

# Korrosion von verzinkten Dübeln zur Befestigung von vorgehängten Fassaden

**T 2457**

T 2457

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

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

© by Fraunhofer IRB Verlag

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

**Fraunhofer IRB Verlag**

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

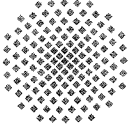
Postfach 80 04 69  
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12  
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00  
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail [irb@irb.fraunhofer.de](mailto:irb@irb.fraunhofer.de)

[www.baufachinformation.de](http://www.baufachinformation.de)



Institut für Werkstoffe im Bauwesen  
Pfaffenwaldring 4, D-7000 Stuttgart 80

**Universität Stuttgart**

Institut  
für Werkstoffe im Bauwesen

Pfaffenwaldring 4  
7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)

Telefon (0711) 685-3323/3324  
Telefax (0711) 685-3349  
Telex 7255445 uni v

**20. Juli 1992**

**Korrosion von verzinkten Dübeln zur  
Befestigung von vorgehängten Fassaden**

**Schlußbericht zum Forschungsvorhaben**

**Az. IV 1-5-485/86**

Dipl.-Ing. Klaus Menzel

Prof. Dr.-Ing. Rolf Eligehausen

**Korrosion von verzinkten Dübeln  
zur Befestigung  
vorgehängter Fassaden**

**(zur Korrosion von verzinktem Stahl  
in Kontakt mit Beton)**

## **Inhalt**

1.        **Anlaß und Ziel der Arbeit**
2.        **Die Chemie der wässrigen Phase von Beton**
3.        **Das Korrosionsverhalten von Zink**
  - 3.1      **Deckschichten und Korrosionsprodukte des Zinks**
  - 3.2      **Die Passivität des Zinks**
    - 3.2.1    **Passivierung in Alkalihydroxid- und Karbonat-  
lösungen**
    - 3.2.2    **Passivierung in betontypischen Elektrolyten**
4.        **Die Korrosion von verzinktem Stahl in Beton und  
Zementmörtel**
5.        **Experimentelles**
  - 5.1      **Die elektrochemische Messung von Korrosionsraten**
  - 5.2      **Proben, Versuchsanordnung, Versuche**

## 6. Ergebnisse

- 6.1 Laborversuche in wässrigen Lösungen in pH-Bereich 13,8 bis 8,3
  - 6.1.1.1 Stromdichte-Potentialkurven in alkalischen Elektrolyten
  - 6.1.1.2 Stromdichte-Potentialkurven in "karbonatisierten" Elektrolyten
  - 6.1.1.3 Einfluß von Chromat
  - 6.1.2 Ruhepotentialverlauf und Korrosionsstromdichte bei freier Korrosion in wässrigen, betontypischen Lösungen, potentiostatische Halteversuche
  - 6.1.3 Lade- und Entladekurven
  - 6.1.4. Korrosionselemente in wässrigen Lösungen
- 6.2 Korrosionsprodukte, Deckschichten
- 6.3 Versuche zur Korrosion von Befestigungselementen in Beton
  - 6.3.1 Versuche in der Klimakammer
  - 6.3.2 Versuche bei freier Bewitterung
  - 6.3.3 Korrosionselemente in Beton

**7. Diskussion**

- 7.1 Passivität und Passivierung von Zink und Verzinkungsschichten in wässrigen, alkalischen Lösungen
- 7.2 Vorgänge während der Karbonatisierung alkalischer Lösungen
- 7.3 Korrosion von Befestigungselementen in Beton
  - 7.3.1 Korrosion im Kontaktbereich Zink/Beton
  - 7.3.2 Abtragsraten und Korrosionsschutzmaßnahmen

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Aspekte der Korrosion von Zink behandelt, die für die Korrosionsschutzwirkung von Verzinkungsschichten in Kontakt mit Beton, insbesondere für das Korrosionsverhalten von verzinkten Befestigungselementen von Bedeutung sind. Untersucht wird die Passivierung von Zink in betontypischer Umgebung, Vorgänge beim Übergang von alkalischem zu karbonatisiertem Beton und die Möglichkeit der Ausbildung von Korrosionselementen. Für verzinkte Befestigungselemente (Dübel) werden feuchteabhängige Abtragsraten ermittelt, die eine Abschätzung der Lebensdauer ermöglichen. Im einzelnen können folgende Aussagen gemacht werden:

Die Passivität von Zink in betontypischen, alkalischen Elektrolyten im pH-Bereich 12,6-13,8 beruht auf der Ausbildung einer röntgenamorphen Zinkoxidschicht, die sich mittels Lade-Entladekurven nachweisen läßt. Die Passivstromdichte nimmt dabei mit dem Quadrat der Hydroxylionenkonzentration zu und mit der Zeit, bei zunehmender Dicke der Schicht ab. Oberhalb  $\text{pH} \approx 13,4$  ist die Auflösungsrate passiven Zinks so hoch, daß sie im technischen Sinne abtragender Korrosion gleichkommt. Passivität in elektrochemischem Sinne ist jedoch auch oberhalb dieses Wertes gegeben. In calciumreicheren Lösungen ( $12,6 \leq \text{pH} \leq 13,4$ ) bildet sich auf Kosten der Zinkoxidschicht zusätzlich ein kristallines Calciumhydroxozinkat, dem jedoch nicht die Rolle einer Passivschicht zukommt. Dieser Vorgang ist mit einer Erhöhung des Zinkauflösungsstromes verbunden und bewirkt bei freier Korrosion eine zeitliche Verzögerung der Passivierung.

Langsames Absenken des pH Wertes durch Reaktion mit Kohlendioxid aus der Luft (analog der Karbonatisierung von Beton) bewirkt eine Umwandlung der primären, passivierenden Deck-



schicht. Die Umsetzung von Zinkoxid zu basischen Karbonaten kann eine lokale Aktivierung unter Bildung von "Weißrost" hervorrufen. Diese hat erhöhte Abtragsraten zur Folge, wobei noch passive Oberflächenbereiche die kathodische Teilreaktion übernehmen und "Belüftungselemente" entstehen. Die Entstehung "weißrostartiger", nicht schützender Korrosionsprodukte wird durch die Absenkung des Kohlendioxidpartialdruckes bei der Karbonatisierung des Betons begünstigt. In vollständig karbonatisierten Gleichgewichtslösungen bilden sich schließlich gut schützende Schichten, die hauptsächlich aus Pentazinkhexahydroxidkarbonat bestehen.

Der zeitliche Verlauf der Korrosion von Zink in Kontakt mit bereits erhärtetem Beton zeichnet sich im Vergleich zu "einbetoniertem" Zink dadurch aus, daß schnelle Korrosion unter Wasserstoffentwicklung ausbleibt. Problematisch ist der Übergangsbereich von alkalischem zu karbonatisiertem Beton, wo wegen der erwähnten lokalen Aktivierung ein verstärkter Abtrag gefunden wird, der auf Elementbildung zurückgeführt ist.

Die Abtragsraten verzinkter Dübel im Kontaktbereich mit Beton sind stark von der Feuchtebelastung und nur wenig von Zementart und anderen Parametern abhängig. Sie liegen für übliche konstruktive Varianten von Fassadenbefestigungen bei  $2 \mu\text{m}/\text{Jahr}$ . Die Einwirkung von "Schwitzwasser" mit Abtragsraten um  $15 \mu\text{m}/\text{Jahr}$  ist auch bei ungünstigen Annahmen unwahrscheinlich. Für frei bewitterten Beton in normaler "Stadtatmosphäre" kann der Abtrag auf  $5-10 \mu\text{m}/\text{Jahr}$  geschätzt werden.

Eine zusätzliche Chromatierung kann Korrosion nicht verhindern. Wird eine Abdichtung des Bohrloches als Schutzmaßnahme in Erwägung gezogen, sollten innere Hohlräume und der Mündungsbereich des Bohrloches vollständig ausgefüllt werden.

## 1. Anlaß und Ziel der Arbeit

Anlaß der vorliegenden Arbeit waren Unsicherheiten bezüglich der Korrosion von verzinkten Befestigungselementen (Anker, Bolzen, Dübel), die im Außenbereich von Betonbauteilen vor allem zur Befestigung von vorgehängten Fassaden eingesetzt werden.

Die wenigen zur Korrosion von verzinkten Befestigungselementen vorliegenden Erhebungen [32,53,57,60] weichen in ihrer Aussage zum Teil beträchtlich voneinander ab. Eine Ursache dafür ist sicherlich in den je nach bauphysikalischen Gegebenheiten von Fall zu Fall abweichenden mikroklimatischen Bedingungen zu suchen. Auch bezüglich Art und Ausmaß der korrosiven Beanspruchung von Zink unter diesen Bedingungen sind jedoch noch Fragen offen.

Da in den letzten Jahrzehnten eine große Anzahl von verzinkten Befestigungselementen an Betonbauwerken eingesetzt wurde, ist die Abschätzung der zu erwartenden Lebensdauer bereits bestehender Konstruktionen und die Beurteilung der Wirksamkeit von Korrosionsschutzmaßnahmen wichtig, zumal davon ausgegangen werden muß, daß in einigen Fällen aufgrund von Korrosion bereits ein Sicherheitsrisiko besteht.

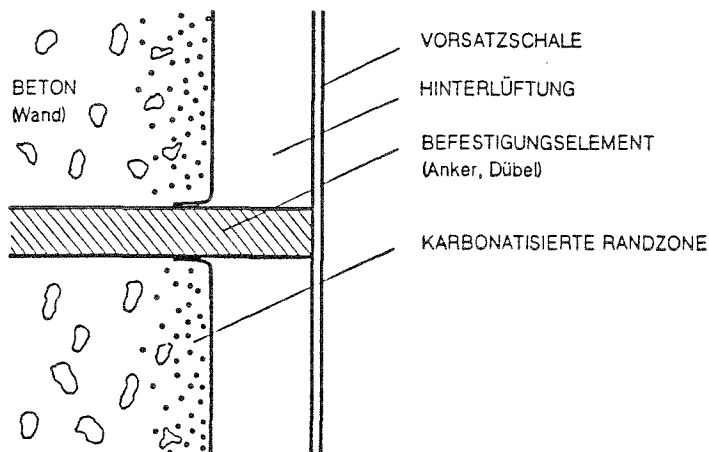


Bild 1: Schematisches Modell einer Fassadenbefestigung

Der Modellfall einer Fassadenbefestigung ist in Bild 1 skizziert: das (schraffiert dargestellte) Befestigungselement verbindet eine mit Luftabstand montierte Vorsatzschale (Fassade) mit dem Beton der Wand. Schaft und Spreizbereich des Dübels haben Kontakt zur Bohrlochwandung bis in den Bereich der meist trichterförmig erweiterten Bohrlochmündung. Der restliche Teil des Dübels ist der Atmosphäre des Hinterlüftungsspalt ausgesetzt.

Bezüglich der korrosiven Belastung muß nach diesen zwei Bereichen unterschieden werden, wobei der atmosphärischen Korrosion des Zinks im Hinterlüftungsspalt und bei freier Bewitterung die geringere Bedeutung zukommt. Zur Korrosion von Zink an der Atmosphäre ist der Kenntnisstand ausreichend, um Abtragsraten schätzen zu können [5,67]. Der Fall ist wenig problematisch, solange nicht dauernde Feuchteeinwirkung und Kohlendioxidmangel zu Weißrostbildung und erhöhtem Abtrag führen. Bei vorschriftmäßiger Bemessung von Fassadenhinterlüftungen kann dies ausgeschlossen werden[46].

Der höchste Materialabtrag findet an Dübeln erfahrungsgemäß im Bohrlochbereich, insbesondere an der Bohrlochmündung statt, also im Kontaktbereich Zink/Beton. Aus diesem Grund erschien es sinnvoll, das Thema der Arbeit darauf zu beschränken.

Zur Korrosion von Verzinkungsschichten in Beton konnte zunächst auf eine Fülle von Arbeiten zurückgegriffen werden, die sich mit verzinkter Bewehrung in Stahlbeton beschäftigen. Auch dieser Fall ist jedoch noch nicht endgültig geklärt [2,3,24,52]. Zudem sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen nicht ohne weiteres auf Befestigungselemente übertragbar:

Befestigungselemente werden im Gegensatz zu Bewehrung meist nicht "einbetoniert", sondern in bereits erhärteten Beton gesetzt. Außerdem ist die Oberfläche des Betons hier bereits

bei Einbau bis zu einer geringen Tiefe durch Reaktion mit Kohlendioxid aus der Luft karbonatisiert (punktiertes Bereich in der Skizze), d.h. das pH des Porenelektrolyten ist im Bereich der Bohrlochmündung niedriger als im Inneren. Im Laufe der Zeit dringt die "Karbonatisierungsfront" entlang des Mündungsspalt vor, d.h. die chemische Zusammensetzung des korrosiven Mediums verändert sich stetig, was auf die Zusammensetzung korrosionshemmender Deckschichten des Zinks nicht ohne Einfluß bleiben kann.

Die Untersuchung der im Kontaktbereich Zink/-Beton ablaufenden Reaktionen ist ein Ziel der Arbeit. Dabei sollen die bisher noch wenig untersuchten Vorgänge, die sich im Laufe der Karbonatisierung des Porenelektrolyten von Beton abspielen, besonders berücksichtigt werden. Dieser Themenkomplex wird anhand von Laboruntersuchungen zur Passivierung und Korrosion von Zink in betontypischen alkalischen und "karbonatisierten" Elektrolyten behandelt und beinhaltet im wesentlichen elektrochemische Messungen.

Ein weiteres, direkt praxisrelevantes Ziel der Arbeit ist festzustellen, inwiefern sich allgemeine Zusammenhänge zwischen Korrosionsraten und Feuchte für den beschriebenen Fall finden lassen und soweit möglich, hierfür quantitative Zusammenhänge zu liefern. Bei bekannter Feuchtebelastung soll damit eine Abschätzung der Abtragsrate von Zinküberzügen auf Befestigungselementen in Beton ermöglicht werden um Voraussagen bezüglich der Lebensdauer von Fassaden und eine Beurteilung der Sanierungsbedürftigkeit bestehender Konstruktionen zu erlauben. Diesem Zweck dienen Versuche mit in Betonkörper gesetzten Bolzen bei kontrollierter Feuchtebelastung und bei freier Bewitterung.

## 2. Die Chemie der wässrigen Phase von Beton

Beton ist ein poröser und hygroscopischer Baustoff, der im Gleichgewicht mit Luft einer relativen Feuchtigkeit von etwa 60 % bereits einen für den Ablauf "nasser" Korrosion ausreichenden Anteil an wässriger, bzw. Gelphase enthält. Die Chemie dieses "Porenelektrolyten" ist noch nicht restlos geklärt; während ältere Arbeiten [40,59] davon ausgingen, es handle sich im wesentlichen um eine gesättigte Lösung des bei der Hydratation der Klinkerphasen des Zementes in großen Mengen anfallenden Calciumhydroxids mit einem pH-Wert von 12,6 bei 298 K [41], zeigten neuere Untersuchungen, daß in erhärtetem Beton mit zunehmendem Alter weniger Calcium, dafür aber Alkalihydroxide gefunden werden [31,70] und die Porenlösung, die unter hohem Druck aus erhärtetem Beton gepreßt wird, pH-Werte über 13 (bis zu 13,9) aufweist [1,31,47]. Die Sättigung solcher Lösungen mit Korrosionsprodukten des Zinks führt nur zu einer unwesentlichen Absenkung des pH [30].

Mit zunehmendem Alkaligehalt muß der Calciumanteil der Porenlösung abnehmen, wie auch die in Bild 2 dargestellten Analyseergebnisse zeigen. Der Gehalt an Sulfat ist bei Hochofenzement mit wachsendem Hüttensandgehalt geringer und nimmt während der Erhärtung unabhängig von der Zementart auf sehr geringe Werte um 50mg/l Porenflüssigkeit ab [31]. Der pH-Wert gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen mit Zusatz von KOH, die als typische Modelllösungen des Porenelektrolyten gelten können, ist Bild 3 zu entnehmen.

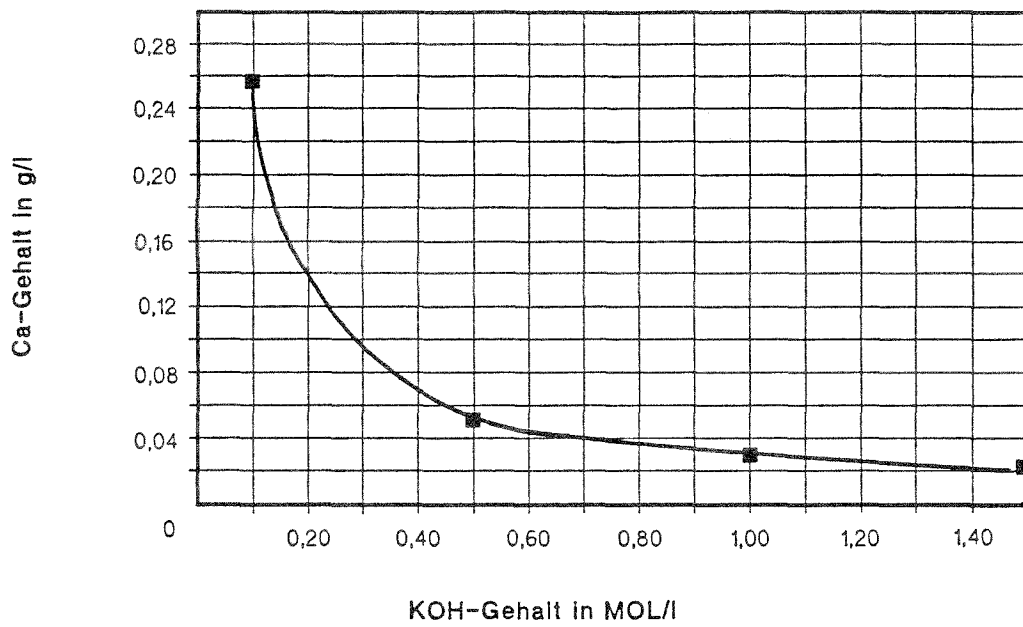


Bild 2: Calciumgehalt von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (gesättigt)+ KOH- Lösungen im pH Bereich 12,6-14 nach Meßwerten von Macias und Andrade[48]

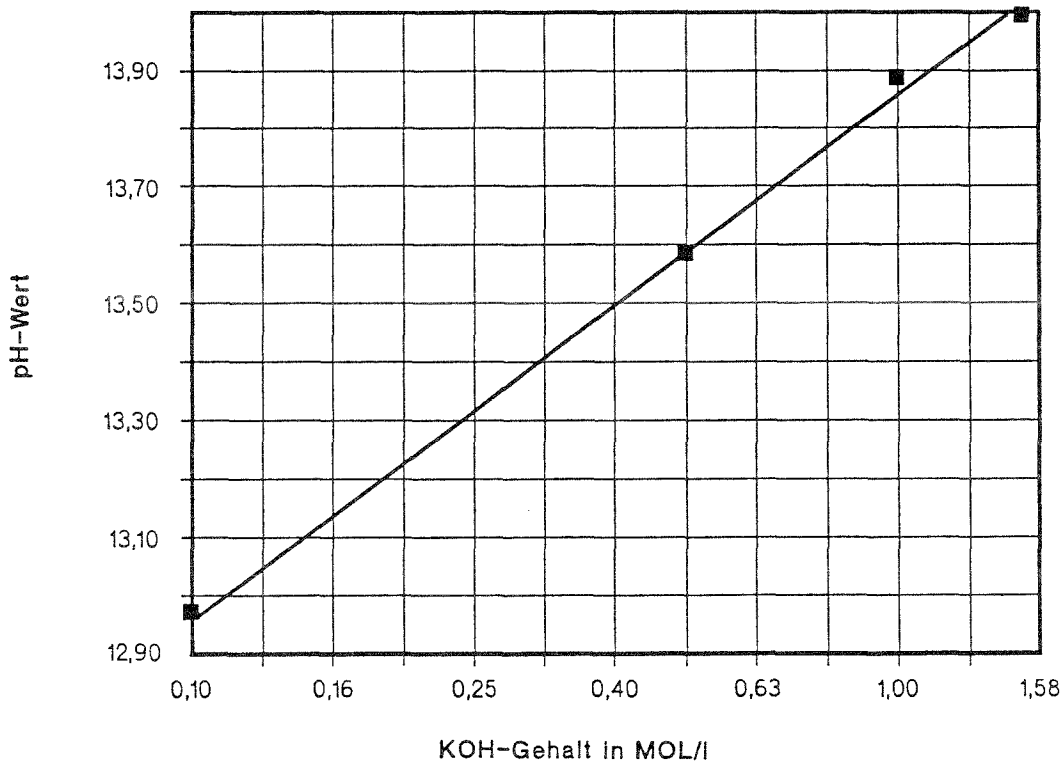


Bild 3: pH-Wert von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  + KOH-Lösungen nach Meßwerten von Macias und Andrade [48]

Chromat, das auf in frischen Beton eingebettetes Zink eine korrosionsinhibierende Wirkung hat, wird mit zunehmendem Betonalter vermutlich aufgrund der Bildung schwerlöslicher Chromoaluminat des Calciums gebunden, so daß der Chromatgehalt der Porenlösung stark absinkt [47].

Zu den Reaktionen, die im Laufe der Zeit zu Veränderungen der Zusammensetzung des Porenelektrolyten führen, gehört die Karbonatisierung der Alkali- und Erdalkalihydroxide durch Reaktion mit dem Kohlendioxid der Luft. Im Endstadium der Karbonatisierung sollte die Porenlösung des Betons aus Alkali- und Erdalkalikonat- und Hydrogenkarbonatlösung bestehen, nachdem der "Bodenkörper" an festem Calciumhydroxid vollständig in Lösung gegangen und karbonatisiert ist. Bei pH-Werten  $\leq 9,5$  überwiegt Bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) als Anion, bei höheren Werten Karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), wie aus Bild 4 hervorgeht.

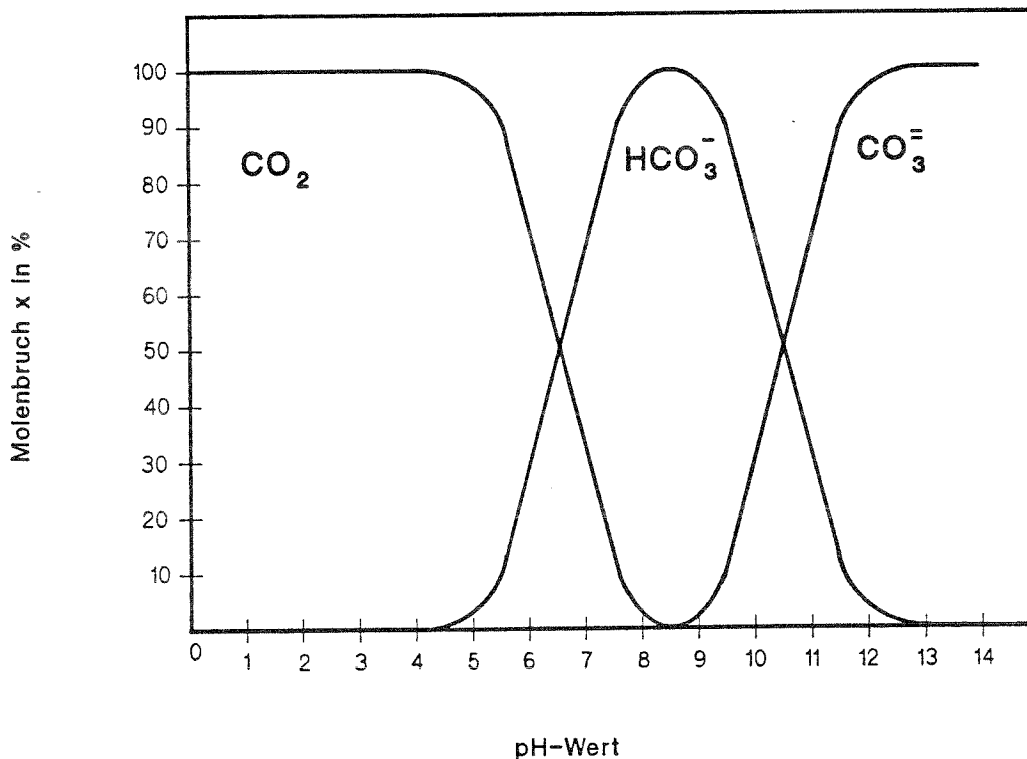


Bild 4: Anteil an  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  an der Gesamtmenge gelöstem Kohlendioxid (nach [41])

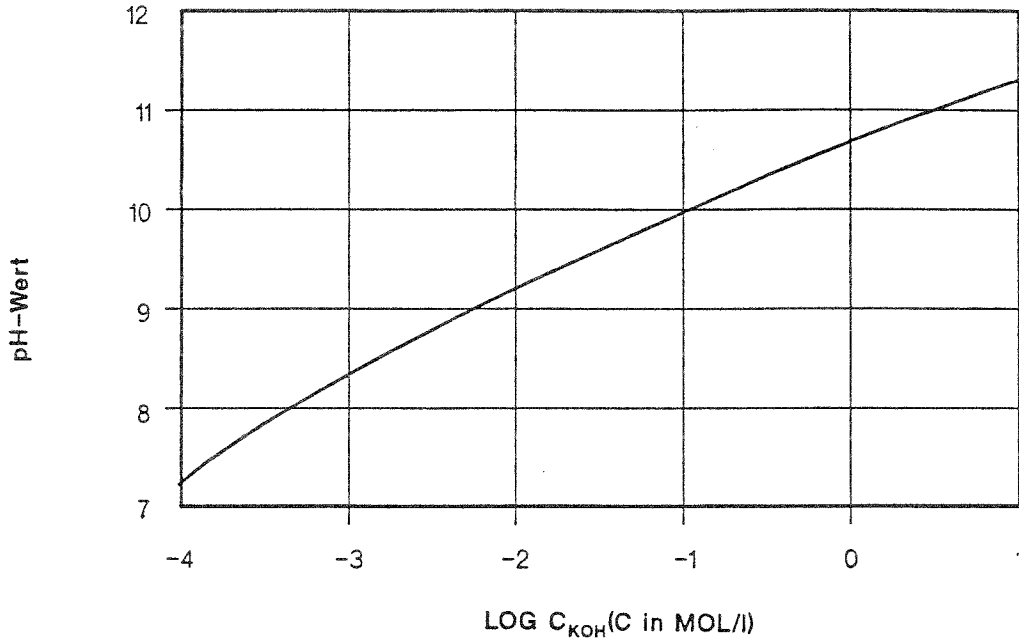


Bild 5: pH Wert von Alkalikarbonatlösungen im Gleichgewicht mit Luft (berechnet aus Gleichgewichtsdaten nach [72])

Auch in karbonatisiertem Zustand muß der pH-Wert von dem Alkaligehalt wesentlich beeinflusst werden, da Alkalikarbonate basisch und gut löslich sind. Der niedrigst mögliche pH-Wert ergibt sich aus dem Gleichgewicht einer Calciumkarbonat/Bikarbonat-Lösung (mit Bodenkörper) im Gleichgewicht mit dem Kohlendioxidpartialdruck der Luft zu 8,24 [41]. Für höhere Alkali- also Karbonatgehalte errechnen sich die in Bild 5 dargestellten pH-Werte. Der Rechnung wurden Gleichgewichtsdaten von Stumm[72] zugrundegelegt. Ein karbonatisierter Porenelektrolyt von ursprünglich pH 13,85 hat z.B. ein pH von 10,6 , wie aus Bild 3 und 5 entnommen werden kann.

Die Koexistenz der festen Phasen  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{CaCO}_3$  im Verlauf der Karbonatisierung verlangt eine sehr niedrige Kohlendioxidkonzentration in der wässrigen (hier als alkali-frei angenommenen) Phase von  $4 \cdot 10^{-7}$  mol/l (Bild 6), die erst nach vollständiger Umsetzung des Kalziumhydroxids auf den Gleichgewichtswert an Luft ansteigen kann, wobei der Calciumgehalt der Lösung abnimmt.



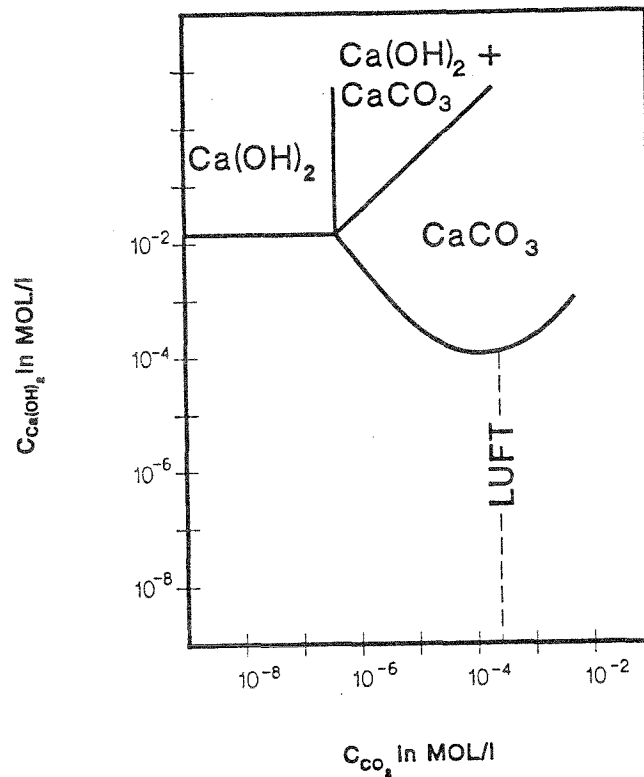


Bild 6: Gleichgewichtsdiagramm des Systems  $\text{Ca(OH)}_2 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$  nach Stumm [72]

Die Korrosion von Zink in Kontakt mit Beton spielt sich demnach in einem basischen Milieu mit pH-Werten zwischen etwa 14 und 8,2 ab, wobei der Übergang zum niedrigeren Wert in der hier interessierenden oberflächennahen Zone von Beton, bzw. in Bohrlöchern, welche über Spalte mit der Außenluft in Verbindung stehen, von besonderer Bedeutung ist. Die zu berücksichtigende wässrige Phase besteht dabei anfangs im wesentlichen aus Alkali- und Erdalkalihydroxiden, später im Verlauf fortschreitender, von der Beton/Luft-Grenze ausgehender Karbonatisierung zunehmend aus Karbonaten und Hydrogenkarbonaten und kann zudem noch geringe Mengen Sulfat, Nitrat, Sulfoaluminat und einige weitere, meist schwerlösliche Substanzen enthalten, die jedoch in diesem Zusammenhang von geringem Interesse sein dürften.

Der  $\text{CO}_2$  -Partialdruck steigt erst nach abgeschlossener Karbonatisierung auf den Gleichgewichtswert an Luft an, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Karbonatisierung von Beton der Transport von Kohlendioxid durch die bereits karbonatisierte Schicht ist, weswegen das Fortschreiten der "Karbonatisierungsfront" auch annähernd dem Wurzelgesetz der Diffusion folgt [66].

### 3. Das Korrosionsverhalten von Zink

#### 3.1 Deckschichten und Korrosionsprodukte des Zinks

Zink gehört zu den unedlen Metallen. Wie dem Potential-pH-Diagramm in Bild 7 zu entnehmen ist, kann Zink sowohl in saurer als auch in alkalischer Umgebung (als  $Zn^{++}$  bzw. Zinkat) aufgelöst werden, wobei die Korrosionsraten sowohl mit fallendem pH im Säuren als auch mit steigendem pH im Alkalischen zunehmen (Bild 8). Die gute Beständigkeit im mittleren pH-Bereich, die deutlich über die dem Pourbaix-Diagramm zu entnehmenden pH-Grenzen hinausgeht, ist der Passivität zu verdanken, worunter hier sowohl das Aufwachsen sehr dünner oxidischer Deckschichten wie sie von den "klassischen" Fällen der Passivität (etwa des Eisens in konzentrierter Salpetersäure) bekannt sind, als auch die Hemmung der Metallauflösung durch Salzdeckschichten von mitunter beträchtlicher Dicke verstanden werden soll. Der Übergang ist fließend, da einerseits auf Zink oxidische Deckschichten auftreten, die wegen ihrer Porosität kaum schützende Eigenschaften haben, andererseits Salzdeckschichten wie etwa basische Karbonate hervorragend "passivierend" wirken können.

Überall dort, wo Zink eine gute Beständigkeit gegenüber nasser Korrosion zeigt, wird die Korrosionsgeschwindigkeit von der Art, der Zusammensetzung, dem Bildungs- und Auflösungsmechanismus von Deckschichten bestimmt, weshalb diesen besondere Aufmerksamkeit zukommen muß. Die Art der zu erwartenden festen Korrosionsprodukte, wie auch der gelösten Spezies ist zunächst eine Frage der thermodynamischen Stabilität in dem interessierenden Medium und damit vom pH-Wert (Oxide und Hydroxide) und von dem Kohlendioxidpartialdruck (Karbonate) abhängig (Bild 9 bis 11).

Eine gute Übersicht zu den Korrosionsprodukten des Zinks und Gleichgewichtsdaten finden sich bei Grauer [28], Grauer und Feitknecht [29] und bei Schindler et al. [68].

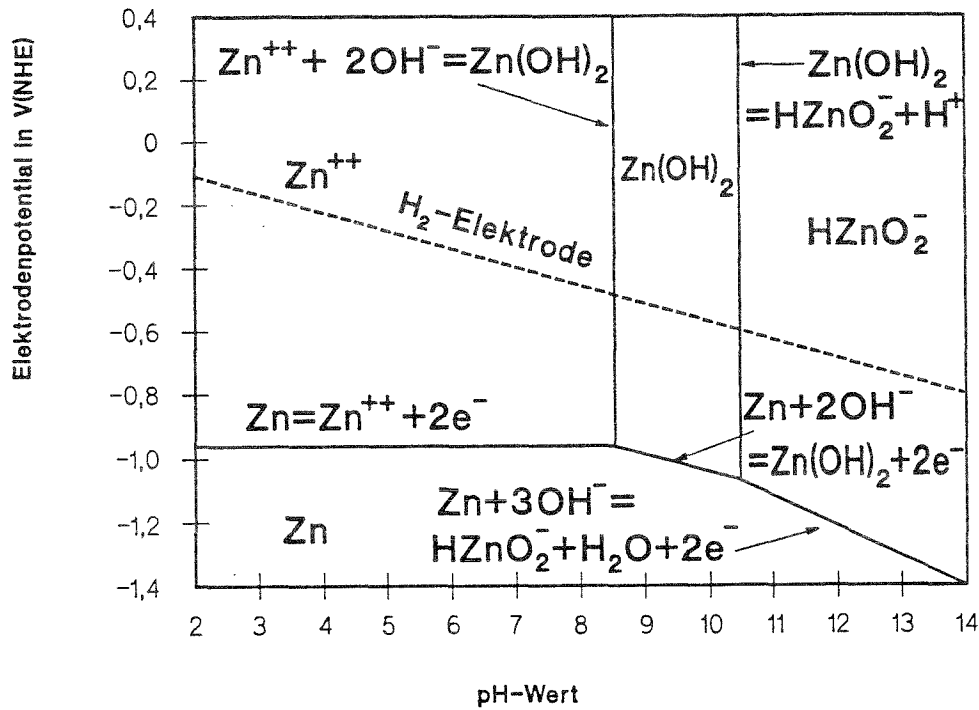


Bild 7: Potential/pH Diagramm des Zinks nach Pourbaix [55]

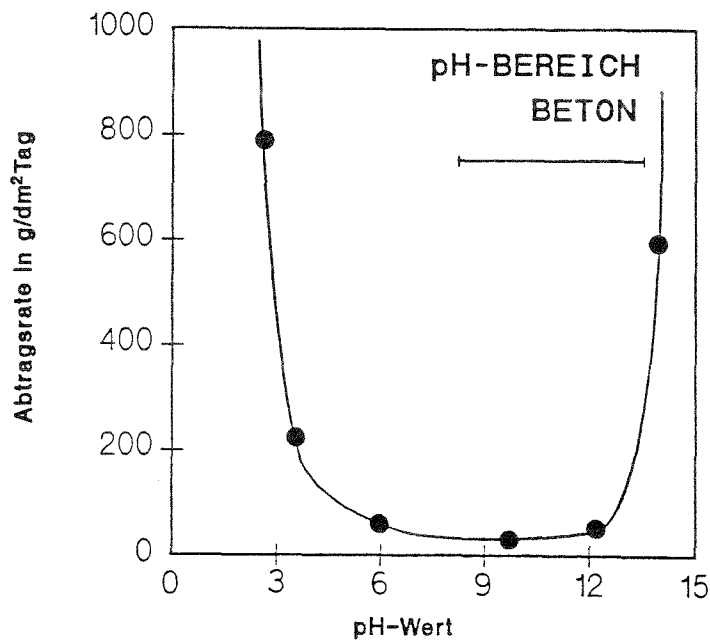
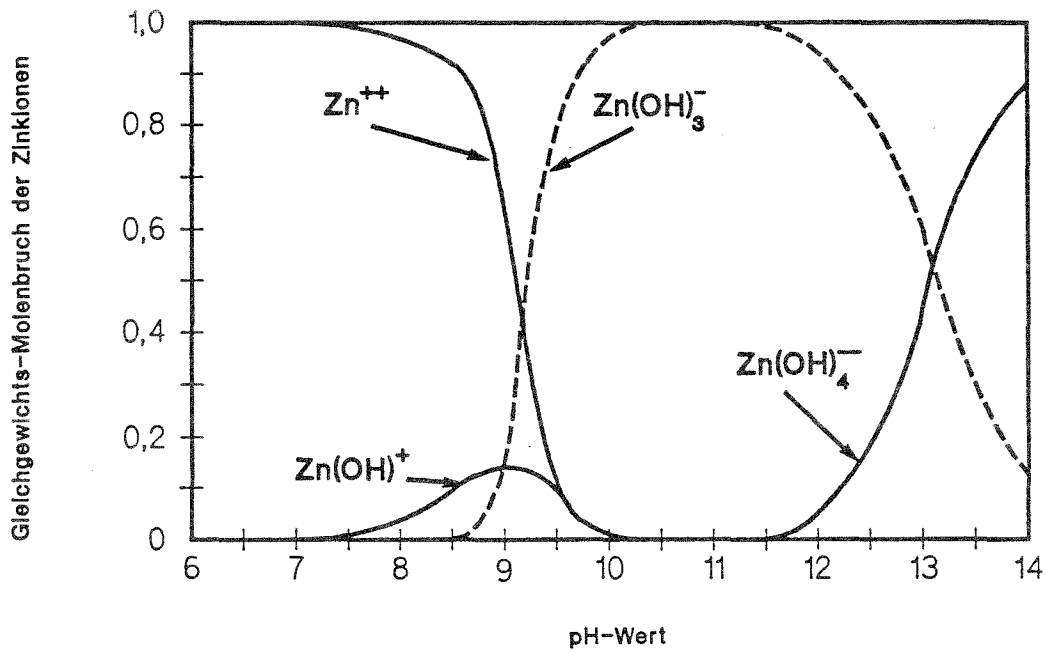
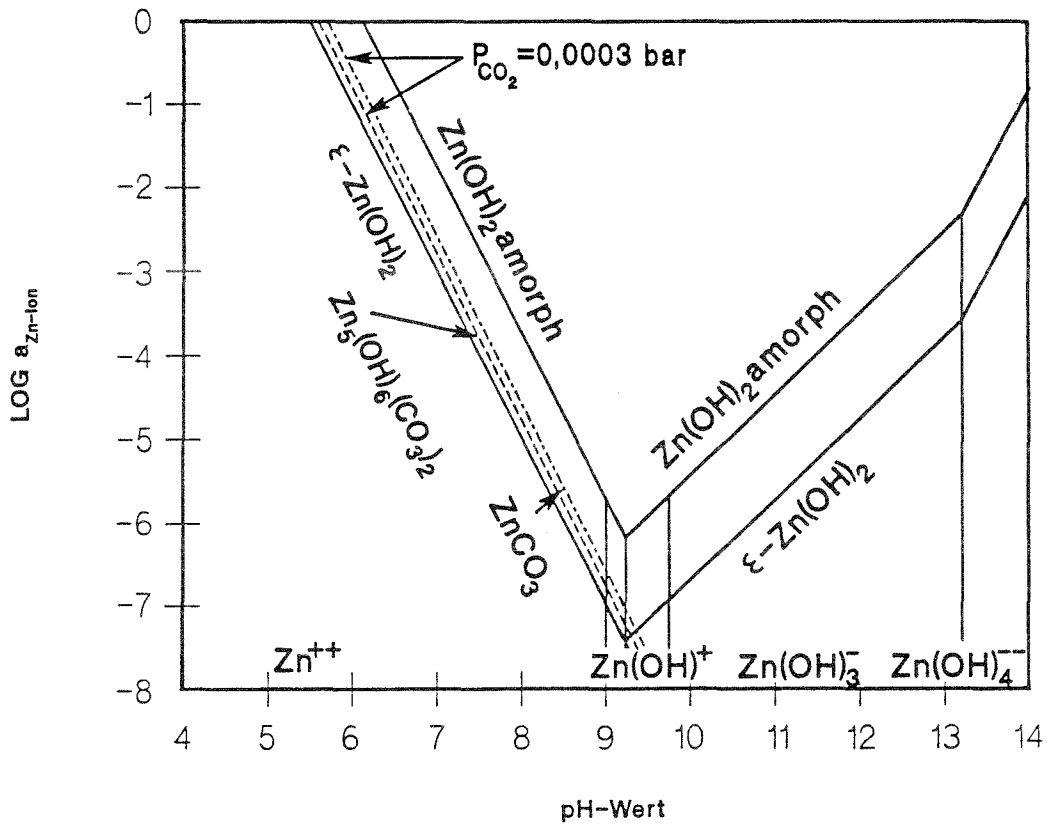


Bild 8: Korrosionsrate von Zink in Säuren und Laugen in Abhängigkeit vom pH (nach Pourbaix [55])



**Bild 9:** Gleichgewichtsmolenbruch der gelösten Zinkionen im System Zn/H<sub>2</sub>O bei T = 25 °C in Abhängigkeit vom pH-Wert. (nach Riecke [64])



**Bild 10:** Löslichkeit der Zinkhydroxide und Karbonate in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 25 °C nach Pourbaix [55]

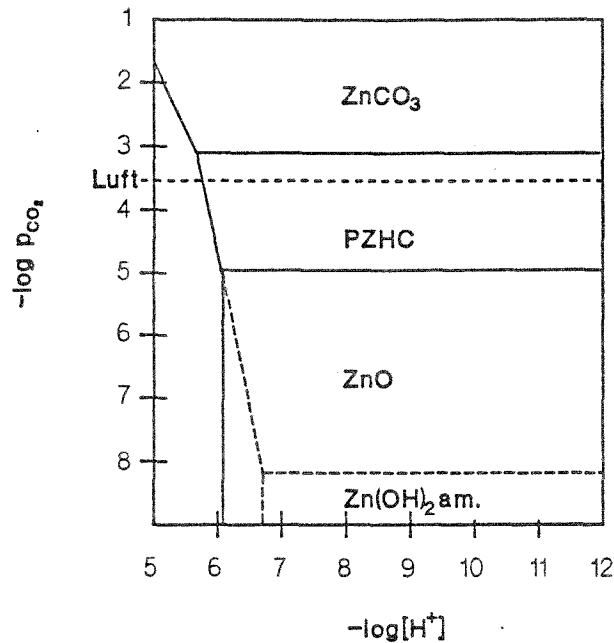


Bild 11: Stabilitätsdiagramm für das System  $\text{Zn}^{++}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  im Gleichgewicht mit der Gasphase nach Grauer [28]  $[\text{Zn}^{++}] = 0,1 \text{ Mol/l}$

In alkalischer Umgebung liegt Zink in gelöster Form als  $\text{Zn(OH)}_3^-$  und  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  vor (Bild 9), bei pH-Werten unter 9,21 überwiegt  $\text{Zn}^{++}$ . Als festes Korrosionsprodukt kommt im Alkalischen  $\text{Zn(OH)}_2$  (metastabil) und  $\text{ZnO}$  (stabil) in Frage, in neutraler bis saurer  $\text{CO}_2$ -haltiger Lösung basische Karbonate, sofern der Kohlendioxidpartialdruck denjenigen der Luft ( $3 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$ ) nicht übersteigt (Bild 11). Bei geringem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ist auch in neutraler Umgebung  $\text{ZnO}$  das thermodynamisch stabile Korrosionsprodukt. Da die Deckschichtbildung häufig über metastabile Zwischenprodukte mit guter Beständigkeit abläuft, außerdem die Zusammensetzung der angreifenden Lösung in unmittelbarer Nähe der korrodierenden Oberfläche sich aufgrund von Transporthemmungen erheblich

von derjenigen einer im Versuch vorgegebenen "Brutto"-Lösung unterscheiden kann, wegen der Möglichkeit der Koexistenz mehrerer Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung und anderer Schwierigkeiten führt die Thermodynamik allein bei Korrosionsbetrachtungen meist nicht zum Ziel. So ist zum Beispiel die Umwandlung des stabilen  $\epsilon - \text{Zn(OH)}_2$  und des

Zinkoxids zu Karbonat wie sie bei Übergang von alkalischer zu neutraler Umgebung (Karbonatisierung) zu erwarten wäre, ein äußerst langsamer Vorgang. Die Kenntnis des Bildungs- und Auflösungsmechanismus und die Kinetik deckschichtbildender Reaktionen wird zusätzlich erforderlich. In den folgenden Kapiteln soll näher darauf eingegangen werden.

### 3.2 Die Passivität des Zinks

Zink zeigt in alkalischen Lösungen die typische Stromspannungskurve eines passivierbaren Metalles (Bild 12). Im Aktivbereich löst sich Zink unter Bildung von Zinkationen, wobei als kathodische Reaktion Wasserstoffentwicklung nach:



abläuft. Bei Erreichen der kritischen, passivierenden Stromdichte ( $i_{pkr}$ ) tritt bei dem Passivierungspotential ( $\epsilon_p$ ) eine Passivschicht auf, die Stromdichte der Metallauflösung sinkt auf den Wert der Passivstromdichte ( $i_p$ ) ab. Das Ruhepotential einer in sauerstoffhaltiger Umgebung frei korrodierenden Zinkoberfläche verschiebt sich dabei von einem unedlen, für aktive Korrosion typischen Wert  $\epsilon_{aR}$  zu deutlich edleren (positiveren) Werten  $\epsilon_{pR}$ .

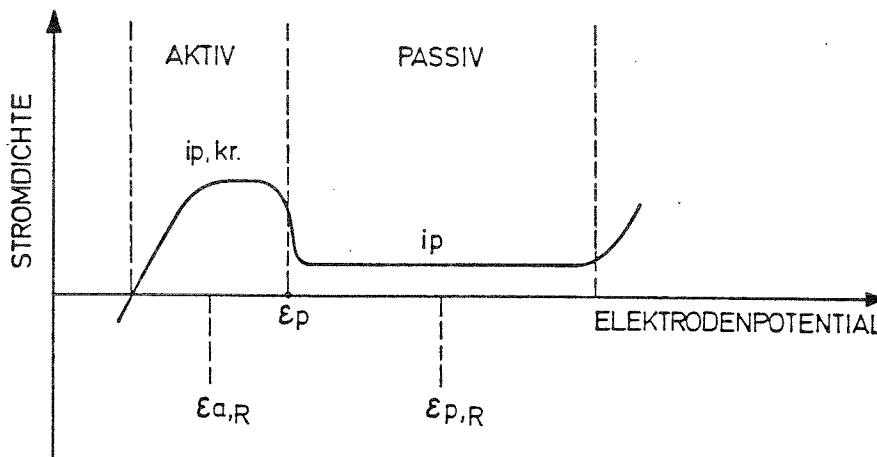


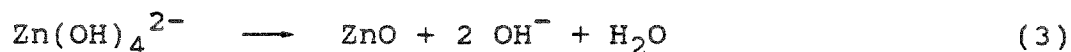
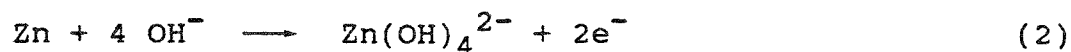
Bild 12: Stromdichte-Potentialkurve eines passivierbaren Metalles (schematisch)

### 3.2.1 Die Passivierung von Zink in Alkalihydroxid- und Karbonatlösungen

Die Passivierung von Zink in Alkalihydroxidlösungen ist mehrfach untersucht worden [4,10,13,21,23,34-36,39,54,56]. Huber [34] findet in 0,2-4n NaOH-Lösung bei anodischer Polarisation einen Passivbereich in der Strom-Spannungskurve und beobachtet die Ausbildung einer Deckschicht, die während aktiver Korrosion aus  $\text{Zn(OH)}_2$ , nach erfolgter Passivierung jedoch stets ausschließlich aus  $\text{ZnO}$  besteht.

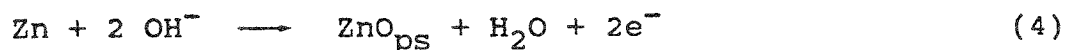
Die Passivierung des Zinks in Alkalihydroxid- und Karbonatlösungen wird von der überwiegenden Mehrzahl von Arbeiten zu diesem Thema auf die Bildung einer schützenden Schicht aus Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) zurückgeführt, wobei jedoch im Vergleich zu anderen, ähnlichen Systemen einige Besonderheiten zu berücksichtigen sind.

Powers und Breiter [56] finden in 7 m KOH-Lösung zunächst kristallines Zinkoxid, unter dem sich ein amorpher, passivierender Film aus dem gleichen Oxid ausbildet, welcher durch interstitielle Zinkionen dunkel gefärbt ist und die eigentliche Passivschicht darstellt. Das Passivierungspotential des Zinks liegt etwa 300 mV über dem erwarteten Wert, nämlich dem Gleichgewichtspotential einer  $\text{Zn/ZnO}$ -Elektrode, welches jedoch überraschenderweise mit dem Ruhepotential aktiven Zinks übereinstimmt. Tatsächlich findet man z. B. in 1 m  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung reduzierbares Zinkoxid unterhalb der Passivierungsschwelle [39]. In 0,1 n NaOH-Lösung (pH 13) konnten Grauer und Kaesche [30] zeigen, daß sich zwischen Ruhepotential und Passivierungspotential eine poröse Schicht aus Zinkoxid nach:

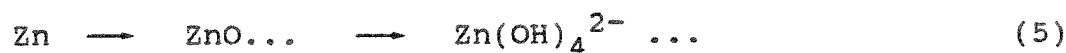




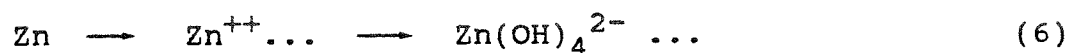
bildet. Die eigentliche , amorphe Passivschicht bildet sich beim Passivierungspotential nach einem anderen Mechanismus, und zwar direkt nach:



in der an  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  gesättigten Lösung, die die Poren der Schicht I ausfüllt, während sich die nach (2) und (3) gebildete Schicht wieder auflöst. Die kritische passivierende Stromdichte sinkt mit zunehmender Dicke der Schicht I auf Werte, die der eigentlichen Passivstromdichte entsprechen. (In 0,1 m Na OH-Lösung auf etwa  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Die Auflösung passiven Zinks läuft dann nach



oder



ab [54], wobei die Geschwindigkeit von der Diffusion der  $\text{OH}^-$ -Ionen bestimmt wird und damit pH-abhängig sein muß.

In  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung von pH 12 (1m) tritt Passivierung bereits nach Aufwachsen einer monomolekularen Schicht aus ZnO ein, während in Bikarbonatlösung gleicher Konzentration dicke, wenig schützende Schichten entstehen [39].

Nach Untersuchungen von Huber [36] in Phosphat- Karbonat- und Boratpuffern läßt sich Zink durch anodische Polarisation lediglich in einem pH-Bereich von etwa 9,5 bis 12,5 passivieren.

### 3.2.2 Die Passivität von Zink in betontypischen Elektrolyten

Im Zusammenhang mit der Frage der Beständigkeit feuerverzinkter Bewehrung in Beton liegen zahlreiche Untersuchungen, meist in  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung, aber auch in alkalihaltigen Lösungen, Mörtel und Beton vor [2,3,6,9,11,12,15,18,20,24,26,27,33,40,45,50,52,58,59,63,64,65]. Allen gemeinsam ist die Feststellung, daß zumindest für nicht sehr hohe pH-Werte die Auflösungsrate des Zinks nach anfänglich erheblichen Abtragsraten zurückgeht, was durch Passivierung erklärt wird. Komplizierend ist hier, daß in Gegenwart von  $\text{Ca(OH)}_2$  ein weiteres Korrosionsprodukt, nämlich das schwerlösliche Calciumhydroxozinkat ( $\text{Ca}[\text{Zn(OH)}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) auftritt [43,44,59], welches von mehreren Autoren [2,18,26,49,59] für die Passivierung von Zink in Beton verantwortlich gemacht wird, während andere [40,64] in Analogie zum Passivierungsmechanismus in Alkalihydroxidlösungen die Passivierung auch in Beton auf die Bildung einer  $\text{ZnO}$  Schicht zurückführen. Nach Lieber [43] entsteht Calciumhydroxozinkat aus  $\text{Zn(OH)}_2$  oder  $\text{ZnO}$  nach:

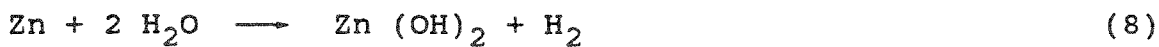


Bei Zugabe von Zinkoxid zu Zement verzögert sich die Erhärtung bis zur vollständigen Umsetzung des Zinkoxids [43].

Ruhepotentialmessungen von Macias und Andrade zeigen, daß die Zeitdauer aktiver Korrosion unter Wasserstoffentwicklung bis zur auffälligen Veredelung des Potentials mit steigendem pH-Wert von  $\text{Ca(OH)}_2$ /  $\text{KOH}$ -Lösungen zunimmt und die Passivierung oberhalb pH 13,3 völlig ausbleibt [48]. In passivem Zustand findet man in den erwähnten wässrigen Lösungen bei  $\text{pH} \leq 13,3$  nach einer Stunde Korrosionsstromdichten von 20 - 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , nach 33 Tagen weniger als 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2 = 15 \mu\text{m}/\text{Jahr}$  Abtrag).

Die auf der Oberfläche aufwachsenden Deckschichten unterscheiden sich nach [48] im pH-Bereich 12,6 - 13,3 nur in Kristallgröße und Kompaktheit, nicht aber in der Zusammensetzung.

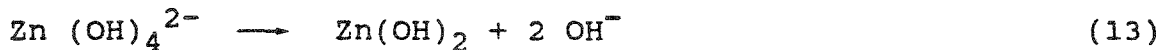
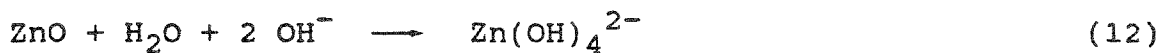
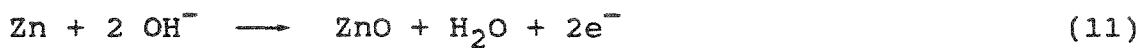
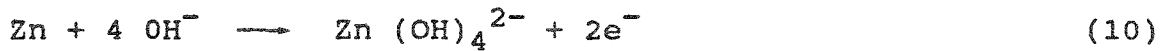
Es wird vermutet, daß sich in diesen Lösungen ausschließlich Kalziumhydroxozinkat bildet. Duval und Arliguie [18] und Blanco und Andrade [6] geben folgenden Passivierungsmechanismus an:



wonach zunächst amorphes  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  entsteht, welches sich dann mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu Hydroxozinkat umsetzt und in Form einer kompakten Schicht die Zinkauflösung hemmt. Blanco et al [6] finden in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung in den ersten zwei Tagen inselförmige Anhäufungen von Kalziumhydroxozinkat und eine amorphe Schicht (vermutlich  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ). Nach vollständiger Bedeckung der Oberfläche durch Hydroxozinkat setzt die Passivierung ein. In höher alkalischen Lösungen (mit Zusatz von von 0,1 - 0,5 mol/l Alkalihydroxid) finden die gleichen Autoren außerdem kristallines  $\text{ZnO}$  in mit steigendem pH-Wert wachsender Menge, während die Bedeckung mit Ca-Hydroxozinkat geringer wird und die Passivstromdichte gleichermaßen ansteigt. In  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung mit Zusatz von 0,5 m/l KOH wird zusätzlich  $\epsilon \text{Zn}(\text{OH})_2$  gefunden.

Macias und Andrade [49] finden in alkalihaltigen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen akzeptable Korrosionsraten lediglich im pH-Bereich 12 - 13,4; unterhalb pH 12 lokalen Angriff des Zinks, oberhalb pH 13,4 ungenügende Passivierung, also aktive, flächige Korrosion des Zinks. Dem Ca-Gehalt der Lösungen kommt nur untergeordnete Bedeutung zu. In reinen KOH-Lösungen finden sich nach Passivierung kompakte Schichten von  $\epsilon \text{Zn}(\text{OH})_2$ , die

für die beobachteten niedrigen Auflösungsraten verantwortlich gemacht werden. Bei aktiver Korrosion entsteht nach denselben Autoren poröses ZnO und ein die Passivierung einleitender Niederschlag von  $\text{Zn(OH)}_2$ . Für die Korrosion bzw. Passivierung von Zink in alkalischen Lösungen wird folgender Mechanismus angegeben:



Rehm und Lämmke [59] beobachten bei Lagerung von Zinkblechen in gesättigter  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung gleichzeitig mit einer Graufärbung der Oberfläche das Aufwachsen von kristallinen Abscheidungen, die diffraktometrisch als Ca-Hydroxozinkat identifiziert werden. Die Kristalle wachsen nach Abschaben von der Oberfläche nicht mehr nach! Zusatz von Chromat selbst in sehr geringer Konzentration verhindert die Kristallbildung nahezu vollständig.

Wie aus der Literaturübersicht hervorgeht, besteht bezüglich Art und Bildungsmechanismus passivierender Deckschichten, insbesondere was die Rolle des Calciumhydroxozinkates und des Zinkoxids betrifft, keine Übereinstimmung.

#### 4. Die Korrosion von verzinktem Stahl in Beton und Mörtel

Die im Zusammenhang mit der Korrosion von Zink in Beton berichteten Ergebnisse zeigen, daß sich Zink hier weitgehend ähnlich verhält wie in den entsprechenden wässrigen "Modell-Lösungen". Die Korrosionsraten sind jedoch meist niedriger.

Kaesche [40] findet in gesättigter  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung und in Mörtel bezüglich Ruhepotential, passivierender Stromdichten und Passivierungspotential identische Strom-Spannungskurven an verzinktem Stahl. Das kritische Passivierungspotential einer Reinzinkschicht liegt bei ca.  $-0,9$  V gegen Normalwasserstoff, die Passivstromdichte sinkt in gesättigter  $\text{Ca(OH)}_2$  Lösung innerhalb von 18 Stunden bis auf  $4 \mu\text{A/cm}^2$  ab. Die Passivierung wird auch in Mörtel auf die Bildung von Zinkoxid, welches sich in  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung als dunkle Schicht sichtbar ausbildet, zurückgeführt.

Martin und Rauen [50] stellen an einbetonierten verzinkten Stäben fest, daß nach anfänglicher Wasserstoffentwicklung und relativ hohen Abtragsraten von ca.  $10 \mu\text{m/Woche}$  in frischem Beton Passivierung eintritt, so daß der Gesamt-abtrag von in Beton eingebettetem verzinktem Stahl bei Lagerung der Probekörper an Luft bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit nach zwei Jahren  $12 \mu\text{m}$  nicht überschreitet.

Gonzales und Andrade [24] finden nach Lagerung von in Mörtel eingebetteten verzinkten Stählen bei 50 % Luftfeuchtigkeit Abtragsraten kleiner als  $3 \mu\text{m/Jahr}$  in alkalischem, bis zu hundertmal geringere Werte in karbonatisiertem Beton. Bei Lagerung in 100 % feuchter Luft liegen die Abtragsraten in karbonatisiertem Beton etwas höher als in alkalischem bei Werten um  $3 \mu\text{m/Jahr}$ .

Als Korrosionsprodukt findet man nach Arliguie und Duval [2] auf in Zementmörtel eingebetteten verzinkten Ober-

flächen hauptsächlich Ca-Hydroxozinkat, dem schützende Eigenschaften zugesprochen werden, außerdem Zinkoxid, welches in Beton mit höherem Alkaligehalt bei aktiver Korrosion des Zinks als nicht schützende Deckschicht auftritt. Gravierender Korrosionsangriff wird an der Phasengrenze Mörtel/-Atmosphäre beobachtet. Die gleiche Beobachtung wird auch von Bukowiecki [12] berichtet.

Gonzales, Vasquez und Andrade [27] finden in Mörtel (bei konstanter Luftfeuchtigkeit) Korrosionsraten zwischen 0,14  $\mu\text{m}/\text{Jahr}$  bei 40 % relativer Luftfeuchte und 15  $\mu\text{m}/\text{Jahr}$  in nassem Mörtel. In karbonatisierten Mörteln sind die Korrosionsraten niedriger. Bei Lagerung der Mörtelproben in Luft einer relativen Feuchte von 50 % werden Abtragsraten unter 1  $\mu\text{m}/\text{Jahr}$  in alkalischem und in karbonatisiertem Mörtel gemessen.

Der Einfluß von Chromat auf die Korrosion von Zink in Beton ist wegen widersprüchlicher diesbezüglicher Versuchsergebnisse umstritten: Rauen [58] findet an verzinkten Stählen in chromatreichem Beton höhere Korrosionsraten als in chromatarmem. Nach Arliguie et al. [2] verhindert Chromatzusatz die Bildung von (schützendem) Hydroxozinkat zugunsten nicht-schützender Schichten von Zinkoxid und wirkt sich deswegen ungünstig aus. In wässrigen Lösungen verhindert nach [63,64] Chromat das Absinken des Ruhepotentials in den Bereich der Wasserzersetzung, wodurch die rasche Auflösung aktiven Zinks (vor Einsetzen der Passivierung) unterbunden wird.

Die berichteten Korrosionsraten liegen zumindest unter Feuchteverhältnissen, wie sie an wettergeschützten Bauteilen im Freien zu erwarten sind und in Betonen mit nicht zu hohem Alkaligehalt, in tolerierbaren Grenzen. Unklar bleibt die Ursache des mehrfach beschriebenen Angriffes im Übergang Beton/Atmosphäre, der wohl im Zusammenhang mit dem Übergang Alkalisches/Karbonatisiert zu sehen ist. In diesem Zusammen-

hang paßt auch die Beobachtung von Rehm, Nürnberger und Neubert[61], wonach im Bereich karbonatisierter Risse in Beton an verzinkten Bewehrungsstäben ein ungewöhnlich starker Abtrag gefunden wird.

## 5. Experimentelles

Zur Untersuchung von Elektrodenreaktionen, deren Geschwindigkeit von dem elektrochemischen Potential der Phasengrenze Metall/Elektrolyt abhängt, bieten sich vor allem die experimentellen Methoden der Elektrochemie [4,38] (Ruhepotentialmessung, Aufnahme von Strom-Spannungskurven, Lade-Entladekurven) an, die auch in dieser Arbeit eingesetzt werden.

Für die Belange der Baupraxis interessiert letztlich nur die Prognose der Lebensdauer von Zinküberzügen, das heißt die Korrosionsgeschwindigkeit. Auch diesbezüglich erschienen angesichts der zu messenden außerordentlich kleinen Abtragsraten elektrochemische Methoden wie die Polarisationswiderstandsmessung besonders geeignet, da sie es erlauben die zeitliche Entwicklung der Korrosionsgeschwindigkeit unter veränderlicher korrosiver Belastung (z.B wechselnden Feuchteverhältnissen) zu verfolgen.

### 5.1 Die elektrochemische Messung von Korrosionsraten

Aus der Theorie der unabhängigen Überlagerung der Teilreaktionen der Korrosion (Wagner und Traud [74]) ergibt sich die Möglichkeit, die aktuelle Korrosionsrate einer gleichmäßig korrodierenden Oberfläche direkt zu messen. Dabei wird der Zusammenhang zwischen der Steigung der Tangente an die

Stromspannungskurve im nulldurchgang und der Stromdichte der Metallauflösung beim Ruhepotential ausgenutzt, auf den bereits Wagner und Traud 1938 hingewiesen haben [74], und der von Stern und Geary [70,71] in Form der sogenannten Stern-Geary Gleichung in die Praxis der Messung von Korrosionsraten eingeführt wurde. Zur Technik der Messung und Auswertung sind mehrere Möglichkeiten gegeben [7,16,17,19,25,37]. Die Gleichung:

$$i_k = \frac{b_k \cdot b_a}{b_k + b_a} \cdot \frac{1}{\left[ \frac{d \epsilon}{d i} \right]_{\epsilon = \epsilon_R}} \quad (13)$$

- $i$  = Summenstromdichte
- $\epsilon$  = Elektrodenpotential
- $\epsilon_R$  = Ruhepotential ( $\epsilon_R = \epsilon (i = 0)$ )
- $i_k$  = Korrosionsstromdichte

enthält die Steigung  $b_a$  und  $b_k$  der anodischen und kathodischen Tafel-Geraden, d.h. die Gleichung gilt eigentlich nur dann, wenn die Geschwindigkeit der anodischen und der kathodischen Teilreaktion der Korrosion von dem Ladungsdurchtritt durch die Doppelschicht kontrolliert werden, denn nur in diesem Fall ergeben sich Tafelgeraden in der Stromspannungskurve.

Üblicherweise wird der erste Faktor auf der rechten Seite der Gleichung (13) zu einer Konstanten B zusammengefaßt und die Stern-Geary Gleichung in der Form :

$$i_k = \frac{B}{R_p} \quad (14)$$

geschrieben, wobei  $R_p$  der differentielle oder differentiale Polarisationswiderstand  $d\epsilon/di_s$  an der Stelle  $\epsilon_R$  bzw.  $\Delta\epsilon/\Delta i_s$  in der Umgebung von  $\epsilon_R$  ist.



In den meisten Fällen der Praxis und insbesondere bei der Korrosion von Zink tritt Diffusionspolarisation auf, d.h. die Gültigkeit der Stern-Geary Beziehung ist streng genommen gar nicht gegeben. Man kann sich jedoch leicht klar machen, daß die Neigung der Stromspannungskurve im Nulldurchgang auch im Falle einer diffusionskontrollierten Teilreaktion von der Stromdichte der Metallauflösung abhängig sein muß.

In dem hier interessierenden Fall kommt entweder aktive Zinkauflösung unter Wasserstoffentwicklung oder anodisch kontrollierte Auflösung passiven Zinks unter Reduktion von Sauerstoff in Frage. Zwischen diesen beiden Zuständen ist die Elektrode praktisch ideal polarisierbar, weswegen der dazwischenliegende Potentialbereich bei freier Korrosion sehr rasch durchlaufen wird. In beiden Fällen ist der Zusammenhang zwischen Polarisationswiderstand und Stromdichte der Zinkauflösung deutlich, solange im Bereich potentialabhängiger Stromdichte mindestens einer Teilreaktion gemessen wird.

Die Ermittlung der Konstanten B muß jedoch in solchen Fällen anhand von Eichmessungen vorgenommen werden, d.h. B muß aus dem tatsächlichen, auf andere Weise ermittelten Abtrag nachträglich berechnet werden. Solche Eichmessungen sind an Zink in Wässern von Kruse, Friehe und Schwenk [42], in betontypischen alkalischen Elektrolyten von Macias und Andrade [48] und in Zementmörtel z. B. von Gonzales et al. [24,25,27] an verzinktem Stahl durchgeführt worden. Der maximale Fehler bei der elektrochemischen Messung von Korrosionsraten wird in den oben zitierten Arbeiten mit einem Faktor von 4 in Brauchwasser [42] bzw. 2 in alkalischen Elektrolyten [48] und Mörtel [24] angegeben. Angesichts der sehr geringen Abtragsraten, die auf andere Weise nur nach sehr langen Versuchszeiträumen als Mittelwert über die gesamte Versuchszeit bestimmt werden können, erscheint diese Genauigkeit für die Belange der Praxis ausreichend.

## 5.2 Proben, Versuchsanordnung, verwendete Lösungen

Für die Versuche wurde folgendes Probenmaterial verwendet:

1. Feuerverzinkte Rundstäbe ( $\varnothing$  12 x 100 und  $\varnothing$  12 x 30 mm) mit einer Dicke der Verzinkungsschicht zwischen 50 und 60  $\mu\text{m}$ . Die Proben wurden von einem Dübelhersteller geliefert und entsprechen in Material und Verzinkung üblichen Befestigungselementen. Die Schicht zeigt im Schliffbild bis zur Oberfläche durchgewachsene Eisen/Zink-Legierungsschichten (Bild 13).
2. Feuerverzinkte Bänder mit ausgeprägter Reinzinkschicht auf der Oberfläche: Dicke der Verzinkung im Mittel 34  $\mu\text{m}$
3. Galvanisch verzinkte und gelbchromatierte Rundstäbe ( $\varnothing$  12 mm) mit einer Zinkschichtdicke von 3 - 4  $\mu\text{m}$ .
4. Feinzinkproben

Die für Laborversuche in wässrigen Lösungen verwendeten Proben wurden mit einem elektrischen Anschluß aus Kupferdraht versehen und bis auf die "Meßfläche" mit Epoxidharz abgedeckt (Bild 14b und d), die Bandproben (Bild 14 c) wurden nur im Bereich des Lösungsspiegels abgedeckt. Für Versuche in Beton wurden 100 mm lange Rundstäbe in Bohrlöcher gesetzt (Bild 14a). Beton wurde aus Portlandzement und Hochofenzement mit einem Wasser/Zementwert von 0,8 hergestellt, ist somit relativ porös, karbonatisiert rasch und hat einen geringen Diffusionswiderstand gegenüber Sauerstoff. Die Analyse der verwendeten Zemente findet sich in Tabelle 1. Beide Zemente weisen einen relativ hohen Alkaligehalt auf. Der Chromgehalt wurde nach Abschluß der Versuche für PZ Beton zu 10,9 ppm, für HOZ-Beton zu 9,0 ppm bestimmt.

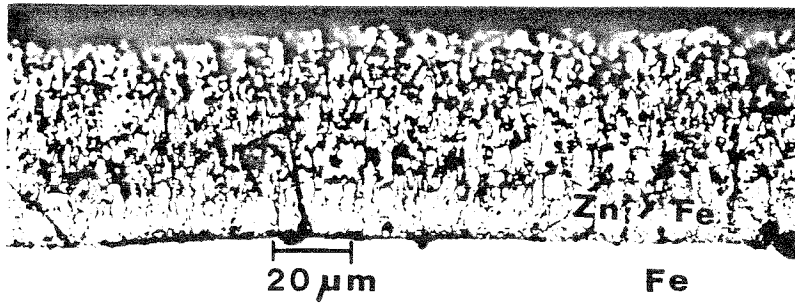


Bild 13: Verzinkung der untersuchten zylindrischen Proben (Schliffbild)

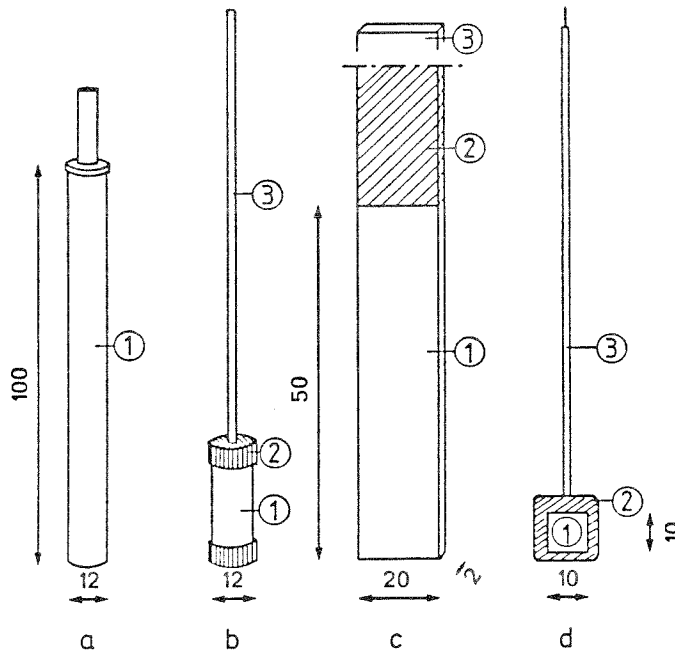


Bild 14: Proben: a.) zylindrische Stäbe, feuerverzinkt oder galvanisch verzinkt und chromatiert (für Betonproben); b.) Elektroden für Versuche in wässrigen Lösungen; c.) Bandproben, feuerverzinkt; d.) Feinzinkelektroden (1 = Meßfläche; 2 = Abdeckung; 3 = elektrische Zuleitung)

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
PZ	61,3	19,0	5,8	1,65	1,71	0,11	2,89
HOZ	46,2	27,9	11,4	3,56	1,08	0,29	4,33

Tabelle 1: Analyse der für Betonproben verwendeten Zemente

Die Hälfte der Betonkörper wurde vor Einsetzen der Probe-  
stäbe in mit Kohlendioxid angereicherter Luft (1 % CO<sub>2</sub>) bis  
zur nachweisbaren Karbonatisierung (Phenolphthaleintest) der  
Bohrlochwand aufbewahrt.

Als "betontypische" Lösungen wurden für die Laborversuche  
gesättigte Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung mit und ohne Zusatz von KOH, zum  
Teil mit Zusatz von Chromat, im pH-Bereich zwischen 12,6 und  
13,8 verwendet, außerdem reine KOH-Lösungen, durch Einleiten  
von Luft bis zur pH-Konstanz karbonatisierte, ursprünglich  
alkalische Lösungen und "Modellösungen" für karbonatisierte  
Elektrolyte, die durch Titration von gesättigter Ca(OH)<sub>2</sub>-  
Lösung mit Natriumhydrogenkarbonat auf den gewünschten pH-  
Wert gebracht wurden.

Zur Messung von Stromspannungskurven und Lade-Entladekurven  
wurde die übliche 3 Elektrodenanordnung mit potentiostati-  
scher oder galvanostatischer Schaltung benützt (Bild 15).  
Ruhepotentialverläufe und Polarisationswiderstände wurden in  
geringen Flüssigkeitsmengen mit 10 ml/cm<sup>2</sup> Oberfläche (Rund-  
proben) bzw. 2ml/cm<sup>2</sup> (Bandproben) an frei korrodierenden Pro-  
ben gemessen, außerdem an den Betonproben (Bild 16 und 17).

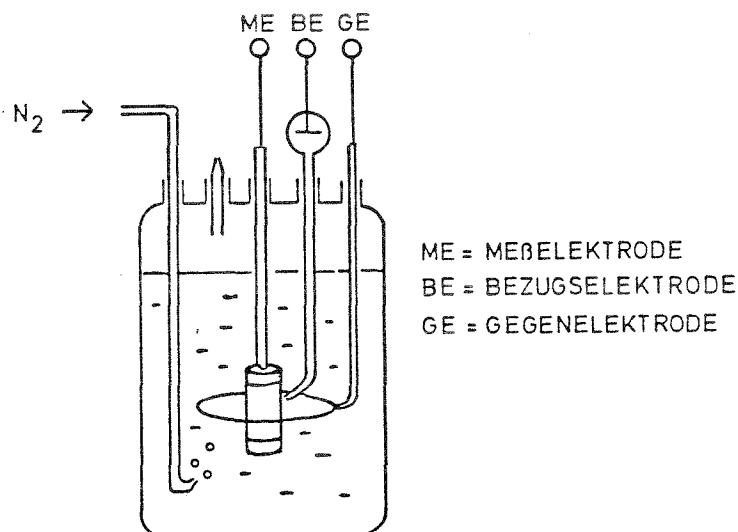


Bild 15: Meßzelle für elektrochemische Versuche

Die Möglichkeit der Ausbildung von Korrosionselementen zwischen verzinkten Oberflächen, die in alkalischem Beton liegen und benachbarten, oberflächennäheren Bereichen in bereits karbonatisiertem Beton wurde an galvanischen Elementen (feuerverzinkte, zylindrische Proben) in wässrigen Lösungen (pH 13,4/pH 8,3, durch eine Keramikfritte getrennt) und an Elementen bestehend aus in Bohrlöcher in PZ-Beton gesetzten Rundstäben, (parallel im Abstand von 2 cm) wobei ein Bohrloch vor Einbringen der Probe karbonatisiert, das zweite erst kurz vor Einsetzen der Probe gebohrt wurde, untersucht.

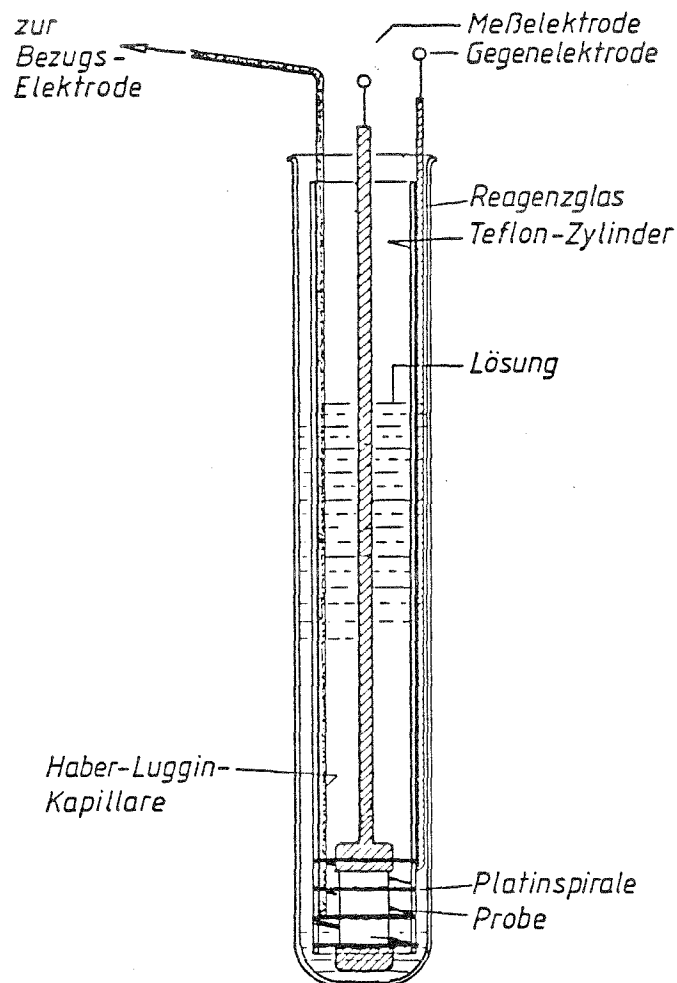


Bild 16: Versuchsanordnung zur Ruhepotential- und Polarisationwiderstandsmessung an "frei" korrodierenden Proben in wässrigen Lösungen

Zur Untersuchung von Deckschichten wurde die Raster-Elektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie herangezogen. Der Korrosionsabtrag wurde zur Kontrolle der elektrochemischen Messung an einigen Proben nach Entnahme volumetrisch (Ab-lösen der Restzinkschicht in mit Antimonoxid inhibierter Säure nach Abbeizen der Korrosionsprodukte in 5 % Essigsäure) bzw. gravimetrisch (nach Abbeizen unter kathodischem Schutz in 5 % Essigsäure) bestimmt.

Zur Ermittlung von Korrosionsraten wurde sowohl in Beton als auch in wässrigen Lösungen der differentiale Polarisationswiderstand nach jeweils einer Minute dauernder galvanostatischer Polarisation mit sehr geringen Stromdichten aus den nach dieser Zeit abgelesenen Potentialen bestimmt. Die Stromdichte wurde bis zur deutlichen Unterscheidbarkeit von anodischen und kathodischen Potentialen (bezogen auf das Ruhepotential) stufenweise erhöht. Den typischen Potentialverlauf während einer solchen Messung zeigt Bild 18. Da das ursprüngliche Ruhepotential kurz nach Ende der Polarisation selbst bei relativ hoher Stromdichte wieder erreicht wird, kann davon ausgegangen werden, daß die Messung keine irreversiblen Veränderungen der Elektrode bewirkt.

Während der Messungen an den Betonkörpern wurde zusätzlich in einigen Fällen bei unterschiedlichem Wassergehalt der Proben der Ohm'sche Spannungsabfall zwischen Bezugs- und MeBelektrode (Probe) durch oszillographische Ausschaltmessungen bestimmt. Ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Wassergehalt der Proben (ausgedrückt als Verhältnis von Gewicht zu Trockengewicht) und Spannungsabfall, also Fehler der Messung (Bild 19) kann in dem hier interessierenden Bereich maßgeblicher Abtragsraten (bei 1 bis 6% Wassergehalt des Betons) angenommen werden. Bei geringerem Wassergehalt als 1% kann der IR-Fehler wegen der äußerst geringen Korrosionsraten und entsprechend hohen Polarisationswiderständen vernachlässigt werden.

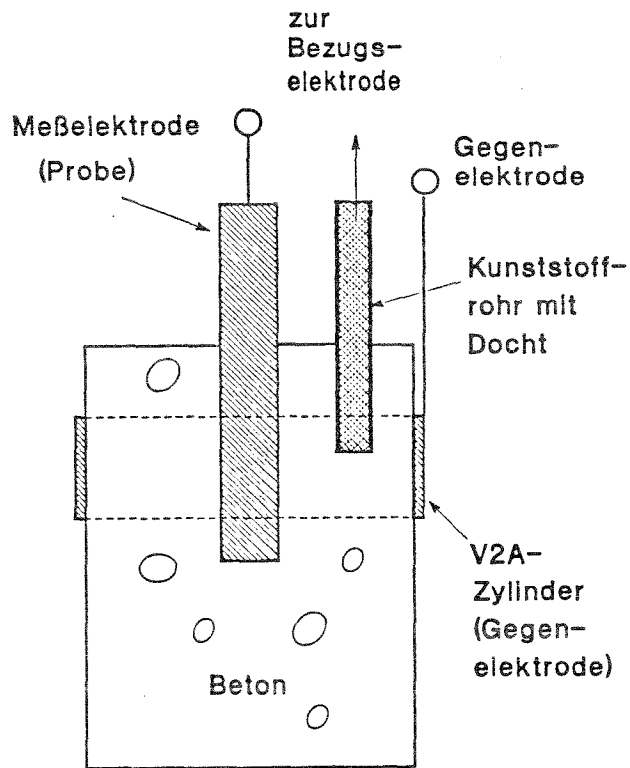


Bild 17: Betonproben mit verzinkten Stäben (Schnitt)

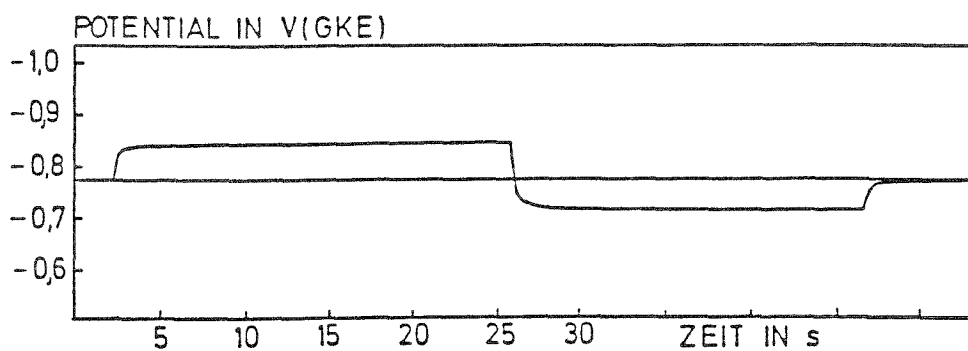


Bild 18: Typischer Potentialverlauf bei kathodischer und anschließend anodischer Polarisation, gemessen an einer Betonprobe ( $i = \pm 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

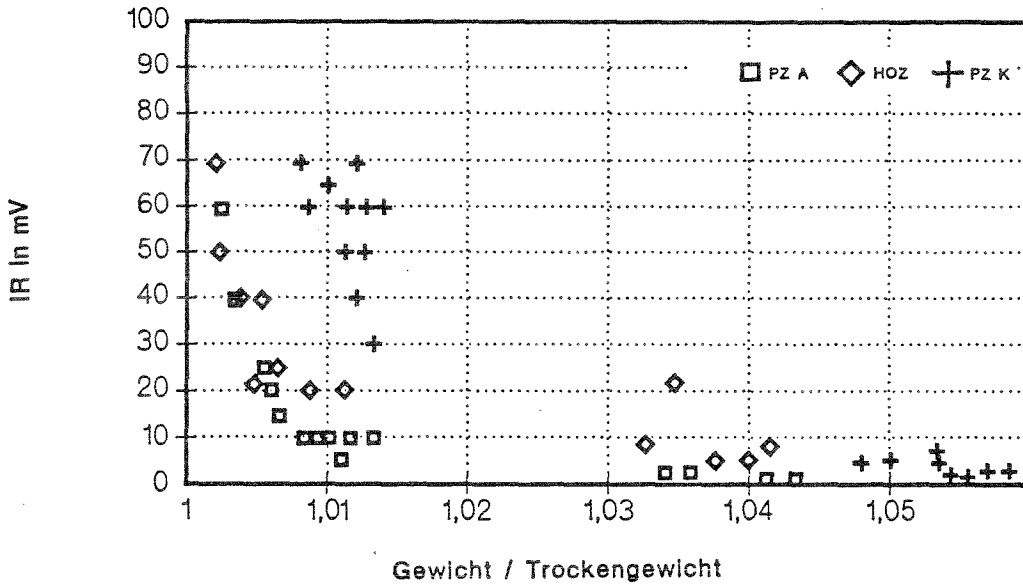


Bild 19: Ohm'scher Spannungsabfall bei der Polarisation von Betonproben als Funktion des Wassergehaltes (Betonfeuchte) (PZ A = Portlandzement alkalisch; PZ K = Portlandzement karbonatisiert; HOZ = Hochofenzement)

Eine Berücksichtigung des IR-Fehlers bei der Auswertung ergäbe bis zu zweimal höhere Korrosionsraten. Tatsächlich ist der mit den hier angenommenen B Werten von 13 mV für aktives Zink ( $\epsilon_R \leq -0.8$  V) und 52 mV für passives Zink ( $\epsilon_R \geq -0.8$  V) berechnete Abtrag bei Betonproben geringer als der an einigen Proben gravimetrisch ermittelte Wert (Bild 20). Bei den in wässrigen Lösungen ermittelten Abträgen ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen elektrochemischem und gravimetrischem Abtrag (Bild 21).



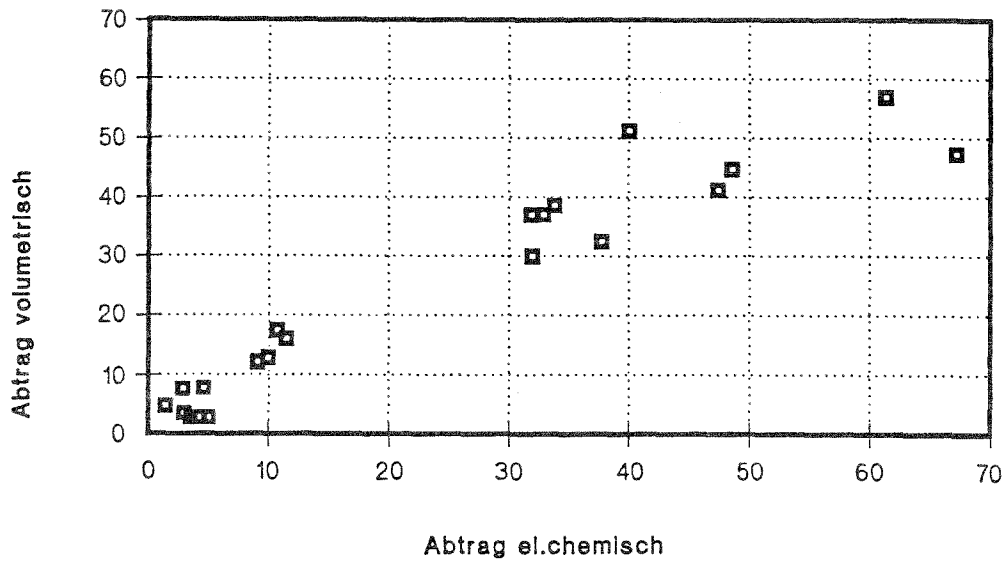


Bild 20: Vergleich von volumetrisch ermitteltem Abtrag mit elektrochemisch ermitteltem Abtrag (Versuche in wässrigen Lösungen)

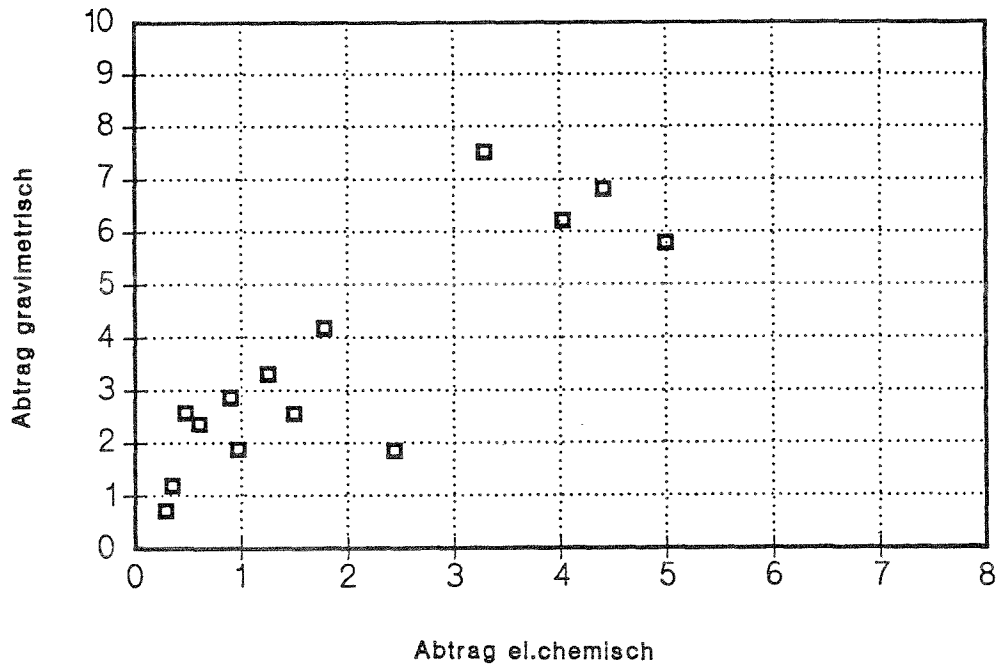


Bild 21: Vergleich von gravimetrisch ermitteltem Abtrag mit elektrochemisch ermitteltem Abtrag (Versuche mit Betonproben)

## 6. Ergebnisse

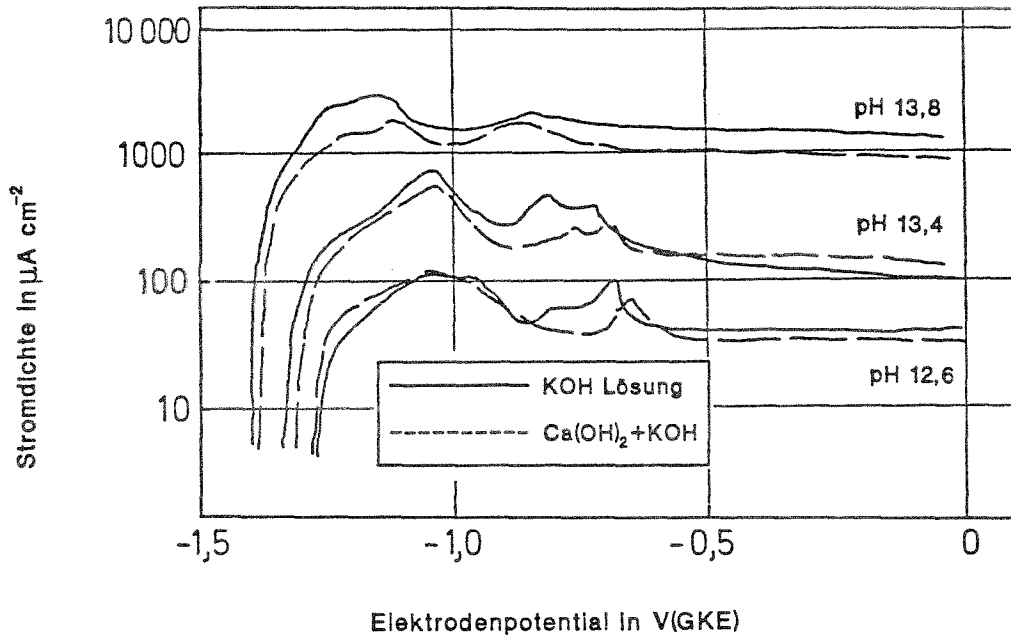
### 6.1 Laborversuche in wässrigen Lösungen im pH Bereich 13,8 bis 8,3

Die im folgenden beschriebenen Versuche zielen darauf ab, den zeitlichen Ablauf der Zink-Korrosion in zunächst alkalischer Umgebung im Verlaufe der pH-Absenkung durch Karbonatisierung zu erfassen und zu deuten. Dabei ist die passivierende Deckschicht, ihre Entstehung, Zusammensetzung und eventuelle Auflösung oder Umwandlung im Verlaufe des Überganges von hohen zu mittleren pH-Werten von Bedeutung.

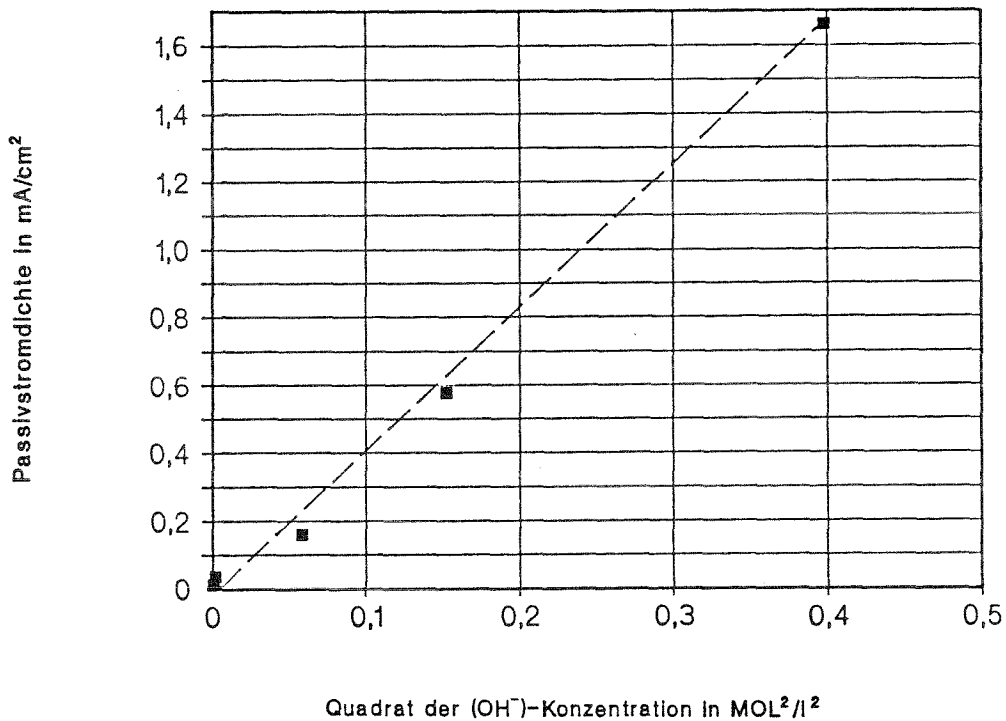
#### 6.1.1.1 Stromdichte-Potentialkurven in alkalischen Elektrolyten

Bild 22 zeigt potentiodynamisch aufgenommene Stromdichte-Potentialkurven feuerverzinkter Rundproben in Ca-haltigen ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , gesättigt, mit und ohne Zusatz von KOH) und Ca-freien (reine KOH) Lösungen jeweils gleichen pH-Wertes. Die Lösungen waren sauerstofffrei (Stickstoffspülung). Die Proben wurden vor dem Einsetzen in die Lösung gebeizt und kurz mit destilliertem Wasser gespült.

Es sind die typischen Stromspannungskurven eines passivierbaren Metalles mit fast über den gesamten Potentialbereich konstanter Stromdichte. Anders als an Reinzinkproben ist hier ein Bereich aktiver Korrosion nur andeutungsweise zu erkennen. Das Ruhepotential liegt jeweils etwas höher als der für die betreffende Lösung berechnete Gleichgewichtswert einer  $\text{Zn}/\text{ZnO}$  bzw.  $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  Elektrode ( $E^{\text{H}}_{\text{Zn}/\text{ZnO}} = -0,42 - 0,059 \text{ pH}$  [54]). Die Passivstromdichte bei  $-0.5\text{V}$  gegen Kalomel ist proportional der aus dem jeweiligen pH errechneten  $\text{OH}^-$ -Konzentration zum Quadrat (Bild 23).



**Bild 22:** Potentiodynamisch aufgenommene Stromdichte-Potentialkurven von verzinkten Proben in Ca-haltigen ( $(\text{Ca}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$ ) Lösungen (gestrichelt) und in reinen KOH-Lösungen (durchgezogen); Potentialänderungsgeschwindigkeit 600 mV/h; Stickstoffspülung



**Bild 23:** Passivstromdichte aus Summenstrom-Spannungskurven (bei -0,5 V GKE) als Funktion der Hydroxylionenkonzentration

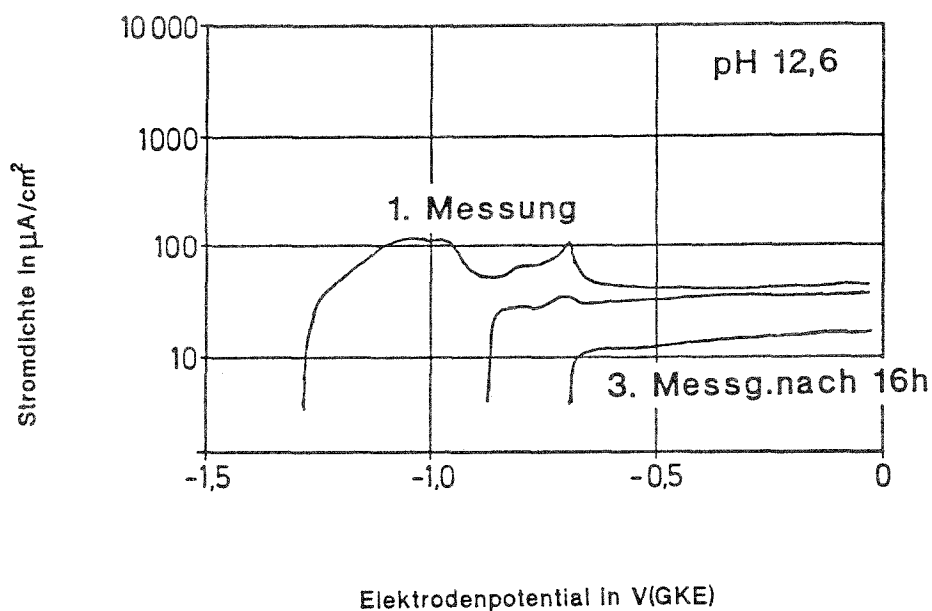


Bild 24: Potentiodynamisch aufgenommene Stromdichte-Potentialkurven von verzinkten Proben in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung : 1 und 2 = aufeinanderfolgende Messungen; 3 = dritte Messung nach 16 h Halten bei 0 mV (GKE)

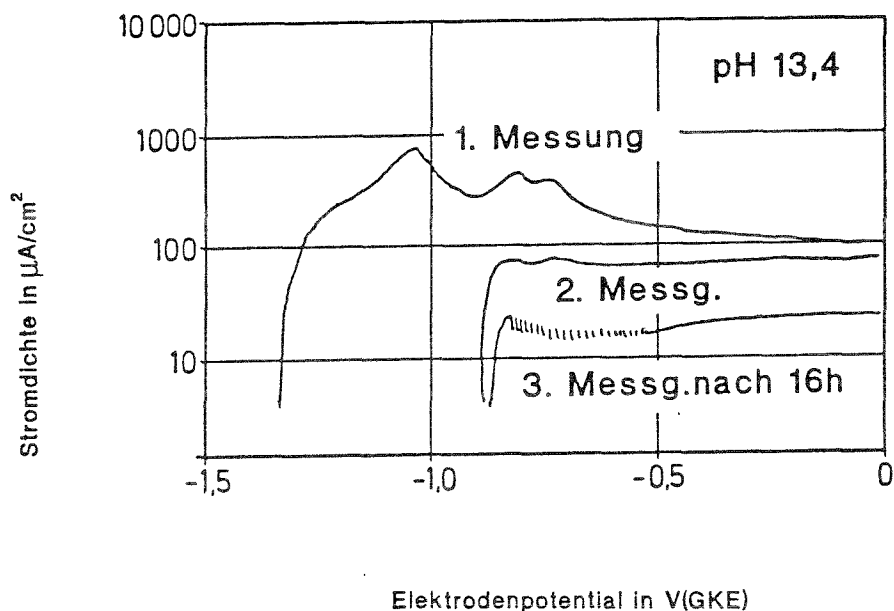


Bild 25: Potentiodynamisch aufgenommene Stromdichte-Potentialkurven von verzinkten Proben in  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$ -Lösung, pH 13,4; 1 und 2 = erste und darauffolgende zweite Messung; 3 = dritte Messung nach 16 h Halten bei 0 mV (GKE); Stickstoffspülung

Im Verlauf der Messung nehmen die Proben eine grau-metallische Färbung an. Die Kurven sind bei gleichem pH-Wert in Ca-freien und Ca-haltigen Lösungen identisch. Nach der Messung stellt sich ein um etwa 300 mV zu edleren Werten verschobenes Ruhepotential ein. Eine zweite Messung von diesem Wert aus ergibt jeweils deutlich niedrigere Passivstromdichten, ebenso eine darauffolgende dritte Messung (Bild 24 und 25). Auch die Abnahme der Passivstromdichte aufeinanderfolgender Messungen tritt in Ca-haltigen und Ca-freien Lösungen gleichermaßen auf. Sie folgt annähernd einem  $\sqrt{t}$ -Gesetz.

#### 6.1.1.2 Stromdichte-Potentialkurven in karbonatisierten Elektrolyten

In durch Einleiten von Luft karbonatisierter  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{KOH}$  Lösung von ursprünglich pH 13,8 mit einem End-pH von 10,6 wurde die Kurve in Bild 26 gemessen (der pH-Wert stimmt mit dem theoretisch vorausgesagten gut überein). Die Probe ist offensichtlich passiv, die Passivstromdichte vergleichbar der in reiner, gesättigter  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung gefundenen.

In einer Lösung von gleichem pH, die jedoch durch Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$  zu gesättigter  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung hergestellt wurde, zeigt Zink hingegen ausgeprägte lokale Korrosion (Bild 27) unter inselartiger Bildung von lockeren, weißen Korrosionsprodukten. Darunter finden sich deutliche Anfressungen, während der größere Teil der Probenoberfläche mattgrau und offenbar passiv bleibt. Der potentialabhängige "Durchbruch" entspricht dem Typ der Lochkorrosion, das Erscheinungsbild den während der Karbonatisierung von  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung beobachteten "Pusteln", deren Auftreten stets mit einem Abfall des Ruhepotentials einhergeht.

In gleicherweise hergestellter Lösung von pH 10,8 erfolgt der Stromanstieg bei höherem Potential (Bild 28), in reiner Natriumhydrogenkarbonatlösung tritt Passivität nicht mehr auf, Zink löst sich bereits bei geringfügiger anodischer Polarisation mit sehr hoher Stromdichte auf (Bild 29).

Da die  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaHCO}_3$  Lösungen keine Gleichgewichtslösungen sind und sich durch einen sehr viel höheren Gehalt an Hydrogenkarbonat von "natürlich" karbonatisierten Lösungen unterscheiden [41], kann angenommen werden, daß Lochkorrosion hier durch Hydrogenkarbonat ausgelöst wird.

#### 6.1.1.3 Einfluß von Chromat

In chromathaltigen Lösungen bzw. an chromatierten Proben wurden die Kurven aus Bild 30 gemessen. Es zeigt sich, daß der Chromatzusatz die anodische Teilreaktion im Potentialbereich bis etwa  $-0,6$  V deutlich inhibiert. An der chromatierten Probe werden im gesamten Passivbereich niedrigere Stromdichten gemessen. Das Ruhepotential in sauerstofffreier chromathaltiger Lösung entspricht den in chromatfreien Lösungen unter gleichen Bedingungen gemessenen Werten. Messungen der kathodischen Strom-Spannungskurve an feuerverzinkten Proben, die vor dem Versuch in  $\text{CrO}_3/\text{NaCl}$ -Lösung chromatiert wurden zeigen, daß die Überspannung der Wasserstoffentwicklung durch diese Vorbehandlung nicht erhöht wird.

Mißt man die bei freier Korrosion galvanisch verzinkter und gelbchromatierter Stäbe in sauerstoffhaltigen  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{KOH}$ -Lösungen im pH-Bereich 12,6-13,8 entstehende Menge Wasserstoffmenge (Bild 31), zeigt sich, daß die Zinkauflösung unter Wasserstoffentwicklung nur bei pH Werten unterhalb 13,5 ausbleibt, bei höheren pH Werten jedoch durch die Chromatierung lediglich verzögert wird.

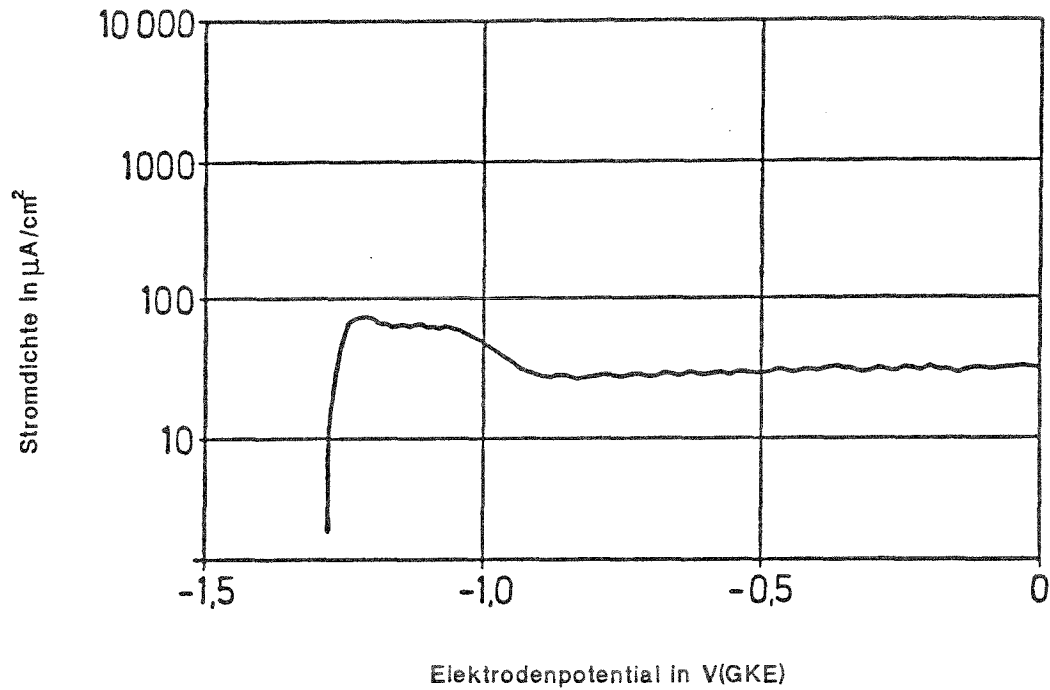


Bild 26: Stromdichte-Potentialkurve von Reinzink in karbonatisierter  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$ -Lösung (pH 10,6/pH°13,8);  $d\epsilon/dt=600$  mV/h ; Stickstoffspülung

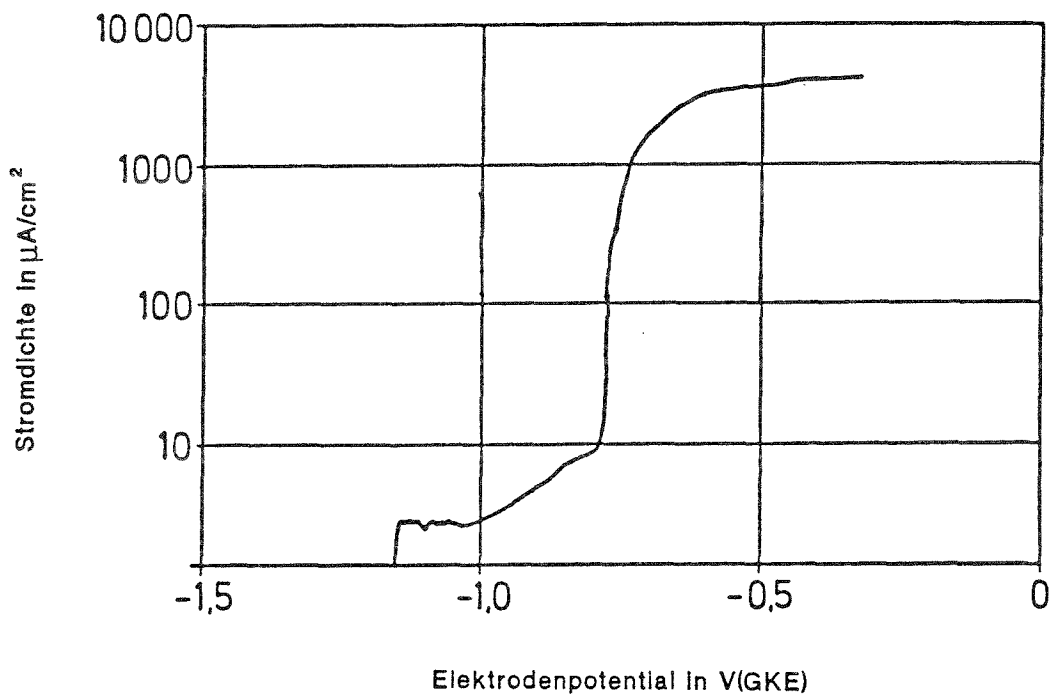


Bild 27: Stromdichte-Potentialkurve von Reinzink in  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaHCO}_3$ -Lösung (pH 10,6);  $d\epsilon/dt=600$  mV/h ; Stickstoffspülung

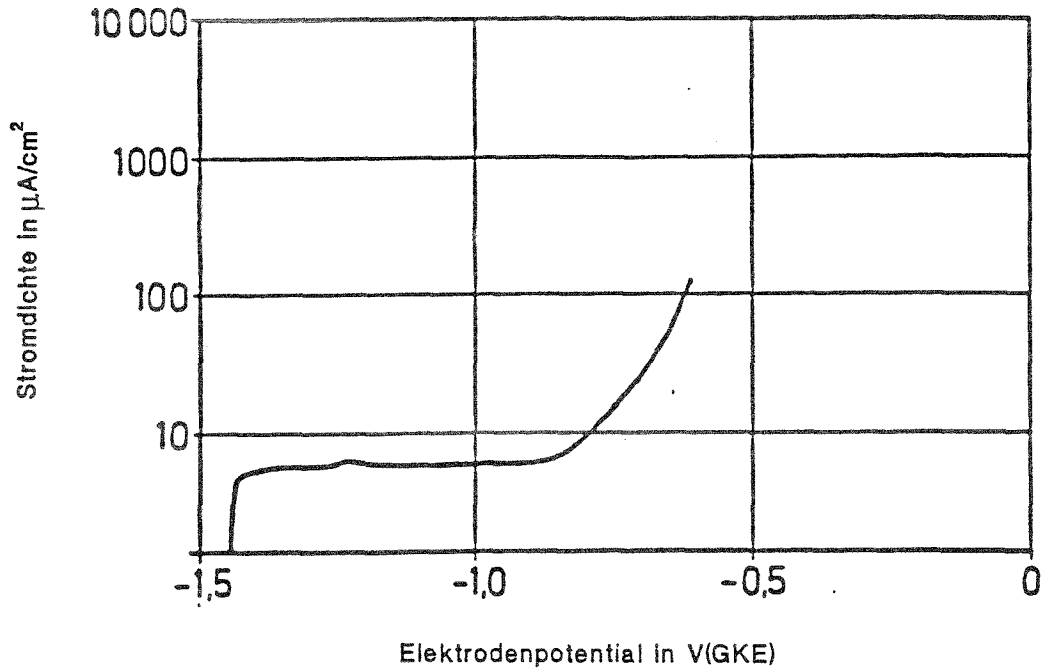


Bild 28: Stromdichte-Potentialkurve von Reinzink in  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaHCO}_3$ -Lösung (pH 10,8);  $d\epsilon/dt = 600 \text{ mV/h}$ ; Stickstoffspülung

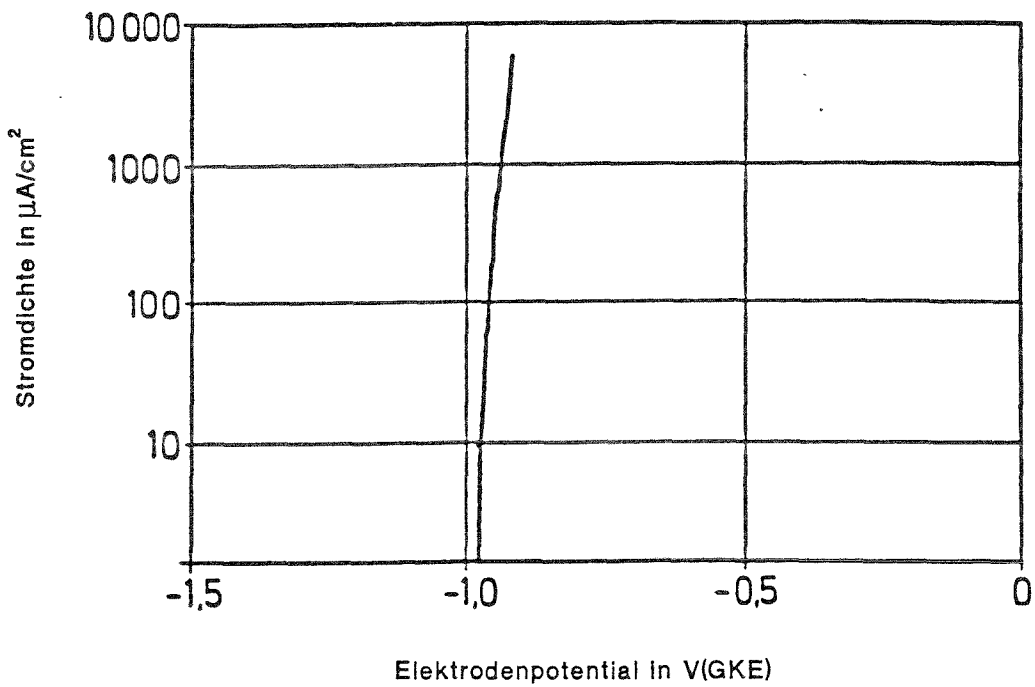


Bild 29: Stromdichte-Potentialkurve von Reinzink in 0,1m  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (pH 8,8);  $d\epsilon/dt = 600 \text{ mV/h}$ ; Stickstoffspülung



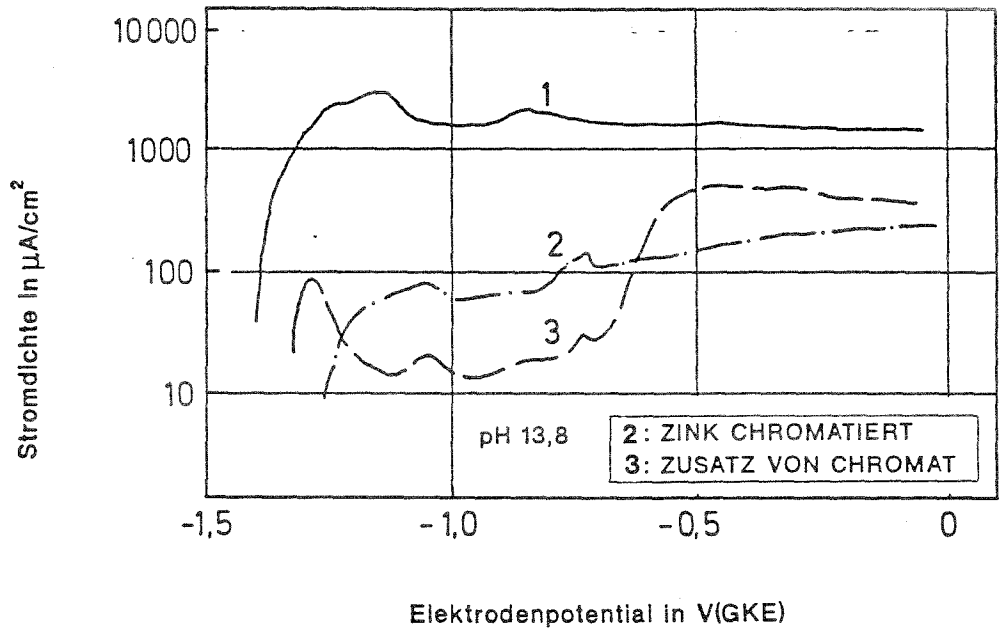


Bild 30: Potentiodynamisch aufgenommene Stromdichte-Potentialkurven von verzinkten Proben; Potentialänderungsgeschwindigkeit 600 mV/h: 1 =  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  +KOH-Lösung, pH 13,8, feuerverzinkte Probe; 3 = gleiche Lösung mit Zusatz von 0,1 m/l Kaliumdichromat; 2= gleiche Lösung, Probe vor Versuch in  $\text{CrO}_3$  + NaCl-Lösung gelbchromatiert

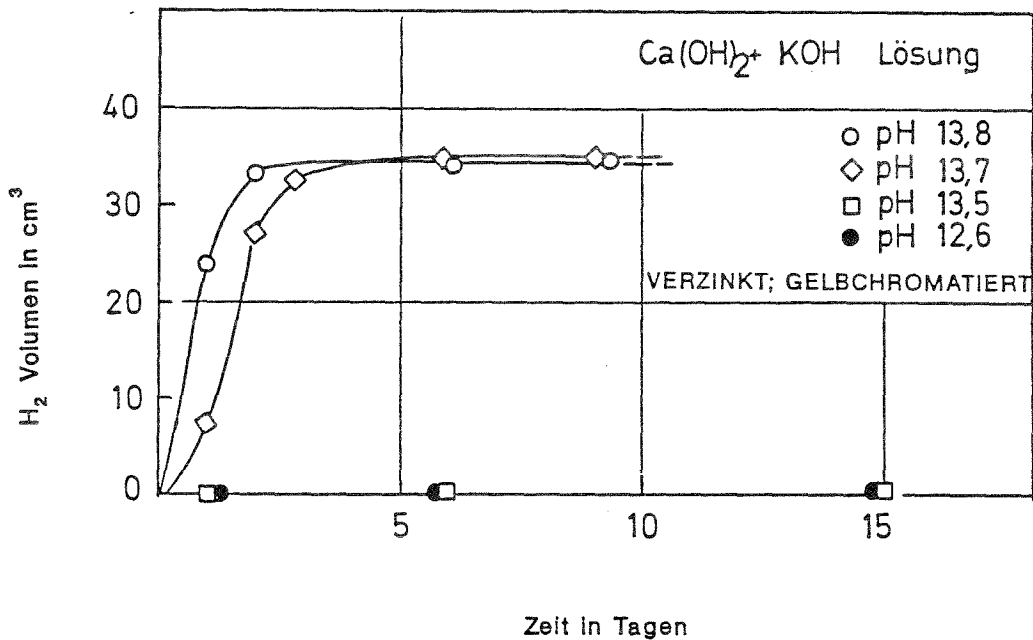


Bild 31: Wasserstoffentwicklung bei der Korrosion galvanisch verzinkter und (industriell) gelbchromatierter Proben in  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{KOH}$ - Lösungen bei unterschiedlichem pH.

### 6.1.2 Ruhepotentialverlauf und Korrosionsstromdichte bei freier Korrosion, potentiostatische Halteversuche

Überläßt man feuerverzinkte Proben freier Korrosion in ruhenden Lösungen, deren pH-Wert konstant bei 12,6 gehalten wird (Bodenkörper bzw. Zugabe von KOH), ergibt sich für Ca-haltige und Ca-freie Lösungen ein deutlich unterschiedliches Verhalten (Bild 32).

In reiner KOH-Lösung wird innerhalb von ca. 25 Tagen ausgehend von einem Ruhepotential der gebeizten und frisch in die Lösung gesetzten Proben um -1,3 V gegen die gesättigte Kalomelektrode ein relativ edler, Passivität anzeigender Wert um -0,3 V (GKE) erreicht. In gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (mit Bodenkörper) weist der Potentialverlauf einen Plateaubereich auf, in dem Werte ca. 0,3 V oberhalb des Ruhepotentials längere Zeit gehalten werden. In dieser Zeit beobachtet man das inselförmige Aufwachsen von plättchenförmigen Kristallen, die diffraktometrisch als Calciumhydroxozinkat ( $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im folgenden mit CaHZ abgekürzt) identifiziert werden konnten.

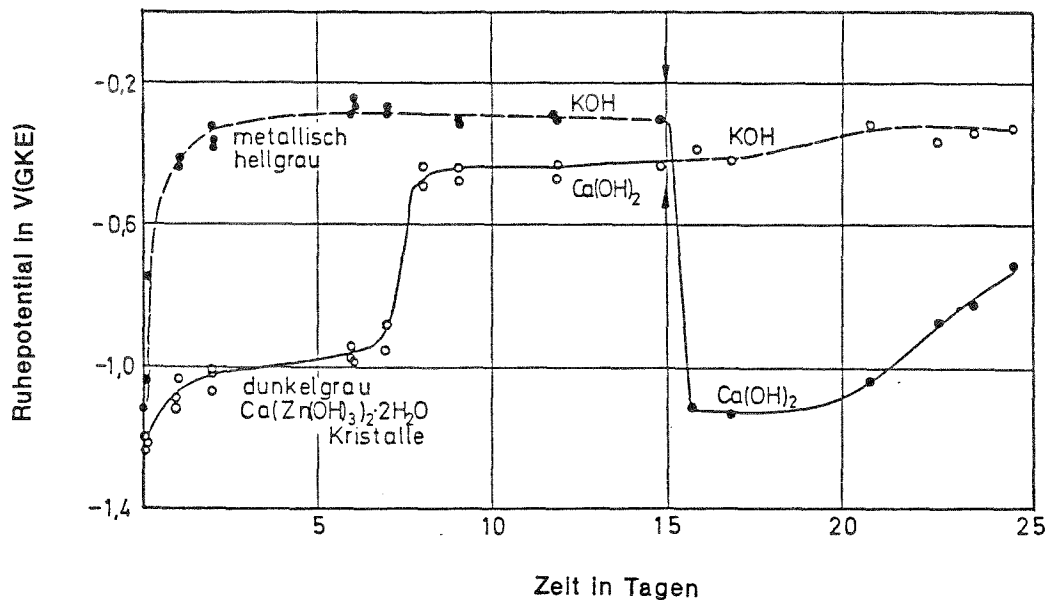


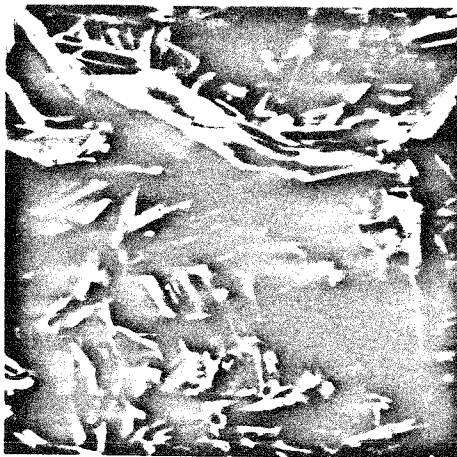
Bild 32: Ruhepotential/Zeit-Verlauf bei freier Korrosion feuerverzinkter Proben in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und KOH-Lösung bei pH 12,6. Der Pfeil markiert das Umsetzen der Proben aus der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in die KOH-Lösung und umgekehrt.

Nach 10 Tagen werden dann auch hier "passive" Werte um  $-0,4V$  erreicht. Nach 24 Tagen wurden die Aufnahmen in Bild 33 gemacht, die den Unterschied verdeutlichen: Die Probe aus der  $Ca(OH)_2$ -Lösung ist von CaHZ-Kristallen bedeckt, während auf der in KOH Lösung passivierten Probe keine kristallinen Korrosionsprodukte zu erkennen sind. Sehr aufschlußreich ist der Potentialverlauf nach Umsetzen der passivierten Proben aus Ca-haltiger in Ca-freie Lösung und umgekehrt: Während sich bei den in  $Ca(OH)_2$ -Lösung passivierten Proben keine Änderung des Potentialverlaufes zeigt, aktivieren sich in KOH passivierte Proben spontan nach Umsetzen in gesättigte  $Ca(OH)_2$ -Lösung, worauf erneute, langsame Passivierung erfolgt. Auch hier wird im Zustand aktiver Korrosion an den vorher metallisch -hellgrauen Proben das Aufwachsen von CaHZ beobachtet (Bild 34). Bei den kleinen, nadeligen Kristallen handelt es sich vermutlich um Zinkoxid, welches sich jedoch diffraktometrisch nicht sicher nachweisen läßt.

In potentiostatischen Halteversuchen an Reinzinkproben (auf Körnung 1200 geschliffen und gebeizt) in stickstoffgespülter gesättigter  $Ca(OH)_2$ -Lösung kann HZ-Bildung sowohl knapp oberhalb des Ruhepotentials als auch im Passivbereich der Stromspannungskurve beobachtet werden, tritt jedoch (zumindest in einem Versuchszeitraum von einigen Stunden) nicht immer auf. Stets ist jedoch das Auftreten von HZ-Inseln (Bild 37) mit einem Anstieg der Auflösungsstromdichte des Zinks verbunden (Bild 35 und 36).

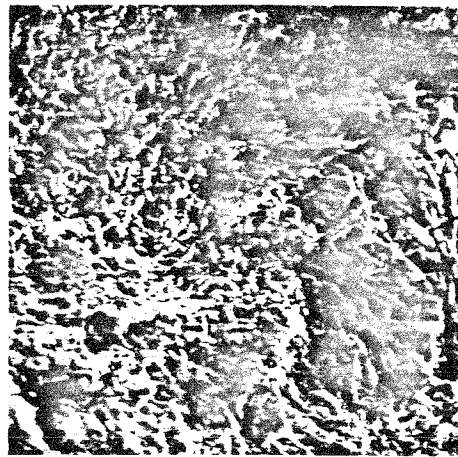
In Ca-haltigen Lösungen, deren pH-Wert im Laufe der Zeit durch Karbonatisierung (an Luft) absinkt, wurden die Potentialverläufe in Bild 38 und 39 an feuerverzinkten Bandproben ( $2cm^3$  Lösung/ $cm^2$  Oberfläche) gemessen. Das Plateau bei  $-1V$  ist in der Lösung mit pH 13,4 besonders ausgeprägt. Auffällig ist hier der im Laufe der Karbonatisierung reiner  $Ca(OH)_2$ -Lösung zu beobachtende Potentialabfall bei pH-Werten um 11, der mit dem Auftreten lokaler Korrosion (Narben mit

weißen Korrosionsprodukten) verbunden ist. Nach mehreren Monaten Versuchsdauer stellt sich jedoch wieder ein edleres Potential ein, welches jedoch auch mit dem Freilegen zunehmend eisenreicherer Fe/Zn-Legierungsschichten zusammenhängen kann.



20 µm

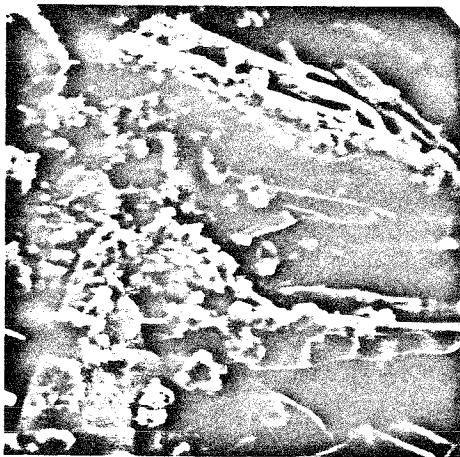
a



20 µm

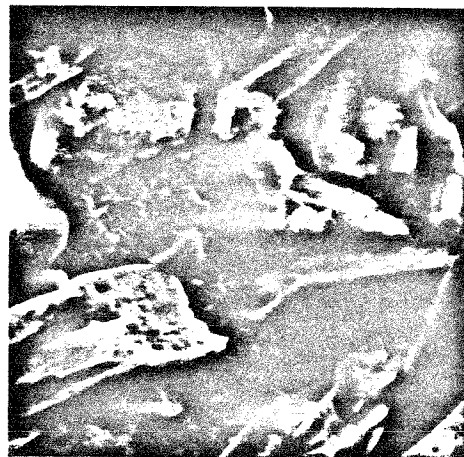
b

Bild 33: Probenoberfläche feuerverzinkter Proben nach 24 Tagen freier Korrosion in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (a) und KOH-Lösung (b) bei pH 12,6: Bild a:Ca-Hydroxozinkat (REM-Aufnahmen)



10 µm

a



20 µm

b

Bild 34: Oberfläche feuerverzinkter Proben nach 12-tägiger Passivierung in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - (a) bzw. KOH-Lösung (b); pH 12,6, Umsetzen und erneuter Passivierung nach insgesamt 25 Tagen (REM-Aufnahmen)

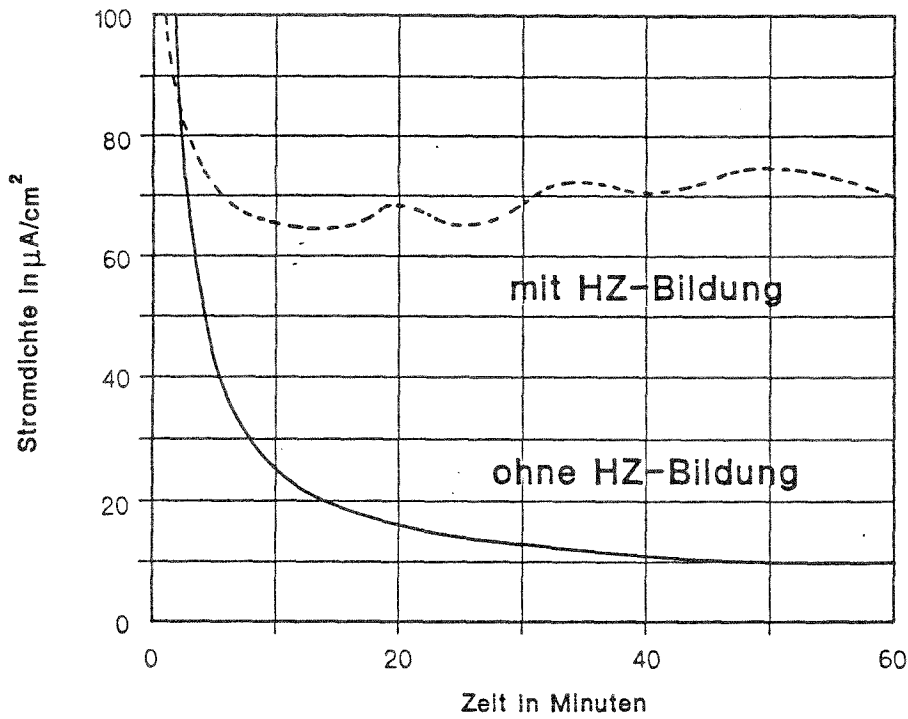


Bild 35: Stromdichte-Zeit-Verlauf im potentiostatischen Halteversuch bei  $-1,2\text{V}$  mit und ohne Auftreten von Hydroxozinkat

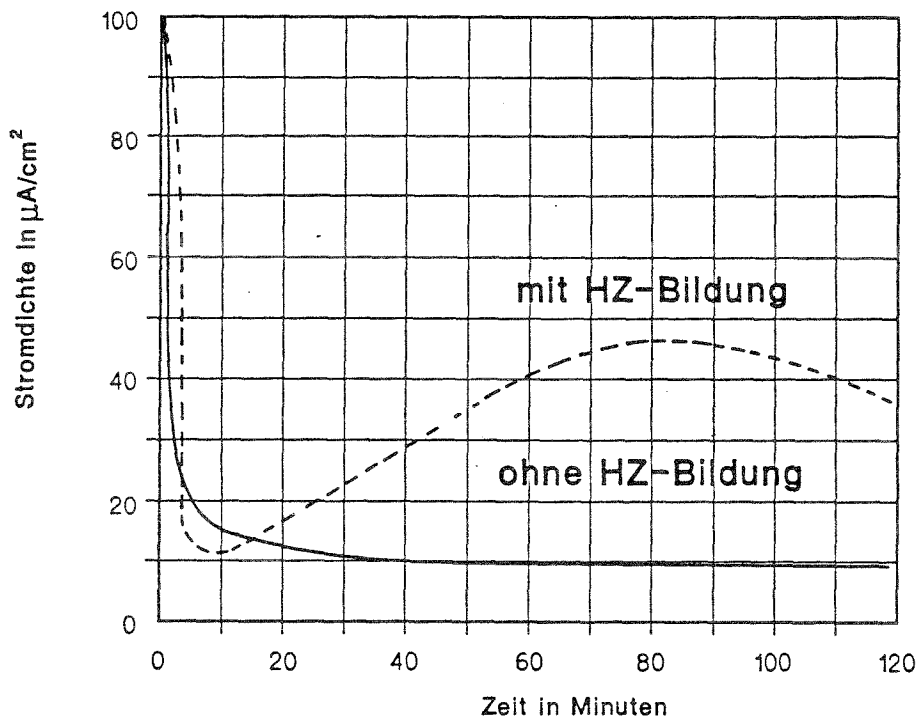


Bild 36: Stromdichte-Zeit-Verlauf im potentiostatischen Halteversuch bei  $-0,8\text{V}$  mit und ohne Auftreten von Hydroxozinkat

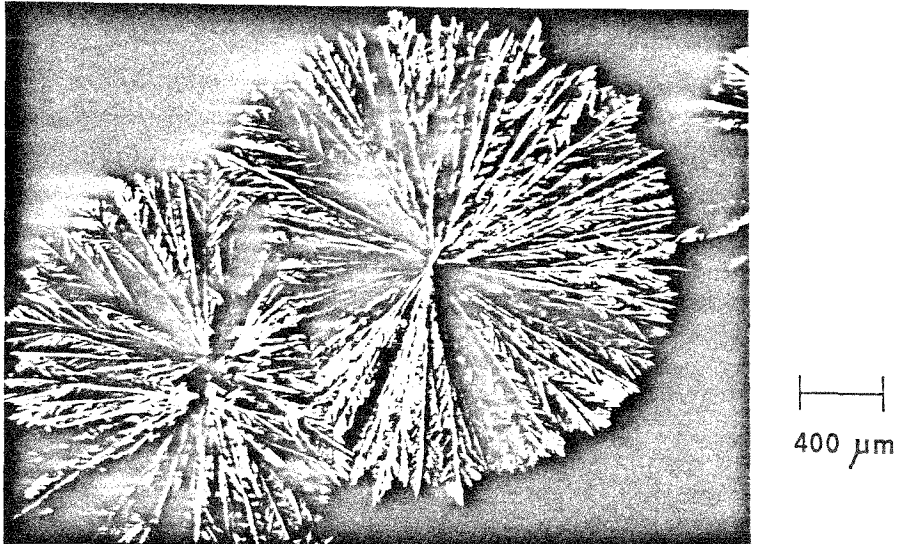


Bild 37: Probenoberfläche einer Reinzinkprobe nach potentiostatischem Halteversuch in stickstoffgespülter, gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung bei  $-1,2 \text{ V}$  (1 Stunde) mit HZ-Insel auf dunkler Schicht (REM-Aufnahme);

Das gleiche Erscheinungsbild lokaler Korrosion kann innerhalb kürzerer Zeiträume dadurch hervorgerufen werden, daß man  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung mit Luft spült. Sobald der pH-Wert unterhalb 11 absinkt, beobachtet man dann das Entstehen weißer Flecken (auch an chromatierten, galvanisch verzinkten Proben) und einen Abfall des Ruhepotentials (Bild 40).

Der nach Ende der Versuche gravimetrisch festgestellte Abtrag ist bei den Bandproben nach 341 Tagen mit  $7,7 \text{ (pH}^\circ 13,4)$  bzw.  $6,3 \mu\text{m (pH}^\circ 12,6)$  sehr viel geringer als bei den in größeren Lösungsmengen untersuchten Rundproben, was auf die raschere Sättigung an Zink zurückgeführt werden kann. An einer Vergleichsprobe in destilliertem Wasser wurde in dieser Zeit ein Abtrag von  $16,8 \mu\text{m}$  festgestellt!

Der Potentialverlauf an feuerverzinkten Rundproben in ruhenden Lösungen an Luft ( $10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$  Probenoberfläche) ist in Bild 41 bis 44 dargestellt, zusammen mit dem Verlauf des pH-Wertes und den aus Polarisationswiderstandsmessungen ermittelten Korrosionsgeschwindigkeiten.

Der Zinküberzug korrodiert in den alkalischen Lösungen zunächst bei unedlen Potentialen. In dieser Phase werden Korrosionsraten über  $100 \mu\text{m}/\text{Jahr}$  erreicht ( $\text{pH}^\circ 13,5$ ). Darauf folgt eine langsame Veredelung der Potentiale auf Werte um  $-300 \text{ mV}$  und ein Rückgang der Korrosionsgeschwindigkeit auf  $\leq 100 \mu\text{m}/\text{Jahr}$  ( $\text{pH}^\circ 13,5$ ) und ca.  $14 \mu\text{m}/\text{Jahr}$  ( $\text{pH}^\circ 12,6$ ). Im Übergang zu niedrigen pH-Werten ist bei einigen Proben ein erneuter Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit festzustellen, die Korrosionsraten zeigen sich jedoch gegen Ende des Versuchszeitraumes von 100 Tagen von der fortschreitenden Karbonatisierung kaum beeinflusst, sind jedoch in den ursprünglich alkalischen Lösungen höher als in bereits vor Versuch karbonatisierter Lösung ( $\text{pH}^\circ 8,3$ ). Hier liegen die Abtragsraten in den ersten Tagen um  $10 \mu\text{m}/\text{Jahr}$  und sinken gegen Ende des Versuchs bis auf etwa  $2 \mu\text{m}/\text{Jahr}$  ab. In reiner KOH-Lösung erfolgt die Passivierung der Proben rascher als in Ca-haltiger Lösung gleichen pH-Wertes. Auch die Korrosionsstromdichte erreicht weniger hohe Werte, obwohl der pH-Verlauf ähnlich ist. Der aus der Integration der gemittelten Stromdichte mehrerer gleichartiger Proben berechnete Abtrag ist in Bild 45 dargestellt.

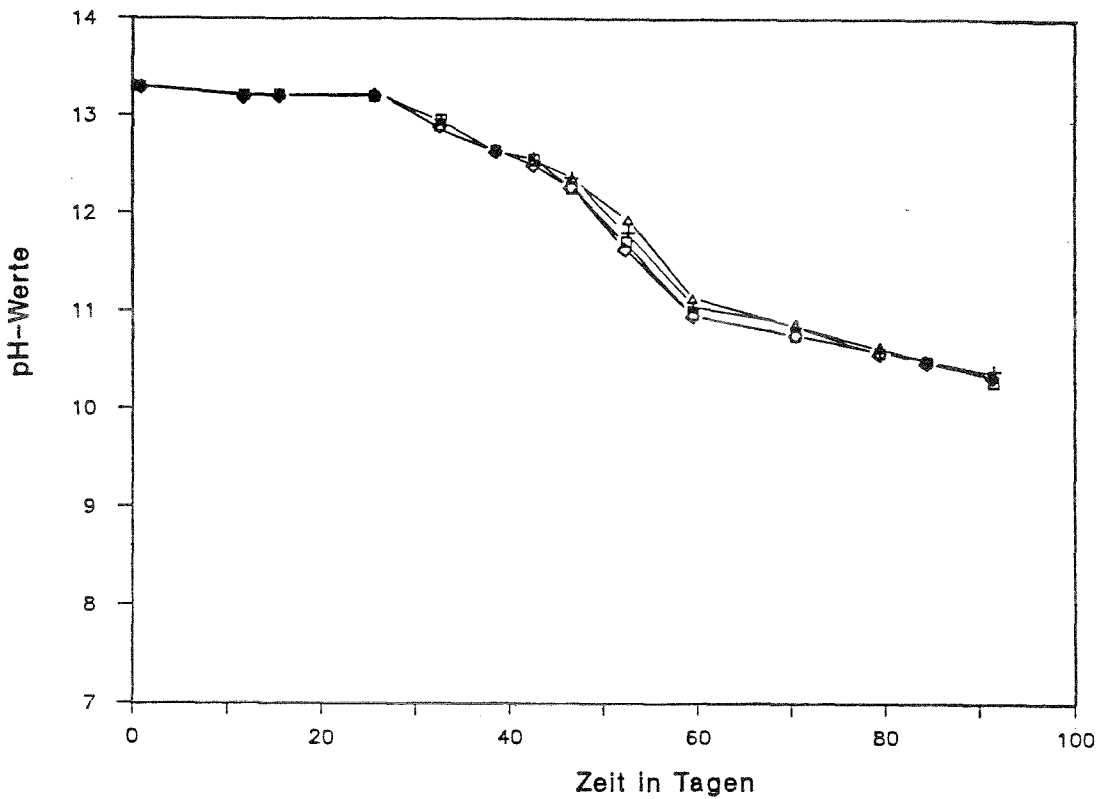
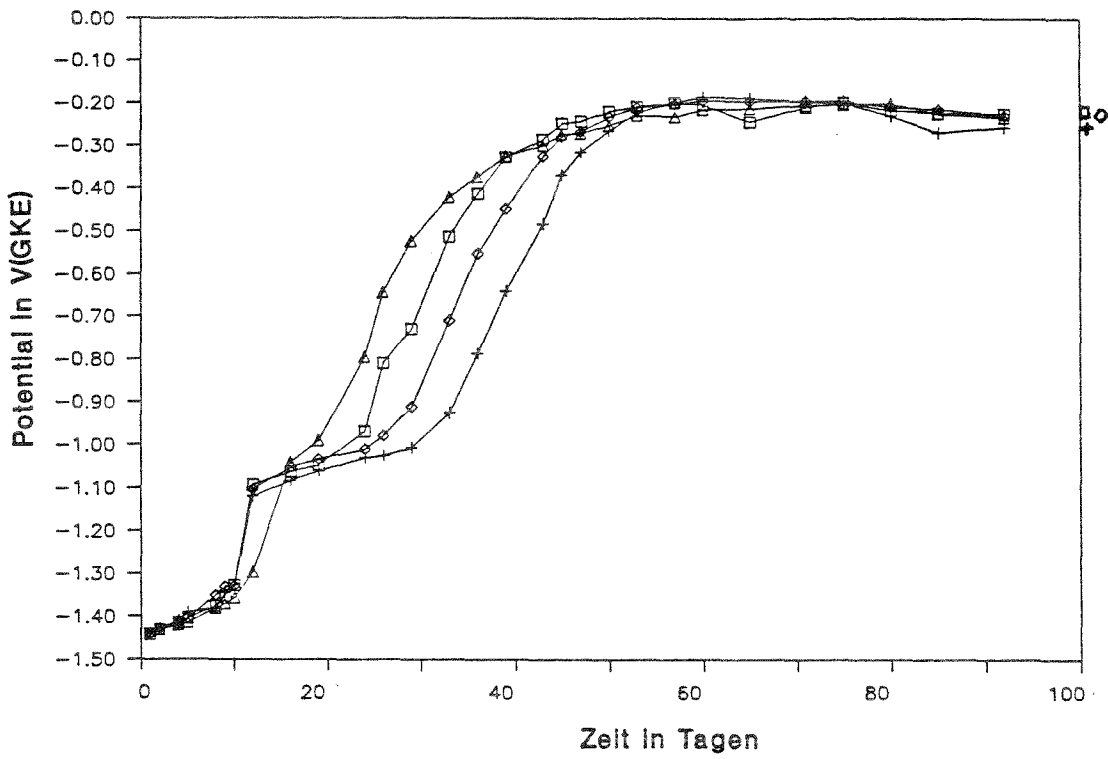


Bild 38: Ruhepotentialverlauf feuerverzinkter Bandproben in  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$ -Lösung während der Karbonatisierung ( $\text{pH}^\circ=13,4$ ) und pH-Verlauf der Lösung; am rechten Bildrand Werte nach 341 Tagen



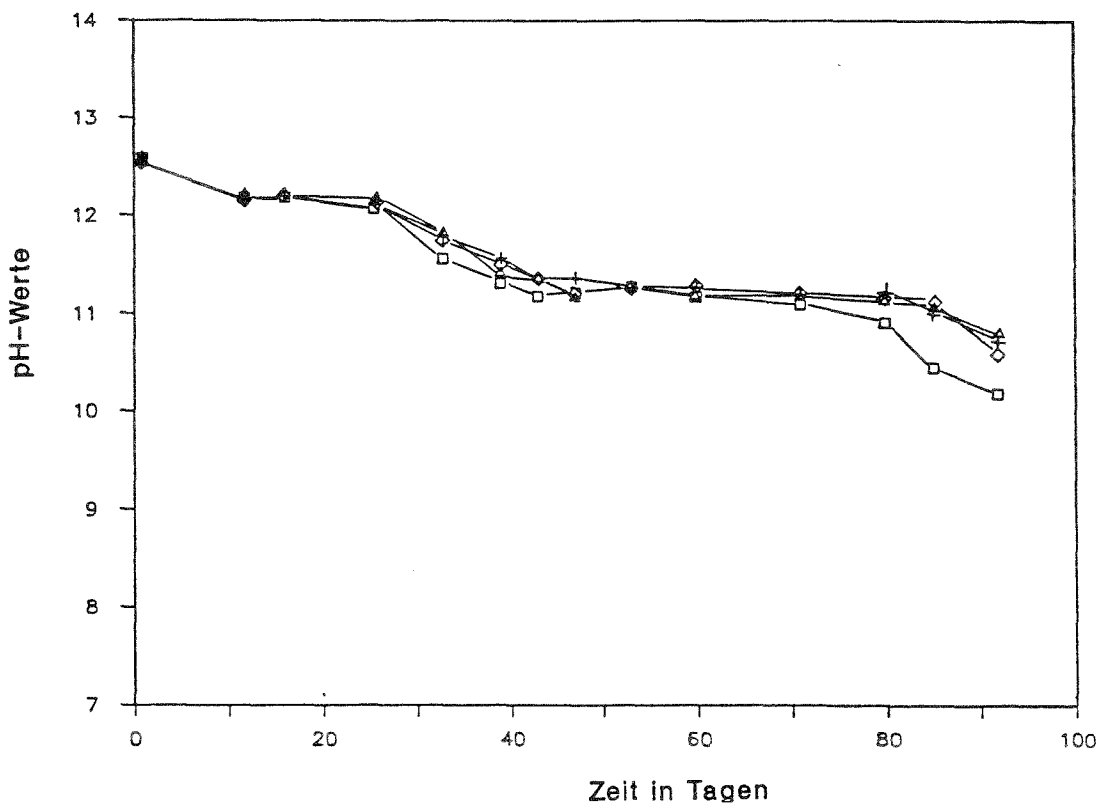
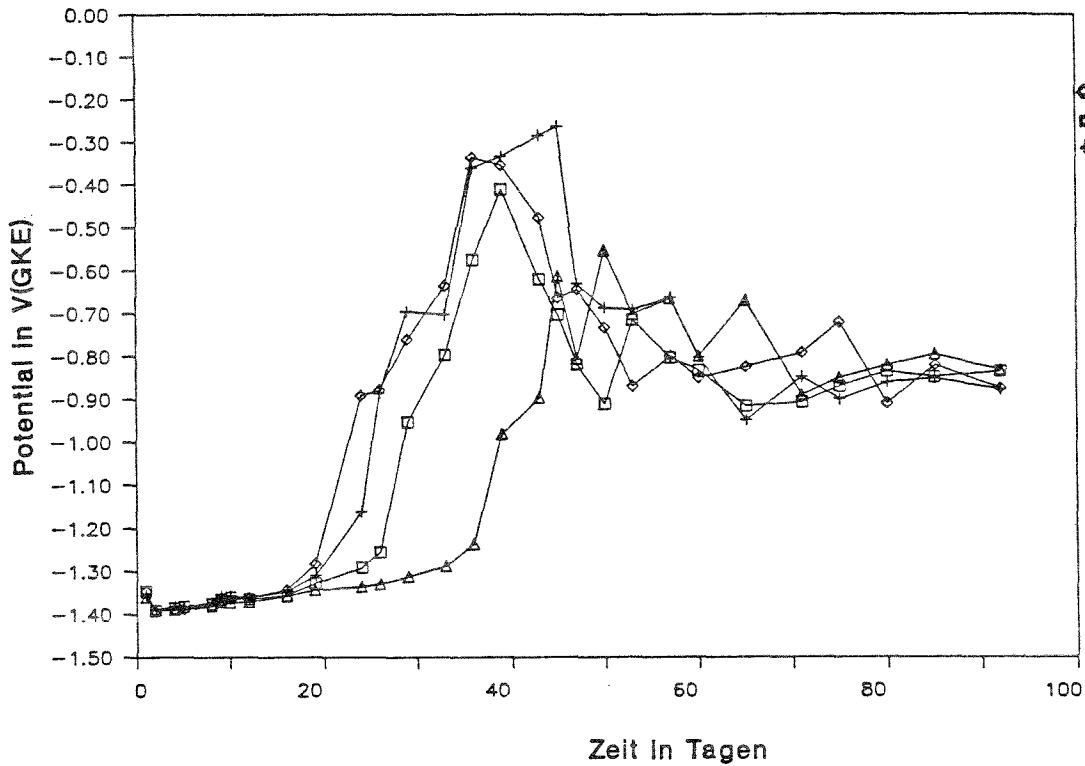


Bild 39: Ruhepotentialverlauf feuerverzinkter Bandproben in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung während der Karbonatisierung ( $\text{pH}^\circ = 12,6$ ) und pH-Verlauf der Lösung; am rechten Bildrand Werte nach 341 Tagen

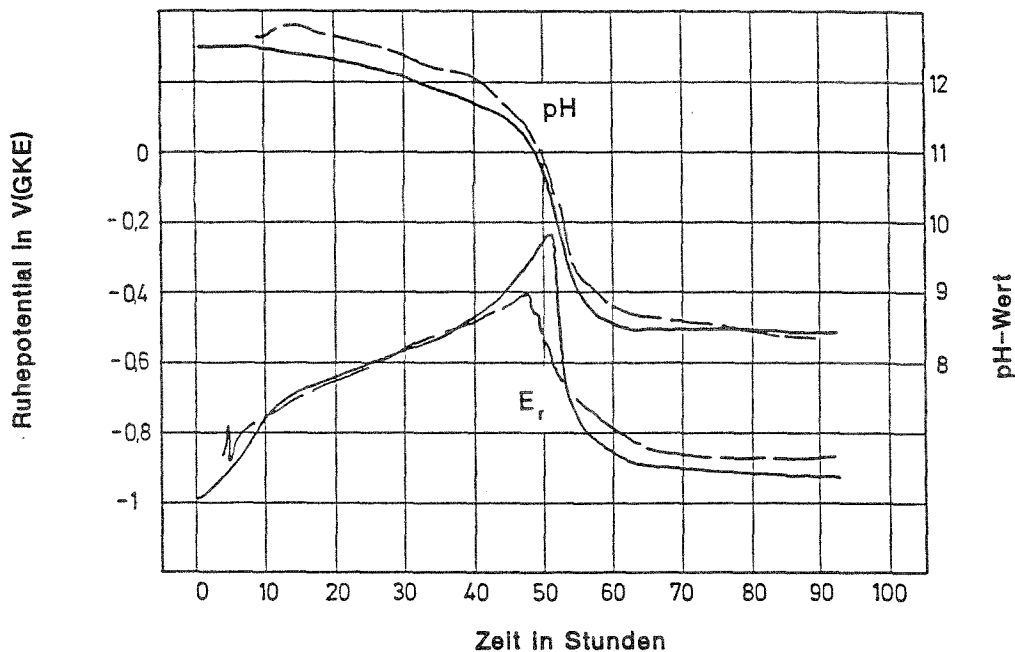


Bild 40: Potentialverlauf verzinkter Proben in luftgespülter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung und pH-Verlauf der Lösung; feuerverzinkte und galvanisch verzinkte und chromatierte Probe

Der nach Erreichen der pH-Konstanz gemessene pH Wert liegt für die höher alkalische Lösung ( $\text{pH}^\circ 13,5$ ) mit 10,05-10,1 niedriger als der berechnete Gleichgewichtswert (vgl. Bild 4), für gesättigte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Lösung ( $\text{pH}^\circ 12,6$ ) mit 8,55-9,2 etwas höher, was sich aus der Sättigung mit Zink erklären läßt. In destilliertem Wasser stellt sich nach Sättigung mit Zink in guter Übereinstimmung mit Bild 10 ein pH von 8,6-9,3 ein.

Die Anwesenheit von freigelegten Stahloberflächen (die Verzinkung wurde an einigen Rundproben vor dem Versuch teilweise abgebeizt) von bis zu 20 % der Gesamtoberfläche der Probe bewirkt weder im Ruhepotentialverlauf noch bezüglich des Zinkabtrages wesentliche Unterschiede zu vollständig verzinkten Proben.

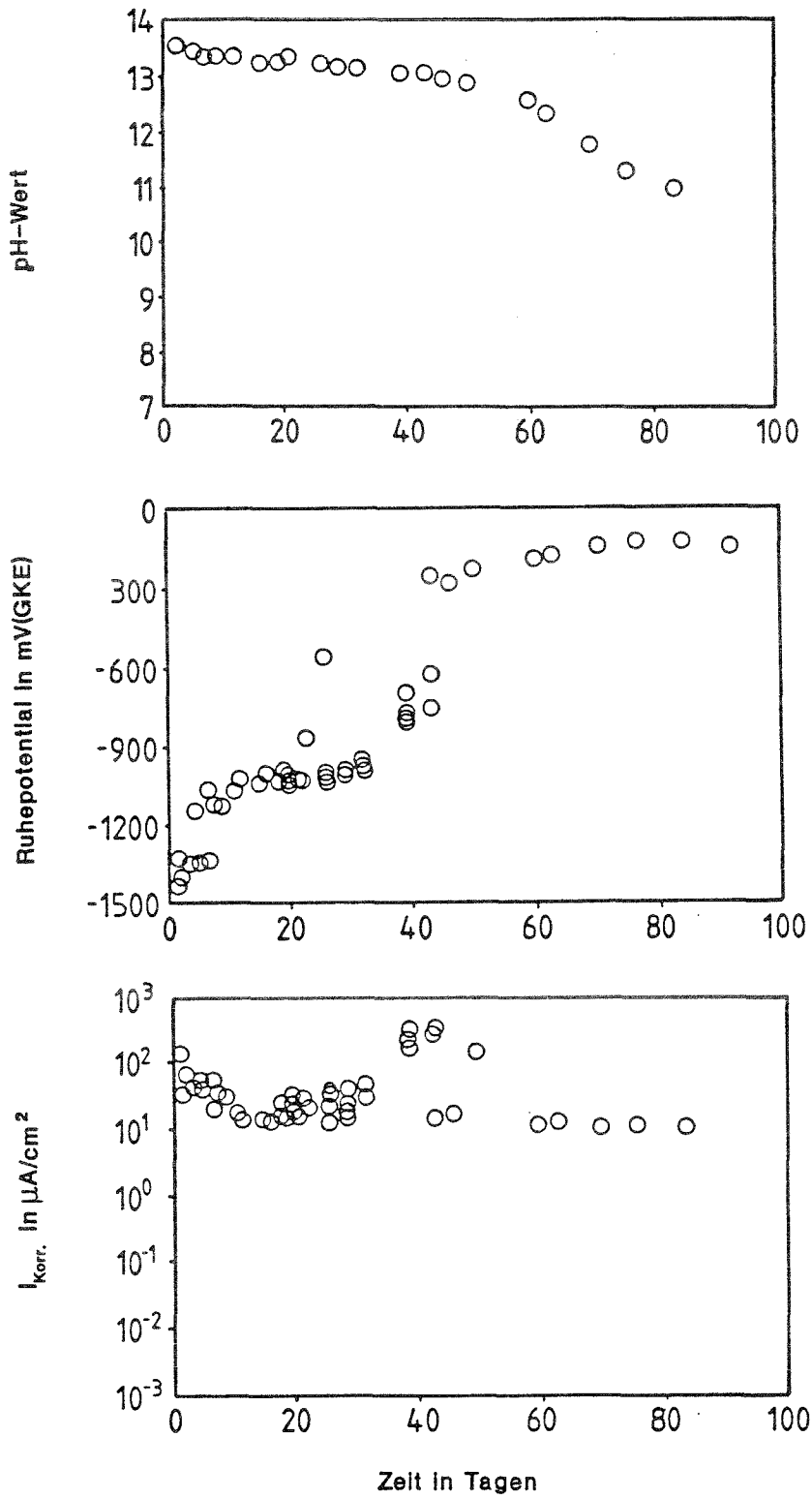


Bild 41: Ruhepotential, pH und Korrosionsstromdichte (aus Polarisationswiderstand) von feuerverzinkten Rundproben in ruhenden Lösungen an Luft: Ca(OH)<sub>2</sub>+KOH, pH° 13,5.

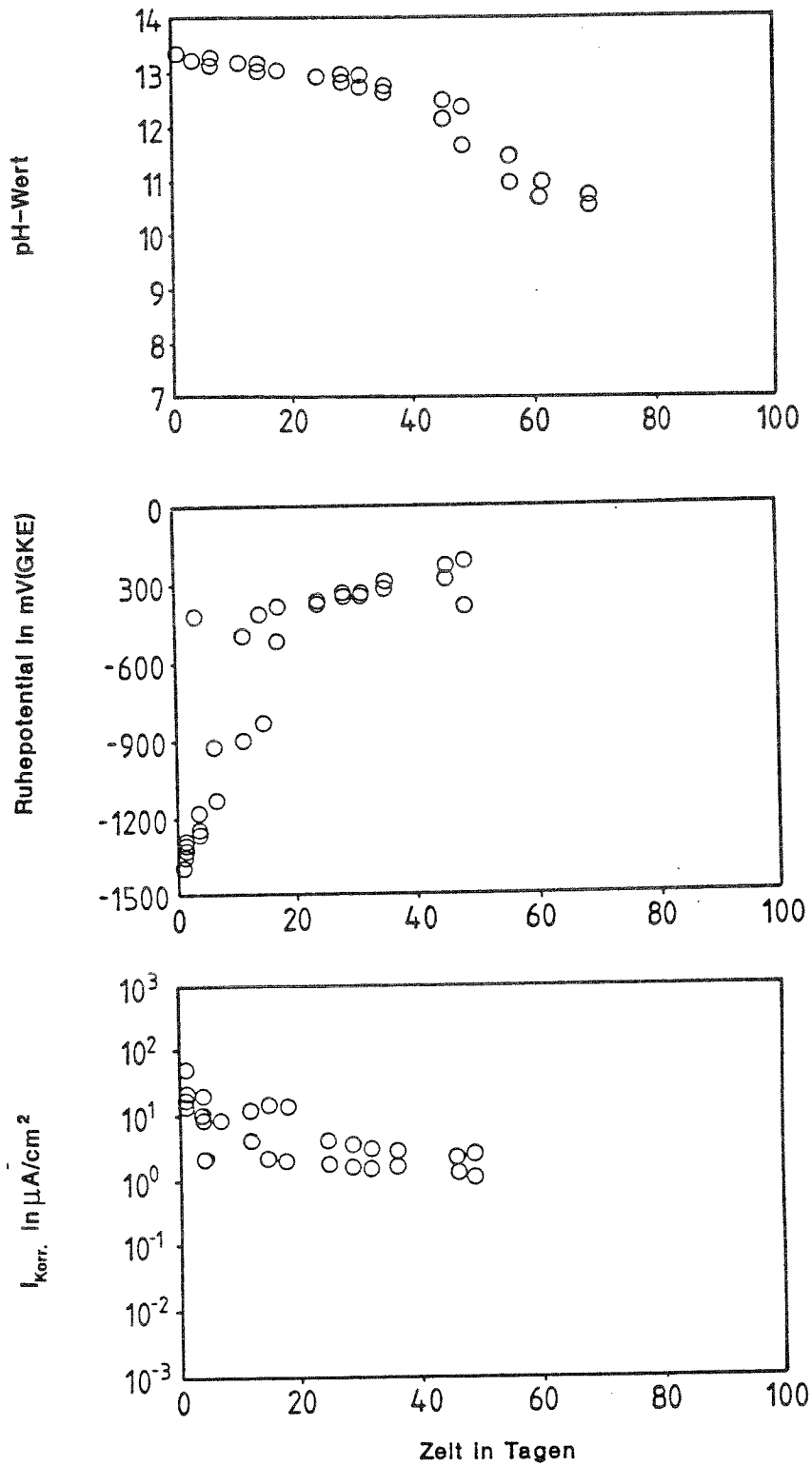


Bild 42: Ruhepotential, pH und Korrosionsstromdichte (aus Polarisationswiderstand) von feuerverzinkten Rundproben in ruhenden Lösungen an Luft: KOH, pH° 13,5

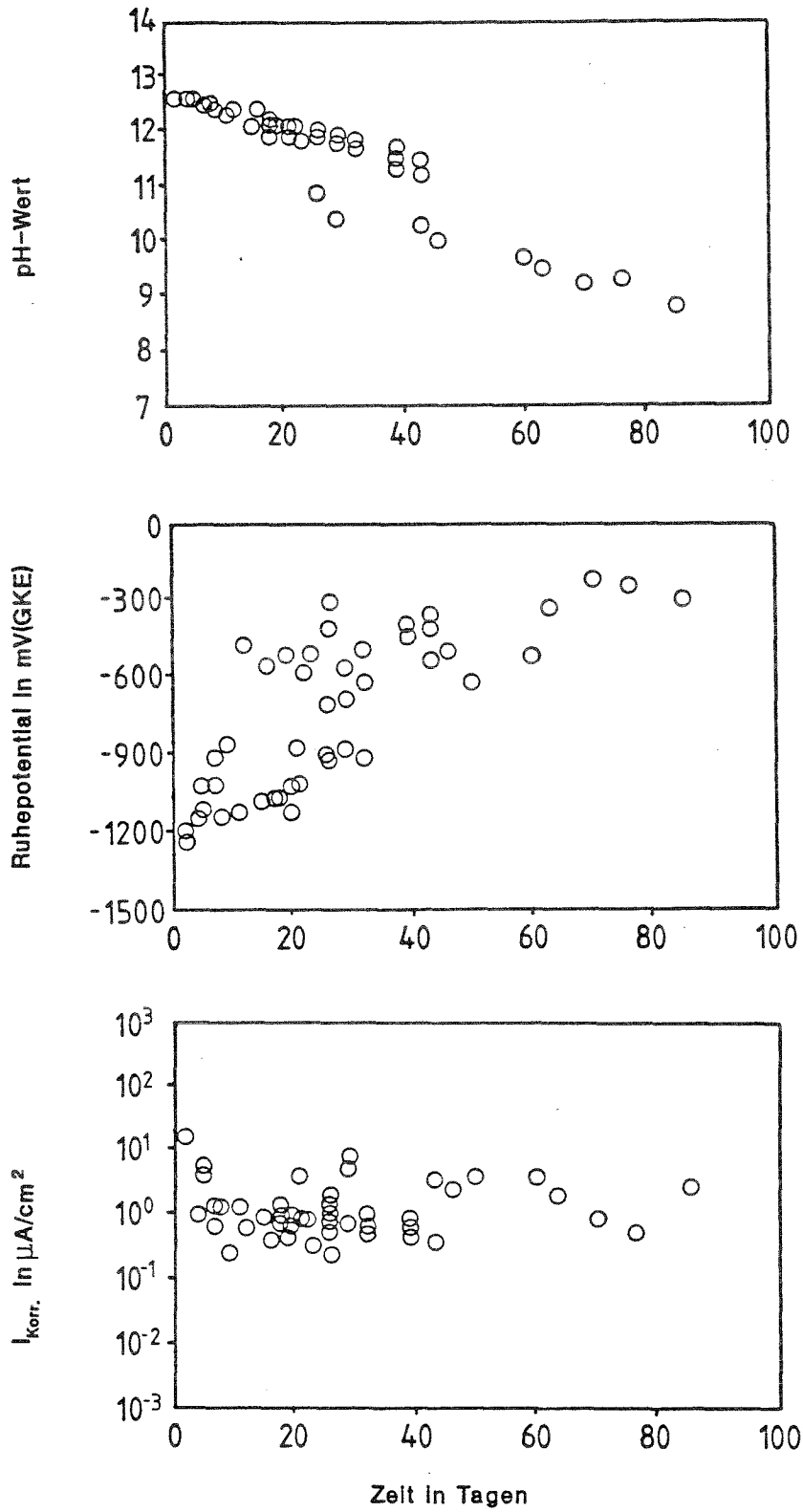


Bild 43: Ruhepotential, pH und Korrosionsstromdichte (aus Polarisationswiderstand) von feuerverzinkten Rundproben in ruhenden Lösungen an Luft:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , pH° 12,6

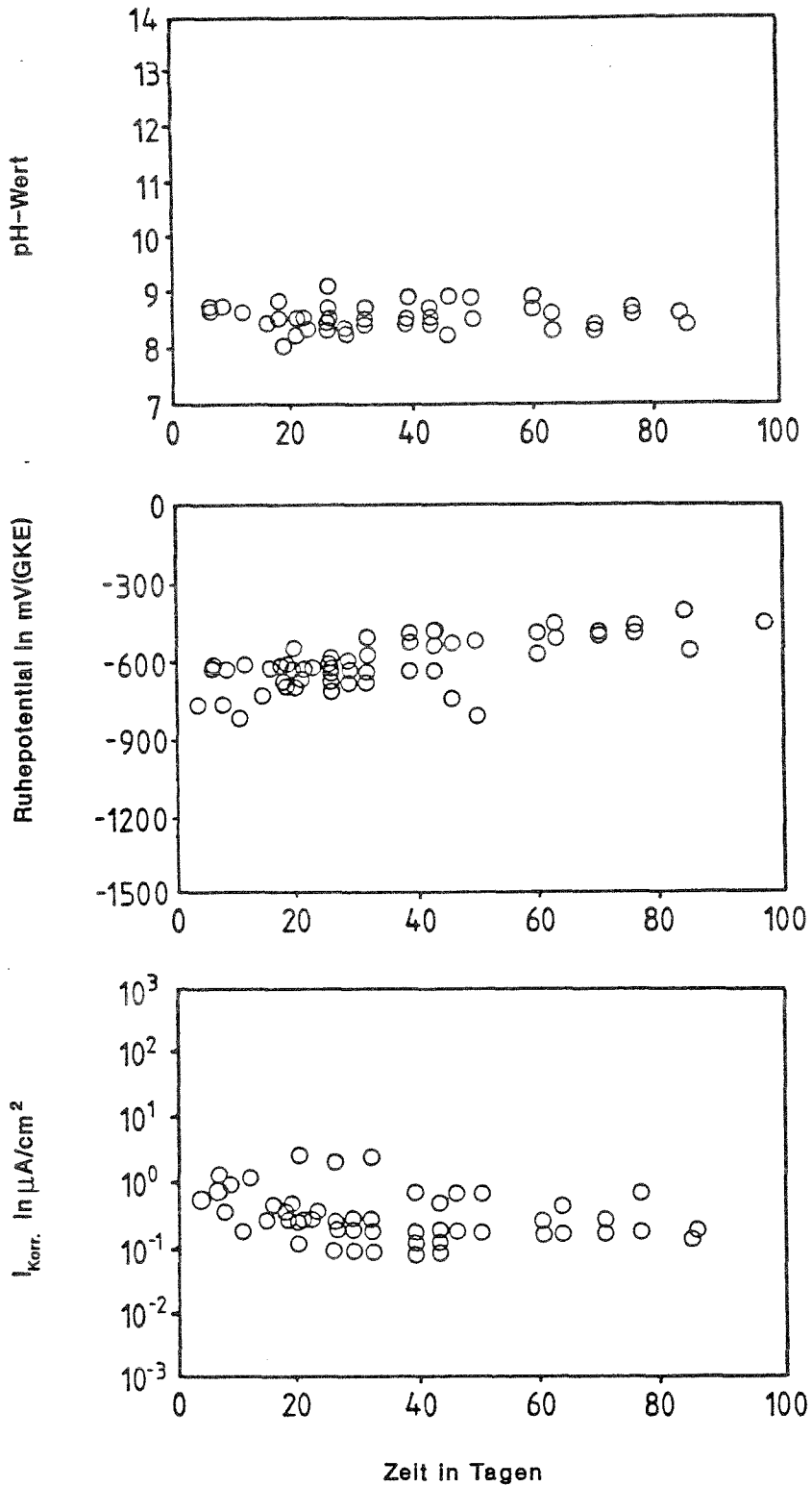


Bild 44: Ruhepotential, pH und Korrosionsstromdichte (aus Polarisationswiderstand) von feuerverzinkten Rundproben in ruhenden Lösungen an Luft: karb. Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung, pH° 8,3

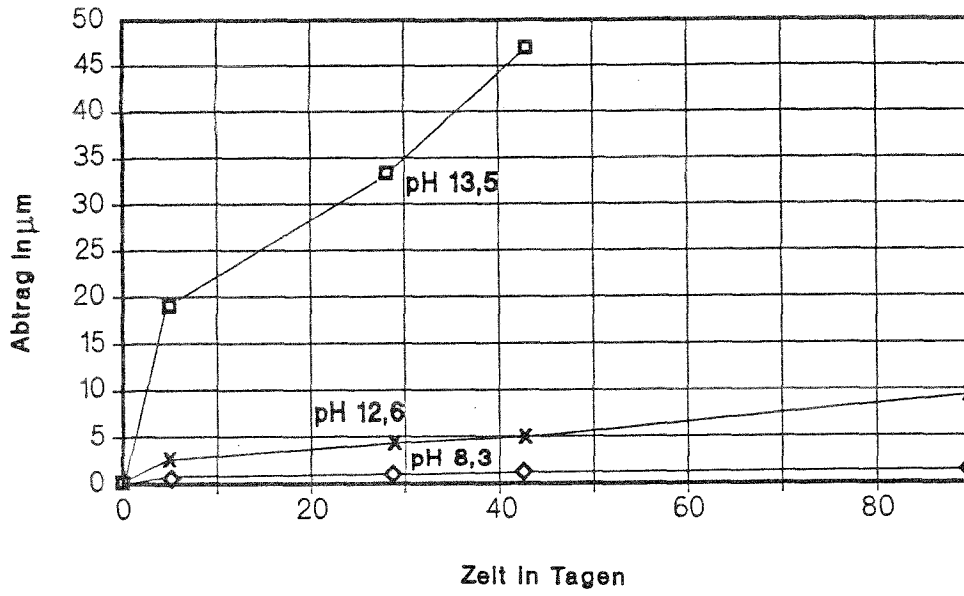


Bild 45: Abtrag der feuerverzinkten Rundproben in wässrigen Lösungen (aus Integration der Korrosionsstromdichte)

### 6.1.3 Lade- und Entladekurven

In reiner, gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Lösung (pH 12,6) wird bei galvanostatischer anodischer und anschließender kathodischer Polarisation der für Zink in Alkalihydroxid- und Karbonatlösungen höherer Konzentration typische Potentialverlauf (vgl. [39]) gefunden (Bild 46). Ausgehend von der bei kathodischen Potentialen im Bereich der Wasserstoffentwicklung deckschichtfreien Elektrode, bewirkt der anodische Strom zunächst eine Umladung der Doppelschicht (Steilanstieg der Kurve), worauf ein Plateau im Potentialverlauf das Aufwachsen einer Oxidschicht anzeigt.

Der nachfolgende, annähernd lineare Potentialanstieg deutet auf zunehmende Dicke des Oxidfilms hin, bis schließlich an der oxidbedeckten Elektrode Sauerstoff entwickelt wird. Nach Umschalten der Stromrichtung folgt auf den Steilabfall des Potentials ein deutliches Plateau bei  $-1,47$  V. Es liegt etwas negativer als das Gleichgewichtspotential der Reduktion/-Oxidation von  $\text{ZnO}$  für das entsprechende pH.

Zweifellos handelt es sich hier um die Reduktion einer bei anodischer Polarisation gebildeten Deckschicht aus Zinkoxid. Das Reduktionspotential liegt bekanntlich bei höheren Stromdichten stets etwas niedriger als das theoretische Gleichgewichtspotential [39], da an der elektronenleitenden Oxidschicht Wasserstoff entwickelt werden kann. In reiner, gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Lösung kann wie auch in  $\text{KOH}$ -Lösung gleichen pH-Wertes sowohl im Aktiv- als auch im Passivbereich der Stromspannungskurve Zinkoxid nachgewiesen werden (Bild 47 und 48), wenn vor der Entladung ein Potential größer  $E_{\text{Zn}/\text{ZnO}}$  potentiostatisch gehalten wird.

Bei wiederholtem (galvanostatischen) Laden-/Entladen kann auf geschliffenen Reinzinkproben eine deutlich sichtbare



dunkle Schicht erzeugt werden. Auf dieser Schicht treten in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung nach mehrfachem Umladen die typischen, plättchenförmigen Kristalle des CaHZ auf.

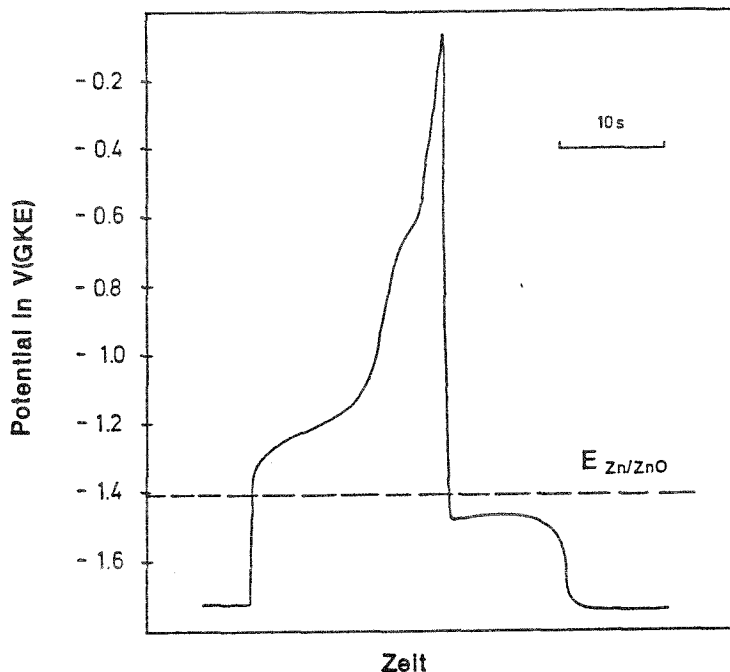


Bild 46: Potentialverlauf, gemessen an Feinzink in sauerstofffreier, gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung pH 12,6; galvanostatische Polarisation mit  $\pm 1 \text{ mA/cm}^2$ , ausgehend von kathodischer Polarisation

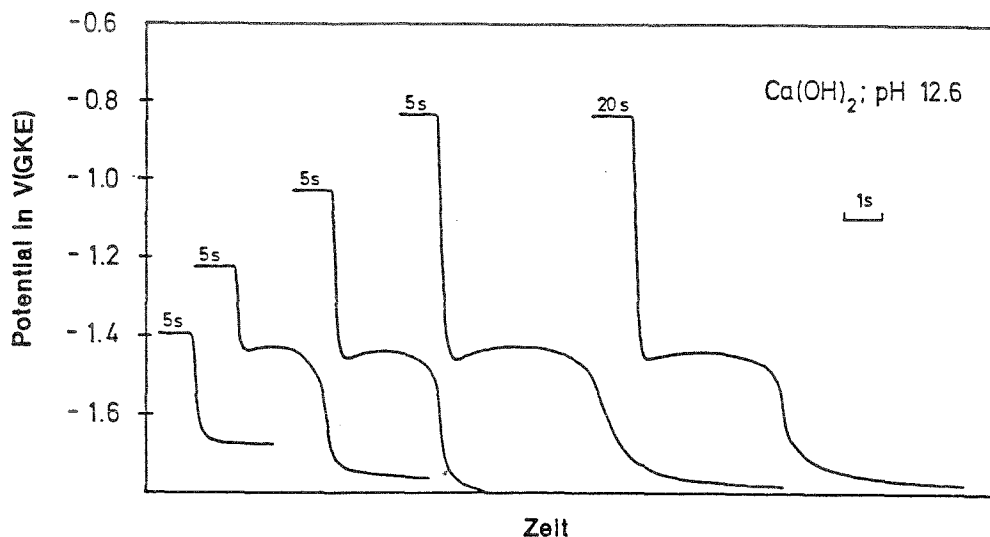


Bild 47: Potentialverlauf bei galvanostatischer Entladung ( $-1 \text{ mA/cm}^2$ ), ausgehend von potentiostatisch gehaltenen Potentialen, gemessen an Feinzinkproben in sauerstofffreier, gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung

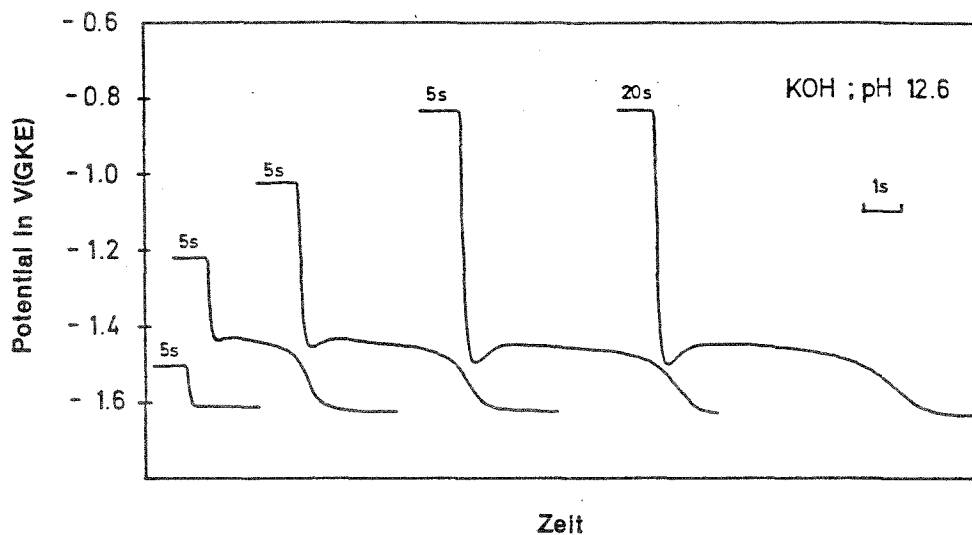


Bild 48: Potentialverlauf bei galvanostatischer Entladung ( $-1 \text{ mA/cm}^2$ ), ausgehend von potentiostatisch gehaltenen Potentialen, gemessen an Feinzinkproben in sauerstofffreier KOH-Lösung, pH 12,6

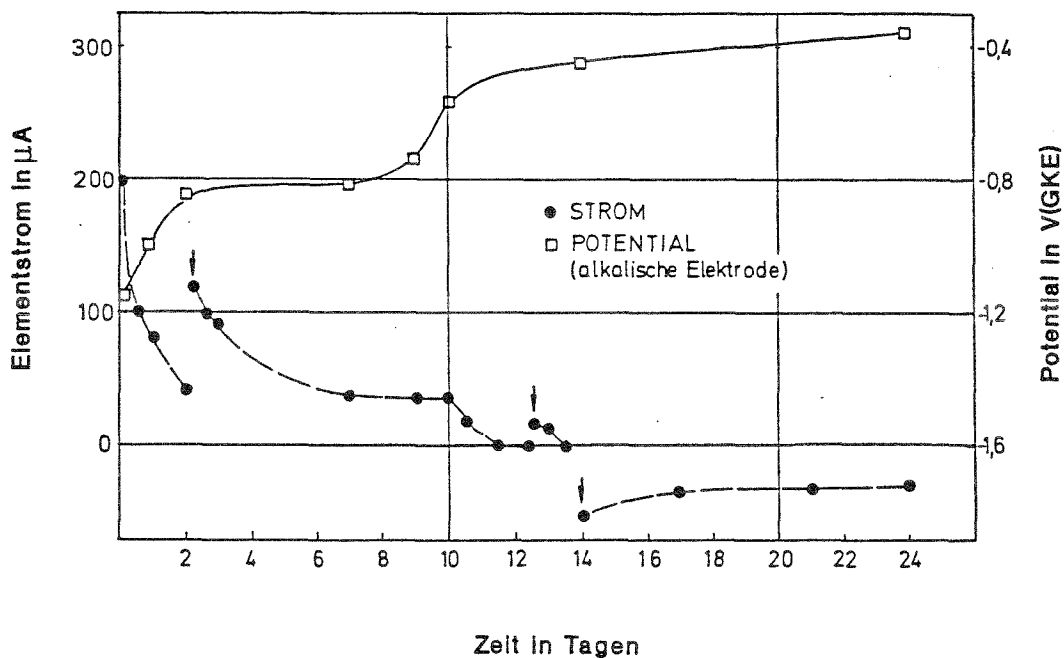


Bild 49: Kurzschlußstrom und Potentialverlauf eines galvanischen Elementes, bestehend aus feuerverzinkten Elektroden in KOH-/Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung von pH 13,8 und karbonatisierter Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung von pH 8,3. Die Pfeile markieren den Austausch der Lösungen durch jeweils frisch angesetzte. Oberfläche einer Elektrode:  $7,13 \text{ cm}^2$

#### 6.14 Korrosionselemente in wässriger Lösung

Betrachtet man den Verlauf des Ruhepotentials in alkalischen und in karbonatisierten Elektrolyten (Bild 41,43 und 44) erscheint es naheliegend, daß benachbarte alkalische und karbonatisierte Bereiche in Beton aufgrund des Potentialunterschiedes die Bildung von galvanischen Korrosionselementen prinzipiell ermöglichen. Dabei sollte zu Beginn das im Alkalischen aktiv korrodierende Zink die Anode des Elementes bilden, nach Passivierung jedoch die im karbonatisierten liegende Zinkoberfläche die Rolle der unedleren Elektrode übernehmen.

Dieses Verhalten wird durch die Messung bestätigt: Bild 49 zeigt den Verlauf des Kurzschlußstromes eines Elementes, welches aus zwei feuerverzinkten Stäben besteht, wovon sich einer in  $\text{KOH}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung, der andere in karbonatisierter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung befindet (Die beiden Halbzellen waren durch eine Keramikfritte voneinander getrennt).

Das "Mischpotential" der Zelle (gemessen zwischen "alkalischer" Elektrode und einer in die alkalische Halbzelle getauchten Bezugselektrode) zeigt den typischen, auch an Einzelelektroden beobachteten Verlauf: zunächst aktive Korrosion, gefolgt von einem Plateaubereich mit anschließender Potentialveredelung und Passivierung der Elektrode. Während der aktiven Phase ist der Auflösungsstrom der "alkalischen" Elektrode um den Betrag des Kurzschlußstromes (zu Anfang  $200 \mu\text{A}/7,13 \text{ cm}^2$  Probenoberfläche) beträchtlich erhöht.

Im Zuge der Passivierung kehrt sich dann die Stromrichtung um, d.h. die im karbonatisierten liegende Elektrode wird zur Anode der Zelle, während an der Kathode Sauerstoff reduziert wird, was wegen der beträchtlichen Hemmung dieser Reaktion eine nur geringe, jedoch nicht vernachlässigbare Kurzschlußstromdichte zur Folge hat.

## 6.2 Korrosionsprodukte, Deckschichten

Die Bilder 50 und 51 zeigen das Aussehen einiger feuerverzinkter Proben nach unterschiedlicher Zeitdauer freier Korrosion in Lösungen unterschiedlichen Anfangs-pH.

In der Ca-haltigen Lösung von ursprünglich pH 13,5 erkennt man bereits nach wenigen Tagen auf metallisch grauem Hintergrund die typischen Bipyramiden des  $\epsilon$  Zinkhydroxids. Röntgendiffraktometrisch kann an diesen Proben nach 4 Tagen in Lösung außer  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> noch Kalziumhydroxozinkat nachgewiesen werden, nach 30 und 90 Tagen findet sich ausschließlich  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>. An Flachproben (verzinkte Bänder), die über 40 Tage der gleichen Lösung ausgesetzt waren sieht man im Rasterelektronenmikroskop außerdem feine, nadelförmige Kristalle (Bild 52) die mit einiger Sicherheit aus ZnO bestehen, jedoch röntgenamorph sind.

Rundproben, die reiner, gesättigter Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung (ohne Bodenkörper) ausgesetzt waren, zeigten nach 30 Tagen ausschließlich CaHZ als kristallines Korrosionsprodukt. Nach 90 Tagen und Absinken des pH Wertes durch Karbonatisierung auf etwa 9 findet sich auf diesen Proben kein Hydroxozinkat mehr, dafür aber ein basisches Karbonat (Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>), auf Flachproben in der gleichen Lösung nach 40 Tagen bei pH 11,5 noch immer nur Ca HZ (Bild 53).

Nach abgeschlossener Karbonatisierung (350 Tage Versuchsdauer) kann auf Flachproben in beiden ursprünglich alkalischen Lösungen (pH° 13,4 und 12,6 ; End pH Werte 10,1 und 8,5)  $\epsilon$  Zn(OH)<sub>2</sub> nachgewiesen werden, in der karbonatisierten Ca(OH)<sub>2</sub> -Lösung außerdem Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>. In der vor Einbringen der Proben karbonatisierten Lösung (Anfangs pH 8,3) findet sich bereits nach 13 Tagen ein basisches Karbonat (Zn<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O).

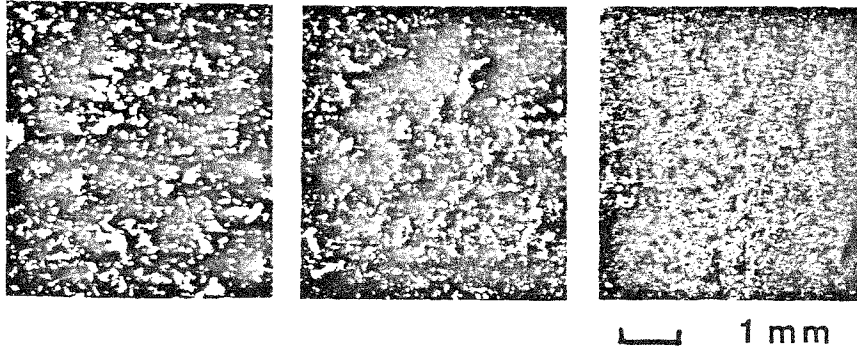


Bild 50: Feuerverzinkte Rundproben nach 29 Tagen freier Korrosion in  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$ -Lösung ( $\text{pH}^\circ 13,5$ ); gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Lösung ( $\text{pH}^\circ 12,6$ ) und karbonatisierter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Lösung ( $\text{pH}^\circ 8,3$ )

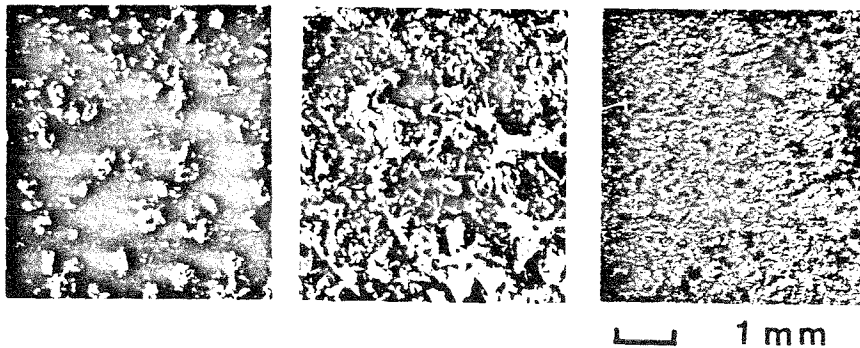
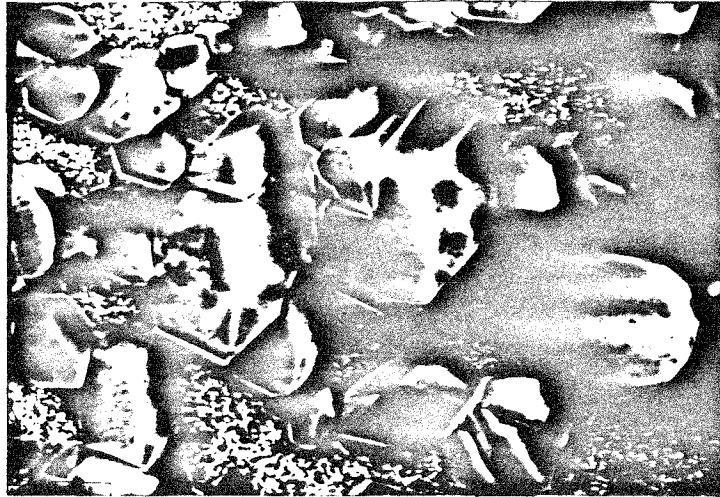


Bild 51: Feuerverzinkte Rundproben nach 90 Tagen freier Korrosion in  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$ -Lösung ( $\text{pH}^\circ 13,5$ ); gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Lösung ( $\text{pH}^\circ 12,6$ ) und karbonatisierter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Lösung ( $\text{pH}^\circ 8,3$ )



10 µm

Bild 52: Oberfläche einer verzinkten Bandprobe nach 40 Tagen in  $\text{Ca(OH)}_2/\text{KOH}$ -Lösung ( $\text{pH}^\circ 13,4$ ,  $\text{pH} \approx 12,7$ ): REM-Aufnahme:  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  und  $\text{ZnO}$



10 µm

Bild 53: Oberfläche einer verzinkten Bandprobe nach 40 Tagen in  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung ( $\text{pH}^\circ 12,6$ ,  $\text{pH} \approx 9$ ): REM-Aufnahme:  $\text{Ca}[\text{Zn(OH)}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## 6.3 Versuche zur Korrosion von Befestigungselementen in Beton

### 6.3.1 Versuche an Betonkörpern in der Klimakammer

Der in der Klimakammer vorgegebene Verlauf der Luftfeuchtigkeit ist Bild 54 zu entnehmen. Bild 55 zeigt zum Vergleich das Ergebnis einer älteren Feuchtemessung von Cammerer[14] an einer Ziegelwand.

Nach einer Periode von 53 Tagen, während derer die Proben wasserdampfgesättigter Luft ausgesetzt waren, wurde die Feuchtigkeit stufenweise abgesenkt, unterbrochen durch kurzzeitige Befeuchtung von 24h und 2h Dauer gegen Ende der Versuchszeit.

Einige beispielhafte Ergebnisse der in regelmäßigen Abständen vorgenommenen Messungen an Betonproben (Ruhepotential, Polarisationswiderstand und Gewicht des Betonkörpers) sind in den Bildern 56-59 zusammengefaßt.

Wie an dem Probengewicht zu erkennen ist, nimmt der Beton im Vergleich zum Trockengewicht ( nach Lagerung in normalem Innenraumklima bis zur Gewichtskonstanz bestimmt) während der ersten Feuchtperiode bis zu 5% Wasser auf, an einigen wenigen Proben, die dem Sprühnebel des Ultraschallbefeuchters direkt ausgesetzt waren auch bis zu 7%. Der Wassergehalt nimmt anschließend langsam wieder ab, wobei sich die kurzfristige Erhöhung der Luftfeuchtigkeit in der Kammer nur bei den Proben bemerkbar macht, die dem Luftstrom des Befeuchtungsgerätes direkt ausgesetzt waren.

Der Ruhepotentialverlauf weist im Vergleich zu dem in wässrigen Lösungen gemessenen einen wesentlichen Unterschied auf: Potentiale im Bereich der Wasserstoffentwicklung , also unterhalb ca.  $-0,85V$  (gegen Kalomel) werden auch in nassem Beton nur selten und über kurze Zeit erreicht.

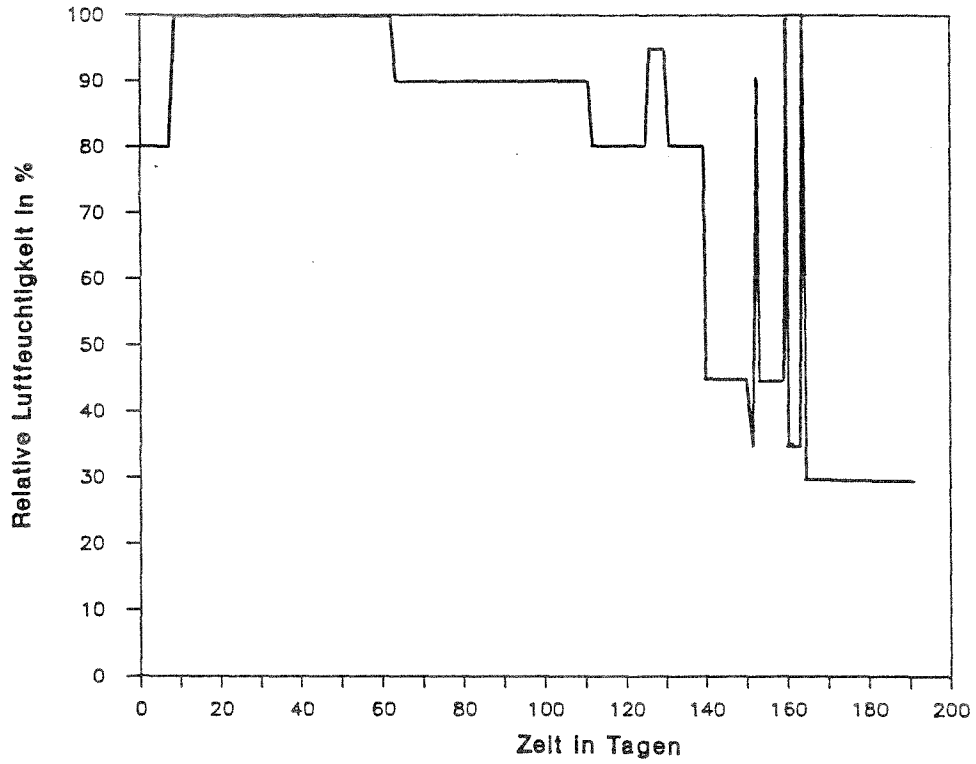


Bild 54: Verlauf der relativen Luftfeuchtigkeit in der Klimakammer (Versuche mit Betonkörpern)

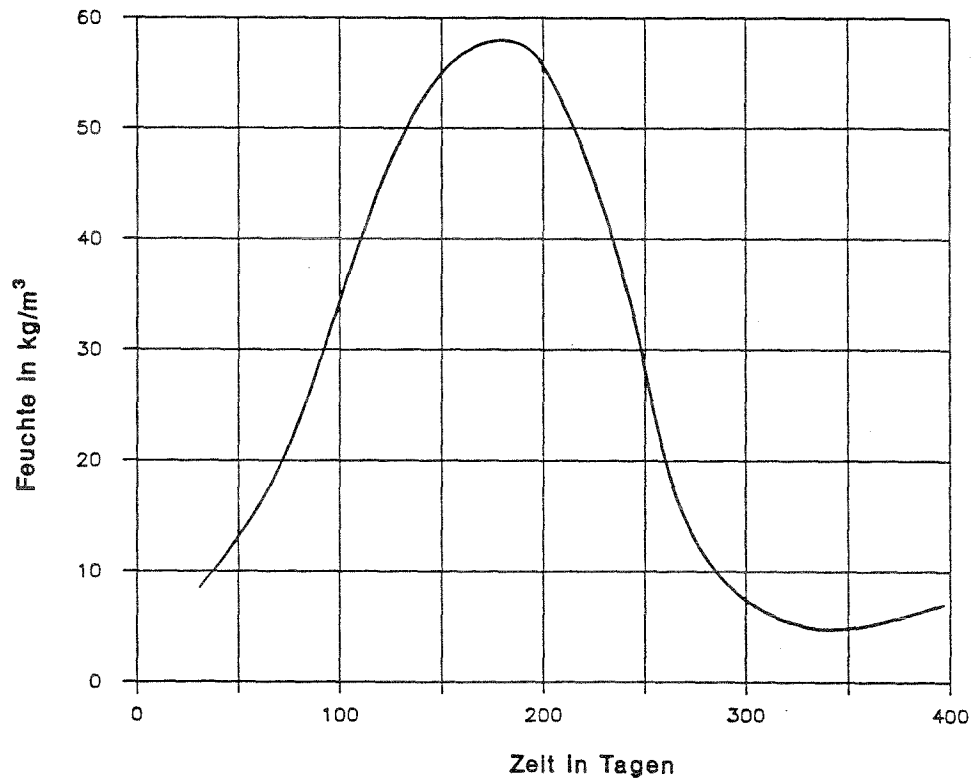


Bild 55: Feuchteverlauf über ein Jahr in einer verputzten Vollziegelwand nach Cammerer [70]



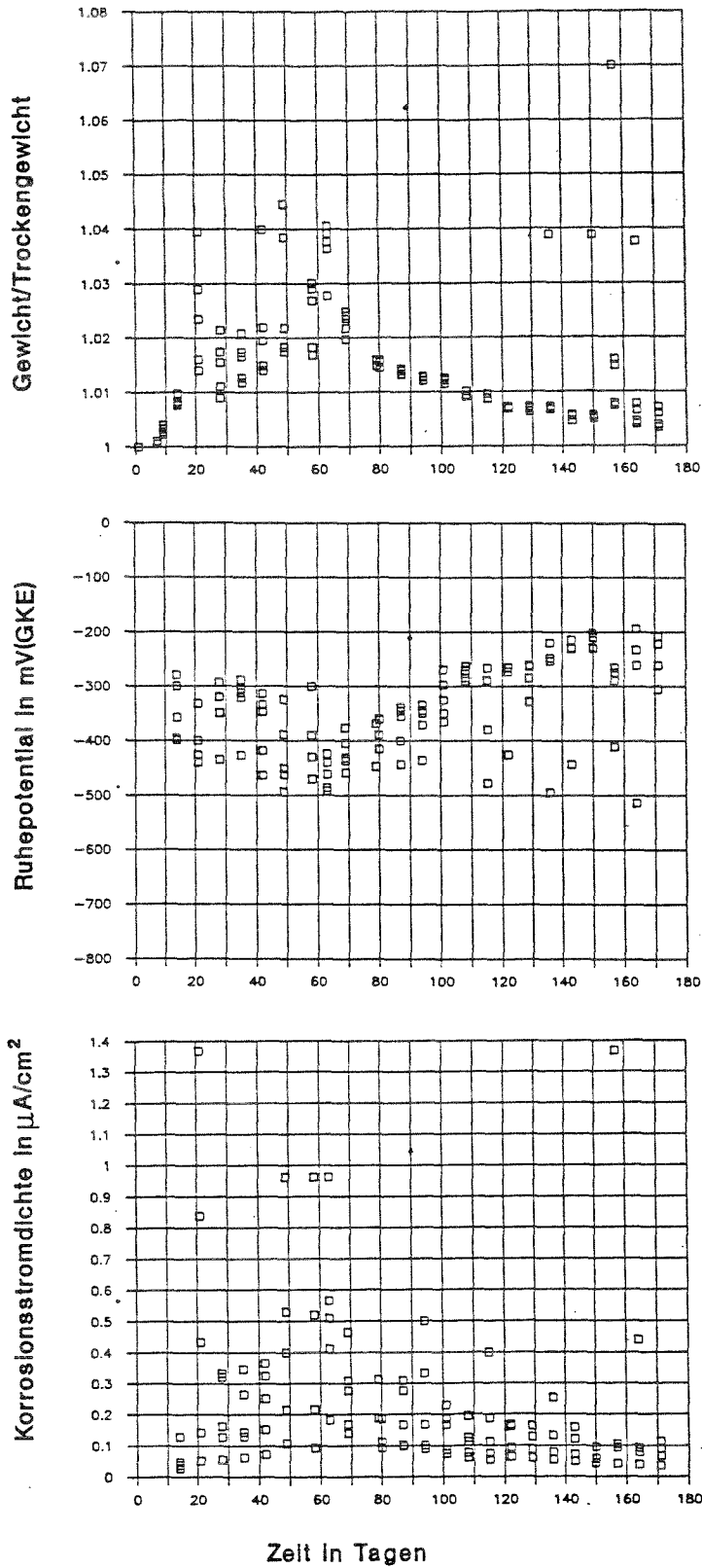


Bild 56: Betonfeuchte, Ruhepotential und Korrosionsstromdichte, gemessen an Betonproben (Portlandzement, alkalisch, offenes Bohrloch)

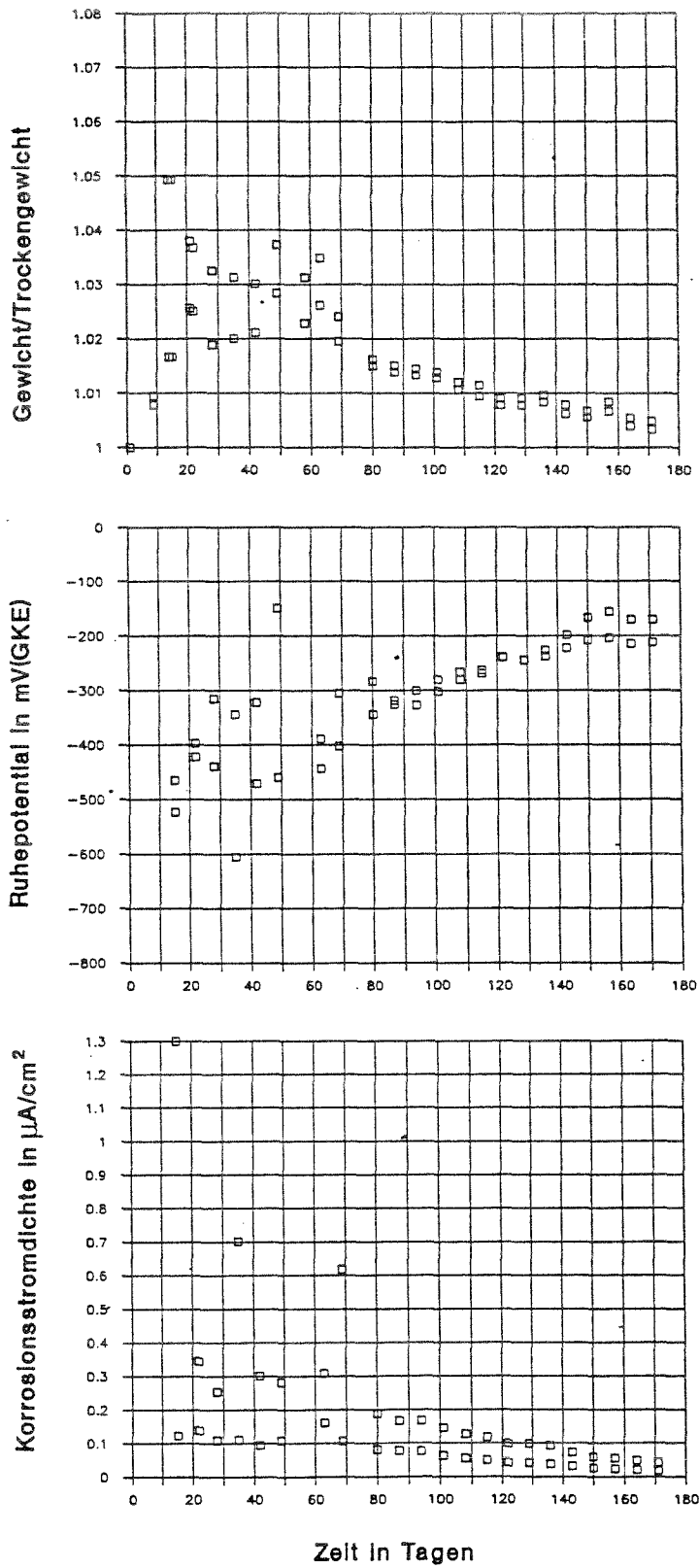


Bild 57: Betonfeuchte, Ruhepotential und Korrosionsstromdichte, gemessen an Betonproben (Portlandzement, alkalisch, Bohrloch abgedichtet)

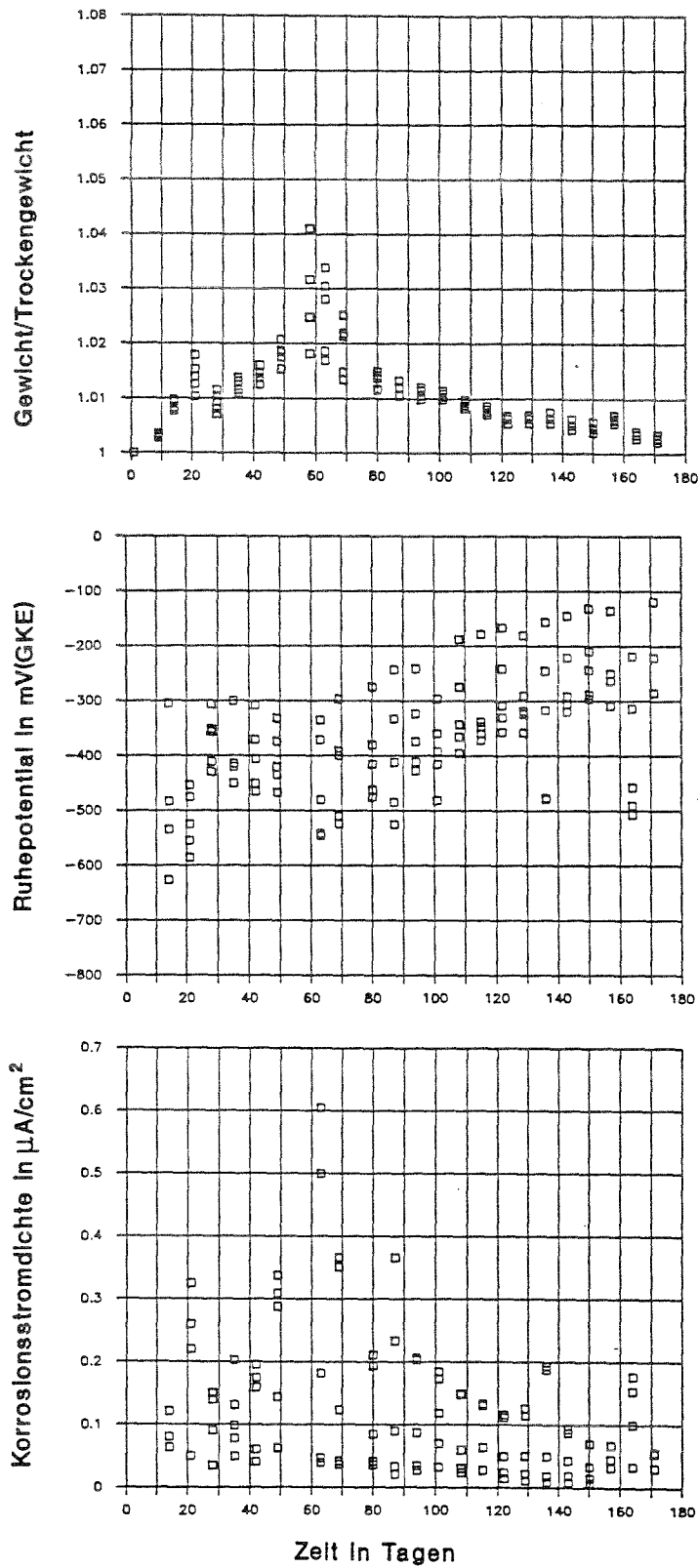


Bild 58: Betonfeuchte, Ruhepotential und Korrosionsstromdichte, gemessen an Betonproben (Portlandzement, vorkarbonatisiert, Bohrloch offen)

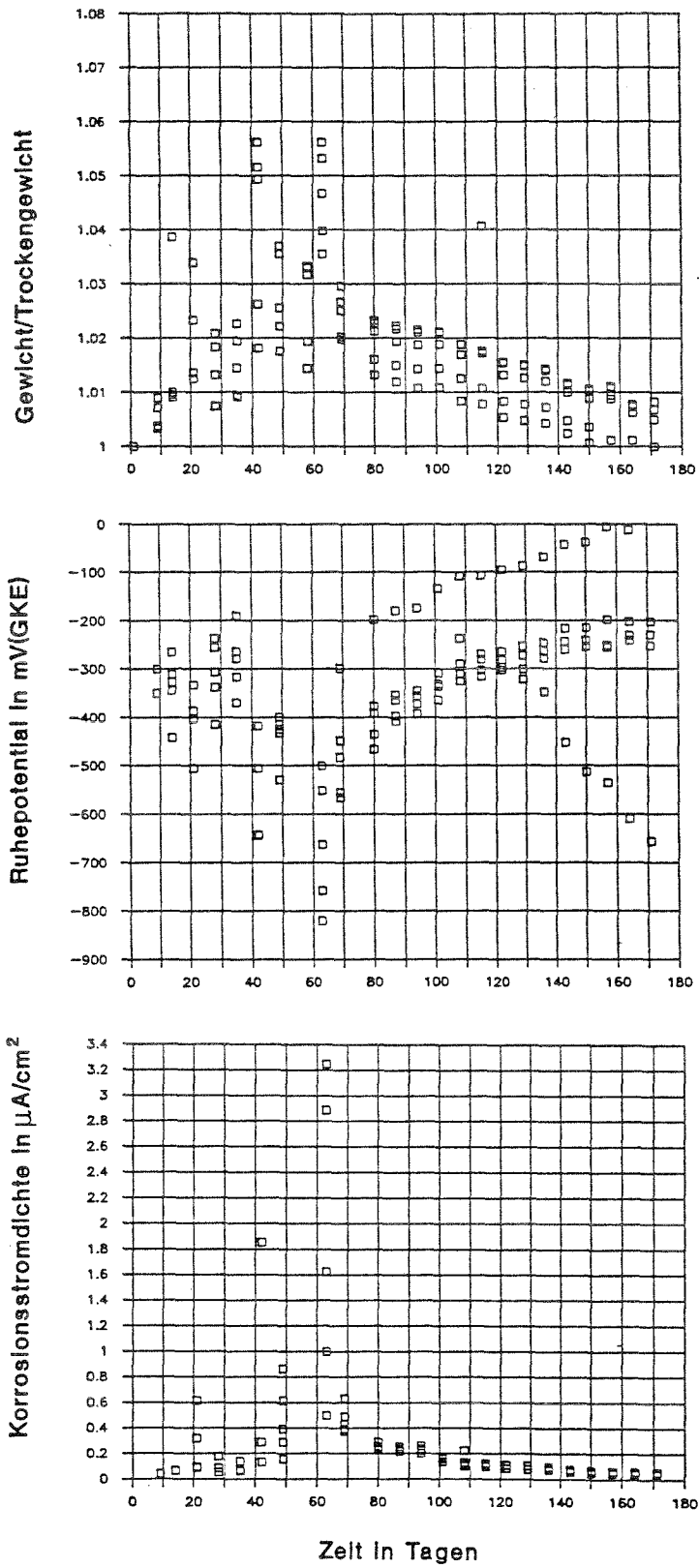


Bild 59: Betonfeuchte, Ruhepotential und Korrosionsstromdichte, gemessen an Betonproben (Hochofenzement, alkalisch, offenes Bohrloch)

Im Laufe der längeren Feuchtperiode sinken die Werte generell ab, streuen aber sehr stark von Probe zu Probe. Die Potentiale der feuerverzinkten Proben liegen während dieser Zeit mit wenigen Ausnahmen zwischen -0,3 und -0,6 V, unabhängig von der Zementart, auch in karbonatisiertem Beton. Niedrigere Werte um -0,9 V werden lediglich an chromatierten Proben gemessen, auch hier gleichermaßen in alkalischem und karbonatisiertem Beton. Auch gegen Ende des Versuchszeitraumes werden vereinzelt noch relativ niedrige Potentialwerte gemessen, die mit der kurzzeitigen Befeuchtung zusammenfallen. Im allgemeinen ist die Tendenz jedoch mit zunehmender Versuchsdauer und bei Austrocknung des Betons ansteigend, besonders deutlich bei den Proben mit nach außen abgedichtetem Bohrloch, die auf kurzzeitige Befeuchtung nicht reagieren.

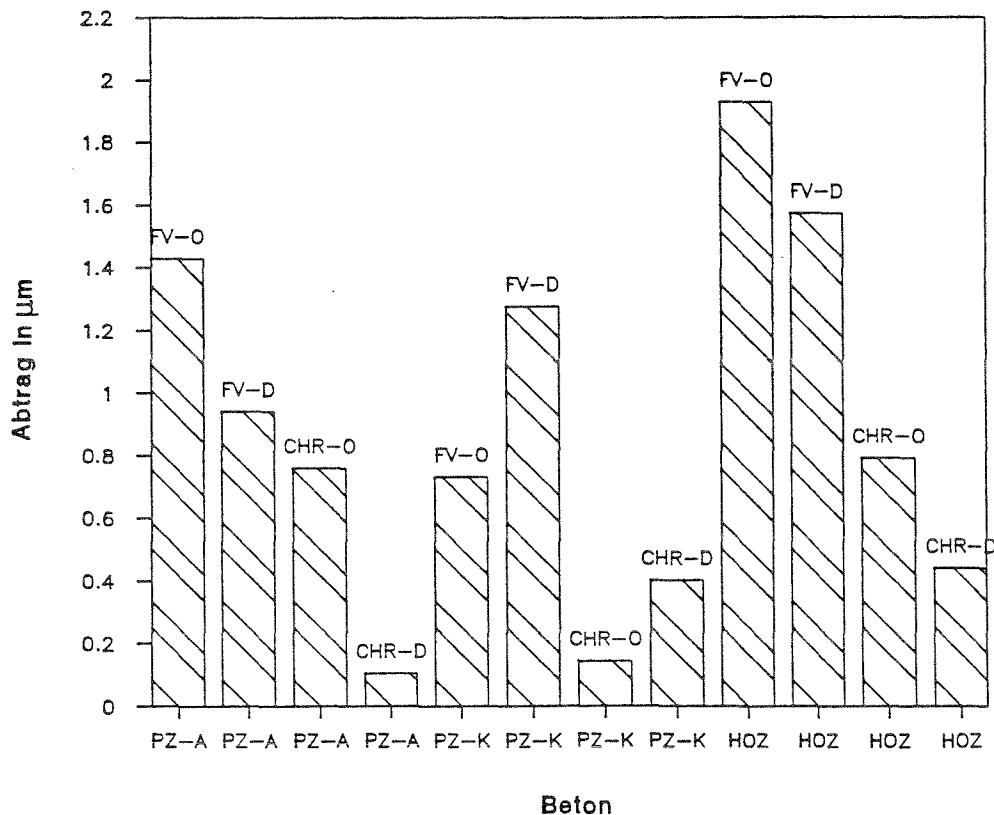


Bild 60: Abtrag nach 170 Tagen in der Klimakammer (Mittelwerte aus Integration der elektrochemisch ermittelten Abtragsraten; PZ=Portlandzement; HOZ=Hochofenzement; A=alkalisch; K=karbonatisiert; FV=feuerverzinkt; CHR= chromatiert; O=Bohrloch offen; D=dicht)

Die höchsten Korrosionsstromdichten traten an allen Proben während der längeren Feuchtperiode auf. Die Maxima liegen hier zwischen weniger als  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  an chromatierten, abgedichteten Proben in alkalischem Portlandzement und  $3,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  an feuerverzinkten Proben ohne Abdichtung in HOZ-Beton.

Nach Absenken der Luftfeuchtigkeit auf 80% liegt die Korrosionsgeschwindigkeit unabhängig von sonstigen Parametern unterhalb  $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , das entspricht einer Abtragsrate von weniger als  $3 \mu\text{m}/\text{Jahr}$ . Wasserdampfsättigung der Luft über 24 und 2 Stunden führt offenbar nur dann zu einer meßbaren Erhöhung der Korrosionsrate, wenn Kondensat direkt in das Bohrloch gelangt. Die Proben mit abgedichtetem Bohrloch reagieren darauf nicht. Nach Absenken der Luftfeuchtigkeit auf 40% fallen die Korrosionsraten auf unter  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $=1,5 \mu\text{m}/\text{Jahr}$ ) und entsprechen damit der in normalem Innenraumklima zu erwartenden Korrosionsgeschwindigkeit.

Der nach 170 Tagen Versuchsdauer ermittelte Abtrag der Proben aus der Klimakammer ist in Bild 60 dargestellt. Der höchste Abtrag wird in HOZ-Beton festgestellt. Die Werte der feuerverzinkten Proben unterscheiden sich jedoch nicht charakteristisch nach Art des Zementes und Vorhandensein einer Abdichtung des Bohrloches. Lediglich bei chromatierten Proben ist der Abtrag deutlich geringer und wie bei Entnahme festzustellen war, lokal begrenzt.

### 6.3.2 Versuche bei freier Bewitterung

Die frei bewitterten Proben (ausgelagert auf dem Dach des Institutsgebäudes) zeigen einen unregelmäßigen und stark streuenden Potentialverlauf, wobei auch hier die niedrigsten Werte in der ersten Hälfte des Versuchszeitraumes (von insgesamt 310 Tagen bis zur ersten Entnahme) und an den chromatierten Proben gemessen wurden (Bild 61,62). Danach zeigt sich eine leicht ansteigende Tendenz mit Minima zwischen  $-0,6$  und  $-0,8V$ . Der gravimetrische Abtrag nach 310 Tagen Auslagerung ist in Bild 63 dargestellt.

Der Abtrag ist bei freier Bewitterung (auch nach Berücksichtigung der längeren Versuchsdauer) wesentlich höher als bei den Proben aus der Klimakammer. Dabei sind zwischen alkalischem und karbonatisiertem Beton kaum Unterschiede festzustellen. Der mittlere Abtrag liegt nach 310 Tagen um  $6 \mu m$ .

Sichtbare Korrosion beschränkt sich, wie an den entnommenen Proben zu erkennen ist (Bild 64 bis 66) auf den im Bohrloch befindlichen Teil der Proben, während an dem äußeren, frei bewitterten Ende der Proben keine Veränderungen zu erkennen sind. Auffallend ist besonders der starke Abtrag im Bereich der Bohrlochmündung, wo bei Proben mit nur  $5 \mu m$  galvanischer Verzinkung die Zinkschicht bereits völlig abgetragen ist. Wie in Bild 66 zu erkennen ist, fällt dieser Bereich genau in den Übergang zur karbonatisierten Schicht an der Oberfläche der Betonkörper, er wird von der Phenolphthaleinumschlagsgrenze berührt. Diese Beobachtung wird auch bei Proben mit abgedichtetem Bohrloch gemacht.

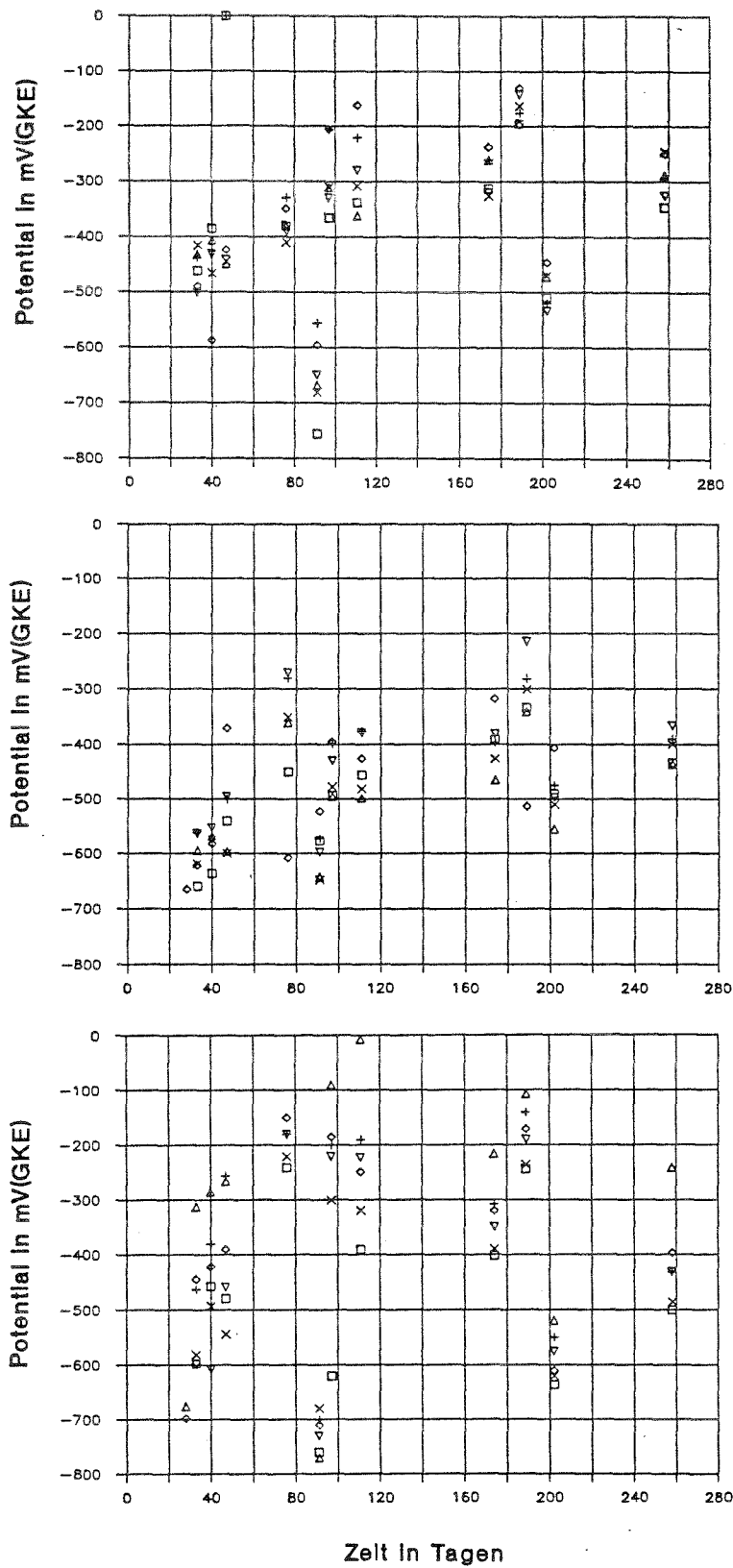


Bild 61: Potentialverlauf, gemessen an frei bewitterten Betonproben ( PZ=Portlandzement, HOZ=Hochofenzement, A=alkalisch, K= vorkarbonatisiert, O=offenes Bohrloch)



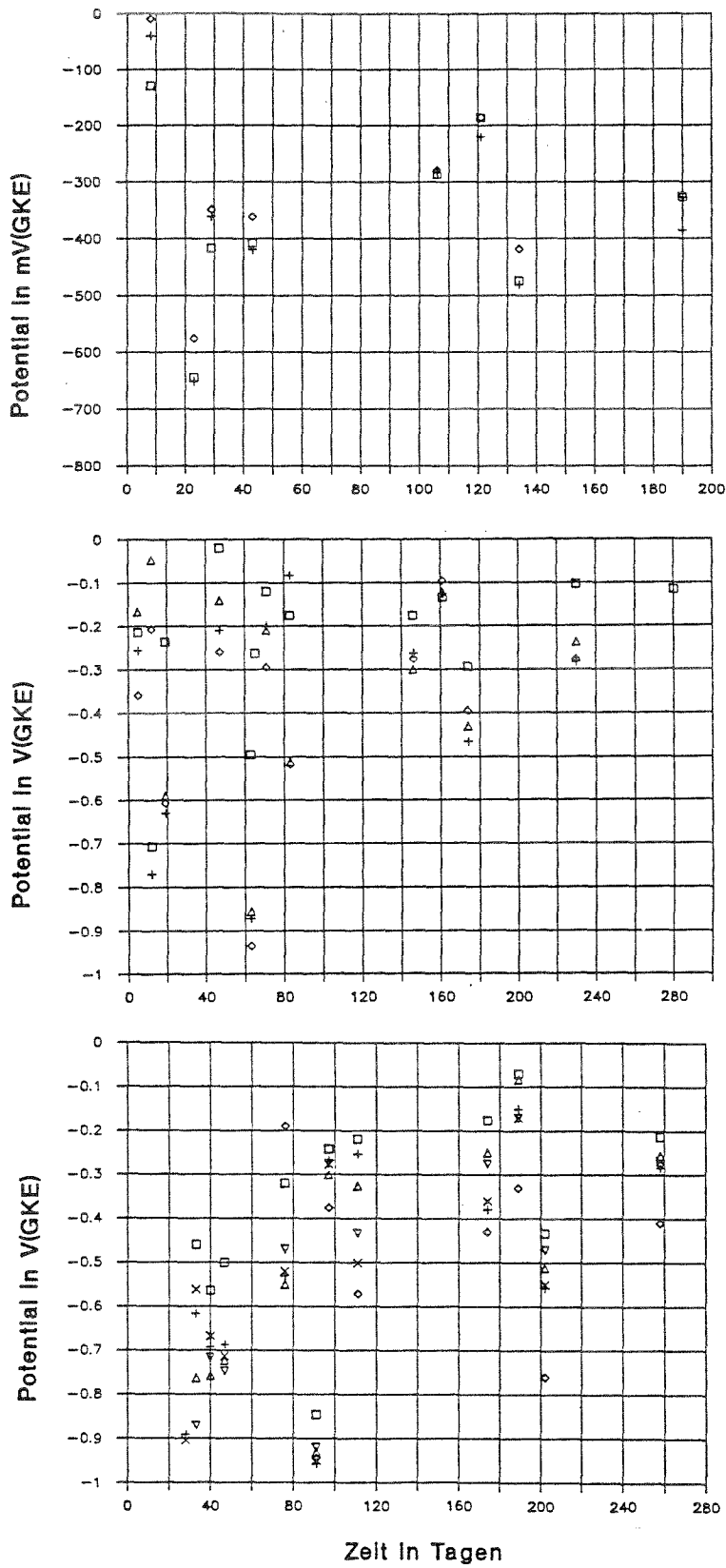
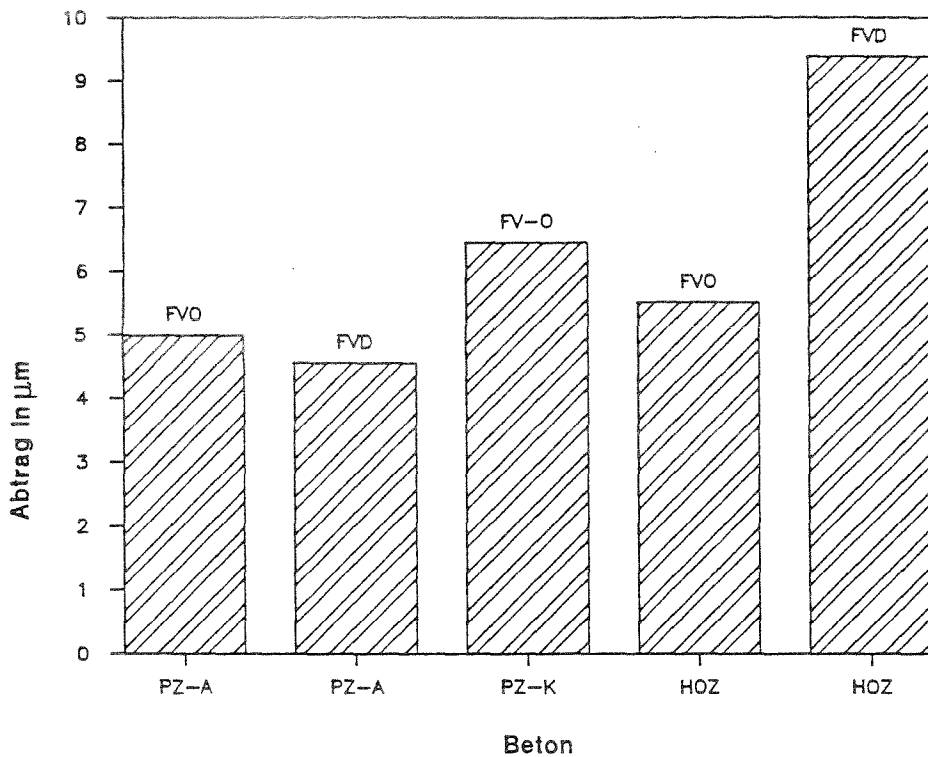


Bild 62: Potentialverlauf, gemessen an frei bewitterten Betonproben ( PZ=Portlandzement, HOZ=Hochofenzement, A=alkalisch, K= vorkarbonatisiert, O=offenes Bohrloch)



**Bild 63:** Abtrag feuerverzinkter Proben nach 310 Tagen Bewitterung (Mittelwerte aus gravimetrischem Abtrag; FVO=feuerverzinkt, "offene" Bohrlochmündung; FVD=feuerverzinkt, abgedichtete Bohrlochmündung; PZ=Portlandzement; HOZ=Hochofenzement; A=alkalisch; K=karbonatisiert)

Trägt man alle aus dem Polarisationswiderstand ermittelten momentanen Abtragsraten gegen den jeweils zum gleichen Zeitpunkt ermittelten Feuchtegehalt des Betons (als Verhältnis von Gewicht zu Trockengewicht) auf, ergibt sich der in Bild 67-69 dargestellte Zusammenhang (der IR-Fehler der Polarisationswiderstandsmessung ist hier gemäß dem in Bild 19 dargestellten Zusammenhang berücksichtigt). Obwohl die Korrosionsgeschwindigkeiten zu unterschiedlichen Zeitpunkten ermittelt wurden, der Einfluß der "Vorgeschichte" hier also nicht eingeht, ist ein Zusammenhang zwischen Betonfeuchte und Korrosionsgeschwindigkeit zu erkennen: maßgebliche Abtragsraten treten erst bei einem Wassergehalt über etwa 1% bezogen auf das Trockengewicht auf und die Werte steigen mit zunehmender Betonfeuchte.

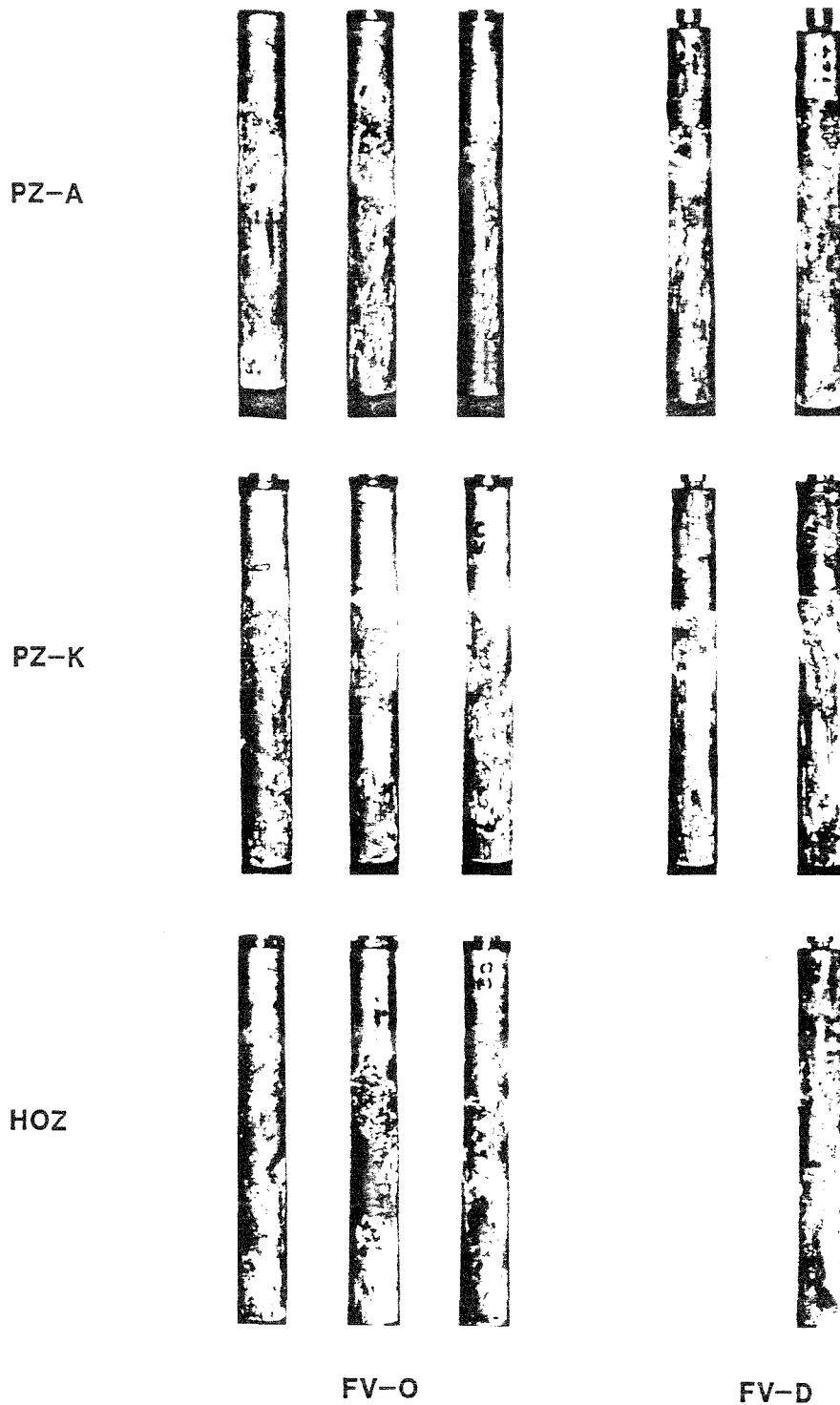


Bild 64: Feuerverzinkte Proben (ca. 50  $\mu\text{m}$  ursprüngliche Schichtdicke) nach 310 Tagen freier Bewitterung (PZ-A=PZ-Beton, alkalisch; PZ-K= PZ-Beton, karbonatisiert; HOZ= HOZ-Beton; FVO= feuerverzinkte Proben, Bohrloch "offen"; FVD= feuerverzinkte Proben, Bohrloch abgedichtet)

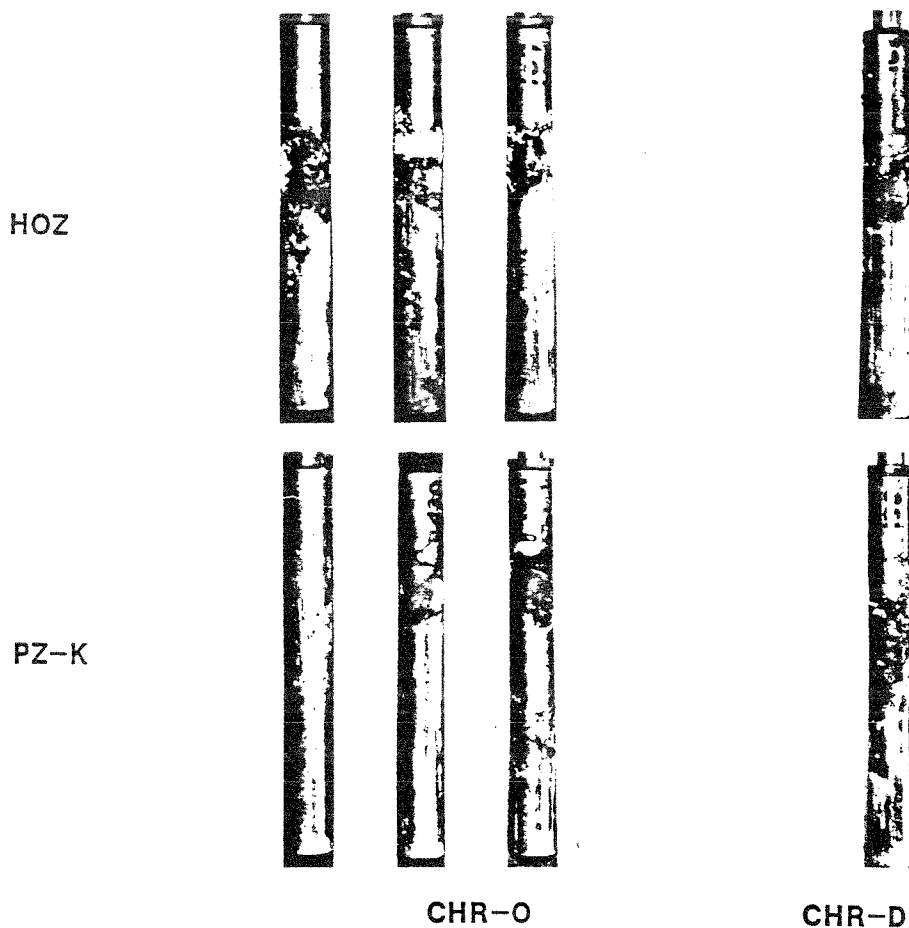


Bild 65: Galvanisch verzinkte und chromatierte Proben (ca. 5  $\mu\text{m}$  ursprüngliche Schichtdicke) nach 310 Tagen freier Bewitterung (PZ-K= PZ-Beton, karbonatisiert; HOZ= HOZ-Beton; CHRO= Bohrloch "offen"; CHR-D= Bohrloch abgedichtet)

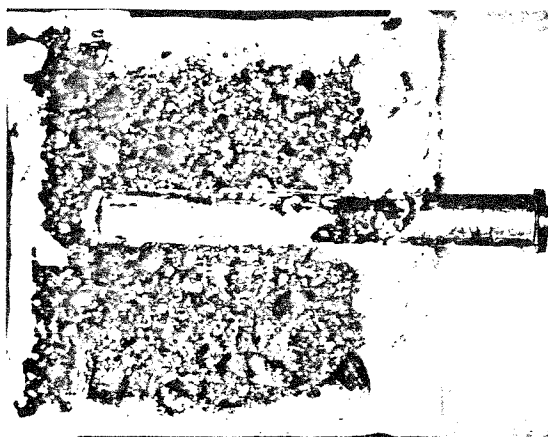


Bild 66: Galvanisch verzinkte und chromatierte Probe (ca. 5  $\mu\text{m}$  ursprüngliche Schichtdicke) nach 310 Tagen freier Bewitterung (HOZ-Beton; CHR; Bohrloch "offen"). Karbonatisierte Zone mit Phenolphthalein markiert

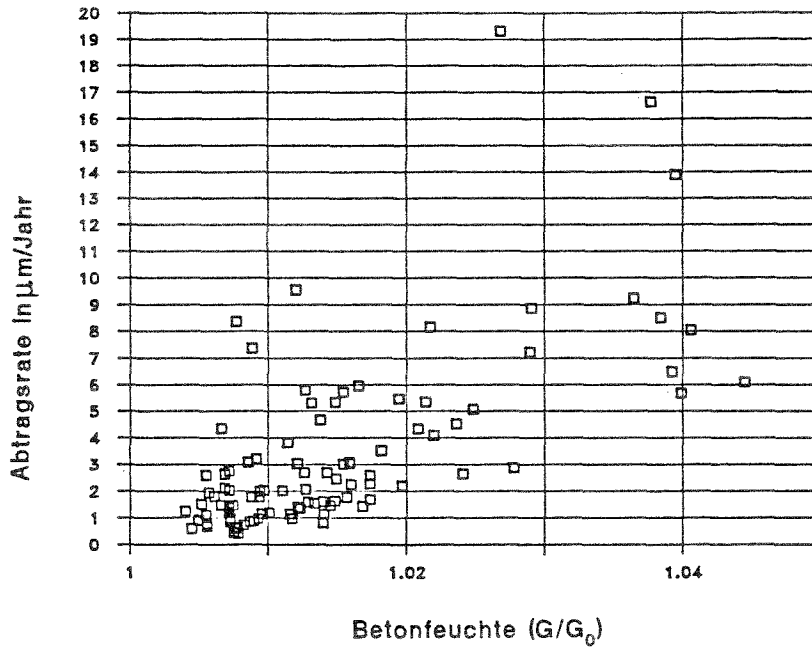


Bild 67: Momentane, aus Polarisationswiderstandsmessungen ermittelte Korrosionsraten in Abhängigkeit der Betonfeuchte (PZ-Beton, alkalisch; IR-Fehler nach Bild 19 korrigiert)

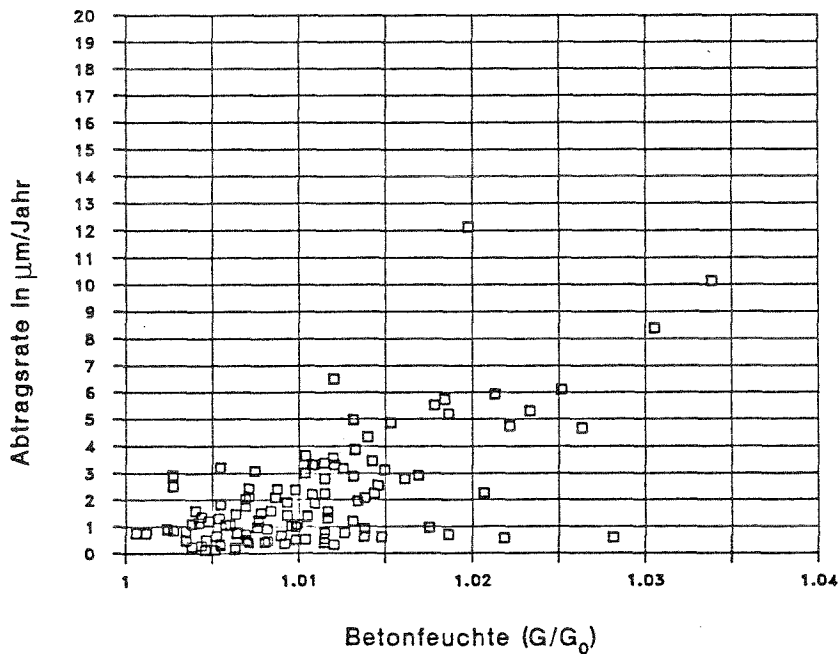


Bild 68: Momentane, aus Polarisationswiderstandsmessungen ermittelte Korrosionsraten in Abhängigkeit der Betonfeuchte (PZ-Beton, karbonatisiert; IR-Fehler nach Bild 19 korrigiert)

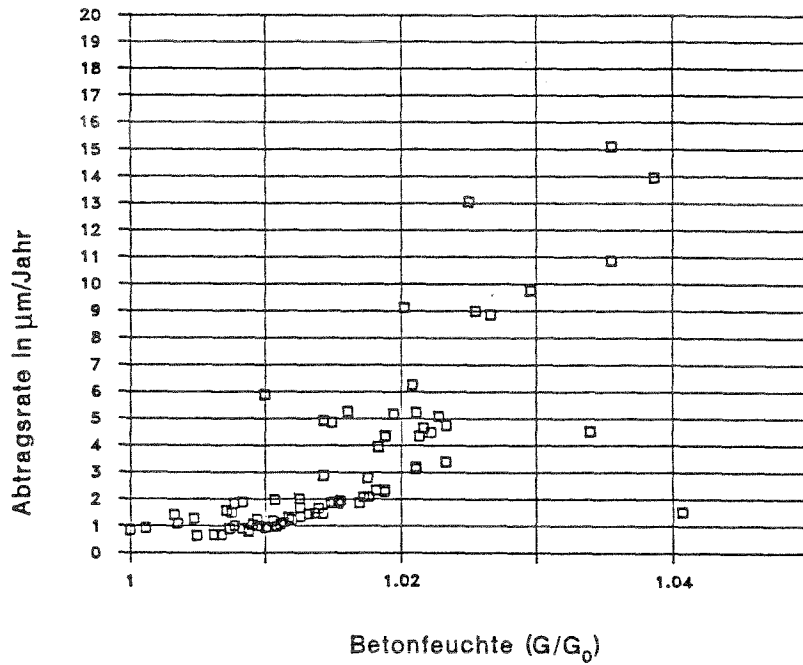


Bild 69: Momentane, aus Polarisationswiderstandsmessungen ermittelte Korrosionsraten in Abhängigkeit der Betonfeuchte (HOZ-Beton; IR-Fehler nach Bild 19 korrigiert)

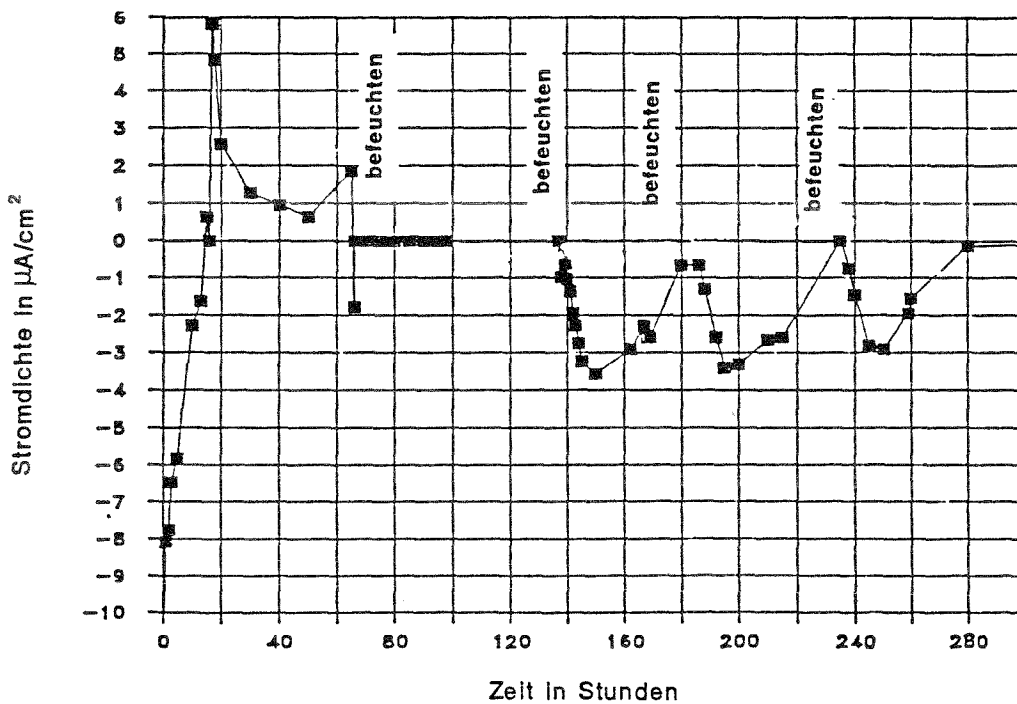
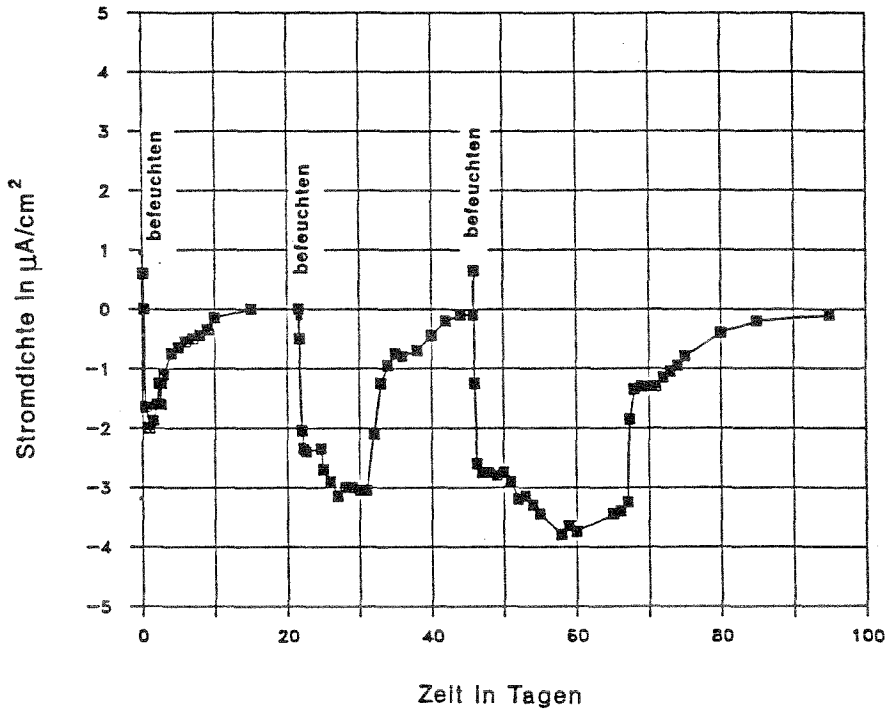


Bild 70: Kurzschlußstromdichte eines Elementes, bestehend aus feuerverzinkten Elektroden in karbonatisiertem/alkalischem Beton bei wechselnder Befeuchtung/Austrocknung (Bespriihen mit Leitungswasser) Abstand der Elektrodenstäbe: 2cm



**Bild 71:** Kurzschlußstromdichte eines Elementes, bestehend aus feuerverzinkten Elektroden in karbonatisiertem/alkalischem Beton bei wechselnder Befeuchtung (Tauchen in Leitungswasser)/Austrocknung. Abstand der Elektrodenstäbe: 2cm

### 6.3.3 Korrosionselemente in Beton

Die Bilder 70 und 71 zeigen den Verlauf der im Kurzschluß gemessenen Stromdichte von Elementen, bestehend aus feuerverzinkten Stäben, die im Abstand von 2cm parallel in passende Bohrlöcher eines Betonkörpers gesetzt wurden. Eines der Bohrlöcher war, wie bereits beschrieben, vor dem Versuch karbonatisiert worden, das zweite wurde erst kurz vor Einbringen der Probe gebohrt. Die Probekörper wurden durch Besprühen mit Leitungswasser (Bild 70) bzw. Eintauchen in Leitungswasser (Bild 71) befeuchtet und anschließend wieder bei Raumklima getrocknet. Der Verlauf des dabei gemessenen

Kurzschlußstromes bestätigt die bereits in wässrigen Lösungen beobachteten Zusammenhänge: zu Anfang spielt die "alkalische" Elektrode die Rolle der Anode und wird verstärkt aufgelöst, die Stromrichtung kehrt sich aber nach einiger Zeit um und die karbonatisierte Seite des Elementes wird zur Anode der Zelle. Dies ist auch den mehrmals an Anode und Kathode gemessenen Potentialen zu entnehmen: Die karbonatisierte Elektrode ist nach einigen Tagen stets "unedler".

Die während der "Feuchtzeiten" gemessenen Stromdichten zeigen eine beträchtliche Beschleunigung der Zinkauflösung in karbonatisiertem Beton bei dieser Art von Kontaktkorrosion an ( $4\mu\text{A}/\text{cm}^2$  entsprechen einer Abtragsrate von  $60\ \mu\text{m}/\text{Jahr}$ ). Während des Austrocknens des Betons geht die Stromdichte allerdings wieder zurück.

## 7. Diskussion

### 7.1 Passivität und Passivierung von Zink und Verzinkungsschichten in wässrigen, alkalischen Lösungen

Passivierung von Zink ist, wenn man darunter das Auftreten eines deckschichtbedingten, potentialunabhängigen "Plateaus" in der Strom-Spannungskurve versteht, in dem hier untersuchten pH-Bereich 12,6 bis 13,8 stets möglich. Allerdings steigt die Passivstromdichte und die kritische, passivierende Stromdichte mit steigendem pH stark an. Die Passivstromdichte wird offenbar von der  $\text{OH}^-$ -Diffusion begrenzt, wie die Abhängigkeit von dem Quadrat der  $\text{OH}^-$ -Konzentration (Bild 23) nahelegt. Sie sinkt mit der Zeit bei zunehmender Dicke der entstehenden Schicht annähernd nach einem  $1/\sqrt{t}$ -Gesetz ab. Im oberen Bereich der hier gewählten pH-Werte ist die Auflösung des Zinks im Passivbereich wegen der hohen erreichten Stromdichten im technischen Sinne bereits mit flächiger Korrosion gleichzusetzen.



## 7. Diskussion

### 7.1 Passivität und Passivierung von Zink und Verzinkungsschichten in wässrigen, alkalischen Lösungen

Passivierung von Zink ist, wenn man darunter das Auftreten eines deckschichtbedingten, potentialunabhängigen "Plateaus" in der Strom-Spannungskurve versteht, in dem hier untersuchten pH-Bereich 12,6 bis 13,8 stets möglich. Allerdings steigt die Passivstromdichte und die kritische, passivierende Stromdichte mit steigendem pH stark an. Die Passivstromdichte wird offenbar von der  $\text{OH}^-$ -Diffusion begrenzt, wie die Abhängigkeit von dem Quadrat der  $\text{OH}^-$ -Konzentration (Bild 23) nahelegt. Sie sinkt mit der Zeit bei zunehmender Dicke der entstehenden Schicht annähernd nach einem  $1/t$ -Gesetz ab. Im oberen Bereich der hier gewählten pH-Werte ist die Auflösung des Zinks im Passivbereich wegen der hohen erreichten Stromdichten im technischen Sinne bereits mit flächiger Korrosion gleichzusetzen.

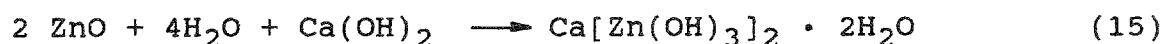
Die Art des Kations der passivierenden Lösung spielt bei dem Vorgang der Passivierung, wie die in Ca-haltiger und Ca-freier Lösung gemessenen Strom-Spannungskurven beweisen, bei gleichem pH der Lösung keine Rolle. Ebenso kann es bezüglich der Art der Passivschicht, die in Ca-haltigen, alkalischen Lösungen entsteht, kaum Zweifel geben: in reiner Calciumhydroxidlösung läßt sich, ebenso wie in KOH-Lösung gleichen pH-Wertes oberhalb des Gleichgewichtspotentials  $E_{\text{Zn}/\text{ZnO}}$  reduzierbares (jedoch röntgenamorphes) Zinkoxid nachweisen. Die Passivierung erfolgt im Versuch bei anodischer Polarisation ohne daß dabei sichtbare kristalline Deckschichten auftreten müssen.

Für die Annahme eines in Beton-Porenelektrolyten anderen als des für Alkalihydroxid- und Karbonatlösungen gut belegten

Passivierungsmechanismus über die Bildung einer zunächst porösen ZnO-Schicht I und einer beim Passivierungspotential darunter aufwachsenden Passivschicht II gibt es daher wenig Anlaß.

Eine besondere Rolle spielt lediglich ein Kalziumhydroxozinkat  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , welches nur in den Ca-reicheren Lösungen bei  $\text{pH} \leq$  etwa 13,5 auftritt. Die Entstehung von CaHZ-Inseln auf passivem Zink, die sich bis zur Ausbildung einer zusammenhängenden Schicht ausbreiten können, ist einem Anstieg des Zink-Auflösungsstromes zuzuordnen, wie die potentiostatischen Halteversuche zeigen. Damit hängt auch die bei freier Korrosion festgestellte Verzögerung der Potentialveredlung in Ca-haltigen gegenüber Ca-freien Lösungen zusammen. Auch die spontane Aktivierung nach Einbringen von in KOH passiviertem Zink (oder ungebeizten Zinkoberflächen mit "Luftoxidschicht") in Calciumhydroxidlösung oder in frischen Beton fällt mit dem Auftreten von CaHZ zusammen. In reinen Alkalihydroxidlösungen tritt die Aktivierung nicht auf.

Diese Beobachtungen finden eine übereinstimmende Erklärung, wenn man annimmt, daß sich CaHZ auf Kosten der Passivschicht nach:



bildet. Der Vorgang erfordert offenbar eine hohe Keimbildungsenergie, wofür die Tatsache spricht, daß sich das Hydroxozinkat aus wässrigen Lösungen nur schwer darstellen läßt und von Zinkoberflächen abgeschabte Kristalle nicht mehr nachwachsen. Auch die Aktivierung von Proben mit "Luftoxidschicht" läuft stets mit zeitlicher Verzögerung ab.

Die Bildung von kristallinem  $\epsilon$ -Zinkhydroxid, welches in den höher alkalischen (Ca-armen) Lösungen auftritt, erfolgt

durch Ausfällen und durch Alterung von amorphem Zinkhydroxid. Dafür spricht, daß Zinkhydroxid stets auch auf den abgedeckten Bereichen der Proben und auf der Gefäßwand gefunden wird.

## 7.2 Vorgänge während der Karbonatisierung alkalischer Lösungen

Mit zunehmendem Verbrauch an Kohlendioxid aus der Luft sinkt der pH der offen gelagerten alkalischen Lösungen innerhalb einiger Monate auf einen schließlich konstanten Wert ab. Der Vorgang entspricht der Karbonatisierung des Porenelektrolyten von Beton. Während dieses Zeitraumes verändert sich die Zusammensetzung der Lösungen. Der Gehalt an Hydrogenkarbonat steigt mit fallendem pH (Bild 4) und Calciumkarbonat fällt aus (Bild 6). Gelöstes Kohlendioxid tritt in der Gleichgewichtslösung erst bei  $\text{pH} \leq 8$  in merklicher Konzentration auf.

Als Korrosionsprodukte sind in karbonatisierten Elektrolyten Hydroxid und basische Karbonate zu erwarten, die in diesem pH Bereich ihre geringste Löslichkeit aufweisen (Bild 10). Das thermodynamisch stabile Korrosionsprodukt des Zinks bei dem  $\text{CO}_2$  Partialdruck der Luft ist Pentazinkhexahydroxididkarbonat (PZHC), wie aus Bild 11 hervorgeht. Diffraktometrisch werden nach abgeschlossener Karbonatisierung tatsächlich ausschließlich basische Karbonate und das sehr stabile  $\epsilon$ -Zinkhydroxid nachgewiesen.

Während des Karbonatisierungsvorganges findet demnach auch eine Karbonatisierung der primären Deckschicht (Zinkoxid) des Zinks statt. Das letztlich schützende PZHC entsteht dabei auf Kosten der Oxidschicht über nicht schützende Zwischenstufen (lockere weiße Salzabscheidungen, wie sie für "Weißrost" typisch sind). Erst der weitere Einbau von Kohlendioxid führt schließlich zur Ausbildung einer Schutz-

schicht. Das gleichzeitige Vorliegen von noch durch Zinkoxid geschützten Oberflächenbereichen und Salzabscheidungen, unter denen Zink aktiv korrodiert ist typisch für die Korrosion von Zink bei Übergang von Karbonat- zu Karbonat/-Bikarbonatlösungen und wird bereits von Huber[35] bei anodischen Polarisationsversuchen an Zinkelektroden beobachtet.

In Lösungen mit höherem Karbonatgehalt und in vollständig karbonatisierter "Gleichgewichtslösung" tritt dieser Effekt nicht auf. Man vergleiche dazu die Bilder 38 und 39 und den Verlauf von Ruhepotential und Korrosionsstromdichte in vollständig karbonatisierter Versuchslösung. Auch die Strom-Spannungskurve (Bild 26 ) zeigt in Gleichgewichtslösung keine Anzeichen für aktive Korrosion. Hier vollzieht sich die Umwandlung von Zinkoxid zu PZHC ähnlich wie an der Atmosphäre und in kohlendioxidhaltigen Wässern ohne "Weißrostbildung" als Zwischenstadium.

Bei Einwirkung von Beton-Porenelektrolyt auf Zink ist unter folgenden Bedingungen mit erhöhten Abtragsraten zu rechnen:

1. bei sehr hohen pH Werten der Porenlösung als Folge der Abhängigkeit der Passivstromdichte des Zinks von dem Quadrat der Hydroxylionenkonzentration. Oberhalb pH 13,4 ist Zink zwar in elektrochemischem Sinne noch passiv, in technischem Sinne jedoch nicht.

2. während des Karbonatisierungsvorganges aufgrund lokaler Korrosion, die auf Veränderungen der Deckschichtzusammensetzung beruht. Bei Vorhandensein benachbarter aktiver und passiver Oberflächenbereiche wird die Korrosionsgeschwindigkeit über Belüftungselemente gesteuert. Die Kurzschlußstrommessungen an solchen Elementen belegen, daß passives Zink in alkalischen Elektrolyten ausreichend Sauerstoff reduzieren kann, um eine maßgebliche Beschleunigung der Zinkauflösung an aktiv korrodierenden Bereichen zu bewirken.

Nach vollständiger Karbonatisierung der angreifenden Lösung fällt die Korrosionsrate wieder auf geringe Werte ab, das Ruhepotential steigt auf Werte um  $-300$  mV (gegen die gesättigte Kalomelektrode) an. Der Vorgang ist auf die Ausbildung schützender Deckschichten aus basischen Karbonaten zurückzuführen.

### 7.3 Korrosion von Befestigungselementen in Beton

Versuche unter definierten Bedingungen in wässrigen Lösungen sind für das Verständnis von Reaktionen, die in praxiskonformen Versuchen experimentell kaum zugänglich sind, hilfreich. Sie erlauben jedoch noch keine Prognose der Lebensdauer von Zinküberzügen in der Praxis. Hier wird vor allem die Verfügbarkeit von wässrigen Elektrolyten für das Korrosionsgeschehen bestimmend, wobei zwischen den Bereichen innerhalb des Betons, dem Mündungsbereich des Bohrloches und dem frei bewitterten oder im Luftspalt einer Fassade befindlichen Teil unterschieden werden muß. Die geringsten Schwierigkeiten bereitet die atmosphärische Korrosion, die hier nicht näher diskutiert werden soll. Innerhalb des Betons und im Bereich von Spalten müssen zusätzlich Besonderheiten bezüglich des Angebotes an Sauerstoff und Kohlendioxid berücksichtigt werden, die sich auf die Korrosion von Zink auswirken.

Im Falle hinterlüfteter Fassaden ergibt sich die Feuchtebelastung im wesentlichen aus dem Verhältnis zwischen dem Wasserdampfstrom durch die Wand und der im Hinterlüftungsspalt abführbaren Dampfmenge, wobei Materialkennwerte, Geometrie, Lage und Orientierung, Strahlungseigenschaften und hygrische und thermische Randbedingungen eine Rolle spielen [22,46]. Durch richtige Dimensionierung und Materialauswahl läßt sich die Feuchtebelastung im Fassadenbereich auf ein "unschädliches" Maß reduzieren.

Bei bewitterten Bauteilen ist bezüglich der Feuchtigkeit des Betons eine höhere Belastung anzunehmen, da Wasser durch Kapillarwirkung rasch in trockenen Beton eindringt, die Austrocknung jedoch nach Ausbildung einer relativ trockenen Oberflächenschicht nur sehr langsam über Dampfdiffusion ablaufen kann. Die Austrocknung von engen Kanälen, (Rissen, Bohrlochspalten etc.) erfolgt ebenfalls fast ausschließlich durch Diffusion. Man kann zeigen [22,51 ], daß in einem Ringspalt, wie er im Mündungsbereich von Dübelbohrlöchern vorkommt, ein Gradient des Wasserdampfdruckes nur in unmittelbarer Nähe der Betonoberfläche auftritt. Solange die Bohrlochwand feucht ist, herrscht in dem Spalt Sättigungsdampfdruck. Die Austrocknung enger Spalten nimmt deswegen, wie auch experimentell gezeigt werden konnte[51] Zeiträume in Anspruch, wie sie auch zur Austrocknung rißfreien Betons notwendig sind. Das bedeutet, daß bei wassergesättigtem Beton auch im Bereich des Mündungsspaltessättigung anzunehmen ist. Für verzinkte Oberflächen ist in diesem Fall die Möglichkeit der "Schwitzwasserkorrosion" [8,67] gegeben.

Im Spaltbereich ist zudem eine Verarmung an Kohlendioxid anzunehmen, wodurch die Ausbildung schützender Deckschichten aus basischen Zinkkarbonaten erschwert wird. Die Annahme einer Verarmung der "Spaltluft" an Kohlendioxid ergibt sich aus Überlegungen zur Kinetik der Karbonatisierung von Beton:

Wie Schießl[66] zeigen konnte, ergibt sich rechnerisch in guter Übereinstimmung mit Versuchswerten und Erfahrungen aus der Praxis in Rissen in Beton ein Abfall des Kohlendioxidpartialdruckes von der Betonoberfläche zum Rißgrund hin. Die Abnahme des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes von der Oberfläche zum Rißgrund hin ist umso ausgeprägter, je höher die Karbonatisierungsgeschwindigkeit der Rißufer ist. Diese ist bei porösem Beton und bei mittleren Werten der Betonfeuchte am höchsten. Die für die Karbonatisierung von Rissen mit paral-

lelen Flanken gefundenen Gesetzmäßigkeiten gelten mit geringen Abweichungen auch für Ringspalte, also für den hier betrachteten Fall [51]. Im Vergleich zu dem frei bewitterten Bereich eines Dübels ergeben sich deswegen für den Spaltbereich wegen der Verarmung an Kohlendioxid ungünstigere Verhältnisse.

### 7.3.1 Korrosion im Kontaktbereich Zink/Beton

Die Versuche mit Betonkörpern zeigen deutlich, daß sich Zink in Kontakt mit bereits erhärtetem Beton anders verhält als einbetonierte verzinkte Bewehrung. Deutlich wird dies bereits anhand der Ruhepotentiale: während in frischem Beton eine Phase aktiver Korrosion unter Wasserstoffentwicklung bei Potentialen unterhalb  $-1200$  mV (GKE) nie ausbleibt, werden in Bohrlöchern auch bei guter Befeuchtung Potentiale von weniger als  $-900$  mV nur in Einzelfällen erreicht, obwohl die Proben sofort nach dem Bohren paßgenau eingesetzt wurden und über das in der Bohrung verbleibende Bohrmehl guten Kontakt zum Beton hatten. Die in frischem Beton stets zu berücksichtigenden hohen Abtragsraten in den ersten Tagen treten hier nicht auf. Eine Erklärung hierfür ergibt sich aus der Tatsache, daß Zink im alkalischen als Hydroxokomplex gelöst wird (vgl. Bild 9) wobei Hydroxylionen verbraucht werden. Während in "frischem" Beton Hydroxylionen über die Hydratationsreaktion nachgeliefert werden können, ist dies in bereits erhärtetem Beton nicht der Fall. Auch die relativ hohen Alkaligehalte der Versuchszemente kommen nicht zum Tragen, da in der Umgebung der Zinkoberfläche das pH abgesenkt wird, wenn der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt der Korrosion (in Analogie zur Auflösung passiven Zinks in wässrigen alkalischen Lösungen) die Diffusion von Hydroxylionen zur Zinkoberfläche ist.

Die Auflösungsraten passiven Zinks liegen bei  $\text{pH} \leq 13,5$  so niedrig, daß der durch Korrosion verbrauchte Sauerstoff auch bei sehr langen "Diffusionswegen" ohne weiteres nachgeliefert werden kann. Bei der Korrosion von aktivem Stahl in Beton, wo die Sauerstoffdiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, werden Korrosionsraten erreicht, die etwa eine Größenordnung höher liegen. Die Hemmung des Sauerstofftransportes spielt im Zusammenhang mit der Korrosion von verzinkten Befestigungselementen somit eine weniger wichtige Rolle als die Verarmung an Kohlendioxid. Letztere ist schon deswegen stärker ausgeprägt, weil Kohlendioxid lediglich in einer Konzentration von 0,03 Vol.% in Luft vorhanden ist, Sauerstoff dagegen zu 21%. Dazu kommt, daß Sauerstoff nur an korrodierenden Oberflächen verbraucht wird, Kohlendioxid jedoch im gesamten Volumen alkalischen Betons.

Im Übergangsbereich von alkalischem zu karbonatisiertem Beton wird Zink erfolgt aufgrund der im Versuch nachweisbaren Ausbildung von galvanischen Elementen ein zusätzlicher Abtrag. Die Entstehung von anodischen Bereichen in der Übergangszone von alkalischem zu karbonatisiertem Beton, die an den Betonproben deutlich zu beobachten ist, kann auf die bereits bei wässrigen Lösungen diskutierte lokale Aktivierung während des pH Überganges alkalisch/karbonatisiert zurückgeführt werden. In Frage kommt dafür auch der Grenzbereich Beton/Zink/Luft wo, wie bereits diskutiert, die Ausbildung schützender Deckschichten gestört sein kann. Die geringe Hemmung der anodischen Reaktion erlaubt dann ein Ansteigen der Korrosionsgeschwindigkeit in dem Maße, wie es die Leitfähigkeit (Reichweite des Belüftungselementes) und der an der Kathode reduzierbare Sauerstoffstrom zuläßt.

Aufgrund der gemessenen Elementströme muß ein erheblicher Anteil des gesamten Zinkabtrages, welcher an der Bohrlochmündung stets höher ist, als in tieferliegenden Bereichen der Wirkung solcher Elemente zugeschrieben werden, wobei



diese sich jedoch schon bei geringfügiger Austrocknung abschwächt. Eine quantitative Übertragung der im Versuch ermittelten Ströme auf ein einzelnes Befestigungselement ist jedoch wegen der unterschiedlichen Geometrie der Anordnung von Anode und Kathode nicht möglich.

Eine vollständige Karbonatisierung der Bohrlochwand ist innerhalb baupraktisch relevanter Zeiträume kaum zu erwarten, wenn zwischen Schaft und Beton keine Luftspalte existieren. Dazu ist die Geschwindigkeit, mit der die "Karbonatisierungsfront" sich innerhalb des Betons verschiebt, bereits bei Bohrlochtiefen von wenigen Zentimetern zu niedrig. Selbst eine "Vorkarbonatisierung", wie sie hier im Versuch praktiziert wurde, führt noch nicht zu einer chemisch völlig homogenen Bohrlochwand, da tiefere Bereiche im Laufe der Zeit über Konzentrationsausgleich mit dem alkalischen Betoninneren teilweise realkalisieren. In völlig karbonatisiertem Beton ist ein Korrosionsverhalten des Zinks zu erwarten, wie es in wässrigen karbonatisierten Gleichgewichtslösungen gefunden wurde. Die innige Verbindung von basischem Zinkkarbonat und Calciumkarbonat, dem Karbonatisierungsprodukt des Betons, sorgt für geringe Abtragsraten.

Nach der Art des verwendeten Zementes (PZ /HOZ) ergeben sich nur geringe Unterschiede: Der in HOZ-Beton nur wenig höhere Abtrag kann nicht mit Sicherheit auf die Art des Zementes zurückgeführt werden. Bezüglich des Gehaltes an korrosionsrelevanten Bestandteilen der beiden Zemente wurde kein berücksichtigungswerter Unterschied festgestellt.

### 7.3.2 Abtragsraten und Schutzmaßnahmen

Der Gesamtabtrag im Bohrlochbereich bei freier Bewitterung des Betons in "Stadtatmosphäre" kann auf 5-10  $\mu\text{m}/\text{Jahr}$

geschätzt werden und nimmt möglicherweise im Laufe mehrerer Jahre etwas ab. Die Abtragsraten sind damit etwa doppelt so hoch, wie die für frei bewitterte verzinkte Stähle anzunehmenden Schätzwerte [5]. Zu berücksichtigen ist, daß der Abtrag sich an der Bohrlochmündung und in der karbonatisierten Randschicht konzentriert.

Die Abschätzung des Abtrags von verzinkten Befestigungen im nicht frei bewitterten Bereich von Hinterlüftungsspalten ist weniger einfach: Vergleicht man den Verlauf der Betonfeuchte aus den Klimakammerversuchen mit dem von Cammerer über ein Jahr gemessenen Verlauf des Feuchtegehaltes einer Wand (Bild 55), wird man für eine (regengeschützte) Außenwand jährlich höchstens das Doppelte des hier nach 171 Tagen gefundenen Abtrages annehmen dürfen. Damit ergeben sich als erste Schätzwerte bis zu etwa  $4\mu\text{m}/\text{Jahr}$ , ohne daß hier Annahmen über bauphysikalische Randbedingungen eingehen. Neuere Modellrechnungen zur Feuchtebelastung hinter Fassaden unter Berücksichtigung der Wärmebrückenwirkung von Befestigungselementen [75] lassen geringere Werte erwarten, da die höhere Oberflächentemperatur von Wärmebrücken im Winterfall Kondensation verhindert. Kurzfristig auftretende ungünstige Temperaturverhältnisse zeigen wegen des sehr langsamen Feuchtetransportes keine Auswirkung [75].

Eine Schätzung des zu erwartenden Zinkabtrages auf Befestigungselementen kann von den in Bild 69-71 dargestellten Werten ausgehen: Danach bleiben die Abtragsraten im Mittel unter  $2\mu\text{m}/\text{Jahr}$ , wenn der Wassergehalt des Betons unterhalb 1% liegt, unter etwa  $4\mu\text{m}$  bei einem Wassergehalt kleiner als 2%, bezogen auf die Ausgleichsfeuchte bei Raumklima (50-60%r.F).

Die oben erwähnten Berechnungen zu Temperatur- und Feuchteverhältnissen an metallischen Befestigungselementen von Fassaden [75] zeigen, daß die relative Feuchte in den Poren des Betons entlang des Dübelschaftes für übliche konstruktive Varianten maximal 60-65 % erreicht. Für die diesen Werten entsprechende Betonfeuchte ergeben sich Abtragsraten um 1  $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ . Unter ungünstigsten Annahmen, das ist: Dampfdruckausgleich entlang des Dübelschaftes und dichte Abdeckung an der Bohrlochmündung ergeben sich für kalte Winterbedingungen bis zu 86 % relativer Feuchte im Bereich der Bohrlochmündung. Auch für diesen Wert finden sich in den Diagrammen in Bild 69-71 noch relativ geringe Abtragsraten um 2  $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ , da die entsprechende Betonfeuchte unter 1 Gewichts% (bezogen auf das Gewicht bei normalem Innenraumklima) liegt, wenn man als Betonfeuchte bei 50% relativer Luftfeuchte 2,5 Vol% annimmt und die Dichte des Betons mit 2,3  $\text{kg}/\text{dm}^3$  ansetzt. Zu bedenken ist hier jedoch, daß eine Temperaturabsenkung auf 5°C in diesem Fall rechnerisch bereits zu Tauwasserausfall führt, was jedoch wegen des langsamen Wassertransportes nicht unbedingt zu Schweißwasser und hohen Abtragsraten (bis 15  $\mu\text{m}/\text{Jahr}$  unter "Schweißwasserbedingungen") führt.

Vom rein feuchtetechnischen Gesichtspunkt sind verzinkte Befestigungselemente somit kaum höheren Belastungen als in Innenräumen ausgesetzt. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß hygroskopische Ablagerungen ("Verschmutzung") und Einwirkung saurer Gase, insbesondere von Schwefeldioxid die Korrosionsraten von Zink erheblich ansteigen läßt.

Für frei bewitterte Bauteile und für Fassaden in aggressiver Atmosphäre mit Einwirkung von Abgasen, Aerosolen etc. sollten entsprechend höhere Zinkschichtdicken und/oder ein zusätzlicher Schutz zumindest im Spaltbereich der Bohrlochmündung vorgesehen werden.

Eine Abdichtung des Bohrloches bei Dübeln kann als Korrosionsschutzmaßnahme lediglich dann Vorteile bringen, wenn sie die Bohrlochmündung ausfüllt. Der durch "Schwitzwasser" gefährdete Spaltbereich, der auch aus feuchtetechnischer Sicht [75] ungünstig wirken kann, fällt damit weg. Schließt die Abdichtung an noch alkalischen Beton an, kann die Karbonatisierung der Bohrlochwand unterbunden werden. Damit wird die weiter oben beschriebene Elementbildung verhindert und die Korrosionsrate herabgesetzt. Sinnvoll erscheint das Chromatieren verzinkter Oberflächen, wodurch eine Verringerung des Gesamtabtrages zumindest in den ersten Jahren erreicht werden kann, obwohl auch auf chromatierten Flächen lokal Korrosion auftritt. Besondere, zusätzliche Schutzmaßnahmen (Beschichtung; Duplex-System) sollten vor allem für den Übergangsbereich Beton/Atmosphäre in Betracht gezogen werden, wenn die Feuchte- oder andere Belastung höhere Abragsraten erwarten läßt.

## LITERATUR

- [1] Andrade C.; Page C.L.: Pore Solution Chemistry and Corrosion in Hydrated Cement Systems containing Chloride Salts: a Study of Cation Specific Effects, Br. Corros. J 21 No. 1, 49 - 53 (1986)
- [2] Arliguie G.; Duval R.; Longuet P.: Comportement du Zinc dans les Pates de Ciment, Ciments Betons Platres Chaux 719, 4, 201 - 206 (1979)
- [3] Arup H.: Galvanized Steel in Concrete, Materials Performance (April/1979)
- [4] Baeckmann v. W.; Schwenk W: Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes; Verlag Chemie, Weinheim (1980)
- [5] Beratung Feuerverzinken; Veröffentlichung: Zink statt Rost, Hagen (1983)
- [6] Blanco M.T.; Andrade C.; Macias A.: SEM Study of the Corrosion Products of Galvanized Reinforcements Immersed in Solutions in the pH Range 12.6 to 13.6, Br. Corros. J. 19, 1, 41 - 48 (1984)
- [7] Bohdan I.; Kubik A. + B.: Die Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit durch Messung des Polarisationswiderstandes, Korrosion, Dresden 16 (4/1985)
- [8] Bird, C., E.; Strauss, J.: Corrosion of Galvanized Iron and Aluminium Sheets under Wet Storage Conditions, Br. Corr. J. 15, 1, 35-40 (1980)

- [9] Brachet M.; Raharinaivo A.: Zinc Coating and Prestressed Concrete, Annual Report 1974
  
- [10] Breiter M.W.: Dissolution and Passivation of vertical porous Zinc Electrodes in Alkaline Solution, Electrochimica Acta 15, 1297 - 1304 (1970)
  
- [11] Bresler B.; Cornet J.: Feuerverzinkter Stahl für Betonbewehrungen, Deutsche Bauzeitung (9/1965)
  
- [12] Bukowiecki A: Über das Korrosionsverhalten von Eisen- und Nichteisenmetallen gegenüber verschiedenen Zementen und Mörteln, Schweizer Archiv 31, 9, S. 273 - 292, (1965)
  
- [13] Cachet C.; De Pauli C.P.; Wiart R.: The Passivation of Zinc in slightly Alkaline Solution, Corrosion Science 25 No. 7, 493 - 502 (1985)
  
- [14] Cammerer, J.: Feuchtigkeitsregelung, Durchfeuchtung und Wärmeleitfähigkeit von Baustoffen; W.Ernst und Sohn, Berlin (1957)
  
- [15] Cornet I.; Bresler B.: Einige neuere Entwicklungstendenzen bei der Anwendung Feuerverzinkter Stahlbewehrung für Beton, 9. Internationale Verzinkertagung, (1970)
  
- [16] Damborenea J. de; Ruiz J.; Vázquez A.J.: New Contributions to Corrosion Rate Calculation from Polarization Curves, Br. Corros. J. 22 No. 4 250 - 253 (1987)

- [17] Drazic D.M.; Vascic V.: The Inflection Point on the Polarization Curve and its Use in Corrosion Rate Measurements, Corrosion Science 25 No. 7, 483 - 491 (1985)
- [18] Duval R.; Mlle Arliguie G.: Passivation du zinc dans l'hydroxyde de calcium, eu égard au comportement de l'acier galvanisé dans le béton, Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg. LXXI No. 11 (1974)
- [19] Egutidze Z.G.; Dzhincharadze G.Kh.; Strekalov P.B.; Mikhailovskii Yu.N.: Prediction of Corrosion Damage to Metals on the Basis of Electrochemical Data and the Total Time during which the Metal Surface is wetted, Zashchita Metallov, 20, 5, 742 - 747, (1984)
- [20] Eligehausen, R.; Menzel, K.: Korrosion von Befestigungselementen, Bericht, Inst. für Werkst. im Bauwesen, Stuttgart 1983, unveröffentlicht
- [21] Fry H.; Whitaker M.: The Anodic Oxidation of Zinc and a method of Altering the Characteristics of the Anodic Films, J. Electrochem. Soc. 106 No. 7, 606 - 611 (1959)
- [22] Gertis, K.: Belüftete Wandkonstruktionen, Verlag W. Ernst und Sohn, Berlin 1972
- [23] Glass G.K.; Ashworth V.: The Corrosion Behaviour of the Zinc-Mild Steel Galvanic Cell in hot Sodium Bicarbonate Solution, Corrosion Science 25 No. 11, 971 - 983 (1985)

- [24] González J.A.; Andrade C.: Effect of Carbonation, Chlorides and Relative Ambient Humidity on the Corrosion of Galvanized Rebars Embedded in Concrete, Br. Corros. J. 17, 1, 21 - 28 (1982)
- [25] González J.A.; Molina A.; Escudero M.L.; Andrade C.: Errors in the Electrochemical Evaluation of very small Corrosion Rates-II. Other Electrochemical Techniques applied to Corrosion of Steel in Concrete, Corrosion Science 25 No. 7, 519 - 530 (1985)
- [26] González J.A.; Vargas R.; Andrade C.: [Span.]: Comportamiento de las Armaduras Galvanizadas en el Hormigón, Rev. Metal. Cenim., Madrid 13, 2, 94 - 103, (1977)
- [27] González J.A.; Vazquez A.J.; Andrade C.: Les Effets des Cycles d'Humidité sur la Corrosion des Armatures galvanisées dans les Mortiers Carbonates et Non Carbonate
- [28] Grauer R.: Feste Korrosionsprodukte - I . Magnesium, Zink, Cadmium, Blei und Kupfer, Werkst. u. Korr. 31, 837 - 850 (1980)
- [29] Grauer R.; Feitknecht W.: Thermodynamische Grundlagen der Zinkkorrosion in carbonathaltigen Lösungen, Corrosion Science 7, 629 - 644 (1967)
- [30] Grauer R.; Kaesche H.: Elektronenmikroskopische und elektrochemische Untersuchungen über die Passivierung von Zink in 0,1 M Natronlauge, Corrosion Science 12, 617 - 624 (1972)
- [31] Gunkel P.: Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente, Beton-Informationen 23, (1/1983)



- [32] Hermann P.: Korrosionsaggressivitätsgrad in Aufstellungskategorie II - ein Beitrag zur Beurteilung an hinterlüfteten Fassadenkonstruktionen, Korrosion (Dresden) 14 (1983)
  
- [33] Hildebrand H.; Schwenk W.: Einfluß einer Verzinkung auf die Korrosion von mit Zementmörtel beschichtetem Stahl in NaCl-Lösung, Werkstoffe und Korrosion 37, 163 - 169 (1986)
  
- [34] Huber K.: Über das anodische Verhalten von Zink in Natronlauge als Badflüssigkeit, Helv. Chim. Acta, 26, 1037 - 1055, (1943)
  
- [35] Huber, K.: Über das anodische Verhalten von Zink in gemischten Lösungen von Natriumhydroxid und Natriumsalzen als Badflüssigkeit, Helv. Chim. Acta, 26, 1254-1281 (1943)
  
- [36] Huber K.: Über die Farbe anodisch erzeugter Zinkoxydschichten, Helv. Chim. Acta , 27, 1443 - 1455 (1944)
  
- [37] Ijsseling F.P.: Application of Electrochemical Methods of Corrosion Rate Determination to Systems involving Corrosion Product Layers, Br. Corros.J. 21 No.2, 95 - 101 (1986)
  
- [38] Kaesche H.: Die Korrosion der Metalle, Springer Verlag Berlin (1979)
  
- [39] Kaesche H.: The Passivity of Zinc in Aqueous Solutions of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate, Electrochimica Acta 9, 383 - 394 (1964)

- [40] Kaesche H.: Zum Elektrodenverhalten des Zinks und des Eisens in Calciumhydroxidlösung und in Mörtel, Werkstoffe und Korrosion 20, 2, 119 - 124 (1969)
- [41] Kaesche H.: Elektrochemische Untersuchungen über die Passivität und Spannungsrißkorrosionsempfindlichkeit von Spannstählen im pH-Bereich schwach sauer bis 12,6; Veröff. T 1169/1+2, IRB Verlag, Stuttgart, (1983)
- [42] Kruse C.-L.; Friehe W.; Schwenk W.: Felduntersuchungen mit feuerverzinkten Stahlrohren in Wässern, Werkst. u. Korr. 37, 12 - 23 (1986)
- [43] Lieber W.: Einfluß von Zinkoxyd auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzementen, Zement-Kalk-Gips 20, 3, 91 - 95 (1967)
- [44] Lieber W.; Gebauer J.: Einbau von Zink in Calciumsilicathydrate, Zement-Kalk-Gips, 4, 161 - 164 (1969)
- [45] Lieber W.; Gänzler H.: Metallkorrosion durch Zementmörtel, Beton 3-62, 108 - 109
- [46] Liersch, K.W.: Belüftete Dach- und Wandkonstruktionen, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, Berlin (1981)
- [47] Longuet P.; Burglen L.; Zelwer A.: La Phase liquide du Ciment hydraté, Rev. Mat. Constr. Travaux Publiques, 676, 35 (1973)
- [48] Macias A.; 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 No. 2, 82 - 87 (1983)

- [49] Macias A.; Andrade C.: Corrosion of Galvanized Steel Reinforcements in Alkaline Solutions, Br. Corros.J. 22, 2, 113 - 129 (1987)
- [50] Martin H.; Rauen A.: Untersuchungen über das Verhalten verzinkter Bewehrung in Beton, Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V. Bericht Nr. 68, 61 - 77 (TU München)
- [51] Menzel, K.: Versuche zur isothermen Austrocknung von Ringspalten und zur Karbonatisierung von Bohrlöchern in Beton, Bericht 5/11 - 86/10; Inst. für Werkstoffe im Bauwesen, Stuttgart; unveröffentlicht
- [52] Molina A.; Blanco M.T.; Andrade C.: Corrosion Rate of Three Different Types of Galvanized Coatings of Steel Reinforcements in Contact with Mortar, 9 th Int. Congress of Met. Corr. Toronto 6, (1984)
- [53] Moore J.F.A.: The Performance of Cavity Wall Ties, Build. Res. Current Paper 3 (1981)
- [54] Mourad M.Y.: Untersuchungen über die Passivierung des Zinks in alkalischen Lösungen, Dissertation, Erlangen 1976
- [55] Pourbaix, M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, NACE, Houston, Texas (1974)
- [56] Powers R.W.; Breiter M.W.: The Anodic Dissolution and Passivation of Zinc in Concentrated Potassium Hydroxide Solutions, J. Electrochem. Soc. 116, 6, 719 - 729 (1969)

- [57] Proßegger P.; Schütz P.: Bericht über den korrosionstechnischen Zustand von mehrjährig bewitterten Befestigungselementen für Eternit-Dach- und Wandplatten, Bericht des Magistrats Wien, A 204/82
  
- [58] Rauen A.: Untersuchungen zum Korrosionsverhalten verzinkter Bewehrung im Beton: 9. Int. Verzinkertagung (1971)
  
- [59] Rehm G; Lämmke A.: Untersuchungen über Reaktionen des Zinks unter Einwirkung von Alkalien im Hinblick auf das Verhalten verzinkter Stähle im Beton, Betonsteinzeitung 36, 360 - 365 (6/1970)
  
- [60] Rehm G.; Lehmann R.; Nürnberger V.: Korrosion der Befestigungselemente bei vorgehängten Fassaden, Bericht der FMPA (1980) Stuttgart
  
- [61] Rehm G.; Nürnberger U.; Neubert B.: Chloridkorrosion von Stahl in gerissenem Beton, D.A.f.St.Beton, Heft 390 (1988)
  
- [62] Rehm G.; Nürnberger; Riecke G.: Untersuchungen über die Eigenschaften verzinkter hochfester Spannstähle, Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig (1974)
  
- [63] Riecke E.: Untersuchungen über den Einfluß des Zinks auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen, Werkstoffe und Korrosion 30, 619 - 631 (1979)
  
- [64] Riecke E.; Bohnenkamp K.: Untersuchungen über den Einfluß des Zinks auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen, Nr. AIF 3773, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf, (11/1978)

- [65] Rückert J.; Neubauer F.: Zum Kontaktverhalten von feuerverzinktem und unverzinktem Bewehrungsstahl in Beton bei erhöhter Temperatur, Werkstoffe und Korrosion 34, 295 - 299 (1983)
- [66] Schießl, P.: Zur Frage der zulässigen Rißbreite und der erforderlichen Betondeckung im Stahlbetonbau unter besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierung des Betons, D.A.f.St.Beton, Heft 255, (1976)
- [67] Schikorr G.: Korrosionsverhalten von Zink, Metallverlag Berlin 1962
- [68] Schindler P.; Reinert M.; Gamsjäger H.: Zur Thermodynamik der Metallcarbonate, Helvetica Chimica Acta 52 Fasc. 8, Nr. 231 - 232 (1969)
- [69] Smolczyk H.-G.: Flüssigkeit in den Poren des Betons - Zusammensetzung und Transportvorgänge in der flüssigen Phase des Zementsteins, Beton-Informationen (Heft 1-1984)
- [70] Stern M.: A Method for determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data, Corrosion - National Association of Corrosion Engineers 14, 442 - 444 (9/1958)
- [71] Stern M.: The Electrochemical Behavior, Including Hydrogen Overvoltage, of Iron in Acid Environments, J. Electrochem. Soc. 102, 11, 609-616 (1955)
- [72] Stumm W; Morgan J.J.: Aquatic Chemistry, Wiley, New York (1970)

- [73] Tritthart J.: Zum Einfluß der Chlorverbindung und des Gipsgehaltes von Zement auf die Chloridkonzentration der Porenlösung, Zement und Beton 32, 4, 113-115, (1987)
- [74] Wagner C.; Traud W.: Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Misch-elektroden, Ztschr.Elektrochem. 44, 7, 391-454 (1938)
- [75] Kießl, K.; Temperatur- und Feuchteverhältnisse in der Umgebung von metallischen Befestigungselementen für Bekleidungen belüfteter Außenwände, Fraunhofer-Institut für Bauphysik, Bericht FtB-7 (1989)