

**Korrosionsschutzwirkung von
Korrosionsschutzmassen für
Spannglieder ohne Verbund**

T 3071

T 3071

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

Im Originalmanuskript enthaltene Farbvorlagen, wie z.B. Farbfotos, können nur in Grautönen wiedergegeben werden. Liegen dem Fraunhofer IRB Verlag die Originalabbildungen vor, können gegen Berechnung Farbkopien angefertigt werden. Richten Sie Ihre Anfrage bitte an die untenstehende Adresse.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2005, ISBN 3-8167-6740-0

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00

Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.IRBbuch.de

Abschlussbericht

**für den Zeitraum November 2001 bis September 2004
zum Forschungsvorhaben
P 32-5-7.182-996/01**

mit dem Thema

Korrosionsschutzwirkung von Korrosionsschutzmassen für Spannglieder ohne Verbund

Forschungsstelle: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Fachgruppe: VII.3 – Dr.-Ing. Bernd Isecke, Dir. und Prof.

Projektleiter: Dr.-Ing. Jürgen Mietz

Bearbeiter: Dipl.-Ing. Annette Burkert
Dr.-Ing. Andreas Burkert
Dipl.-Ing. (FH) Bernhard Jonas
Dipl.-Ing. (FH) Gerd Eich
Dipl.-Ing. (FH) Joachim Baszynski

1 Einleitung

Für den Korrosionsschutz vorgespannter Systeme (z. B. Spannglieder ohne Verbund, Erd- und Felsanker) werden von der Industrie diverse Korrosionsschutzmassen angeboten. Sie sind dauerplastisch oder härten aus. Ihre Basis sind Fette, Wachse, Petrolate oder Kunststoffe, deren Korrosionsschutzwirkung aufgrund theoretischer Überlegungen und im Rahmen von Kurzzeitprüfungen (bis 1 Woche) nachgewiesen und nachvollziehbar ist. Für die Langzeitschutzwirkung auch unter kritischeren Umgebungsbedingungen gibt es bisher aber keine systematischen Untersuchungen.

Zur Zeit wird die Schutzwirkung durch Auftragung der Korrosionsschutzmassen auf Stahlplatten und deren Auslagerung in korrosionsfördernden Medien geprüft. Hierzu wurden vorhandene Prüfverfahren aus anderen Anwendungsbereichen herangezogen, so etwa die Salzsprühnebelprüfung nach der französischen Norm NFX 41-002 (ähnlich DIN 50021) und der Destillierwassernebel nach der gleichen französischen Norm (keine unmittelbar vergleichbare DIN-Norm). Diese Verfahren sind in der ETAG 013, Ausgabe Juni 2002 für die Zulassung von Fetten und Wachsen für den Einsatz im Spannstahlbereich vorgesehen. Dort finden sich auch die hinsichtlich der Korrosionsschutzeigenschaften zu erfüllenden Akzeptanzkriterien, wonach jeweils nach 168 h Prüfzeit keine Korrosion an den Prüfkörpern auftreten darf. Weitere Untersuchungen stützen sich für Wachse auf die Prüfung nach ISO 2160 (Kupferstreifen-Korrosion) und für Fette auf die DIN 51802 (SKF-Emcor-Verfahren). Die Beurteilung der Proben nach den Versuchen erfolgt dem Augenschein nach, wobei die ausgelagerten Prüfkörper keinerlei Veränderungen bzw. Korrosionserscheinungen zeigen dürfen.

Die bisher eingesetzten Prüfverfahren wurden aus anderen Einsatzbereichen übernommen. Wenig sinnvoll erscheint bereits die parallele Prüfung im Salz- und Destillierwassernebel, da nicht erkennbar ist, welche zusätzlichen Informationen daraus gegenüber der alleinigen Salzsprühnebelprüfung zu erwarten sind. Es ist zu bezweifeln, dass mit diesen Verfahren innerhalb der vorgesehenen Versuchszeiten, bei einer prinzipiell vorauszusetzenden Barrierefunktion, die Beurteilung der Schutzeigenschaften unter Praxisbedingungen möglich ist. Die Prüfungen können daher bestenfalls als Fehlstellenanalyse der Beschichtung dienen. Das Prüfverfahren nach ISO 2160 ist kein Verfahren zur Prüfung der Korrosionsschutzwirkung, sondern dient dem Nachweis, dass die Schutzmasse selbst nicht korrosiv wirkt. Nach DIN 51802 kann ermittelt werden, welchen Schutz gegen Korrosion das Fett den Wälzlagern, Gleitlagern und Gleitflächen in Gegenwart von Wasser unter weitgehend betriebsnahen Bedingungen gewährt. Damit ist bereits hinreichend beschrieben, dass es hier um die Bewertung für eine völlig andere Beanspruchungsart (dynamisch) geht, während im Spannstahlbereich das Schutzverhalten unter statischen Bedingungen entscheidend ist. Dies kann z. B. auf die Beurteilung thixotroper Massen eine entscheidende Bedeutung haben.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, die Sperrwirkung von vier handelsüblichen Korrosionsschutzmassen gegenüber Wasser, ihre Unterwanderungsneigung sowie ihre zusätzliche Korrosionsschutzwirkung zu untersuchen. Die Untersuchung der Korrosionsschutzwirkung erfolgte mittels Zeitreihen mit visueller und gravimetrischer Auswertung, deren Zielstellung insbesondere die Langzeitschutzwirkung unter kritischen Umgebungsbedingungen war. Zeitgleich wurde die Anwendbarkeit elektrochemischer Verfahren und deren Aussagefähigkeit hinsichtlich der Prüfung

des Korrosionsschutzvermögens der Produkte und ihrer Wasseraufnahme untersucht. Damit sollten geeignete Verfahren ermittelt werden, die systembezogene Untersuchungen zur Korrosionsschutzwirkung in Zeiträumen zwischen 1-3 Monaten gestatten.

2 Durchgeführte Arbeiten

2.1 Verwendete Korrosionsschutzmassen

Entsprechend dem Forschungsantrag wurden 4 handelsübliche Korrosionsschutzmassen eingesetzt:

2 Massen aus der Gruppe wachsartiger Verbindungen auf Petrolatumbasis

- Denso Jet
- Technische Vaseline COX GX

2 Massen aus der Gruppe der mit Metallseifen versetzten Öle

- Nontribos MP-2
- Texaco Lithac 142 MP

Referenzmassen

Zusätzlich wurden zwei Referenzmassen eingesetzt, die Ausgangssubstanz einer der o. g. Produkte sind, aber noch nicht konfektioniert sind und keine Korrosionsschutzinhibitoren enthalten.

- Denso Technische Vaseline als Ausgangsprodukt für Denso Jet
- Kalzium Abschmierfett als Ausgangsprodukt für Nontribos MP-2

Das Befetten der Stahlstäbe mit einer definierten Schichtdicke erfolgte mit Hilfe einer selbstentwickelten Strangpressmethode. Dabei wurden die Massen mit einer Kolbenhubpresse, deren Zylinderdurchmesser bzw. Auspressdüse die geforderte Umhüllung und die Stablänge sowie eine Zentrierung des Stabes berücksichtigt, blasenfrei in den Zylinder eingebracht und der vorher zentrisch eingesetzte Stab gemeinsam mit der Massenumhüllung durch einen Kolben ausgetrieben.

Für die Versuchsserien mit 0,07 mm Schutzschichtdicke wurde nach umfangreichen Vorversuchen mit verschiedenen Varianten eine spezielle Technik (Schmelzdüsenauftrag) entwickelt, mit der eine für alle Massen identische Schicht, deren Stärke von 0,07 mm gerade noch eine weitgehend gleichmäßige Umhüllung gewährleistet, auf das Stabmaterial aufgebracht werden kann.

2.2 Eingesetztes Stahlmaterial

Für die Untersuchungen unter 2.3 und 2.4.1 kamen Rundstäbe Durchmesser 5 mm (kaltgezogener Draht St 1570/1770) zum Einsatz.

Für die Dauerstandversuche unter praxisnaher Zugbelastung (Abschnitt 2.4.2) wurden Litzenproben (Durchmesser 15,3 mm, St 1570/1770) eingesetzt.

2.3 Zeitstandversuche

2.3.1 Wasseraufnahme der Korrosionsschutzmassen

Die verschiedenen Massen wurden in Kondenswasser-Konstantklima bei etwa 100% relativer Luftfeuchte und einer Temperatur von 30°C (ständige Betauung der Proben) ausgelagert und nach festgelegten Zeiten entnommen, gewogen und bis 210 Tage ausgelagert. Bewertet wurden die Massenänderung bzw. Wasseraufnahme sowie ggf. visuelle Veränderungen (Unterwanderungsneigung) der Massen.

2.3.2 Verhalten von Spannstählen mit Korrosionsschutzmassen unter Kondenswasserbeanspruchung

Die mit den Korrosionsschutzmassen beschichteten Spannstahlproben (Abb. 1, drei Schutzschichtdicken: Einfetten, 1 mm und 5 mm) wurden in Kondenswasser-Konstantklima bei etwa 100% relativer Luftfeuchte und einer Temperatur von 30°C (ständige Betauung der Proben) ausgelagert und nach festgelegten Zeiten entnommen, die Schutzmasse wird entfernt und das Erscheinungsbild der Probekörper hinsichtlich möglicher Korrosionserscheinungen und Unterwanderungsneigung bewertet. Bei stärkerem Korrosionsangriff wird der Massenverlust bestimmt.

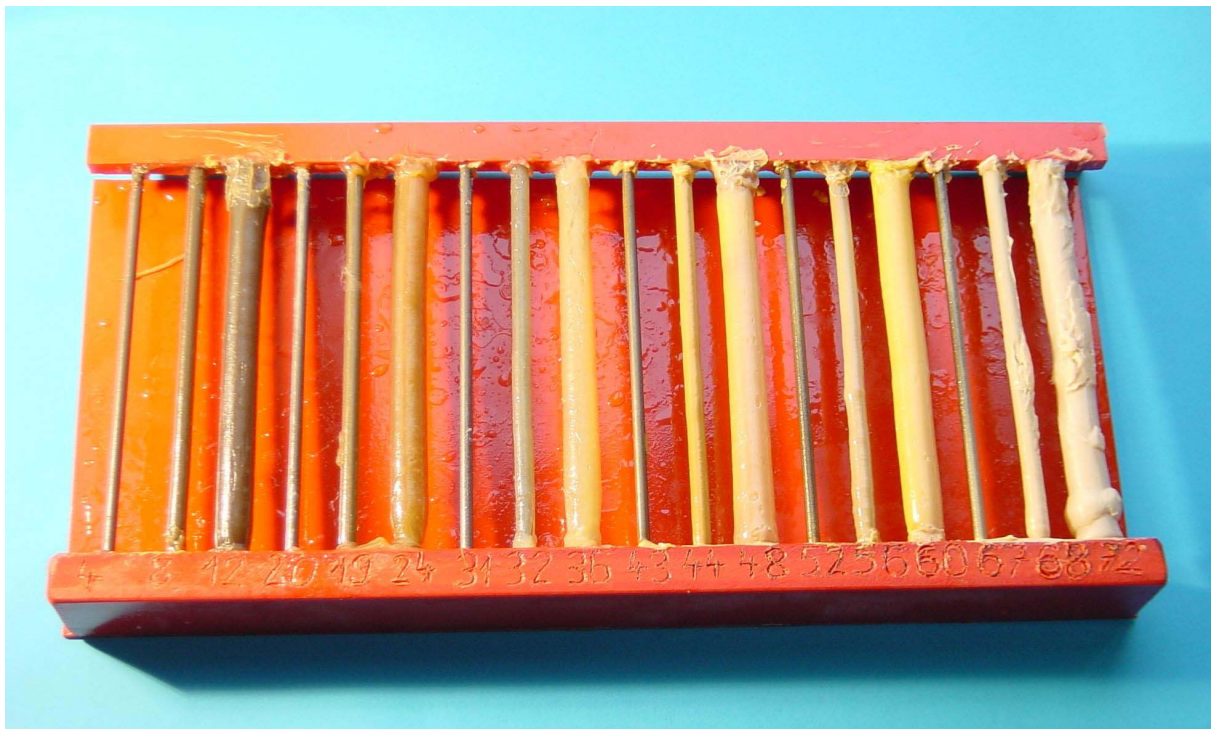


Abb. 1: Probenhalterung für das Kondenswasser-Konstantklima (30°C) in Anlehnung an DIN 50017

Später wurden die Versuche um eine Versuchsserie mit 0,07 mm Schutzschichtdicke erweitert.

2.3.3 Verhalten von Spannstählen mit Korrosionsschutzmassen unter Erdbodenbedingungen

Die mit den Korrosionsschutzmassen beschichteten Spannstahlproben (Schutzschichtdicke: 1 mm) wurden in einem Boden, angereichert mit mikrobiologischer Verunreinigung gemäß DIN EN ISO 846 und einer additiven Ergänzung von Inhaltsstoffen zur Einstellung der Bodenklasse III (stark aggressiv) nach DIN 50929-3 als Lösung ausgelagert. Außerdem wurden Versuche in einer äquivalenten Lösung entsprechend der Bodenklasse III durchgeführt (künstliche Bodenlösung mit 5 mmol Cl⁻/kg und 50 mmol SO₄²⁻/kg; pH-Wert 4,6). Nach unterschiedlich langen Auslagerungszeiten wurden die Proben aus den Standzylindern (Abb. 2) entnommen, visuell hinsichtlich möglicher Korrosionserscheinungen bewertet und Massenverluste durch gravimetrische Messungen ermittelt. Die Auswertungen wurden nach 200, 300, 400 und 500 Tagen vorgenommen.



Abb. 2: Probenaufstellung für die Auslagerungsversuche in künstlicher Bodenlösung und im aktivierten Boden Klasse III, mit starker Bodenaggressivität

2.4 Dauerstandversuche mit vorgespannten Spannstählen unter Erdbodenbedingungen

2.4.1 Versuche mit Einzeldrahtproben

Analog zu den Untersuchungen unter Abschnitt 2.3.3 wurden Versuche in einem Boden unter Zugbelastung ($0,75 \cdot R_m$), angereichert mit mikrobiologischer Verunreinigung gemäß DIN EN ISO 846 und einer additiven Ergänzung von Inhaltsstoffen zur Einstellung der Bodenklasse III (stark aggressiv) nach DIN 50929-3 als Lösung durchgeführt. Außerdem wurden Proben in einer äquivalenten Lösung entsprechend der Bodenklasse III ausgelagert.

Die Abb. 3 zeigt Spannrahmen mit eingefettetem Spannstäben unter Zugbelastung, die jeweils in verschiedenen Abschnitten mit einem aggressiven Boden der Bodenklasse III sowie mit einer äquivalenten Lösung entsprechend der Bodenklasse III beansprucht wurden. Eine kontinuierliche Überwachung der Spannung erfolgt über Dehnungsmessstreifen.



Abb. 3: Übersicht Spannrahmen mit beschichteten Spannstäben unter Zugbelastung, die jeweils in verschiedenen Abschnitten mit einem aggressiven Boden der Bodenklasse III sowie in einem Abschnitt mit einer äquivalenten Lösung entsprechend der Bodenklasse III beansprucht werden

2.4.2 Versuche mit Litzen

Vergleichbar den Versuchen unter 2.4.1 wurden auch Dauerstandversuche an vorgespannten 7-adrigen Litzen vorgenommen (s. Abb. 4). Dazu wurden die Litzen mit den verschiedenen Korrosionsschutzmassen (Schichtdicke ca. 2 mm) gleichmäßig beschichtet, gespannt und wie bei den Versuchen mit Einzeldrahtproben, jeweils in verschiedenen Abschnitten mit einem aggressiven Boden der Bodenklasse III sowie mit einer äquivalenten Lösung entsprechend der Bodenklasse III beansprucht. Die Zugbelastung beträgt $0,7 \times R_m$. Eine kontinuierliche Überwachung der Spannung erfolgt über Dehnungsmessstreifen.

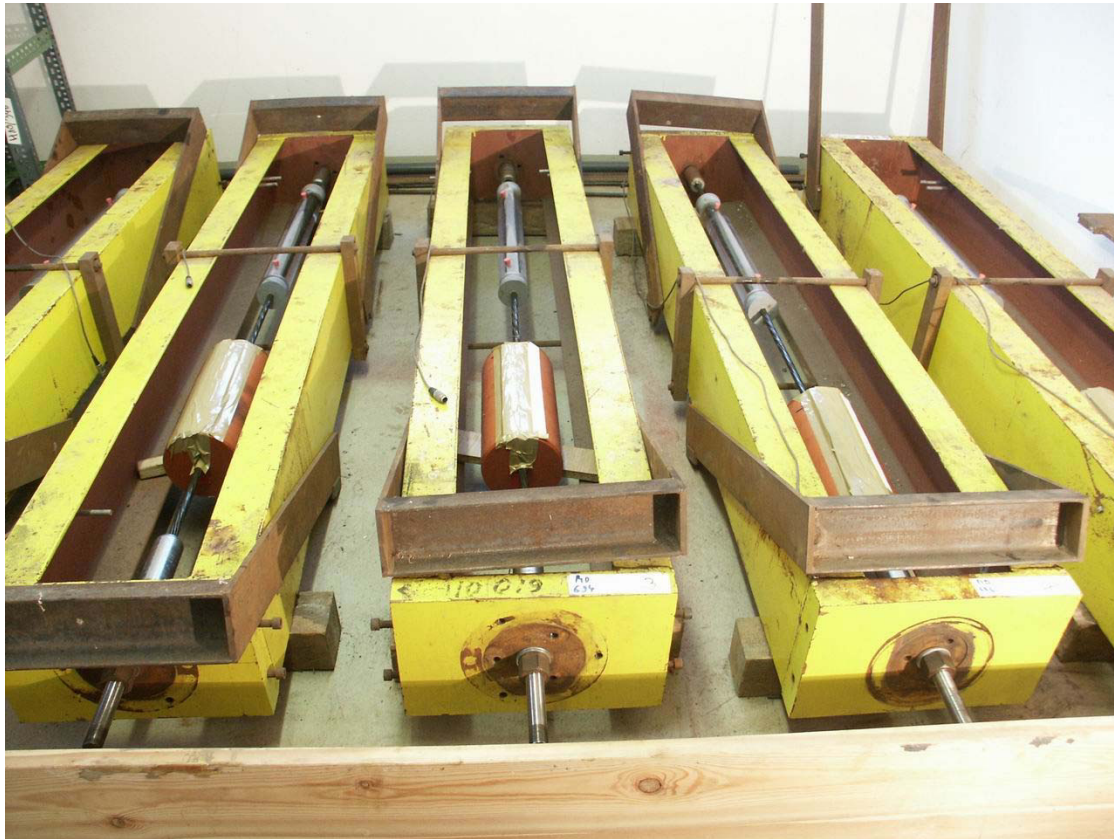


Abb. 4: Übersicht Spannrahmen mit beschichteten Litzen unter Zugbelastung, die jeweils in verschiedenen Abschnitten mit einem aggressiven Boden der Bodenklasse III sowie in einem Abschnitt mit einer äquivalenten Lösung entsprechend der Bodenklasse III beansprucht werden

2.5 Elektrochemische Untersuchungen

Zeitgleich mit den o. g. Auslagerungsversuchen wurden Prüfkörper (Stahlproben mit Korrosionsschutzmasse) mit einer äquivalenten Lösung entsprechend der Bodenklasse III beansprucht, an denen elektrische Größen bzw. elektrochemische Messgrößen Aufschluss über die Wasseraufnahme und die Korrosionsschutzwirkung der Massen geben sollen. Folgende Verfahren wurden hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten untersucht:

- Potentialmessungen
- Aufnahme von Polarisationskurven
- Impedanzmessungen mit Geräten der Fa. Solartron (Impedance Gain-Phase Analyzer 1260 und dem Electrochemical Interface SI 1287)
- Messung von Kurzschlussströmen

Für die elektrochemischen Messungen wurden Messzellen mit einer Probenaufnahme verwendet, bei der die Spannstäbe von außen kontaktiert werden können, siehe Abb. 5. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, dass eine Bezugs- bzw. Gegenelektrode eingeführt werden kann. Die Proben mit 1 mm Schichtdicke wurden nur teilweise beschichtet, damit ein Einspannen der Probe möglichst ohne Beschädigung der Beschichtung erfolgt. Der Auftrag der Massen erfolgte, wie für die bisherigen Untersuchungen mit der Strangpressmethode bzw. für 0,07 mm mit der bezeichneten Schmelzdüsentechnik.



Abb. 5: Probenpräparation für elektrochemische Messungen

Im weiteren Projektverlauf wurde eine Messzelle entwickelt, die den spezifischen Anforderungen der Prüfaufgabe besser gerecht wird. Die Messzelle (Abb. 6) besteht aus einem Prüfkopf, mit jeweils einer Probe aus Kupfer und Magnesium sowie zwei Stahlproben.



Abb. 6: Messzelle zur Prüfung der Schutzwirkung von Korrosionsschutzmassen

Die Metallproben werden im mittleren Bereich des Prüfkopfes so positioniert, dass sie untereinander einen gleichen Abstand aufweisen und mit der Prüfkopfoberfläche abschließen. Anschließend wird der Innenbereich des Prüfkopfes mit den Proben einseitig auf einer Drehmaschine soweit abgearbeitet, bis der erreichte Höhenunterschied zum Randbereich der vorgesehenen Schichtdicke für die Applikation der Korrosionsschutzmasse entspricht (z. B. 1 mm). Anschließend werden auf der gegenüberliegenden Seite (Unterseite des Prüfkopfes) elektrische Kontakte angebracht, die der Kontaktierung der Proben für die spätere Prüfung dienen.

Nach Auftragung der Korrosionsschutzmasse im vorgesehenen Bereich wird durch mehrfaches Abstreifen mit einem Werkzeug, welches auf den Randbereichen des Prüfkopfes aufliegt, eine gleichmäßige, weitgehend blasen- und porenfreie Schicht hergestellt. So können von unterschiedlichen Korrosionsschutzmassen definierte Schichtdicken auf die in der Zelle integrierten Metallproben waagrecht aufgetragen werden. Diese Vorgehensweise gewährleistet eine hohe Reproduzierbarkeit bei der Auftragung der Schutzmassen.

Nach Applikation der Schutzmasse wird ein beidseitig offener Kunststoffzylinder auf den Prüfkopf aufgesetzt. Die seitliche Abdichtung erfolgt durch die Korrosionsschutzmasse selbst. In diesen Kunststoffzylinder wird die Bodenlösung als vorgesehenes Prüfmedium eingefüllt.

Anhand dieser Messungen lässt sich das Korrosionsschutzverhalten der Massen eingehend untersuchen. In erster Linie wird dafür die Messung der Kontaktströme beim Kurzschluss zwischen den verschiedenen Metallen bewertet. Der Kontakt zwischen den Metallproben wird nur bei der Prüfung für etwa 30 s hergestellt und anschließend wieder aufgehoben. Mittels eines Null-Widerstands-Amperemeters und bei ausreichender Abschirmung der Messzelle können Ströme im Bereich ab etwa 10 pA detektiert werden.

3 Ergebnisse

3.1 Zeitstandversuche

3.1.1 Wasseraufnahme der Korrosionsschutzmassen

Die Prüfung des Wasseraufnahmevermögens an auf Glasplatten aufgetragenen Masseschichten mit identischer Fläche und Dicke bei Lagerung im Winkel von 45 °, 100 % rF, 30°C musste abgebrochen werden, da die Fette auslitten und die Schichten von der Glasplatte abrutschten. Eine niedrigere Temperatur hätte keinen praktischen Aussagewert und wäre anlagentechnisch (Sommermonate) auch nicht zu realisieren; eine waagerechte Lagerung hätte die Auslitterung nicht verhindert. Als Alternative wurden Petrischalen (10 cm Ø) möglichst hohlraumfrei mit den Massen gefüllt, gewogen und waagrecht der klimatischen Belastung (siehe 2.3.1) unterzogen.

Die Ermittlung der Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit wurde durch Wiederholungswägungen vorgenommen. Gewisse Unsicherheiten und Schwankungen der Messwerte können durch das Abtrocknen der Massenoberfläche mit einem Lössblatt entstanden sein. Nach längeren Auslagerungszeiten kam es auch durch Randeinflüsse zu einer vom Rand ausgehenden, seitlichen Unterwanderung der Massen mit Kondenswasser. Dann mussten die Versuche abgebrochen werden. Die Abb. 7 zeigt die prozentuale Wasseraufnahme der sechs untersuchten Massen während der 210-tägigen Auslagerung.

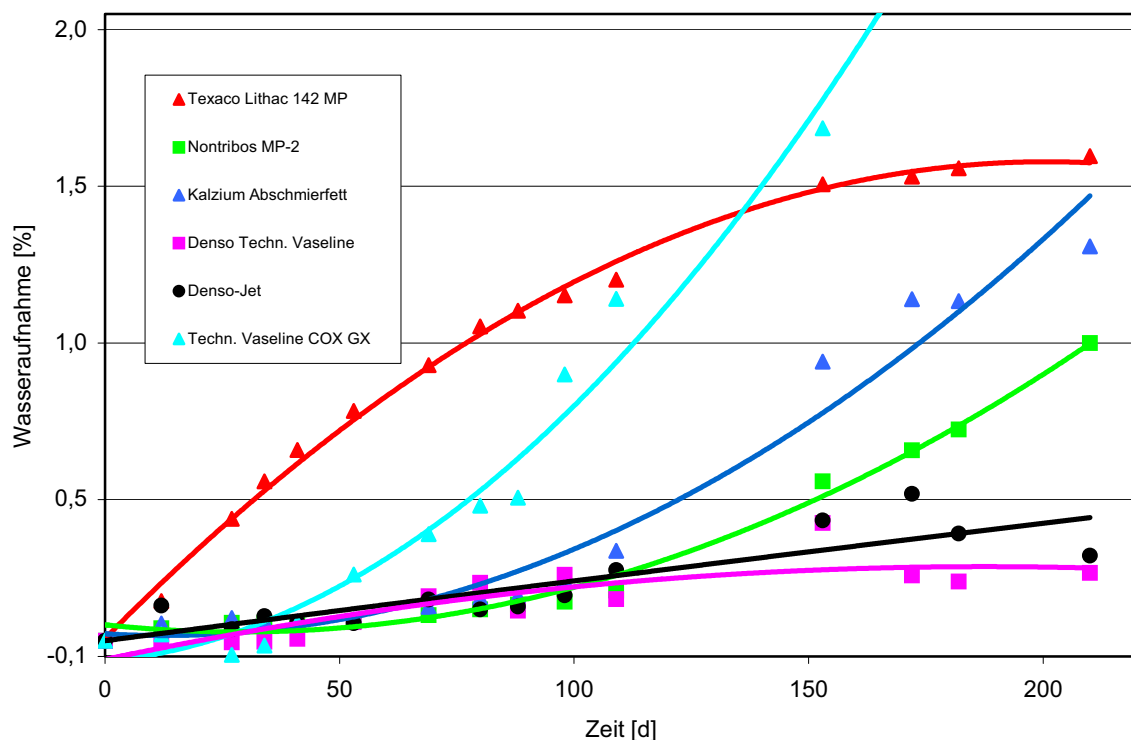


Abb. 7: Wasseraufnahme im Kondenswasser-Konstantklima (30°C) in Anlehnung an DIN 50017

Am besten abgeschnitten haben Denso-Jet und dessen Ausgangsprodukt die Denso Technische Vaseline. Eher im Mittelfeld liegen die Korrosionsschutzmassen Nontribos und wiederum dessen Ausgangsprodukt das Kalzium Abschmierfett. Am

schlechtesten haben Texaco Lithac und COX GX abgeschnitten. Bei COX GX mussten die Versuche vorzeitig, wegen Unterwanderung der Massen, abgebrochen werden.

Die Abb. 8 zeigt jeweils eine Probe vom Kalzium Abschmierfett und eine Probe von Texaco Lithac nach einer Auslagerungszeit von 90 Tagen. Beim Kalzium Abschmierfett ist eine geringe Wasseraufnahme (unter 0,25%) durch die Farbänderung der Korrosionsschutzmasse zu erkennen. Die Probe mit Texaco Lithac zeigt, dass in derselben Zeit bereits ca. ein dreiviertel der Masse eine Wasseraufnahme zeigt. Im Diagramm liegt die Wasseraufnahme über 1,5 %.



Abb. 8: Proben Kalzium Abschmierfett (links) und Texaco Lithac (rechts) nach 90 Tagen im Kondenswasser-Konstantklima (30°C) in Anlehnung an DIN 50017

3.1.2 Verhalten von Spannstählen mit Korrosionsschutzmassen unter Kondenswasserbeanspruchung

Die Auslagerungsversuche im Kondenswasser-Konstantklima erfolgten bis zu 500 Tagen. Die Auswertung der ersten Probenreihe nach 180 Tagen Auslagerung (Abb. 9) hat gezeigt, dass nur Proben mit einer dünnen Fettschicht z. T. nennenswerte Massenverluste durch Korrosion aufweisen.

Hierbei handelt es sich aber offensichtlich um einen Effekt, der durch einen ungleichmäßigen Korrosionsschutzmassenfilm verursacht wurde, so dass örtlich Bereiche fast völlig ohne Schutzmasse vorlagen. Da diese Form der Probenpräparation eher zufällig ist und bei den späteren Probeentnahmen keine Systematik aufweist, wird sie bei den nachfolgenden Ergebnisdarstellungen vernachlässigt. Rückschlüsse auf eine unterschiedliche Korrosionsschutzwirkung können aus diesen Ergebnissen nicht abgeleitet werden.

Zwischen den Proben mit 1 und 5 mm Schichtdicke traten keine signifikanten Unterschiede auf. Weitere Probenentnahmen erfolgten nach 300, 400 und 500

Tagen. Die Abb. 10 zeigt den Massenverlust der Spannstahlproben für die Schichtdicke von einem Millimeter nach unterschiedlichen Versuchszeiten.

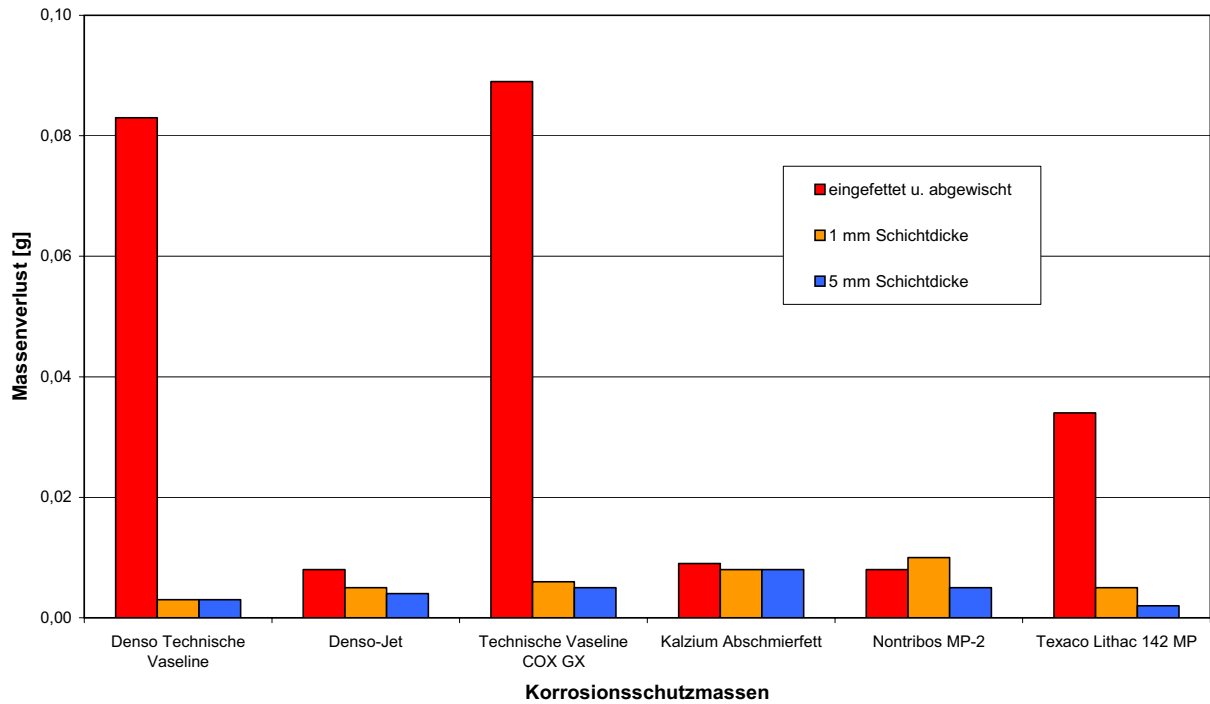


Abb. 9: Massenverlust an Spannstahlproben mit unterschiedlicher Schichtdicke nach 180 Tagen im Kondenswasser-Konstantklima (30°C) in Anlehnung an DIN 50017

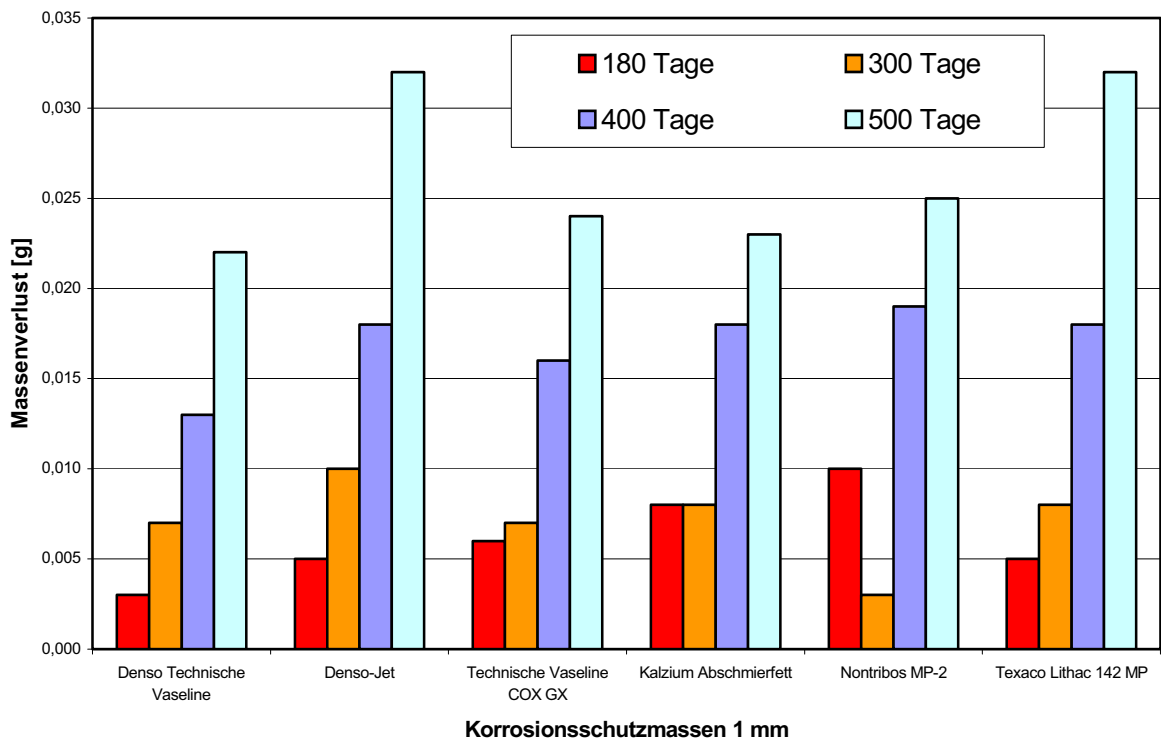


Abb. 10: Massenverlust an Spannstahlproben mit 1 mm Schichtdicke nach 180, 300, 400 und 500 Tagen im Kondenswasser-Konstantklima (30°C) in Anlehnung an DIN 50017

Die 1 mm dick befetteten Spannstahlproben zeigen zwischen 180 und 300 Tagen an den meisten Proben einen geringen Anstieg des Massenverlustes. Eine deutliche

Vergrößerung des Massenverlustes ist nach 400 Tagen zu erkennen, wobei der absolute Massenverlust weiterhin sehr gering ist. Nach weiteren 100 Tagen erfolgte ein nochmaliger Anstieg des Massenverlustes bei allen Korrosionsschutzmassen. Einen stärkeren Anstieg des Massenverlustes um etwa 0,03 g weisen Denso-Jet und Texaco Lithac 142 MP auf. Der gleichmäßige Flächenabtrag ist insgesamt sehr gering, da ein Massenverlust von 0,03 g im Jahr an diesen Proben einem gleichmäßigen Flächenabtrag von etwa 0,001 mm/a entspricht. Zwischen der Gruppe der wachsartigen Verbindungen auf Petrolatumbasis und der Gruppe der mit Metallseifen versetzten Öle ist kein signifikanter Unterschied zu finden.

Die Abb. 11 zeigt den Massenverlust an Spannstahlproben mit 5 mm Korrosionsschutzmasse nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten.

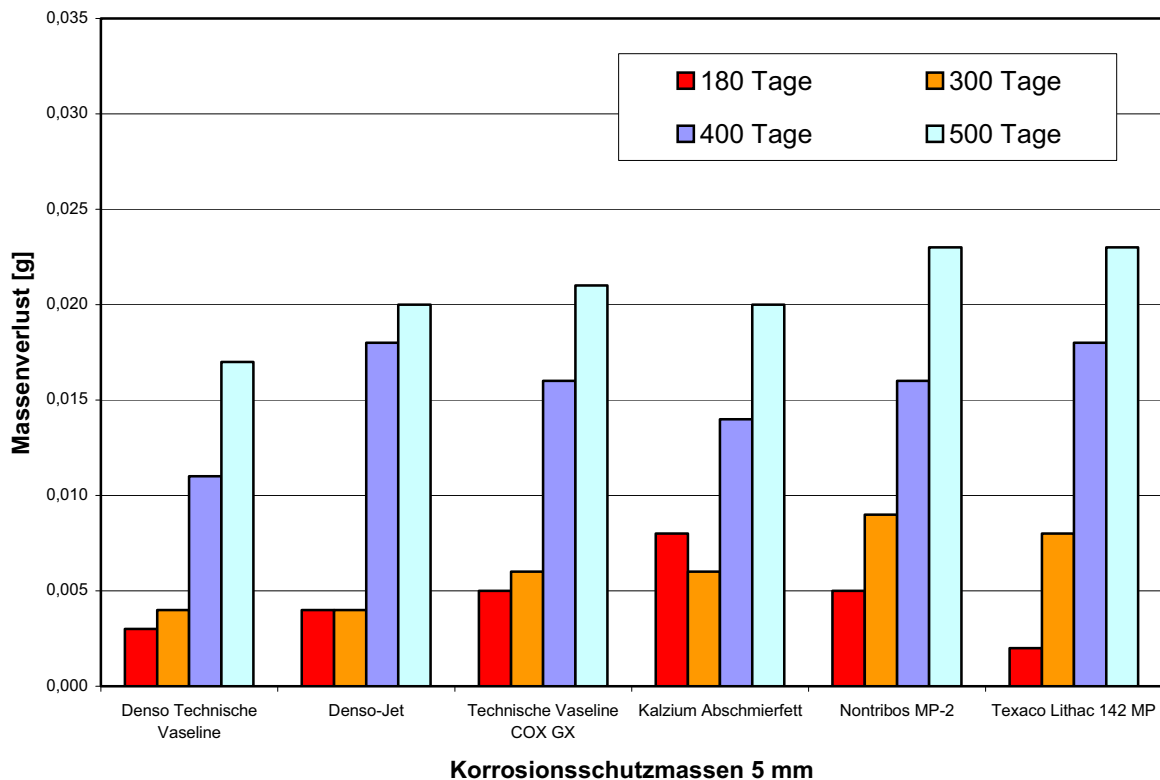


Abb. 11: Massenverlust an Spannstahlproben mit 5 mm Schichtdicke nach 180, 300, 400 u. 500 Tagen im Kondenswasser-Konstantklima (30°C) in Anlehnung an DIN 50017

Bis auf Texaco Lithac zeigen die Korrosionsschutzmassen zwischen 180 und 300 Tagen keinen großen Unterschied in den Massenverlusten. Wie in Abb. 8b ist eine deutliche Zunahme des Massenverlustes nach 400 Tagen zu erkennen. Nach weiteren 100 Tagen fällt der Anstieg dann wieder geringerer aus. Das Verhalten ist vergleichbar mit den Proben mit 1 mm Schichtdicke. Zwischen der Gruppe der wachsartigen Verbindungen auf Petrolatumbasis und der Gruppe der mit Metallseifen versetzten Öle ist kein signifikanter Unterschied zu finden. Der absolute Massenverlust liegt etwa in der Größenordnung wie bei den 1 mm beschichteten Proben.

In den Abb. 12-14 ist der Massenverlust der Proben von einem und fünf Millimetern Beschichtungsdicke, nach einer Auslagerungszeit von 180, 400 und 500 Tagen,

dargestellt. Bis zu 400 Tagen zeigt sich, dass eine unterschiedliche Dicke der Beschichtung bei dieser Form der Auslagerung keinen signifikanten Einfluss ausübt.

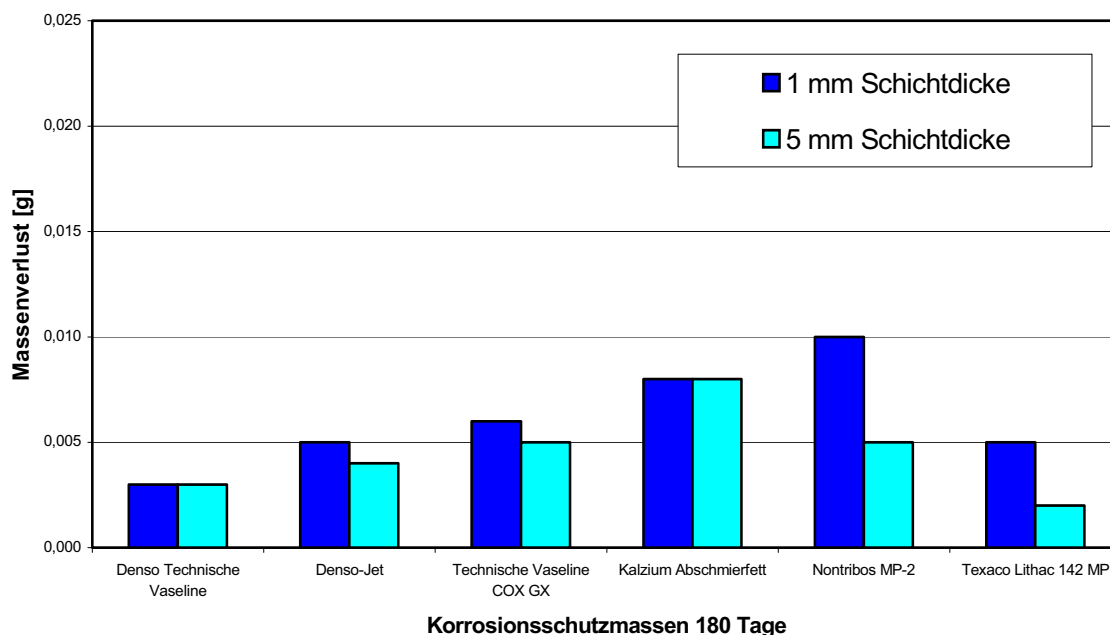


Abb. 12: Massenverlust an Spannstahlproben mit 1 und 5 mm Schichtdicke nach 180 Tagen im Kondenswasser-Konstantklima (30°C) in Anlehnung an DIN 50017

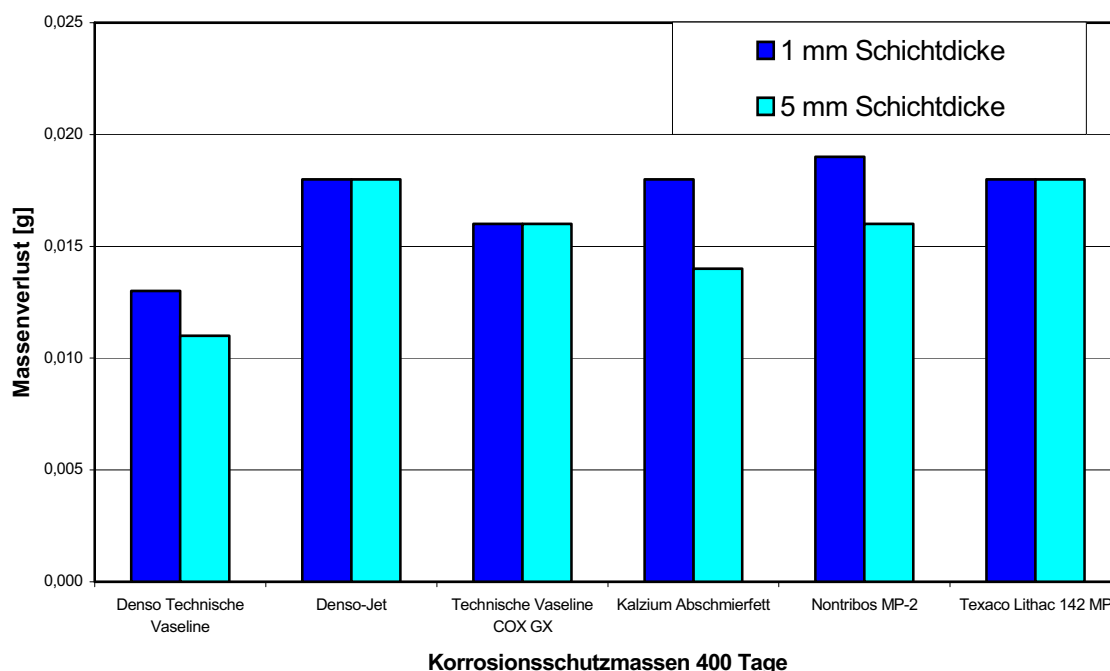


Abb. 13: Massenverlust an Spannstahlproben mit 1 und 5 mm Schichtdicke nach 400 Tagen im Kondenswasser-Konstantklima (30°C) in Anlehnung an DIN 50017

Nach 500 Tagen Auslagerung konnte an den Proben mit 1 mm Beschichtung ein geringfügig stärkerer Massenverlust festgestellt werden. Etwas ausgeprägter ist der Unterschied bei den Massen Denso Jet und Texaco Lithac 142 MP. Nach dem Beizen zeigten die Stäbe untereinander keine unterschiedlichen Korrosionser-

scheinungen. Das Angriffsbild war jeweils durch einen überwiegend gleichmäßigen Flächenabtrag gekennzeichnet. Die flächenbezogenen Massenverluste sind mit Werten um 0,001 mm/a insgesamt sehr gering.

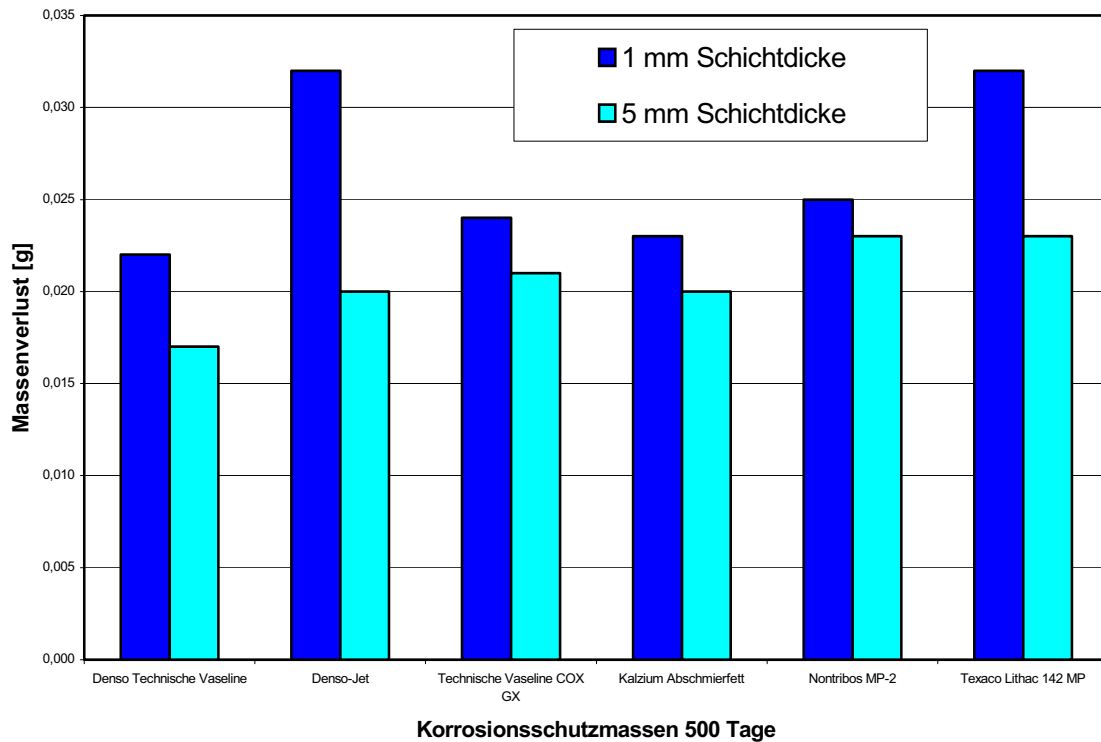


Abb. 14: Massenverlust an Spannstahlproben mit 1 und 5 mm Schichtdicke nach 500 Tagen im Kondenswasser-Konstantklima (30°C) in Anlehnung an DIN 50017

Die Abb. 15 zeigt die Proben nach 500 Tagen Kondenswasserbeanspruchung bei 30 °C kurz nach der Entnahme aus der Klimakammer. Außer den Proben von Denso Technische Vaseline und Denso-Jet zeigen alle anderen Korrosionsschutzmassen eine teilweise rissige und porige bzw. zum größten Teil abgerutschte Schicht. Eine farbliche Veränderung der Korrosionsschutzmassen fand nach relativ kurzer Zeit bei fast allen Proben statt. Eine Ausnahme bildet die Masse Denso Technische Vaseline, die während der gesamten Versuchszeit nahezu unverändert blieb.

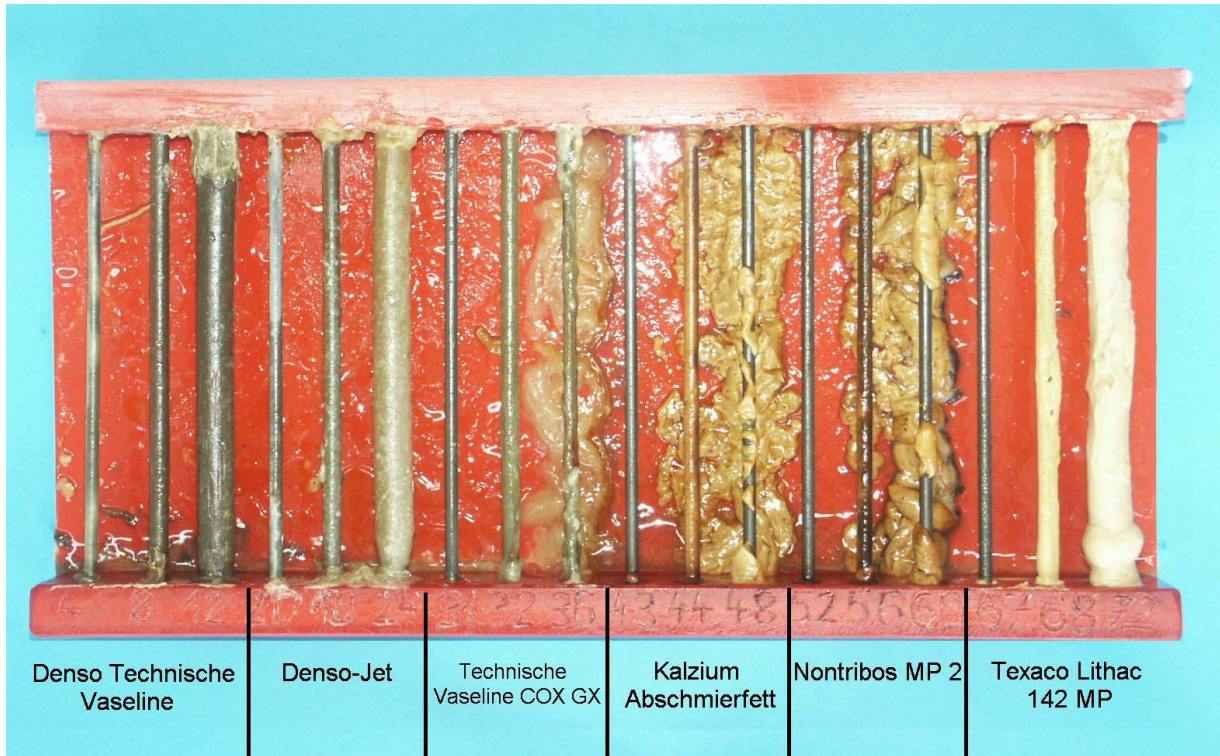


Abb. 15: Spannstaahlproben von links: beschichtet und abgewischt, 1 mm und 5 mm Schichtdicke nach 500 Tagen im Kondenswasser-Konstantklima (30°C) in Anlehnung an DIN 50017

Auf der Grundlage der zuvor gewonnenen Ergebnisse wurde das Versuchsprogramm auf Proben mit 0,07 mm Beschichtung erweitert. Um bei dieser sehr dünnen Beschichtung eine höhere statistische Sicherheit der Ergebnisse zu erhalten, wurden von jeder Korrosionsschutzmasse drei Vergleichsstäbe angefertigt. Die in der Abb. 16 gezeigten Stäbe wurden nach 100 Tagen Auslagerung im Kondenswasser-Konstantklima (30°C) entnommen.



Abb. 16: Spannstaahlproben mit 0,07 mm Schichtdicke nach 100 Tagen im Kondenswasser-Konstantklima (30°C) in Anlehnung an DIN 50017; von links jeweils drei Stäbe: Texaco Lithac 142 MP, Nontribos MP-2, Kalzium Abschmierfett, Technische Vaseline COX GX, Denso Technische Vaseline, Denso-Jet.

Die Spannstahlstäbe wurden anschließend gebeizt und gravimetrisch ausgewertet. Abb. 17 zeigt die berechneten Mittelwerte aus den einzelnen Massenverlusten sowie den Minimal- und Maximalwert.

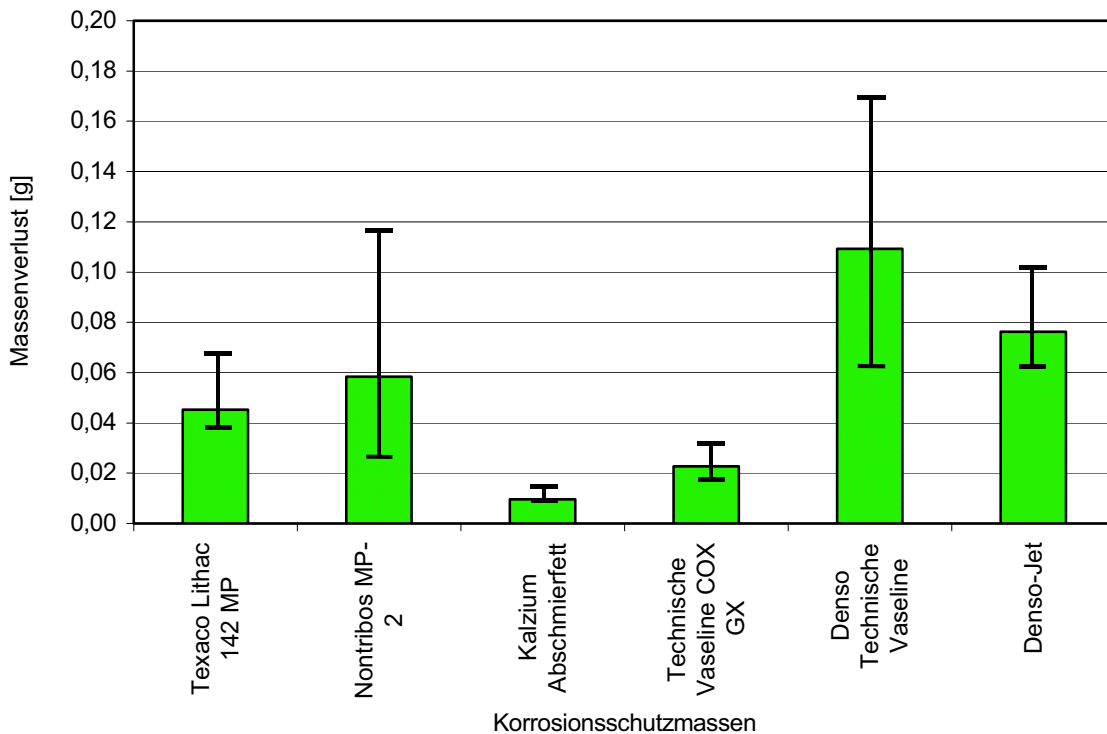


Abb. 17: Spannstahlproben mit 0,07 mm Schichtdicke nach 100 Tagen im Kondenswasser-Konstantklima (30°C) in Anlehnung an DIN 50017; die dargestellten Werte sind die Mittelwerte; zusätzlich wurde der Minimal- und Maximalwert angegeben.

Innerhalb der ersten sieben Auslagerungstage waren an allen drei Spannstabproben mit Texaco Lithac 142 MP als auch an Nontribos MP-2 mehrere punktförmige Korrosionsangriffe zu erkennen. Gleiches gilt für Denso-Jet an zwei Auslagerungsproben. Einen sehr geringen Korrosionsangriff bzw. keinen Angriff zeigten nach 100 Tagen Auslagerung nur die Proben mit Kalziumabschmierfett.

3.1.3 Verhalten von Spannstählen mit Korrosionsschutzmassen unter Erdbodenbedingungen

Bei den in der Bodenumgebung ausgelagerten Proben zeigten sich deutlich stärkere Korrosionserscheinungen als bei den Proben in der Kondenswasserlagerung. Diese zeigten sich in absoluten Massenverlusten, die bis zu zwei Zehnerpotenzen erhöht waren (Abb. 18). Ein Massenverlust von 1 g im Jahr entspricht an dieser Probenform einem gleichmäßigen Flächenabtrag von etwa 0,016 mm/a.

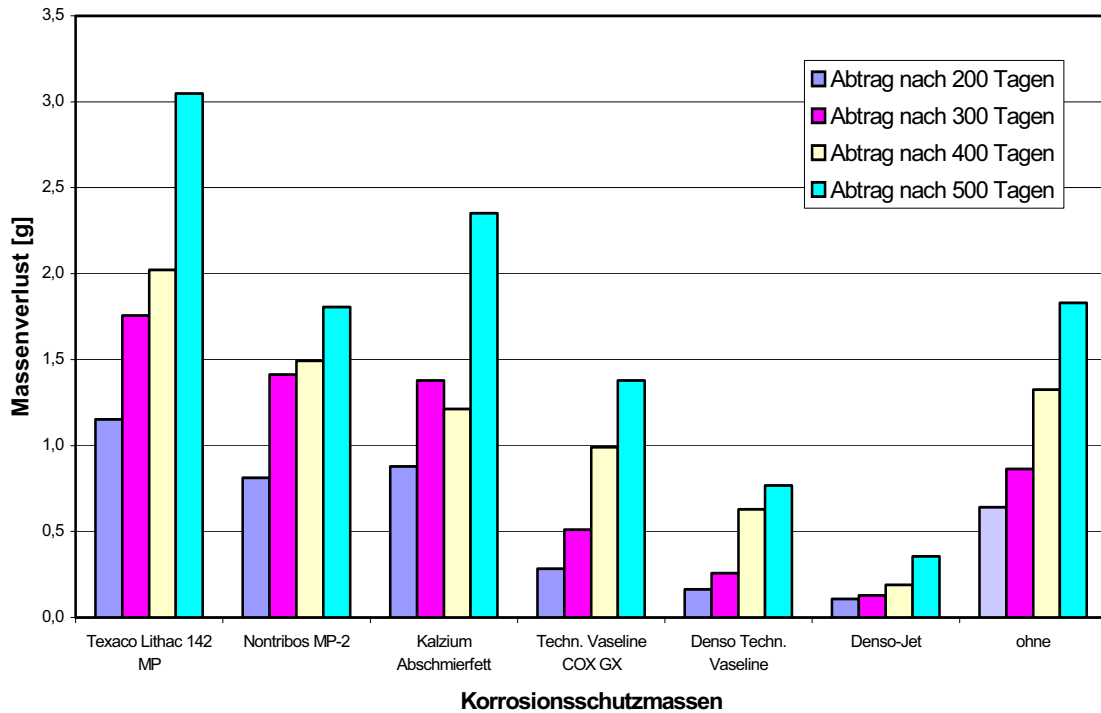


Abb. 18: Massenverlust an Spannstahlproben mit 1 mm Schichtdicke nach 200, 300, 400 und 500 Tagen im aktivierten Boden Klasse III, mit starker Bodenaggressivität

Die Gruppe der wachsartigen Verbindungen zeigt gegenüber den mit Metallseifen versetzten Ölen einen geringeren Massenverlust, da größere Bereiche der Massen, durch die bessere Haftung und Konsistenz, noch weitgehend unverletzt erhalten blieben. Die Spannstähle zeigen nach dem Auslagerungsversuch einen überwiegend örtlichen Korrosionsangriff (Abb. 19). Hervorzuheben ist dabei, dass auch das Stabmaterial ohne Korrosionsschutzmasse einen örtlich verstärkten Korrosionsangriff zeigt. Das ist darauf zurückzuführen, dass sich beim Ziehen der Stab erwärmt und durch das verwendete Ziehöl eine sehr glatte Oberfläche mit Rückständen des Ziehöls entsteht. Diese Oberfläche wirkt wie eine gestörte Barrierschicht, die an Fehlstellen verstärkt angegriffen wird.

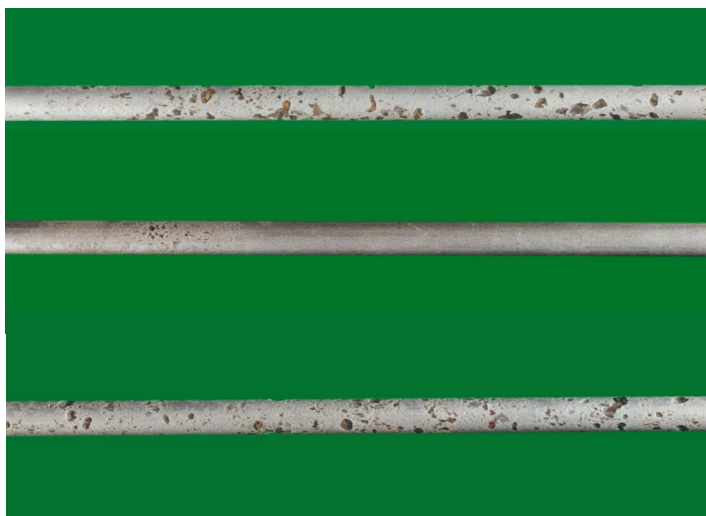


Abb. 19: Stababschnitte von jeweils 10 cm nach dem Beizen, ausgelagert im aktivierten Boden, von oben: Texaco Lithac 142 MP, Denso-Jet, ohne Korrosionsschutzmasse

Im Gegensatz dazu zeigen die aus dem Auslagerungsversuch in der Bodenlösung entnommenen Proben, abgesehen von der Vergleichsprobe ohne Beschichtung, sowohl visuell als auch gravimetrisch praktisch keine Veränderungen gegenüber dem Ausgangszustand. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wird in Abb. 20 zunächst der gleiche Maßstab wie in Abb. 18 gezeigt.

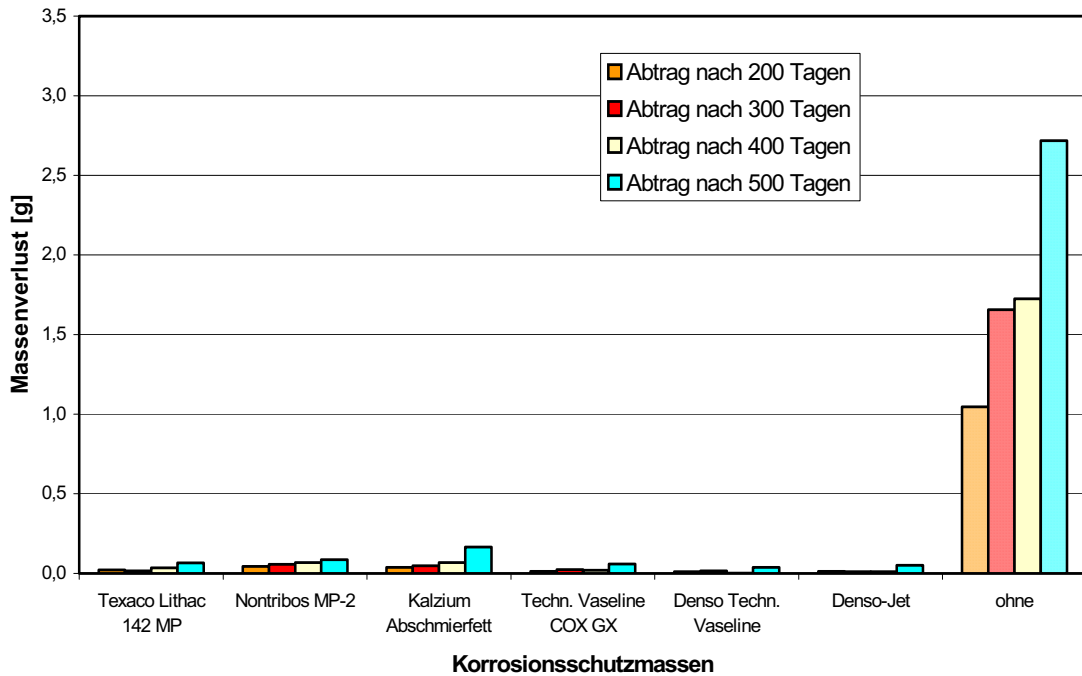


Abb. 20: Massenverlust an Spannstahlproben mit 1 mm Schichtdicke nach 200, 300, 400 und 500 Tagen in einer künstlicher Bodenlösung mit 5 mmol Cl⁻/kg und 50 mmol SO₄²⁻/kg (pH-Wert 4,6)

In Abb. 21 wird der Maßstab dann den wesentlich geringeren Abtragsraten angepasst und ermöglicht so einen Vergleich der Schutzmassen untereinander. Auch hier ist zu erkennen, dass die Proben mit wachsartigen Massen tendenziell geringere Abtragsraten zeigen als die ölhaltigen Massen. Nach 500 Tagen kommt es bei den wachsartigen Korrosionsschutzmassen zu einem signifikanten Anstieg der Massenverluste.

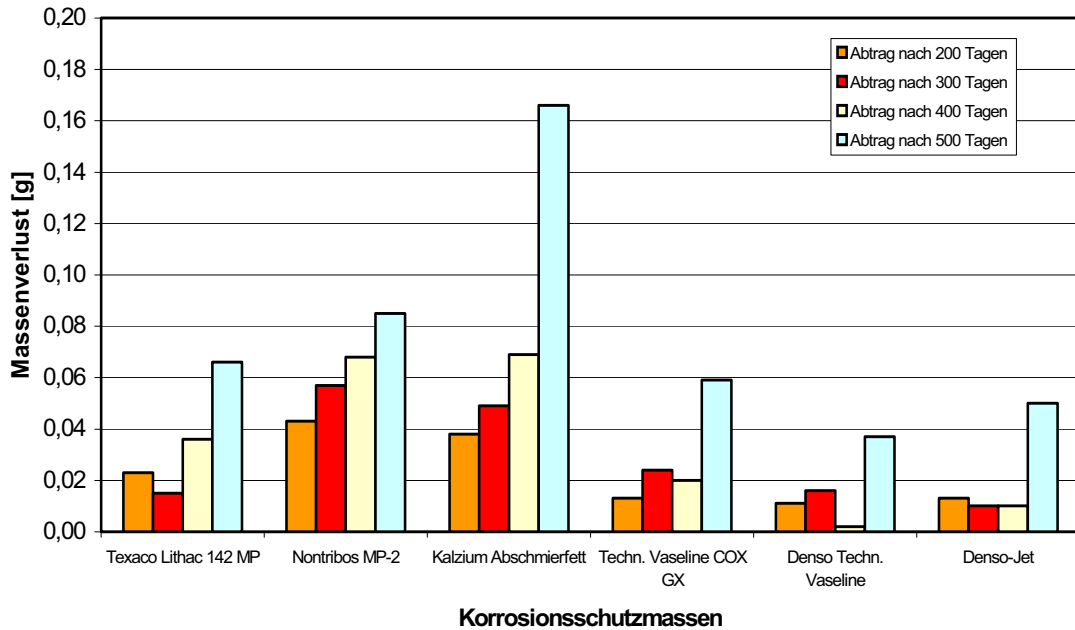


Abb. 21: Massenverlust an Spannstahlproben mit 1 mm Schichtdicke nach 200, 300, 400 und 500 Tagen in einer künstlicher Bodenlösung mit 5 mmol Cl⁻/kg und 50 mmol SO₄²⁻/kg (pH-Wert 4,6)

Bei den mit Metallseifen versetzten Ölen kam es vereinzelt zum Abrutschen der Korrosionsschutzmasse, so dass an der Phasengrenze Luft → Lösung ein leichter Korrosionsangriff zu erkennen war. Dieser erklärt z. B. die nach 500 Tagen deutlich erhöhten Massenverluste an der Probe mit Kalzium Abschmierfett. An den wachsartigen Verbindungen wurde in keinem Fall ein Abrutschen beobachtet.

Inwieweit die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen Bodenlösung und Boden auf mikrobiologische Einwirkungen zurückgeführt werden können oder aber durch mechanische Beschädigungen der Fettschicht durch einzelne Bodenpartikel verursacht sind, wurde in ergänzenden Versuchen geklärt. Es wurde dabei versuchs-technisch mit einer perforierten Ummantelung der Korrosionsschutzmassen sichergestellt, dass keine mechanische Verletzung der Fettschicht erfolgt. Um eine Vergleichbarkeit zu erzielen, wurden die Proben ebenfalls 500 Tage im aktivierten Boden der Klasse III ausgelagert. Nach der Auslagerung hatte sich, mit Ausnahme von Denso Jet und dessen Ausgangsprodukt, an allen Korrosionsschutzmassen an einigen Perforationsstellen des Schutzmantels ein Hohlraum unter der Ummantelung gebildet.

Die Abb. 22 zeigt die Gegenüberstellung der Massenverluste mit und ohne perforierter Ummantelung.

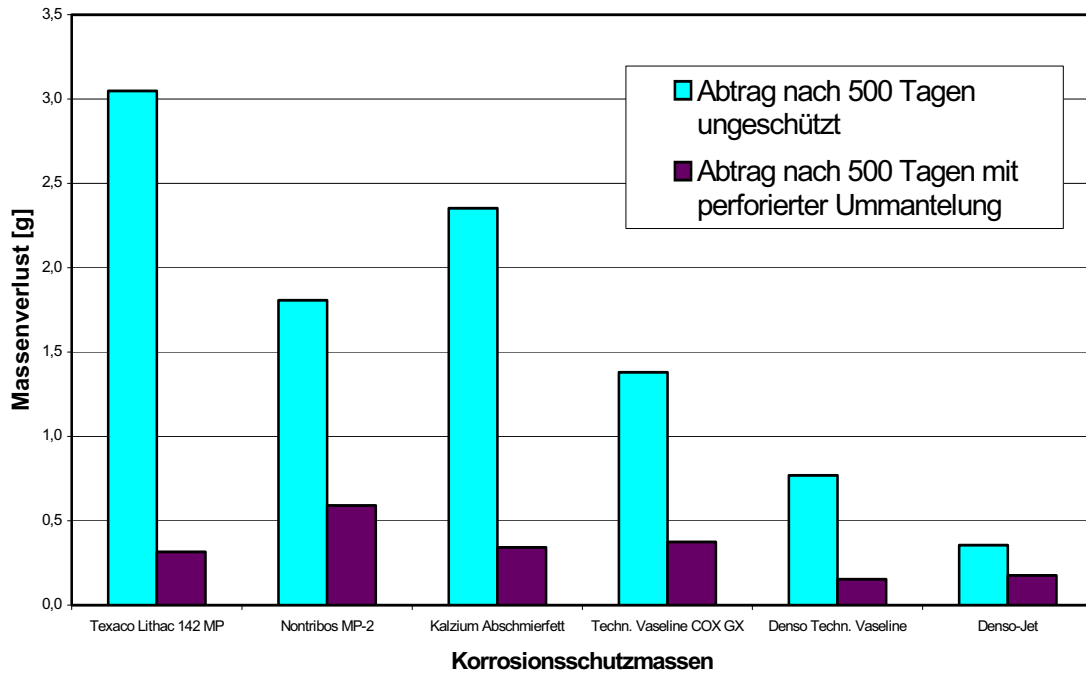


Abb. 22: Massenverlust an Spannstahlproben mit 1 mm Schichtdicke nach 500 Tagen ungeschützt und mit perforierter Ummantelung im aktivierten Boden Klasse III, mit starker Bodenaggressivität

Für die Stäbe mit perforierter Ummantelung wurde nach gleicher Versuchsdauer ein deutlich geringerer Massenverlust an den Spannstahlproben ermittelt. Die Spreizung der Massenverluste ist viel geringer, als bei den ungeschützten Spannstahlproben. Die Massenverluste bewegen sich nunmehr zwischen den Werten im direkten Bodenkontakt und den Werten in der Bodenlösung.

Den größten Massenverlust zeigt Nontribos MP-2 mit etwa 0,4 g/a (entspricht einem gleichmäßigem Flächenabtrag von ca. 0,007 mm/a). Diese Probe zeigt eine örtlich verstärkte Korrosion um die perforierten Bereiche. Der Spannstab mit der Vaseline COX GX zeigte dagegen einen eher gleichmäßigen Flächenabtrag mit einer sehr geringen Narbenbildung. Die Spannstäbe mit Kalzium Abschmierfett und Texaco Lithac 142 MP zeigen eher wieder einen verstärkten örtlichen Angriff um die Perforation.

Die Spannstäbe mit Denso Jet und der Denso Techn. Vaseline zeigen kaum Korrosionserscheinungen. Den geringsten Massenverlust von etwa 0,1 g/a (entspricht einem gleichmäßigem Flächenabtrag von 0,0016 mm/a) zeigt die Denso Techn. Vaseline. Abb. 23 gibt eine Übersicht der Stababschnitte Nontribos MP-2, Texaco Lithac 142 MP und Denso Techn. Vaseline nach dem Beizen.



Abb. 23: Stababschnitte von jeweils 10 cm nach dem Beizen, ausgelagert im aktivierten Boden mit perforierter Um-mantelung, von oben: Nontribos MP-2, Texaco Lithac 142 MP, Denso Techn. Vaseline

Eine Auswertung der Lochtiefen an den Proben mit und ohne direkten Bodenkontakt ergab die in Tab. 1a-b dargestellten Ergebnisse. Mit direktem Bodenkontakt liegen die Lochtiefen für die Öle deutlich über denen der wachsartigen Massen und dem ungeschützten Stahl. Die geringsten Lochtiefen wurden für Denso Jet festgestellt. Bei den mit perforiertem Schutzrohr versehenen Proben zeigte sich eine deutliche Reduzierung der Lochtiefen im Vergleich zu den Proben mit direktem Bodenkontakt. Auch hierbei wird das bessere Abschneiden der wachsartigen Verbindungen wieder deutlich.

Tab. 1a: Auswertung der Lochtiefen an den charakteristischsten Löchern nach 500 Tagen Auslagerung in aktiviertem Boden Klasse III

Lochtiefe [µm]	Gruppe der mit Metallseifen versetzten Öle			Gruppe wachsartiger Verbindungen			Vergleich	
	Korrosions- schutz- masse	Texaco Lithac 142 MP	Nontribos MP-2	Kalzium Abschmier- fett	Techn. Vaseline COX GX	Denso Techn. Vaseline		Denso Jet
1		817	1408	937	136	127	73	314
2		578	934	876	161	114	42	240
3		657	490	814	66	732	39	452
4		883	703	831	1122	254	81	333
5		869	969	599	552	243	164	601
6		504	824	547	805	480	75	554
7		448	975	881	893	506	123	475
Mittelwert \bar{d}		680	900	784	533	350	85	424
Standard- abweichung s		±180	±284	±150	±420	±228	±45	±133

Tab. 1b: Auswertung der Lochtiefen an den charakteristischsten Löchern nach 500 Tagen Auslagerung in aktiviertem Boden Klasse III, mit perforierter Ummantelung

Lochtiefe [µm]	Gruppe der mit Metallseifen versetzten Öle			Gruppe wachsartiger Verbindungen			Vergleich	
	Korrosions- schutz- masse	Texaco Lithac 142 MP	Nontribos MP-2	Kalzium Abschmier- fett	Techn. Vaseline COX GX	Denso Techn. Vaseline		Denso Jet
1		151	279	312	36	24	40	314
2		64	86	121	77	47	36	240
3		69	96	103	54	53	84	452
4		140	78	177	20	103	81	333
5		118	262	131	35	30	68	601
6		207	168	209	71	29	46	554
7		154	61	126	49	82	52	475
Mittelwert \bar{d}		129	147	168	49	53	58	424
Standard- abweichung s		±50	±90	±73	±20	±30	±20	±133

3.1.4 Ergebnisse der Dauerstandversuche mit vorgespannten Spannstählen an Einzeldrahtproben

Die Einzeldrahtproben aus der Gruppe der mit Metallseifen versetzten Öle zeigten etwa 100 Tage nach der Herstellung im Bereich, der der künstlichen Bodenlösung ausgesetzt war, rotbraune Verfärbungen. Die wachsartigen Massen Denso-Jet und COX GX (Abb. 24) wiesen in diesem Bereich nach etwa 500 Tagen noch keine Veränderung auf. Für die Denso Technische Vaseline wurde festgestellt, dass eine leichte Verfärbung der Lösung nach etwa 400 Tagen auftrat.

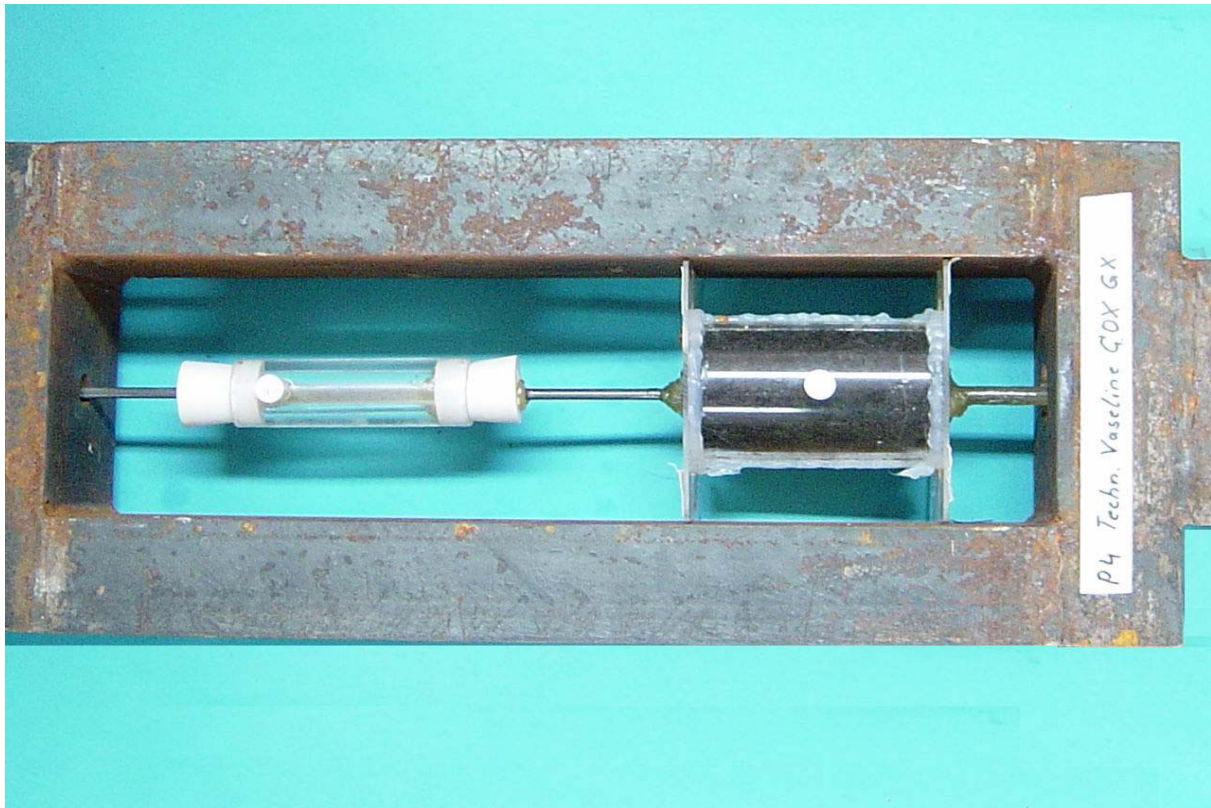


Abb. 24: Spannrahmen mit Spannstab mit COX GX (1 mm) unter Zugbelastung, der jeweils in verschiedenen Abschnitten mit einem aggressiven Boden der Bodenklasse III sowie in einem Abschnitt mit einer äquivalenten Lösung (entsprechend Bodenklasse III) beansprucht wird.

Nach insgesamt 900 Tagen Auslagerung sind die meisten Drähte gebrochen. Die Standzeiten der vorgespannten Einzeldrähte sind in Tab. 2a angegeben.

Tab. 2a: Standzeiten der vorgespannten Einzeldrähte

Korrosionsschutzmasse	Standzeit [d]	Bruch im Bereich
Nontribos MP-2	420	Boden
Texaco Lithac 142 MP	477	Boden
Stab ohne	609	Lösung
Denso Techn. Vaseline	636	Boden
Kalzium Abschmierfett	706	Boden

Die Spannstähle im Boden zeigen, wie bereits bei den Versuchen unter 3.1.3 mit direkten Bodenkontakt, einen überwiegend starken örtlichen Angriff. Im Bereich der exponierten Lösung zeigen sich an den Proben flache Mulden bzw. kam es an einigen Stellen zur Ausbildung von Narben. Eine Ausnahme bildet die Probe ohne Beschichtung, dort fand bis zum Bruch eine gleichmäßige Querschnittsverminderung statt.

Nach dem Bruch der Proben wurde das typische Aussehen der Oberflächen in den exponierten Bereichen visuell im gebeizten Zustand untersucht (Tab. 2b).

Tab. 2b: Oberflächenbeschaffenheit der exponierten Bereiche an Einzeldrähten

Korrosionsschutzmasse	im Boden	in der Lösung
Nontribos MP-2	tiefe Lochbildung über gesamten Bereich	Narbenbildung an einigen Stellen
Texaco Lithac 142 MP	tiefe Lochbildung über gesamten Bereich	Narbenbildung an einigen Stellen
Stab ohne	Narbenbildung und tiefe Lochbildung über gesamten Bereich	gleichmäßiger Flächenabtrag
Denso Techn. Vaseline	Narbenbildung über gesamten Bereich und tiefe Lochbildung an Bruchstelle	flache Mulden an einigen Stellen
Kalzium Abschmierfett	Narbenbildung über gesamten Bereich	flache Mulden an einigen Stellen

Zur Verdeutlichung der in Tab. 2b dargestellten Ergebnisse zeigt die Abb. 25 den Spannstab mit Nontribos MP-2 im Bereich des aggressiven Bodens. Es ist ein ausgeprägter örtlicher Korrosionsangriff zu erkennen, der bereits zu einer deutlichen Querschnittsverminderung führte.



Abb. 25: Spannstab – Korrosionsschutzmasse Nontribos MP-2 (gebeizt) – nach 421 Tagen im aktivierten Boden (Klasse III) gerissen

Der Spannstab ohne Beschichtung ist als einzige Probe in der Bodenlösung gerissen. Die Staboberfläche zeigt einen gleichmäßigen Flächenabtrag in dem exponierten Stababschnitt (Abb. 26).



Abb. 26: Spannstab – ohne Korrosionsschutzmasse - nach 609 Tagen in der Lösung gerissen

Die Einzeldrähte mit Denso-Jet und Techn. Vaseline COX GX stehen seit 900 Tagen ohne Bruch. Die Bodenlösung ist bei beiden Massen noch völlig klar.

3.1.5 Ergebnisse der Dauerstandsversuche mit vorgespannten Litzen

Erste Korrosionserscheinungen auf den Schutzmassen bzw. eine leichte Verfärbung der Bodenlösung konnte bei Nontribos MP-2, Texaco Lithac und bei COX GX schon nach 6 Tagen festgestellt werden. Nach etwa 20 Tagen konnte selbiges bei Kalzium-Abschmierfett, Denso-Jet und Denso Technische Vaseline festgestellt werden. Einen Überblick über den Korrosionszustand nach 4 bzw. 8 Wochen ist in Tabelle 3a dargestellt.

Tab. 3a: Beschreibung des Korrosionsfortschritts der Dauerstandsversuche mit vorgespannten Litzen nach 4 bzw. 8 Wochen Auslagerung in der Bodenlösung

Korrosionsschutzmassen	4 Wochen	8 Wochen
Denso Jet	Korrosionsprodukte, die sich auf der Masse ablagern; starke Verfärbung der Lösung	fortschreitende Korrosion
Denso Technische Vaseline	o.B.	an zwei Stellen lagern sich Korrosionsprodukte an; in der Umgebung ist die Lösung leicht verfärbt
Techn. Vaseline COX GX	Korrosionsprodukte, die sich auf der Masse ablagern; starke Verfärbung der Lösung	fortschreitende Korrosion;
Texaco Lithac 142 MP	Korrosionsprodukte, die sich auf der Masse ablagern; starke Verfärbung der Lösung	fortschreitende Korrosion; Lösung sehr stark verfärbt - Litze nicht mehr sichtbar
Nontribos MP-2	an einer Stelle lagern sich Korrosionsprodukte an; in der Umgebung ist die Lösung leicht verfärbt	kein massiver Fortschritt
Kalzium Abschmierfett	an einer Stelle lagern sich Korrosionsprodukte an; in der Umgebung ist die Lösung leicht verfärbt	kein massiver Fortschritt

Nach einer Laufzeit von etwa 300 Tagen wurde für alle Produkte im Bereich der Bodenlösung festgestellt, dass diese sehr stark durch Korrosionsprodukte verfärbt ist.

Zum Ende der Projektlaufzeit sind bei den Litzen mit Kalzium Abschmierfett, Denso Technische Vaseline und Texaco Lithac im Bereich der Exposition im Boden einzelne Spanndrähte der Litzen gebrochen. Die Drahtbrüche wurden durch einen Spannungsabfall um ca. 50 % an den installierten Kraftmessdosen festgestellt. Eine Übersicht der Standzeiten gibt Tab. 3b.

Tab. 3b: Standzeiten der vorgespannten Litzen

Korrosionsschutzmasse	Standzeit [d]	Anzahl der gebrochenen Einzeldrähte	Ort
Kalzium Abschmierfett	345	3	Boden
Denso Techn. Vaseline	575	1	Boden
Texaco Lithac 142 MP	600	2	Boden

Die Metalloberfläche der Litzen zeigt wie bei den Einzeldrähten narbenförmige Korrosionserscheinungen, die je nach Versagenszeit mehr oder weniger stark ausgeprägt sind. Abb. 27 zeigt die mit Kalzium Abschmierfett beschichtete Litze nach dem Ausbau.

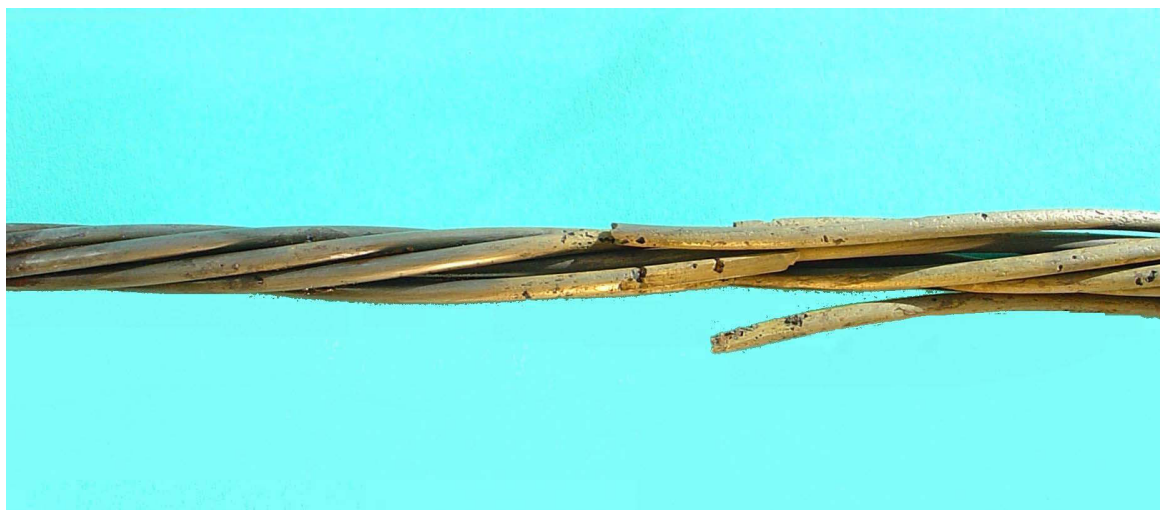


Abb. 27: Litze Kalzium Abschmierfett nach dem Ausbau, entfettet und gebeizt
- nach 345 Tagen im aktivierten Boden (Klasse III) gerissen -

Die noch intakten Litzen Denso Jet, Techn. Vaseline COX GX und Nontribos MP-2 mit einer jetzt erreichten Versuchszeit von 650 Tagen werden weiter beobachtet.

3.2 Elektrochemische Untersuchungen

Bei der Durchführung der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass bei intakten Korrosionsschutzmassen kein stabiles Potential messbar ist und demzufolge auch keine Polarisationskurven gefahren werden konnten. Die Korrosionsschutzmassen stellen in diesem Fall eine vollständige Barrierschicht dar.

3.2.1 Impedanzmessungen

Bei den Impedanzmessungen zeigte sich, dass einige Korrosionsschutzmassen mit einer 1 mm dicken Beschichtung einen sehr hohen Widerstand aufweisen, so dass innerhalb der zunächst vorgesehenen Auslagerungszeiten bis zu 30 Tagen keine Unterschiede in den Ergebnissen ermittelt werden konnten. Deshalb wurden die Versuchszeiten entsprechend verlängert. Zwei ausgewählte Beispiele der Impedanzspektroskopie an den Korrosionsschutzmassen Kalzium Abschmierfett und Vaseline COX GX werden in den Abb. 28 u. 29 gezeigt.

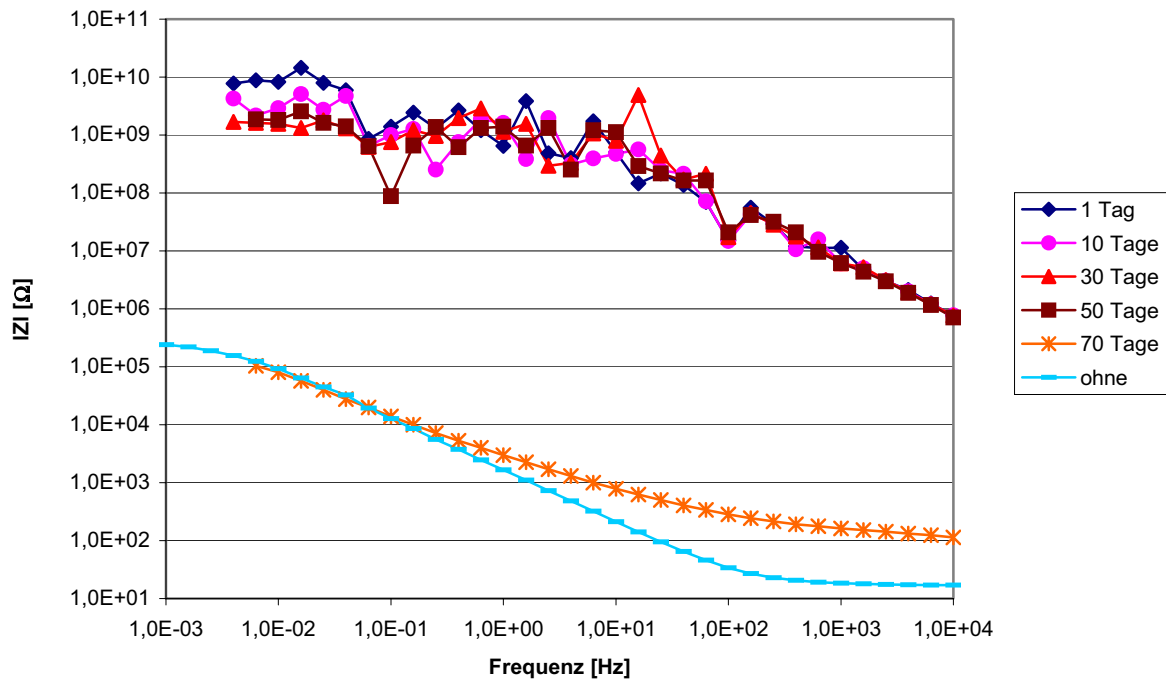


Abb. 28: Ergebnisse der Impedanzmessungen an Kalzium Abschmierfett (CaAb-S4) mit einer gewählten Schichtdicke von 1 mm, sowie ein Vergleichsstab ohne Beschichtung

Nach einem Tag Auslagerung lag der Schichtwiderstand um 8 GΩ. Bis zu 50 Tagen blieb der Schichtwiderstand auf einem Niveau von über 1 GΩ. Bei der Messung nach 70 Tagen wurde ein sehr starker Abfall des Schichtwiderstandes gemessen. Der Wert lag dann in der Größenordnung wie an einem Stab ohne Korrosionsschutzschicht. Dieser Abfall zeigt das vollständige Versagen der Schutzwirkung zumindest an einer Stelle.

Für die Korrosionsschutzmasse Vaseline COX GX (Abb. 29) wurde zwischen 1 und 190 Tagen ein Schichtwiderstand von bis zu 1 GΩ gemessen. Ab 300 Tagen kann von einer stetigen Unterwanderung der Schicht ausgegangen werden, da der Schichtwiderstand um zwei Zehnerpotenzen niedriger lag und sich weiter verringert.

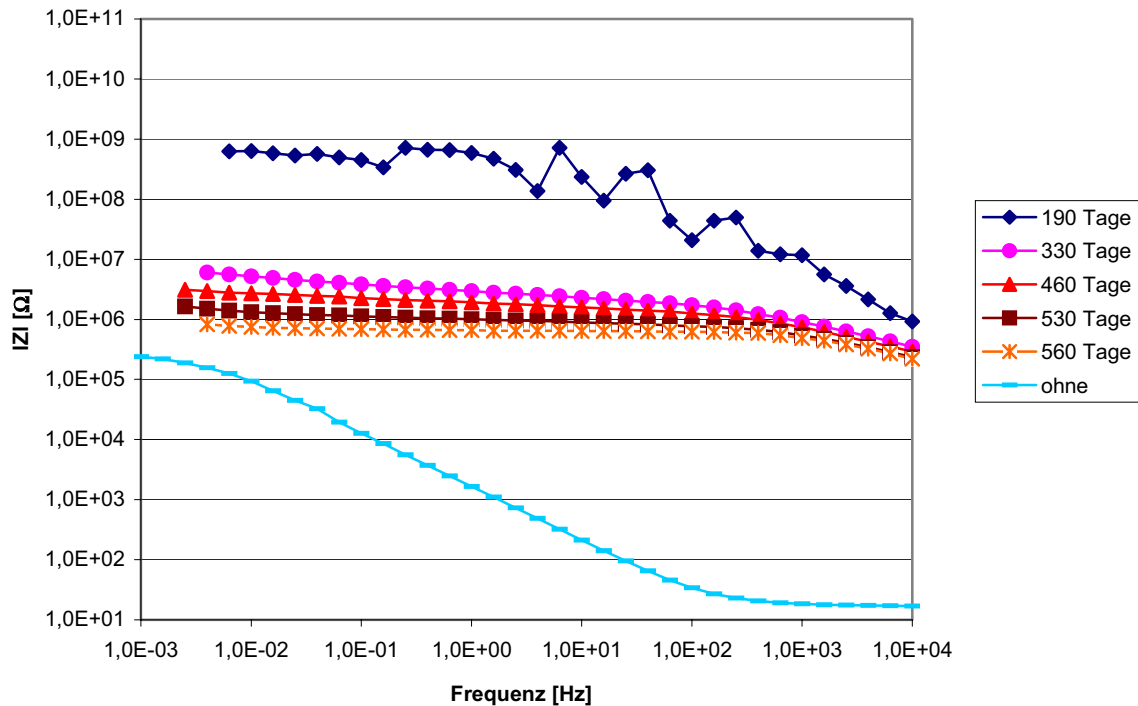


Abb. 29: Ergebnisse der Impedanzmessungen an COX GX (COX-07) mit einer gewählten Schichtdicke von 1 mm, sowie ein Vergleichsstab ohne Beschichtung

Die Tab. 4 zeigt für die Proben mit 1 mm Schichtdicke den zeitlichen Mittelwert bei Unterschreitung des Schichtwiderstandes von $IZI = 10 \text{ M}\Omega$. Die Massen Denso Technische Vaseline und Denso Jet, aus der Gruppe der wachsartigen Verbindungen, sind bis zum jetzigen Zeitpunkt (850 Tage) noch intakt. Sie werden weiterhin in Abständen gemessen. Für die Proben mit Vaseline COX GX, ebenfalls aus der Gruppe der wachsartigen Verbindungen, wurde ein stetiger Abfall der Impedanz nach etwa 300 Tagen beobachtet. Eine gute Übereinstimmung zeigten die drei Proben mit Texaco Lithac 142 MP. Sie weisen einen Versagenszeitraum zwischen 400 und 500 Tagen auf. Zwei Proben von Kalzium Abschmierfett erreichten nach etwa 70 Tagen einen Schichtwiderstand von $10 \text{ M}\Omega$. Während die dritte Probe diesen Wert erst nach 300 Tagen unterschreitet. Über das Probenverhalten von Nontribos MP-2 kann keine Aussage getroffen werden, da es an allen Proben zu einem Abrutschen der Massen kam.

Tab. 4: Mittelwert der Standzeit von Proben (1,0 mm Beschichtung) bei Unterschreiten von $IZI = 1,0 E+07 \Omega$

Proben mit 1,0 mm Beschichtung/ Bezeichnung	Standzeit [Tage] bis zum Abfall des Schichtwider- standes auf $IZI = 10 M\Omega$
Nontribos MP-2	100 (Massen abgerutscht)
Kalzium Abschmierfett	150
Techn. Vaseline COX GX	330
Texaco Lithac 142	450
Denso Techn. Vaseline	> 900
Denso Jet	> 900

Abb. 30 zeigt die 1 mm beschichtete Probe Texaco Lithac 142 MP-S2 nach Versuchsende. Die Masse zeigte eine etwas poröse und runzelige Oberfläche. In der Bodenlösung befinden sich Anteile gelösten Fettes.

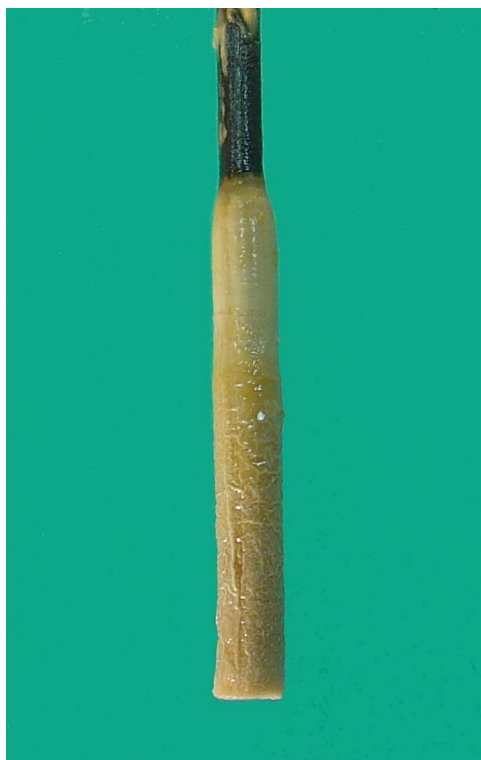


Abb. 30: Probe Texaco Lithac 142 MP – S2 mit 1 mm Schichtdicke nach 450 Tagen

Die noch vorhandenen Proben von Denso Technischer Vaseline 09 und Denso-Jet 11 zeigen dieses Verhalten nicht, aber die Massen verfärben sich zunehmend, so dass auch hier von einer fortschreitenden Wasseraufnahme ausgegangen werden kann.

Insgesamt zeigte sich, dass Impedanzmessungen an Proben mit Schichtdicken von 1 mm keine Kurzzeitmessungen gestatten. Deshalb wurde auch bei diesen Versuchen die Schichtdicke auf 0,07 mm reduziert.

Die Abb. 31 zeigt den Verlauf des Schichtwiderstandes bei einer Schichtdicke von 0,07 mm. Am ersten Tag zeigte COX GX wieder einen ähnlich hohen Schichtwiderstand wie bei einer 1 mm Beschichtung. Im Unterschied zu der 1mm Beschichtung kann ein kontinuierlicher Abfall des Schichtwiderstandes im Verlauf von 8 Tagen verzeichnet werden.

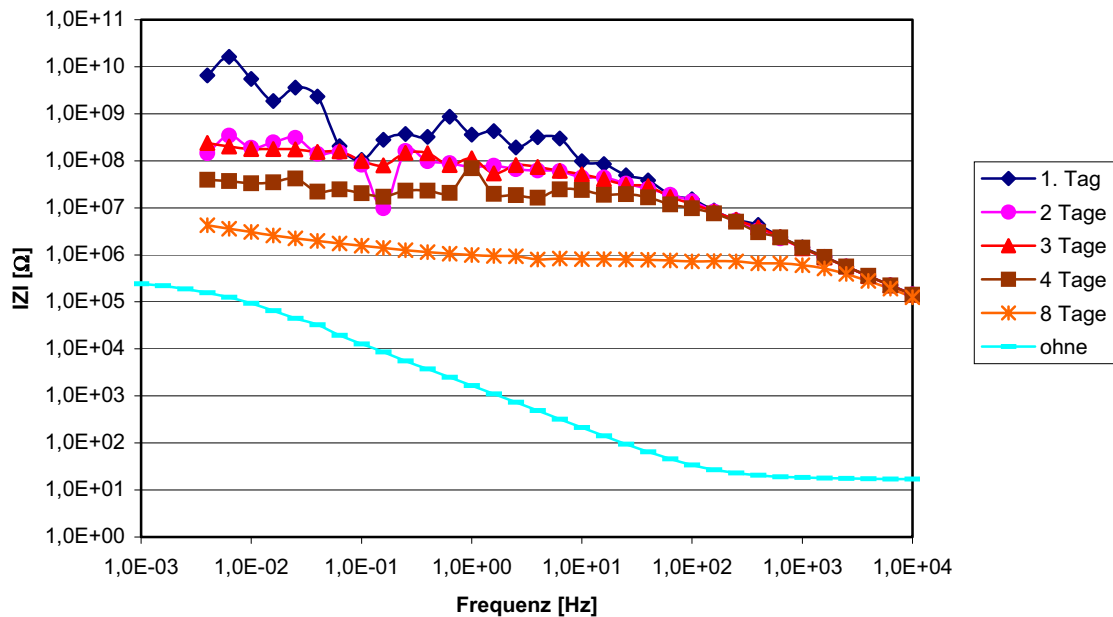


Abb. 31: Ergebnisse der Impedanzmessungen an COX GX (COX-14) mit einer Schichtdicke von 0,07 mm, sowie ein Vergleichsstab ohne Beschichtung

Für die Gruppe der mit Metallseifen versetzten Öle erwies sich die Dünnbeschichtung als nicht praktikabel, da mit dem Eintauchen in die Bodenlösung ein regelrechtes Aufplatzen der Schicht verbunden war. Infolge dessen kam es nach ca. 20 h zu starken Korrosionserscheinungen an der Probe (Abb. 32).



Abb. 32: Aussehen der Spannstabprobe Kalzium-Abschmierfett mit einer Schichtdicke von 0,07 mm nach 20 h in der Bodenlösung

Die Abb. 33 zeigt außer der Vaseline COX GX – 14 (Abb. 31) noch zwei weitere Proben von Vaseline COX GX, bei denen die aufgebrauchte Beschichtung relativ fehlerfrei war. Trotzdem sind die Ausgangsimpedanzen mit Werten zwischen 0,1-10 G Ω sehr unterschiedlich und die Versagenszeiten streuen erheblich.

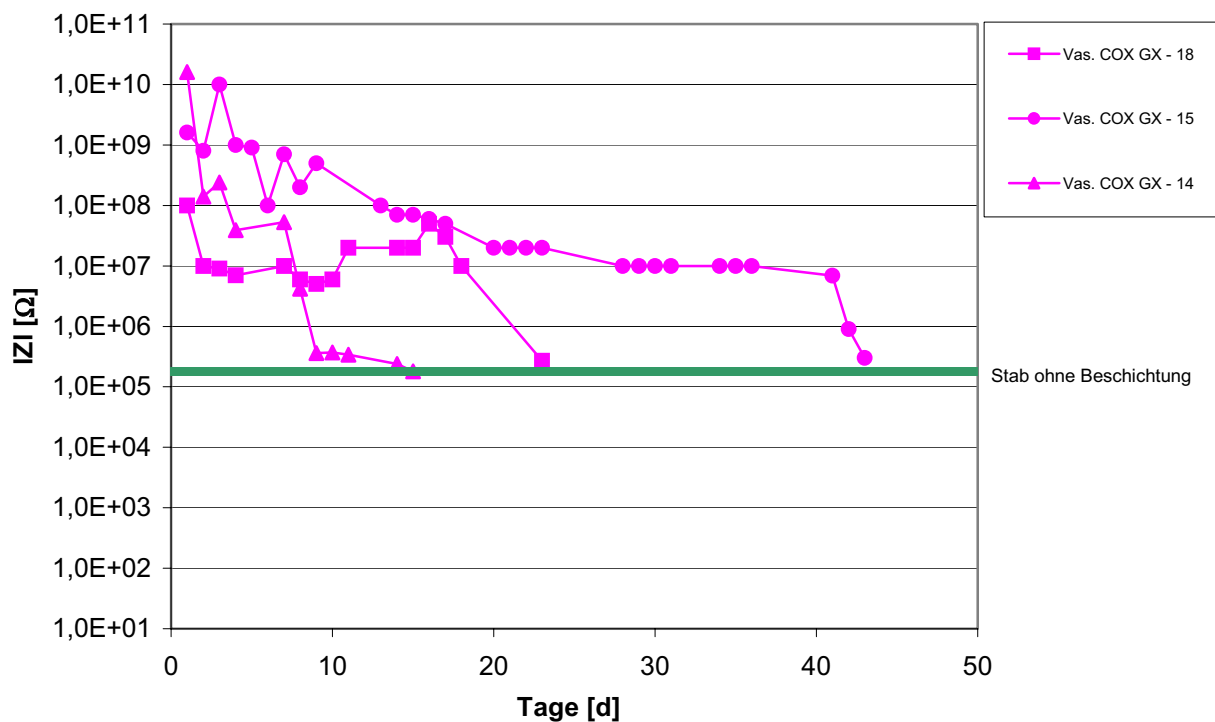


Abb. 33: Ergebnisse der Impedanzmessungen an Proben der Beschichtung COX GX mit einer Schichtdicke von 0,07 mm über einen Zeitraum bis zu 50 Tagen

Die Tab. 5 gibt einen Überblick über die hergestellten Proben, die gleich nach der ersten Messung auf Grund nicht fehlerfreier Beschichtung bzw. sofortigem Versagen ausgesondert werden mussten. So wurde beim Einsetzen der Proben beobachtet, dass es zu einem regelrechten Aufplatzen der Schichten kam, sobald die Proben dem Versuchselektrolyten ausgesetzt wurden.

Tab. 5: Proben mit 0,07 mm Beschichtung, die vorzeitig bereits zum Beginn der Messungen Impedanzwerte im Bereich des unbeschichteten Stahles lieferten

Proben mit 0,07mm Beschichtung	IZI in Ω
Techn. Vaseline COX GX -10	2,0E+05
Techn. Vaseline COX GX -16	5,0E+05
Techn. Vaseline COX GX -17	6,0E+05
Denso Jet -05	2,0E+05
Denso Jet -06	1,0E+05
Denso Techn. Vaseline - 09	4,0E+05
Denso Techn. Vaseline - 19	2,0E+05
Nontribos MP2 - 00	1,0E+05
Nontribos MP2 - 01	9,0E+04
Nontribos MP2 - 02	8,0E+04
Nontribos MP2 - 03	2,0E+04
Texaco Lithac 142 MP - 04	1,0E+05
Texaco Lithac 142 MP - 11	2,0E+05
Texaco Lithac 142 MP - 12	2,0E+05
Texaco Lithac 142 MP - 13	2,0E+05
Kalzium Abschmierfett - 08	1,0E+05
Kalzium Abschmierfett - 20	1,0E+05

3.2.2 Messungen von Kontaktströmen an den neu entwickelten Kompaktzellen

Im ungeschützten Zustand wurden an der Kompaktzelle nach dem Einfüllen der künstlichen Bodenlösung zwischen Stahl und Kupfer Ströme um 20 μA gemessen. Zwischen Stahl und Magnesium beträgt der Kurzschlussstrom ca. 1000 μA . Bei Verwendung einer Korrosionsschutzmasse wurden bei diesen Versuchen nur sehr kleine Ströme im Bereich um 10 pA (0,00001 μA) gemessen, solange eine vollständige Barrierefunktion der Schicht vorliegt. Wenn durch eine fortschreitende Wasseraufnahme der Massen ein Vordringen bis zu den Metalloberflächen erfolgt ist, kann ein langsamer, fortschreitender Stromanstieg festgestellt werden. Die Versuche konnten nur über 120 Tage verfolgt werden, da die Entwicklung der Messzelle erst zum Ende der Projektlaufzeit erfolgte.

Die Abb. 34 zeigt, dass die gemessenen Kontaktströme für die Masse Techn. Vaseline COX GX nach ca. 120 Tagen innerhalb dieses Bereiches liegen.

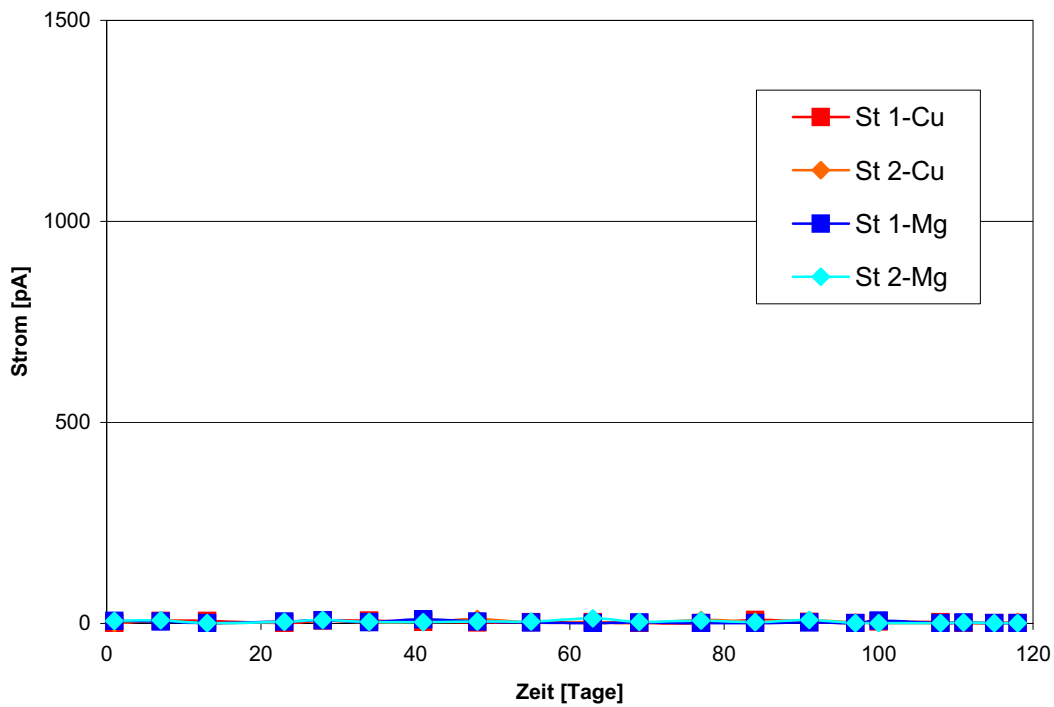


Abb. 34: Ergebnisse der Kontaktstrommessungen an Vaseline COX GX

Auch für die Korrosionsschutzmasse Denso Jet (Abb. 35) kann selbiges festgestellt werden. Der Wertanstieg nach 55 Tagen ist als zufälliger Momentanwert zu werten, der keinen Rückschluss auf eine Durchdringung der Sperrschicht zulässt.

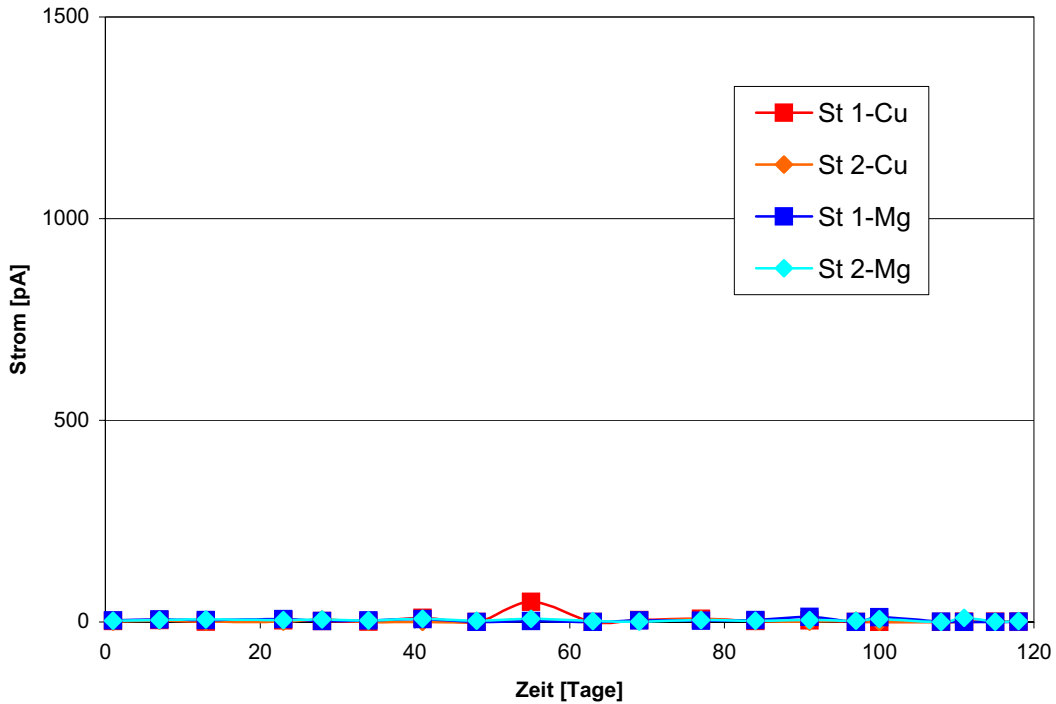


Abb. 35: Ergebnisse der Kontaktstrommessungen an Denso Jet

Die Kontaktstrommessungen an der Denso Technischen Vaseline (Abb. 36) zeigen im Verlauf bis etwa 90 Tage ebenfalls ganz geringe Ströme im Bereich unter 10 pA. Danach zeigten sich leichte Schwankungen in den Messwerten, bei denen Kontaktströme bis etwa 100 pA erreicht wurden. Hier besteht die Möglichkeit einer langsamen Durchdringung der Beschichtung. Allerdings wird noch kein bleibender Stromanstieg festgestellt

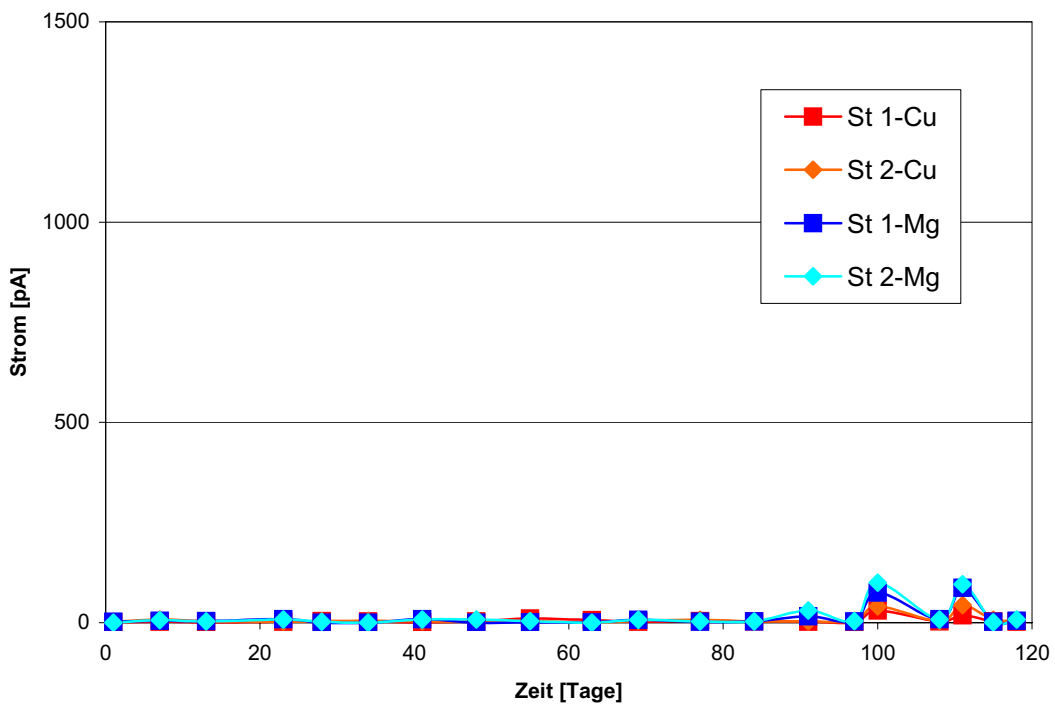


Abb. 36: Ergebnisse der Kontaktstrommessungen an Denso Technischer Vaseline

Im Gegensatz dazu zeigt die Masse Texaco Lithac 142 MP nach 60 Tagen einen deutlichen, bleibenden Stromanstieg (Abb. 37)

Sichtbar stellt sich eine bräunliche Verfärbung der Bodenlösung sowie eine milchige Farbänderung der Masse ein.

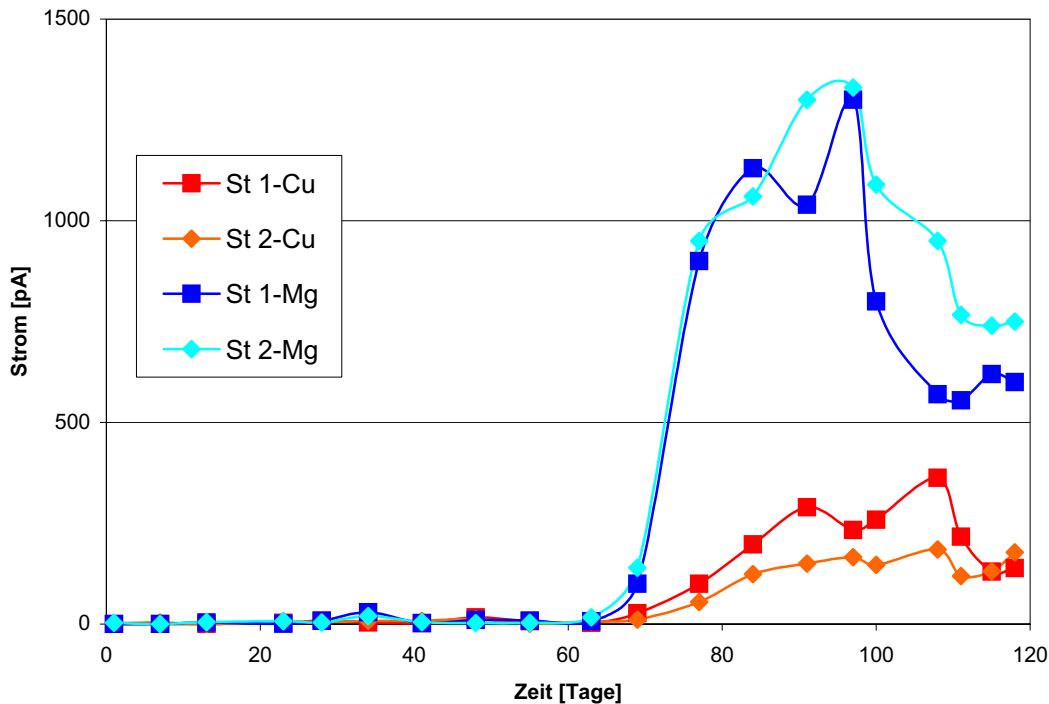


Abb. 37: Ergebnisse der Kontaktstrommessungen an Texaco Lithac 142 MP

Die Kontaktströme zwischen Stahl und Magnesium steigen nach ca. 60 Tagen wesentlich stärker an, als die Ströme zwischen Stahl und Kupfer. Da zum gleichen Zeitpunkt beide Stahlproben mit ihren jeweiligen Kontaktpartnern ansprechen, kann in diesem Fall von einer gleichmäßigen Durchdringung der Schicht ausgegangen werden. Die Barrierewirkung der Beschichtung ist noch vorhanden.

Die Kontaktstrommessungen an den Korrosionsschutzmassen Nontribos MP-2 und deren Ausgangsprodukt Kalzium Abschmierfett (Abb. 38, 39) geben keine so eindeutige Aussage. Messungen zwischen Stahl und Magnesium zeigen von Beginn an erhöhte Stromwerte im Bereich von 100 bis 200 pA. Im Verlauf der Messungen gingen die Kontaktströme bei beiden Massen dann leicht zurück, erreichten aber nicht die stabil geringen Werte unter 10 pA, wie sie an den übrigen Massen ermittelt wurden. Nach ca. 60 Tagen wurde an diesen beiden Massen ein erneuter Stromanstieg beobachtet. Die Stromwerte blieben aber bis zum Ende der Versuchszeit immer unter 500 pA und zeigen keinen ausgeprägten Anstieg. Die Messwerte des Kontaktstroms zwischen Stahl und Kupfer folgen diesem Verlauf nicht. Sie bleiben im Bereich unter 50 pA. Optisch sichtbare Veränderungen waren eine milchige Verfärbung der Fettschicht, in der sich die Sensoren von Magnesium und Kupfer signifikant abzeichnen. Die angewandte Bodenlösung war ebenfalls bräunlich verfärbt.

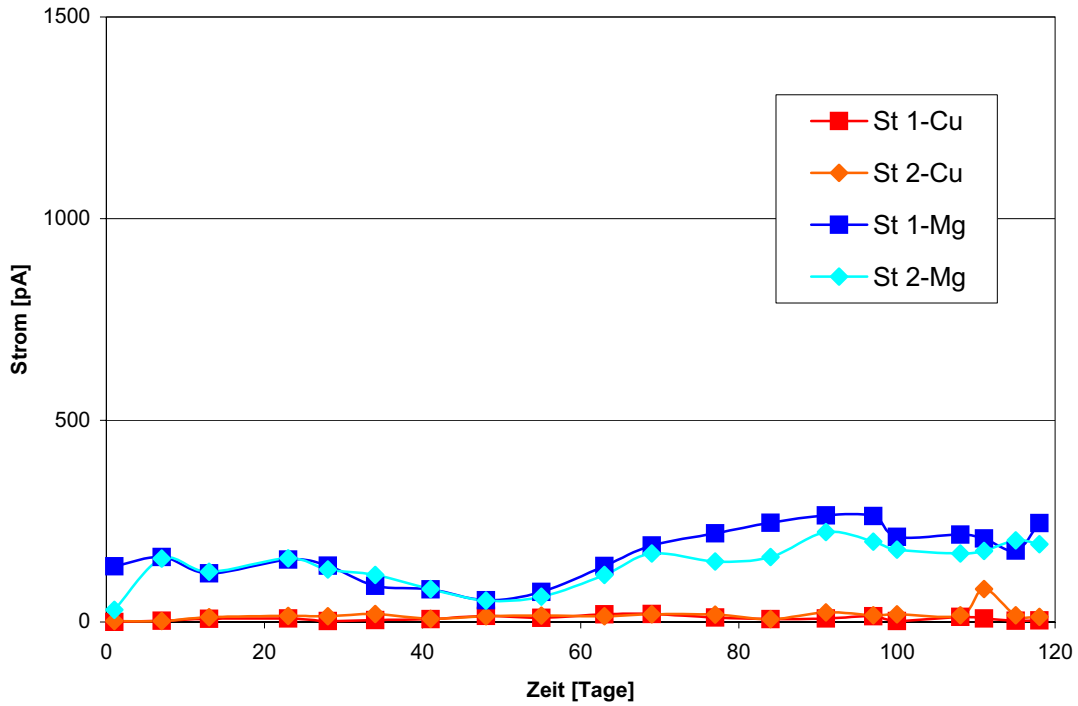


Abb. 38: Ergebnisse der Kontaktstrommessungen an Nontribos MP-2

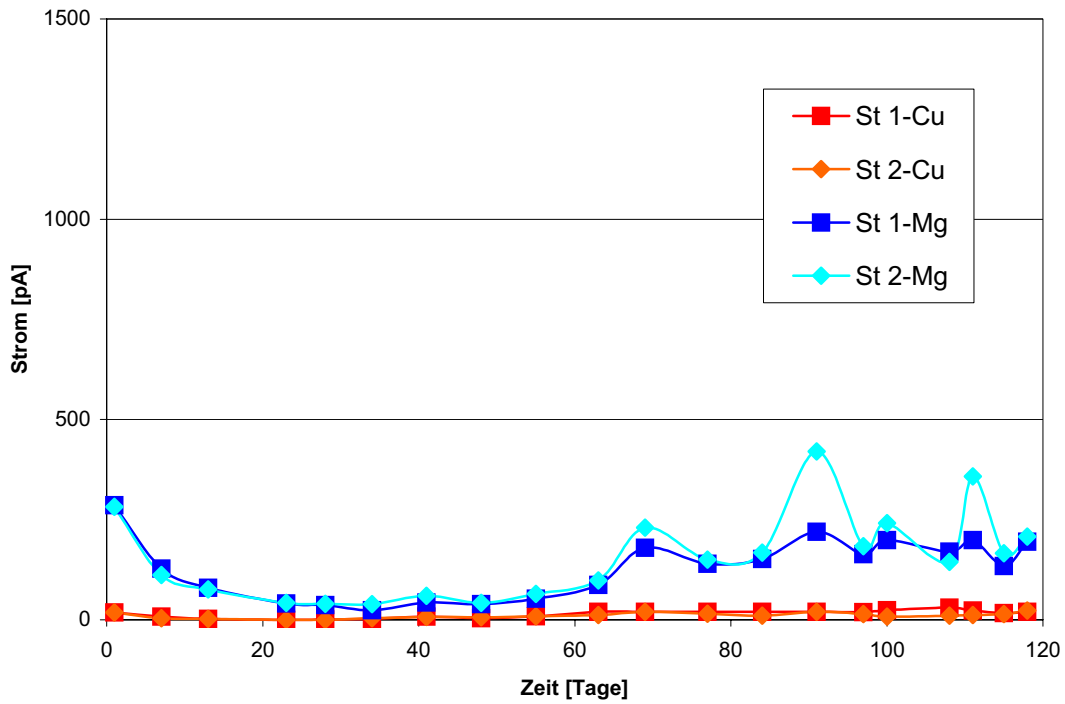


Abb. 39: Ergebnisse der Kontaktstrommessungen an Kalzium Abschmierfett

4 Zusammenfassung

Zur besseren Übersichtlichkeit wird die zusammenfassende Darstellung und Diskussion der Ergebnisse zunächst anhand der Gliederung vorgenommen, wie sie auch für die Ergebnisdarstellung selbst genutzt wurde. Im Anschluss daran werden durch eine versuchsübergreifende Diskussion mögliche Zusammenhänge oder auch Widersprüche in den Ergebnissen herausgearbeitet.

4.1 Zeitstandversuche

Die Zeitstandversuche wurden mit der Zielstellung durchgeführt, die Langzeitschutzwirkung der Korrosionsschutzmassen unter kritischen Umgebungsbedingungen zu prüfen. Hierzu wurden Versuche unter Kondenswasserbeaufschlagung sowie unter der Einwirkung aggressiver Bodenlösung bzw. eines aktivierten Bodens der Bodenklasse III durchgeführt. Die Versuche erfolgten sowohl im ungespannten als auch im gespannten Zustand.

4.1.1 Wasseraufnahme

Die Versuche zur Wasseraufnahme zeigten signifikante Unterschiede zwischen den Korrosionsschutzmassen, so dass aus diesen Untersuchungen ein Ranking zwischen den Massen möglich ist. Jeweils eine Schutzmasse aus der Gruppe der Öle (Texaco Lithac) und aus der Gruppe der wachsartigen Verbindungen (COX) zeigte ein deutlich ungünstigeres Verhalten als die restlichen Schutzmassen. Von diesen lagen Nontribos und dessen Ausgangsprodukt Kalzium Abschmierfett dicht zusammen im Mittelfeld. Noch besser schnitten Denso-Jet und dessen Ausgangsprodukt Denso Techn. Vaseline ab, die ebenfalls einen sehr ähnlichen Verlauf zeigten. Zwischen den beiden Endprodukten und den Ausgangsstoffen konnte kein signifikanter Unterschied in der Wasseraufnahme festgestellt werden. Dies wurde auch nicht erwartet, da die Produktbasis identisch ist.

4.1.2 Kondenswasserbeanspruchung

Vor allem die Gruppe der mit Metallseifen versetzten Öle besitzt eine schlechte Haftung auf der glatten Staboberfläche. Deshalb kam es während der Kondenswasserbeanspruchung bei der gewählten Probenform vielfach zum Abrutschen der Massen. Insbesondere bei der Schichtdicke von 5 mm sind die Ergebnisse deshalb nicht sicher bewertbar. Trotz des teilweise erheblichen Abrutschens der Massen traten im Vergleich zu den 1 mm beschichteten Proben allerdings keine signifikanten Unterschiede auf.

Auch bei den nur befetteten Proben (eingefettet und abgewischt) wurden keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten. Die Ergebnisse streuen dort sehr stark. Ursache dafür ist ein ungleichmäßiger Schichtauftrag. An Fehlstellen der Beschichtung können dann praktisch sofort Korrosionsprozesse ablaufen. Zufällig fehlerfreie Schichten weisen ein signifikant günstigeres Verhalten auf. Insgesamt können daraus aber keine Rückschlüsse auf ein unterschiedliches Schutzverhalten der Massen gezogen werden.

Die Proben mit einer Schichtdicken von 0,07 mm zeigen signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Massen. Allerdings besteht auch hier die Vermutung, dass die Ergebnisse im wesentlichen durch Fehlstellen in der Beschichtung

beeinflusst werden und nicht zwangsläufig Ausdruck unterschiedlicher Schutzeigenschaften sind. Möglicherweise entsteht die Differenzierung durch unterschiedliche Verarbeitungseigenschaften der Massen, die in der Folge zu mehr oder weniger ungleichmäßigen bzw. fehlerbehafteten Beschichtungsergebnissen führen.

Die sichersten Aussagen konnten an den Proben mit 1 mm Schichtdicke gewonnen werden. Bei diesen Proben wurde ein Abrutschen nicht festgestellt oder betraf in Einzelfällen nach längerer Auslagerungszeit nur kleine Oberflächenbereiche. Die Ergebnisse zeigten aber keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Produkten.

Insgesamt wird eingeschätzt, dass ein Ranking zwischen den Korrosionsschutzmassen anhand der aus den Kondenswasseruntersuchungen gewonnenen Ergebnisse nur für die 1 mm Beschichtung möglich ist. Bei großen Schichtdicken kommt es aufgrund des Abrutschens der Massen an den verwendeten Versuchsproben zu versuchstechnischen Problemen. Bei geringen Schichtdicken lässt sich auch bei großem Aufwand bei der verwendeten Probenformen eine fehlerfreie Beschichtung nicht sicherstellen. Durch Korrosionsprozesse im Bereich der Fehlstellen kommt es zu Zufallsergebnissen, die keine Rückschlüsse auf die Schutzeigenschaften der Massen gestatten. Weiterhin ist festzustellen, dass die während der Versuchszeiten unter Kondenswasserbelastung aufgetretenen Korrosionserscheinungen an den Proben insgesamt sehr gering waren. Die Abtragsraten lagen überwiegend in einem Bereich von 0,001 mm/a.

4.1.3 Beanspruchung unter Erdbodenbedingungen

Bei der Auslagerung unter Erdbodenbedingungen mit direktem Bodenkontakt schneiden die wachsartigen Verbindungen besser ab als die Fette. Ursache dafür ist die unterschiedliche Konsistenz der Massen. Die Wachse zeigen einen deutlich höheren Widerstand gegen das Eindringen von Bestandteilen des Bodens und können unter diesen Bedingungen bessere Schutzeigenschaften erzielen. Ein Ranking innerhalb der Gruppen ist nur bedingt möglich. Denso-Jet und Denso Techn. Vaseline schneiden mit Abstand am besten ab, während COX schon fast die Abtragsraten eines Stahles im ungeschützten Zustand erreicht. Bei den Fetten liegen die erreichten Abtragsraten in der gleichen Größenordnung oder sogar etwas über denen des ungeschützten Stahles. Mögliche Ursache dafür ist eine verstärkte Elementbildung an Fehlstellen der Beschichtung, die durch den direkten Bodenkontakt verursacht werden und zu einem ausgeprägten Lochkorrosionsangriff mit erheblichen Lochtiefen führen. Bei der Umrechnung auf einen gleichmäßigen Flächenabtrag liegen die Abtragsraten bei Werten zwischen 0,01 und 0,03 mm/a.

Um eine mechanische Beschädigung der Beschichtungen durch den direkten Bodenkontakt weitgehend auszuschließen, wurden ergänzende Untersuchungen mit einem Schutzrohr vorgenommen. Damit ein Kontakt zwischen dem Boden und den Schutzmassen möglich ist, wurde das Schutzrohr perforiert. Die somit erhaltenen Ergebnisse zeigen ein völlig anderes Bild, als bei direktem Bodenkontakt. Die zuvor beobachteten Unterschiede zwischen den Gruppen der Fette und Wachse treten praktisch nicht mehr auf. Der Massenverlust für Denso-Jet und Denso Techn. Vaseline ist auch unter diesen Bedingungen etwa geringer, als der der übrigen Massen. Nontribos schneidet im Vergleich am schlechtesten ab. Die Werte liegen jetzt aber mindestens um den Faktor 3 unter den Werten für den ungeschützten Stahl. Insgesamt bleibt auch hier festzustellen, dass die Abtragsraten mit Werten im

Bereich um 0,005 mm/a sehr gering sind. Der Korrosionsangriff konzentriert sich im wesentlichen auf die Bereiche um die Öffnungen im Schutzrohr. Im Vergleich zu den Proben im direkten Bodenkontakt ist der Korrosionsangriff durch flache Korrosionsmulden geprägt. Ein lochartiger Angriff wird nicht gefunden.

In der künstlichen Bodenlösung werden dann wieder tendenzielle Unterschiede zwischen der Gruppe der Wachse und der Gruppe der Fette erkannt. Wie der Ergebnisdarstellung zu entnehmen ist, sind diese Unterschiede zumindest teilweise wieder versuchstechnisch durch ein unterschiedliches Verhalten der Massen bedingt. Bei den Fetten kommt es eher zu einem geringfügigen Abrutschen infolge Wasseraufnahme, so dass an der Phasengrenze Luft/Elektrolyt ein geringfügig verstärkter Angriff beobachtet wurde. Die Massenverluste insgesamt sind wieder sehr gering und erreichen überwiegend nur Werte unter 0,001 mm/a. Im Vergleich zum ungeschützten Stahl liegen die Abtragsraten mindestens eine Zehnerpotenz niedriger.

4.1.4 Dauerstandversuche an vorgespannten Einzeldrähten

Bei den Dauerstandversuchen an vorgespannten Einzeldrähten führen die bereits an den Proben im direkten Bodenkontakt beobachteten ausgeprägten Lochkorrosionserscheinungen zu signifikanten Querschnittsschwächungen, die zum Bruch der Proben in den bodenberührten Bereichen führen. Auch hier kann wieder die tendenziell schlechtere Schutzwirkung der Fette erkannt werden, die gegenüber dem Bodendruck eher zu einer Beschädigung der Beschichtung neigen, als die wachsartigen Verbindungen. Auch der unter 4.1.3 festgestellte beschleunigte Lochkorrosionsangriff im Bereich beschädigter Beschichtungen wird hier wiederum bestätigt, da die Proben mit den Korrosionsschutzmassen Nontribos und Texaco Lithac im Bodenbereich deutlich vor dem ungeschützten Stab gebrochen sind. Der Bruch der ungeschützten Vergleichsprobe erfolgte in der Lösung durch eine Querschnittsminderung infolge eines überwiegend gleichmäßigen Flächenabtrages. Denso-Jet und COX haben den bisherigen Versuchszeitraum von insgesamt 900 Tagen ohne Bruch überstanden.

4.1.5 Dauerstandversuche an vorgespannten Litzen

Für diese Versuche wurde eine Schichtdicke von ca. 2 mm gewählt. Einzeldrahtbrüche traten während der bisherigen Versuchszeit von insgesamt 650 Tagen nur an den Proben mit Kalzium Abschmierfett, Denso Techn. Vaseline und Texaco Lithac auf. Werden die Ergebnisse mit den Versuchen an den gespannten Einzeldrähten verglichen, so ergeben sich für die Massen COX, Denso-Jet, Denso Technische Vaseline und Texaco Lithac gute Übereinstimmungen. COX und Denso-Jet haben bei beiden Versuchen während der bisherigen Versuchszeit (900 Tage Einzeldraht bzw. 650 Tage Litze) kein Versagen gezeigt. Denso Technische Vaseline und Texaco Lithac zeigten bei beiden Versuchen einen ähnlichen Versagenszeitraum zwischen 500 und 600 Tagen. Unterschiedliche Ergebnisse liegen für Nontribos vor, welches bei den Versuchen am Einzeldraht eine Standzeit von 420 Tagen aufwies, während an der Spannstahlitze bisher 650 Tage (Versuch läuft noch) ohne Bruch erreicht wurden. Auch Kalzium Abschmierfett zeigt mit einer Standzeit von 706 Tagen am Einzeldraht und lediglich 345 Tagen an der Litze ein signifikant unterschiedliches Verhalten.

Es ist nicht auszuschließen, dass aufgrund der Geometrie der Litzen und der Komplexität der Versuchsanordnung unterschiedliche Schichtdicken bzw. Beschichtungsfehler auftraten, welche einen größeren Einfluss auf die Standzeiten hatten, als die tatsächlichen Schutzeigenschaften der Massen. Deshalb ist ein eindeutiges Ranking der Massen anhand dieser Versuche nicht möglich.

4.2 Elektrochemische Untersuchungen

Zielstellung der elektrochemischen Untersuchungen war in erster Linie die Entwicklung eines Prüfverfahrens, welches auch für die Zulassungsprüfung neu entwickelter Schutzmassen eingesetzt werden kann. Dabei sollte der erforderliche Versuchszeitraum in einer Größenordnung von etwa 30 Tagen liegen. Versuche mit klassischen elektrochemischen Untersuchungsmethoden erwiesen sich als ungeeignet, da die Korrosionsschutzmassen eine vollständige Barrierschicht darstellen. Deshalb wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf Impedanzmessungen gelegt, eine Untersuchungsmethode die sich bei der Beurteilung von Beschichtungssystemen bereits bewährt hat. Aufgrund zahlreicher versuchstechnischer Probleme wurde daneben auch an der Entwicklung einer spezifischen Prüfanordnung gearbeitet. Diese Arbeiten führten zur Entwicklung einer Kompaktzelle, bei der durch Messungen von Kontaktströmen zwischen unterschiedlichen Metallen, die unterhalb der Beschichtung angeordnet sind, Rückschlüsse auf die Veränderung der Eigenschaften der Korrosionsschutzmassen gezogen werden können.

4.2.1 Impedanzmessungen

Die mit 1 mm beschichteten Stäbe zeigten bei den Impedanzmessungen innerhalb von 30 Tagen keine Änderung der Schichteigenschaften an. Deshalb wurden die Versuchszeiträume verlängert, bis signifikante Änderungen auftraten. Der Schichtwiderstand der Korrosionsschutzmassen mit 1 mm Schichtdicke liegt im Ausgangszustand zwischen 1 und 10 G Ω . Für den unbeschichteten Stahl wird eine Anfangsimpedanz von 100 k Ω gemessen. Damit können veränderte Schichteigenschaften z. B. durch Wasseraufnahme oder Unterwanderung durch Widerstandsänderungen über etwa 4 bis 5 Zehnerpotenzen verfolgt werden. Als Grenzwert für die Standzeit wurde ein Schichtwiderstand von 10 M Ω gewählt, der etwa 2 Zehnerpotenzen unter dem Ausgangswiderstand und gleichzeitig noch 2 Zehnerpotenzen über dem Widerstand des unbeschichteten Stahles liegt. An den meisten Schutzmassen traten signifikante Änderungen des Schichtwiderstandes in Zeiträumen zwischen 100 und 500 Tagen auf. Denso Techn. Vaseline und Denso Jet zeigten über den bisherigen Versuchszeitraum von 900 Tagen keinen signifikanten Abfall des Schichtwiderstandes.

Da die Versuchszeiten für die ursprüngliche Zielstellung deutlich zu lang waren, wurden auch diese Untersuchungen auf eine Schichtdicke von 0,07 mm ausgeweitet. Dabei zeigte sich jedoch, dass für fast alle Schutzmassen bereits die Ausgangswiderstände im Bereich des unbeschichteten Stahles lagen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass eine fehlerfreie Beschichtung bei dieser Schichtdicke nicht möglich war. Lediglich bei den mit COX beschichteten Proben lagen die Anfangswiderstände im erwarteten Bereich, so dass die Untersuchungen fortgesetzt werden konnten. An diesen Proben wurde dann innerhalb eines Versuchszeitraumes von etwa 30 Tagen

ein deutlicher Abfall des Schichtwiderstandes gefunden. Rückschlüsse auf unterschiedliche Schutzeigenschaften können aus diesen Versuchen nicht abgeleitet werden.

4.2.2 Messungen von Kontaktströmen an neu entwickelten Kompaktzellen

Aus den Erfahrungen der vorangegangenen Auslagerungsversuche und den elektrochemischen Messungen wurde eine neuartige Versuchsanordnung entwickelt, welche die aufgetretenen versuchstechnischen Probleme durch das Abrutschen der Massen vollständig beseitigt. Die Zellgeometrie gewährleistet gleichzeitig, dass eine das Prüfergebnis beeinflussende seitliche Unterwanderung der Schutzmassen keinen Einfluss auf das Ergebnis ausüben kann. Dies wird dadurch erreicht, dass der Weg des Elektrolyten zu den Proben bei waagerechter (vom Randbereich ausgehender) Schichtunterwanderung um ein vielfaches länger ist und zusätzlich über die Nutausbildung erschwert wird, als bei senkrechter Durchdringung der Schicht.

Für die Untersuchungen wurde ebenfalls eine Schichtdicke von 1 mm gewählt, weil für diese Schichtdicke bereits die meisten Untersuchungsergebnisse vorlagen und ein fehlerfreier Auftrag möglich ist. Solange die Schutzmasse eine vollständige Barrierefunktion ausübt, werden bei diesen Versuchen nur sehr kleine Ströme gemessen, die überwiegend um 10 pA und damit im Bereich der Nachweisgrenze des Messsystems liegen. Wenn durch eine fortschreitende Wasseraufnahme der Massen ein Vordringen bis zu den Metalloberflächen erfolgt ist, kann ein langsamer, fortschreitender Stromanstieg festgestellt werden. Es kommt zu elektrochemischen Reaktionen an den Sensoren und einer ebenfalls mit der Wasserdurchdringung der Schichten verbundenen Erhöhung der Leitfähigkeit der Schutzmassen. Beide Faktoren führen zu einer Veränderung der Messwerte um mehrere Zehnerpotenzen. Der zunehmende Stromanstieg korreliert folglich mit einer fortschreitenden Verschlechterung der Schutzeigenschaften der Beschichtung.

Mit der neu entwickelten Versuchsanordnung wird die Reproduzierbarkeit des Messergebnisses bereits innerhalb eines Versuches sichergestellt. Dies wird durch den Einsatz von zwei Stahlproben erreicht, die jeweils parallel gemessen werden. Sofern bei diesen Messungen ein erheblicher zeitlicher Unterschied oder eine starke Abweichung in der Größenordnung des Stromanstieges auftritt, ist dies ein Hinweis auf eine ungenügende Reproduzierbarkeit oder ein zufälliges Ereignis (Fehlstelle in der Beschichtung). Sind die Ergebnisse an den beiden Stahlproben vergleichbar, kann dies als ein Hinweis auf eine ausreichende Reproduzierbarkeit gewertet werden.

Ein weiterer großer Vorteil gegenüber den Auslagerungsversuchen ist, dass es während der Versuche ständig Verlaufsinformationen abgefragt werden können und an einer Probe verschiedene Messungen über den gesamten Versuchszeitraum stattfinden können, ohne dass die getestete Probe zerstört wird. Dies vermindert insbesondere den großen Versuchsumfang gegenüber visuellen oder gravimetrischen Zwischenbewertungen, bei denen für jede Verlaufsinformation nach bestimmten Auslagerungszeiträumen eine separate Probe benötigt wird.

Neben der Prüfung verschiedener Korrosionsschutzmassen kann auch die Wirksamkeit gegenüber unterschiedlichen Angriffsmedien geprüft werden. Weiterhin ist zu erwarten, dass sich mittels der Messzelle und der eingesetzten Untersuchungsmethoden zusätzliche Informationen hinsichtlich der Feuchtigkeits-

durchdringung der Schutzschichten, aber auch zum Nachweis der Wirksamkeit von Inhibitoren in den Schutzmassen ergeben.

Zusätzlich zu den Messungen des Kurzschlussstromes können an der Versuchseinrichtung auch Impedanzmessungen zwischen den Stählen unterhalb der Schutzmassen bzw. einer zusätzlich eingeführten Gegenelektrode erfolgen. Dies ist nach den vorliegenden Untersuchungen jedoch erst dann sinnvoll, wenn die Kurzschlussstrommessungen einen signifikanten Stromanstieg zeigen.

4.3 Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass größere Schichtdicken sehr lange Auslagerungszeiten erfordern und bei der ursprünglich gewählten Versuchsanordnung durch Abrutschen infolge Wasseraufnahme und Ausölen der Massen zu versuchstechnischen Problemen führen. Bereits bei Schichtdicken von 1 mm sind Prüfzeiträume im Bereich von etwa 2 Jahren erforderlich, um Veränderungen an den Schutzmassen detektieren bzw. ein Ranking zwischen verschiedenen Schutzmassen vornehmen zu können. Diese lange Versuchszeit verstärkt die versuchstechnischen Probleme. Als Lösung kommt eine Verringerung der Schichtdicke in Betracht. Bei Schichtdicken um 0,1 mm kann mit einer deutlichen Verkürzung der Versuchszeiten gerechnet werden. Die vorliegenden Untersuchungen haben aber gezeigt, dass bei dünneren Beschichtungen eine vollständig geschlossene, fehlerfreie Schicht nicht gewährleistet werden konnte oder die bestehenden Schichten beim direkten Kontakt mit Wasser unmittelbar aufbrachen.

Für überschaubare Prüfzeiträume kann eine geeignete Schichtdicke nur im Bereich um 0,5 mm liegen, um auf der einen Seite mit ausreichender Sicherheit eine vollständig geschlossene Schutzschicht zu gewährleisten und gleichzeitig die Versuchszeiten in Grenzen zu halten. Gleichzeitig ist davon auszugehen, dass Versuchszeiten von etwa 100 Tagen erforderlich sind, um Unterschiede zu detektieren.

Um eine zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse aus allen durchgeführten Untersuchungen zu ermöglichen, wird das relative Abschneiden der einzelnen Massen innerhalb einer Prüfung herangezogen, da absolute Grenzwerte bzw. Kriterien für die Erfüllung von Anforderungen derzeit nicht definiert werden können. Im Bereich Korrosion und Korrosionsschutz ist ein solch relativer Vergleich von Prüfergebnissen häufig notwendig, um ein unterschiedliches Korrosionsschutzverhalten zu bewerten. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass aus einem solchen Ranking von Schutzmaßnahmen nicht geschlossen werden kann, dass die geringer bewerteten Maßnahmen in der Praxis keinen ausreichenden Schutz bieten und umgekehrt die besser bewerteten Maßnahmen in der Praxis in jedem Fall einen ausreichenden Schutz bieten. Bei richtiger Auswahl der Versuchsbedingungen sollten sich aber die bei der Prüfung festgestellten Vorteile einer Maßnahme auch in der Praxis bestätigen.

Im vorliegenden Fall werden die durchgeführten Versuche so bewertet, dass die beiden Massen mit den längsten Standzeiten bzw. geringsten Massenverlusten innerhalb eines Versuches mit drei Punkten, die mit den kürzesten Standzeiten bzw. größten Massenverlusten mit einem Punkt bewertet werden. Das Mittelfeld wird dann mit 2 Punkten bewertet. Liegen mehr als zwei Massen im gleichen Bereich, so werden diese alle mit der gleichen Punktzahl relativ zur Lage der anderen Massen bewertet. Gibt es bei einem Versuch überhaupt keine Unterschiede erhalten alle

Massen 2 Punkte. Wegen des Aufreißens der Schutzfilme bei Wasserkontakt bzw. einer nicht fehlerfreien Beschichtung blieben die Untersuchungen an Proben mit Schichtdicken von 0,07 mm bei dieser Auswertung unberücksichtigt, da die Ergebnisse nicht dem Verhalten der Schutzmassen zugeordnet werden können. Bei dieser Vorgehensweise ergibt sich die in Tab. 6 dargestellte Bewertung für die Korrosionsschutzmassen.

Tab. 6: Zusammenfassende Bewertung der einzelnen Untersuchungsergebnisse

Versuch	Gruppe der Metallseifen versetzten Öle			Gruppe wachsartiger Verbindungen		
	Texaco Lithac 142 MP	Nontribos MP-2	Kalzium Abschmierfett	Techn. Vaseline COX GX	Denso Jet	Denso Techn. Vaseline
Wasseraufnahme	1	2	2	1	3	3
Kondenswasserbeanspruchung (1 mm)	2	2	2	2	2	2
Erdboden direkt	1	1	1	2	3	3
Bodenlösung	2	1	1	3	3	3
Erdboden mit Hüllrohr	2	1	2	2	3	3
Erdboden gespannter Draht	1	1	2	3	3	2
Erdboden gespannte Litzen	2	3	1	3	3	2
Impedanz (1 mm)	2	1	1	2	3	3
Kompaktzellen	1	2	2	3	3	2
Summe Punkte	14	14	14	21	26	23

Bei dieser versuchsübergreifenden Auswertung fällt auf, dass alle Massen aus der Gruppe der Öle jeweils 14 Punkte erreichen und sich damit insgesamt deutlich unter denen der Wachse bewegen, die alle über 20 Punkte erreichen. Die Ursachen für das schlechtere Abschneiden der Öle liegen in folgenden Faktoren begründet:

- stärkeres Ausölen dieser Produkte bei den Versuchen im Langzeitkontakt mit Wasser
- geringere Beständigkeit gegen äußere mechanische Einflüsse
- Abrutschen der Massen nach Wasseraufnahme durch geringe Haftung auf Spannstahloberflächen

Von den wachsartigen Verbindungen erreicht Denso-Jet mit 26 von maximal 27 Punkten den höchsten Wert, dicht gefolgt von seinem Ausgangsprodukt Denso Techn. Vaseline mit 23 und COX mit 21 Punkten.

Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen an einer Korrosionsschutzmasse sind untereinander überwiegend schlüssig. In der gesamten Versuchsmatrix werden lediglich zwei etwas widersprüchliche Ergebnisse gefunden. Das ist zum einen die Bewertung von COX bei der Wasseraufnahme mit nur einem Punkt, während Cox bei allen anderen Versuchen mit zwei bzw. drei Punkten abschneidet. Das zweite widersprüchliche Ergebnis wird für Nontribos beim Versuch mit der gespannten Litze festgestellt. Hier liegt eine Bewertung mit 3 Punkten vor, da der Versuch bisher 650 Tage ohne Bruch läuft, während die Ergebnisse der anderen Untersuchungen überwiegend nur mit einem Punkt (5 mal) bzw. mit 2 Punkten (3 mal) bewertet werden konnten.

Im Vergleich zu den Auslagerungsversuchen ist bei den elektrochemischen Messungen das Bewertungskriterium nicht mehr das Auftreten und der Umfang makroskopischer Korrosionserscheinungen an den ursprünglich geschützten Stahlproben. An diese Stelle tritt ein neues Bewertungskriterium, welches sich bei den Impedanzmessungen auf die Veränderung des Schichtwiderstandes stützt. Bei den Messungen an den Kompaktzellen stützt sich die Aussage auf die Erfassung submikroskopischer elektrochemischer Reaktionen an den eingesetzten Sensoren. Die hohe Empfindlichkeit dieses Messverfahrens ermöglicht die Verfolgung von Degradationsprozessen an den Schutzschichten, die auf diesem Wege noch früher zur Anzeige gebracht werden können, als dies mit den Impedanzmessungen möglich ist. Neben den Vorteilen bei der Verfolgung der Degradationsprozesse konnten durch den Einsatz der Kompaktzellen eine ganze Reihe von versuchstechnischen Problemen gelöst werden. So wurden durch die gewählte Versuchsanordnung und die waagrechte Lagerung die bisherigen Probleme hinsichtlich der Applikation der Schutzmassen sowie ihrer Formstabilität bei höheren Temperaturen bzw. bei Wasseraufnahme vollständig beseitigt.

4.4 Wertung für die praktische Anwendung

Die für die Langzeitversuche gewählte Versuchsanordnung mit der direkten Applikation der Schutzmassen auf Spannstählen führte bei direktem Kontakt mit Kondenswasser bzw. künstlicher Bodenlösung zu erheblichen versuchstechnischen Problemen, so dass eine praktische Anwendung dieser Untersuchungen nicht angeraten ist. Ebenso wenig ist für praktische Untersuchungen zum Langzeitverhalten der unmittelbare Bodenkontakt geeignet, weil durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Korrosionsschutzmassen gegenüber dem mechanischen Bodendruck keine gesicherten Aussagen zum Schutzverhalten möglich sind. Für die praktische Langzeitprüfung wird deshalb die Prüfung in aktiviertem, feuchten Boden vorgeschlagen, wobei die Schutzmassen durch ein perforiertes Hüllrohr vor der mechanischen Einwirkung zu schützen sind. Die Spannstähle können dann im gespannten oder ungespannten Zustand geprüft werden. Aufgrund der Komplexität der Versuchsbedingungen und des erhöhten Versuchsaufwandes bei der Prüfung an Litzen großer Durchmesser sollte die Prüfung entweder an Einzeldrähten oder aber an Litzen mit geringem Durchmesser erfolgen.

Der zweiten Zielstellung des Vorhabens zur Qualifizierung einer elektrochemischen Prüfung konnte durch die Entwicklung der Kompaktzellen am besten entsprochen werden. Bei einer geeigneten Weiterentwicklung bietet dieses Verfahren aus heutiger Sicht die größten Chancen für die Prüfung der Leistungsfähigkeit von Korrosionsschutzmassen. Sie bietet damit auch die Möglichkeit für die Etablierung eines Prüfverfahrens, welches für die Zulassungsprüfung neuer Korrosionsschutzmassen geeignet ist. Da die Entwicklung innerhalb des Projektes erst in der Schlussphase erfolgte, konnte der Einfluss verschiedener Parameter nicht mehr geprüft werden.

Mit der neuen Versuchsanordnung kann darüber hinaus auch das Langzeitverhalten der Massen gegenüber unmittelbarem Wasserkontakt geprüft werden, da bei den anderen Versuchsanordnungen aufgetretene versuchstechnische Probleme hier weitgehend ausgeschlossen sind. Durch die Auflage einer Lochscheibe auf die zuvor applizierte Korrosionsschutzmasse, kann diese Versuchsanordnung sicher auch für Langzeituntersuchungen im direkten Bodenkontakt herangezogen werden. Dies konnte im Rahmen des Vorhabens nicht mehr geprüft werden.

Von Seiten der BAM wird derzeit eine Patentanmeldung in Bezug auf die neu entwickelte Kompaktzelle zur Untersuchung der Schutzeigenschaften von Korrosionsschutzmassen geprüft.