength caused no hydrogen induced brittle fracture within 300–400 h neither with nor without damaging zinc layer. At a constant strain rate of $5 \cdot 10^{-7}$ /s only 8 mm cold drawn steel wires were found to be almost unsusceptible to hydrogen that was absorbed during the test. Under notched conditions, all the steels investigated showed macroscopic brittle fracture.

*) Dr. Ernst Riecke, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Max-Planck-Str. 1, 4000 Düsseldorf.

1. Einleitung

Baustähle sind in der Zeit zwischen Herstellung und Verwendung vielfach der atmosphärischen Korrosion ausgesetzt. Für höherfeste Drähte in Spannbetonteilen gilt dies auch noch im Zustand der Vorspannung bis zum Verpressen der Hüllrohre. Atmosphärische Korrosion bedeutet in der Regel Korrosion in verunreinigten, gewöhnlich SO_2 -, SO_4^{2-} -, CO_2 -, HCO_3^- -, Cl^- -haltigen, wäßrigen Elektrolyten (Kondenswasser, Regenwasser, Leitungswasser), deren pH-Werte bei 5 bis 8 liegen, unter ungünstigen Bedingungen auch auf 4 und darunter absinken können (1–8). Folgeerscheinungen sind narben- bis kerbartige Anfressungen durch anodische Eisenauflösung bei parallellaufender kathodischer Wasserstoffabscheidung (9). Die in unverpreßten Hüllrohren aufgetretenen verformungsarmen Brüche haben gezeigt, daß im Verlaufe der Korrosion an feuchter Luft kritische Wasserstoffmengen aufgenommen werden können, die solche Brüche auslösen (10). Zum Schutze gegen die atmosphärische Korrosion und gegen Korrosion in annähernd neutralen Elektrolyten werden Stähle niedriger Festigkeit schon seit längerem erfolgreich mit Zink beschichtet (11). Auch in Beton hat sich das Korrosionsverhalten verzinkter Stähle unter bestimmten Bedingungen als besser erwiesen als das unverzinkter Stähle (12–16). Es liegt daher der Gedanke nahe, auch Spannstähle durch Verzinken vor Korrosion zu schützen.

Damit stellt sich die Frage nach der Bedeutung der Elementbildung Eisen-Zink im Falle einer verletzten Zinkschicht. Das Aufreißen der Zinküberzüge bei plastischer Dehnung der Drähte, ein örtliches Abplatzen der Zinkauflage durch Stoßen oder Biegen sowie Verletzungen durch Kratzen oder Reiben während des Transports, der Lagerung oder des Einbaus werden sich nicht immer vermeiden lassen. Bei Gegenwart eines Elektrolytfilms durch Schwitzwasser, Regen oder feuchten Beton muß dann damit gerechnet werden, daß das Zink die freiliegende Stahloberfläche vorübergehend stärker kathodisch polarisiert. Dabei kann Wasserstoff abgeschieden und vom Stahl aufgenommen werden. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie sich feuerverzinkte technische Spannstähle nach verschiedenartiger Verletzung der Zinkschicht bei Korrosion in annähernd neutralen oder in alkalischen Lösungen unter hoher Zugbelastung verhalten. Das Ausmaß der grundsätzlich möglichen Schädigung des Spannstahls durch Wasserstoff, der im Verlaufe der Verzinkungsvorgänge aufgenommen wird, zeigt die Überprüfung verzinkter Drähte im Zugversuch an Luft.

2. Grundlagen zur Korrosion verzinkter Stähle in wäßrigen Lösungen

Zink ist ein amphoterer Metall. Es löst sich besonders stark in sauren ($\text{pH} < 4$) und in hoch alkalischen ($\text{pH} > 12$) Lösungen. Im mittleren pH-Bereich von 9 bis 12 wird im allgemeinen eine sehr niedrige Korrosionsgeschwindigkeit des Zinks beobachtet (17, 18). Dies ist auf die Bildung schützender Deckschichten zurückzuführen, die in neutralen bis alkalischen Elektrolyten sehr beständig sind. Die Deckschichten bestehen bei Korrosion in normaler atmosphärischer Umgebung vorwiegend aus Zinkoxid (ZnO) und den verschiedenen Modifikationen des Zinkhydroxids ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) sowie aus neutralem und basischem Zinkcarbonat (ZnCO_3 ; $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$) (11, 18–25). Sie können ferner, je nach den Verunreinigungen der Elektrolyte, Anteile an Hydroxidchloriden ($x\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$) (21) und in geringerem Maße an Zinksulfat (ZnSO_4) (26) enthalten.

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Wasserstoffabscheidung und -aufnahme an einer durch Verletzung der Zinkschicht freigelegten Stahloberfläche im Verlaufe der Korrosion in feuchter Atmosphäre oder in frischem Beton interes-

sieren nun gerade die Übergangsbereiche von $\text{pH} = 4$ bis 9 und 12 bis 14. In diesen pH-Bereichen bestimmen an einer frischen Zinkoberfläche die Konkurrenzvorgänge der Bildung und Auflösung der Deckschichten die Korrosionsgeschwindigkeit des Zinks, damit das Korrosionspotential an der Phasengrenze Metall-Elektrolyt, den pH-Wert bzw. seine Änderung im Elektrolyten und schließlich die Wasserstoffaktivität an der Stahloberfläche. Das Korrosionspotential einer Stahlprobe mit verletzter Zinkschicht liegt in den meisten Fällen der in der Praxis auftretenden und in dieser Arbeit zu behandelnden Elektrolyte im Bereich der Wasserzersetzung. In sauerstofffreien neutralen bis alkalischen, wäßrigen Lösungen wird daher die Teilreaktion der anodischen Zinkauflösung



hauptsächlich durch die kathodische Gegenreaktion



kompensiert.

Die Reaktion der Wasserstoffionenreduktion



trägt nur bei pH-Werten unter 6 merklich zur Wasserstoffentwicklung bei (9). Beide kathodischen Teilreaktionen laufen wegen der hohen Wasserstoffüberspannung des Zinks vorwiegend an der Stahloberfläche ab. Bei Gegenwart von Sauerstoff ist als weitere kathodische Reaktion



möglich. Diese Reaktion kann an der Zinkoberfläche ablaufen, solange noch keine Deckschicht vorhanden ist, die wegen ihrer geringen Leitfähigkeit den Elektronenübergang stark hemmt (18, 27).

Der an der Stahloberfläche adsorbierte atomare Wasserstoff kann nun zu molekularem Wasserstoff rekombinieren,



und



mit Sauerstoff zu Wasser reagieren,



oder in den Stahl eindiffundieren



Die sich an der Stahloberfläche einstellende Wasserstoffaktivität kann mit Hilfe der elektrochemischen Permeationsmethode ermittelt werden (s. Abschn. 3.21). Sie wird, wie Reaktion 6 zeigt, durch Sauerstoff niedrig gehalten (9). Oxidische Verunreinigungen der Stahloberfläche hemmen in der Regel Reaktion 7 und können somit ebenfalls die Wasserstoffkonzentration im Stahl erniedrigen. Eine Hemmung der Reaktion 5 erhöht die Wasserstoffaktivität an der Stahloberfläche.

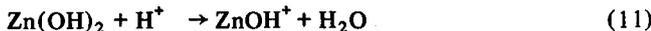
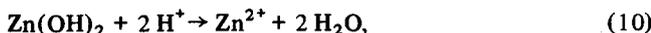
Mit der Auflösung des Zinks und den Reaktionen 2 bis 4 steigt der pH-Wert schwach saurer oder neutraler Lösungen kontinuierlich an, bis die Sättigungskonzentration des Zinks erreicht ist und Zinkhydroxid gemäß



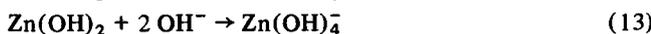
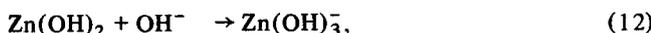
ausgeschieden wird. Das Zinkhydroxid bildet zahlreiche Modifikationen (21, 23), auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Es kann durch Abspaltung eines Wassermoleküls



in Zinkoxid übergehen. Die aufwachsende Deckschicht bewirkt eine zunehmende Hemmung der Zinkauflösung. Dadurch steigt das Korrosionspotential, und die Wasserstoffaktivität fällt ab. In sauren oder stark alkalischen Lösungen geht Zinkhydroxid unter Bildung von Zink- oder Zinkkationen gemäß



oder



wieder in Lösung. Dabei zeigen die ZnOH^+ -Ionen eine nur geringe Beständigkeit. Sie reagieren weiter unter Bildung von Zn^{2+} -Ionen nach

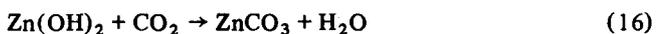


Auf Abb. 1 sind die Löslichkeiten der festen Korrosionsprodukte des Zinks für das System Zn–H₂O in Abhängigkeit vom pH-Wert wiedergegeben (28). Die nach den Reaktionen 10, 12 und 13 berechneten Löslichkeitslinien des instabilen amorphen Zn(OH)_2 und des stabilen $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ begrenzen ein Band, in dem die Löslichkeitswerte aller übrigen Modifikationen des Zinkhydroxids liegen. Die Senkrechten markieren pH-Werte, bei denen das Konzentrationsverhältnis von je zwei der im Gleichgewicht stehenden löslichen Zinkionenpezies Zn^{2+} , ZnOH^+ , Zn(OH)_3^- und Zn(OH)_4^{2-} gerade 1 ist. Dies wird auf Abb. 2 näher erläutert. Die Bilder 1 und 2 lassen erwarten, daß sich der pH-Wert eines CO₂- und zunächst zinkionenfreien, neutralen Elektrolyten im Verlaufe der Korrosion einer frischen, feuerverzinkten Stahlprobe auf einen Wert um 9 einstellt.

Bei Gegenwart von Kohlendioxid, also in luftgesättigten Lösungen oder in kohlensäurehaltigen Wässern, gehen die zunächst aus Zinkhydroxid bestehenden Deckschichten, je nach CO₂-Partialdruck und Zn(OH)_2 -Modifikation mehr oder weniger schnell in ein basisches oder neutrales Zinkkarbonat über (23). Diese Karbonatisierung der Deckschichten kann vereinfacht mit den Bruttoreaktionen



und



beschrieben werden. Sie bedeutet im allgemeinen eine Stabilisierung der Deckschichten. Die Löslichkeitslinien der Zinkkarbonate bei Gleichgewicht mit dem CO₂-Gehalt der Luft ($p_{\text{CO}_2} = 0,0003 \text{ bar}$) oder mit einer CO₂-Atmosphäre von $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$ sind in Bild 1 mit eingezeichnet. Sie geben übereinstimmend mit den Beobachtungen in der Praxis zu erkennen, daß bei Luftsättigung vorwiegend die instabilen Zinkhydroxide in Karbonat umgewandelt werden; das stabile $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ und das Zinkoxid gehen nur langsam oder gar nicht in Karbonat über (24). Die Umwandlung des basischen Zinkkarbonats in neutrales ZnCO_3 ist gehemmt und wird erst bei $p_{\text{CO}_2} > 0,5 \text{ bar}$ deutlich beobachtet.

Die im Bereich von pH = 9 bis 12 recht beständigen oxidischen Deckschichten auf Zink können durch aggressive Fremd-

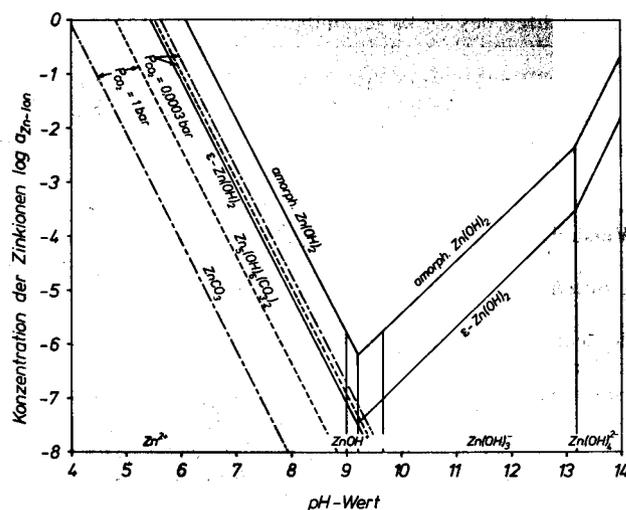


Abb. 1. Löslichkeit der Zinkhydroxide im System Zn–H₂O in Abhängigkeit vom pH-Wert bei T = 25 °C nach M. Pourbaix (28). Die Senkrechten markieren Zinkionenverhältnisse von 1 (vgl. Abb. 2). Mit dargestellt sind die Löslichkeiten des basischen und des neutralen Zinkkarbonats in H₂O bei 25 °C im Gleichgewicht mit Luft oder mit einer reinen CO₂-Atmosphäre

Fig. 1. Solubility of zinc hydroxide in the system Zn–H₂O depending on the pH value at T = 25 °C according to Pourbaix (28). The vertical lines show zinc ion ratios = 1 (see Fig. 2). The solubilities of the basic and the neutral zinc carbonates in water at 25 °C are shown as well under equilibrium conditions with air or with a pure CO₂ atmosphere.

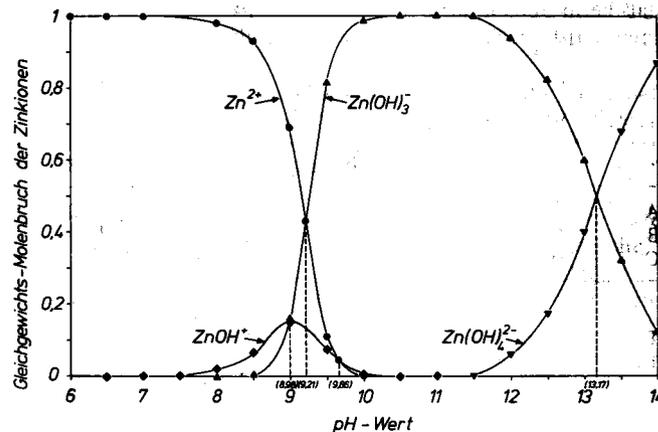


Abb. 2. Gleichgewichtsmolenbruch der löslichen Zinkionen-Spezies im System Zn–H₂O bei T = 25 °C in Abhängigkeit vom pH-Wert. Gestrichelte Linien markieren pH-Werte beim Konzentrationsverhältnis 1 von je zwei der im Gleichgewicht stehenden Zinkionen-Spezies

Fig. 2. Equilibrium mole fraction of the soluble zinc ion species in the system Zn–H₂O at 25 °C depending on the pH value. Dotted lines show the pH values at the concentration ratio = 1 of 2 each of the zinc ion species in equilibrium

ionen im Elektrolyten, wie etwa durch Cl^- - oder SO_4^{2-} -Ionen hinreichender Konzentration, örtlich angegriffen und zerstört werden. In Lösungen von pH = 9 mit $\leq 10^{-2} \text{ M NaCl}$ oder mit 0,5 M Na_2SO_4 wurde ein Zusammenbruch der Passivität des reinen Zinks bei Potentialen zwischen -790 und -640 mV_H beobachtet (29). Diese Potentiale liegen im Bereich der Korrosionspotentiale. In gesättigter Ca(OH)_2 -Lösung von pH = 12,6 war bei Zusätzen bis zu 0,1 M NaCl noch keine Änderung in der Passivität festzustellen (12). Bei Zusätzen von 1 M NaCl wurde ein deutliches Durchbruchpotential von ungefähr -650 mV_H gefunden. Dieser Befund zeigt, daß die

Deckschichten des Zinks gegenüber aggressiven Ionen weniger empfindlich sind als Stahl im passiven Zustand. Die festen Reaktionsprodukte des Zinks mit Chloriden oder Sulfaten fördern jedoch nicht die Bildung schützender Deckschichten (21, 22).

3. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

3.1. Beschreibung der Werkstoffe

Es wurde das Korrosions- und Bruchverhalten dreier verschiedener technischer Spannstähle untersucht. Zwei der Spannstähle mit Durchmessern von 8 mm (Stahl A) und 5 mm (Stahl B) waren kaltgezogen und angelassen worden, der dritte Stahl mit $\phi = 8,6$ mm (Stahl C) war vergütet. Alle Drähte waren rund und glatt. Die chemischen Zusammensetzungen der Stähle sind in Tabelle 1 angegeben. Die Drähte wurden industriell im Durchlaufverfahren verzinkt. Die Verzinkungsbedingungen zeigt Tabelle 2. Angaben zu den mechanischen Eigenschaften der Stähle vor und nach dem Verzinken sind in Tabelle 3 zusammengestellt worden.

Die Festigkeitswerte der Drähte A und B fielen durch das Verzinken erwartungsgemäß ab (31). Die 0,2%-Dehngrenze wurde um 10–16% erniedrigt, die Zugfestigkeit um 5–8%. Beim vergüteten Stahl war keine deutliche Änderung der Festigkeitswerte festzustellen. Die Stähle B und C hatten somit nach dem Verzinken ähnliche Festigkeiten, während die Werte des Stahles A niedriger lagen. Die Einschnürung fiel bei den dicken Drähten A und C um 15 bzw. 8%, beim Draht B um rund 30%. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß beim Beizen der Drähte zusätzlich Wasserstoff aufgenommen wurde. Diese Vermutung wird dadurch erhärtet, daß beim

Stahl B mit der stärksten Abnahme der Einschnürung auch eine deutlich höhere Wasserstoffkonzentration gefunden wurde, während die Analyse bei den anderen Stählen wiederum die Ausgangskonzentration ergab.

Die Zinkschichten waren, je nach Drahtdurchmesser, im Mittel 20 bis 40 μm dick (Tabelle 2). Es traten jedoch Schwankungen von nahezu 50% der mittleren Dicke auf. Die Haftung der Zinkauflagen auf der Stahloberfläche war gut (30). Das Reißverhalten der Zinküberzüge bei elastischer und plastischer Dehnung der Drähte entsprach den Ergebnissen von G. Rehm und U. Nürnberger (31). Erste feine Risse in der Hartzinkschicht wurden bei einer Gesamtdehnung ($\epsilon_{\text{ges.}}$) von 1,5 bis 2% beobachtet. Sie durchliefen etwa ein Drittel der Zinkschicht. Abb. 3a zeigt Risse nach einer Dehnung von 2–3%. Diese Risse durchlaufen zum Teil zwei Drittel der Zinkauflage, vereinzelt schon die ganze Schicht. Sie sind aber sehr dünn. Bei einer Gesamtdehnung von über 3% weiten sich die Risse vornehmlich weiter auf; sie laufen allgemein nicht durch die Reinzinkschicht (Abb. 3b). Diese Tendenz setzt sich bis in den Bereich der Einschnürung fort (Abb. 3c). Selbst bei Dehnungen von über 20% reicht die Plastizität des Zinks, um Risse bis zu 10 μm Breite zu überbrücken. Ein Abplatzen der Zinküberzüge wurde bei Dehnungsbeanspruchung nicht beobachtet. Durch Stauchen, Stoßen oder Biegen können jedoch größere Bereiche der Zinkauflage abplatzen (30–32). Solche Verletzungen einer Zinkschicht werden bei den folgenden Untersuchungen durch Abätzen von 1 bis 2 mm Ringen imitiert (Abb. 4a). Hierbei bleibt der Stahldraht selbst unverletzt. Daneben können mechanische Verletzungen durch Kratzen auftreten, die auch den Stahl beschädigen. Die Wirkung solcher Kratzer an der Stahloberfläche mit einer Tiefe von rund 100 μm (Abb. 4b) auf das Bruchverhalten verzinkter Spannstähle in korrosiver Umgebung wird in einigen Zusatzversuchen untersucht.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Spannstähle in Gew.-%
Table 1. Chemical composition of tension steels studied

Stahl	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	O	N	H [$\text{cm}^3 \text{H}_2/100 \text{g Fe}$]
A	0,82	0,20	0,63	0,012	0,018	0,001	0,042	0,073	0,003	0,005	0,4
B	0,81	0,22	0,77	0,017	0,024	0,024	0,026	0,019	0,002	0,008	0,5
C	0,59	1,40	0,68	0,016	0,011	0,048	0,71	0,027	0,002	0,007	0,2

Tabelle 2. Verzinkungsbedingungen für die Spannstähle
Table 2. Galvanizing conditions of the steels

Stahl	Draht- durchmesser [mm]	Tauchzeiten in s			Fluxen (NH_4Cl) 5° Be; 80 °C	Verzinken/460 °C 50 atü Abstreifdr.	Zieh- geschwind. [m/min]	Zinkschicht- dicke [μm]
		Bleibad 400 °C	Beizen 6 Gew.% HCl; 80 g Fe/l; 55 °C					
A	8,0	13,5	53,0	4,7	34,5	7,0	26 ± 10	
B	5,0	8,7	33,7	3,0	22,0	11,0	18 ± 6	
C	8,6	19,0	74,0	6,6	48,5	5,0	38 ± 20	

Tabelle 3. Mechanische Eigenschaften der Stähle vor und nach dem Verzinken
Table 3. Mechanical properties of the steels before and after galvanizing

Stahl	Vorbehandlung	Oberflächen- Zustand	0,2%-Dehngrenze $\sigma_{0,2}$ [N/mm^2]	Zugfestigkeit σ_B [N/mm^2]	Einschnürung ψ [%]	Bruchdehnung δ_{10} [%]
A	kaltgezogen + angelassen	unverzinkt	1530	1700	40	7,3
		verzinkt	1280	1560	34	9,1
B	kaltgezogen + angelassen	unverzinkt	1700	1850	36	8,2
		verzinkt	1530	1750	25	8,2
C	vergütet	unverzinkt	1560	1720	51	8,9
		verzinkt	1550	1720	47	7,0

haltiger Lösungen bei Korrosion eines feuerverzinkten Stahlbleches (St37) beobachtet (Abb. 7). Auch hier zeigte sich ein schneller Abfall der Wasserstoffionenkonzentration mit der Auflösung der Reinzinkschicht. Der pH-Anstieg verlief erwartungsgemäß um so schneller, je kleiner das vorgegebene Elektrolytvolumen war. Bei einem Verhältnis von korrodierender Zinkoberfläche zum Elektrolytvolumen von $1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ stieg der pH-Wert innerhalb einer Stunde von rund 4 auf 7 und höher an. Unter Stickstoffatmosphäre, also ohne Einwirkung von Sauerstoff gemäß Reaktion 4, wäre ein geringerer pH-Anstieg als auf Abb. 7 zu erwarten gewesen (27). Der beobachtete schnelle pH-Anstieg ist darauf zurückzuführen, daß der verwendete Elektrolyt bei Versuchsbeginn noch nicht sauerstofffrei war. Nach längeren Zeiten stellt sich in luftgesättigten Lösungen ein deutlich niedrigerer pH-Wert ein als in stickstoffgespülten. Die Ergebnisse dieser Versuche weisen darauf hin, daß sich schwach saure Elektrolyte in Form von Regen- oder Kondenswasser in den engen Rissen einer frisch aufgerissenen Zinkschicht nur für kurze Zeiten halten können. Der pH-Wert wird schnell ansteigen und die kurzzeitig mögliche erhöhte Wasserstoffaktivität abfallen. Im Einflußbereich einer Hartzinkschicht wird die Wasserstoffaktivität durch das edlere Korrosionspotential niedrig gehalten.

3.3. Ermittlung der Wasserstoffaktivität

Die Wasserstoffaktivität an einer freiliegenden, durch Zink kathodisch polarisierten Stahloberfläche kann mit Hilfe der elektrochemischen Permeationsmethode bestimmt werden. Die Meßanordnung und Arbeitsweise dieser Methode ist in der Literatur vielfach beschrieben worden (9, 36-38). Im vorliegenden Fall waren Korrosions- und Anodenraum der elektrolytischen Doppelzelle durch ein einseitig feuerverzinktes Stahlblech (St37) getrennt (Abb. 8). Die Stahlmembran wurde mit unversehrter oder mit verletzter Zinkschicht eingesetzt. Im letzteren Falle war die Zinkauflage entweder durch plastische Dehnung des Bleches um 3 bis 5% örtlich aufgerissen worden oder sie war, um eine definierte Fläche des freigelegten Stahls zu erhalten, in konzentrischen Ringen von 0,5 oder 1 mm Breite bei 1 mm Abstand abgedreht worden. Das ergab ein Zink-Stahl-Flächenverhältnis von 2,7 oder 1,4. Die verbleibende Zinkschicht wurde stets leicht geschmirgelt. Die zinkfreie Seite der Membran wurde mit Palladium beschichtet und in einer 0,1 N NaOH-Lösung potentiostatisch auf +200 mV_H konstant anodisch polarisiert. Der Korrosionsraum an der verzinkten Stahlseite enthielt die verschiedenen vorgegebenen Elektrolyt-Gas-Systeme. Der im

Verlauf der Korrosion des Zinks nach den Reaktionen 1 bis 7 an der Stahloberfläche abgeschiedene und vom Stahl teilweise aufgenommene Wasserstoff wird nach Diffusion durch die Probe an der palladierten Gegenseite oxidiert und mit dem Anodenstrom I_A [A] quantitativ gemessen. Die sich an der korrodierenden ProbeSeite einstellende Wasserstoffaktivität a_H wurde nach der Beziehung

$$a_H \equiv c_H^0/c_H^{GI} = d_{Fe} \cdot I_A/c_H^{GI} \cdot D_H \cdot A_{Fe} \cdot F \quad (17)$$

berechnet. Hierin bedeuten c_H^0 [molH/cm³] die Wasserstoffkonzentration an der Eintrittsseite der Stahlmembran, d_{Fe} [cm] die Dicke des Stahlbleches, A_{Fe} [cm²] die freigelegte Stahloberfläche und F [As/molH] die Faraday-Konstante. Die Wasserstoffkonzentration c_H^{GI} [molH/cm³] bei Gleichgewicht mit $p_{H_2} = 1$ bar und Versuchstemperatur sowie der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs für α -Eisen D_H [cm²/s] wurden den Angaben von Th. Heumann und E. Domke (39) entnommen. Damit wurden bewußt niedrige Werte für die Wasserstoffaktivität ermittelt. Mit dem Bezug des gemessenen stationären Anodenstromes I_A auf die Fläche des freigelegten Stahles wurden dagegen etwas zu hohe a_H -Werte berechnet.

Zur Prüfung der Wasserstoffdurchlässigkeit unverletzter Zinkschichten wurden zunächst einseitig feuerverzinkte Stahlbleche mit einer Zinkauflage von durchschnittlich 25 μm untersucht. Die verzinkte Seite wurde in 0,1 N NaOH-Lösung mit 10^{-3} M As₂O₃ unter N₂-Spülung mit konstanten Stromdichten von -1 oder -10 mA/cm² kathodisch polarisiert. Unter diesen Bedingungen war kein Wasserstoffdurchtritt meßbar. Im Anschluß daran wurde die Zinkschicht entfernt und das verbleibende Stahlblech unter -1 mA/cm² geprüft. Es wurde dann in kurzer Zeit eine Wasserstoffaktivität größer als 26 erreicht. Dieser Befund zeigt, daß die Wasserstoffdurchlässigkeit intakter Zinkschichten von 25 μm Dicke und darüber vernachlässigbar klein ist.

Bei anderen Versuchen wurden feuerverzinkte Stahlbleche zunächst um 3 bis 5% plastisch gedehnt und dadurch die Zinkauflage örtlich aufgerissen. Diese Proben wurden dann bei Korrosionspotential in verschiedenen Elektrolyten geprüft. In entionisiertem Wasser war hier sowohl unter N₂-Spülung (pH = 7 bis 8,4; E_{Korr} = -700 bis -900 mV_H) als auch unter CO₂-Atmosphäre (pH = 4,6 bis 5,3; E_{Korr} = -800 bis -860 mV_H) innerhalb von 146 h kein Wasserstoffdurchtritt festzustellen. In gesättigter Ca(OH)₂-Lösung unter N₂-Spülung (pH = 12,5; E_{Korr} = -1150 bis -1200 mV_H) ergab sich nach rund 7 h eine maximale Wasserstoffaktivität von 0,07 mit danach fallender Tendenz. Dieser a_H -Wert ist allerdings auf die Gesamtfläche der Kathodenseite (A = 12 cm²) bezogen worden. Die tatsächliche Reaktionsfläche am Grunde aller Risse blieb hier unbekannt. Die örtliche Wasserstoffaktivität kann folglich wesentlich größer gewesen sein. Es muß daher in Zugversuchen unmittelbar geprüft werden, ob sich am Rißgrund der Zinkschichten kritische Wasserstoffaktivitäten einstellen können.

Zur Ermittlung der Wasserstoffaktivität der Stahloberfläche bei großflächiger Verletzung des Zinküberzuges wurden Proben verwendet, bei denen, wie oben erwähnt, eine bestimmte Stahlfläche in konzentrischen Ringen freigelegt worden war. Die Ringbreite betrug bei diesen Versuchen 1 mm, die verbleibende Zinkfläche 7 cm² bei einem Elektrolytvolumen von 250 cm³. Die nachfolgenden graphischen Darstellungen zeigen typische Zeitverläufe der Wasserstoffaktivität, die in den verschiedenen Elektrolyten bei Korrosionspotential innerhalb der ersten Stunden (Abb. 9 bis 11) bzw. in einem Zeitraum bis zu 300 h (Abb. 12) erhalten wurden. Mit dargestellt sind die jeweiligen Änderungen des pH-Wertes und des Korrosionspotentials im Verlaufe der Zinkkorrosion. In allen Fällen erreicht die Wasserstoffaktivität in wenigen Stunden einen maximalen Wert und fällt danach wieder ab. In entionisiertem Wasser und in Leitungswasser stieg der a_H -Wert bei Stickstoff-

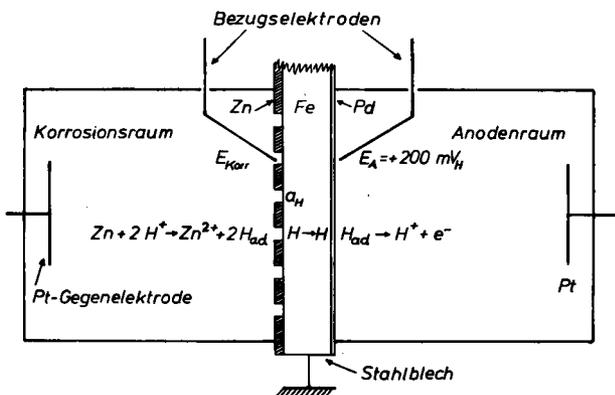


Abb. 8. Schematische Darstellung der elektrolytischen Doppelzelle für Permeationsmessungen

Fig. 8. Schematic representation of the electrolytic double cell for permeation measurements

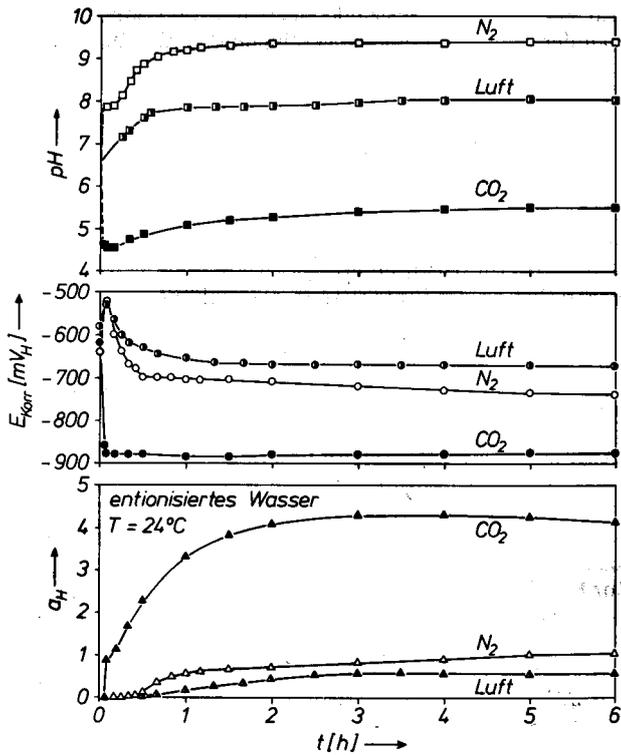


Abb. 9. Anfangsverlauf der Wasserstoffaktivität an der Oberfläche eines feuerverzinkten Stahlblechs (St 37) mit teilweise entfernter Zinkschicht in entionisiertem Wasser unter verschiedener Gasatmosphäre bei $T = 24^\circ\text{C}$ im Vergleich mit den Zeitverläufen des Korrosionspotentials und des pH-Wertes

Fig. 9. Initial change of hydrogen activity at the surface of hot-dip galvanized steel plate (St 37) with the zinc coating partially removed, in deionized water under various gas atmospheres at 24°C , compared with the change in time of the corrosion potential and the pH value

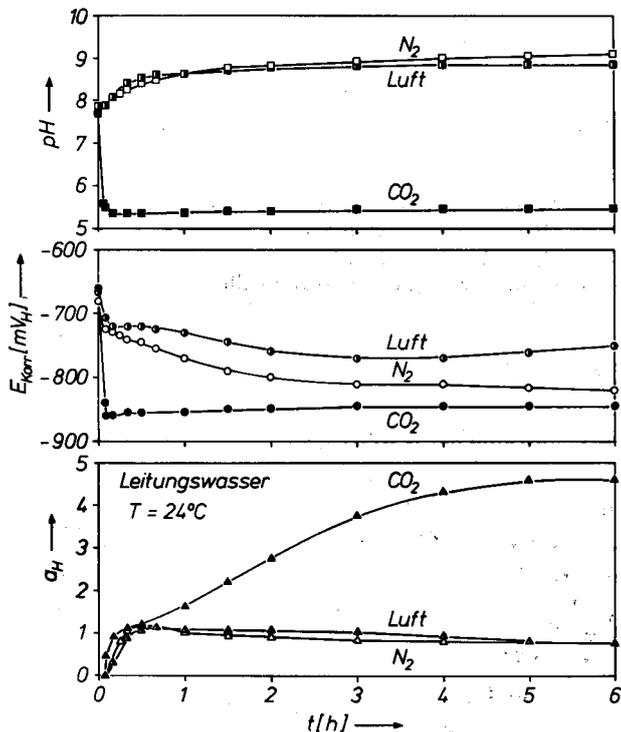


Abb. 10. Anfangsverlauf der Wasserstoffaktivität an der Oberfläche eines feuerverzinkten Stahlblechs (St 37) mit teilweise entfernter Zinkschicht in Leitungswasser unter verschiedener Gasatmosphäre bei $T = 24^\circ\text{C}$ im Vergleich mit den Zeitverläufen des Korrosionspotentials und des pH-Wertes

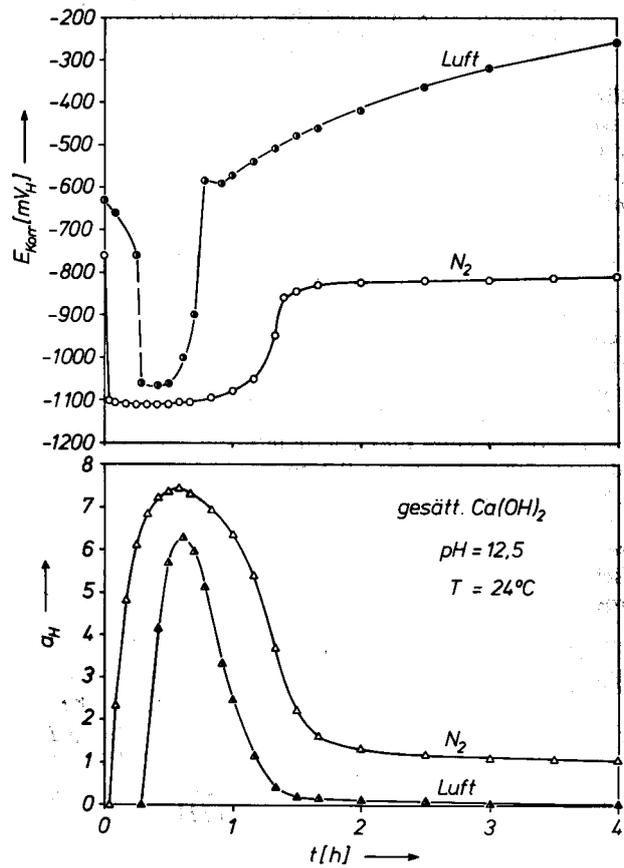


Abb. 11. Anfangsverlauf der Wasserstoffaktivität an der Oberfläche eines feuerverzinkten Stahlblechs (St 37) mit teilweise entfernter Zinkschicht in gesättigter Kalziumhydroxidlösung von $\text{pH} = 12,5$ unter verschiedener Gasatmosphäre bei $T = 24^\circ\text{C}$ im Vergleich mit dem Verlauf des Korrosionspotentials

Fig. 11. Initiation change of hydrogen activity at the surface of hot-dip galvanized steel plate (St 37) with the zinc coating partially removed in saturated calcium hydroxide solution with $\text{pH} = 12,5$ under various gas atmospheres at 24°C , compared with the change in time of the corrosion potential

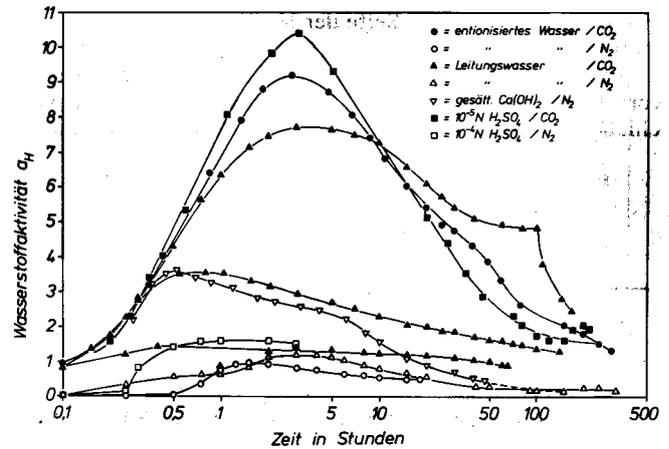


Abb. 12. Langzeitmessungen der Wasserstoffaktivität an der Oberfläche feuerverzinkter Stahlbleche mit verletzter Zinkauflage bei Korrosion in verschiedenen Elektrolyten; $T = 23^\circ\text{C}$

Fig. 12. Long-time measurements of the hydrogen activity at the surface of hot-dip galvanized steel plate with damaged zinc coating during corrosion in various electrolytes; $T = 23^\circ\text{C}$

Fig. 10. Initiation change of hydrogen activity at the surface of hot-dip galvanized steel plate (St 37) with the zinc coating partially removed in tap-water under various gas atmospheres at 24°C , compared with the change in time of the corrosion potential and the pH value.

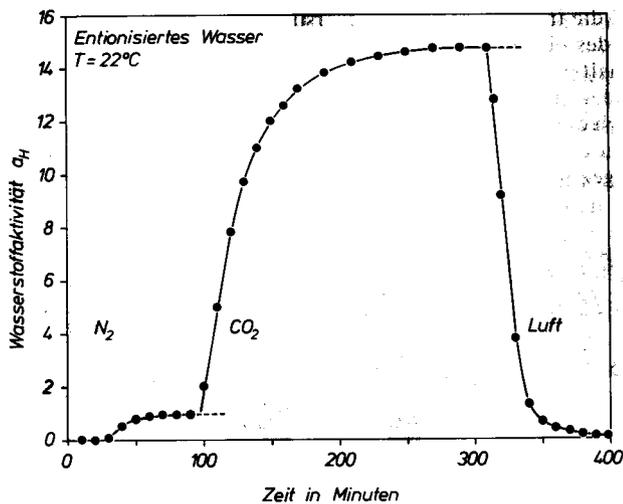


Abb. 13. Einfluß der Gasatmosphäre auf die Wasserstoffaktivität an der Oberfläche eines feuerverzinkten Stahlbleches mit verletzter Zinkschicht bei Korrosion in entionisiertem Wasser; $T = 23^\circ\text{C}$

Fig. 13. Influence of the gas-atmosphere on hydrogen activity at the surface of a hot-dip galvanized steel plate with damaged zinc-coating during corrosion in deionized water; $T = 23^\circ\text{C}$

oder Luftspülung nicht wesentlich über 1, während bei Spülung mit Kohlendioxid Werte von 4 bis 10 erreicht wurden. In gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung wurden solche hohen a_{H} -Werte schon unter Stickstoff- und Luftspülung beobachtet. Hervorzuheben ist hier, daß auch in luftgesättigten Lösungen, also bei Gegenwart von Sauerstoff, kurzzeitig vergleichsweise hohe Wasserstoffaktivitäten auftreten können (Abb. 10 und 11). Das bedeutet, daß bei der hohen Korrosionsgeschwindigkeit einer gerade beschädigten Zinkauflage der Antransport des Sauerstoffs zur Stahloberfläche auch bei Luftsättigung langsam und dementsprechend die Geschwindigkeit der Reaktion 6 klein sein kann im Vergleich zu den Geschwindigkeiten der Zinkauflösung 1 und der Wasserzersetzung 2. Bei ungehindertem Zutritt von Sauerstoff zur Stahloberfläche wäre zu erwarten gewesen, daß die Wasserstoffaktivität durch Reaktion 6 niedrig gehalten worden wäre (9). Der unter Stickstoff- wie Luftspülung ähnlich schnelle Abfall des a_{H} -Wertes gibt dagegen zu erkennen, daß die Wasserstoffaktivität anfangs hauptsächlich durch die Deckschichtbildung, die damit verbundene Hemmung der Zinkkorrosion und den Anstieg des Korrosionspotentials beeinflusst wird. Nach langen Zeiten lag die Wasserstoffaktivität in allen untersuchten Systemen bei Werten um 1 oder darunter. Besonders niedrige a_{H} -Werte ($< 0,1$) wurden in luftgesättigten Lösungen erreicht. Dieser Befund gibt im Vergleich mit den N_2 -gespülten Lösungen zu erkennen, daß der Einfluß der Reaktion 6 bei niedriger Korrosionsgeschwindigkeit des Zinks nach Ausbildung von Deckschichten an Bedeutung gewinnt, wenn nicht überwiegt. Abb. 13 zeigt noch einmal den Einfluß der Gasatmosphäre auf die Wasserstoffaktivität in entionisiertem Wasser. Hier betrug die Ringbreite 0,5 mm. Das Flächenverhältnis von Stahl zu Zink war 1 : 2,7.

Zusätze an Sulfat- oder Chloridionen verschiedener Konzentration ergaben in N_2 - oder CO_2 -gespültem, entionisiertem Wasser keine deutliche Änderung des maximalen a_{H} -Wertes oder des a_{H} -Abfalls (40).

3.4. Zugversuche an feuerverzinkten Spannstählen in wäßrigen Lösungen

Die genannten Spannstähle A, B und C wurden zunächst im unverzinkten und im verzinkten Zustand unter Vorgabe

verschiedener Wasserstoffaktivitäten auf ihre gefügebedingte Wasserstoffempfindlichkeit untersucht. Dazu wurden unverzinkte Drähte mit geschmirgelter Oberfläche und verzinkte Drähte mit ringförmig freigeätzter Stahlfläche (4–5 Ringe von 1–2 mm Breite) in konzentrierter, stickstoffgespülter Ammoniumthiocyanatlösung (3 M $\text{NH}_4\text{SCN}/\text{N}_2$; $\text{pH} = 4,5\text{--}5$) mit einer Zugspannung von 75% der Zugfestigkeit belastet. Die unverzinkten Proben wurden galvanostatisch ($i_{\text{K}} = -1 \text{ mA}/\text{cm}^2$) kathodisch polarisiert, die verzinkten Proben bei Korrosionspotential ($E_{\text{Korr}} \approx -900 \text{ mV}_{\text{H}}$) gehalten. In beiden Fällen werden Wasserstoffaktivitäten größer als 30 erreicht. Unter einer derartig starken Wasserstoffbeladung gingen sowohl die Drähte des vergüteten als auch die des gezogenen und angelassenen Spannstahl in wenigen Minuten unterschiedslos zu Bruch. Der Bruch war in allen Fällen makroskopisch spröde. Mikroskopisch zeigte der vergütete Stahl die bekannten Anteile an inter- und transkristallinem Bruch, während der gezogene Stahl mikroskopisch duktil riß (41, 42). Daneben wurden verzinkte Proben in 0,1 normaler Natriumhydroxidlösung unter N_2 -Atmosphäre mit $i_{\text{K}} = -10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ polarisiert und im Zugversuch mit einer Dehnungsgeschwindigkeit von $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-7}/\text{s}$ geprüft. Hierbei stellen sich Wasserstoffaktivitäten zwischen 5 und 10 ein. Unter diesen Bedingungen rissen nur die Stähle B und C makroskopisch spröde, und zwar bei Zugspannungen nahe der Zugfestigkeit. Stahl A riß unter dieser geringeren Wasserstoffaktivität mit nahezu normaler Einschnürung.

Zur Untersuchung des Verhaltens verzinkter Drähte mit verletzter Zinkschicht in den beschriebenen, annähernd neutralen Elektrolyten (Abschn. 3.2) sowie in gesättigter Kalziumhydroxidlösung wurden Zeitstandsversuche und Zugversuche mit konstanter Dehnungsgeschwindigkeit durchgeführt. Bei den Zeitstandsversuchen wurden die Drähte mit einer Zugspannung von 100 bis 110% der 0,2%-Dehngrenze konstant belastet, nachdem die Zinkschicht zuvor durch Dehnen der Drähte um insgesamt 2,5 bis 5% verschieden stark aufgerissen worden war. Drähte mit ringförmig freigeätzter Stahlfläche wurden unter einer Zugbelastung von 100% $\sigma_{0,2}$ geprüft. Das Verhältnis von Zinkoberfläche der Prüfstrecke zum Elektrolytvolumen lag hier bei rund 20 cm^2 (5-mm-Drähte) oder 30 cm^2 (etwa 8-mm-Drähte) pro 350 cm^3 . Alle Versuche wurden bei Korrosionspotential geführt. Nach den Ergebnissen in Abschnitt 3.3 sind unter diesen elektrochemischen Bedingungen nur kurzzeitig und nur in CO_2 -gespülten sowie in gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen Wasserstoffaktivitäten größer 5 zu erwarten. In den praxisnahen, luft- oder stickstoffgespülten Elektrolyten fällt die Wasserstoffaktivität mit zunehmender Deckschichtbildung und steigendem Korrosionspotential in weniger als 300 h auf Werte um 1 oder tiefer ab. Die Zeit der Zeitstandsversuche wurde daher auf zwei Wochen begrenzt. Es kann erwartet werden, daß das Korrosionspotential innerhalb dieser Frist die Tieflage verlassen hat (12, 35). Als Ergebnis dieser Versuchsreihe konnte festgestellt werden, daß keiner der drei untersuchten Stähle in einem der verschiedenen Elektrolyte innerhalb der Versuchszeit gerissen ist (40).

Nach Beendigung der Zeitstandsversuche wurden die Drähte, teils in der Lösung, teils an Luft, mit einer konstanten Dehnungsgeschwindigkeit von $5 \cdot 10^{-6}/\text{s}$ belastet. Dabei zeigten nahezu alle Proben normale Einschnürung außerhalb der Prüfstrecke. Lediglich eine Probe des Stahls C, die mit teilweise freigelegter Stahlfläche 334 h in gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unter N_2 und $\sigma \approx \sigma_{0,2}$ gehalten hatte, riß bei $\sigma \approx \sigma_{\text{B}}$ makroskopisch spröde. Dieser Befund zeigt, daß während der Zeitstandsversuche zwar Wasserstoff aufgenommen, in keinem Fall jedoch eine für die angelegte Zugspannung kritische Konzentration erreicht worden war.

Lichtmikroskopische Untersuchungen der Drahtoberfläche im Anschluß an Zeitstandsversuche in CO_2 -haltigen Elektrolyten ergaben, daß die Risse der Zinkschichten vollkommen mit

Korrosionsprodukten zugewachsen waren und sich darüber hinaus eine deckende Schicht über die gesamte Prüfstrecke gebildet hatte (Abb. 14). Mit Hilfe von Röntgenaufnahmen konnten diese Korrosionsprodukte eindeutig als neutrales Zinkkarbonat ($ZnCO_3$) nachgewiesen werden.

Zugversuche mit konstanter Dehnungsgeschwindigkeit bedeuten eine Verschärfung der Versuchsbedingungen, wenn dadurch erreicht wird, daß einerseits die Deckschichtbildung behindert und der Anstieg des Korrosionspotentials verzögert wird, aber andererseits genug Zeit bleibt für die Aufnahme von Wasserstoff und seine Konzentrierung an Schwachstellen des Stahles (42). Die erste Forderung bedingt eine hinreichend hohe, die letztere eine hinreichend niedrige Dehnungsgeschwindigkeit (43, 44). Nach Messungen von K. Bohnenkamp (44) wird die zweite Forderung durch $\dot{\epsilon} \leq 5 \cdot 10^{-6}/s$ erfüllt. Die Geschwindigkeit der Deckschichtbildung war in den verschiedenen Elektrolyten unterschiedlich (Abb. 12). Mit der Vorgabe einer Dehnungsgeschwindigkeit von $5 \cdot 10^{-7}/s$ ab $\sigma = \sigma_{0,2}$ lag die Versuchszeit mit 30 bis 50 h innerhalb der Aufbau-phase der Deckschichten. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der in entionisiertem Wasser und in gesättigter Kalziumhydroxid-lösung unter verschiedener Gasatmosphäre durchgeführten Zugversuche zusammengestellt. Die Spannstahlstäbe wurden mit unverletzter und verletzter Zinkschicht geprüft. Unter verletzter Zinkschicht sind hier wieder mehrere 1-2 mm breite Ringe freigeätzter Stahlfläche zu verstehen. Mit angegeben

sind die im Verlaufe des Zugversuches beobachteten Änderungen des pH-Wertes und des Korrosionspotentials. Das Bruchverhalten der Drähte wird durch den Grad der Einschnürung ψ oder im Falle eines makroskopisch spröden Bruches ($\psi = 0$) durch die Bruchspannung σ_f und die plastische Dehnung ϵ_{pl} beschrieben. Bei all diesen Versuchen erwies sich der 8 mm dicke, kaltgezogene Stahl A wiederum als unempfindlichster Spann-

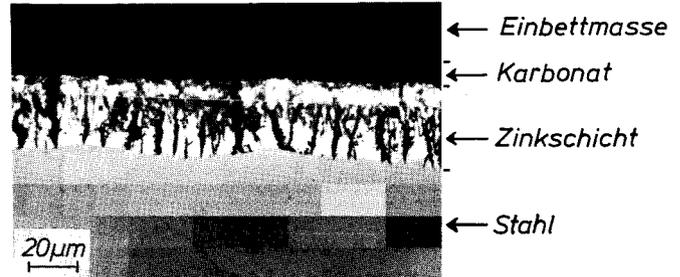


Abb. 14. Beispiel einer Deckschicht aus Zinkkarbonat auf feuerverzinktem Spannstahl nach Korrosion (336 h) in CO_2 -gespültem Wasser unter Zugbelastung ($\epsilon_{ges.} = 5\%$)

Fig. 14. Example of surface layer of zinc carbonate on hot-dip galvanized tension steel after corrosion (336 hrs) in CO_2 -saturated water under tensile stress ($\epsilon_{sat} = 5\%$)

Tabelle 4. Zugversuche an feuerverzinkten Spannstählen in entionisiertem Wasser und in gesättigter $Ca(OH)_2$ -Lösung mit konstanter Dehnungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-7}/s$ ab $\sigma = \sigma_{0,2}$

Table 4. Tensile tests on hot-dip galvanized tension steels in deionized water and in saturated calcium hydroxide solution under constant strain rate $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-7}/sec$ from $\sigma = \sigma_{0,2}$

Stahl	Zink-schicht	Elektrolyt	Gas	pH	$E_{Korr}[mV_H]$	Bruchverhalten
A	unverl.	ention. Wasser $Ca(OH)_2$	N_2	6,4 → 8,6	-850 → -760	duktil ($\psi = 32\%$)
			CO_2	4,7 → 5,8	-850 → -760	duktil ($\psi = 30\%$)
			N_2	12,5	-1120 → -1060	duktil ($\psi = 34\%$)
	verl.	ention. Wasser $Ca(OH)_2$	N_2	6,0 → 8,7	-830 → -800	duktil ($\psi = 32\%$)
			CO_2	4,6 → 5,8	-810 → -760	duktil ($\psi = 32\%$)
			N_2	12,5	-1130 → -760	spröde ($\psi = 0$) $\sigma_f = \sigma_B; \epsilon_{pl} = 5,6\%$
B	unverl.	ention. Wasser $Ca(OH)_2$	N_2	7,7 → 9,4	-830 → -790	duktil ($\psi = 19\%$)
			CO_2	4,4 → 5,6	-830 → -870	spröde ($\psi = 0$) $\sigma_f = 99\% \sigma_B; \epsilon_{pl} = 5,7\%$
			N_2	12,5	-1130 → -1100	duktil ($\psi = 23\%$)
	verl.	ention. Wasser $Ca(OH)_2$	N_2	6,5 → 8,1	-850 → -760	spröde ($\psi = 0$) $\sigma_f = \sigma_B; \epsilon_{pl} = 5,1\%$
			CO_2	4,5 → 5,5	-830 → -800	spröde ($\psi = 0$) $\sigma_f = \sigma_B; \epsilon_{pl} = 4,8\%$
			N_2	12,5	-1140 → -870	spröde ($\psi = 0$) $\sigma_f = \sigma_B; \epsilon_{pl} = 5,7\%$
C	unverl.	ention. Wasser $Ca(OH)_2$	N_2	8,0 → 9,1	-830 → -760	spröde ($\psi = 0$) $\sigma_f = \sigma_B; \epsilon_{pl} = 4\%$
			CO_2	4,7 → 5,6	-860 → -800	spröde ($\psi = 0$) $\sigma_f = \sigma_B; \epsilon_{pl} = 2,6\%$
			N_2	12,5	-1140 → -1050	spröde ($\psi = 0$) $\sigma_f = 94\% \sigma_B; \epsilon_{pl} = 1,3\%$
	verl.	ention. Wasser $Ca(OH)_2$	N_2	7,1 → 8,2	-830 → -800	spröde ($\psi = 0$) $\sigma_f = 98\% \sigma_B; \epsilon_{pl} = 2,2\%$
			CO_2	4,7 → 5,5	-840 → -810	spröde ($\psi = 0$) $\sigma_f = 98\% \sigma_B; \epsilon_{pl} = 3,3\%$
			N_2	12,5	-1100 → -1030	spröde ($\psi = 0$) $\sigma_f = 99\% \sigma_B; \epsilon_{pl} = 2,1\%$
C	unverl.	ention. Wasser $Ca(OH)_2$	Luft	7,0 → 7,8	-740 → -630	duktil ($\psi = 46\%$)
			Luft	12,5	-1050 → -460	duktil ($\psi = 46\%$)
	verl.	ention. Wasser $Ca(OH)_2$	Luft	7,0 → 7,2	-700 → -610	duktil ($\psi = 47\%$)
			Luft	12,5	-1060 → -360	duktil ($\psi = 45\%$)

Erläuterungen: unverl. = unverletzt; verl. = verletzt; ψ makroskopische Einschnürung; σ_f Bruchspannung; ϵ_{pl} plastische Dehnung.

stahl. Er riß in den meisten Fällen mit normaler oder nur wenig verminderter Einschnürung. Lediglich in sauerstofffreier, gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung bei teilweise freigelegter Stahloberfläche riß Stahl A vorzeitig makroskopisch spröde, aber auch hier erst nach starker plastischer Dehnung. Der 5 mm dicke, kaltgezogene Stahl B riß unter den entsprechenden Bedingungen nur in zwei Fällen mit deutlicher Einschnürung, überwiegend wurde makroskopisch spröder Bruch beobachtet. Auch dieser Stahl riß stets erst nach starker plastischer Dehnung, in der Regel bei Zugspannungen in Höhe der Zugfestigkeit. Der vergütete Spannstahl C ging in den sauerstofffreien Lösungen allgemein nach geringer Dehnung innerhalb des Bereichs der Gleichmaßdehnung zu Bruch. In den luftgesättigten Elektrolyten dagegen riß auch Stahl C nur mit Einschnürung.

In einer abschließenden Versuchsreihe wurden die Bedingungen durch Vorgabe flacher, rund $100\ \mu\text{m}$ tiefer Kerben (Abb. 4b) weiter verschärft. Dabei wurden Zinkschicht und Stahldraht zugleich verletzt. Die Drähte des Stahles B rissen unter diesen Bedingungen bereits an Luft bei $\sigma \approx \sigma_B$. Sie wurden nicht weiter untersucht. Die dickeren Drähte der Stähle A und C rissen an Luft auch im gekerbten Zustand unter normaler Einschnürung. Beim Zugversuch in den annähernd neutralen bzw. schwach sauren Wässern sowie im alkalischen Elektrolyten rissen alle Stähle, auch Stahl A, makroskopisch spröde. Hierbei war Stahl A mit $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-7}/\text{s}$ und Stahl B mit $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-6}/\text{s}$ belastet worden. Der Bruch trat bei einer im Mittel geringeren Gesamtdehnung ein als im ungekerbten Zustand (40).

4. Erörterung der Versuchsergebnisse

Das Bruchverhalten verzinkter Spannstähle mit verletzter Zinkschicht in wäßrigen Lösungen wird in erster Linie durch die Wasserstoffaktivität an der freiliegenden Stahloberfläche und die Menge des in den Stahl eindringenden Wasserstoffs, durch die im Stahl wirksamen Zugspannungen und durch das Stahlgefüge bestimmt. Wie die Ergebnisse der Permeationsmessungen zeigen (Abb. 9 bis 13), können in annähernd neutralen, wäßrigen Lösungen vorübergehend Wasserstoffaktivitäten von 1 bis 2 auftreten. In gesättigter Kalziumhydroxidlösung sowie in kohlen säurehaltigen, schwach sauren Wässern sind kurzzeitig sogar Aktivitäten von 4 bis 10 möglich. Diese vergleichsweise hohen Wasserstoffaktivitäten sind für kurze Zeiten auch bei Gegenwart von Sauerstoff zu beobachten. Das bedeutet, daß die Geschwindigkeiten der Zinkauflösung (1) und der Wasserzersetzung (2) vorübergehend groß sein können im Vergleich zur Geschwindigkeit des Sauerstoffantransports. Die Reaktion des Sauerstoffs mit dem an der Stahloberfläche absorbierten Wasserstoff (6) spielt unter diesen Bedingungen eine untergeordnete Rolle. Mit dem Anstieg des pH-Wertes gemäß Reaktion 2 und 4 und der Bildung einer mehr oder weniger dichten, die weitere Korrosion des Zinks hemmenden Deckschicht fällt die Wasserstoffaktivität kontinuierlich ab. Besonders starke Deckschichten aus Zinkcarbonat bilden sich in Elektrolyten mit erhöhtem CO_2 -Gehalt (Abb. 14). In luftgesättigten Lösungen werden nach hinreichend langen Zeiten a_{H} -Werte um 0,1 und darunter erreicht. Solche niedrigen Wasserstoffaktivitäten werden um so schneller erreicht, je dichter die sich bildenden Deckschichten sind, und je schneller das Korrosionspotential ansteigt (Abb. 11 und 13). Mit dem Abfall der Korrosionsgeschwindigkeit des Zinks steigt gleichzeitig der Einfluß des Sauerstoffs durch Reaktion 6. In den feinen Rissen und Spalten einer durch Dehnung aufgerissenen Zinkschicht wird die Wasserstoffaktivität ferner infolge des schnellen pH-Anstiegs im Elektrolyten niedrig gehalten (Abb. 7).

Unter diesen elektrochemischen Bedingungen ist bei Zeitstandversuchen mit Zugspannungen von 100 bis 110% der

0,2%-Dehngrenze keiner der untersuchten Spannstähle innerhalb der vorgegebenen Versuchszeit von 300 h zu Bruch gegangen (40). Dies gilt sowohl für Drähte, deren Zinküberzüge vor dem Versuch durch verschiedene Dehnung örtlich aufgeissen worden waren, als auch für Drähte mit ringförmig freigeätzter Stahlfläche. Dieser Befund zeigt, daß die während der kurzen Phase höherer Wasserstoffaktivität mögliche verstärkte Wasserstoffaufnahme weder beim vergüteten noch beim kaltgezogenen Spannstahl genügte, eine für die vorgegebene Zugbelastung örtlich kritische Wasserstoffkonzentration einzustellen. Mit dem Abfall der Wasserstoffaktivität an der Stahloberfläche verringert sich die Wasserstoffkonzentration im Bereich der Verletzung der Zinkauflage teils durch Effusion, teils durch Weiterdiffusion in den Stahl hinein. Dadurch wird verständlich, daß die Drähte im anschließenden Zerreißversuch an Luft bei niedriger Dehnungsgeschwindigkeit ($\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-6}/\text{s}$) zumeist mit normaler oder nur wenig verminderter Einschnürung rissen. Andererseits zeigt das Beispiel einer Probe des vergüteten Stahles C, die den Zeitstandversuch in $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{N}_2$ unter $\sigma \approx \sigma_{0,2}$ trotz teilweise freigelegter Stahlfläche 334 h überstanden hatte und an Luft bei $\sigma \approx \sigma_B$ spröde zu Bruch ging, daß während der kurzen Zeit erhöhter Wasserstoffaktivität bedeutende Mengen an Wasserstoff aufgenommen werden können.

Voraussetzung für das Eintreten eines wasserstoffinduzierten Bruchs unter konstanter Last ist folglich die hinreichende Konzentrierung des Wasserstoffs an den Schwachstellen des Stahles oder bei gegebener Wasserstoffkonzentration eine hinreichend hohe Zugspannung. Schwachstellen des Stahlgefüges sind vornehmlich Korngrenzen, Phasengrenzflächen, Versetzungsaufstauungen und Mikrorisse. Dies sind in der Regel Gitterbereiche bereits verminderter Trennfestigkeit. Sie vermögen den Wasserstoff einzufangen und anzureichern, wodurch die Festigkeit weiter herabgesetzt werden kann. Diese Gitterstörungen sind besonders gefährdend, wenn sie flächenmäßig senkrecht zu den angreifenden Zugspannungen liegen. Kaltgezogener Spannstahl mit seinem axial ausgerichteten Verformungsgefüge vermag daher eine größere Wasserstoffmenge gefahrlos aufzunehmen als vergüteter Stahl mit einem Großteil an Korngrenzen der primären Austenitphase quer zur Drahtachse. Voraussetzung hierfür ist, daß die äußere Zugbelastung axial anliegt. Bei Zugspannungskomponenten senkrecht zur Drahtachse zeigt auch der kaltgezogene Stahl wasserstoffinduzierten Bruch (41). Es wird hier ferner vorausgesetzt, daß der Stahl nur kurzzeitig einer höheren Wasserstoffaktivität ausgesetzt ist und die Wasserstoffaufnahme begrenzt bleibt. Unter konstanter hoher Wasserstoffaktivität ($a_{\text{H}} > 30$) gehen beide Stahlsorten, vergütet oder patentiert gezogen, gleichermaßen schnell zu Bruch, wie die Versuche gezeigt haben (40, 41).

Diese bekannten, strukturbedingten Unterschiede in der Wasserstoffempfindlichkeit der Spannstähle spiegeln sich in den Ergebnissen der Zugversuche mit konstanter Dehnungsgeschwindigkeit wieder (Tabelle 4). Bei diesen Versuchen wurde unter niedriger Wasserstoffaktivität ($a_{\text{H}} < 10$) und über maximal 50 h geprüft. Es zeigte sich, daß der dickere, kaltgezogene Stahl A in den überwiegenden Fällen trotz Wasserstoffaufnahme seine Duktilität behielt. Der dünnere, gezogene Stahl B erwies sich als etwas empfindlicher. Dies kann aber darin begründet sein, daß dieser Stahl eine höhere Festigkeit und vom Verzinkungsprozeß her eine höhere Wasserstoffkonzentration mitgebracht hatte. Der vergütete Stahl C zeigte selbst bei einem Durchmesser von 8,6 mm noch die größte Empfindlichkeit gegenüber dem absorbierten Wasserstoff. In den luftgesättigten Lösungen ging dagegen auch Stahl C nur mit Einschnürung zu Bruch.

Die vorgegebenen Kerben (Abb. 4) erwiesen sich bei allen untersuchten Stählen als eine für den verzinkten, hochfesten Spannstahl nicht mehr tragbare Verletzung. Bei ungehinder-

tem Zutritt von Sauerstoff kann allerdings auch in diesem Fall die Wasserstoffaktivität soweit erniedrigt werden, daß Bruch durch Einschnürung eintritt.

Die überwiegend an den Drähten mit 8 mm Durchmesser beobachtete relative Unempfindlichkeit gegenüber dem aufgenommenen Wasserstoff kann nicht ohne weiteres auf dünne Drähte übertragen werden. Wie schon früher beschrieben wurde (35), rissen 2,5 mm dicke, feuerverzinkte Zugproben eines laborvergüteten Stahls mit verletzter Zinkschicht im einbetonierten Zustand bei einer Zugbelastung von 90 bis 100% $\sigma_{0,2}$ unter Wasserstoffeinfluß. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß das Verhältnis von Drahtvolumen zur reagierenden Oberfläche mit abnehmendem Radius ungünstiger wird. Die kritische Wasserstoffkonzentration kann dadurch schneller erreicht werden.

Insgesamt haben die Versuche gezeigt, daß die Wasserstoffaufnahme bei verzinkten Spannstählen während der Korrosion in neutralen wie auch in alkalischen, wäßrigen Elektrolyten wesentlich geringer ist als gemeinhin befürchtet wird. Die Wasserstoffdurchlässigkeit unverletzter Zinküberzüge, wie sie bei Zugbelastungen unterhalb der 0,2%-Dehngrenze vorliegen sollte, ist so gering, daß kein wasserstoffbedingter Bruch zu erwarten ist. Die bei Zugbelastungen oberhalb der Streckgrenze nach stärkerer plastischer Dehnung auftretenden Risse in der Zinkschicht können unter normalen atmosphärischen Bedingungen ebenfalls als ungefährlich angesehen werden, da sie im Verlauf der Korrosion des Zinks mit Korrosionsprodukten, vor allem den verschiedenen Zinkkarbonaten ausgefüllt werden. Die an der vorübergehend freiliegenden Stahloberfläche mögliche, kurzzeitig erhöhte Wasserstoffaktivität bleibt für hinreichend dicke Drähte gefahrlos, wenn sich der absorbierte Wasserstoff in einem großen Volumen schnell verteilen kann. Auch im Falle einer großflächigen Verletzung der Zinkschicht sind die technischen Spannstähle fähig, eine größere Menge Wasserstoff durch Gleichverteilung unschädlich zu machen, wie die Zeitstandversuche gezeigt haben.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen daher in Übereinstimmung mit dem Befund von *M. Brachet* und *A. Raharinaivo* (15) die Verwendung von verzinkten patentiert gezogenen Stählen hinreichender Dicke für Betonarmierungen als zulässig erscheinen. Die in der Praxis auftretenden Wasserstoffaktivitäten dürften in der Regel niedriger liegen als sie hier unter den schärfsten Versuchsbedingungen vorgegeben waren. Ferner kann der Abfall des Korrosionspotentials des Zinks in den alkalischen Lösungen des Betons auf Werte unter -800 mV_H durch Chromatzugaben vermieden werden (32, 45). Die Wasserstoffaktivität dürfte dann nicht mehr wesentlich über 1 steigen. Niedrige pH-Werte in Lösungen, die vor dem Injizieren der Spannkäule mit dem Stahl in Berührung kommen können, halten sich in einer Zinkschicht nur für kurze Zeiten. Geringe Gehalte an Sulfat- oder Chloridionen erhöhen die Wasserstoffaktivität auf Stahl nicht merklich. Schließlich sind die in der Praxis vorgegebenen Sollspannungen niedriger als die in dieser Arbeit vorgegebenen Zugbelastungen. Voraussetzung für den Einsatz verzinkter Spannstähle ist jedoch in jedem Fall, daß der Stahldraht keine kerbartige Verletzung erleidet. Aus den gleichen Gründen ist das Verzinken von Gewindeteilen mit spitzem Gewindegrund bei zugbelasteten Bauteilen bedenklich.

Zusammenfassung

Es wurde das Korrosions- und Bruchverhalten feuerverzinkter, hochfester Spannstähle mit und ohne Verletzung der Zinkschicht in entionisiertem Wasser, in Leitungswasser und in gesättigter Kalziumhydroxidlösung bei Spülung mit Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid untersucht. Die Verletzung der Zinkschicht wurde durch Dehnung um 2,5 bis 5% und örtliches Aufreißen des Zinküberzuges, durch Abätzen von rund 1 mm

breiten Ringen oder durch etwa 100 μm tiefe, flache Kerben vorgegeben.

Messungen der Wasserstoffpermeation durch Stahl bei kathodischer Polarisation durch Zink ergaben in neutralen, wäßrigen Elektrolyten kurzzeitig Wasserstoffaktivitäten von 1 bis 2 und in gesättigter Kalziumhydroxidlösung sowie in kohlenensäurehaltigen, schwach sauren Wässern Aktivitäten von 4 bis 10. Die Wasserstoffaktivität fällt mit der Zeit ab durch Ausbildung deckender, die Korrosion des Zinks und die Aufnahme von Wasserstoff hemmender Schichten. Kohlendioxid fördert die Bildung dichter Deckschichten. Risse in der Zinkschicht können durch Ausscheidung von basischem und neutralem Zinkkarbonat geschlossen werden. Bei Luftsättigung wird die Wasserstoffaktivität auf unbedeutende Werte gesenkt. Geringe Gehalte an Sulfat- oder Chloridionen im Elektrolyten erhöhen die Wasserstoffaktivität nicht.

Die Wasserstoffdurchlässigkeit unversehrter Zinküberzüge ist vernachlässigbar gering und ermöglicht keinen wasserstoffinduzierten Sprödbruch. Bei Zeitstandversuchen unter Zugspannungen von 100 bis 110% der 0,2%-Dehngrenze gingen innerhalb der Versuchszeit von 300 bis 400 h weder vergütete noch kaltgezogene Spannstahldrähte durch Wasserstoff zu Bruch. Dies gilt auch für Drähte mit ringförmig freigelegter Stahlfläche. Bei Zugversuchen mit einer konstanten Dehnungsgeschwindigkeit von $5 \cdot 10^{-7}/\text{s}$ an Drähten mit und ohne freigeätzter Stahlfläche erwies sich der 8 mm dicke, gezogene Spannstahl als weitgehend unempfindlich gegenüber dem aufgenommenen Wasserstoff, während der 5 mm dicke, kaltgezogene Draht und der vergütete Spannstahl unter gleichen Bedingungen bei hoher Zugbelastung überwiegend spröde rissen. Unter einer kerbartigen Verletzung zeigten alle untersuchten Spannstähle wasserstoffinduzierten Sprödbruch.

Herrn Prof. Dr. *H.-J. Engell*, Herrn Dr. *K. Bohnenkamp* und Herrn Dr. *D. Horstmann* sei für wertvolle Hinweise und ihr lebhaftes Interesse an dieser Arbeit herzlich gedankt.

Die Untersuchungen wurden durch die Arbeitsgemeinschaft Industrielle Forschungsvereinigungen e. V. gefördert, wofür auch an dieser Stelle gedankt wird.

5. Schrifttum

1. *B. F. Brown, C. T. Fuji* und *E. P. Dahlberg*: *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 218–219.
2. *J. A. Smith, M. H. Peterson* und *B. F. Brown*: *Corrosion* 26 (1970) 539–542.
3. *M. Pourbaix*: *Corrosion* 26 (1970) 431–438.
4. *G. Sandoz, C. T. Fuji* und *B. F. Brown*: *Corrosion Science* 10 (1970) 839–845.
5. *B. E. Wilde* und *E. Williams*: *Elektrochim. Acta* 16 (1971) 1971–1985.
6. *T. Suzuki, M. Yambe* und *Y. Kitamura*: *Corrosion* 29 (1973) 18–22.
7. *F. D. Bogar* und *C. T. Fuji*: *US Nat. Techn. Inform. Service AD-778002* (1974).
8. *N. Lukomski* und *K. Bohnenkamp*: *Werkstoffe u. Korrosion*, 30 (1979) 480–484.
9. *E. Riecke*: *Werkstoffe u. Korrosion* 29 (1978) 106–112.
10. *H.-J. Engell*: *Stahl u. Eisen* 98 (1978) 637–641.
11. *W. Wiederholt*: *Korrosionsverhalten von Zink*, Bd. 2, Metall-Verlag, Berlin (1965).
12. *H. Kaesche*: *Werkstoffe u. Korrosion* 20 (1969) 119–124.
13. *L. H. Everett* und *K. W. J. Treadaway*: 8. International Conference on Hot Dip Galvanizing, London (1967) 271–280 Edit: European General Galvanizers Association.
14. *I. Cornet* und *B. Bresler*: 9. Internationale Verzinkertagung, Düsseldorf (1970) 407–418, Hrsg.: Zinc Development Association.

15. *M. Brachet* und *A. Raharivao*: Galvanized steel wire for prestressed concrete reinforcement, Final Annual Report 1970/71, Project ZE-154, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris.
16. *H. Martin* und *A. Rauen*: Untersuchungen über das Verhalten verzinkter Bewehrung in Beton, in Verhalten von verzinkten Spannstählen und Bewehrungstählen, Berlin/München/Düsseldorf (1974), (Deutscher Ausschuß für Stahlbeton H. 242) 62–77.
17. *B. Roethely*, *G. Cox* und *W. Littreal*: *Metals and Alloys* 3 (1932) 73–79.
18. *H. Kaesche*: Die Korrosion der Metalle, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York (1966) 156 und 208–210.
19. *O. Bauer* und *G. Schikorr*: *Z. Metallkde.* 26 (1934) 73–80
20. *E. A. Anderson* und *M. L. Fuller*: *Metals and Alloys* 10 (1939) 282–287.
21. *W. Feitknecht*: *Werkstoffe u. Korrosion* 6 (1955) 15–26.
22. *G. Schikorr*: Korrosionsverhalten von Zink, Bd. 1, Metall-Verlag, Berlin (1965).
23. *R. Grauer* und *W. Feitknecht*: *Corrosion Science* 7 (1967) 629–644.
24. *P. Schindler*, *M. Reinert* und *H. Gamsjäger*: *Helv. chim. acta* 52 (1968) 2327–2332.
25. *C.-L. Kruse*: *Werkstoffe u. Korrosion* 26 (1975) 454–460.
26. *H. Bablik*: *Korrosion und Metallschutz* 17 (1941) 250–252.
27. *K. Bohnenkamp*: unveröffentlichte Messungen.
28. *M. Pourbaix*: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas (1974) 406–411.
29. *M. G. Alvarez* und *J. R. Galvele*: *Corrosion* 32 (1976) 285–294
30. *D. Horstmann*: *Stahl u. Eisen* 87 (1967) 331–336.
31. *G. Rehm* und *U. Nürnberger*: *Stahl u. Eisen* 98 (1978) 392–398 u. 399–402.
32. *D. Horstmann*: *Stahl u. Eisen* 88 (1968) 499–507.
33. *G. Schmitt* und *B. Rothmann*: *Werkstoffe u. Korrosion* 28 (1977) 816–822.
34. *W. Fischer* und *W. Siedlarek*: *Werkstoff u. Korrosion* 28 (1977) 822–827.
35. *P. Heiligenstaedt* u. *K. Bohnenkamp*: *Arch. Eisenhüttenwes.* 47 (1976) 107–112.
36. *M. A. V. Devanathan* u. *Z. Stachurski*: *Proc. Roy. Soc. A* 270 (1962) 90–110.
37. *E. Riecke*: *Arch. Eisenhüttenwes.* 47 (1976) 247–252.
38. *E. G. Dafft*: Dissertation, TU Clausthal (1977).
39. *Th. Heumann* und *E. Domke*: Hydrogen diffusion in zone melted α -iron, in International meeting on hydrogen in metals, Jülich, 1972, Vol. 2, 492–515 (Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Conf.-6. Vol. 2).
40. *E. Riecke*: Schlußbericht zum Forschungsvorhaben Nr. AIF 3773; Bericht Nr. 79 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V. Düsseldorf.
41. *E. Riecke*: *Arch. Eisenhüttenwes.* 44 (1973) 647–656.
42. *E. Riecke*: *Arch. Eisenhüttenwes.* 49 (1978) 509–520.
43. *P. Bowker* und *D. Hardie*: L'Hydrogene dans les Metaux, Congres International, Paris 1972, Vol. 2, 284–289.
44. *K. Bohnenkamp*: persönliche Mitteilung.
45. *C. E. Bird*: *Corrosion Prevention and Control* 65 (1964) 17–21.

(Eingegangen: 21. 3. 1979)

W 2050