

Prüfverfahren zur Wasserstoff- versprödung bei Betonzusatzmitteln

T 2625

T 2625

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

www.baufachinformation.de

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
INSTITUT FÜR TRAGWERKSBAU
LEHRSTUHL FÜR MASSIVBAU
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Konrad Zilch
em. Prof. Dr.-Ing; Dr.-techn. e.h. H. Kupfer

80290 München
Postfach 20 24 20
Tel.: 089/2105-3038
Fax: 089/2105-3046

Nr. 1080/Rau/K

Tel.: 2105-3029

Februar 1994

Schlußbericht
zum Forschungsvorhaben

Prüfverfahren zur Wasserstoffversprödung bei Betonzusatzmitteln

(IfBt. IV 1-5-417/84)

erstattet von

Dipl.-Chem. A. Rauen

Der Bericht darf nur ungekürzt veröffentlicht werden.
Die gekürzte oder auszugsweise Veröffentlichung
bedarf der vorherigen Genehmigung des Lehrstuhls für Massivbau.

1. Problemstellung

Um eine Korrosionsgefahr für Stahl in Beton auszuschließen, wird in Normen und Richtlinien sorgfältig darauf geachtet, daß Stoffe, die Korrosion an der Bewehrung hervorrufen oder verstärken könnten, in den Ausgangsstoffen ferngehalten oder auf Minimalwerte beschränkt werden. In den Zuschlägen, im Wasser, im Zement und in den Zusatzstoffen kommt im wesentlichen nur ein Stoff für diese Betrachtung in Frage, nämlich Chlorid.

In Betonzusatzmitteln, die z.B. als Verflüssiger, Verzögerer oder Luftporenbildner aus der modernen Betontechnik nicht wegzudenken sind, finden sich dagegen Mischungen einer Vielzahl für Beton eher exotischer chemischer Verbindungen. Zwar muß dem Antrag auf Zuteilung eines Prüfzeichens beim Institut für Bautechnik (IfBt) in Berlin eine Liste der verwendeten Wirkstoffe beigelegt werden, die eine grobe Abschätzung eventueller korrosionsfördernder Eigenschaften ermöglicht, doch kommen einerseits stets neue Komponenten hinzu, deren Verhalten im alkalischen Milieu nur unzureichend bekannt ist; zum anderen sind gelegentlich Verunreinigungen oder ungewollte Begleitstoffe vorhanden, deren Wirkungen ebenfalls zu berücksichtigen sind.

Deshalb wird seit 1960 der von Kaesche [1] entwickelte elektrochemische Test, der in den Grundzügen bis heute beibehalten wurde, sowohl bei Erteilung des Prüfzeichens, wie auch während dessen Gültigkeit bei der Fremdüberwachung durchgeführt.

Diese Prüfung besteht darin, eine Stahlelektrode in einem Feinbetonmantel, der das zu prüfende Betonzusatzmittel enthält, anodisch zu polarisieren und damit zu kontrollieren, ob passives Verhalten des Stahles gewährleistet bleibt. Solange Betonzusatzmittel nur für Stahlbeton zugelassen waren, reichte diese Prüfung vollständig aus. Unvermeidlich kamen aber auch im Spannbeton Betonzusatzmittel zur Anwendung. Seit einigen Jahren wird auf Antrag das Prüfzeichen auch offiziell auf diesen Anwendungsbereich ausgedehnt.

Bei hochfesten Spannstählen findet sich jedoch neben der Gefahr der abtragenden Korrosion und Lochfraßkorrosion, die beide als anodische Vorgänge anzusehen sind, auch die Möglichkeit von wasserstoffinduzierten Brüchen, ein durch kathodische Vorgänge gesteuerter Schadensmechanismus. Wie es scheint, sind die meisten bekanntgewordenen Schadensfälle im Spannbetonbereich auf eben diese Korrosionsart zurückzuführen. Mit der Kaesche-Prüfung sind aber Bestandteile, die das Eindiffundieren von Wasserstoff in Stahl begünstigen, definitionsgemäß - es handelt sich um anodische Polarisation - nicht erfaßbar. Es besteht also dringender Bedarf für ein zweites elektrochemisches Prüfverfahren zur Beurteilung von Betonzusatzmitteln vor der Prüfzeichenerteilung.

2. Prüfverfahren

Erste hier durchgeführte Versuche, im Auftrag des IfBt ein Routineprüfverfahren zu entwickeln, das auf der vergleichenden Messung der Standzeit vorgespannter, gekerbter Spannstähle in einer Aufschlämmung des Betonzusatzmittels in einer Zementsuspension beruhte, erwiesen sich als Fehlschlag. Auch nachdem durch kathodische Polarisation der Stahlproben in der Meßzelle die Prüfzeit erheblich verringert werden konnte, blieben unerträglich große Streuungen der Standzeiten bis zum Bruch des Spannstahles, die eine sichere Beurteilung unmöglich machten. Ein neuer Ansatz in einem ebenfalls vom IfBt finanzierten Forschungsprogramm geht nun davon aus, die Beeinflussung der Wasserstoffpermeation in Stahl durch das zu prüfende Betonzusatzmittel mit Hilfe einer Meßzelle nach Devanathan und Stachurski [2] unmittelbar zu messen. Dabei wird aus versuchstechnischen Gründen als Diffusionsmedium anstelle von Spannstahl eine sehr dünne Stahlmembran verwendet.

In einer Apparatur gemäß Bild 1, die aus zwei durch die Stahlmembran getrennten Kammern besteht, wird auf der einen Seite in Wasser aufgeschlämmter Zement mit dem Betonzusatzmittel eingefüllt, auf der anderen Seite dient verdünnte Natronlauge als Elektrolyt. Mittels Platinelektroden kann an der Stahlmembran bis zur Wasserstoffentwicklung polarisiert werden. Je nach der Wirksamkeit des Betonzusatzmittels als "Wasserstoffpromotor" dringt naszierender Wasserstoff in stärkerem oder schwächerem Maße in den Stahl ein und diffundiert auf die gegenüberliegende Seite der Membran, wo er sofort mittels einer weiteren Platinelektrode noch am Stahl selbst oxidiert wird. Der für diese Reaktion nötige, sehr niedrige Strom wird registriert; er ist der diffundierenden Wasserstoffmenge streng proportional.

Auf der Meßseite ist es notwendig, die Stahlmembran zu palladinieren, um unerwünscht hohe Nullströme durch Spaltkorrosion zu verhindern. Die elektrochemischen Polarisierungen der beiden Membranseiten erfolgen mittels zweier Potentiostaten, die für exakt reproduzierbare Bedingungen sorgen.

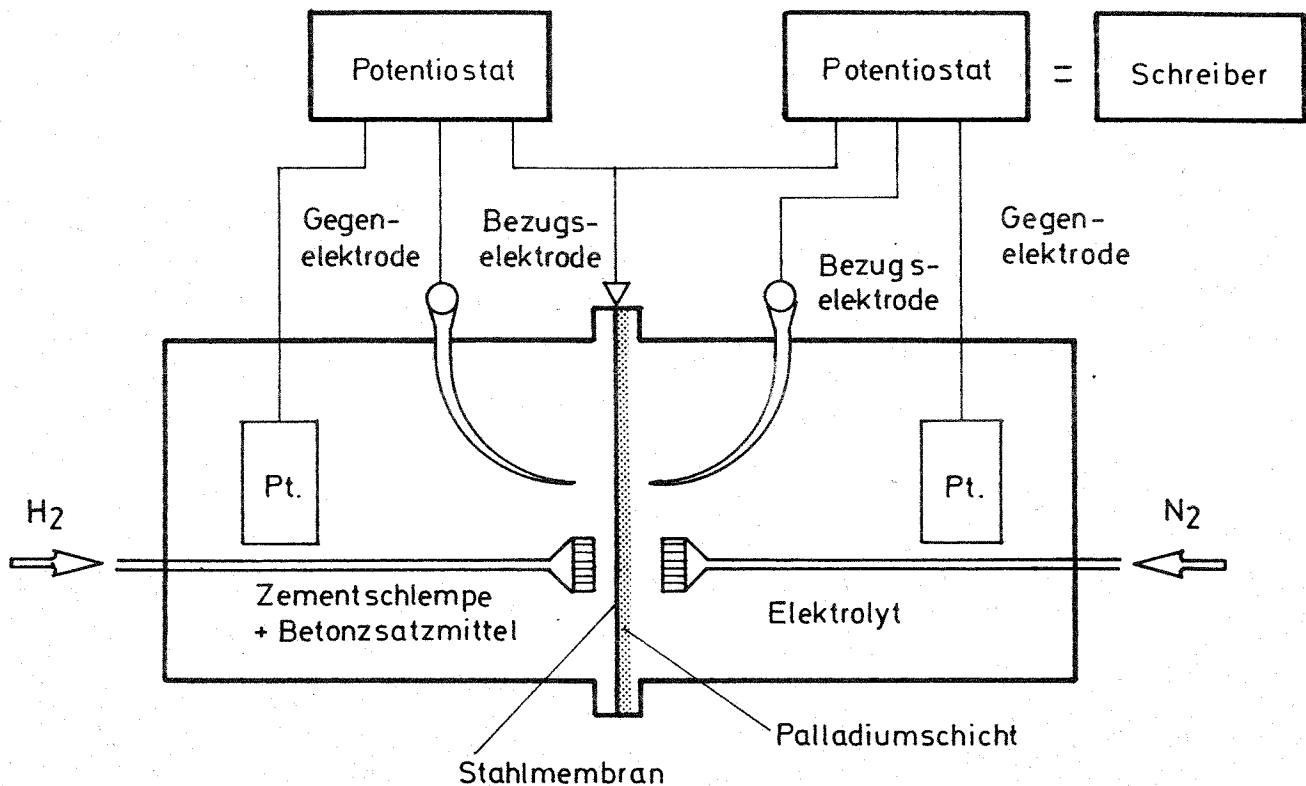


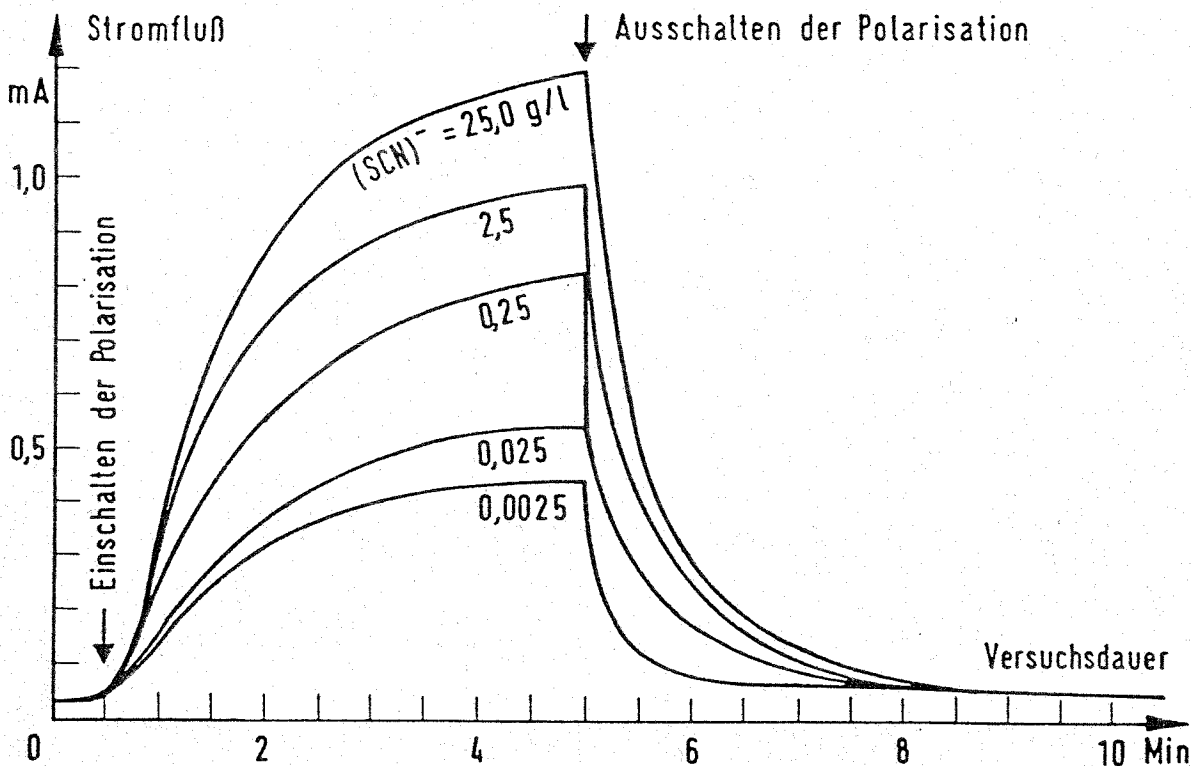
Bild 1: Meßanordnung

3. Meßergebnisse

In Bild 2 sind auf beschriebene Weise gemessene Kurven dargestellt, wobei als "Zusatzmittel" Thiocyanat in steigender Konzentration verwendet wurde. Von diesem Stoff ist bekannt, daß er das Entstehen wasserstoffinduzierter Brüche stark fördert. Thiocyanat wird deshalb zur Zulassungsprüfung für neue Spannstähle als Prüfmedium verwendet, um deren Anfälligkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Rißkorrosion zu untersuchen.

Aus dem Bild geht hervor, daß von einem geringen Nullstrom ausgehend nach dem Einschalten der Polarisierung, die dem Beginn der Wasserstoffentwicklung gleichzusetzen ist, der Strom auf der Meßseite der Membran ansteigt und innerhalb von etwa 10 Minuten einem Grenzwert zustrebt. Sofort nach dem Ende der Wasserstoffentwicklung auf der Prüfseite fällt auf der Meßseite der Strom stark ab, d.h. es endet die Permeation von Wasserstoff durch die Membran.

Sehr deutlich läßt sich eine quantitative Abstufung je nach Konzentration des "Wasserstoffpromotors" erkennen.



**Bild 2: Ergebnisse von Versuchen mit Thiocyanatlösungen:
Stromfluß während der Prüfung**

Je fünf auf dem Markt befindliche Verflüssiger und Verzögerer, zwei Einpreßhilfen jeweils mit gültigen Prüfzeichen, wurden ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen.

Bild 3 zeigt Kurven, die mit 2 g Chlorid pro Liter erhalten werden. Eine Begünstigung des Eindringens von Wasserstoff in die Stahlmembran ist nicht feststellbar. Der Vergleich mit den Meßergebnissen aus Bild 2 zeigt, daß eine maximale Stromstärke von 340 μ A nicht überschritten wird. Dieser Wert liegt deutlich unter demjenigen der auch nur mit 0,0025 g/l an Thiocyanat erzielt wurde.

Dieses Ergebnis ist auf Grund des bekannten Korrosionsmechanismus von Chloriden in Beton auch zu erwarten. Soweit durch Chlorid Spannstahlbrüche hervorgerufen werden, ist dies stets auf Lochfraß und allenfalls auf die Kerbwirkung von schmalen dabei entstehenden Vertiefungen zurückzuführen.

Ähnliche Ergebnisse zeigt das als mögliche Grundsubstanz und wirksamer Bestandteil von Verzögerern bei Betonzusatzmitteln eingesetzte Phosphat (Bild 4). Die maximal erreichte Stromdichte ist deutlich vermindert gegenüber Chlorid, was vermutlich auf der Eigenschaft von Phosphat Deckschichten auf Stahl zu bilden beruht.

Mit Formiat, einem Alkalisalz der Ameisensäure, das in Beschleunigern verwendet wird, entspricht der Kurvenverlauf (Bild 5) prinzipiell demjenigen von Chlorid. Der etwas weniger steil verlaufende Anstieg, könnte von der Reaktionswirkung des Wasserstoffs auf Formiat herrühren. Auf der Seite der Stahlmembran auf welcher der Wasserstoff kathodisch erzeugt wird, kann so ein effektiv geringerer Wasserstoffanteil wirksam werden.

Die Prüfungen an Betonzusatzmitteln, die ein Prüfzeichen des DIfBt besitzen und auf dem Markt verfügbar sind, haben ergeben, daß eine Wasserstoffpromotion durch welche Bestandteile auch immer nicht gegeben ist.

Es wurden je 5 Verflüssiger und Verzögerer geprüft. Die Zugabemenge wurde so gewählt, daß die im Prüfbereich genannte Zugabemenge verdoppelt wurde ("Prüfmenge") und die auf Zement bezogenen Mengen unter Berücksichtigung eines W/Z-Wertes von 0,5 auf Wasser umgerechnet wurden.

Soweit die Zusatzmittel nicht vollständig wasserlöslich waren, wurde eine Aufschlammung eingesetzt, die allerdings während der Messung nicht agitiert wurde. Da Effekte der Inhaltsstoffe wohl nur von wasserlöslichen Bestandteilen ausgehen können, schien uns diese Vorgehensweise gerechtfertigt.

In Bild 6 ist die Bandbreite der mit Verflüssigern (BV) erhaltenen Kurven dargestellt, in Bild 7 diejenige von Verzögerern (VZ). Mit zwei Einpreßhilfen wurde ebenfalls in der beschriebenen Weise verfahren. Die erhaltenen Kurven sind in Bild 8 wiedergegeben. Auch hier ist kein über die Normalwerte hinausgehender Wasserstoffdurchtritt durch die Stahlmembran ersichtlich.

Beurteilung

Das eingangs beschriebene Prüfverfahren mit dem Betonzusatzmittel auf die Eigenschaft kontrolliert werden sollen, das Eindringen von Wasserstoff in Stahl zu fördern, scheint prinzipiell für die Aufgabe geeignet.

Die Versuche mit dem bekannten Wasserstoffpromotor Thiocyanat zeigen eine systematische Abhängigkeit der Stromdichte von dessen Konzentration. Allerdings sind um deutliche Differenzierungen zu ermöglichen, recht hohe Konzentrationen erforderlich, die in Betonzusatzmittel als Nebenbestandteil wohl nicht erreicht werden. Wird jedoch, wie vor Jahren geschehen, reines Thiocyanat als Beschleuniger eingesetzt, würde das Prüfverfahren eine zuverlässige Beurteilung und damit Ablehnung eines Antrages auf Zuteilung eines Prüfzeichens ermöglichen. Für die allgemeine Beurteilung der Meßergebnisse im Hinblick auf Schadensfälle ist zu berücksichtigen, daß starke Aufkonzentrationen im Betonporenwasser örtlich beschränkt auftreten können, sei es durch Verdunsten oder durch adsorptive Anreicherungen.

Für die Prüfung zur Erteilung eines Prüfzeichens muß das Verfahren in der jetzt erprobten Art der Durchführung noch genauer spezifiziert werden. Routineprüfungen müssen dann mit exakten Arbeitsanweisungen erfolgen. Daneben ist eine Verfeinerung der Arbeitstechnik nötig.

Die in die Untersuchung einbezogenen Betonzusatzmittel mit Prüfzeichen zeigen in keinem Fall ein Gefährdungspotential im Hinblick auf wasserstoffinduzierte Brüche bei Spannstahl in Beton.

Das Verfahren erscheint derzeit unter den hier vorgestellten Arbeitsbedingungen gut geeignet, wirtschaftliche Fragestellungen und gegebenenfalls Schadensfälle, die der Thematik der Wasserstoffversprödung zuzuordnen sind, zu bearbeiten.

Literatur

- [1] Kaesche, H.: Die Prüfung der Korrosionsgefährdung von Stahlarmierungen durch Betonzusatzmittel. Zement-Kalk-Gips, 12, (1959), H. 7, S. 289 ff
- [2] Devanathan, M.V.A., Stachurski, Z.: The adsorption und diffusion of electrolytic hydrogen in palladium, Proc. Roy. Soc. London, A 270 (1962).

Anlagen

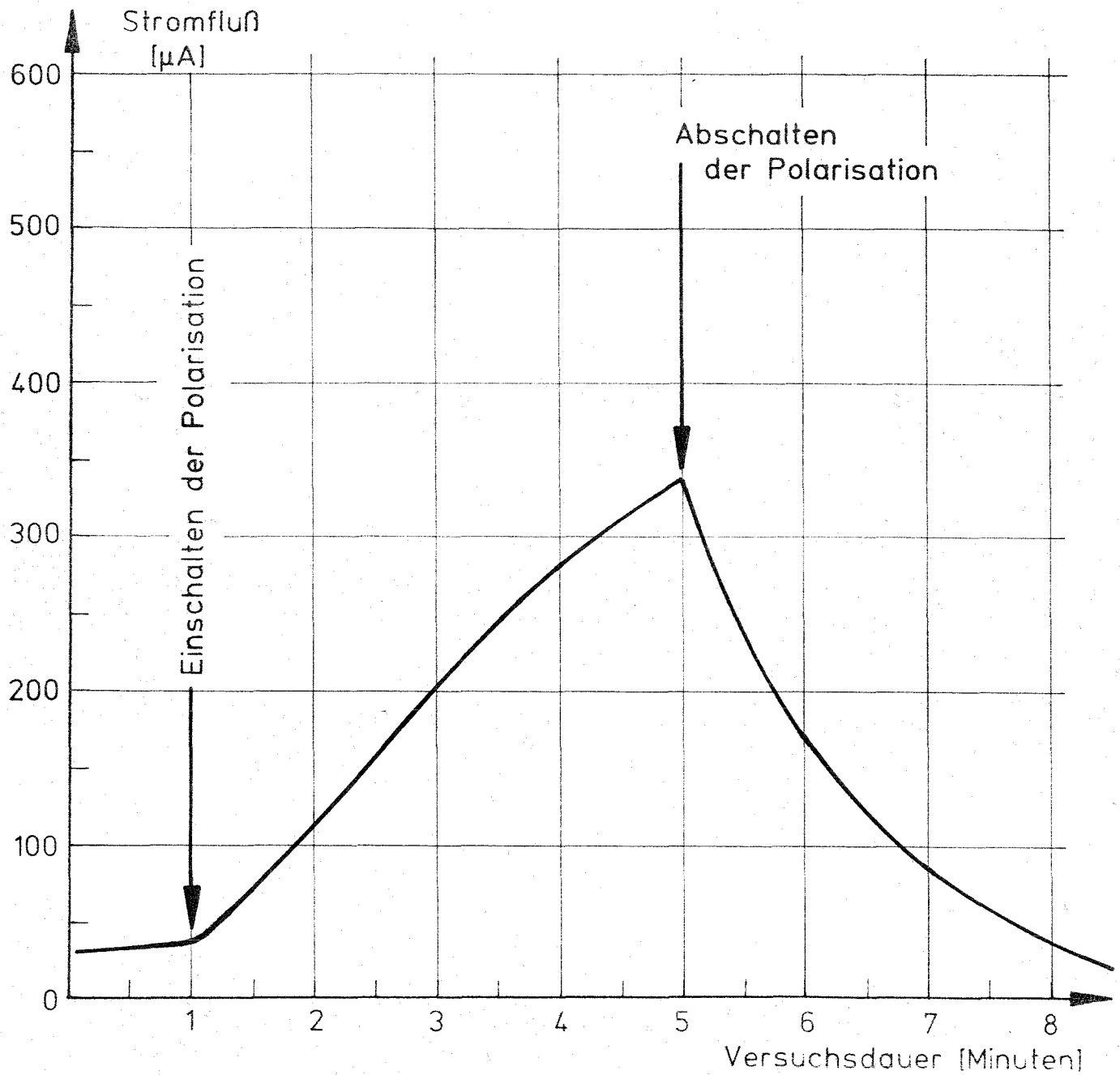


Bild 3: Stromfluß bei Chloridlösung 2 g/Cl⁻/l

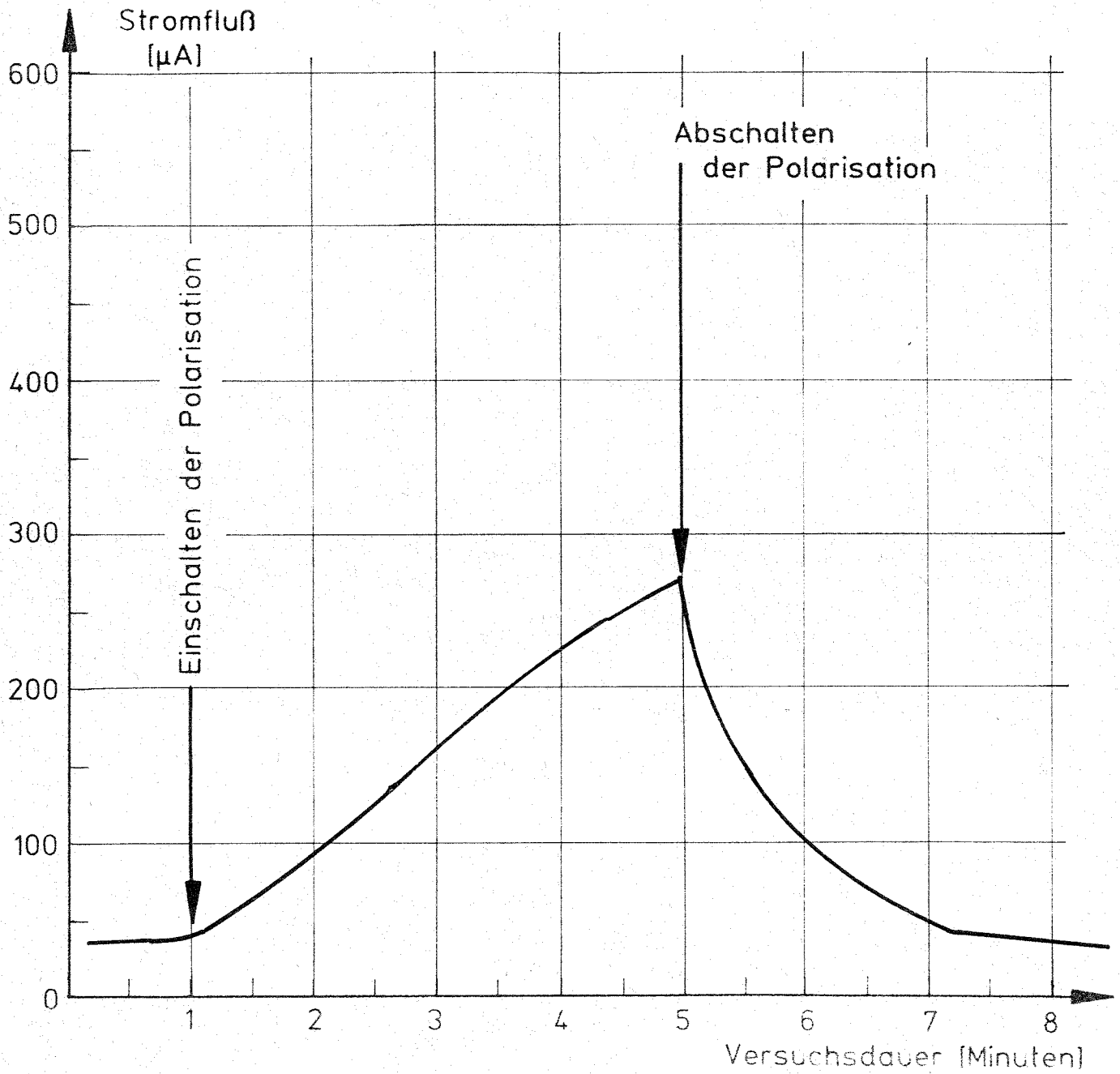


Bild 4: Stromfluß bei Phosphatlösung 25 g $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$

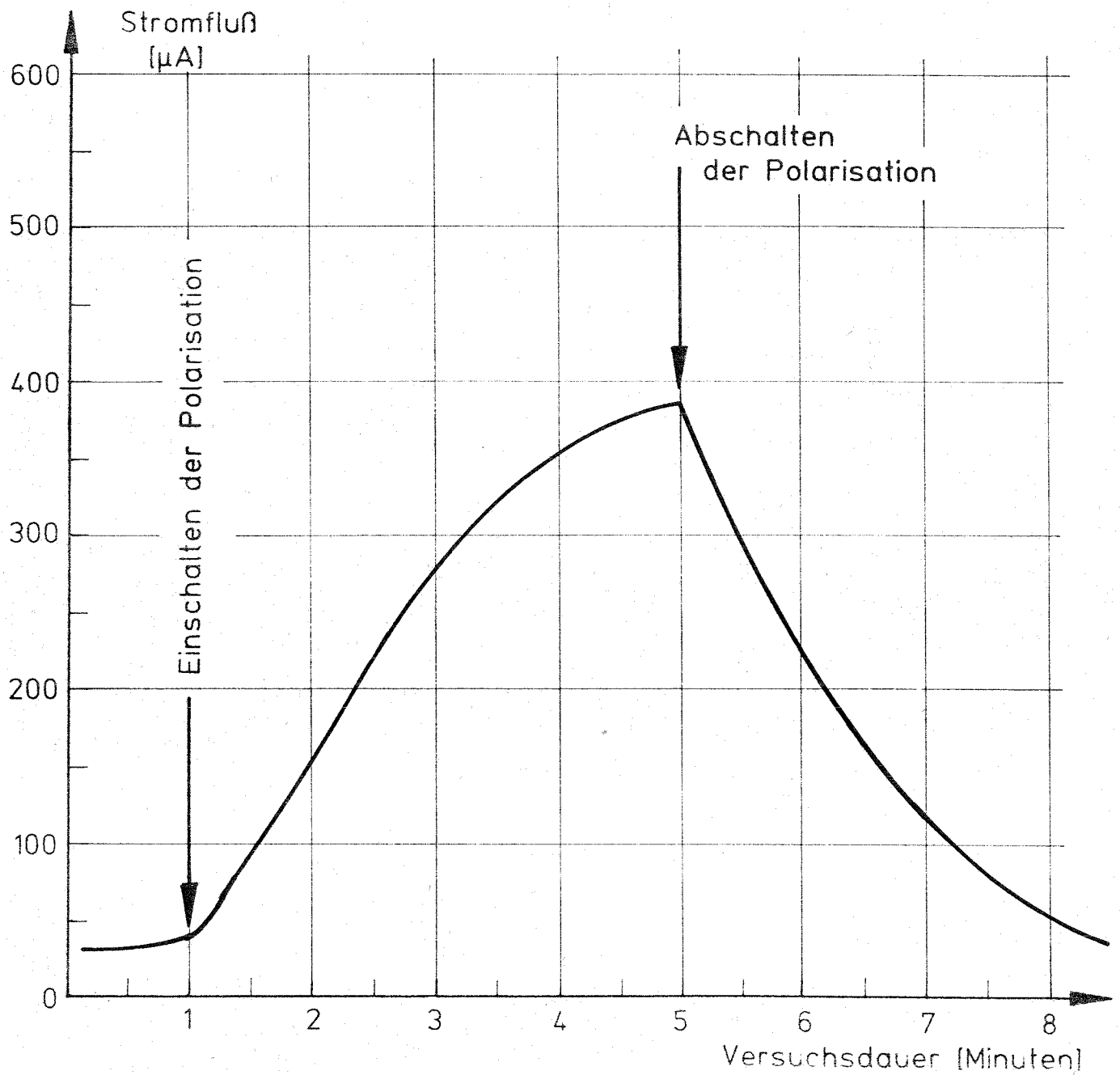


Bild 5: Stromfluß bei Formiatlösung 25 g HCOO^-/l

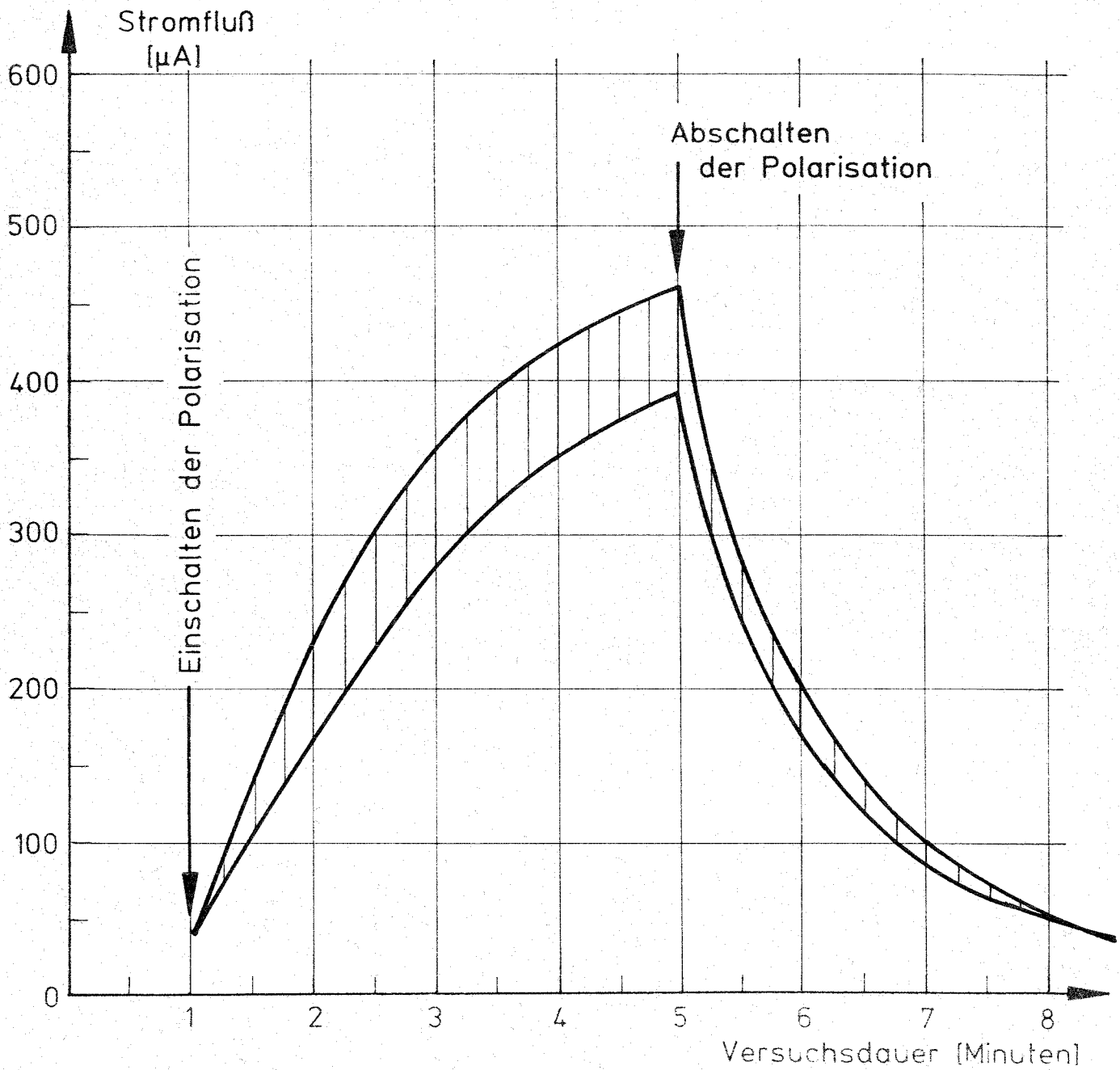


Bild 6: Stromfluß bei 5 handelsüblichen Verflüssigern: doppelte Zusatzmenge des Zulassungsbescheids bezogen auf H_2O bei $W/Z = 0,5$

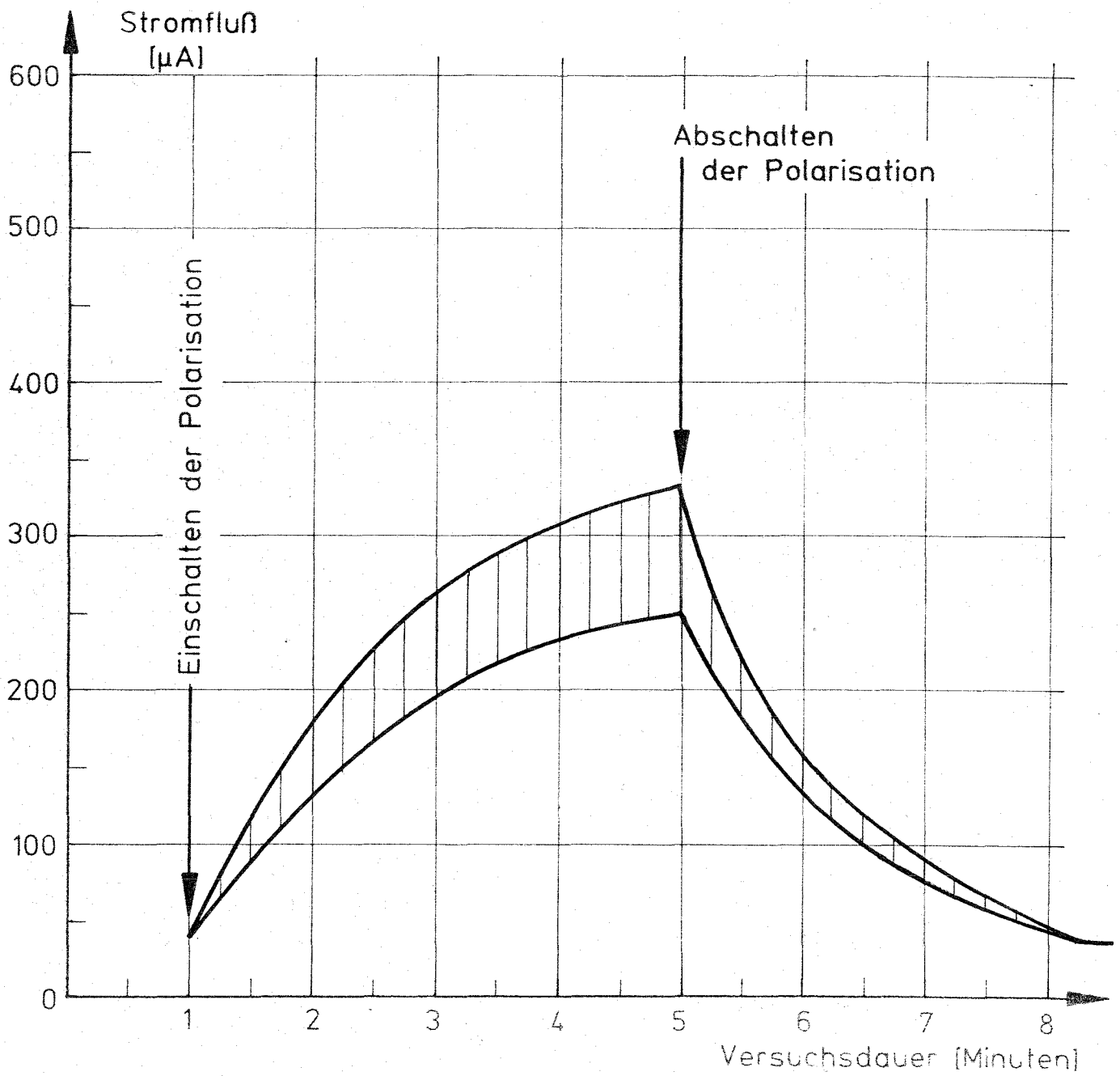


Bild 7: Stromfluß bei 5 handelsüblichen Verzögerern: doppelte Zusatzmenge des Zulassungsbescheids bezogen auf H_2O bei $W/Z = 0,5$

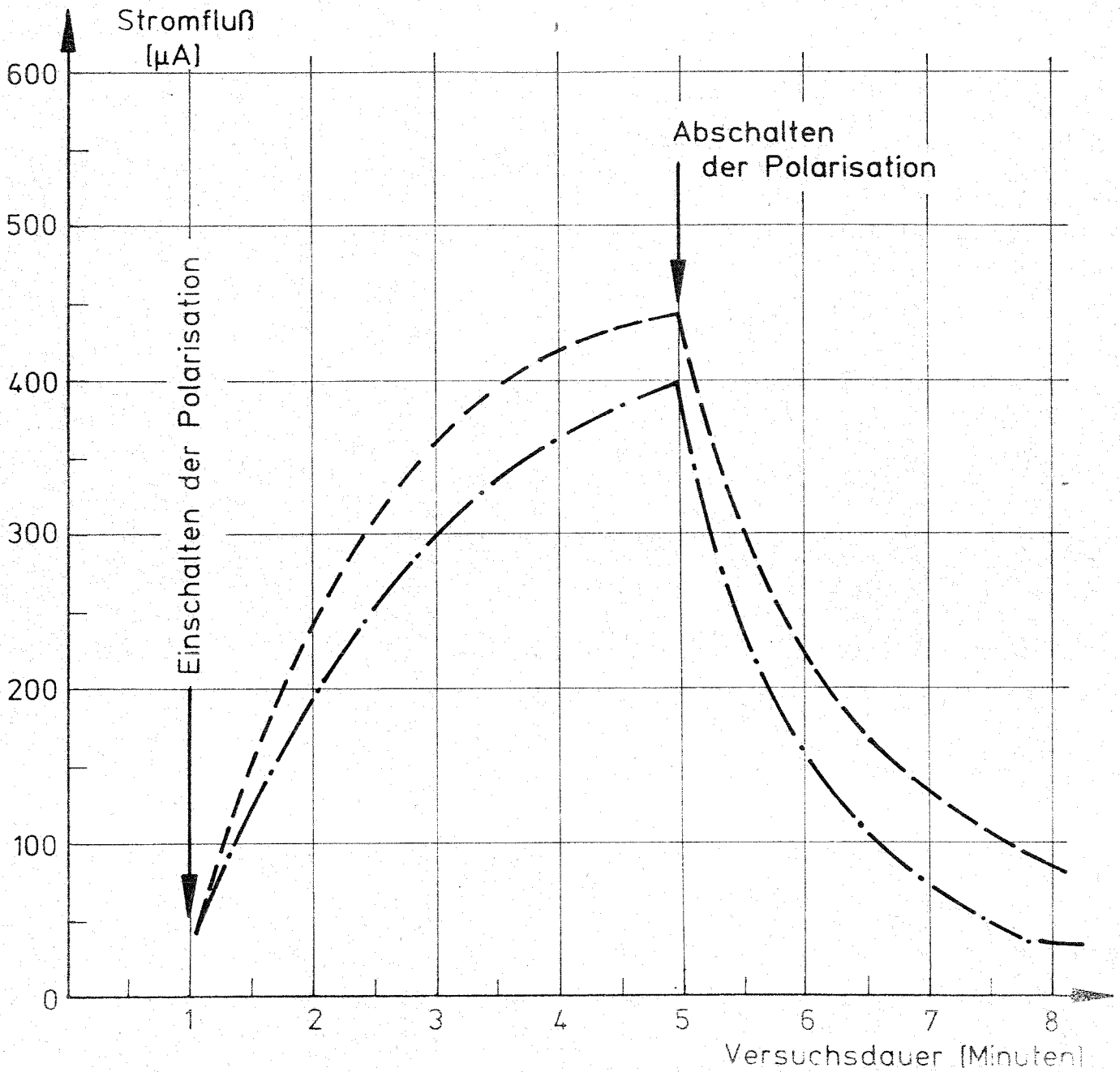


Bild 8: Stromfluß bei 2 handelsüblichen Einpreßhilfen: doppelte Zusatzmenge des Zulassungsbescheids bezogen auf H₂O bei W/Z = 0,5