

U. Nürnberger

Verhalten feuerverzinkter Bewehrungsstähle in alkalischem Beton unter Berücksichtigung des Alkali- und Chromatgehaltes der verwendeten Zemente

- Zusammenfassung des bekannten Wissens -

Sonderdruck aus der Fachzeitschrift

„Beton- und Stahlbetonbau“, 102. Jahrgang (2007), Heft 3, S. 144-153

Bericht Nr. 155

Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V.

FA 20

Verhalten feuerverzinkter Bewehrungsstähle in alkalischem Beton unter Berücksichtigung des Alkali- und Chromatgehaltes der verwendeten Zemente

Zusammenfassung des bekannten Wissens

Bei Kontakt von verzinkten Einbauteilen mit dem alkalischen Milieu von Frischbeton können kurzzeitig Zinkkorrosion und Wasserstoffbildung auftreten. Diese Erscheinungen sind ausgeprägter, wenn anstelle von chromathaltigen Zementen chromatreduzierte Zemente verwendet werden; der gleichzeitige Einsatz von Zementen mit hoher Alkalität verstärkt die genannten Korrosionserscheinungen weiter.

Durch die Wasserstoffbildung wird nach bisherigen Erkenntnissen das Verbundverhalten von verzinkten Betonstählen auf Dauer nicht nachteilig beeinflusst. Es können jedoch Veränderungen der Oberflächenstruktur des Betons durch den im Frischbeton aufsteigenden Wasserstoff vorkommen. Dem Problem kann durch eine Verwendung von Zementen mit nicht zu hoher Alkalität begegnet werden.

Behaviour of galvanized Reinforcement in Alkaline Concrete in View of the Alkali- and Chromate-Content of the used Cements Summary of the existing Knowledge

If galvanized steel components are in contact with the alkaline environment of fresh concrete temporary zinc corrosion and hydrogen evolution may occur. This appearance is strengthened if instead of chromate containing cements chromate reduced cements are used. The corrosion reaction increases if cement with a high alkalinity is applied.

The bond behaviour is continuously not negative influenced after present knowledge by the hydrogen evolution. However negative alterations of the concrete surface structure may occur as a consequence of rising hydrogen in the fresh concrete. This problem can be decreased if cements with lower alkalinity are applied.

1 Einführung

In Sachen EU-Vorgaben und deren Umsetzung in deutsche Gesetze gibt es für Zement bzw. zementgebundene Baustoffe neue Anforderungen. Seit Anfang 2005 ist der Gehalt an löslichem Chromat (Chrom(VI)) im Zement gesetzlich auf max. 2 ppm (max. 2 mg/kg Zement) beschränkt worden. Die entsprechenden Grenzwertfestlegungen sind in der Chemikalien-Verbotsverordnung und in der Gefahrenstoffverordnung [1] formuliert.

Chrom ist als Spurenelement im Zement enthalten und weist vor allem in der Frischbetonphase in anteilig geringen Mengen als Chrom(VI) in Chromatverbindungen eine hohe Löslichkeit auf. Dabei kann das gelöste Chromat bei Hautkontakt zu einer Sensibilisierung der Haut führen und eine Chromatallergie (Maurerkrätze) aus-

lösen [2]. Darüber hinaus kann Blutwasser aus dem Frischbeton bei bestimmten Bauvorgängen ins Grundwasser gelangen und dort zu nicht hinnehmbaren Verunreinigungen führen. Deshalb sind in einigen europäischen Ländern schon seit längerem chromatarmer Zemente vorgeschrieben [3]. Skandinavische Vorschriften (hier sind chromatreduzierte Zemente bereits seit 1983 eingeführt) sahen schon frühzeitig einen Gehalt von bis zu 2 ppm an löslichem Chrom(VI) im Zement als unbedenklich an.

Durch die Chromatreduzierung können bei Kontakt von verzinkten Einbauteilen (z. B. verzinkter Bewehrung) mit dem alkalischen Milieu von Frischbeton bzw. dem erstarrten (hydratisierenden) jungen Beton kurzzeitig Oberflächenreaktionen in Form von Zinkkorrosion und Wasserstoffbildung in stärkerem Maße und zeitlich auch geringfügig länger auftreten als bei Verwendung chromathaltiger Zemente, da Chromat eine Passivierung von Zinkoberflächen in alkalischen wässrigen Medien begünstigt. Es wird nunmehr befürchtet, dass hierdurch das Korrosionsverhalten, der Verbund zwischen verzinktem Stahl und Beton sowie die Qualität der Betonoberfläche beeinträchtigt werden. Die Literatur berichtet in diesem Zusammenhang auch von einer Beeinflussung durch die Alkalität der verwendeten Zemente.

Der vorliegende Bericht stellt sich zum Ziel, das bekannte Wissen zu dieser Problematik zusammenzufassen. Insbesondere soll dargelegt werden, ob sich aus den in der Vergangenheit durchgeführten Untersuchungen Erkenntnisse zum Verhalten von feuerverzinktem Betonstahl hinsichtlich Korrosionsschutz, Verbund etc. beim Einbau in Betone mit reduziertem Chromatgehalt ableiten lassen. Was den Korrosionsschutz im erhärteten Beton anbetrifft, so sind besondere Einflüsse der Chromatreduzierung auf das Verhalten einer Verzinkung in älteren Betonen (z. B. nach Carbonatisierung oder Chlorideindringung in den Beton) nicht von technischer Bedeutung und sollen hier nicht behandelt werden. Gemeint ist vielmehr das Verhalten in Frischbeton/jungem Beton, solange sich Zink im alkalischen Milieu des Betons noch in einem aktiven Zustand befindet und Chromat als Passivator unmittelbar in das Passivierungsverhalten von Zink einzugreifen vermag.

2 Chromatreduzierung in Zement

Eine Eliminierung von Chrom(VI) aus dem Zement ist mit technischen Mitteln bei der Zementherstellung nicht möglich, ohne andere wichtige Eigenschaften des Ze-

ments zu beeinträchtigen. Deshalb empfahl sich die chemische Reduktion des sechswertigen Chroms(VI) CrO_4 zu wasserunlöslichem dreiwertigem Chrom(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und es entstand ein Bedarf an chromatreduzierenden Wirkstoffen. Von den bekannten Wirkstoffen wird vorwiegend Eisen(II)-Sulfat, daneben auch Zinn(II)-Sulfat, als Zusatz für Zement, Mörtel und Beton verwendet [4]. Eisen(II)-Sulfat ist handelsüblich als Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) oder als Monohydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) erhältlich und wird dem Zement werkseitig zugegeben. Die Chromatreduzierung findet erst bei Zutritt von Wasser statt, läuft dann allerdings innerhalb kurzer Zeit ab.

Zugaben von Eisen(II)-Sulfat zum Zwecke einer Chromatreduzierung beeinträchtigen nicht den Korrosionsschutz des Betons für den eingebetteten Bewehrungsstahl. Das Erstarrungsverhalten und der Wasseranspruch von Zement können allerdings durch Eisen(II)-Sulfat beeinträchtigt werden, was ggf. bei der Herstellung von chromatarmem Zement, Mörtel bzw. Beton zu berücksichtigen ist [4].

3 Charakterisierung der wässrigen Phase von Beton

3.1 Alkalität/pH-Wert

Beton ist ein poröser mineralischer Baustoff. Bei entsprechendem Angebot von außen enthalten die Kapillarporen des Zementsteins freies Wasser, welches für eine Korrosion eingebetteter Metalle zur Verfügung steht. Der Porenelektrolyt enthält je nach Zusammensetzung der Zemente neben großen Mengen an Calciumhydroxid auch geringere, aber sehr gut in Wasser lösliche Anteile an Alkalihydroxiden (Na_2O , K_2O).

Für den pH-Wert der Flüssigphase des Zementsteins ist der Gehalt an Na_2O und K_2O im Zementklinker und somit der Gehalt an gelösten Alkalihydroxiden verantwortlich. Der Gehalt an Alkalien im Zement wird durch das sog. Natriumäquivalent Na_2O beschrieben. Dieses ergibt sich zu

$$\text{Na}_2\text{O-Äquivalent} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O}$$

Der Streubereich dieses Wertes bei deutschen Zementen beträgt 0,6 (niedrig) bis 1,1 (hoch). Insbesondere bei ausländischen Zementen liegt das Na_2O -Äquivalent gelegentlich bei Werten bis zu 1,3 (sehr hoch). Der pH-Wert der wässrigen Phase in jungem Beton bewegt sich nach [5] für einen Wasserzementwert um 0,5 je nach Na_2O -Äquivalent (0,6 bis 1,1) und Zementart in einem frühen Stadium (Alter etwa 1 Tag) zwischen 13,0 und 13,6 und nach erfolgter Hydratation zwischen 13,4 und 13,8. Werden dem Zement Zusatzstoffe oder dem Beton Betonzusatzstoffe zugegeben, liegen die pH-Werte wegen eines Verdünnungseffekts niedriger.

Der Korrosionsschutz wird vor allem durch den Calciumhydroxidgehalt des Zementsteins bestimmt. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist zwar schlecht löslich, steht jedoch in großen Mengen zur Verfügung und kann sich nach Verbrauch (Carbonatisierung) stets nachlösen.

Zu den Reaktionen, die im Laufe der Zeit zu Veränderungen der Zusammensetzung des Porenelektrolyten führen, gehört die Carbonatisierung der Alkali- und Erdalkalihydroxide durch Reaktion mit dem Kohlendioxid-

gehalt der Luft. Nach erfolgter Carbonatisierung enthält die Porenlösung Alkali- und Erdalkalicarbonat sowie Hydrogencarbonat und hat ein pH-Wert von etwas über 8. Die Korrosion des Zinks im Kontakt mit Beton spielt sich demnach in einem basischen Milieu mit pH-Werten zwischen etwa 8 und 13,8 ab. Wegen des ausgeprägten amphoteren Charakters von Zink (siehe Abschn. 4), steigt die Korrosionsgeschwindigkeit im sauren Bereich mit fallendem und im alkalischen Bereich mit zunehmendem pH-Wert an. Im Zusammenhang mit der Diskussion von möglichen Korrosions- und Verbundproblemen interessiert allerdings nur der obere Bereich möglicher pH-Werte.

3.2 Chromgehalte im Zement vor der Chromatreduzierung

Der Gesamtchromgehalt deutscher Zemente lag vor deren Umstellung auf chromatarme Zemente nach [2] zwischen etwa 0,002 und 0,01 % Cr (20 und 100 ppm). Der überwiegende Teil des Chroms liegt dabei in unlöslicher Form vor; nur ein geringer Anteil ist lösliches Chromat (Chrom(VI)). Die Gehalte an Chrom(VI) in deutschen Zementen schwankten früher zwischen 1 und 30 mg/kg (1 bis 30 ppm). Dieses lösliche Chromat wurde beim Anmachprozess im Anmachwasser gelöst. Geht man davon aus, dass bei der Betonherstellung die Wassermenge etwa 50% der Zementmenge beträgt, ergibt sich damit für die Chromatlösung, auf die es hier ankommt, ein Gehalt an löslichem Chrom von 0,0002 bis 0,006 % Cr (VI) (2 bis 60 ppm).

In [6] wird allerdings darauf verwiesen, dass auch schon früher, also vor der offiziellen Chromatreduzierung, chromatärmere deutsche Zemente existiert haben. Es werden drei Portlandzemente mit folgendem Chromatgehalt in % Chrom aufgeführt und bewertet:

- Z1 – 0,00013 % Cr bzw. 1,3 ppm (entspricht dem niedrigsten Chromatgehalt)
- Z2 – 0,00054 % Cr bzw. 5,4 ppm (entspricht einem durchschnittlichen Chromatgehalt)
- Z3 – 0,0033 % Cr bzw. 33 ppm (entspricht dem höchsten Chromatgehalt)

Nach Aussagen in [7] lag das Maximum des Gesamtchromgehaltes vor der Chromatreduzierung bei 25 ppm, mittlere Gehalte lagen bei 15 ppm und die niedrigsten Werte auch unter 2 ppm. Nach der Chromatreduzierung enthalten die Zemente wie gefordert lösliche Anteile unter 2 ppm, wobei vielfach die Gehalte an löslichem Chrom(VI) den Grenzwert von 2 ppm deutlich unterschreiten.

Wie bereits ausgeführt liegt ein kleiner Anteil des Gesamtchroms zunächst als Chrom(VI) gelöst in der wässrigen alkalischen Phase vor. Der Rest liegt als Chrom(III) vor und ist im Porenwasser unlöslich. Der lösliche Chrom(VI)-Anteil wird in der Folge überwiegend und ziemlich rasch (innerhalb weniger Tage) physikalisch und/oder chemisch in die Hydratationsprodukte des Zementsteins eingebunden [5, 6], kann allerdings, nach Meinung von Fachleuten z. B. nach pH-Absenkung (Carbonatisierung), auch wieder mobilisiert, d. h. rückgelöst werden. Der Abfall des löslichen Chromatanteils ist zwar auffällig, die verbleibende Menge jedoch noch von Einfluss

auf die Calciumzinkatbildung und Wasserstoffentwicklung (Abschn. 4).

4 Korrosionsverhalten von Zink [8, 9] 4.1 Allgemeine Zusammenhänge

Zink gehört an sich zu den unedlen Metallen. Wie Bild 1 zu entnehmen ist, kann das Metall sowohl in sauren als auch alkalischen Elektrolyten verstärkt aufgelöst werden. Bei Angriff von Säuren geht Zink unter Bildung von Zinkionen (Zinksalzen) in Lösung. In stärker alkalischen Lösungen wird Zink in leicht lösliche Zinkate überführt. Im neutralen Bereich besteht eine geringere Korrosionsanfälligkeit bei Bildung von Zinkhydroxid als Korrosionsprodukt.

Die tatsächlich vorhandene hohe Beständigkeit von Zink in der Atmosphäre, in manchen wässrigen Lösungen und bei Kontakt mit einigen feuchten Baustoffen ist der Passivität zu verdanken. Zink ist nämlich in der Lage, in zahlreichen wässrigen Lösungen und auch in feuchtem Zementmörtel, durch Reaktion mit diesen Medien und vor allem ihren Inhaltsstoffen Deckschichten zu bilden. Hierbei wachsen dünne oxidische Deckschichten und/oder auch dickere Salzdeckschichten auf die Zinkoberfläche auf. Die Korrosionsgeschwindigkeit von Zink wird dann im Wesentlichen durch die Geschwindigkeit der konkurrierenden Vorgänge einer Bildung und Auflösung der Deckschichten bestimmt.

Bei einer Anwendung verzinkter Einbauteile in betontypischen Elektrolyten (feuchtem Beton) ist folgendes Verhalten festzustellen [6, 10,11]:

Bei Kontakt mit Frischbeton erfolgt zunächst, analog dem Verhalten in hochalkalischen Lösungen, aktive Zinkkorrosion. Die Zinküberzüge werden vom alkalischen, an Calcium-, Kalium-, Natrium- und mit OH⁻-Ionen angereicherten Porenwasser des Zementsteins vorübergehend

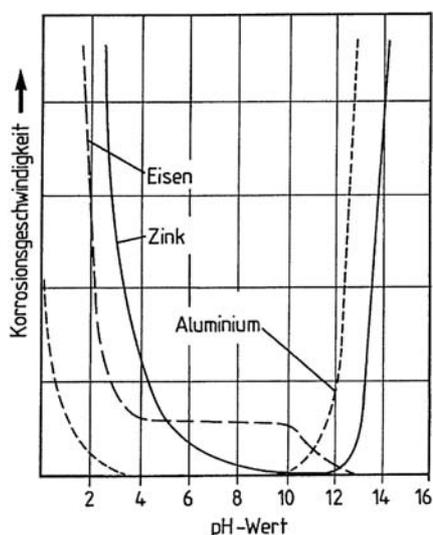
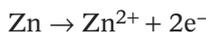


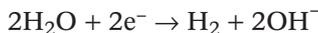
Bild 1. Korrosionsgeschwindigkeit der Baumetalle in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert (in [8] halbquantitativ nach verschiedenen Literaturstellen)

Fig. 1. Corrosion rate of construction metals in aqueous solutions as function of the pH-value (in [8] half-quantitative after literature)

unter Wasserstoffbildung angegriffen. Im aktiven Zustand erfolgt die Zinkauflösung (anodische Teilreaktion) nach



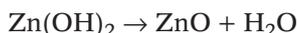
wobei als kathodische Teilreaktion infolge des sehr negativen Korrosionspotentials (-0,8 bis -1 V_H) von Zink im alkalischen Milieu und/oder wegen eines begrenzten Sauerstoffangebotes eine Wasserzersetzung mit Wasserstoffbildung abläuft:



Gemäß der Reaktion

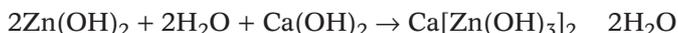


wird als Reaktionsprodukt amorphes Zinkhydroxid (sog. Weißrost) gebildet, welches durch Abspaltung eines Wassermoleküls in Zinkoxid übergehen kann:



Diese Reaktionsprodukte haben keine ausreichende korrosionsschützende Wirkung.

Wegen dieses aufgezeigten Verhaltens wäre Zink in feuchtem/nassen Beton an sich korrosionsgefährdet und eine andauernde Wasserstoffentwicklung wäre sowohl im Hinblick auf z. B. das Spannungsrissskorrosionsverhalten eingebetteter verzinkter hochfester Stähle als auch das Verbundverhalten der Bewehrung nachteilig. Tatsächlich wird jedoch in der Literatur [10, 12] übereinstimmend festgestellt, dass die anfänglich erhebliche Auflösungsrate des Zinks im Frischbeton bzw. jungem Beton rasch zurückgeht, was durch Passivierung erklärt werden kann. Für die Zinkkorrosion in wässriger Lösung ist charakteristisch, dass in Gegenwart von Calciumhydroxid Ca(OH)₂ neben Zn(OH)₂ und ZnO ein weiteres Korrosionsprodukt, nämlich das schwerlösliche Calciumhydroxozinkat Ca[Zn(OH)₃]₂ · 2H₂O auftritt



welches von mehreren Autoren [6, 11, 13, 14, 15] für die Passivierung von Zink in Beton und Zementmörtel verantwortlich gemacht wird. Liegt dieser Reaktionsablauf vor, ist im Primärschritt mit der Entwicklung von Wasserstoff zu rechnen. Passivierung setzt nach vollständiger Bedeckung der Oberfläche durch Hydroxozinkat ein, sei es, dass diese Deckschicht in Form einer kompakten Schicht die Zinkauflösung hemmt oder unterhalb der kristallinen Hydroxozinkatschicht eine dichte Deckschicht aus amorphem ZnO aufwächst. Die bei der Zinkkorrosion beobachtete Wasserstoffbildung während einer Umsetzung des Zinkhydroxids zu Calciumhydroxozinkat berechtigt zur Annahme folgender Bruttoreaktion:



Bild 2 gibt schematisch die Stromdichte-Potentialverhältnisse der Zinkkorrosion wieder. Aktive Zinkkorrosion unter Wasserstoffentwicklung (Zeitraum vor einer Deck-

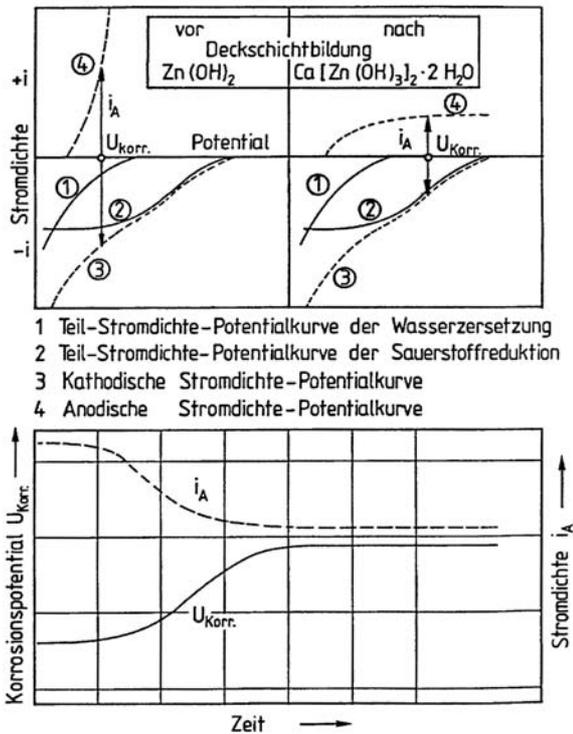


Bild 2. Stromdichte-Potentialkurven von Zink vor und nach Passivierung sowie zeitlicher Verlauf des Korrosionspotentials und der anodischen Stromdichte (schematisch) [8]
 Fig. 2. Current density-potential curves of zinc before and after passivation and temporal course of corrosion-potential and current-density (schematically) [8]

schichtbildung) in frischem Mörtel oder Beton ist der Zeitraum der Entstehung von Calciumhydroxozinkat. Das Korrosionspotential $U_{Korr.}$ liegt um $-1 V_H$ und die Stromstärke i_A an der Anode (entspricht dem Zinkabtrag) weist einen endlichen Wert auf. Zink wird in diesem Zustand merklich aufgelöst, wobei bei dieser anfänglichen Korrosion Abtragungen von max. 5 bis 10 μm festgestellt wurden [8]. Nach einer Deckschichtbildung steigt das Korrosionspotential von Zink auf Werte positiver als $-0,8$ bis $-0,6 V_H$ an und verlässt den Bereich der Wasserzersetzung, wodurch die Zinkkorrosion und die Wasserstoffentwicklung rasch gegen Null gehen. Nach Untersuchungen in [12] findet bei nicht zu hohen pH-Werten eine Passivierung von Zinkoberflächen in frischem Zementmörtel innerhalb eines Tages, also in sehr kurzer Zeit statt.

4.2 Beeinflussung der Betoneigenschaften

Die Bildung von Calciumhydroxozinkat unter Wasserstoffbildung hat Einfluss auf die Eigenschaften des Betons in unmittelbarer Nachbarschaft zum verzinkten Stahl:

- Vermutlich wird Calciumhydroxozinkat in die Hydrationsprodukte eingebaut. Calciumhydroxozinkat kann dabei mit den Klinkerphasen des Zementes reagieren, wodurch der Ablauf des Erstarrungs- und Erhärtungsvorgangs der Zemente in der Grenzfläche zum Zink beeinflusst wird [6]. Die normale Hydratation wird zunächst blockiert. Nach Umsetzung des Calciumhydroxozinkats setzt die Erhärtung voll ein. Dabei wird die Morphologie der Hydrationsprodukte insoweit verän-

dert, als bevorzugt faserige Hydrationsprodukte im Grenzbereich Zink/Beton ausgebildet werden. Dieses ist an dieser Stelle mit einer Festigkeitssteigerung gegenüber den Verhältnissen im Grenzbereich unverzinkter Stahl/Beton verbunden [16].

- Die in unmittelbarer Nähe zum verzinkten Einbauteil insbesondere in der Frischbetonphase entstehenden Wasserstoffblasen werden nach der Erhärtung quasi eingefroren und führen dort, insbesondere nach starker und länger andauernder Wasserstoffentwicklung, zu einer blasigen Struktur ähnlich einem Porenbeton. Das Betongefüge wird in der unmittelbaren Umgebung des Bewehrungsstahls somit z. T. erheblich gestört [6, 17].

Bei verzinkten Einbauteilen, welche nahe der Betonoberfläche liegen, können Wasserstoffblasen in dem noch breiigen Beton/Zementmörtel auch bis zur Betonoberfläche aufsteigen und dort zu nachteiligen Veränderungen führen. Dies ist am ehesten bei geringen Betondeckungen der Fall und wurde beispielsweise bei Faserbeton festgestellt, wenn verzinkte Fasern verwendet wurden. Die Dauer und Intensität einer Wasserstoffentwicklung nimmt mit der Alkalität der verwendeten Zemente zu und kann durch Chromatanteile im Zement abgeschwächt bzw. unterbunden werden (siehe Abschn. 4.3.2).

Die Blasenbildung und Gefügeschwächung nahe der verzinkten Stahloberfläche geht dort mit einem gewissen Festigkeitsverlust einher. Was den Verbund (siehe Abschn. 5) anbetrifft, so wird diese Schwächung infolge wasserstoffbedingter Luftporen kompensiert durch die faserige und den Verbund steigernde Ausbildung der Hydrationsprodukte im Grenzbereich Zink/Zementstein (siehe oben). Nach [7] wäre im ungünstigsten Fall ein Luftporenanteil von 5% in einem Querschnitt nahe der Bewehrung anzunehmen, was einer Druckfestigkeitsabnahme an dieser Stelle von rd. 10 N/mm² entsprechen würde.

Sicherlich werden die Auswirkungen einer Wasserstoffentwicklung auch durch die sonstigen Eigenschaften des Frischbetons beeinflusst. Nach [7] hat vermutlich die durch Fließmittel beeinflusste Konsistenz des Frischbetons einen Einfluss darauf, ob entstehender Wasserstoff aus dem Frischbeton/jungem Beton entweichen kann oder in der Betonmatrix verbleibt. Bei einem weichen Beton geringer Viskosität können Wasserstoffblasen leicht entweichen, während diese in einem steiferen Beton eher im Beton verbleiben und dort zu Luftporen führen. Bei einer Anwendung von Fließmitteln entscheidet auch der Anteil an Entschäumern, ob Wasserstoffblasen in der Matrix verbleiben oder abgeführt werden.

4.3 Einflüsse auf die frühzeitige Zinkkorrosion in Zementmörtel und Beton

Zwei durch die Wahl der Zemente bzw. deren Zusammensetzung bestimmte Aspekte sind von Einfluss auf die vorgenannte Zinkkorrosion in alkalischem Beton, nämlich die Alkalität und der Chromgehalt der Zemente.

4.3.1 Alkalität der wässrigen Phase

Die Zeitdauer aktiver Korrosion unter Wasserstoffentwicklung bis zu einer Veredelung des Potentials sowie die

Intensität und Dauer einer (vorübergehenden) Zinkkorrosion nehmen mit steigendem pH-Wert einer wässrigen Lösung zu [9, 13, 18, 19]. Bild 3 verdeutlicht einen solchen Mechanismus am Beispiel der Zinkkorrosion in alkalischen Lösungen. Insbesondere oberhalb eines pH-Wertes von etwa 13,3 wird die Passivierbarkeit bei steigender Alkalität in zunehmendem Maße in solchen Lösungen eingeschränkt und die Zinkkorrosion steigt vorübergehend an. Aus solchen Versuchen in alkalischen Lösungen wurde auch schon eine generelle Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Alkaligehalt der verwendeten Zemente abgeleitet [13, 18, 20].

In Anlehnung an tatsächlich im Betonbau vorkommende Verhältnisse wurde in [14, 15] das Korrosionsverhalten von feuerverzinkten Betonrippenstähen in jungem Beton wie folgt untersucht:

Verzinkte Stäbe wurden einbetoniert und das Korrosionspotential und die Korrosionsstromdichte wurden beginnend mit dem Zeitpunkt des Betonierens fortlaufend gemessen. Es wurde Zement unterschiedlicher Alkalität verwendet, wobei einer Sorte Zement (Zement 1) niedriger Alkalität (löslicher Alkaligehalt 0,25 M.-% als Na_2O) gezielt Na^+ -Ionen in Form von NaOH oder Na_2SO_4 zugegeben wurden. Hierdurch wurden (bei gleichem Chromatgehalt) die löslichen Alkaligehalte (das Na_2O -Äquivalent) auf Werte von 0,7 (Zement 2) bzw. 1,5 (Zement 3) bzw. 2,7 M.-% (Zement 4) angehoben. Die Alkaligehalte der Zemente 3 und 4 lagen nach dieser Natrium-Zugabe weit oberhalb des Streubereiches herkömmlicher Zemente (siehe Abschn. 3.1). Bei Verwendung der Zemente 1 und 2 war die Passivierung der Verzinkung nach etwa einem Tag abgeschlossen. Bei ungewöhnlich hoher Alkalität (Zemente 3 und 4) setzte die Passivierung erst nach etwa drei Tagen ein und war nach zehn Tagen abgeschlossen. Für diese etwas verzögerte Passivierung der Zinkauflage in dem alkalreicheren Betonen kann die behinderte Ausbildung der korrosionsschützenden Deckschicht aus Calciumhydroxozinkat verantwortlich gemacht werden. Solange noch keine abgeschlossene Passivierung erfolgt, muss allerdings mit Wasserstoffbildung an der verzinkten Ober-

fläche gerechnet werden, wobei neben der Dauer auch deren Intensität sicherlich mit steigender Alkalität zunimmt.

Aus solchen Versuchen kann abgeleitet werden, dass bei Verwendung alkalreicher Zemente die Bildung korrosionsschützender Deckschichten zwar etwas verzögert abläuft und dementsprechend die temporär auftretende Zinkkorrosion unter Wasserstoffentwicklung etwas länger andauert. Aus der Verwendung alkalreicher Zemente kann jedoch keine grundsätzliche Einschränkung der Dauerhaftigkeit einer verzinkten Bewehrung abgeleitet werden.

4.3.2 Chromatgehalt der Zemente

Ergebnisse zum Korrosionsverhalten verzinkter Stähe in alkalisch reagierenden Zementmörteln und Betonen lassen sich nicht immer eindeutig mit dem löslichen Alkaligehalt korrelieren. Dies hängt vor allem mit dem zusätzlichen Einfluss des Gehaltes an löslichem Chrom(VI) auf das Passivierungsverhalten von Zink zusammen.

Erhöhte (natürliche) Chromatgehalte der Zemente oder auch Zugaben an wasserlöslichem Chromat zum Anmachwasser wirken sich verhindernd auf die anfängliche Zinkkorrosion im Frischbeton/jungen Beton aus [6, 9, 21, 22]. Lösliches Chrom(VI) ist dagegen ohne erkennbaren Einfluss auf das Korrosionsverhalten von Zink nach erfolgter Betonhärtung [23]. Das im Frischbeton sehr gut lösliche sechswertige Chromat behindert das anfängliche Absinken des Korrosionspotentials in dem Bereich der Wasserersetzung, vermutlich durch vorzeitige Ausbildung passivierender Chromatdeckschichten. Hierdurch wird die anfänglich Hydroxozinkatbildung, die damit verbundene Wasserstoffentwicklung und Auflösung aktiven Zinks ab einer gewissen Höhe des Chromatgehaltes (siehe unten) unterbunden [6, 24]. An Stelle einer Chromatzugabe zum Zement oder Anmachwasser können die feuerverzinkten Betonstähe bei vergleichbarem Effekt auch chromatiert werden [13, 25, 26].

Nach [6] wird die mit Wasserstoffentwicklung verbundene Calciumhydroxozinkatbildung durch lösliches Chromat bereits in Konzentrationen von 0,00001% Cr in einer Calciumhydroxidlösung stark behindert. Damit ist die Grenze an löslichem Chromat, welche die Calciumhydroxozinkatbildung verhindert, bereits merklich überschritten, wenn Zemente verwendet werden, die nicht chromatreduziert sind.

Selbst für chromatreduzierte Zemente mit einem löslichen Chromatanteil von 0,0002% Cr (2 ppm) als Chromat dürfte noch eine zumindest geringe Wirkung hinsichtlich der Verhinderung (Verzögerung) einer Calciumhydroxozinkatbildung bestehen, da hier der lösliche Anteil an Chromat in einer Zementsteinporenlösung bei mind. 0,00002% Cr liegt. Aufgrund entsprechender Angaben in der Literatur zur wirksamen Chromatkonzentration ist allerdings nicht davon auszugehen, dass in chromatreduzierten Zementen durch den noch enthaltenen geringen und auch gegen Null tendierenden Chromanteil eine Zinkatbildung und Wasserstoffentwicklung vollständig unterdrückt werden kann. Hierzu wären nach [6] mindestens 0,001% Cr (10 ppm), nach [25] mind. 0,002% Cr (20 ppm) und nach [21] mind. 0,01% Cr (100 ppm) als 6wertiges Chromat im Zement vorhanden erforderlich.

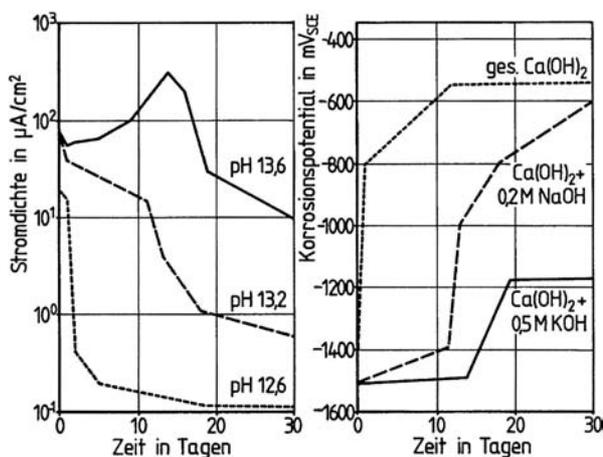


Bild 3. Korrosionsstromdichte und -potential von feuerverzinktem Betonstahl in alkalischen Lösungen mit pH 12,6, 13,2 und 13,6 [18]

Fig. 3. Current-densities and -potentials of galvanized reinforcing steel in alkaline solutions of pH 12.6, 13.2 and 13.6 [18]

4.3.3 Chromatreduzierte Zemente hoher Alkalität

Untersuchungen

In [12, 27] wurden spezielle Auslagerungsversuche an in Beton eingebetteten verzinkten Betonstählen (Betondeckung 3,5 cm) durchgeführt, die unter Verwendung von chromatreduzierten Portlandzementen ohne und mit Betonzusatzstoffen hergestellt wurden. Das Na_2O -Äquivalent der Zemente lag bei 1,1, was einem eher hohen Alkaligehalt im Zementklinker entspricht. Die Verzinkungen wiesen einerseits den für Stückverzinkungen typischen Aufbau aus Eisen-Zink-Legierungsschichten und sich überlagerndem Reinzink auf, oder die Zinkschicht bestand ausschließlich aus einer Legierungsschicht. Die Dauer einer Wasserstoffentwicklung war in jedem Fall nach 1 bis 2 Tagen abgeschlossen. In der unmittelbaren Umgebung der Stähle wurden keinerlei Hinweise in Form von Poren oder Rissen gefunden, die auf den nachteiligen Einfluss einer Wasserstoffentwicklung hinweisen. Auch der Verbund wurde für in Ordnung befunden. Es wurde geschlossen, dass sich der kurzzeitig entwickelnde Wasserstoff in der Porenlösung des Zementsteins lösen konnte.

Aus diesen im Rahmen einer umfangreichen Studie durchgeführten Versuchen, die in ein europäisches Verbundforschungsprogramm „Corrosion of steel in reinforced concrete structures“ (COST 521) eingebracht und dort diskutiert wurden, kann geschlossen werden, dass auch bei Verwendung chromatreduzierter Zemente nur in einer kurzen Frühphase des Frischbetons bzw. jungen Betons aktive Zinkkorrosion unter Wasserstoffentwicklung stattfindet [23]. Deshalb wurden in Schweden und später in ganz Skandinavien weitere Maßnahmen zur Passivierung verzinkter Bewehrung und zur Verhinderung einer Wasserstoffentwicklung als unnötig erachtet und der Einsatz verzinkter Betonstähle in unter Verwendung chromatreduzierter Zemente hergestelltem Beton grundsätzlich befürwortet.

Fallbeispiele

Beim Einbetonieren verzinkter Bauteile (Halteschlaufen) traten gasförmige Blasen aus dem Beton aus, die auch nach dessen Erhärten an der Oberfläche sichtbar blieben. Eingesetzt wurde eine nicht ungewöhnliche Betonmischung unter Verwendung eines chromatreduzierten skandinavischen Zementes mit einem Na_2O -Äquivalent von 1,3. Dieses Na_2O -Äquivalent von 1,3 infolge eines hohen Gehaltes an Na_2O und K_2O im Zementklinker verwies auf eine ausgesprochen hohe Alkalität bzw. ein sehr hohes Alkalipotential im Zement.

Es wurden weitere Untersuchungen mit dieser Betonmischung durchgeführt, wobei neben dem chromatreduzierten und gleichzeitig alkalireichen Zement ein deutscher Portlandzement ohne Chromatreduzierung und mit einem Na_2O -Äquivalent von 0,6 verwendet wurde. Man betonierte verzinkte Schlaufen ein, die aus der Oberfläche des Betons senkrecht austraten. Bei Verwendung des chromatreduzierten Zements mit gleichzeitig hoher Alkalität setzte zehn Minuten nach dem Einbetonieren der Schlaufen ausgehend von der verzinkten Schlaufenoberfläche eine starke Gasbildung ein. Eine Vielzahl an Gasblasen stieg bis zur Betonoberfläche auf. Von mehr als 1 bis 2 cm tief liegenden Schlaufenbereichen erreich-

ten allerdings keine Wasserstoffblasen die Betonoberfläche.

Bei Verwendung des deutschen Vergleichszementes wurde keine Gasbildung in der vorgenannten Weise beobachtet. 48 Stunden nach dem Betonieren wurden die mit beiden Zementen erstellten Betonproben aufgemeißelt. Eine Gasbildung wurde im Fall der Verwendung des skandinavischen Zements zu diesem Zeitpunkt nicht mehr festgestellt und der Verbund von Litze und Beton wurde für ausreichend befunden.

Die festgestellte starke Wasserstoffentwicklung beim Einbau der Halteschlaufen in Beton ist mit hoher Sicherheit auf die Verwendung des äußerst alkalireichen und gleichzeitig chromatreduzierten Zements zurückzuführen. Die extrem hohe Alkalität des Zements bewirkt eine starke anfängliche Zinkkorrosion unter Wasserstoffentwicklung im jungen Beton. Der geringe Chromatgehalt des verwendeten Zements unterstützt keine rasche Passivierung des Zinks im Frischbeton/jungen Beton und behindert somit nicht die starke Zinkkorrosion unter Wasserstoffentwicklung. Nur bei oberflächennahen Zinkbauteilen mit geringer Betondeckung erreichen Wasserstoffblasen die Betonoberfläche.

Von [22] wurden feuerverzinkte Betonrippenstähle in Betone eingebettet, deren Herstellung unter Verwendung unterschiedlicher Chromatgehalte und Alkaligehalte erfolgte. Nach wenigen Tagen wurden die Teile aufgebrochen und das Betongefüge am Stahl bzw. die verzinkte Oberfläche wurde beurteilt. Die Zemente wiesen folgende Kombinationen auf:

Portlandzement:	Chrom(VI) = 12,4 ppm Cr	Na_2O = 1,63
	Chrom(VI) = 3,5 ppm Cr	Na_2O = 0,59
Hochofenzement:	Chrom(VI) = 8,4 ppm Cr	Na_2O = 1,34
	Chrom(VI) = 2,7 ppm Cr	Na_2O = 0,57

Nur bei Verwendung des Portlandzements mit dem niedrigen Chromgehalt wurde das Feinbetongefüge des Betons am Stahl gestört. Auf den Stählen zeichnete sich eine „Mosaikstruktur“ (Bild 4) ab, die auf die Entstehung von Wasserstoff während der Erstarrung des Zementleims zurückzuführen ist.



Bild 4. Feuerverzinkter Betonrippenstahl mit „Mosaikstruktur“ (Portlandzement, Chrom(VI) = 3,5 ppm Cr, Na_2O = 0,59) [22]

Fig. 4. Galvanized reinforcing steel with „mosaik-structure“ (portland cement, chrom (VI) = 3.5 ppm Cr, Na_2O = 0.59) [22]

Von [7] wird ebenfalls berichtet, dass auch bei Beton, der unter Verwendung eines alkaliärmeren chromatreduzierte Zements mit einem Na_2O -Äquivalent von 0,6 hergestellt wurde, ausgehend von eingebetteten verzinkten Stahlteilen Wasserstoffentwicklung festgestellt wurde. Bei chromatreduzierten Zementen lässt sich die anfängliche Zinkkorrosion und Wasserstoffentwicklung auch bei den alkaliärmeren Sorten offenbar nicht sicher ausschließen.

5 Verbundverhalten verzinkter Bewehrungsstähe im Beton [28]

Das Verbundverhalten der Bewehrungsstähe beinhaltet zwei charakteristische Merkmale: Dies ist zum einen der Haftverbund mit Verschiebungen bis ca. 0,01 mm und zum anderen der Scherverbund mit Verschiebungen von 0,1 bis 1,0 mm. Der Übergang zwischen Haft- und Scherverbund ist fließend. Im Stahlbetonbau interessieren im Hinblick auf den Verbund Verschiebungen zwischen Stahl und Beton bis etwa 0,2 mm.

Der Haftverbund resultiert bei feuerverzinkten Bewehrungsstähen aus einer chemisch/physikalischen Wechselwirkung zwischen verzinktem Stahl und Beton. Deshalb beeinflussen Umgebungseinflüsse (z. B. Zementtyp und dessen Gehalt an alkalischen Bestandteilen sowie der lösliche Chromanteil) und das Alter des Betons die Entwicklung des Haftverbundes. Für den Scherverbund sind die mechanische Verbundwirkung der Rippen bzw. die sog. bezogene Rippenfläche sowie das Alter bzw. die Festigkeit des Betons wichtig.

Bild 5 zeigt beispielhaft Ergebnisse von Ausziehversuchen, wie sie vielfach in der Literatur dargestellt werden. Aufgetragen ist die Verbundspannung unverzinkter und feuerverzinkter Betonrippenstähe in zwei Betonen, die unter Verwendung zweier Zemente mit unterschiedlichem Chromatgehalt hergestellt wurden. Die Ausziehversuche wurden in einem Betonalter von sieben Tagen durchgeführt. In diesen Versuchen ist der Haftverbund der verzinkten Stähle insgesamt besser als jener der unverzinkten und die Verbundspannung nimmt mit dem Chromatgehalt zu. Für noch jüngeren Beton könnte der Haftverbund des

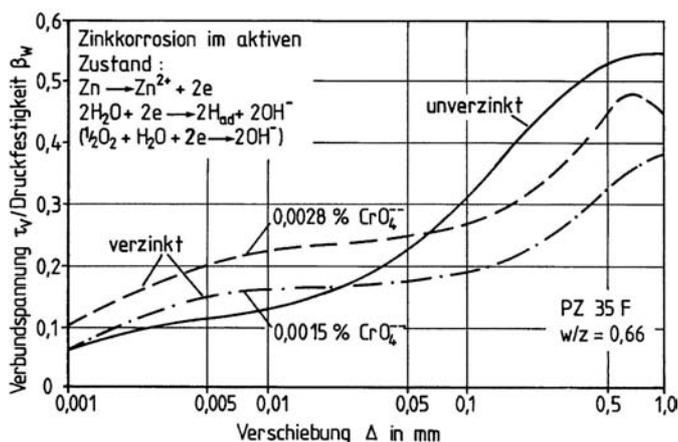


Bild 5. Verbundverhalten von unverzinkten und verzinkten Betonrippenstähen, 16 mm Durchmesser, nach sieben Tagen [17]

Fig. 5. Bond behaviour of non-galvanized and galvanized ribbed bars, 16 mm diameter, after seven days [17]

verzinkten Stahls vorübergehend (max. wenige Tage) auch etwas ungünstiger sein als beim unverzinkten Stahl, insbesondere wenn die Alkalität der verwendeten Zemente ungewöhnlich hoch wäre und/oder bei Verwendung chromatreduzierter Zemente. Für die Entwicklung des Haftverbundes ist nämlich von Bedeutung, dass eine verzögerte Ausbildung von schützenden Deckschichten und die damit einhergehende Wasserstoffabscheidung den Anstieg des Haftverbundes in einem sehr frühen Stadium der Betonerhärtung im Vergleich zum nichtverzinkten Stahl eher hemmt [29]. Diese Verzögerung ist in vergleichbarem Ausmaß von der Alkalität und dem Chromatgehalt der verwendeten Zemente abhängig wie das anfängliche Korrosionsverhalten und die einhergehende Wasserstoffentwicklung (siehe Abschn. 4).

Der Mechanismus des Haftverbundes wird in [6, 16] wie folgt erklärt:

Calciumhydroxozinkat reagiert mit den Klinkermineralien des Portlandzementes und wirkt im Anfangsstadium der Erhärtung verzögernd. Die mit einer anfänglichen Zinkatbildung verbundene Korrosion verlängert die Abbindezeit und die Entwicklung der Frühfestigkeit des Betons an den Bewehrungsstähen. Die Wasserstoffentwicklung führt auch zu einer mechanischen Auflockerung der Verbundflächen im Frühstadium einer Erhärtung, was zu einer Verminderung der Reibung für die Verbundübertragung und der Scherfestigkeit führt. Diese kann sich insofern auf das Verbundverhalten auswirken, als dass sich beim Ausziehversuch in einem mittleren Verschiebungsbereich von etwa 0,01 bis 0,05 mm beim verzinkten Stab die Verbundspannung trotz Zunahme der Verschiebung vorübergehend kaum erhöht (Bild 5). Bei den weiteren Reaktionen innerhalb weniger Tage wird das Zinkat in die Hydratationsprodukte des Zementsteins eingebaut, womit eine Zunahme der Betonfestigkeit an der Zinkoberfläche verbunden ist. In [30] wird dieses damit erklärt, dass durch die Umsetzung des Calciumhydroxozinkats die Struktur der Hydratationsprodukte insoweit verändert wird, als dass sich diese bevorzugt faserig ausbilden. Dadurch wird eine gute Verzahnung der Zinkschicht mit dem umgebenden Beton erreicht.

Die beiden gegenläufigen Wirkungen einer Wasserstoffentwicklung und der Ausbildung der Hydratationsprodukte an der verzinkten Oberfläche bestimmen im Ausziehversuch den Verlauf der Verbundspannung der verzinkten Bewehrung mit zunehmender Verschiebung. Meistens wird davon berichtet, dass sich das nur am Beginn der Betonerhärtung etwas ungünstigere Verbundverhalten einer verzinkten Bewehrung rasch verbessert. Schon wenige Tage nach dem Betonieren kann der Haftverbund verzinkter Stähle jenen unverzinkter sogar übersteigen (Bild 5, linker Bildteil) [16, 17, 31 bis 36]. Folglich sind auch die gemessenen Verbundspannungen höher als an unverzinkten Stählen (siehe unten).

Der Anstieg der Verbundkurven ab etwa 0,1 mm Verschiebung (Bild 5) zeigt, dass die Rippentragwirkung auch bei verzinkten Betonrippenstähen vorhanden ist. Im Bereich des Scherverbundes kann das Verbundverhalten insbesondere der dünneren verzinkten Betonrippenstähe u. U. auch ungünstiger als jenes unverzinkter Stäbe sein (Bild 5, rechter Bildteil). Dies hängt u. a. mit der Veränderung des Rippenprofils durch die Feuerverzinkung zusam-

men. Dünne Stäbe kühlen beim Ausziehen aus dem Zinkbad rascher ab als dickere Querschnitte, wodurch es u. U. zu Zinkverdickungen zwischen den Rippen der dünneren Stäbe kommen kann [17, 37]. Deshalb kann verzinkungsabhängig insbesondere bei dünnen Stabdurchmessern (Durchmesser ≤ 7 mm) die bezogene Rippenfläche und damit die Verbundwirkung durch eine Feuerverzinkung geringfügig verringert werden. Werden jedoch die Mindestwerte der DIN 488 für bezogene Rippenflächen eingehalten, was in der Regel der Fall ist [17, 38], so ist auch das Verbundverhalten der verzinkten dünneren Stäbe dem Verhalten der unverzinkten Stäbe gegenüber mindestens gleichwertig.

Die genannten Zusammenhänge zeigen, dass das Verbundverhalten von verzinkter Bewehrung in Beton nicht zuletzt davon abhängt, in welchem Alter des Betons entsprechende Untersuchungen durchgeführt werden. In einem frühen Betonalter (Versuche innerhalb der ersten sieben Tage) können die Ergebnisse zum Haftverbund durch Einflüsse des Zementes (Alkalität, Chromatgehalt) bestimmt werden und bei nicht sachgerechter Interpretation zu Fehlschlüssen für das langfristige Verhalten führen. Nicht zuletzt deshalb wird zum Verbundverhalten verzinkter Bewehrung in Beton in der Fachliteratur sehr widersprüchlich berichtet.

Einige Autoren der älteren Literatur berichten von einem ungünstigeren Haftverbund der untersuchten, meistens glatten verzinkten Betonstähe in Beton im Vergleich zu unverzinkten Stählen [39 bis 43]. Sie schreiben dieses Verhalten in erster Linie einer (vorübergehenden) Wasserstoffentwicklung an der verzinkten Stahloberfläche und einem zu geringen Chromatgehalt der verwendeten Zemente zu. In Versuchen von [39, 43] wurde an glatten dünnen Drähten festgestellt, dass sich der frühzeitige Haftverbund mit ansteigendem Chromatgehalt der verwendeten Zemente verbessert. In anderen Untersuchungen wird nachgewiesen, dass sich solche durch unterschiedliche Chromatgehalte bedingten Unterschiede im frühzeitigen Verbundverhalten bereits nach wenigen Tagen bis Wochen angleichen [17]. Im Fall niedriger Chromatgehalte im Zement kann das Verbundverhalten durch ein Chromatieren der verzinkten Bewehrungsstähe verbessert werden [43, 44]. Ein Chromatieren der Stähle ist bezüglich der Wirkung auf den Haftverbund der Verwendung eines chromathaltigen Zementes gleichzusetzen.

Andere Autoren [15, 17, 29, 31 bis 35] wiederum fanden mittels sog. Ausziehversuche keinen signifikanten Unterschied zwischen der Verbundfestigkeit glatter und gerippter verzinkter und unverzinkter Stähle. Sie fanden auch heraus, dass die Verbundspannungen glatter verzinkter Stäbe höher sind als jene glatter unverzinkter Stäbe.

Aufgrund der bekannten Wirkung des Chromatgehaltes auf den Reaktionsablauf der Calciumhydroxozinkate und das Passivierungsverhalten des Zinküberzuges wird befürchtet, dass das Verbundverhalten der verzinkten Stähle durch Verwendung chromatreduzierter Zemente dauerhaft nachteilig beeinflusst wird. Wenn überhaupt, kann jedoch nur der anfängliche Haftverbund betroffen sein, und aufgrund der geschilderten Sachverhalte sollte die Verbundspannung im Laufe der Hydratation ansteigen.

Die wohl umfangreichsten und auch aussagekräftigsten Untersuchungen zum Verbundverhalten feuerverzinkter Betonstähe in unter Verwendung chromatarmer Zemente hergestelltem Beton wurden in [35] dokumentiert. In Ausziehversuchen wurden unverzinkte und stückverzinkte glatte und gerippte Stäbe verglichen. Dem Beton wurden die gängigen Zusatzmittel zugegeben und es wurde eine Zementsorte mit einem relativ niedrigen Chromatgehalt von 3 ppm Chrom ausgewählt. Die Ausziehversuche wurden zudem in einem unterschiedlichen Alter durchgeführt. Als Versuchskörper wurde der nach RILEM/CEB/FIP seinerzeit festgelegte kubische Ausziehkörper (Pull-out-Test) gewählt.

Die wichtigsten Ergebnisse zum Verbundverhalten sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt. Die Versuche zeigen, dass das Verbundverhalten sowohl glatter als auch gerippter verzinkter Stäbe auch bei Verwendung eines chromatarmen Zementes eher besser ist als bei unverzinkten. Dies gilt auch, wenn die ausgewählten Zusatzmittel verwendet werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass chromatreduzierte Zemente mit etwa 2 ppm an löslichem Chromat (Chrom(VI)) sich vergleichbar verhalten. Bei Verwendung nahezu chromatfreier Zemente könnte sich die Einstellung der in den Tabellen 1 und 2 ausgewiesenen hohen Verbundspannungen verzinkter Stäbe u. U. zu etwa höheren Zeiten verschieben.

6 Abschließende Beurteilung

Die Verwendung feuerverzinkter Bewehrung dient dem Korrosionsschutz. Dieser beruht in erster Linie auf einer Passivierung der Zinkoberfläche. Diese Passivierung erfolgt in einem sehr frühen Stadium während der Erstarrung des Zementleims (Stunden bis wenige Tage nach dem Kontakt mit dem Frischbeton) unter Bildung von Calciumhydroxozinkat auf der Zinkoberfläche. Vor und während der Passivierung findet aktive Zinkkorrosion unter Wasserstoffentwicklung statt, welche den Erstarrungsverlauf des Betons/Mörtels zunächst blockiert und zu gewissen Gefügestörungen des Betons im Grenzbereich zum verzinkten Bewehrungsstahl führen kann. Letztlich führt die Morphologie der Hydratationsprodukte im Zusammenwirken mit den Korrosionsprodukten des Zinks aber zu einer Festigkeitssteigerung gegenüber den Verhältnissen im Grenzbereich unverzinkter Stahl/Beton. Die Haftung zwischen verzinkter Stahloberfläche und Beton/Mörtel und auch das Verbundverhalten der eingebetteten Bewehrungsstähe werden durch diese Vorgänge nicht nachteilig beeinflusst.

Zwei durch die Wahl der Zemente und deren Zusammensetzung bestimmte Aspekte sind von Einfluss auf die vorgenannten Zusammenhänge, nämlich die Alkalität und der Chromgehalt der Zemente. Die Wirkung der Alkalität auf die Zinkkorrosion unter Wasserstoffbildung und den Verlauf der Passivierung von Zinkoberflächen im Frischbeton/jungen Beton hängt in erster Linie vom Chromatgehalt der verwendeten Zemente ab:

- Die Intensität und Dauer aktiver Zinkkorrosion unter Wasserstoffentwicklung innerhalb eines Zeitrahmens von einigen Stunden bis zu wenigen Tagen ist tendenzmäßig umso ausgeprägter bzw. umso länger, desto höher die Alkalität und desto geringer der lösliche Chromatge-

Tabelle 1. Ergebnisse von Ausziehversuchen an gerippten unverzinkten und feuerverzinkten Stäben, Durchmesser 20 mm (Chromatgehalt der verwendeten Zemente 3 ppm) [35]
Table 1. Results of pull-out tests on ribbed non-galvanized and galvanized bars, diameter 20 mm (chromate content of used cements 3 ppm) [35]

Versuchs- serie	Oberfläche	Prüfalter Tage	Verbundspannungen bei		
			v = 0,01 mm N/mm ²	v = 0,5 mm N/mm ²	max F N/mm ²
LP	verzinkt	7	1,9	3,7	4,8
	verzinkt	14	2,0	3,6	4,9
	verzinkt	63	2,5	4,5	5,5
	unverzinkt	7	0,8	2,9	3,7
VZ	verzinkt	7	2,2	7,3	9,0
	verzinkt	14	3,3	9,0	11,0
	verzinkt	63	3,9	10,2	12,8
BE	verzinkt	7	3,1	6,7	8,1
	verzinkt	14	4,7	8,6	10,3
	verzinkt	63	5,2	11,2	12,4
BV	verzinkt	7	2,5	6,7	8,1
	verzinkt	14	3,2	8,6	10,6
	verzinkt	63	4,5	11,4	13,1
	unverzinkt	7	1,8	7,1	8,6
FM 1	verzinkt	7	2,8	8,6	10,5
	verzinkt	14	2,7	10,3	11,9
	verzinkt	63	3,2	11,2	13,8
	unverzinkt	7	1,2	7,6	9,2
FM 2	verzinkt	7	3,4	8,2	9,4
	verzinkt	14	3,9	9,4	10,7
	verzinkt	63	4,3	10,8	12,9
	unverzinkt	7	1,9	7,8	9,2
Z	verzinkt	49	4,9	13,9	16,2
	unverzinkt	49	2,7	12,9	14,6

LP = Luftporenbildner VZ = Verzögerer (Wirkstoff Phosphat)
 BE = Beschleuniger (Wirkstoff Aluminat) BV = Betonverflüssiger
 (Wirkstoff Ligninsulfonat) FM1 = Fließmittel (Wirkstoff Melamin-
 harz) FM2 = Fließmittel (Wirkstoff Naphthalinsulfonat, Formal-
 dehydcondensat)

Tabelle 2. Ergebnisse von Ausziehversuchen an glatten unverzinkten und feuerverzinkten Stäben, Durchmesser 20 mm, nach sieben Tagen (Chromatgehalt der verwendeten Zemente 3 ppm) [35]
Table 2. Results of pull-out tests on smooth non-galvanized and galvanized bars, diameter 20 mm, after seven days (chromate content of used cements 3 ppm) [35]

Versuchs- serie	Oberfläche	Verbundspannung bei	
		v = 0,5 mm N/mm ²	max F N/mm ²
LP	verzinkt	0,5	1,1
	unverzinkt	0,3	0,5
BV	verzinkt	1,5	2,0
	unverzinkt	0,7	0,9
FM 1	verzinkt	1,0	1,8
	unverzinkt	1,2	1,3
FM 2	verzinkt	2,1	2,8
	unverzinkt	1,1	1,4
Z	verzinkt	2,6	3,9
	unverzinkt	1,8	2,0

halt des verwendeten Zements bzw. der Porenlösung des Zementsteins ist.

- Im Fall der chromathaltigen Zemente sind es in erster Linie die alkalireichen Sorten (hohes Na₂O-Äquivalent), bei denen an eingebetteten verzinkten Teilen im Frischbeton/jungen Beton eine kurzzeitige Wasserstoffentwicklung stattfinden kann.
- Bei chromatreduzierten Zementen lässt sich die anfängliche aktive Zinkkorrosion unter Wasserstoffbildung auch bei den alkalärmeren Sorten nicht sicher ausschließen.
- Eine Verwendung chromatreduzierter Sorten sehr hoher Alkalität (Na₂O-Äquivalent > 1,1) führt sicherlich zu den auffälligsten Erscheinungen einer vorübergehenden Zinkkorrosion und Wasserstoffentwicklung.

Das Verbundverhalten der verzinkten Bewehrungsstähe wird durch die vorgenannten Vorgänge aus ingenieurmäßiger Sicht nicht nachteilig beeinflusst. Selbst bei Chromatgehalten der Zemente um 2 ppm Cr wurde keine baupraktisch relevante nachteilige Entwicklung des Verbundes durch eine Wasserstoffentwicklung an der Stahloberfläche festgestellt. Die Höhe der letztlich im erhärteten Beton messbaren Verbundspannungen war im Versuch beim verzinkten Stahl sogar höher als beim unverzinkten.

Nicht mit Sicherheit auszuschließen sind Veränderungen der Oberflächenstruktur des Betons durch in der Frischbetonmatrix aufsteigenden Wasserstoff, insbesondere wenn die Entfernung des verzinkten Einbauteils zur Betonoberfläche gering ist. Zu solchen Erscheinungen kommt es in erster Linie bei Verwendung chromatreduzierter Zemente, vor allem wenn gleichzeitig die Alkalität der verwendeten Zemente sehr hoch ist. Auch die Eigenschaften des Frischbetons, wie dessen durch die Verwendung von Fließmitteln beeinflusste Konsistenz, dürften von Einfluss auf solche Erscheinungen sein.

In [23] wird vorgeschlagen in Verbindung mit einer Verwendung feuerverzinkter Betonstähe Zemente mit nicht zu hoher Alkalität zu verwenden oder die Stähle vor dem Einbau durch Eintauchen in Chromatlösung zu passivieren. Dies weniger im Hinblick auf ein eventuell eingeschränktes Verbundverhalten des Stahls im jungen Beton, sondern weil bekanntermaßen die (hier nicht behandelte) Chloridverträglichkeit der Verzinkung bei steigender Alkalität des Zementsteinporenwassers geringer wird. Der Autor weist in diesem Zusammenhang darauf hin, dass sich die Alkalität der Zemente in den letzten 20 Jahren nicht unwesentlich erhöht hat. Deshalb empfiehlt er beim Einsatz verzinkter Bewehrung die Verwendung von Zementen mit Zumahlstoffen wie Flugasche und Silicastaub.

Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe, Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen, TRGS 613 (2002) Bundesarbeitsblatt 10/2002, S. 72.
- [2] *Pisters, H.*: Chrom im Zement und Chromatekzem. Zement-Kalk-Gips 19 (1966) 10, S. 467–472.
- [3] *Hjorth, L.*: The occurrence and prevention of cement eczema. World Cement Research and Development 26 (1995) 9, S. 93–96.

- [4] *Manns, W. und Laskowski, Chr.*: Eisen(II)sulfat als Zusatz zur Chromatreduzierung. *Beton* 49 (1999) 2, S. 78–85.
- [5] *Trithardt, J.*, Technische Universität Graz, persönliche Mitteilung.
- [6] *Rehm, G. und Lämmke, A.*: Korrosionsverhalten verzinkter Stähle im Zementmörtel und Beton. Schriftenreihe Deutscher Ausschuss für Stahlbeton 242 (1974), S. 46–60.
- [7] *Ludwig, H.-M.*: Firma E. Schwenk Zementwerke, persönliche Mitteilung.
- [8] *Nürnberger, U.*: Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen. Wiesbaden: Bauverlag 1995.
- [9] *Menzel, K.*: Zur Korrosion von verzinktem Stahl in Kontakt mit Beton, Dissertation Universität Stuttgart 1992.
- [10] *Kaesche, H.*: Zum Elektrodenverhalten des Zinks und des Eisens in Calciumhydroxidlösung und in Mörtel. *Werkstoffe und Korrosion* 20 (1969), S. 119–124.
- [11] *Duval, R. und Arliguie, G.*: Die Passivierung des Zinks in Calciumhydroxid im Hinblick auf das Verhalten von elektrolytisch verzinktem Stahl in Beton. *Mem. Sci. Rev. Metallurg.* 71 (1974), S. 719–727.
- [12] *Vinka, T.-G. und Becker, M.*: Corrosion of zinc coated steel in chromate reduced concrete Cost 521 „Corrosion of steel in reinforced concrete structures“, Workshop Belfast 2000, annual progress reports, S. 33–36.
- [13] *Andrade, C. und Macias, A.*: Galvanized reinforcements in concrete, S. 137–182; in “Surface coatings.2”, Elsevier Applied Science, London – New York, 1989.
- [14] *Fratesi, R., Moriconi, G., Bellezze, T. und Tittarelli, F.*: Influence of cement alkalinity on corrosion or galvanized steel bars in concrete. Cost 521 “Corrosion of steel in reinforced concrete structures“, Workshop Belfast 2000, annual progress reports, S. 45–52.
- [15] *Fratesi, R., Arliguie, G. und Benea, L.*: Effectiveness of galvanized steel to provide corrosion protection. Cost 521 “Corrosion of steel in reinforced concrete structures“, Workshop Belfast 2000, Proceedings of a European workshop, S. 81–96.
- [16] *Lieber, W.*: Einfluss von Zink auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzement. *Zement-Kalk-Gips* 56 (1965), S. 91–95.
- [17] *Mang, R. und Müller, H. H.*: Untersuchungen zur Anwendbarkeit feuerverzinkter Bewehrung im Stahlbetonbau. *Stahl und Eisen* 102 (1982), S. 79–84.
- [18] *Macias, A. und Andrade, C.*: Corrosion rate of galvanized steel immersed in saturated solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the pH range 12–13,8. *Br. Corros. J.* 18 (1983), S. 82–87.
- [19] *Sergie, C. et al.*: Corrosion of galvanized and galvanized steel in solutions of pH 9,0 to 14,0. *Corrosion* 41 (1985), S. 618–624.
- [20] *Macias, A. und Andrade, C.*: Corrosion of galvanized steel reinforcement in alkaline solutions. *Br. Corros. J.* 22 (1987), 113–118.
- [21] *Corderoy, D. J. H. und Herzog, H.*: Passivation of galvanized reinforcement by inhibitor anions, S. 142–159, in “Corrosion of reinforcing steel in concrete”. STP 713, ASTM, Philadelphia 1980.
- [22] *Martin, H. und Rauen, A.*: Untersuchungen über das Verhalten verzinkter Bewehrung in Beton. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton 242 (1974), S. 61–77.
- [23] *Fratesi, R.*: Galvanized steel reinforcement, S. 28–40. In: *Cigna, R., Andrade, C., Nürnberger, U., Polder, R., Weydert, R., Seitz, E.*: Cost Action 521 “Corrosion of steel in reinforced concrete structures”, Final report, European Communities, 2003.
- [24] *Riecke, E.*: Untersuchungen über den Einfluss des Zinks auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen. *Werkstoffe und Korrosion* 30, (1979), S. 619–631.
- [25] *Bird, C. F.*: The influence of minor constituents in portland cement on the behaviour of galvanized steel in concrete. *Corrosion prevention and control* 11 (1964), S. 17–21.
- [26] *Zinc Institute Inc.*: Galvanized reinforcement for concrete. Intern. Zinc Lead Research Organiz., 292 Madison Avenue, New York 1974.
- [27] *Vinka, T.-G.*: Corrosion of zinc coated steel in chromate reduced concrete with and without chlorides, S. 61–66. In: Cost 521 “Corrosion of steel in reinforced concrete structures“, Tampere Finland 2001, proceedings.
- [28] *Nürnberger, U.*: Besondere Maßnahmen für den Korrosionsschutz und zur Sanierung von Stahlbeton und Spannbeton. Stuttgart: Schriftenreihe Otto-Graf-Institut 79 (1988).
- [29] *Arliguie, G., Belaid, F. und Francois, R.*: Effect of galvanized coating and bars properties on bond strength of reinforcements, S. 37–43. In: Cost 521 “Corrosion of steel in reinforced concrete structures“, Workshop Belfast 2000, annual progress reports.
- [30] *Richartz, W.*: Über die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung des Zementsteins. *Beton* 19 (1969), S. 203–206 und 245–248.
- [31] *Brodbeck, M.*: Über die Haftfestigkeit von verzinkten und schwarzen Rundeisen in Beton. *Schweizer Bauzeitung* 72 (1954), S. 256–257.
- [32] *Bresler, B. und Cornet, J.*: Feuerverzinkter Stahl für Betonbewehrungen. *Deutsche Bauzeitung* 70 (1965), S. 762–766.
- [33] *Cornet, J. und Bresler, B.*: Corrosion of steel in prestressed concrete. *Mater. Protection* 4 (1965), S. 35–37.
- [34] *Sehlmeyer, E. A.*: Zink in Betonbau. *MM-Industriejournal* 77 (1971), S. 2217–2219.
- [35] *Koch, R. und Wohlfahrt, R.*: Einfluss von Betonzusatzstoffen und -mitteln auf das Verbundverhalten feuerverzinkter Betonstähle. *Betonwerk + Fertigteil-Technik* 52 (1988), S. 64–70.
- [36] *Fratesi, R., Moiconi G. und Coppola, L.*: The influence of steel galvanization on rebars behaviour in concrete, S. 630–641. In: “Corrosion of reinforcement in concrete construction”. SCI, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1996.
- [37] *Nürnberger, U.*: Eigenschaften von feuerverzinkten Überzügen auf kaltumgeformten Betonrippenstählen und Betonstahlmatten aus kaltgewalztem Betonrippenstahl. Schriftenreihe Deutscher Ausschuss für Stahlbeton 318 (1981), S. 1–30.
- [38] *Koch, R. und Wohlfahrt, R.*: Rippengeometrie und Verbundverhalten feuerverzinkter Betonstähle. *Betonwerk + Fertigteil-Technik* 53 (1989), S. 52–57.
- [39] *Burggrabe, A. H.*: Einflussfaktoren für das Verbundverhalten glatter verzinkter Bewehrungsstäbe aus Stahl im Beton. *Bauingenieur* 46 (1971), S. 366–369.
- [40] *Slater, W. A., Richard, F. E. und Scofield, G.*: Test of bond resistance between concrete and steel. Technical paper No. 173, National Bureau of Standards (1920), S. 9–33.
- [41] *Robinson, K. E.*: The bond strength of galvanized reinforcement. *Cement and Concrete Assoc.*, Technical report TRA 220, London 1956.
- [42] *Bird, C. E.*: Bond of galvanized steel reinforcements in concrete. *Nature (London)* 194 (1962) No. 4830, S. 798.
- [43] *Hofsoy, H. und Gukild, I.*: Bond studies on hot dip galvanized reinforcement in concrete. *ACI Journal* 66 (1969), S. 174–184.
- [44] *Scott, O. I. und Leung, H. J.*: Bond characteristics of concrete reinforcing tendons – coated with zinc. ILZRO Project Z E 222. Department of Mechanical Engineering, University of Newcastle, Australia 1978.



Prof. Dr.-Ing. Ulf Nürnberger
Materialprüfungsanstalt
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 4
70569 Stuttgart
ulf.nuernberger@mpa.uni-stuttgart.de