

AUS FORSCHUNG UND TECHNIK

Prof. Dr. W. Schwenk
Duisburg

Untersuchungen über das elektrochemische Verhalten von verzinktem und unverzinktem Betonstahl in einem Wellenkanal

Bericht Nr. 150
des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e.V.
GAV-Nr. FA 10

1 Problemstellung

Betonstahl liegt im passiven Zustand vor und ist aus diesem Grunde eine korrosionsfördernde Fremdkathode für partiell ungeschützte Bereiche von fremden Anlagenkomponenten. Details zu den Grundlagen befinden sich in [1,2]. Es wurde vermutet, dass die Feuerverzinkung von Betonstahl diese Eigenschaft vermindert oder verhindert. Dabei hat vor allem das Langzeitverhalten ein technisches Interesse [2]. Beim Bau des Wellenkanals an der TU Hannover ergab sich die Gelegenheit, dieses Langzeitverhalten zu verfolgen. Die Messergebnisse sind in Zwischenberichten [3] und [4] zusammengestellt. Fachlich ist das vorliegende Problem ein Thema der Korrosion durch Elementbildung (früher "Kontaktkorrosion"), siehe hierzu DIN 50919 [5] sowie zugehörige Kommentare.

Aufbau und Betrieb der Untersuchungsobjekte sind zusammen mit den wesentlichen Ergebnissen in [3] zusammengefasst. Der vorliegende Bericht enthält Auswertungen der Messwerte aus [3, 4] sowie eines Nachtrages aus [6].

2 Korrosionstechnische Bedeutung von Fremdkathoden und ihre Einflussgrößen

Fremdkathoden sind Anlagen oder Teile derselben, die ein positiveres Anlagen/Medium-Potential aufweisen als das von Bauteilen anderer (fremder) Anlagen in demselben Medium. Eine erhöhte Korrosionsanfälligkeit der fremden Anlage besteht dann, wenn diese mit der Fremdkathode eine metallleitende Verbindung hat. Ein bekanntes Beispiel liegt bei der Erdbodenkorrosion vor, wobei unlegierter Stahl an Umhüllungsschäden von Rohrleitungen oder Behältern die Anoden und der Bewehrungsstahl von Stahl/Betonbauwerken die Kathoden darstellen. Als Schutzmaßnahmen kommen u. a. die elektrische Trennung durch Isolierstücke in Frage [1]. Weitere Schutzmaßnahmen bzw. das Ausmaß der Korrosionsgefährdung richten sich nach den Einflussgrößen der Elementbildung, die nachstehend beschrieben werden.

Die elektrochemische Gefährdung durch Elementbildung nimmt mit guter Näherung mit dem Elementstrom zu [5]. Dieser steigt sowohl mit abnehmenden Widerständen als auch mit positiver werdenden Kathodenpotentialen an. Da mit zunehmender Bewässerung sowohl der Widerstand als auch die Belüftung abnehmen, ist ein gegenläufiger Einfluss der Feuchte zu erwarten.

Neben geometrischen Faktoren haben für die Beurteilung der Korrosionsgefährdung vor allem die elektrochemischen Einflussgrößen entsprechend der folgenden Aufstellung Bedeutung:

Korrosionsgefährdung	nimmt zu	nimmt ab
Zustand des Betons	feucht	durchnässt oder völlig trocken
Dichtheit (Porosität)	großer WZ-Wert	kleiner WZ-Wert
elektrischer Widerstand [7]	gering (z. B. PZ)	hoch (z. B. HOZ)

Aus dieser Darstellung folgen für die Praxis die Tendenzen:

- 1 In völlig durchnässtem Beton (Unterwasserbereich) oder in völlig trockenem Beton (an der Luft) besteht keine Gefährdung. Beim Wasser/Luft-Übergangsbereich ist die Gefahr am größten.
- 2 Es gibt elektrochemische Vorteile für HOZ wegen seiner besseren Dichte und seiner hohen Widerstände [7].
- 3 Eine Verzinkung des Bewehrungsstahls sollte Vorteile bringen, weil die Kathodenpotentiale deutlich negativer sind als im Falle unverzinkter Bewehrungsstähle – allerdings nimmt dieser Effekt mit der Zeit ab [2, 3]. Diese Frage ist Gegenstand des vorliegenden Berichtes.

3 Probenlage und Wassertiefen

Bei den vorliegenden Untersuchungen sind die Position der Kathodenproben und der Wasserstand die wesentlichen Versuchsparameter.

3.1 Position der Proben und Kurzbezeichnung

In der Tabelle 1 sind die Positionen (P) durch ihre Höhenlage gemäß den Angaben in [3] dargestellt. Die P-Werte umfassen eine Position von 2 m bis zu 6 m über Wellenkanalboden.

3.2 Wasserstände und Kurzbezeichnung

Die Wasserstände (W) beim Zustand der Messung sind aufgrund der Angaben [3,4] in der Tabelle 2 wiedergegeben. Sie liegen bei 3 bis 6 m (oben). Gemessen wurden [3,4]: Strom Kathode/Stahlblech am Wellenkanalboden; Ruhepotential gegen Kalomel-Bezugselektrode und Umrechnung auf U_H .

4 Untersuchungsergebnisse

4.1 Untersuchungen am luftseitigen Bewehrungsstahl

Die Kathoden-Proben enthielten jeweils luftseitig ("L") und wasserseitig ("W") eingebauten Bewehrungsstahl, wobei eine metallleitende Berührung sorgfältig vermieden wurde. Für den luftseitigen Bewehrungsstahl ("L") liegen nur wenige Messwerte vor, die einheitlich wie folgt beschrieben werden können:

Alle Potentiale sind deutlich positiver als die der wasserseitigen Proben ("W"). Alle Ströme sind aber auch deutlich kleiner als die bei den wasserseitigen Proben ("W"). Demnach überwiegt wohl der Widerstandseffekt bei trockenem Beton. Auf eine weitere Auswertung dieser Proben wurde verzichtet.

4.2 Untersuchungen am wasserseitigen Bewehrungsstahl

4.2.1 Potentiale

Tabelle 3 enthält die Mittelwerte der Potentiale für drei verschiedene Wasserstände W und unterteilt nach Probenart und -position. Zunächst fällt auf, dass für die Fälle $W < P$ keine Messwerte vorliegen, weil die Proben trocken und somit die Widerstände zu groß sind. Mit zunehmender Feuchte, d. h. mit abnehmenden P- und/oder zunehmende W-Werten können Potentiale gemessen werden, die wegen der guten Belüftung verhältnismäßig positiv sind, aber dann in dem mehr nassen Zustand ($W > P$) negativer werden. Allgemein sind die verzinkten Proben negativer als die unverzinkten. Dieses Verhalten war nach den Angaben in Abschnitt 2 auch zu erwarten.

Im Allgemeinen werden die Potentiale mit zunehmenden Wasserständen etwas positiver, was zunächst verständlich ist. Bei Vergleich mit Tabelle 2 ist aber zu erkennen, dass zwischen den Wasserständen und der Betriebsdauer eine Korrelation besteht. Die Daten in Tabelle 3 können dann auch so interpretiert werden, dass die Potentiale mit ansteigender Betriebsdauer positiver werden. Das ist vor allem bei $W = 5$ m der Fall. Die hier in () angegebenen Daten geben die Messwerte für 2001 wieder. Daraus folgt der wesentliche Befund, dass der in der ersten Dekade nur mäßig angedeutete Potentialanstieg in der zweiten Dekade stark ausgeprägt ist.

Für die Beurteilung der Frage einer Inaktivierung der Fremdkathoden durch Feuerverzinken ist dabei weniger die Potentialdifferenz von verzinkten und unverzinkten Daten wichtig als vielmehr das enorm positive Ruhepotential um $U_H = 0$ V. Bei der Korrosionsgefahr durch Fremdkathoden interessiert neben Widerständen und Geometriedaten der Absolutwert des Kathodenpotentials und weniger dessen Relation zu anderen Kathoden. Eine weitere wichtige Beurteilungsgröße ist der im folgenden Abschnitt beschriebene Elementstrom.

4.2.2 Elementströme

In der Tabelle 4 sind für Probenpaare gleicher oder nahezu gleicher Position Elementströme angegeben. Messwerte sind die Reduktion der Elementwirkung durch Verzinken, das ist der Quotient aus den Strömen der verzinkten Probe und der unverzinkten Probe ($\times 100$ %). Weiterhin sind separat die Elementströme der verzinkten und der unverzinkten Proben angegeben. Die Zahlenwerte gelten jeweils zu Beginn der Messung. Der Pfeil deutet auf den Endwert nach der Messdauer in der Größenordnung Stunden bzw. Tage. Unterteilt sind die Messungen nach der Betriebsdauer mit Angabe der zuständigen Wasserstände W.

Bei Position 5 sind die Proben gut belüftet. Die Elementströme der unverzinkten Poren sind recht hoch und nehmen auch mit der Zeit nur wenig ab. Die Elementströme der verzinkten Proben sind deutlich kleiner (Reduktion auf ca. 25 %), wobei auch mit der Zeit ein größerer Abfall erfolgt. Dieser Effekt ist sicherlich auf das Zinkpotential zurückzuführen, wobei im Untersuchungszeitraum von 4 Jahren keine wesentliche Änderung auftritt.

Bei Position 2 – 3 sind die Proben weniger belüftet, was einen deutlich verminderten Elementstrom der unverzinkten Proben bewirkt. Bei den verzinkten Proben ist der Unterschied kleiner, was auch eine geringere Reduktion (auf ca. 50 %) bewirkt. Interessant sind die Messwerte für die langen Messzeiten in 1987 und 1989. Wegen der hohen Dichte des Betons ist die Belüftung so schlecht, dass der im Beton vorliegende Sauerstoff an der Bewehrung während der langen Messdauer nahezu vollständig verbraucht wird. Das wird durch die Ströme der Größenordnung 0,1 mA belegt. Das ist auch die Ursache dafür, dass sich verzinkte und unverzinkte Proben nahezu nicht mehr unterscheiden.

Die Tabelle 5 enthält nur Messwerte der verzinkten Probe Nr. 3 der Position 4 m. Diese Probe sollte hinreichend belüftet sein, was die Anfangsströme auch besagen. In der Zeit von 1985 – 1989 ist keine zeitliche Abnahme zu erkennen. Die Messung in 1992 gibt dagegen einen Hinweis auf eine zeitlich abnehmende Elementwirkung.

5 Zusammenfassung

In einem Wellenkanal der TU Hannover wurden fensterförmige Probenplatten aus bewehrtem Beton eingebaut. Der Bewehrungsstahl wurde mit isoliert herausgeführten Messkabeln verbunden, so dass Potentiale und Ströme des Elementes Stahl/ Bewehrungsstahl gemessen werden konnten. Versuchsparameter waren Art (d. h. verzinkter und nicht verzinkter Bewehrungsstahl) und Position der Proben sowie die Wasserstände im Wellenkanal.

Die Untersuchungsergebnisse streuten ziemlich stark. Im Trend lässt sich aber ein deutlicher Einfluss der Belüftung, d. h. Lage des Wasserstandes zur Probenposition erkennen. Die verzinkten Bewehrungsstähle zeigten im Versuchszeitraum von etwa 5 Jahren kleinere Elementströme und negativere Potentiale als die unverzinkte Bewehrung. Entsprechend sind auch die Elementströme bei der verzinkten Bewehrung geringer. Der Unterschied in den Elementströmen geht aber praktisch verloren, wenn die Ströme aufgrund zu geringer Belüftung extrem klein werden. Ein Zeiteinfluss war in den 5 Jahren nur schwach angedeutet. Die Wirkung des Zinks scheint aber in dieser Zeit etwas zurückzugehen.

Zur Beurteilung der Korrosionsgefährdung durch Elementbildung mit dem Bewehrungsstahl als Fremdkathode ist der Elementstrom am besten geeignet. Dieses gilt vor allem für den Vergleich unverzinkt/verzinkt. Bei den Potentialwerten ist ein einfacher Vergleich der Ruhepotentiale der Bewehrung weniger gut geeignet. So waren nach etwa 15 Jahren die Potentiale beider Arten Bewehrungsstähle so sehr zu positiven Werten verschoben, dass der günstige Einfluss der Verzinkung praktisch verloren ging, obwohl der Unterschied zum unverzinkten Bewehrungsstahl nicht geringer wurde. Entscheidend ist letztlich nicht die Differenz der Potentiale beider Bewehrungsarten, sondern die Elementspannung mit der Stahlanode im Wellenkanal. Da zu dieser Zeit keine Elementströme gemessen wurden, wurde beschlossen, bei den noch eingebauten Proben Nr. 3, 4 und 5 weitere Potential- und Strommessungen durchzuführen. Über die Ergebnisse dieser Messungen [6] wird im folgenden Nachtrag berichtet.

6. Nachtrag: Langzeitmessungen an den Proben Nr. 3, 4 und 5

Dieser Nachtrag enthält ergänzend eine Auswertung der Ergebnisse von Messungen an den Langzeit-Proben Nr. 3 bis 5 nach den Angaben in [6]. Beim Untersuchungstermin war der Wellenkanal vollständig gefüllt ($W = 5$ m).

6.1 Potentialmessungen

Tabelle 6 enthält eine Auswertung der Ergebnisse von Ruhepotentialmessungen in Anlehnung zu Tabelle 3. Nicht einbezogen sind die Messwerte von Proben mit luftseitigem Bewehrungsstahl. Erwartungsgemäß haben diese Proben alle positivere Ruhepotentiale als die mit wasserseitigem Bewehrungsstahl.

Beim Vergleich der Daten für verschiedene Versuchszeiten wird deutlich, dass die Messergebnisse von März 2001 anomal sind. Es kann durch die Ergebnisse im August 2003 nicht bestätigt werden, dass die Ruhepotentiale nach etwa 15 Betriebsjahren um $U_H = 0$ V und positiver liegen. Eine Aussage über die schützende Wirkung des Zinks hinsichtlich der Vermeidung von Elementen bzw. Fremdkathoden ist aber nur wenig erkennbar, da die Potentiale sich ziemlich angleichen.

Bei den Messungen in 2003 wurden auch Potential-Zeit-Werte vor und nach Kontakt mit der Fe-Anode zwecks Strommessung ermittelt. Nach der Strommessung sind die Potentiale deutlich negativer. Dieser Befund erklärt, dass die Ruhepotentiale nach Abtrennen der Fe-Anode mit der Zeit positiver werden, wie dies 2001 beobachtet wurde, siehe hierzu die Anmerkung zu Tabelle 3. Demnach sind die Potentialwerte dann fehlerhaft, wenn eine Einstellung des Ruhepotentials nach Kontakten nicht abgewartet wird.

6.2 Messungen der Elementströme

Die Tabelle enthält ferner eine Auswertung der Ergebnisse der Strommessungen in Anlehnung zu den Tabellen 4 und 5. Nicht einbezogen sind die Messwerte von Proben mit luftseitigem Bewehrungsstahl. Diese Proben zeigen trotz positiverer Potentiale alle kleineren Ströme als die Proben mit wasserseitigem Bewehrungsstahl. Dabei sind die Stromabweichungen bei den verzinkten Proben um einige 10 % kleiner als bei den unverzinkten Proben.

Einen deutlichen Unterschied zwischen verzinkten und nicht verzinkten Proben ist im Strom-Zeit-Verhalten zu erkennen. Im Allgemeinen nimmt der Elementstrom als Folge einer Polarisation immer mit der Messdauer ab. Dieser Rückgang ist aber bei den verzinkten Proben deutlich größer als bei den unverzinkten.

6.3 Erkenntnisse durch die nachträglichen Untersuchungen

Diese ergänzenden Messungen haben gezeigt, dass offensichtlich betriebliche Einflussgrößen (Änderung der Füllhöhe mit Benässungs- und Trocknungsphasen) von erheblichem Einfluss sind, die in der Versuchsplanung und durch Messvarianten nicht eliminiert werden können. Hierzu wird auf die theoretischen Einflussgrößen im Abschnitt 2 verwiesen. Der Nachtrag hat mit Messungen in 2003 einige „Ausreißer“ von 2002 ausgeglichen. Nach einem Ausgleich ist zu erkennen, dass mit der Zeit die Potentiale positiver und die Elementströme kleiner werden, wobei die Wirkung des Zinks auch nach 18 Betriebsjahren noch erstaunlich gut ist. Allgemein geben über die Elementbildung Elementströme eine bessere Information als Ruhepotentiale.

Diese positive Aussage darf aber nur so verstanden werden, dass die Verzinkung geeignet ist, Elementbildung mit Fremdkathoden zu vermindern. Sie kann diese aber nicht – auch bei Beachten von Sicherheitsaspekten – nicht immer oder nicht ausreichend verhindern.

Anlagen Schrifttum
 6 Tabellen

Schrifttum

- [1] W. v. Baeckmann u. W. Schwenk, Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes, 4. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim 1999.
- [2] GAV-Bericht Nr. 134
- [3] H.-J. Abel und H.-J. Böttcher
Vorläufiger Bericht zum GAV-Forschungsvorhaben FA 10 vom 15.02.2000.
(dieser Bericht enthält die Messwerte von 1985 bis 1992)
- [4] H.-J. Abel, Schreiben an GAV vom 08.01.2002.
(dieser Bericht enthält die Messwerte von 2001)

- [5] DIN 50 919, Beuth-Verlag, 02.1984
Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen der Kontaktkorrosion in Elektrolytlösungen.
- [6] H.-J. Abel, Schreiben an GAV vom 22.09.2003.
(dieser Bericht enthält die Messwerte von 2003)
- [7] H. Hildebrand, M. Schulze u. W. Schwenk
Werkstoffe u. Korrosion 34 (1983), S. 281 – 286.

Tabelle 1 Positionen (P) der Proben relativ zum Wasserstand [3]

Höhenlage P in m	Proben-Nr. [3]	
	verzinkt	nicht verzinkt
2	4	-
3	-	5
4	3	-
5	2	7
6	1	6

Tabelle 2 Wasserstand (W) während der Messung [3, 4]

Datum	11.03.85	18.11.85	04.06.87	09.06.87	25.06.87
Wasserstand in m	4	5	3	4	4

Datum	21.04.89	09.05.89	02.12.92	-	22.03.01
Wasserstand in m	5	5	5	-	5

Tabelle 3 Mittlere Potentialwerte für 1985 – 1992 (nur "W" in U_{i+}) in Abhängigkeit von der Probenposition (P) nach Tabelle 1 und vom Wasserstand W nach Tabelle 2; () = Messwerte von 2001 [4]

Wasserstand W	3 m	4 m	5 m
Probenposition P	unverzinkter Bewehrungsstahl		
3 m (Nr. 5)	- 145	- 219	- 132 (+165)
5 m (Nr. 7)	-	+ 230	+ 192
6 m (Nr. 6)	-	-	+ 240
Probenposition P	verzinkter Bewehrungsstahl		
2 m (Nr. 4)	- 232	- 398	- 282 (-4)
4 m (Nr. 3)	-	- 134	- 185 (-24)
5 m (Nr. 2)	-	- 130	- 154
6 m (Nr. 1)	-	-	- 131

Anmerkung zu den Messungen in 2001 [4]: Bei den Potentialmessungen wurde eine Zeitabhängigkeit der Messwerte mit einer Veränderung zu positiveren Werten festgestellt. Das war besonders bei der verzinkten Probe Nr. 3 der Fall. Dieser Effekt ist nur verständlich, wenn die Probe vor der Potentialmessung durch Kontakt mit der Fe-Anode kathodisch polarisiert war und während der Messung sich auf das relativ positivere Ruhepotential einstellt, siehe auch Abschnitt 6.1. Auf eine derartige Fehlermöglichkeit ist allgemein zu achten.

Tabelle 4 Einflussgrößen der Elementstrom-Verminderung
Vergleich verzinkter / nichtverzinkter Stahl und Zeitabhängigkeit

Position P (in m)	Proben-Nr.	Datum der Messung	Wasserstand W in m	Reduktion in % durch Zink *)**)	Elementstrom **) in mA, verzinkt	Elementstrom **) in mA, unverzinkt
6	1 + 6	11.03.85	4	26	0,23	0,9
5	2 + 7	11.03.85	4	24	0,90	3,76
		18.11.85	5	27 → 9	1,15 → 0,16	4,20 → 1,79
		20.04.89	5	13 → 3	0,82 → 0,06	6,47 → 1,65
2 – 3	4 + 5	11.03.85	4	53	1,60	3,00
		18.11.85	5	66 → 36	1,45 → 0,37	2,20 → 1,04
		04.06.87	3	19 → 82	0,55 → 0,11	2,90 → 0,13
		20.04.89	5	61 → 44	2,30 → 0,05	3,74 → 0,11

*) Elementstrom der verzinkten Probe geteilt durch den der unverzinkten Probe bei Messbeginn (x 100 %)

**) vor "→" angegebene Werte: zu Beginn der Messung; nach "→" angegebene Werte: beim Ende der Messung

Tabelle 5 Elementströme der Probe Nr. 3 (verzinkt) der Position 4 m

Datum der Messung	Wasserstand W in m	Elementstrom in mA, verzinkt
11.03.85	4	1,28
18.11.85	5	1,80 → 0,28
20.04.89	5	2,49 → 0,11
02.12.92	5	0,40 → 0,08

Tabelle 6 Potential- und Elementstrommessungen an Langzeit-Proben [6]

Probe Nr. und Art Einbau Tiefe (Position P)	3 verzinkt 4 m	4 verzinkt 2 m	5 unverzinkt 3 m
Potential U_H/mV			
Mittelwerte bis 1992 [3]	- 185	- 282	- 132
Potential-Zeit 22.03.2001 [4]	- 161 → - 24	- 28 → - 4	+ 165 → + 191
Potential-Zeit 28.08.2003 [8] nach Strom-Messung mit Fe- Anode	- 113 → - 100	- 210 → - 124 - 168 → - 174	- 110 → - 95 - 156 → - 158
Elementströme mit Fe-Anode / mA			
Strom-Zeit 02.12.1992 [3]	0,40 → 0,08	0,40 → 0,03	0,09
Strom-Zeit 28.08.2003 [8]	0,44 → 0,16	0,95 → 0,21	2,10 → 1,00
	0,28 → 0,13	0,73 → 0,25	0,88 → 0,58
	0,48 → 0,10	0,97 → 0,32	0,86 → 0,78 1,73 → 1,08

Wasserstand während der Messung W = 5 m, Messwerte nur für wasserseitigen Bewehrungsstahl.

Die Werte links und rechts des → betreffen den Messwert zu Beginn und am Ende der Messung