

Einfluß der erhöhten Beanspruchung
auf die Festigkeitsgrenze von gezogenen
Spannstählen

T 2792

T 2792

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

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

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

© by Fraunhofer IRB Verlag

1998, ISBN 3-8167-5418-X

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

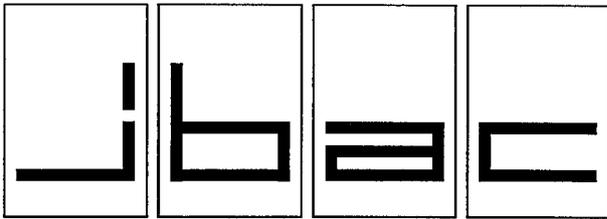
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00

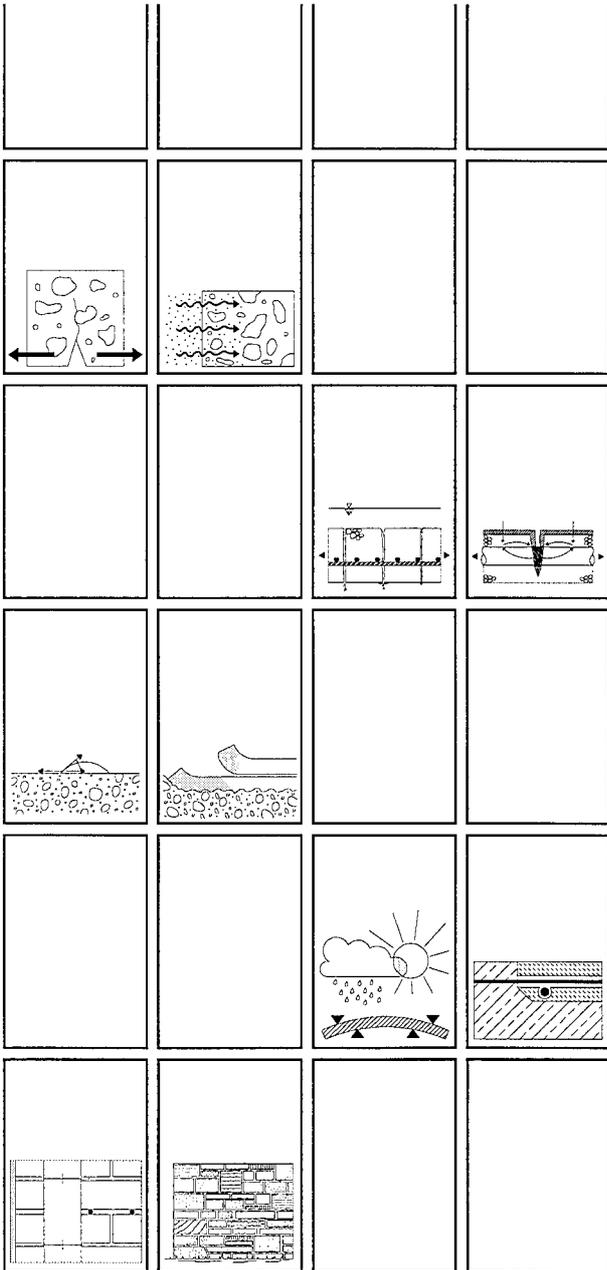
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

e-mail irb@irb.fhg.de

URL <http://www.irb.fhg.de>



Institut für Bauforschung Aachen
 Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule

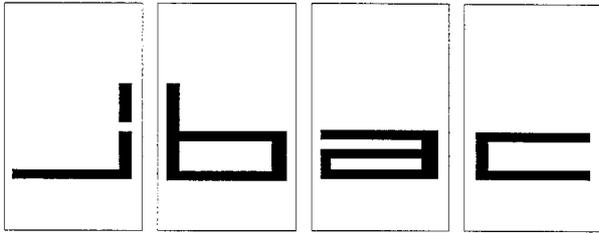


Forschungsbericht F 422

Einfluß der erhöhten Beanspruchung
 auf die Festigkeitsgrenze von gezogenen
 Spannstählen

Baustoff · Bauteil · Bauwerk

Forschung · Entwicklung
Überwachung
Prüfung · Beratung



INSTITUT FÜR BAUFORSCHUNG

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Direktoren: Professor Dr.-Ing. H. R. Sasse · Professor Dr.-Ing. P. Schießl

Postfach, D-52056 Aachen

Schinkelstraße 3, D-52062 Aachen

Telefon (02 41) 80-51 00 · Telex 8 32 704 thac d · Telefax (02 41) 88 88-139

Mo/Fk

2. Ausfertigung

THEMA

Einfluß der erhöhten Beanspruchung auf die Festigkeitsgrenze von gezogenen Spannstählen

- ABSCHLUSSBERICHT -

Forschungsbericht Nr.

F 422

vom 10.11.1997

Projektleiter

Prof. Dr.-Ing. P. Schießl

Sachbearbeiter

Dipl.-Ing. J. Moersch

Auftraggeber/
Förderer

Deutsches Institut für Bautechnik
Reichpietschufer 72-76

10785 Berlin

Auftragsdatum

August 1992

Aktenzeichen

-

Dieser Bericht umfaßt 158 Seiten, davon 112 Textseiten.

Soweit Versuchsmaterial nicht verbraucht ist, wird es nach 4 Wochen vernichtet.

Eine längere Aufbewahrung bedarf einer schriftlichen Vereinbarung.

Die auszugsweise Veröffentlichung dieses Berichtes, seine Verwendung für Werbezwecke sowie die inhaltliche Übernahme in Literaturdatenbanken bedürfen der Genehmigung des ibac.

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>		Seite
1	EINFÜHRUNG	1
2	ZIEL DER UNTERSUCHUNGEN	1
3	KURZE ERLÄUTERUNGEN ZUR METHODIK UND DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN	2
4	LITERATURAUSWERTUNG.....	5
4.1	Analyse von Schadensfällen	5
4.2	Grundlagen der Spannungsrißkorrosion bei Spannstählen	6
4.2.1	Definition	6
4.2.2	Anodische Spannungsrißkorrosion - Einflußparameter und Mechanismen	6
4.2.3	Wasserstoffinduzierte Rißkorrosion - Einflußparameter und Mechanismen.....	7
5	WASSERSTOFFPERMEATIONSTROMMESSUNGEN	9
5.1	Einführung.....	9
5.2	Ziel und Vorgehensweise	9
5.3	Elektrochemische Grundlagen der Wasserstoffpermeation durch Stahl.....	10
5.3.1	Einleitung	10
5.3.2	Wasserstoffabsorption in sauren Lösungen	11
5.3.2.1	Wasserstoffentstehung	11
5.3.2.2	Wasserstofftransport	12
5.3.2.3	Ladungsdurchtritt und Adsorption	16
5.3.2.4	Wasserstoffaufnahme und Konkurrenzreaktionen	25
5.3.3	Wasserstoffabsorption in schwach sauren bis neutralen Lösungen	31
5.3.4	Die Reaktionsschritte bis zur Wasserstoffabsorption in alkalischen Lösungen	32
5.4	Durchführung der Wasserstoffpermeationsstrommessungen	35
5.4.1	Aufbau der Wasserstoffpermeationsstrommeßzelle	35
5.4.2	Meßtechnik.....	36
5.4.3	Art und Vorbehandlung der Stahlmembran	38
5.4.4	Versuche mit verdünnter Schwefelsäure.....	39

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>		Seite
5.4.4.1	Versuchsbeschreibung.....	39
5.4.4.2	Beschreibung und Bewertung der Ergebnisse der Versuchsreihe A - Einfluß des Promotorgehaltes.....	40
5.4.4.3	Beschreibung und Bewertung der Ergebnisse der Versuchsreihe B - Einfluß der Polarisierung.....	45
5.4.4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche mit verdünnter Schwefelsäure.....	47
5.4.5	Versuche mit der Prüflösung A der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92).....	48
5.4.5.1	Versuchsbeschreibung.....	48
5.4.5.2	Beschreibung und Bewertung der Ergebnisse der Versuche mit der Prüflösung A der DIBt-Richtlinie.....	49
5.4.6	Versuche mit Zementleimsuspension und Spalteffekt.....	50
5.4.6.1	Versuchsbeschreibung.....	50
5.4.6.2	Beschreibung und Bewertung der Ergebnisse der Versuchsreihe A mit natürlichem Sauerstoffgehalt.....	52
5.4.6.3	Beschreibung und Bewertung der Ergebnisse der Versuchsreihe B mit erhöhtem Sauerstoffgehalt.....	54
5.4.6.4	Beschreibung und Bewertung der Ergebnisse der Versuchsreihe C mit geringem Sauerstoffgehalt.....	54
5.4.6.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche mit Zementleimsuspension und Spalteffekt.....	56
5.4.7	Gegenüberstellung der unterschiedlichen Prüflösungen - Schlußfolgerungen für die folgenden Korrosionsprüfungen.....	57
6	PROBENMATERIAL - CHARAKTERISIERUNG DER SPANNDRAHT-TYPEN.....	59
6.1	Mechanische Kennwerte und Verformungskennwerte.....	59
6.2	Chemische Analysen des Ausgangsmaterials.....	60
6.3	Gefügeuntersuchung des Ausgangsmaterials.....	63
6.4	Bewertung der Untersuchungsergebnisse am Ausgangsmaterial.....	63

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

7	ZUGVERSUCHE NACH WASSERSTOFFBELADUNG	63
7.1	Einführung.....	63
7.2	Lastgeregelte Zugversuche nach Lagerung in Schwefelsäure	65
7.2.1	Durchführung der Prüfung	65
7.2.2	Vorbereitung der Spanndrahtproben - Probenumfang	65
7.2.3	Zusammensetzung der Prüflösung	65
7.2.4	Ergebnisse der lastgeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in Schwefelsäure	66
7.2.4.1	Prüfergebnisse getrennt für jeden Spanndrahttyp	66
7.2.4.2	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der lastgeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in Schwefelsäure.....	70
7.3	Weggeregelte Zugversuche nach Lagerung in der Prüflösung B aus der Richtlinie des DIBt für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen	71
7.3.1	Durchführung der Prüfung	71
7.3.2	Vorbereitung der Spanndrahtproben - Probenumfang	71
7.3.3	Zusammensetzung der Prüflösung B	72
7.3.4	Ergebnisse der weggeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in der Prüflösung B	72
7.3.5	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der weggeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in Prüflösung B.....	74
7.4	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der last- und weggeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung	75
8	ZEITSTANDVERSUCHE IN VERDÜNNTER SCHWEFELSÄURE MIT PROMOTOR UND KONSTANTER KATHODISCHER POLARISIERUNG DER SPANNSTAHL OBERFLÄCHE	76
8.1	Einführung.....	76
8.2	Durchführung der Prüfung	76
8.3	Vorbereitung der Spanndrahtproben - Probenumfang	77
8.4	Zusammensetzung der Prüflösung	77

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>		Seite
8.5	Ergebnisse und Bewertung der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche	78
8.5.1	Einfluß des Belastungsniveaus	78
8.5.2	Einfluß einer plastischen Vorverformung - Überspanneffekt.....	82
8.5.3	Einfluß der Festigkeit bei gezogenen Spanndrähten und Litzen.....	84
8.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche	87
9	ZEITSTANDVERSUCHE GEMÄSS DER DIBT-RICHTLINIE FÜR ZULASSUNGS- UND ÜBERWACHUNGSPRÜFUNGEN AN SPANNSTÄHLEN (FASSUNG 92) IN PRÜFLÖSUNG A	88
9.1	Einführung.....	88
9.2	Durchführung der Prüfung	88
9.3	Vorbereitung der Spanndrahtproben - Probenumfang	89
9.4	Zusammensetzung der Prüflösung	89
9.5	Ergebnisse und Bewertung der Zeitstandversuche gemäß der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) in Prüflösung A	90
9.5.1	Auswertung der Standzeiten	90
9.5.2	Auswertung der Zugversuche	91
9.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Zeitstandversuche gemäß der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) in Prüflösung A	91
10	ZEITSTANDVERSUCHE MIT MÖRTELELEKTRODEN	92
10.1	Einführung.....	92
10.2	Durchführung der Versuche.....	92
10.3	Vorbereitung der Spanndrahtproben - Probenumfang	93

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>		Seite
10.4	Zusammensetzung der Prüflösung	94
10.5	Ergebnisse und Bewertung der Zeitstandversuche mit Mörtелеlektroden	94
11	ZEITSTANDVERSUCHE MIT ÜBERLAGERTEN PRAXISNAHEN LASTWECHSELN	96
11.1	Einführung.....	96
11.2	Durchführung der Prüfungen	97
11.2.1	Einführung.....	97
11.2.2	Prüfungen an gezogenen Spanndrähten	97
11.2.3	Prüfungen am vergüteten Spanndraht	98
11.3	Vorbereitung der Spanndrahtproben - Probenumfang	99
11.3.1	Prüfungen an gezogenen Spanndrähten	99
11.3.2	Prüfungen am vergüteten Spanndraht	99
11.4	Zusammensetzung der Prüflösungen	99
11.4.1	Prüfungen an gezogenen Spanndrähten	99
11.4.2	Prüfungen am vergüteten Spanndraht	99
11.5	Ergebnisse und Bewertung der Zeitstandversuche mit überlagerten praxis- nahen Lastwechseln	100
11.5.1	Prüfungen an gezogenen Spanndrähten	100
11.5.2	Prüfungen am vergüteten Spanndraht	101
11.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Zeitstandversuche mit überlagerten praxisnahen Lastwechseln.....	102
12	ZUSAMMENFASSUNG ALLER WESENTLICHEN ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE PRAXIS	102
13	LITERATUR.....	105
	TABELLEN.....	A1-A2
	BILDER.....	B1-B34
	FOTOS.....	C1-C10

1 EINFÜHRUNG

Im Rahmen der europäischen Normung gibt es, von deutscher Seite nicht unterstützte, Tendenzen, Festigkeitsklassen gezogener Spanndrähte deutlich über dem derzeit in Deutschland üblichen Festigkeitsniveau festzulegen. In der deutschen Fachöffentlichkeit und im zuständigen DIN/FES-Spiegelausschuß wurden gegen eine solche Erhöhung Bedenken angemeldet, da bei Schadensanalysen und Laboruntersuchungen festgestellt wurde, daß die Empfindlichkeit des Spannstahles gegenüber einer wasserstoffinduzierten Rißkorrosion mit zunehmender Festigkeit ansteigt. Ferner wurde festgestellt, daß die Anfälligkeit für eine wasserstoffinduzierte Rißkorrosion des Spannstahles in einem wesentlichen Maße vom Herstellverfahren beeinflußt wird. Kaltgezogene Drähte und Litzen verhalten sich i. d. R. weniger empfindlich gegenüber einer wasserstoffinduzierten Rißkorrosion als vergütete Drähte oder warmgewalzte Stähle. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß sich gezogene Drähte mit einer hohen Festigkeit ebenfalls empfindlich hinsichtlich einer wasserstoffinduzierten Rißkorrosion verhalten. Ein weiterer Grund für die geäußerten Bedenken ergibt sich aus dem Umstand, daß sich die kurzzeitig zur Überwindung der Hüllrohrreibung zugelassenen Spannungen beim Vorspannvorgang nach DIN 4227 und EC 2 zwar auf einen Wert unterhalb der 0,1 % Dehngrenze einstellen, daß aber dennoch unter Baustellenbedingungen in Einzelfällen ein kurzzeitiges Überschreiten der 0,2 %-Dehngrenze z. B. an Umlenkpunkten möglich erscheint. Die durch eine solche Belastung hervorgerufenen plastischen Verformungen können die Empfindlichkeit des Spannstahles gegenüber einer wasserstoffinduzierten Rißkorrosion erhöhen, da hierdurch z. B. die Diffusion und die Löslichkeit des atomaren Wasserstoffs im Stahl verändert werden.

2 ZIEL DER UNTERSUCHUNGEN

Ziel der Untersuchungen war die Klärung der Frage, bis zu welchen Festigkeiten gezogene Spannstähle verwendet werden können, ohne daß die Gefahr einer wasserstoffinduzierten Rißkorrosion besteht. Darüber hinaus sollte auch geklärt werden, ob durch ein kurzzeitiges Überspannen und der dadurch hervorgerufenen plastischen Verformung die Empfindlichkeit des Spannstahles gegenüber einer wasserstoffinduzierten Rißkorrosion erhöht wird.

3 KURZE ERLÄUTERUNGEN ZUR METHODIK UND DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN

Wie im Untersuchungsantrag beschrieben, wurde zunächst eine Auswertung der Fachliteratur durchgeführt. Ausgehend von den Ergebnissen der Literaturlauswertung, die im folgenden Kapitel 4 zusammengefaßt sind, wurde der Versuchsplan wie folgt aufgestellt:

*a) Wasserstoffpermeationsstrommessungen an Stahlmembranen
(Kapitel 5; Abschnitt 5.1-5.4.7):*

Mit dieser Meßtechnik kann die Wasserstoffmenge bestimmt werden, die ein Stahl unter bestimmten Elektrolytbedingungen aufnimmt. Die Stahlmembran absorbiert Wasserstoff in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung, der dann dem Konzentrationsgefälle folgend durch die Stahlmembran zur gegenüberliegenden Stahloberfläche permeiert und dort aufgrund des Versuchsaufbaus die Stahlmembran wieder verläßt, wobei ein direkt proportionaler Elementstrom gemessen werden kann. Da die Permeationsstrommessung keine gängige Meßtechnik darstellt, werden die elektrochemischen Grundlagen aufgearbeitet und der Beschreibung der Prüfung vorangestellt, so daß letztlich die Bewertung der Ergebnisse der Permeationsstrommessungen leichter nachvollzogen werden kann.

Die Permeationsstrommessungen wurden zur Charakterisierung der Wasserstoffaktivitäten der in den unterschiedlichen Zeitstandversuchen verwendeten Prüflösungen und Prüfbedingungen durchgeführt, wodurch der Vergleich und die Bewertung der jeweiligen Ergebnisse der anschließend durchgeführten Zeitstandversuche ermöglicht wurde.

*b) Charakterisierung der verwendeten Spanndrähte und Litzen
(Kapitel 6; Abschnitt 6.1-6.3):*

Anhand von Zugversuchen wurden für alle Varianten (5 gezogene Drähte, 1 vergüteter Draht (N40 aus Abbruch) und 6 Litzen), die Festigkeits- und Verformungskennwerte zusätzlich zu den Herstellerangaben bestimmt. Die chemische Zusammensetzung wurde durch Stückanalysen ermittelt. Zudem lagen für die meisten Varianten die Ergebnisse der Schmelzanalysen als Herstellerangaben vor. Darüber hinaus wurden an den meisten Varianten metallographische Gefügeuntersuchungen durchgeführt.

Diese Untersuchungen wurden durchgeführt, um einen Zusammenhang zwischen der Art der Herstellung der Spanndrähte und Litzen und deren Empfindlichkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Rißkorrosion prüfen zu können.

c) *Zugversuche nach Wasserstoffbeladung*
(Kapitel 7; Abschnitt 7.1-7.4):

Es wurden last- und weggeregelte Zugversuche an Einzeldrähten nach vorheriger lastfreier Beladung mit Wasserstoff in 2 unterschiedlichen Prüflösungen und mit unterschiedlichen Beladungszeiten durchgeführt. Es wurden die Festigkeits- und Verformungskennwerte ermittelt und mit denen des Ausgangsmaterials verglichen.

Diese Versuche wurden als Vorversuche bzw. Schnellversuche durchgeführt, um einen ersten Überblick über die Empfindlichkeit der Spanndrähte und Litzen gegenüber einer wasserstoffinduzierten Ribkorrosion zu gewinnen und somit vorab einen Hinweis z. B. auf evtl. vorhandene Festigkeitsgrenzen zu erhalten. Hierdurch sollte bewirkt werden, daß die Anzahl der zeitaufwendigen Zeitstandversuche reduziert werden kann.

d) *Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Stahloberfläche*
(Kapitel 8; Abschnitt 8.1-8.6):

Aufgrund der großen Anzahl der zu prüfenden Spanndrähte und Litzen und der Vielzahl der zu untersuchenden Einflußparameter auf die Anfälligkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Ribkorrosion, mußten wegen der Laufzeit des Forschungsvorhabens und der begrenzten Kapazität der Prüfeinrichtungen die Prüfzeiten kurz gehalten werden. Die Eignung der gewählten Prüfbedingungen und die Aussagekraft der Prüfergebnisse wird durch die Fachliteratur bestätigt.

Im Rahmen dieser Prüfreihe wurde an allen Varianten die Standzeit in Abhängigkeit von der Belastung ermittelt. Die Belastung variierte je nach Spanndraht bzw. Litze im Bereich zwischen 5 % der Zugfestigkeit und der jeweiligen 0,2 %-Dehngrenze. Hierdurch sollte der Einfluß der Belastung (incl. plastische Verformungen), der Festigkeit und der Art der Herstellung auf die Anfälligkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Ribkorrosion ermittelt werden.

**e) Zeitstandversuche gemäß der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) in Prüflösung A
(Kapitel 9; Abschnitt 9.1 - 9.6):**

Diese Prüfreihe wurde mit einigen Einzeldrähten durchgeführt, um die Ergebnisse der vorab unter d) beschriebenen Prüfreihe an die bereits in der Literatur bekannten Ergebnisse an Spanndrähten anzubinden bzw. zu übertragen und dadurch die Bewertung der Ergebnisse aller Zeitstandversuche im Hinblick auf deren Bedeutung für die Praxis zu erleichtern.

**f) Zeitstandversuche mit Mörtelelektroden
(Kapitel 10; Abschnitt 10.1 - 10.5):**

In dieser Versuchsreihe sollten die praxisnahen Bedingungen für einen Spanndraht im nachträglichen Verbund nachgestellt werden. Hierdurch sollte untersucht werden, ob ein Reißfortschritt unter praxisnahen Bedingungen möglich ist. Unmittelbar nach dem Vorspannen wurde dazu der jeweilige Draht mit der Prüflösung A gemäß der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) umgeben, um eine Vorkorrosion einzuleiten. Nach 7 Tagen wurde die Prüflösung entfernt und der Verpreßvorgang durch die Ummantelung des Spanndrahtes mit einer Mörtelelektrode simuliert.

**g) Zeitstandversuche mit überlagerten praxisnahen Lastwechseln
(Kapitel 11; Abschnitt 11.1 -11.6):**

Zur Berücksichtigung des Einflusses von praxisnahen Lastwechseln auf die Anfälligkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Rißkorrosion wurden an einigen kaltgezogenen Spanndrähten den jeweiligen Oberspannungen 55 % und 75 % der Zugfestigkeit eine Spannungsamplitude von $2 \cdot \sigma_a = 50 \text{ N/mm}^2$ mit einer Frequenz von $f = 3,5 \text{ s}^{-1}$ überlagert und diese in verdünnter Schwefelsäure mit $\text{pH} = 2$ und 250 mg/l Kaliumsulfid potentiostatisch ($U = -1,0 \text{ VSHE}$) bis zum Bruch mit Wasserstoff beladen. Für den vergüteten Spanndraht N40 aus einem abgebrochenen Bauwerk wurden diese Versuche in analoger Weise ohne Polarisierung in der Prüflösung A gemäß der DIBt-Richtlinie (s. o.) durchgeführt.

Eine Übersicht über die an den Spanndrähten und Litzen durchgeführten Versuche liefert Tabelle A1 im Anhang A.

4 LITERATURAUSWERTUNG

4.1 Analyse von Schadensfällen

Seit der Einführung der Spannbetonbauweise sind wiederholt Spannstahlbrüche infolge von Spannungsrißkorrosion aufgetreten, von denen einige zum Versagen einzelner Bauteile geführt haben. Die Analyse und Auswertung solcher Schadensfälle /1, 2/ ergab, daß Spannstahlbrüche im wesentlichen auf 4 unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden können. Diese sind:

- Konstruktionsfehler,
- Mängel in der Ausführung wie z. B.
 - eine ungenügende Betondeckung bei einer Ausführung mit sofortigem Verbund,
 - ein nicht ausreichendes Verpressen des Hüllrohres bei einer Ausführung mit nachträglichem Verbund,
- eine herstellungsbedingte Empfindlichkeit des Spannstahles z. B. hinsichtlich einer Wasserstoffversprödung und
- das Vorhandensein von korrosionsauslösenden Bedingungen an der Spannstahloberfläche wie z. B.
 - pH-Wert-Absenkung infolge Karbonatisierung,
 - Fremdmetallkontakt (Sn, Al, Cu) und
 - aggressive Stoffe im Porenwasser wie z. B. Chloride, Nitrate, Schwefelverbindungen, Rhodanide und Cyanide.

In vielen Fällen wurde als Schadensursache eine Kombination bzw. eine Überlagerung von zumindest zwei der oben genannten Ursachen gefunden. Andererseits wurden aber auch vereinzelt Spannstahlbrüche bei Spannbetonbauteilen festgestellt, bei denen keine von den beschriebenen Schadensursachen zugrundegelegt werden konnte /3/. Ferner wurde festgestellt, daß Spannstahlbrüche sehr früh z. B. schon auf dem Ring, oder innerhalb der ersten vier Wochen nach dem Vorspannen, aber auch fünf Jahre nach dem Vorspannen aufgetreten sind /1/.

4.2 Grundlagen der Spannungsrißkorrosion bei Spannstählen

4.2.1 Definition

In der DIN 50 900 Teil 1 ist die Spannungsrißkorrosion definiert als Rißbildung mit inter- oder transkristallinem Verlauf in Metallen unter Einwirkung bestimmter Korrosionsmedien bei rein statischen oder mit überlagerten, niederfrequent schwellenden Zugbeanspruchungen. Ferner wird bei der Spannungsrißkorrosion noch zwischen einer elektrolytischen (anodischen) und einer metallphysikalischen (wasserstoffinduzierten) Rißbildung unterschieden.

4.2.2 Anodische Spannungsrißkorrosion - Einflußparameter und Mechanismen

Die Voraussetzung für das Auftreten der anodischen Spannungsrißkorrosion ist, daß ein kritisches System „Werkstoff und Korrosionsmedium“ vorliegt und gleichzeitig statische oder zeitlich zunehmende oder zeitlich mit niedriger Frequenz wechselnde Zugspannungen vorherrschen. Ist diese Grundbedingung erfüllt, dann wird die anodische Spannungsrißkorrosion ausgelöst:

- nach Überschreitung der kritischen Grenzspannung oder bei Vorherrschen kritischer Dehnraten und
- bei Vorliegen bestimmter Systemparameter wie z. B.:
 - kritische Potentialwerte,
 - mediumseitige Parameter: Konzentration, Temperatur, pH-Wert,
 - metallurgische Einflüsse: Legierungsgehalte, Gefüge, Gitterstruktur, Ausscheidungen.

Zusätzlich zu den oben genannten Einflußparametern stellt das Vorhandensein einer Deckschicht bzw. die Deckschichtbildung eine notwendige aber keine hinreichende Voraussetzung für das Eintreten der anodischen Spannungsrißkorrosion dar. Hintergrund hierfür ist die zum Mechanismus der anodischen Spannungsrißkorrosion bestehende Modellvorstellung, die von einer lokal begrenzten anodischen Metallauflösung an einem infolge des Auftretens der o.g. Einflußparameter aktivierten Rißgrund ausgeht. Die Bildung eines scharfen Risses wird dadurch erklärt, daß die während des Korrosionsprozesses neu entstehenden Rißflanken sofort durch den Aufbau von Passivschichten geschützt werden, da andernfalls der wachsende Riß abgestumpft wird /4/. Hierdurch ergeben sich zwischen Rißgrund und Rißflanke mitunter beträchtliche Potentialdifferenzen, die am Rißgrund zu hohen anodi-

schen Teilstromdichten führen können. Erreicht die durch die anodische Metallauflösung bewirkte Rißausbreitung die kritische Größenordnung, so daß die Belastbarkeit des Restquerschnittes bzw. die maximal ertragbare Spannungsintensität überschritten wird, dann erfolgt der Gewaltbruch des Restquerschnittes.

Für die im Spannbetonbau verwendeten Spannstähle und die dort auftretenden Korrosionsbedingungen ist das Auftreten der reinen anodischen Spannungsrißkorrosion nur sehr selten beobachtet worden /1/. Ein für diese Sthle typisches Spannungsrißkorrosion auslösendes Medium sind nitrathaltige Elektrolyte, welche auch zum Nachweis der Spannungsrikorrosionsempfindlichkeit von Spannstählen verwendet werden. In der Praxis kommen Nitrate z. B. in Bauteilen von Viehstaldecken vor.

4.2.3 Wasserstoffinduzierte Rißkorrosion - Einflußparameter und Mechanismen

Im Gegensatz zur klassischen anodischen Spannungsrißkorrosion sind die Bedingungen für das Auftreten der wasserstoffinduzierten Rißkorrosion weniger spezifisch. Die wesentliche Bedingung ist, daß diffusibler atomarer Wasserstoff in den metallischen Werkstoff eindringt. Für die im Spannbetonbau üblicherweise verwendeten Spannstähle werden zur Zeit unterschiedliche Vorgänge diskutiert, die zur Diffusion des atomaren Wasserstoffs in das Spannstahlgefge führen können.

Im Zeitraum von der Herstellung der Spannstähle bis zum Betonieren bzw. zum Verpressen der Hüllrohre kann die Spannstahloberfläche während des Transportes der Spannstähle, ihrer Lagerung und im schon vorgespannten Zustand wäßrigen neutralen bis sauren Elektrolyten ausgesetzt sein. Die in diesen Elektrolyten ablaufenden Korrosionsprozesse bewirken mit ihrer kathodischen Teilreaktion eine Wasserstoffabscheidung an der Spannstahloberfläche. Der dort adsorbierte, atomare Wasserstoff H_{ad} kann nun entweder zu molekularem Wasserstoff (H_{2ad}) rekombinieren und ausgasen, sich mit Sauerstoff zu Wasser verbinden oder in das Innere des Metalls diffundieren.

Ist die Spannstahloberfläche alkalischen Elektrolyten ausgesetzt, wie es z. B. bei Spanndrähten in Hüllrohren vor dem Verpressen infolge eindringender Betonierblutwsser beobachtet wurde /1/, oder wie es nach dem Betonieren bzw. Verpressen des Hüllrohres der Fall ist, geht man zur Zeit von folgenden Mechanismen der Wasserstoffabscheidung an der Spannstahloberfläche aus:

In /5/ wurde festgestellt, daß es in engen Spalten und Rissen infolge einer Hydrolysereaktion der Metallionen zu einer Absenkung des pH-Wertes kommen kann. Solche Spalten oder Risse können im Spannbetonbau entweder durch eine reine, anodische Spannungsrißkorrosion als Initialschritt oder durch lochfraßerzeugende Agentien wie z. B. Chloride entstehen, oder existieren konstruktionsbedingt an Berührstellen der Spannstähle untereinander oder mit einem metallischen Hüllrohr, oder werden durch mechanische Verletzungen der Spannstahloberfläche eingetragen. Wird nun ein solcher Spalt bzw. Riß z. B. durch die bei der Hydrolyse entstandenen Korrosionsprodukte abgeschirmt und somit die Diffusion von OH⁻-Ionen und Sauerstoff zum Spalt bzw. Riß verhindert, dann können sich Wasserstoffaktivitätsbedingungen entsprechend denen bei sauren Elektrolyten (s. o.) vor der Rißspitze einstellen. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem abgekoppelten Elektrolyten. Diese Modellvorstellung zur Wasserstoffabscheidung in alkalischen Elektrolyten ist zwar noch nicht restlos bewiesen, stimmt aber mit Untersuchungsergebnissen überein /4/, bei denen fraktographisch spröde Brüche bei anodischen Spannungsrißkorrosionsversuchen nachgewiesen werden konnten und die Rißausbreitungsgeschwindigkeit nicht allein mit einer anodischen Metallauflösung erklärt werden konnte. Neben den Elektrolytbedingungen ist als weiterer Einflußparameter die Beschaffenheit der Spannstahloberfläche von Bedeutung. So hemmen z. B. oxidische Verunreinigungen, im speziellen vorab ausgebildete Deckschichten in der Regel die Eindiffusion des atomaren Wasserstoffs. Im Rahmen des Kapitels 5 „Permeationsstrommessungen“ wird hierauf ausführlich eingegangen.

Bisher wurden in diesem Abschnitt ausschließlich die Bedingungen diskutiert, welche zu einer erhöhten Wasserstoffaktivität an der Spannstahloberfläche führen. Dies ist jedoch nur die Vorbedingung für die wasserstoffinduzierte Rißkorrosion. Die tatsächliche Schädigung des Spannstahles erfolgt erst, wenn atomarer Wasserstoff in das Stahlgefüge eindiffundiert. Der absorbierte atomare Wasserstoff kann im Metall gelöst vorliegen, wobei er sich interstitiell auf Zwischengitterplätzen einlagert, oder sich in sogenannten Fallen (Hohlräume, Versetzungen, Gitterfehler, Grenzflächen) sammelt, oder er kann an inneren Fehlstellen rekombinieren. Wird der Wasserstoff an der Stahloberfläche atomar angeboten, wie es bei einer elektrolytischen Beladung oder bei Korrosionsprozessen der Fall ist, kann es bei der Rekombination zu molekularem Wasserstoff zu einer Rißbildung im Stahl infolge eines erhöhten inneren Gasdruckes kommen /6/. Neben der Sprengdruckhypothese werden gegenwärtig die Adsorptionstheorie (Abnahme der Oberflächenenergie durch Anlagerung von H-Atomen an eine Rißspitze), die Versetzungstheorie (Anreicherung von Wasserstoff in Bereichen hoher Versetzungsdichte mit Behinderung der Versetzungsbewegung) und die Dekohäsionstheorie (Herabsetzung der Bindungskräfte der Metallatome im Gitter durch atomaren Wasserstoff) als Schadensmechanismen diskutiert.

5 WASSERSTOFFPERMEATIONSTROMMESSUNGEN

5.1 Einführung

Beim Studium der Wasserstoffversprödung von Spannstählen interessiert die Frage, unter welchen Bedingungen es zu einer Wasserstoffadsorption auf der Spannstahloberfläche und zu einer Wasserstoff- bzw. Protonenabsorption durch das Metallgefüge kommen kann. Wesentliche Einflußgrößen auf diese Vorgänge sind hierbei in der Zusammensetzung des Elektrolyten und den Werkstoff- und Oberflächeneigenschaften des Spannstahls zu sehen. Um diese Einflußgrößen bewerten zu können, benötigt man eine Meßtechnik, die es erlaubt, die Wasserstoff- bzw. Protonenaufnahme des Spannstahls über die Zeit zu messen. M.A.V. Devanathan und Z. Stachurski /19/ entwickelten als erste eine Meßmethode zur Untersuchung der Wasserstoffpermeation in Form der Devanathanzelle. Die von ihnen entwickelte Doppelzelle besteht aus einem Korrosions- und einem Meßraum, die durch eine dünne Metallmembran voneinander getrennt sind. Der Korrosionsraum enthält den zu prüfenden Elektrolyten, der Meßraum Natronlauge. Der im Korrosionsraum entstandene Wasserstoff wird an der Eintrittsseite der Membran abgeschieden und vom Metall absorbiert. Unter Wechselwirkung mit dem Metallgefüge diffundiert er dann durch die Membran hindurch (Permeation) und tritt auf der Seite des Meßraumes aus, wobei er aufgrund der anodischen Polarisation der Austrittsseite oxidiert wird und dadurch als Strom quantitativ meßbar ist. Diese Meßtechnik wurde im Rahmen der in Abschnitt 5.4 beschriebenen Versuche angewendet.

5.2 Ziel und Vorgehensweise

Wie in Abschnitt 3 bereits kurz beschrieben, wurden im Rahmen aller Zeitstandversuche des Forschungsvorhabens 3 unterschiedliche Prüflösungen eingesetzt, um den Anforderungen hinsichtlich Prüfumfang, Dauer des gesamten Forschungsprogramms und Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Praxis gerecht zu werden. Bei den Prüflösungen handelte es sich um:

- a. Verdünnte Schwefelsäure ($\text{pH} = 2$) mit Zugabe von 250 mg/l Kaliumsulfid als Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung ($U = -1,0 \text{ V}_{\text{SHE}}$) der Stahloberfläche.
- b. Prüflösung A der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) bestehend aus demineralisiertem Wasser mit den korrosionsfördernden Agentien Sulfate (5 g/l SO_4^{2-}), Chloride ($0,5 \text{ g/l Cl}^-$) und Rhodanide ($1,0 \text{ g/l SCN}^-$).
- c. Zementleimsuspension mit einem Wasser-Feststoffverhältnis von 10 : 1.

Da die Zusammensetzung der jeweiligen Prüflösung einen wesentlichen Einfluß auf die Anfälligkeit eines Stahls gegenüber einer wasserstoffinduzierten Rißkorrosion hat, bestand das Ziel dieser Untersuchungen darin, die o.g. Prüflösungen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Wasserstoffaufnahme durch den Spannstahl zu charakterisieren, um somit die Ergebnisse aus den unterschiedlichen Versuchsreihen (Zeitstandversuche) miteinander vergleichen und sie bewerten zu können. Einen Überblick über die durchgeführten Wasserstoffpermeationsstrommessungen liefert Tabelle 1.

Tabelle 1: Bedingungen für die Stahlmembranoberfläche in der Korrosionszelle bei den Wasserstoffpermeationsstrommessungen

Versuchsprogramm - Überblick		
Prüflösung	Polarisationsbedingungen	Sonstiges
1	2	3
verdünnte Schwefelsäure; pH = 2 T = 20±2 °C	a) kathodische Polarisation: U ₁ = -1,0 V _{SHE} U ₂ = -0,5 V _{SHE} U ₃ = freies Korrosionspotential	- Kaliumsulfidzusatz: m ₁ = 0 mg/l m ₂ = 250 mg/l m ₃ = 500 mg/l
Prüflösung A (DIBt-Richtlinie; Fassung '92) T = 50±1 °C	freies Korrosionspotential	-
Zementleimsuspension Wasser/Zement = 10/1 Zement: CEM I 42,5 R T = 20±2 °C	freies Korrosionspotential	a) Spalteffekt (s. Abschn. 5.4.6.1 und Bild 11) b) N ₂ ; O ₂ -Einleitung

Da die Wasserstoffpermeationsstrommessung keine gängige Meßtechnik darstellt, werden die elektrochemischen Grundlagen der Wasserstoffpermeation durch Stahl in Abschnitt 5.3 aufgearbeitet und der Beschreibung und Auswertung der Prüfungen in Abschnitt 5.4 vorangestellt, so daß letztlich die Bewertung der Ergebnisse der Wasserstoffpermeationsstrommessungen leichter nachvollzogen werden kann.

5.3 Elektrochemische Grundlagen der Wasserstoffpermeation durch Stahl

5.3.1 Einleitung

Die Grundlagen zu diesem Thema werden im Folgenden so abgehandelt, daß jeder Reaktionsschritt, der zur Wasserstoffabsorption durch den Stahl führt, ausführlich erläutert wird.

Dies erfolgt getrennt sowohl für saure und schwach saure bis neutrale als auch für alkalische Lösungen.

5.3.2 Wasserstoffabsorption in sauren Lösungen

5.3.2.1 Wasserstoffentstehung

Grundvoraussetzung für den kathodischen Stoffumsatz bei der Wasserstoffentwicklung an der Phasengrenze Lösung/Stahloberfläche ist die Anwesenheit von Protonen in der Lösung. Im Falle von Schwefelsäure erfolgt die Wasserstoffentstehung bzw. die Protonenbildung durch Säuredissoziation in Wasser zu Protonen und Sulfatanionen:



Bei vollständig dissoziierten Säuren stellt die Säuredissoziation den ersten Reaktionsschritt im Gesamtvorgang bis zur Wasserstoffabsorption dar. Diese Tatsache ist der geringen Pufferwirkung stark dissozierender Säuren zuzuschreiben. Aus diesem Grund findet zunächst die Säuredissoziation im Inneren der Lösung statt und im Anschluß daran der Stofftransport der Protonen zur Phasengrenze Lösung/Stahloberfläche. Hingegen ist die Reihenfolge der Reaktionsschritte der Säuredissoziation und des Protonenansportes bei schwach dissozierenden Säuren wegen ihrer größeren Pufferwirkung umgekehrt. Die stärkere Bindung der Protonen an die Säureanionen läßt die Nachlieferung der Protonen durch Säuredissoziation an der Phasengrenze Lösung/Stahloberfläche erst in dem Maße zu, wie Protonen durch den dortigen Stoffumsatz verbraucht werden. Dadurch entfällt der Stofftransport der Protonen, da der der Säuredissoziation vorgelagerte Reaktionsschritt im Stofftransport der noch nicht dissoziierten Säure zur Phasengrenze besteht /4/. Eine vollständig dissozzierende Säure ist nach /7/ z. B. Schwefelsäure. Schwach dissozzierende Säuren sind nach /4/ CO_2 - und H_2S -Lösungen. Für die nachfolgenden Ausführungen wird der Fall einer vollständig dissozzierenden Säure wie z. B. Schwefelsäure angenommen.

Die Säuredissoziation kann einer Reaktionshemmung unterliegen, die den Gesamtvorgang bis zur Wasserstoffabsorption hinsichtlich seiner Geschwindigkeit beeinflusst. Folgende Größen üben einen Einfluß auf diese Reaktionshemmung aus:

Mit Zunahme der Konzentration der Säure im Wasser vergrößert sich die Dissoziationsgeschwindigkeit, weil die Wahrscheinlichkeit eines zur Reaktion führenden Zusammenstoßes der beiden Reaktanden wächst. Mit Abnahme der Konzentration der Reaktionsprodukte Pro-

tonen (pH-Wert) und Säureanion vergrößert sich ebenfalls die Dissoziationsgeschwindigkeit, weil die Säure bestrebt ist, die Gleichgewichtskonzentration wieder herzustellen. An dieser Stelle geht der Einfluß einer evtl. vorhandenen Hemmung durch den nachgelagerten Diffusionsschritt ein.

Mit steigender Temperatur nimmt die Dissoziationsgeschwindigkeit zu, da die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes der Reaktanden Schwefelsäure und Wasser auf Grund der stärkeren Brown'schen Molekularbewegung zunimmt.

Die Art der Säure beeinflusst ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit. Beispielsweise erfolgt die Dissoziation einer in nur einer Stufe dissoziierenden Säure schneller als bei einer, die dazu zwei Stufen benötigt.

Da Wasser bei der Eisenkorrosion in sauren Lösungen, wie sie beispielsweise im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, in großen Mengen zur Verfügung steht, ist die Wahrscheinlichkeit der Säuredissoziation in Wasser hoch und somit die Dissoziation entsprechend schnell. Auf Grund dieser Tatsache haben die Parameter Konzentration der dissoziierten Säure, Temperatur und Säureart eine untergeordnete Bedeutung hinsichtlich der Beeinflussung der Dissoziationsgeschwindigkeit. Zusammenfassend kann man deshalb bei der Wasserstoffentstehung infolge stark dissoziierender Säuren von einem weitgehend ungehemmten Reaktionsschritt hinsichtlich der Gesamtreaktion bis zur Wasserstoffabsorption sprechen. Erst bei Zunahme der Geschwindigkeit des nachgelagerten Diffusions- und Durchtrittsschrittes ist nach /9/ eine zunehmende Hemmung durch den Dissoziationsschritt vor allem bei schwach konzentrierten Säuren zu erwarten, da wegen der geringen Konzentration der Reaktionsprodukte durch Säuredissoziation entsprechend viel nachgeliefert werden muß. Bei hohen Überspannungen kann die Säuredissoziation schließlich den Reaktionsgrenzstrombereich erreichen.

5.3.2.2 Wasserstofftransport

Findet die Wasserstoffentstehung im Inneren der Lösung räumlich getrennt vom Wasserstoffumsatz an der Phasengrenze Lösung/Stahloberfläche statt, wie es bei vollständig dissoziierten Säuren der Fall ist, muß ein Stofftransport zur Überwindung dieser Wegstrecke zwischengeschaltet sein (s. Bild 1). Dabei werden die Protonen nach /8, 9 und 10/ bis zu der der Lösung zugewandten Seite der Doppelschicht, die sich unmittelbar vor der Stahloberfläche befindet, transportiert. Auf die Bedeutung der Doppelschicht wird in Abschnitt 5.2.2.3 näher eingegangen. Diese Position ist die für die Protonen nächstmögliche Annäherung durch den Stofftransportschritt an die Stahloberfläche (Kennzeichnung durch *):



Der Stofftransport des Protons durch die Lösung bis vor die Stahloberfläche kann sowohl durch Diffusion als auch durch Migration erfolgen. Normalerweise ist die Diffusion der bedeutendere Transportmechanismus, weshalb man die Hemmung des Stofftransportes verallgemeinernd als Diffusionshemmung bezeichnet.

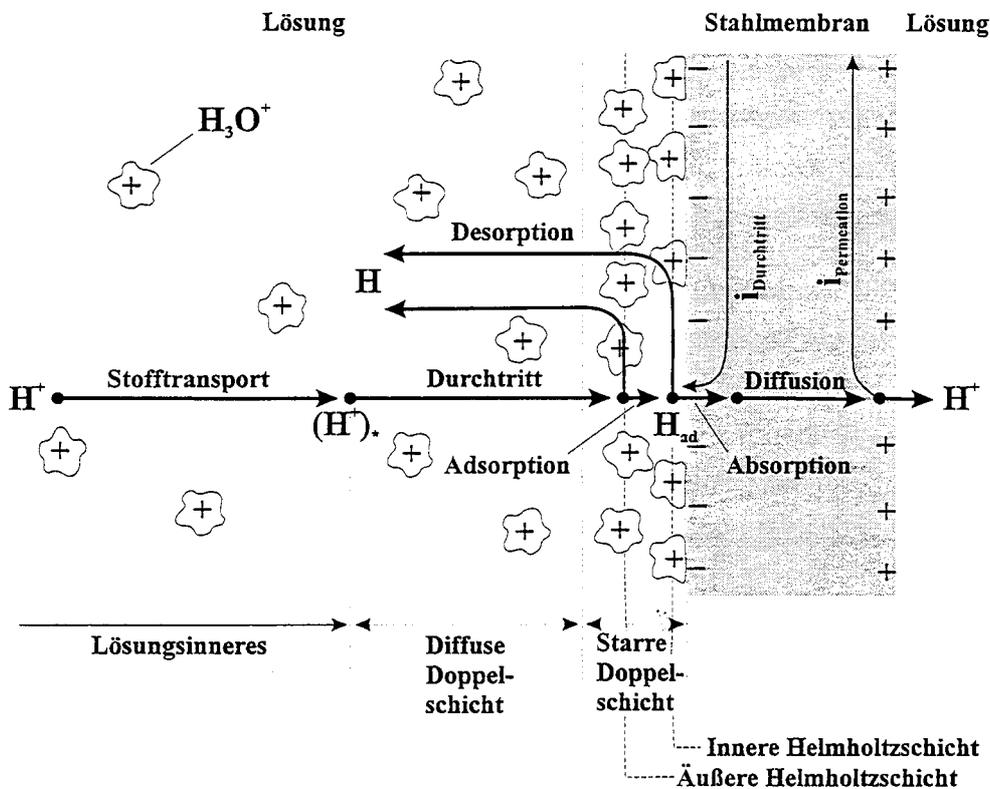


Bild 1: Reaktionsschritte der Wasserstoffpermeation und die Verhältnisse in der Lösung vor der Stahloberfläche und im Inneren der Stahlmembran

Die Geschwindigkeit der Diffusion wird zur Hauptsache durch das Konzentrationsgefälle, das durch die Abnahme der Protonenkonzentration an der Phasengrenze Lösung/Stahloberfläche c_s gegenüber der Lösungskonzentration der Protonen c_0 infolge des Stoffumsatzes entsteht, bestimmt. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes kann die Gleichung für die Diffusionsstromdichte

$$j_C = n F D \frac{c_0 - c_s}{\delta_N} \quad /9/ \quad (3)$$

j_C Diffusionsstromdichte
 n Elektrodenreaktionswertigkeit
 F Faraday-Konstante
 D Diffusionskoeffizient
 c_0 Konzentration im Lösungsinnen
 c_s Konzentration an der Metalloberfläche
 δ_N Dicke der Diffusionsschicht

herangezogen werden. Die Diffusion ist umso schneller, je größer der Unterschied zwischen der Konzentration im Lösungsinnen c_0 und der Konzentration an der Stahloberfläche c_s der Protonen ist. Dabei bestimmt die vorgelagerte Wasserstoffentstehung die Lösungskonzentration c_0 und die Überspannung indirekt über die Geschwindigkeit des nachgelagerten Wasserstoffumsatzes an der Phasengrenze die Konzentration an der Stahloberfläche c_s .

Solange das Konzentrationsgefälle vergrößert werden kann, läuft die Diffusion unterhalb des Grenzstrombereiches ab. Das größte mögliche Konzentrationsgefälle stellt sich ein, wenn die Konzentration an der Stahloberfläche c_s infolge eines schnellen nachgelagerten Wasserstoffumsatzes bis auf $c_s \rightarrow 0$ absinkt. Wenn dann der Diffusionsschritt für die Gesamtreaktion der Wasserstoffpermeation geschwindigkeitsbestimmend ist, ergibt sich die potentialunabhängige Grenzdifusionsstromdichte:¹⁾

$$j_{C, \text{lim}} = n F D \frac{c_0}{\delta_N} \quad /9/ \quad (4)$$

Anderenfalls, wenn beispielsweise die Hemmung der vorgelagerten Säuredissoziation oder des nachgelagerten Stoffumsatzes den Gesamtvorgang bestimmt, wird die Diffusion unterhalb des Grenzstrombereiches verbleiben. Wenn im Falle des Auftretens des Grenzstromes die Konzentration c_0 abnimmt, dann wird das Plateau der Grenzdifusionsstromdichte ein geringeres Niveau annehmen.

Auf das Konzentrationsgefälle wirken sich darüber hinaus indirekt das Volumen der Lösung und die Dicke der Diffusionsschicht aus. In der Nähe der Stahloberfläche wird die Lösung infolge des nachgelagerten Stoffumsatzes relativ schnell an Protonen verarmen, so daß weitere Protonen aus weit entfernten Lösungsbereichen herantransportiert werden müssen.

1) Für diese Überlegung werden die Verhältnisse in der Lösung zu einem bestimmten Zeitpunkt betrachtet. Ferner wird die Dicke der Diffusionsschicht als konstant angenommen. Als einziger variabler Parameter bleibt der Einfluß der Konzentration bzw. des Konzentrationsgefälles übrig, da Einflußgrößen wie Temperatur, Hydratationsgrad, Ionen-größe, Ladung der Ionen, Viskosität und Volumen der Lösung durch den Diffusionskoeffizienten erfaßt werden. Die Elektrodenreaktionswertigkeit und die Faraday-Konstante sind ebenfalls Konstanten.

Mit der Zeit wächst die Diffusionsschicht immer weiter in die Lösung hinein, wodurch die zurückzulegenden Wege bis zur Phasengrenze immer länger werden. Schließlich, wenn sich die Diffusionsschicht auf das gesamte Lösungsvolumen ausgedehnt hat, kann die Lösungskonzentration nicht mehr aufrechterhalten werden und das Konzentrationsgefälle verringert sich. In einem kleinen Lösungsvolumen erfolgt die Abnahme des Konzentrationsgefälles rascher als in großen Lösungsvolumen. Bei diesem gesamten Vorgang nimmt die Geschwindigkeit der Diffusion nach und nach ab. Damit nimmt der Einfluß der Hemmung des Stofftransportes durch Diffusion auf den Gesamtverlauf bis zur Wasserstoffabsorption zu.

Durch erzwungene Konvektion kann sich die Diffusionsschicht nicht so tief in das Lösungsinnere erstrecken. Dadurch wird das Konzentrationsgefälle steiler und der zurückzulegende Weg für die Protonen kürzer. Beide Effekte beschleunigen den Stofftransport.

Der geschwindigkeitssteigernde Einfluß höherer Temperaturen auf die Diffusion ist nach [11] verglichen mit Durchtrittsreaktionen, die eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit zeigen, gering. Dies wird auch durch die Gleichung (3) deutlich, in die der Temperatureinfluß nicht eingeht.

Wann die Hemmung des Stofftransportes infolge Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt der Gesamtreaktion bis zur Wasserstoffabsorption wird, hängt vom pH-Wert der dissoziierten Säure und indirekt über die Geschwindigkeit des nachgelagerten Wasserstoffumsatzes von der Überspannung ab. Diese Zusammenhänge werden in Abschnitt 5.2.2.3 näher erläutert.

Der Stofftransport durch Migration erfolgt im Falle von Protonen in Form der Extraleitfähigkeit. Die Voraussetzung hierfür ist das elektrische Feld zwischen Anode und Kathode. Auf Grund der starken Dipoleigenschaften der Wassermoleküle bilden sich Molekülketten, die es dem hydratisierten Proton erlauben, auf ein benachbartes Wassermolekül „überzuspringen“. Lagert sich ein Proton an dem einen Ende der Molekülkette an ein Wassermolekül an, so folgt die Abspaltung eines Protons am gegenüberliegenden Ende der Molekülkette. In diesem Zusammenhang spricht man auch vom „Tunneleffekt“. Die normalerweise regellose Wanderung der positiven Ladung durch die Lösung richtet sich in einem elektrischen Feld in Richtung der negativ geladenen Stahloberfläche aus. Dies entspricht einem Stofftransport, getragen durch die Tunnelvorgänge der Protonen und einem elektrischen Stromfluß durch die Umlagerung der bindenden Elektronen, der hohe Stofftransportgeschwindigkeiten erwarten läßt.

Die Abhängigkeit des Stofftransportes von der Kraftwirkung des elektrischen Feldes, das sich infolge des Potentialgefälles zwischen den anodischen bzw. kathodischen Oberflächenbereichen des Stahles einstellt, wird durch die Gleichung (5) für die Migrationsstromdichte wiedergegeben:²⁾

$$j_M = -z F c u \frac{\partial \varphi}{\partial \chi} \quad /9/ \quad (5)$$

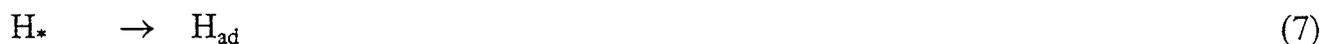
j_M	Migrationsstromdichte
z	Ionenwertigkeit
c	Konzentration
u	Ionenbeweglichkeit
$\partial \varphi / \partial \chi$	Potentialgefälle

Das Potentialgefälle ist wiederum von den Gleichgewichtspotentialen bzw. Überspannungen an der Anode und Kathode abhängig. Die Überspannung und das Gleichgewichtspotential sind die wesentlichen Einflußgrößen auf die Migration. Die Erhöhung der Überspannung bzw. die betragsmäßige Vergrößerung des Gleichgewichtspotentials beschleunigt das „Überspringen“ der Protonen zwischen den Wassermolekülen. Damit nimmt die Geschwindigkeit des Protonentransportes auch durch Extraleitfähigkeit zu und der Grenzstrom steigt auf ein höheres Stromdichteplateau gegenüber dem rein diffusionsgesteuerten Stofftransport.

5.3.2.3 Ladungsdurchtritt und Adsorption

Der „zentrale“ Reaktionsschritt bis zur Wasserstoffabsorption ist der Wasserstoffumsatz an der Phasengrenze Lösung/Stahloberfläche. Unter Stoffumsatz versteht man den Austausch von positiver oder negativer Ladung zwischen der flüssigen Phase der Lösung und der festen Phase des Stahls. Dieser Austausch läuft in zwei getrennten Reaktionsschritten ab (s. Bild 1), deren Reihenfolge beliebig ist. Erfolgt zunächst der Ladungsdurchtritt des Elektrons an der Phasengrenze Lösung/Stahloberfläche und der Übergang des Elektrons auf das Proton, so kommt es im nachgelagerten Schritt zur Adsorption des reduzierten Wasserstoffes auf der Stahloberfläche (Kennzeichnung durch a_d). Die beiden Reaktionsschritte, auch „Volmer-Reaktion“ genannt, lauten:

2) Die Ionenwertigkeit und die Ionenbeweglichkeit stellen Konstanten dar. Der Einfluß der Konzentration der Protonen darf im Falle der Extraleitfähigkeit als eine Sonderform der Migration unberücksichtigt bleiben.



Der Ladungsdurchtritt und der Übergang des Elektrons auf das Proton kann aber nach /10/ auch dann erfolgen, wenn das Proton im bereits adsorbierten Zustand auf der Stahloberfläche vorliegt:



Thermodynamisch identisch in hydratisierter Form lautet die Bruttogleichung:



Diese beiden Reaktionsschritte sind so eng miteinander verknüpft, daß ihr Ablauf wegen des besseren Verständnisses ihres Wechselspiels untereinander im folgenden zusammen beschrieben wird.

An der Oberfläche eines Metalls ist bekanntlich die Hin- und Rückreaktion $Me^{z+} + z e^- \leftrightarrow Me$ möglich. Je nachdem welche Reaktionsrichtung energetisch überwiegt, wird das Metall entweder an Elektronen verarmen und sich positiv aufladen oder aber mit Elektronen angereichert werden und sich negativ aufladen. Da an der Anode Eisenionen in Lösung gehen, wird an den Oberflächenbereichen der kathodischen Wasserstoffabscheidung die Reaktion der linken Seite der Gleichung (10) überwiegen. Vereinfachend kann man sagen, daß die überschüssigen von der Anode kommenden Elektronen die Stahloberfläche negativ aufladen. Infolge des elektrischen Kraftfeldes werden dadurch zum einen die positiv geladenen Protonen in der Lösung angezogen, die sich in einer Grenzschicht vor der Elektrode konzentrieren, und zum anderen die Wasserdipole ausgerichtet. Dadurch bilden sich an der Phasengrenze Lösung/Stahloberfläche in zwei zueinander parallelen Schichten entgegengesetzt geladene Raumladungen aus. Man spricht in diesem Zusammenhang von der Doppelschicht, die in Bild 1 vereinfacht dargestellt ist. Die Doppelschicht besteht aus einem starren und einem diffusen Teil. Mit der starren Doppelschicht identifiziert man die Molekülschicht vor der Metalloberfläche mit einem Überschuß an sehr dicht beisammen „sitzenden“ Protonen und, falls vorhanden, andere positiv geladene Ionen. Die diffuse Dop-

pelschicht kennzeichnet den sich in die Lösung erstreckenden Bereich mit zunehmenden Abstand zwischen diesen positiv geladenen Ionen infolge der schwächer werdenden Kraftwirkung des elektrischen Feldes. Man unterscheidet in der starren Doppelschicht wiederum zwei Ebenen bzw. Schichten. Die auf der Metalloberfläche adsorbierte Molekülschicht mit einem Überschuß an positiv geladenen Ionen, die nur teilweise durch Wasser hydratisiert sind, bezeichnet man als die „Innere Helmholtzschicht“, die nächste geladene etwas von der Metalloberfläche entferntere Molekülschicht, deren positiv geladene Ionen vollständig hydratisiert sind, als die „Äußere Helmholtzschicht“. Auf Grund des Potentialgefälles zwischen der positiven und negativen Raumladung der Doppelschicht ist die Ladung in Form von Elektronen bzw. Protonen der Kraftwirkung eines elektrischen Feldes ausgesetzt. Verändert sich die Überspannung für die kathodische Teilreaktion, so verändert sich das elektrische Feld entsprechend mit. Dies kann den Durchtritt der negativ geladenen Elektronen zur positiv geladenen lösungsseitigen Schicht der Doppelschicht und die Wanderung der positiv geladenen Protonen in Richtung der negativ geladenen Stahloberfläche beschleunigen. Demzufolge hat das Potentialgefälle einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Durchtrittsschrittes.

Zu Beginn des Durchtrittsschrittes befindet sich das herantransportierte Proton in der der Lösung zugewandten Seite der Doppelschicht im Bereich der diffusen Doppelschicht und das Elektron auf der Stahloberfläche. Wenn sich das Proton und das Elektron aufeinanderzubewegen, dringt das Proton in die „Äußere Helmholtzschicht“ ein, während das Elektron den Metallverband verläßt und in die „Innere Helmholtzschicht“ eintritt. Das durchtunneln der Phasengrenze Lösung/Stahloberfläche durch das Elektron bezeichnet man als den Durchtritt. Wenn sich Elektron und Proton treffen, wird das Proton durch den Ladungsübertritt des Elektrons reduziert. Die Länge des von dem Elektron und umgekehrt von dem Proton zu durchtunnelnden Weges in der Doppelschicht hängt von der Stelle des Ladungsübertrittes auf das Proton ab /10/.

Der Adsorptionsschritt besteht dann in dem Zurücklegen des noch verbliebenen Weges zwischen der Stelle des Ladungsübertrittes bis zur Stelle der Adsorption des reduzierten bzw. atomaren Wasserstoffes auf der Stahloberfläche und dem Vorgang der Adsorption selber. Im Falle des atomaren Wasserstoffes geschieht dies durch Chemisorption auf der Metalloberfläche. Unter Chemisorption versteht man die chemische Bindung zwischen dem atomaren Wasserstoff und den Metallionen auf der Stahloberfläche unter kräftigen Verspannungen der Eisen-Eisen-Verbindungen des oberflächennahen Metallgitters. Diese neu entstandene Eisen-Wasserstoff-Bindung ist von hydridischem Charakter /12/.

Für den Elektronenübergang auf die Protonen sind zwei verschiedene Mechanismen auf Grund ihres unterschiedlichen Ortes in der Doppelschicht möglich:

A) „Äußerer Helmholtzmechanismus“

Dieser Mechanismus findet häufiger bei stark solvatisierten Ionen statt, die sich ihrer Solvathülle vor dem Elektronenübergang nicht schnell genug entledigen können. Deshalb findet der Übergang des Elektrons auf ein vollständig solvatisiertes Proton in der „Äußeren Helmholtzschicht“ statt, bevor im nachgelagerten Reaktionsschritt dann doch die Adsorption auf der Stahloberfläche oder die Abwanderung des reduzierten Wasserstoffes zurück in die Lösung erfolgt.

B) „Innerer Helmholtzmechanismus“

Das Proton dringt in der Doppelschicht bis zur „Inneren Helmholtzschicht“ vor und geht dort unter partieller Desolvatation, d. h. es entledigt sich eines Teils seiner Hydrathülle, auf der Stahloberfläche in den adsorbierten Zustand über. Da die „Inneren Helmholtzschicht“ dem Ort der adsorbierten Molekülschicht entspricht, erfolgt der anschließende Übergang des Elektrons auf das Proton in bereits adsorbierter Form.

Sowohl beim „Inneren-“ als auch beim „Äußeren Helmholtzmechanismus“ besteht für den Wasserstoff im Falle der Adsorption die Möglichkeit, durch Desorption wieder in die Lösung abzuwandern. Dieser Vorgang ist für die Wasserstoffabsorption von Bedeutung und wird in Abschnitt 5.2.2.4 B gesondert abgehandelt. Beim „Äußeren Helmholtzmechanismus“ besteht für den reduzierten Wasserstoff, wie bereits angesprochen, zusätzlich die Möglichkeit wieder aus der Doppelschicht in die Lösung abzuwandern, womit die Wahrscheinlichkeit abnimmt, daß der Wasserstoff zur „Inneren Helmholtzschicht“ weiterwandert. Beim Verlassen der starren Doppelschicht kann die Rekombination zweier Wasserstoffatome zu Wasserstoffgas oder die Reaktion von Sauerstoff und atomaren Wasserstoff zu Wasser erfolgen, wodurch der Wasserstoff dem Prozeß der Wasserstoffabsorption nicht mehr zur Verfügung steht. Damit geht bereits im Durchtrittsschritt ein Teil des Wasserstoffes einer möglichen Absorption durch den Stahl verloren, was durch die folgende Beziehung für die Stromdichten ausgedrückt wird:

$$j_{\text{Adsorption}} = j_{\text{Durchtritt}} - j_{\text{Abwanderung}} \quad (11)$$

Der Ladungsdurchtritt kann der Durchtrittshemmung unterliegen, die den Gesamtvorgang der Wasserstoffabsorption bestimmen kann. Die „Butler-Volmer-Gleichung“ beschreibt eine rein durchtrittsbestimmte Reaktion:

$$j_D = j_0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_D\right] \quad /9/ \quad (12)$$

mit der Austauschstromdichte

$$j_0 = -n F k_0 c_{\text{ox}} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \varphi_0\right] \quad /9/ \quad (13)$$

j_D	Durchtrittsstromdichte
j_0	Austauschstromdichte
α	Durchtrittsfaktor
n	Elektrodenreaktionswertigkeit
F	Faraday-Konstante
R	Allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur
η_D	Durchtrittsüberspannung
φ_0	Gleichgewichtspotential
c_{ox}	Konzentration der Protonen
k_0	Geschwindigkeitskonstante des Durchtrittes

Die Gleichung (12) besteht aus dem Term der Austauschstromdichte j_0 als ein Maß für die Intensität des Ladungsdurchtrittes bei Gleichgewichtspotential φ_0 multipliziert mit dem Term für den äußeren Stromfluß bei Abweichung des Potentials vom Gleichgewichtspotential um den Betrag der Überspannung. Die Austauschstromdichte hängt im wesentlichen vom Gleichgewichtspotential φ_0 und von der Protonenkonzentration c_{ox} ab, wie in Gleichung (13) zu erkennen ist. Das Gleichgewichtspotential wird wiederum bestimmt durch die Protonenkonzentration c_{ox} und, falls vorhanden, durch die Konzentration weiterer am Ladungsaustausch beteiligter Spezies sowie durch die Metallart, die Temperatur und durch das evtl. Vorhandensein von Deckschichten.

Die Konzentration der am Ladungsaustausch beteiligten Spezies in der Lösung ist die wesentliche Einflußgröße auf das Gleichgewichtspotential. Die Veränderung der Konzentration ruft automatisch eine Veränderung des kathodischen Gleichgewichtspotentials hervor, welches die Stahloberfläche in bezug zur Lösung annimmt. Ein betragsmäßig höheres Gleichgewichtspotential verstärkt die Kraftwirkung des elektrischen Feldes auf die Ladungsträger

Wasserstoff und Elektron in der Doppelschicht. Dadurch nimmt die Durchtrittsgeschwindigkeit zu, was an der Zunahme der Austauschstromdichte ablesbar ist. Die Auswirkungen der Veränderung der Austauschstromdichte sind allerdings nur bei Gleichgewichtspotential oder bei kleinen Überspannungen bemerkbar, da die Austauschstromdichten verglichen mit dem Stromdichten bei hohen Überspannungen relativ gering ausfallen. In sauren Lösungen üben im wesentlichen nur die Protonen einen Konzentrationseinfluß aus. Der Einfluß des gelösten Sauerstoffes auf das Gleichgewichtspotential ist gering, da in sauren Lösungen die kathodische Teilreaktion überwiegend über die Wasserstoffentwicklung und nicht über die Sauerstoffreduktion abläuft.

Die Überspannung ist die wesentliche Einflußgröße auf die Geschwindigkeit des Durchtrittes, wenn das Potential vom Gleichgewichtspotential abweicht. Grundsätzlich kann man sagen, daß die durch das elektrische Feld gesteuerte Geschwindigkeit des Durchtrittsschrittes mit Zunahme der kathodischen Überspannung zunimmt. Im Bereich kleiner Überspannungen ist die Durchtrittsgeschwindigkeit relativ klein, im Bereich großer Überspannungen jedoch kann die Durchtrittsstromdichte auf Grund des exponentiellen Einflusses der Überspannung nach Gleichung (12) auf sehr große Werte ansteigen.

Die Größe der Überspannung bestimmt in maßgeblicher Weise, ob die Diffusion oder der Durchtritt geschwindigkeitsbestimmend für die Wasserstoffabsorption ist. Nach /9/ ist bei geringen Überspannungen der Durchtrittsschritt langsam und der Stofftransport durch Diffusion schnell genug. Bei hohen Überspannungen sind die Verhältnisse umgekehrt, der Stofftransport durch Diffusion ist wegen des Erreichens des Diffusionsgrenzstromes langsamer als der Durchtrittsschritt. Im Zwischenbereich vollzieht sich ein Übergang. Das stimmt mit den Angaben nach /11/ überein, wonach unter den Bedingungen der Eisenkorrosion bei Gleichgewichtspotential sich der Durchtrittsschritt in der Regel geschwindigkeitsbestimmend gegenüber dem Diffusionsschritt verhält. Die Protonenkonzentration der Säure entscheidet, ab welcher Überspannung die Diffusionshemmung gegenüber der Durchtrittshemmung überwiegt und wie stark die Diffusionshemmung bei fortschreitender Versuchsdauer zunimmt. Die Tatsache der deutlichen Erhöhung der Geschwindigkeit des Wasserstoffionentransportes durch die Extraleitfähigkeit läßt den Schluß zu, daß die Stofftransporthemmung im Bereich unterhalb des Grenzstromes im Vergleich zu der Durchtrittshemmung deutlich schwächer ausfällt, als es nach obigen Ausführungen normalerweise der Fall ist, womit gleichzeitig die Erhöhung des Plateaus des Diffusionsgrenzstromes in Richtung größerer Stromdichten einhergeht.

Verschmutzungen der Stahloberfläche, Passivschichten und Deckschichten, beispielsweise durch Rostprodukte infolge der anodischen Eisenauflösung, können so dicht gegen den Durchgang von Ionen sein, daß sie die Wanderung der Protonen in der Doppelschicht vor dem Ladungsübertritt behindern oder völlig blockieren. Der Durchtritt der Elektronen wird dagegen nicht gestört, da Deckschichten i. d. R. elektronendurchlässig sind.

Mit steigender Temperatur nimmt die Beweglichkeit der Protonen zu. Der Durchtrittsschritt wird somit schneller. Die Temperaturbeeinflussbarkeit des Durchtrittsschrittes ist wesentlich stärker als die des Stofftransportes /11/.

Die Gesamtreaktion bis zur Wasserstoffabsorption kann auch der Reaktionshemmung durch die Adsorption des reduzierten Wasserstoffes auf der Stahloberfläche unterliegen. Die beim Adsorptionsprozeß freigesetzte Energie, die Adsorptionswärme, kann mit Hilfe der Pauling'schen Gleichung

$$H_{ad} = D_{Me} + k (\chi_{Me} - \chi_H)^2 \quad (14)$$

ΔH_{ad} Adsorptionswärme

D_{Me} Metallbindungsenergie

k Konstante

χ_{Me} Elektronegativität des Metalls

χ_H Elektronegativität des Wasserstoffs

abgeschätzt werden. Die Adsorptionswärme ΔH_{ad} ist ein Maß für die katalytische Wirksamkeit von Metalloberflächen bei Adsorptions- und Desorptionsprozessen. In die Gleichung für die Adsorptionswärme gehen nur konstante Stoffeigenschaften ein, keinesfalls aber variable Größen wie z. B. Überspannung oder Konzentration. Sie ist also als eine Eigenart des verwendeten Metalls unveränderlich.

Aus der Adsorptionswärme läßt sich ungefähr ableiten, in welchem Verhältnis die Geschwindigkeiten der Adsorption, ihrer Gegenreaktion in Form der Desorption und des Durchtrittsschrittes zueinander stehen. Nach /9 und 10/ ist bei Metallen mit niedriger Adsorptionswärme die Desorption schnell, die Adsorption aber langsam und damit die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion. Hingegen ist bei mittleren Adsorptionswärmern die Adsorption meistens schneller als der Ladungsdurchtritt, dieser ist wiederum schneller als die Desorption. Bei hohen Adsorptionswärmern, wie es nach /13/ für Eisen der Fall ist (ca. -88 bis -109 kJ/mol H_2), ist die Adsorption zwar schnell, dafür ist aber ihre Gegenreaktion, die Desorption, langsam und geschwindigkeitsbestimmend für den Adsorption-Desorptions-Vorgang. Außerdem ist die Adsorption im Vergleich zum Durchtritt schneller. Mit dem

Kriterium der Adsorptionswärme geht also indirekt der Einfluß der Geschwindigkeit der nachgelagerten Desorption ein.

Die katalytische Wirksamkeit von Metalloberflächen kann auch durch den Bedeckungsgrad ausgedrückt werden. Der Bedeckungsgrad ist definiert als das Verhältnis der mit atomaren Wasserstoff bedeckten Oberfläche zur Gesamtoberfläche des Stahls (spezifische Oberfläche). Zur Gesamtoberfläche zählen die Flächen, die einer Wasserstoffadsorption frei zugänglich sind und nicht mit Deckschichten oder Verunreinigungen belegt sind. Hierbei wird die Adsorption zum Wasserstoff liefernden und Absorption und Desorption zusammen zum Wasserstoff abtransportierenden Reaktionsschritt. Der Bedeckungsgrad kann zwischen keiner Bedeckung $\theta = 0$ und vollständiger Bedeckung der Oberfläche $\theta = 1$ schwanken. Zu welchen Bedeckungsgraden die Metalloberfläche grundsätzlich tendiert, wird durch die Adsorptionswärme bestimmt. Wenn die Adsorptionswärme niedrig ist, tendiert der Bedeckungsgrad zu kleinen Werten. Im umgekehrten Falle, bei hohen Adsorptionswärmen, tendiert der Bedeckungsgrad zu großen Werten. Diese Aussagen gelten grundsätzlich unterhalb des Grenzstrombereiches der Adsorption. Da es auf Grund der hohen Adsorptionswärme des Eisens zu ungünstigen An- und Abtransportverhältnissen zwischen Adsorption und Desorption kommt, tendiert der Bedeckungsgrad zu hohen Werten.

Für den Bedeckungsgrad gilt bei Gleichgewichtspotential:

$$\theta = \theta_0 = \frac{c_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_{ad}}{RT}\right]}{1 + c_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_{ad}}{RT}\right]} \quad /9/ \quad (15)$$

und bei Überspannung:

$$\theta = \frac{k_1 + k_{-1} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right]}{k_1 + k_{-1} \exp\left[\frac{\alpha F\eta}{RT}\right] + k_{-1} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right]} \quad /10/ \quad (16)$$

k_1, k_{-1} Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption
 k_+, k_- Geschwindigkeitskonstanten des Durchtrittes
 ΔG_{ad} Adsorptionsenthalpie

3) In dieser Gleichung ist θ_0 enthalten.

Bei Gleichgewichtspotential hängt der Bedeckungsgrad nach Gleichung (15) neben der Adsorptionswärme, ausgedrückt durch die Adsorptionsenthalpie ΔG_{ad} , hauptsächlich von der Konzentration des Wasserstoffes c_0 in der Lösung ab. Bei einer niedrigen Lösungskonzentration des Wasserstoffes c_0 liegt der Bedeckungsgrad unterhalb von $\theta = 1$. Mit zunehmender Lösungskonzentration des Wasserstoffes c_0 strebt der Bedeckungsgrad dem Wert $\theta = 1$ zu, bis die Adsorption in den Grenzstrom einmündet. Dann kann nur soviel Wasserstoff adsorbiert werden, wie gleichzeitig die Stahloberfläche wieder durch Desorption oder Absorption verläßt. An dieser Stelle wird der Bedeckungsgrad auch durch die Geschwindigkeiten der nachgelagerten Adsorption und Desorption bestimmt. Der Einfluß der Adsorptionswärme entscheidet, ab welcher Konzentration der Grenzstrom erreicht wird. Das heißt, daß sich bei Metallen mit hoher Adsorptionswärme der Grenzstrom wegen des ungünstigen An- und Abtransportverhältnisses bei niedrigeren Konzentrationen einstellt als bei Metallen mit kleiner Adsorptionswärme. Diese Aussagen gelten unter der Voraussetzung, daß Stofftransport und Durchtritt schnell genug sind. Ist das nicht der Fall, kann sich ein hoher Bedeckungsgrad nicht einstellen.

Wenn das Potential dagegen vom Gleichgewichtspotential um den Betrag der Überspannung abweicht, kommt nach Gleichung (16) die Überspannung η_D als wesentliche Einflußgröße hinzu. Die Überspannung übt indirekt über den vorgelagerten Durchtritt einen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Adsorption aus. Im Bereich kleiner Überspannungen liegt der Bedeckungsgrad unterhalb des Wertes $\theta = 1$. Im Bereich großer Überspannungen geht der Bedeckungsgrad auf Grund der schnellen Wasserstofflieferung durch den Durchtrittsschritt gegen den Wert $\theta = 1$. Die Adsorption erreicht ihre maximale Geschwindigkeit und läuft aus dem bereits o.g. Grund im Grenzstrombereich ab. Der Einfluß der Adsorptionswärme entscheidet wiederum, ab welcher Überspannung der Grenzstrom erreicht wird. Diese Aussagen gelten unter der Voraussetzung, daß der Stofftransport schnell und die Lösungskonzentration des Wasserstoffes c_0 hoch genug ist. Wenn diese Kriterien nicht erfüllt sind, kann sich ein hoher Bedeckungsgrad nicht einstellen.

Die Potentialunabhängigkeit der Adsorption im Grenzstrombereich läßt sich über die Gleichung der Stromdichte für die gekoppelte Durchtritts-Adsorptions-Reaktion herleiten:

$$j_A = -F \theta_0 c_{ox}^0 k_0^- \exp\left[-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right] \quad /9/ \quad (17)$$

Diese Gleichung verliert nach /10/ bei hohen Überspannungen ihren exponentiellen Term, womit die indirekte Abhängigkeit zwischen Adsorption und Überspannung über den Durchtrittsschritt verschwindet. Es stellt sich die Adsorptionsgrenzstromdichte ein:

$$j_A = j_{A, \text{lim}} = -F k_{\text{ad}}^{\text{ox}} \quad /9/ \quad (18)$$

j_A Adsorptionsstromdichte

F Faraday-Konstante

$k_{\text{ad}}^{\text{ox}}$ Geschwindigkeitskonstante der Adsorption

Die Bedingungen auf der Metalloberfläche bestimmen, ob und wieviel atomarer Wasserstoff auf der Stahloberfläche adsorbiert werden kann und beeinflussen darüber hinaus den Bedeckungsgrad. Eine große spezifische Oberfläche setzt den Bedeckungsgrad herab, weil mehr Adsorptionsfläche bei gleicher Lösungskonzentration der Protonen zur Verfügung gestellt wird. Eine große spezifische Oberfläche kann versuchstechnisch beispielsweise durch Aufrauen mit Schmirgelpapier erzielt werden. Verschmutzungen der Metalloberfläche sowie Deckschichten können die Adsorption behindern oder sogar vollständig blockieren. Sie vergrößern darüber hinaus den Bedeckungsgrad, weil weniger Adsorptionsfläche bei gleicher Lösungskonzentration der Protonen vorhanden ist.

Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Bewegungsenergie der atomaren Wasserstoffatome zu. Vorstellbar ist, daß dadurch einerseits das Anhaften der Wasserstoffatome auf der Stahloberfläche erschwert wird, andererseits aber die Zunahme der Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes der Wasserstoffatome mit der Stahloberfläche einen gegenteiligen Effekt haben könnte.

5.3.2.4 Wasserstoffaufnahme und Konkurrenzreaktionen

Die Wasserstoffadsorption auf der Stahloberfläche ist nur ein vorübergehender Zwischenzustand. In einem nachgelagerten Reaktionsschritt wird der adsorbierte Wasserstoff die Oberfläche wieder verlassen und weiterreagieren. Dabei interessiert vor allem die Frage, in welchem Maße die Wasserstoffaufnahme bzw. -absorption durch das Stahlgefüge mit der Wasserstoffdesorption in Richtung der Lösung konkurriert (siehe Bild 1).

a) Wasserstoffabsorption

Der energetisch instabile Bindungszustand der Chemisorption des atomaren Wasserstoffes mit den Eisenionen auf der Stahloberfläche kann durch die Absorption des Wasserstoffes durch den Stahl verlassen werden (Kennzeichnung durch a_b):



Zur Wasserstoffabsorption durch das Stahlgefüge wird, da es sich um eine endotherme Reaktion handelt, Energie zunächst zur Lösung der chemisorptiven Wasserstoff-Eisen-Bindung an der Stahloberfläche und anschließend zur Dissoziation des Wasserstoffes in Proton und Elektron beim Eintritt in das Metallgefüge benötigt. Das Elektron wird dabei von der Summe der freibeweglichen Elektronen im Metallgitter aufgenommen. Dadurch liegt das Proton als ein durch Elektronen abgeschirmtes Proton frei beweglich im Metallgefüge vor. In diesem Zustand bezeichnet man den Wasserstoff als ideal gelöst /12, 13/.

Die katalytischen Eigenschaften der Stahloberfläche bestimmen, wie schnell der Wasserstoff in der Lage ist, seine Bindung mit den Metallionen zu lösen und in den dissoziierten Zustand im Metallgefüge überzugehen. Die Hemmung des Eintrittes des Wasserstoffes in den Metallverband kann als hinreichend gering angesehen werden, da der atomare Wasserstoff bestrebt ist, den energetisch instabilen Zustand der Chemisorption wieder zu verlassen. Dies kann natürlich auch zur Desorption des Wasserstoffes führen. Promotoren wie z. B. Schwefelwasserstoff oder Rhodanidionen können in diesem Zusammenhang auf noch nicht restlos geklärte Art und Weise die Absorptionsrate teilweise beträchtlich erhöhen. Vermutlicherweise wird dies durch eine längere Verweildauer des Wasserstoffes im adsorbierten Zustand auf der Stahloberfläche oder durch die Herabsetzung der Bindungsenergie der Wasserstoff-Eisen-Bindung ausgelöst /14/.

Die Geschwindigkeiten der Absorption und der Diffusion durch das Metallgefüge zusammen werden durch das Konzentrationsgefälle des Wasserstoffes zwischen der Eintrittsseite der Stahloberfläche und dem Metallinneren bestimmt. Je stärker das Konzentrationsgefälle ausgeprägt ist, desto rascher erfolgt die Wasserstoffabsorption und -diffusion durch den Stahl. Die Wasserstoffkonzentration an der Eintrittsseite wird durch die Größe des Bedeckungsgrades θ bestimmt. Der Bedeckungsgrad wird zum einen durch das An- und Abtransportverhältnis zwischen Adsorption und Desorption bestimmt, zum anderen durch die Lösungskonzentration des Wasserstoffes c_0 im Elektrolyten und die Geschwindigkeit von Stofftransport und Durchtritt. Es ist mit einem hohen Bedeckungsgrad zu rechnen, da nach /7 und 9/ für reines Eisen der Wasserstoffantransport durch Adsorption schnell und der Abtransport durch Desorption langsam erfolgt, vorausgesetzt, daß der Stofftransport des Wasserstoffes in der Lösung zur Stahloberfläche und der Durchtritt schnell genug sind.

Mit Zunahme des Bedeckungsgrades wächst die Wahrscheinlichkeit der Wasserstoffabsorption. Für eine große Absorptionsrate ist ein hoher Bedeckungsgrad wegen des großen Unterschiedes im An- und Abtransportverhältnis des Wasserstoffes infolge der schnellen Adsorption verbunden mit einer langsamen Desorption am günstigsten. Allerdings steigt bei hohen Bedeckungsgraden auch die Desorptionsrate wieder an. Für die Menge des absorbierten Wasserstoffes, ausgedrückt durch die Stromdichte, gilt folgende Beziehung:

$$j_{\text{Absorption}} = j_{\text{Adsorption}} - j_{\text{Desorption}} \quad (20)$$

Wichtig für eine qualitative Abschätzung, wieviel Wasserstoff über die Desorption oder über die Absorption von der Stahloberfläche „abfließt“, ist die Betrachtung der Grenzströme beider Reaktionsschritte, da sowohl die Desorption als auch die Absorption zu den übrigen Reaktionsschritten vergleichsweise langsame Reaktionsschritte darstellen. Erreicht die Desorption ihren Grenzstrom bei weiter zunehmendem Bedeckungsgrad zuerst, so profitiert davon die Absorption, solange diese sich unterhalb ihres Grenzstrombereiches befindet. Im Umkehrschluß gilt, daß die Desorption, solange sie sich unterhalb ihres Grenzstromes befindet, vom Erreichen des Absorptionsgrenzstromes profitiert. Im Rahmen dieser Arbeit war es allerdings nicht möglich, durch die Literaturlauswertung grundsätzliche Aussagen über das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Absorption und Desorption zu finden. Wenn sowohl die Absorption als auch die Desorption im Grenzstrom ablaufen, liegt der Bedeckungsgrad bei $\theta = 1$. Bei weiterer Zunahme der an die Stahloberfläche angelieferten Wasserstoffmenge kann der Überschuß an Wasserstoff nur noch über den Abwanderungsschritt in der „Äußeren Helmholtzschicht“ nach der Gleichung (11) weitergeleitet werden.

Durch die Speicherung des Wasserstoffes in den Zwischengitterplätzen oder in sogenannten Wasserstofffallen im Metallgefüge, steigt die Wasserstoffkonzentration im Inneren des Metallgefüges an, infolgedessen nehmen die Geschwindigkeiten der Absorption und Diffusion ab. Unter Wasserstofffallen versteht man Gitterstörungen, die Wasserstoff festzuhalten vermögen, wie Leerstellen, Versetzungen, innere Oberflächen (Risse, Poren, Hohlräume) und Korngrenzen. Die Wasserstofffallen sind von Gitterstörungen zu unterscheiden, die die Wanderung des Wasserstoffes behindern, ihn aber nicht festzuhalten vermögen wie z. B. Fremdatome, Einschlüsse, Ausscheidungen und komprimierte Gitterbereiche.

Bei der Untersuchung der Wasserstoffpermeation mit Hilfe der Permeationszelle kann der absorbierte Wasserstoff nach erfolgter Diffusion über eine Austrittsseite wieder dem Metallgefüge entzogen werden. Dies hält die Konzentration des Wasserstoffes an der Austrittsseite im Vergleich zur Sättigungskonzentration des Stahles auf einem stets sehr geringen Wert. Auf Grund des versuchstechnisch hergestellten ausgeprägten Konzentrationsgefälles zwischen Eintritts- und Austrittsseite kann die Absorption und Diffusion in diesem Fall rasch erfolgen /12/.

Der der Absorption nachgelagerte Stofftransport des Wasserstoffes durch das Metallgefüge erfolgt durch Diffusion. Zu Beginn der Wasserstoffdiffusion ist der Diffusionsstrom instationär, da die Ausgangskonzentration des Wasserstoffes im Stahl gleich Null ist. Die „Wasserstoff-Front“ bewegt sich von der Eintrittsoberfläche her nur langsam im Metallgefüge vorwärts, da der gesamte absorbierte Wasserstoff gebraucht wird, um die Wasserstoffkonzentration im Metallgefüge zu erhöhen. Dies geschieht durch Auffüllung der Wasserstofffallen. Mit vollständiger Auffüllung der Wasserstofffallen nähert sich der Diffusionsstrom allmählich einer stationären Verteilung im Inneren des Metalls. Wechselwirkungen mit Gitterstörungen jeglicher Art auf der Wanderung des Wasserstoffes durch das Metallgefüge bewirken eine Verminderung seiner Beweglichkeit und damit eine Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit. In diesem Zusammenhang ist der Diffusionskoeffizient ein Maß für die Größenordnung der Gitterstörstellen. Die Sättigungskonzentration gibt an, wieviel Wasserstoff im Metallgefüge maximal gelöst werden kann. Ein an Wasserstofffallen reicher Stahl besitzt eine große Sättigungskonzentration. Dagegen ist die Sättigungskonzentration des Wasserstoffes im Zwischengitterbereich des Metallgefüges gering. Aus diesem Grund sitzt der überwiegende Teil des gelösten Wasserstoffes in den Wasserstofffallen. Zu Beginn der Diffusion des Wasserstoffes durch das Metallgefüge wirkt die Differenz zwischen der Sättigungskonzentration und der momentanen Wasserstoffkonzentration im Metallgefüge beschleunigend, da die noch leeren Fallen mit Wasserstoff aufgefüllt werden müssen. Nach erfolgter Auffüllung wird die Geschwindigkeit des Diffusionsstromes jedoch wieder abgebremst, da sowohl die aufgefüllten Wasserstofffallen als auch Gitterstörungen wie Fremdatome, Ausscheidungen oder komprimierte Gitterbereiche für den Wasserstoff Hindernisse darstellen, die umgangen werden müssen /13/. Die Diffusion im Metallgefüge kann als schnell angesehen werden, auf Grund der schon bei Raumtemperatur guten Wasserstoffbeweglichkeit und der trotz Gitterstörungen großen Diffusionsgeschwindigkeit /7/. Der Diffusionskoeffizient beträgt für Reineisen nach /15/ ungefähr $D_H = 9,6 * 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Mit Zunahme der Temperatur wächst sowohl die Geschwindigkeit der Absorption, da die adsorbierten Wasserstoffatome mehr Energie zum Lösen der Wasserstoff-Eisen-Bindung erhalten, als auch die Geschwindigkeit der Diffusion der Protonen durch das Metallgefüge.

b) Wasserstoffdesorption

Die energetisch instabile Wasserstoff-Eisen-Bindung auf der Stahloberfläche kann auch dadurch verlassen werden, daß der Wasserstoff von der Stahloberfläche wieder in das Lösungsinere abtransportiert bzw. desorbiert wird. Dabei wird durch die Bildung von Molekülen die Bindungsanordnung des Wasserstoffes in einen stabilen Energiezustand überführt. Folgende Konkurrenzreaktionen kommen dafür in Betracht. Die Rekombination des adsorbierten Wasserstoffes zu Wasserstoffgas, das aus der Lösung ausgast, kann zum einen auf chemischem Wege



oder zum anderen auf elektrochemischem Wege



erfolgen. Die „Heyrowsky-Reaktion“ besteht vereinfacht betrachtet wiederum aus drei unterscheidbaren Teilschritten. Zunächst erfolgt der Ladungsdurchtritt eines Elektrons auf ein herantransportiertes Proton. Anschließend rekombiniert das reduzierte Wasserstoffatom mit einem auf der Stahloberfläche adsorbierten Wasserstoffatom zu Wasserstoffgas. Den Abschluß bildet die Desorption des rekombinierten Wasserstoffes von der Stahloberfläche und die damit verbundene Ausgasung aus der Lösung. Die „Tafel-Reaktion“ hingegen kommt ohne Durchtrittsschritt aus. Bei dieser Reaktion rekombinieren zwei desorbierte Wasserstoffatome zu einem Wasserstoffmolekül. In der Regel ist auch Sauerstoff in der Lösung gelöst, so daß parallel zur Wasserstoffentwicklung auch die Bildung von Wasser möglich ist:



Bei dieser Reaktion rekombinieren zwei desorbierte Wasserstoffatome ohne Durchtrittsschritt mit Sauerstoff zu einem Wassermolekül.

Alle Konkurrenzreaktionen enthalten einen Desorptionsschritt. In Abschnitt 5.3.2.3 wurde bereits festgestellt, daß die Adsorption wegen der hohen Adsorptionswärme des Eisens im Vergleich zur Desorption viel schneller abläuft, unabhängig davon, ob Gleichgewichtspotential oder Überspannung herrscht. Ebenso gilt, daß im Vergleich zum Durchtritt die Adsorption unterhalb ihres Grenzstrombereiches schneller und im Grenzstrombereich dagegen wieder langsamer ist. Diese grundsätzlichen Aussagen sind auch auf den Durchtrittsschritt der „Heyrowsky-Reaktion“ (Gleichung (22)) übertragbar. Die nachgelagerte Rekombination des Wasserstoffes zu Wasserstoffgas oder zu Wasser erfolgt ebenfalls schneller als die Desorption. Auf Grund dieser Tatsachen kann man den Schluß ziehen, daß die Desorption als der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Konkurrenzreaktionen angesehen werden muß.

Durch die Desorption geht, wie bereits mehrfach festgestellt wurde, ein Teil des Wasserstoffes einer möglichen Absorption verloren. Grundsätzlich ist mit relativ geringen Desorptionsraten zu rechnen, da nach /13/ die ΔH_{ad} für Eisen hoch ist und somit nach /9 und 10/ die Desorption langsam und die Adsorption schnell abläuft. Infolgedessen ist mit hohen Bedeckungsgraden θ zu rechnen, die zu günstigen Absorptionsbedingungen für den Wasserstoff führen. Die Zunahme des Bedeckungsgrades muß aber nicht zwangsläufig zu einem Anstieg der Absorptionsrate führen, weil ab einem bestimmten Bedeckungsgrad infolge der größeren Wahrscheinlichkeit der Rekombination zweier benachbarter Wasserstoffatome die Desorptionsrate ansteigt. Das bedeutet, daß mit Zunahme des Bedeckungsgrades die Absorptionsrate nach Gleichung (20) wächst, dann aber ihr Maximum durchläuft und schließlich bei sehr hohen Bedeckungsgraden wieder abfällt. Demnach stellt sich die größte Absorptionsrate bei Bedeckungsgraden unterhalb von $\theta = 1$ ein.

Nach /4/ überwiegt bei hohen Adsorptionswärmen die „Heyrowsky-Reaktion“ gegenüber der „Tafel-Reaktion“, weil für das gleichzeitige Lösen zweier starker Adsorptionsbindungen eine große Aktivierungsenergie notwendig ist. Es liegt nahe, daß bei Zunahme der Überspannung die „Heyrowsky-Reaktion“ wegen des darin enthaltenden potentialabhängigen Durchtrittsschrittes überwiegen wird. Für die Wasserstoffpermeation ist diese Feststellung letztendlich jedoch ohne Bedeutung, da beide Reaktionen zur Entwicklung von Wasserstoff führen, beide Reaktionen nicht unterbunden werden können und beide den Desorptionsschritt enthalten. Im Bereich kleiner Überspannungen η_D ist die Desorptionsrate im Falle von Eisen gering. Mit Zunahme der Überspannung nimmt die Desorptionsrate geringfügig zu, weil mit zunehmenden Bedeckungsgrad auf einer dicht belegten Oberfläche die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination zweier benachbarter adsorbierter Wasserstoffatome wächst.

Ähnlich verhalten sich die Abhängigkeiten bei der Konzentration der Protonen in der Lösung. Die zunächst geringe Desorptionsrate nimmt mit Vergrößerung der Lösungskonzentration aus dem bereits genannten Grund ebenfalls nur in geringem Maße zu. Wegen der in beiden Fällen nur geringfügig möglichen Zunahme der Desorptionsrate muß die Desorption schon bei einer relativ geringen Zunahme der Überspannung oder der Konzentration im Grenzstrombereich ablaufen.

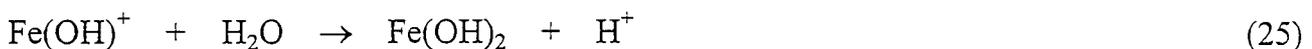
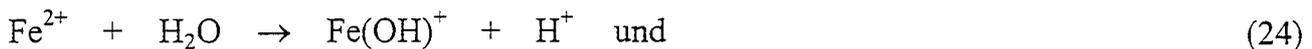
Die Geschwindigkeit der Desorption wächst mit Zunahme der Temperatur, weil die adsorbierten Wasserstoffatome mehr Energie zur Lösung der Wasserstoff-Eisen-Bindung erhalten.

Durch Sauerstoffabwesenheit in der Lösung wird die Rekombination des desorbierten Wasserstoffes mit Sauerstoff zu Wasser nach Gleichung (23) unterbunden. Infolgedessen nimmt die Desorptionshemmung zu. Davon profitiert die Absorption, solange sie sich unterhalb ihres Grenzstromes befindet. Daß der zurückgehaltene adsorbierte Wasserstoff tatsächlich im überwiegenden Maße durch Absorption umgesetzt wird und nicht durch eine Zunahme der Rekombination des desorbierten Wasserstoffes zu Wasserstoffgas nach den Reaktionen (21) und (22) oder durch die Abwanderung des reduzierten Wasserstoffes, bestätigen beispielsweise Untersuchungen in /16/.

5.3.3 Wasserstoffabsorption in schwach sauren bis neutralen Lösungen

Der Gesamtvorgang der Wasserstoffabsorption läuft in schwach sauren bis neutralen Lösungen ähnlich ab wie in sauren Lösungen. Auch im schwach sauren bis neutralen Medium kommt es infolge der kathodischen Wasserstoffentwicklung zu einer Wasserstoffabsorption durch den Stahl. Da sich aber ab dem schwach sauren Bereich ein Übergang zwischen Säure- und Sauerstoffkorrosion vollzieht, findet die Wasserstoffentwicklung mit zunehmendem pH-Wert in geringerem Maße statt, wohingegen der Anteil der Sauerstoffreduktion zunimmt. Hierfür ist die Ursache zum einen in der abnehmenden Protonenkonzentration zu sehen. Zum anderen liegt das Gleichgewichtspotential der anodischen Eisenauflösung bei Sauerstoff-Freiheit nur geringfügig mit abnehmender Tendenz unterhalb des Wasserstoffentwicklungspotentials. Dieser Umstand läßt im gesamten schwach sauren bis neutralen Bereich neben der Sauerstoffreduktion jedoch eine Wasserstoffentwicklung zu.

Protonen können auch durch die Hydrolysereaktion der Eisenionen nach Gleichungen (24) und (25) im Zuge der anodischen Eisenauflösung entstehen. Hinsichtlich der absorbierten Wasserstoffmengen hat diese Art der Protonenbildung wegen der im Vergleich dazu hohen Protonenkonzentration bei schwach sauren Lösungen nur eine untergeordnete Bedeutung.

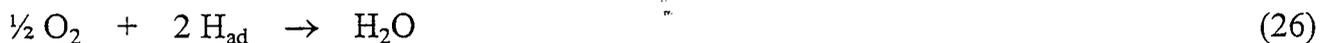


In neutralen Lösungen erlangt sie jedoch Bedeutung, weil die pH-Wert-Absenkung wegen der fehlenden Protonenkonzentration in der Lösung ins Gewicht fällt. In Abschnitt 5.3.4 wird auf die Eisenhydrolyse näher eingegangen hinsichtlich weitere die Hydrolyse fortsetzende sowie konkurrierende Reaktionsschritte. Auch was die Unterschiede des Gesamtvorganges der Wasserstoffabsorption infolge der Eisenhydrolyse in neutralen Lösungen im Vergleich zu der Wasserstoffentwicklung in sauren Lösungen anbetrifft, sei an dieser Stelle auf die Ausführungen dazu im folgenden Abschnitt 5.3.4 verwiesen.

5.3.4 Die Reaktionsschritte bis zur Wasserstoffabsorption in alkalischen Lösungen

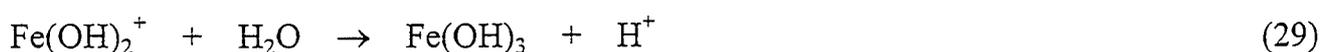
Die Entstehung von Wasserstoff in alkalischen Lösungen ist im Rahmen einer Sauerstoffkorrosion durch die Hydrolysereaktion der Eisenionen als anodische Teilreaktion möglich. Eisenhydrolysebedingungen können in engen Spalten auftreten, die vorzugsweise an konstruktionsbedingten Kontaktstellen der Spanndrähte untereinander oder mit dem metallischen Hüllrohr bestehen oder in Rissen, die z. B. durch Lochfraßkorrosion oder bei der Herstellung entstanden oder durch mechanische Verletzungen der Spannstahloberfläche eingetragen worden sind. Im Zuge der Passivierung oder auch durch Korrosion kann der Sauerstoff des Spalt- bzw. Ritzelektrolyten verbraucht werden. Wenn darüber hinaus die Nachlieferung des Sauerstoffes durch Diffusion gehemmt ist, so wird die Bildung der schützenden Passivschicht erschwert bzw. die Depassivierung der Stahloberfläche durch korrosive Agentien erleichtert. Unter diesen Bedingungen kann eine Sauerstoffkorrosion einsetzen, gekennzeichnet durch die anodische Eisenauflösung am sauerstoffarmen Grund und die kathodische Sauerstoffreduktion am sauerstoffreichen Mund des Spaltes bzw. Risses. Durch die kathodische Sauerstoffreduktion wird die Hydroxidionenkonzentration erhöht. Dadurch nimmt der pH-Wert im Bereich der Kathode zu. Im Bereich der Anode nimmt der pH-Wert

durch den Aufbrauch der Hydroxidionen im Spalt- bzw. Rißelektrolyten infolge der Rost- oder Passivschichtbildung ab, vorausgesetzt der Nachtransport der Hydroxidionen zum Spalt- bzw. Rißgrund ist behindert, beispielsweise durch die Abschirmung des Spalt- bzw. Rißraumes durch Rostschichten. Durch die pH-Wert-Abnahme und die Sauerstoffarmut im Spalt- bzw. Rißraum unterschreitet das Gleichgewichtspotential der anodischen Eisenauflösung schließlich das Wasserstoffentwicklungspotential. Dann kann die in der Hydrolyse-reaktion enthaltene Wasserzersetzung ablaufen. Unter diesen Bedingungen setzt die Hydrolyse der Eisenionen ein und es findet eine weitere pH-Wert-Absenkung im Spalt- bzw. Rißraum durch die Hydrolyse-reaktion selbst statt. Dabei nimmt der Umfang der Eisenhydrolyse zu, wohingegen die Rostbildung aus Eisen- und Hydroxidionen immer mehr abnimmt. Durch die Verhinderung der Realkalisierung des Elektrolyten im Spalt- bzw. Rißraum können sich Elektrolytbedingungen einstellen, die denen saurer Lösungen mit einem pH-Wert unterhalb von $\text{pH} = 4$ entsprechen /5, 7/. In diesem Zusammenhang spricht man von der Abkoppelung eines Elektrolyten. Durch die pH-Wert-Absenkung kann es zur Absorption bedeutender Mengen an atomarem Wasserstoff kommen. Die Abschirmung des Spalt- bzw. Rißraumes kann den zusätzlichen Effekt haben, daß dem Sauerstoff der Zugang zur Anode verwehrt wird, wodurch einerseits der Elektrolyt weiter an Sauerstoff verarmt, was die Repassivierung der Stahloberfläche erschwert bzw. die anodische Eisenauflösung beschleunigt, und andererseits die Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser gemäß



unterbunden wird. Das lokale Ansäuern des Elektrolyten infolge der Hydrolyse-reaktion der Eisenionen kann im sauren, neutralen und alkalischen Bereich stattfinden. Bedeutung hinsichtlich der Wasserstoffabscheidung und -absorption erlangt sie allerdings nur in neutralen und alkalischen Lösungen, da sich die pH-Wert-Absenkung in sauren und schwach sauren Lösungen auf Grund des dort vorhandenen großen Überschusses an Protonen nicht bemerkbar machen kann.

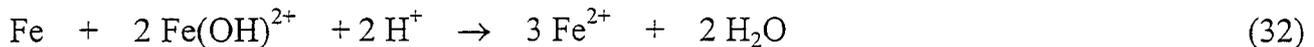
Darüberhinaus kann die Eisenhydrolyse durch Oxidation der zweiwertigen Eisenionen bei Sauerstoffanwesenheit zu dreiwertigen Eisenionen fortgesetzt werden /18/ gemäß



wodurch der Spaltelektrolyt weiter an Sauerstoff verarmt mit den o.g. Auswirkungen. Durch zahlreiche Nebenreaktionen kann die pH-Wert-Absenkung teilweise wieder aufgehoben werden. Beispielsweise sind die dreiwertigen, thermodynamisch instabilen Eisenionen bestrebt, unter Oxidation des auf der Metalloberfläche adsorbierten Wasserstoffes wieder in den zweiwertigen Zustand überzugehen entsprechend



Die Oxidation von metallischem zu zweiwertigem Eisen gemäß



bewirkt ebenfalls eine pH-Wert-Erhöhung. In welchem Maße die Gleichung (27) bis (32) beteiligt sind, hängt vom pH-Wert des Spaltelektrolyten ab /17/.

Die Wasserstoffabsorption infolge Eisenhydrolyse im Zuge der anodischen Eisenauflösung unterscheidet sich in den Grundzügen nur unwesentlich von der Wasserstoffabsorption im Zuge der Wasserstoffentwicklung in sauren Lösungen. Die Wasserstoffabsorption ist geprägt durch die Koppelung an die anodische Eisenauflösung über die Eisenhydrolyse als den Mechanismus der Protonenbildung. Demzufolge wird die Geschwindigkeit der Wasserstoffabsorption durch die anodische Stromdichte und den Grad der Hydrolysereaktion bestimmt. Da der Reaktand Wasser in hinreichend großen Mengen in der Lösung zur Verfügung steht, werden die entstandenen Eisenionen rasch hydrolysiert. Für den Protonentransport im Spaltelektrolyt und den Durchtrittsschritt sowie für alle anderen nachgelagerten Reaktionsschritte sind die entsprechenden Ausführungen zur Wasserstoffpermeation unter sauren Bedingungen gültig.

Unterschiede der Wasserstoffabsorption im Zuge der kathodischen Wasserzersetzung im Vergleich zur Wasserstoffabsorption im Zuge der kathodischen Wasserstoffentwicklung in sauren Lösungen bestehen in folgenden Punkten. Zunächst ist davon auszugehen, daß Wasser, da es überall im Elektrolyten zur Verfügung steht, bereits in der Doppelschicht dissoziiert unabhängig von der Überspannung und dem Sauerstoffgehalt der Lösung. Dadurch entfällt der Reaktionsschritt des Wasserstofftransportes zur Phasengrenze Lösung/Stahloberfläche. Erst bei hohen Überspannungen, hervorgerufen durch z. B. Sauerstoffarmut in der Lösung, kann die Rückreaktion des Wasserstoff- und des Hydroxidions wieder zu Wasser durch den Durchtrittsschritt gemäß



in dem Maße unterbunden werden, daß es zur Entstehung absorbierbarer Wasserstoffmengen kommt. Für den Durchtrittsschritt sowie für alle anderen nachgelagerten Schritte gelten die entsprechenden Ausführungen der Wasserstoffabsorption unter sauren Bedingungen.

5.4 Durchführung der Wasserstoffpermeationsstrommessungen

5.4.1 Aufbau der Wasserstoffpermeationsstrommeßzelle

Die verwendete Wasserstoffpermeationsstrommeßzelle (s. Bilder 2 und 3) besteht aus zwei identisch aufgebauten Halbzellen (L x B x H = 100 x 70 x 70 mm) aus Plexiglas. Jede Halbzelle besitzt an einer ihrer Stirnseiten eine konusförmige Öffnung mit einer Kreisfläche von $0,95 \text{ cm}^2$ an der engsten Stelle. Die Öffnungen der beiden Halbzellen liegen einander gegenüber und werden durch eine dünne Stahlmembran voneinander getrennt.

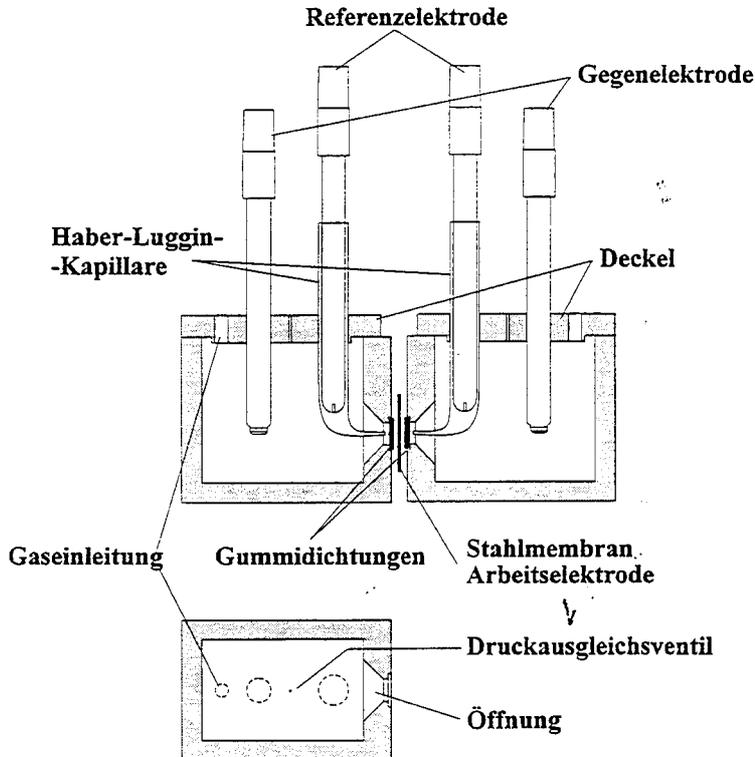


Bild 2: Prinzipieller Aufbau der Permeationsstrommeßzelle in der Ansicht und im Grundriß

Die Dichtigkeit zwischen den Öffnungen der beiden Halbzellen und der zwischengeschalteten Stahlmembran wird durch zwei Gummiringdichtungen sichergestellt, die von einer dafür vorgesehenen Nut im Plexiglaskörper der Halbzellen aufgenommen werden. Sechs Schraubverbindungen fixieren die beiden Halbzellen so miteinander, daß die Öffnungen exakt einander gegenüberliegen, und der notwendige Anpressdruck für die Gummidichtungen vorhanden ist. Jede Halbzelle kann mit einem Deckel aus Plexiglas verschlossen werden. In die Deckel sind Löcher eingelassen zur Aufnahme einer Gegenelektrode, einer Referenzelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare sowie einer Gaseinleitung. Ein Ventil im Deckel der Korrosionszelle stellt im Falle einer Gaseinleitung in die Korrosionszelle den Druckausgleich sicher. Die Deckel können auf den Halbzellen vor- und zurückgefahren und in jeder beliebigen Position mittels zweier Stellschrauben fixiert werden. Diese Vorrichtung gestattet es, die Spitze der Haber-Luggin-Kapillare im gewünschten Abstand vor der Stahlmembran zu positionieren.

Die gesamte Permeationsstrommeßzelle wurde im Rahmen der durchgeführten Versuche entweder mit Styropor wärmegeämmt oder in einem Wasserbad temperiert, so daß konstante und definierte Temperaturbedingungen über den gesamten Prüfzeitraum eingehalten werden konnten.

5.4.2 Meßtechnik

Wie in Abschnitt 5.4.1 schon beschrieben, besteht die Wasserstoffpermeationszelle aus zwei durch eine Stahlmembran getrennte Halbzellen. Eine Halbzelle stellt die sogenannte Korrosionszelle dar, in der sich der zu prüfende Elektrolyt (z. B. verdünnte Schwefelsäure) befindet. Auf der Stahlmembranoberfläche, die dem zu prüfenden Elektrolyten in der Korrosionszelle ausgesetzt ist, werden Protonen in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung und anderer Randbedingungen adsorbiert. Es stellt sich demnach an der Stahlmembranoberfläche eine Protonenkonzentration c_1 ein. Die andere Halbzelle, die Meßzelle, ist mit einer 0,2-molaren Natronlauge ($\text{pH} \cong 13,2$) gefüllt, so daß sich an dieser Stahlmembranoberfläche eine Protonenkonzentration $c_0 \cong 10^{-13}$ mol/l einstellt. Diesem Protonenkonzentrationsgefälle folgend diffundieren die adsorbierten Protonen, „im Prinzip jeweils von einem Elektron begleitet“, durch die Stahlmembran, wobei die Größe des Diffusionsstromes auch wesentlich durch die Struktur der Stahlmembran bestimmt wird. Erreichen die Protonen die Stahlmembranoberfläche der Meßzelle, dann werden sie dort beim Austritt aus der Stahlmembran anodisch zu Wasser oxidiert. Der Oxidationsprozeß wird dadurch unterstützt daß die Stahlmembranoberfläche als Arbeitselektrode potentiostatisch auf ein Potential von $U = +240 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ polarisiert wird, wobei im Rahmen der Versuche eine platinbeschichtete

Metallelektrode als Gegenelektrode und eine Silber-Silberchlorid-Elektrode ($U = +207 \text{ mV}_{\text{SHE}}$) als Referenzelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare zum Einsatz kamen. Beim Austritt „hinterlassen“ die Protonen jeweils ein Elektron, das aufgrund der anodischen Polarisation die Stahlmembranoberfläche über den äußeren Leiterkreis in Richtung Gegenelektrode verläßt, somit als Elementstrom meßbar und direkt proportional zur ausgetretenen Protonenmenge ist.

Im Rahmen der durchgeführten Wasserstoffpermeationsstrommessungen wurden zwei unterschiedliche elektrische Schaltungen in der Korrosionszelle ausgeführt. Die Versuche wurden einerseits mit einer kathodischen Polarisation und andererseits bei freiem Korrosionspotential der Stahlmembranoberfläche in der Korrosionszelle durchgeführt. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Meßtechniken kurz beschrieben.

a) Versuche mit kathodischer Polarisation

In der Korrosionszelle wurde die Stahlmembranoberfläche als Arbeitselektrode potentiostatisch kathodisch polarisiert, wobei eine platinbeschichtete Metallelektrode als Gegenelektrode und eine Silber-Silberchlorid-Elektrode ($U = +207 \text{ mV}_{\text{SHE}}$) als Referenzelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare zum Einsatz kamen. Im Rahmen dieser Versuche wurde jeweils der „Polarisationsstrom“ gemessen. Der Versuchsaufbau ist in Bild 3 schematisch dargestellt.

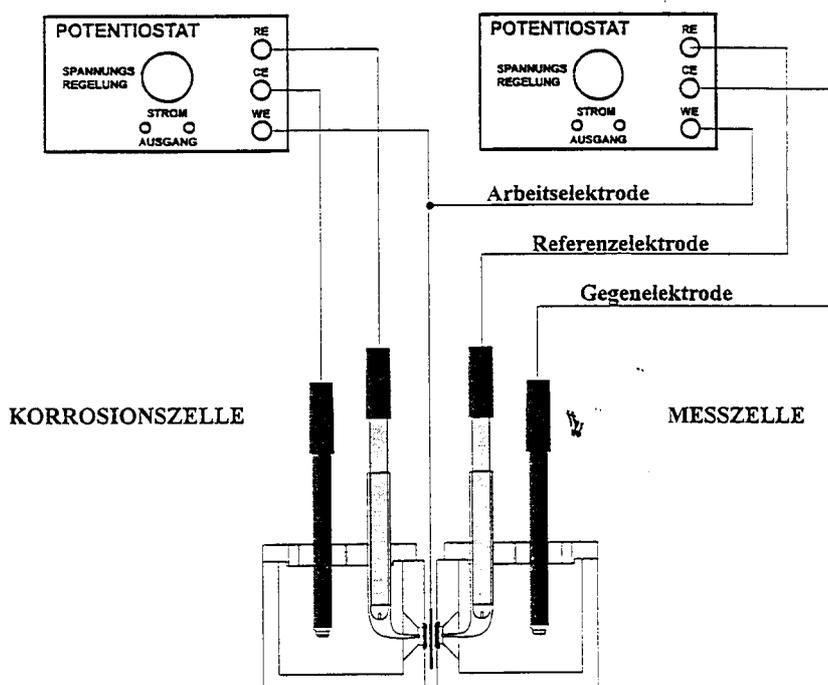


Bild 3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei kathodischer Polarisation

b) Versuche bei freiem Korrosionspotential:

In Abweichung zu den Versuchen mit kathodischer Polarisation wurde in dieser Versuchsreihe nur das freie Korrosionspotential der Stahlmembranoberfläche mit einer Silber-Silberchlorid-Elektrode ($U=+207 \text{ mV}_{\text{SHE}}$) als Bezugselektrode gemessen.

5.4.3 Art und Vorbehandlung der Stahlmembran

Für die Versuche in verdünnter Schwefelsäure und in der Prüflösung A der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) wurde ein ausgewalztes Stahlblech mit einer Dicke von $d = 0,1 \text{ mm}$, Werkstoffnummer 1.0330 mit folgender chemischen Zusammensetzung (s. Tabelle 2) verwendet:

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des Stahlbleches

C	Si	Mn	P	S
%				
1	2	3	4	5
$\leq 0,12$	-	$\leq 0,6$	$\leq 0,045$	$\leq 0,045$

Für die Versuche in Zementleimsuspension wurde ein entsprechendes Stahlblech mit der Dicke $d = 0,05 \text{ mm}$ verwendet. Die Größe der Blechproben betrug $2,0 \times 2,0 \text{ cm}^2$.

Zur Vermeidung der Spaltkorrosion zwischen den Gummidichtungen und der Stahlmembran ist es bei Permeationsversuchen üblich, die Austrittsseite des Bleches zu palladinieren. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde jedoch auf die Palladiumschicht verzichtet, da die in Vorversuchen gemessenen Korrosionsströme verglichen mit den gemessenen Permeationsströmen verhältnismäßig klein waren, und die Inaugenscheinnahme der ausgebauten Blechproben nur geringe Spuren von Korrosion an den Stellen der Stahloberflächen ergab, wo die Gummidichtungen auflagen. Ferner handelte es sich bei den durchgeführten Versuchen um Vergleichsuntersuchungen ohne den Anspruch einer exakten Bestimmung der Wasserstoffaktivität auf der Stahlmembranoberfläche.

Die Oberfläche der verwendeten Stahlbleche war, bedingt durch die Herstellung im Werk, mit Walzmittelrückständen behaftet. Um für alle Blechproben die gleichen Bedingungen herzustellen, wurden die Proben vor den jeweiligen Versuchen in einem ersten Schritt beidseitig geschmirgelt. Als Schmirgelpapier wurde ein Siliziumkarbid-Schleifpapier mit einer P220-Körnung verwendet. Der zweite Schritt der Oberflächenbehandlung bestand in der Entfettung und Reinigung beider Seiten der Stahlmembran mit Aceton, da Fettschichten die Wasserstoffabsorption stark beeinträchtigen. Aus zahlreichen Literaturstellen zur Durchführung der Wasserstoffpermeationsmessung geht hervor, daß selbst geringste Rückstände auf der Oberfläche die Wasserstoffadsorption empfindlich stören oder zumindest zu stark schwankenden Meßergebnissen führen können. Aus diesem Grund wurde das Entfetten der Oberfläche durch Abreiben mit Aceton durch die Reinigung der Stahloberfläche in einem Ultraschallbad ergänzt. Dazu wurde das Blech in Aceton gelegt und ca. 3 min. in ein Ultraschallbad gestellt. Die mechanische Erschütterung der Blechoberfläche durch Ultraschall bewirkt die weitgehende Ablösung evtl. Rückstände von der Oberfläche.

5.4.4 Versuche mit verdünnter Schwefelsäure

5.4.4.1 Versuchsbeschreibung

Nachdem die Permeationsstrommeßzelle incl. der Elektrodenanordnung vollständig montiert war, wurde die Meßzelle (s. Bild 3) mit der 0,2-molaren Natronlauge befüllt und unmittelbar daran anschließend die potentiostatische anodische Polarisation ($U = +240 \text{ mV}_{\text{SHE}}$) der Stahlmembranoberfläche und die Messung des Elementstromes zwischen der Stahlmembranoberfläche und der platinbeschichteten Metallgegenelektrode gestartet.

Sofort nach dem Befüllen der Meßzelle mit der Natronlauge bildet sich auf der Austrittsseite der Stahlmembran eine Passivschicht aus, die aber den Durchtritt der Protonen an der Phasengrenze Stahloberfläche/Lösung nicht behindert, da Passivschichten schon bei Raumtemperatur eine nachweisbare Ionenleitfähigkeit besitzen, die beim Anlegen eines elektrischen Feldes durch beispielsweise anodische Polarisation der Stahloberfläche zunimmt /20/. Der hierbei auftretende Passivstrom würde beim Anlegen der anodischen Polarisation zusammen mit dem Wasserstoffpermeationsstrom registriert werden. Aus diesem Grund wurde das Abklingen des Passivstromes auf Werte unterhalb von $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ abgewartet, und erst dann die Korrosionszelle mit der verdünnten Schwefelsäure ($\text{pH} = 2$) befüllt und die folgenden Versuchsrandbedingungen eingestellt:

Versuchsreihe A

Der verdünnten Schwefelsäure wurden unterschiedliche Mengen Kaliumsulfid K_2S ($m_1 = 0$ mg/l; $m_2 = 250$ mg/l; $m_3 = 500$ mg/l) hinzudosiert, um den Einfluß des Promotorgehaltes (Durch die Zugabe von K_2S zur verdünnten Schwefelsäure entsteht Schwefelwasserstoff H_2S , das gemäß der Reaktionsgleichung $H_2S + e^- \rightarrow H_{ad} + HS^-$ reduziert wird und zur Adsorption des atomaren Wasserstoffes H_{ad} führen kann) auf die Wasserstoffaufnahme durch den Stahl bei einer potentiostatischen kathodischen Polarisation der Stahlmembranoberfläche von $U_1 = -1,0 V_{SHE}$ bewerten zu können.

Versuchsreihe B

Der verdünnten Schwefelsäure wurde wie in den entsprechenden Zeitstandversuchen (s. Abschnitt 8) 250 mg/l Kaliumsulfid als Promotor der Wasserstoffaufnahme durch den Stahl hinzudosiert und die potentiostatische kathodische Polarisation der Stahlmembranoberfläche variiert ($U_1 = -1,0 V_{SHE}$; $U_2 = -0,5 V_{SHE}$; $U_3 =$ freies Korrosionspotential), um den Einfluß der kathodischen Polarisation und somit indirekt den Einfluß der Deckschichtbildung unter sauren Elektrolytbedingungen auf die Wasserstoffaufnahme durch den Stahl bewerten zu können.

Anschließend wurde über den gesamten Versuchszeitraum in Abhängigkeit von den o.g. Versuchsrandbedingungen der Polarisationsstrom oder das Korrosionspotential in der Korrosionszelle und der Wasserstoffpermeationsstrom in der Meßzelle registriert.

5.4.4.2 Beschreibung und Bewertung der Ergebnisse der Versuchsreihe A - Einfluß des Promotorgehaltes

Die Ergebnisse der Versuchsreihe A sind in den Bildern 4 bis 6 dargestellt. In den Bildern 4 und 5 sind die Permeationsstromdichten, d. h. die durch die Stahlmembran permeierte flächenspezifische Protonenmenge überlagert mit der Passivstromdichte in $\mu A/cm^2$ über die Versuchsdauer aufgetragen für unterschiedliche Promotorgehalte der Prüflösung. In Bild 6 ist die Polarisationsstromdichte, d. h. der flächenspezifische Ladungsdurchtritt durch die Stahlmembranoberfläche in der Korrosionszelle, ebenfalls für unterschiedliche Promotorgehalte über die Versuchszeit dargestellt. Der Polarisationsstrom repräsentiert die an der Stahlmembranoberfläche entwickelte Protonenmenge. In allen Bildern sind zur Erleichterung der Auswertung die Stromdichtekurven so über der Zeitachse verschoben worden, daß die Zeitpunkte, in denen jeweils die Korrosionszellen mit der Prüflösung befüllt wurden, übereinander liegen.

In Bild 4 sind die Ergebnisse der Wasserstoffpermeationsstrommessungen für die Prüfungen mit verdünnter Schwefelsäure ($\text{pH} = 2$) mit den Promotorzugaben (Kaliumsulfid K_2S) $m_1 = 0 \text{ mg/l}$ und $m_2 = 250 \text{ mg/l}$ und potentiostatischer kathodischer Polarisation der Stahlmembranoberfläche von $U_1 = -1,0 \text{ V}_{\text{SHE}}$ in der Korrosionszelle dargestellt. Kurz nachdem die Korrosionszelle mit der jeweiligen Prüflösung befüllt wurde, stellte sich für beide Versuchsbedingungen ein deutlich meßbarer Permeationsstrom ein. Es zeigten sich jedoch sowohl hinsichtlich der Größenordnung als auch der zeitlichen Entwicklung der Permeationsstromdichte signifikante Unterschiede zwischen den beiden Prüflösungen. Bei der Prüflösung ohne Promotorzugabe steigt die Permeationsstromdichte vergleichsweise langsam an, erreichte nach ca. 4 Stunden ihren Maximalwert von rd. $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und fiel dann im Verlauf der Versuchszeit von rd. 75 Stunden auf $0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ab. Hingegen zeigte sich bei der Prüflösung mit der Kaliumsulfidzugabe von $m_2 = 250 \text{ mg/l}$ ein deutlicher Permeationsstromdichtepic von $9,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Permeationsstromdichte-Zeit-Kurve nahm dann innerhalb der ersten 10 Stunden bis auf die Werte ab, die von der Prüflösung ohne Promotorzugabe erreicht wurden und zeigte dann einen nahezu identischen Verlauf. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, daß die durch die Zugabe von Kaliumsulfid zur verdünnten Schwefelsäure über die Bildung von Schwefelwasserstoff bewirkte Katalyse der Protonenadsorption von begrenzter Dauer ist, was auf den Verbrauch des Promotors Schwefelwasserstoff zurückgeführt werden kann. Nach einer Versuchsdauer von rd. 75 Stunden wurde bei beiden Versuchen die Korrosionszelle geleert, wodurch die Wasserstoffpermeation unterbunden wurde und somit nur noch die zu diesem Zeitpunkt aufgetretene Passivstromdichte ermittelt werden konnte. Für diesen Fall stellte sich innerhalb einer Stunde ein Wert von $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ein, in anderen, hier nicht dokumentierten Versuchen, deutlich niedrigere Werte bis zu $0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nach 24 Stunden Wartezeit. Diese Messung zeigt deutlich, daß auch nach einer Versuchszeit von 75 Stunden in jedem Fall eine deutliche Protonenmenge die Stahlmembran passiert.

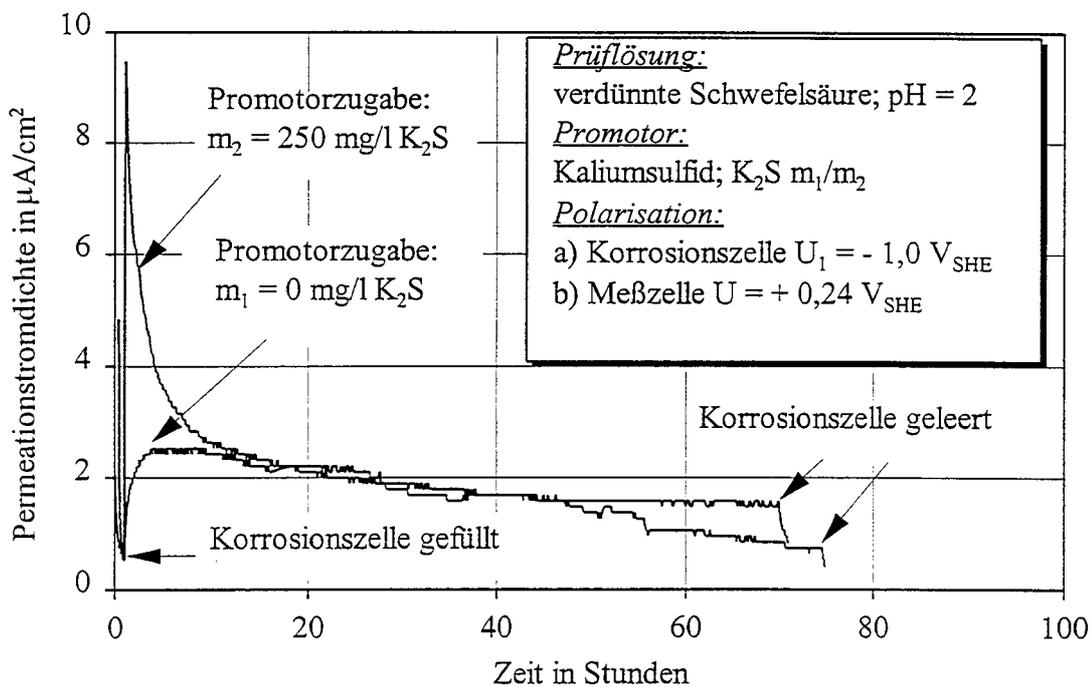


Bild 4: Permeationsstromdichtekurven für die Prüfungen mit verdünnter Schwefelsäure (pH = 2) mit unterschiedlicher Promotorzugabe (Kaliumsulfid K_2S : $m_1 = 0$ mg/l; $m_2 = 250$ mg/l) und potentiostatischer kathodischer Polarisation von $U_1 = -1,0 V_{SHE}$

In Bild 5 sind die Ergebnisse der Wasserstoffpermeationsstrommessungen für die Prüfungen mit verdünnter Schwefelsäure (pH = 2) mit den Promotorzugaben (Kaliumsulfid K_2S) $m_2 = 250$ mg/l und $m_3 = 500$ mg/l und potentiostatischer kathodischer Polarisation der Stahlmembranoberfläche von $U_1 = -1,0 V_{SHE}$ in der Korrosionszelle dargestellt.

vv

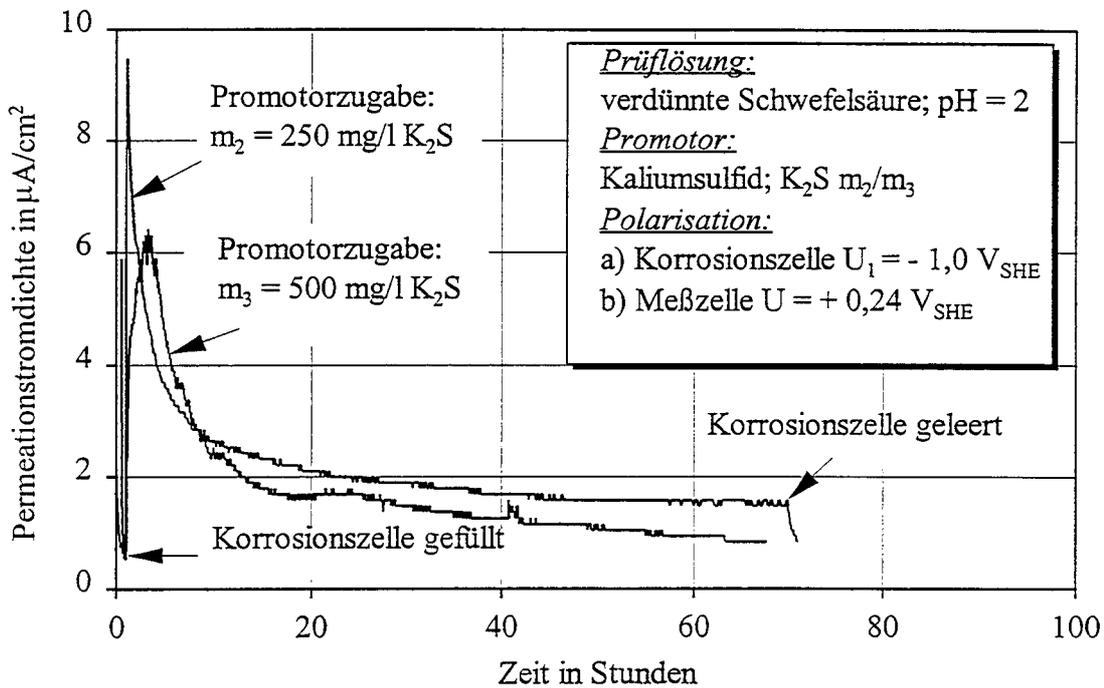


Bild 5: Permeationsstromdichtekurven für die Prüfungen mit verdünnter Schwefelsäure (pH = 2) mit unterschiedlicher Promotorzugabe (Kaliumsulfid K_2S : $m_2 = 250 \text{ mg/l}$; $m_3 = 500 \text{ mg/l}$) und potentiostatischer kathodischer Polarisation von $U_1 = -1,0 V_{SHE}$

Die Permeationsstromdichte-Zeit-Kurven zeigen keinen signifikanten Unterschied. Es fällt jedoch auf, daß bei der Prüflösung mit dem höheren Promotorgehalt einerseits der Stromdichtepeak nicht so ausgeprägt ist, andererseits die Permeationsstromdichte über beinahe den gesamten Prüfzeitraum niedrigere Werte aufweist. Eine Begründung hierfür ist alleine aus den Permeationsstromdichte-Zeit-Kurven nicht abzuleiten. Hierzu ist es notwendig, die Ergebnisse der Polarisationsstromdichte-Zeit-Kurven für die Prüfungen mit verdünnter Schwefelsäure (pH = 2) mit allen Promotorzugabemengen (Kaliumsulfid K_2S) $m_1 = 0 \text{ mg/l}$, $m_2 = 250 \text{ mg/l}$ und $m_3 = 500 \text{ mg/l}$ und potentiostatischer kathodischer Polarisation von $U_1 = -1,0 V_{SHE}$ heranzuziehen, die in Bild 6 dargestellt sind.

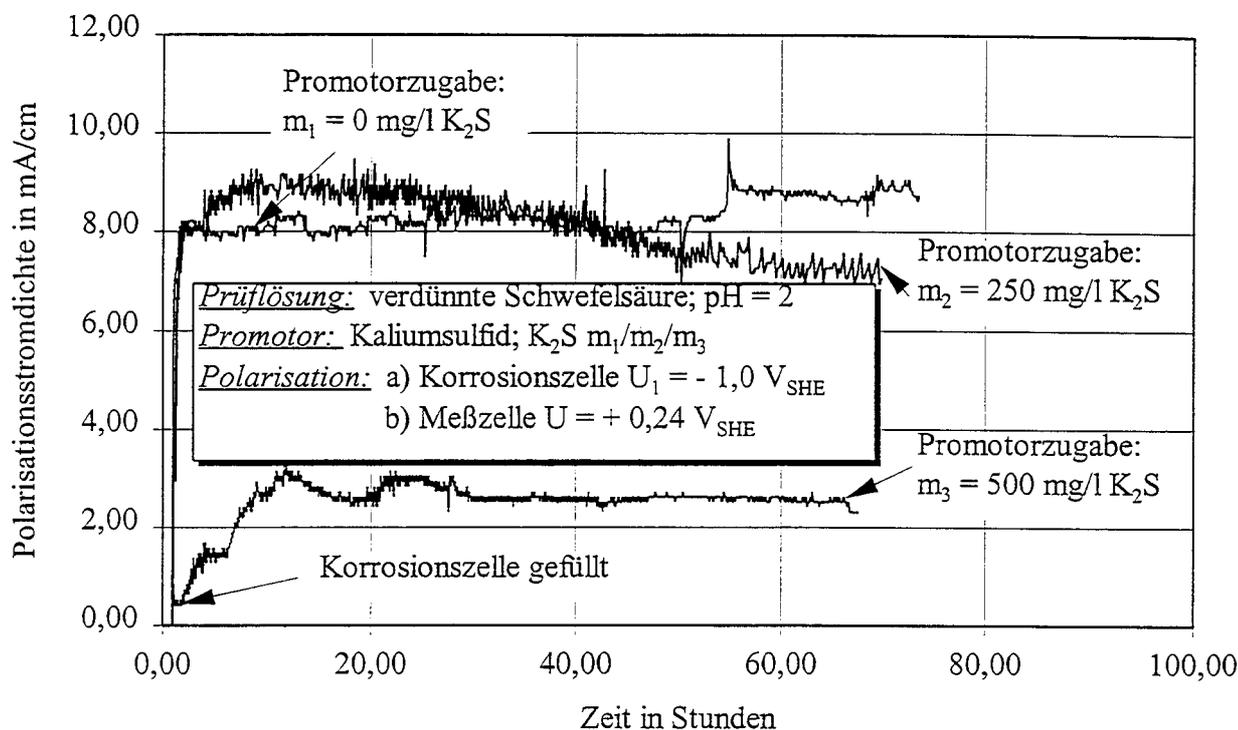


Bild 6: Polarisationsstromdichtekurven für die Prüfungen mit verdünnter Schwefelsäure ($\text{pH} = 2$) mit unterschiedlicher Promotorzugabe (Kaliumsulfid K_2S : $m_1 = 0 \text{ mg/l}$; $m_2 = 250 \text{ mg/l}$; $m_3 = 500 \text{ mg/l}$) und potentiostatischer kathodischer Polarisation von $U_1 = -1,0 \text{ V}_{\text{SHE}}$

Zunächst ist festzustellen, daß die Polarisationsstromdichten unabhängig von der Promotorzugabemenge über den größten Teil des Prüfzeitraumes weitestgehend konstant bleiben, was letztlich bedeutet, daß auch die kathodisch entwickelte Protonenmenge über den Prüfzeitraum als nahezu konstant angesehen werden kann. Vergleicht man diesen Verlauf der Polarisationsstromdichte-Zeit-Kurven mit dem der Permeationsstromdichte-Zeit-Kurven in den Bildern 4 und 5, dann wird deutlich, daß die Wirkung des Promotors in einer Katalyse bzw. Stabilisierung (Anhebung des Bedeckungsgrades der Stahlmembranoberfläche mit Protonen evtl. durch eine Desorptionshemmung bewirkt) des Vorgangs der Protonenadsorption bestehen muß und nicht in der Herabsetzung der Durchtrittshemmung, da sich der Stromdichtepack in den Polarisationsstromdichten nicht wiederfinden läßt.

Ferner wird deutlich, wieso die Steigerung der Promotormenge (von $m_2 = 250 \text{ mg/l}$ auf $m_3 = 500 \text{ mg/l}$) unter den gewählten Versuchsrandbedingungen anscheinend nicht zu einer Erhöhung der Permeationsstromdichte oder zu einer Verlängerung des Zeitraumes der Wirksamkeit des Promotors (s. Bild 5) geführt hat. Die Polarisationsstromdichte war über den gesamten Versuchszeitraum deutlich niedriger (nahezu um den Faktor 3), was letztlich bedeutet, daß der Protonenentwicklung bei einer Promotormenge von $m_3 = 500 \text{ mg/l}$ ein deutlich

höherer Widerstand entgegen wirkte. Ob es sich hierbei um eine Erhöhung der Diffusions-, Reaktions- oder Durchtrittshemmung handelt oder durch eine starke Desorptionshemmung hervorgerufen wird, konnte im Rahmen der Versuche nicht geklärt werden. Unter diesem Gesichtspunkt muß nun das Ergebnis aus Bild 5 neu interpretiert werden. Bildet man das Verhältnis Permeationsstromdichte zu Polarisationsstromdichte, dann stellt sich für den höheren Promotorgehalt auch ein höherer Wirkungsgrad ein, jedoch keine Verlängerung der Wirkdauer.

5.4.4.3 Beschreibung und Bewertung der Ergebnisse der Versuchsreihe B - Einfluß der Polarisierung

Die Ergebnisse der Versuchsreihe B sind in den Bildern 7 bis 9 dargestellt. In Bild 7 sind die Permeationsstromdichte-Zeit-Kurven für die Prüfungen mit verdünnter Schwefelsäure (pH = 2) mit den unterschiedlichen potentiostatischen kathodischen Polarisierungen der Stahlmembranoberfläche ($U_1 = -1,0 V_{SHE}$; $U_2 = -0,5 V_{SHE}$; $U_3 =$ freies Korrosionspotential) mit der konstanten Promotorzugabe (Kaliumsulfid K_2S) $m_2 = 250 \text{ mg/l}$ in der Korrosionszelle dargestellt.

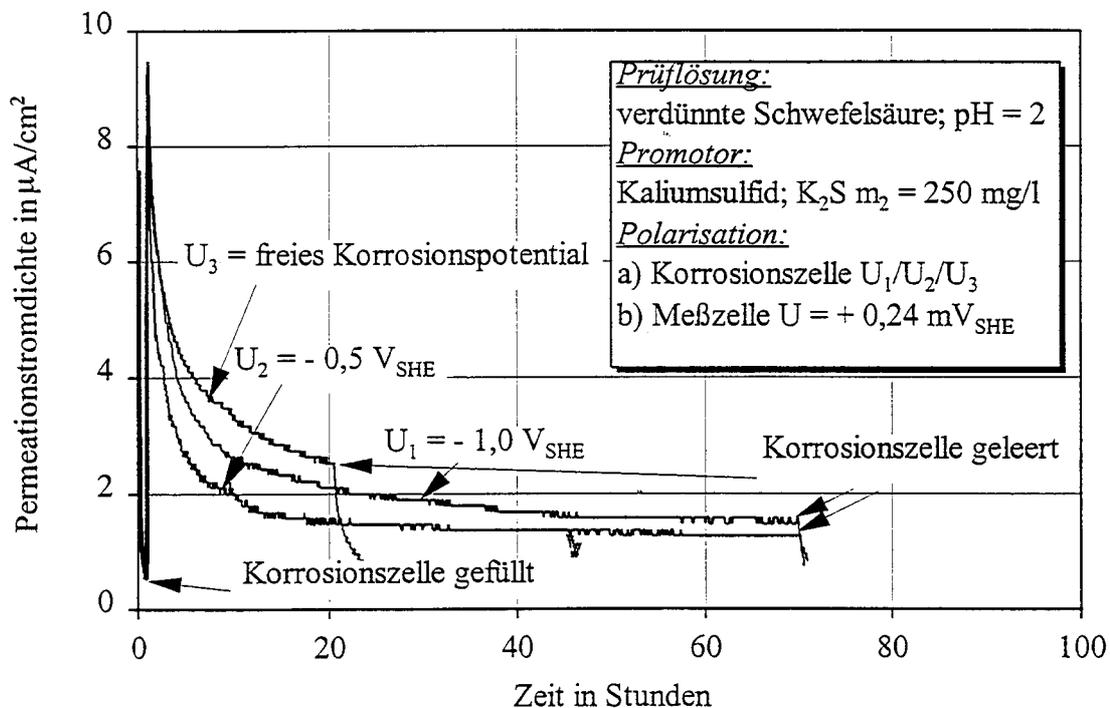


Bild 7: Permeationsstromdichtekurven für die Prüfungen mit verdünnter Schwefelsäure (pH = 2) mit den unterschiedlichen potentiostatischen kathodischen Polarisierungen der Stahlmembranoberfläche ($U_1 = -1,0 V_{SHE}$; $U_2 = -0,5 V_{SHE}$; $U_3 =$ freies Korrosionspotential) mit der konstanten Promotorzugabe (Kaliumsulfid K_2S) $m_2 = 250 \text{ mg/l}$

Zunächst ist festzustellen, daß sich die Permeationsstromdichte-Zeit-Kurven im Rahmen der üblichen Schwankungen im Verlauf und auch vom Betrag her nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Selbst bei freiem Korrosionspotential von rd. $U_3 = -0,35 V_{SHE}$ (s. hierzu Bild 8) stellt sich ein deutlich meßbarer Permeationsstrom ein, der auch bei kathodischer Polarisierung der Stahlmembranoberfläche bis zu $U_1 = -1,0 V_{SHE}$ nicht ansteigt. Es ist davon auszugehen, daß sich unter den hier eingestellten sauren Elektrolytbedingungen bei freiem Korrosionspotential im Gegensatz zu den Versuchen mit kathodischer Polarisierung eine Deckschicht auf der Stahlmembranoberfläche bildet (z. B.: Eisensulfid FeS), was jedoch anscheinend keinen hemmenden Einfluß auf den Protonenadsorptionsprozeß hat.

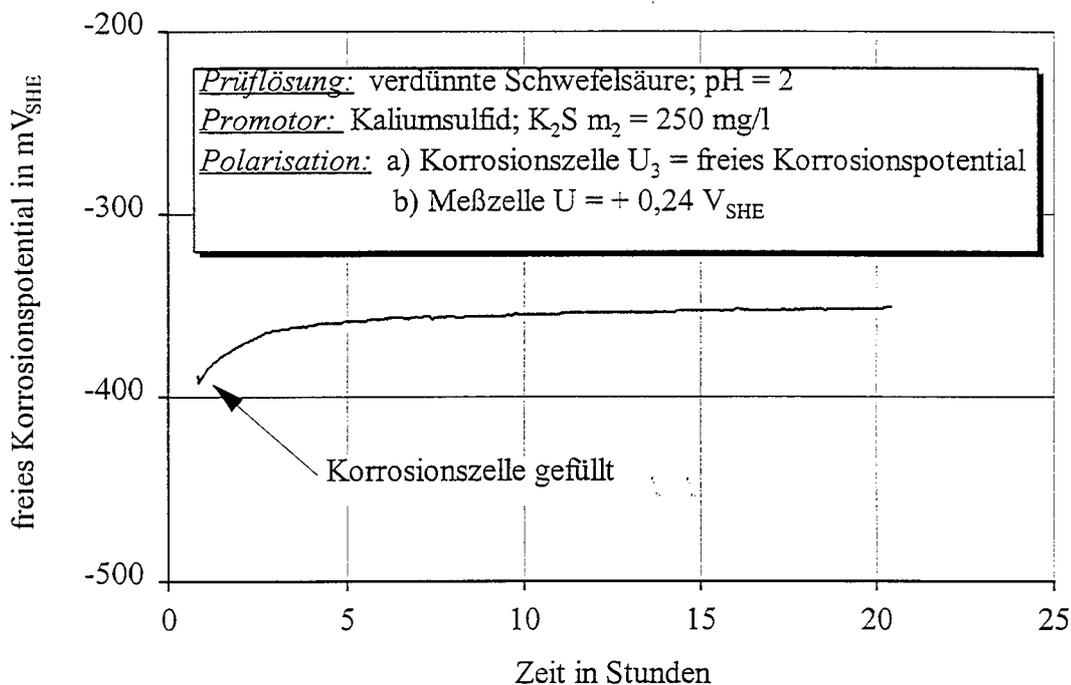


Bild 8: Entwicklung des freien Korrosionspotentials für die Prüfung mit verdünnter Schwefelsäure (pH = 2) mit der konstanten Promotorzugabe (Kaliumpromotor K_2S) $m_2 = 250$ mg/l

Eine Begründung für den Sachverhalt, daß die Permeationsstromdichten der Prüfungen mit kathodischer Polarisierung ($U_1 = -1,0 V_{SHE}$; $U_2 = -0,5 V_{SHE}$) in Bild 7 nicht ansteigen, kann aus deren Polarisationsstromdichte-Zeit-Kurven in Bild 9 abgeleitet werden.

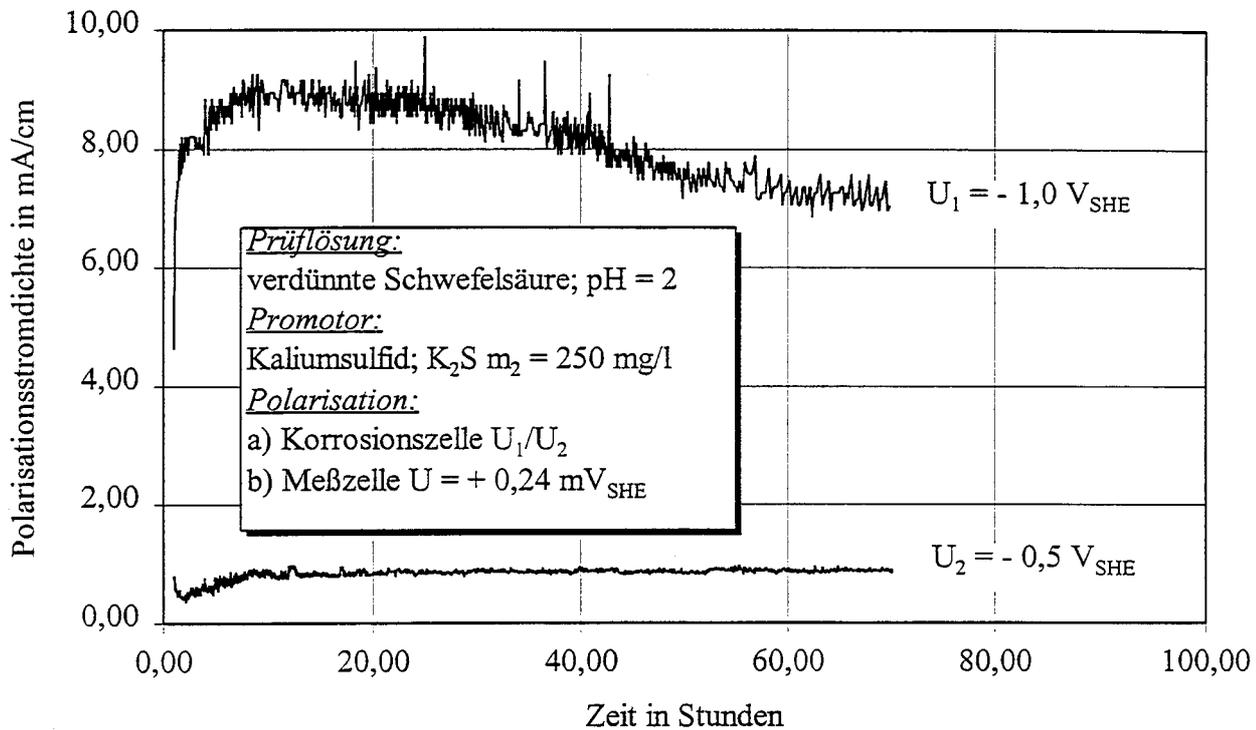


Bild 9: Polarisationsstromdichtekurven für die Prüfungen mit verdünnter Schwefelsäure (pH = 2) mit den unterschiedlichen potentiostatischen kathodischen Polarisationen der Stahlmembranoberfläche ($U_1 = -1,0 V_{SHE}$; $U_2 = -0,5 V_{SHE}$) mit der konstanten Promotorzugabe (Kaliumsulfid K_2S) $m_2 = 250$ mg/l

Obwohl die Protonenentwicklung mit zunehmender kathodischer Polarisation deutlich um nahezu eine Größenordnung zunimmt, sind die daraus resultierenden Permeationsstromdichten nahezu gleich. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf eine durch die auf der Stahlmembranoberfläche mit zunehmender Polarisierung verstärkte Gasentwicklung aus der Rekombination des atomaren zu molekularem Wasserstoff und der damit verbundenen Behinderung der Protonenadsorption bzw. Herabsetzung des Bedeckungsgrades.

5.4.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche mit verdünnter Schwefelsäure

Die Ergebnisse der Versuchsreihen A und B können wie folgt zusammengefaßt werden:

- In verdünnter Schwefelsäure (pH = 2) ist bei einer Polarisierung der Stahloberfläche mit $U_1 = -1,0 V_{SHE}$ erwartungsgemäß auch ohne Zugabe eines Promotors ein deutlicher Wasserstoffpermeationsstrom über einen Zeitraum von 75 Stunden und sehr wahrscheinlich auch weit darüber hinaus meßbar.

- Durch die Zugabe von 250 mg/l Kaliumsulfid als Promotor wird die Wasserstoffpermeation für einen Zeitraum von rd. 10 Stunden deutlich (nahezu um den Faktor 4) stimuliert. Die Wirkungsweise des Promotors ist in der Katalyse bzw. Stabilisierung (Anhebung des Bedeckungsgrades der Stahlmembranoberfläche mit Protonen evtl. durch eine Desorptionshemmung bewirkt) des Wasserstoffadsorptionsprozesses auf der Stahlmembranoberfläche zu sehen. Die Wirkdauer ist durch den Verbrauch des Promotors begrenzt.
- Eine Erhöhung des Promotorgehaltes von 250 mg/l auf 500 mg/l führte weder zu einer Erhöhung der Wasserstoffpermeationsstromdichte noch zu einer Verlängerung der Wirkdauer.
- Die Wasserstoffpermeation wird unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht durch eine Deckschichtbildung gehemmt.
- Eine zunehmende kathodische Polarisierung führt zu einer Abnahme der Wasserstoffpermeationsstromdichte, da sie eine verstärkte Gasentwicklung aus der Rekombination des atomaren zu molekularem Wasserstoff bewirkt, die eine Behinderung der Protonenadsorption bzw. Herabsetzung des Bedeckungsgrades zur Folge hat.

5.4.5 Versuche mit der Prüflösung A der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92)

5.4.5.1 Versuchsbeschreibung

In analoger Weise zur Vorgehensweise bei der Durchführung der Versuche mit verdünnter Schwefelsäure wurde nach dem Befüllen der Meßzelle mit der Natronlauge unmittelbar daran anschließend die potentiostatische anodische Polarisation ($U = +240 \text{ mV}_{\text{SHE}}$) der Stahlmembranoberfläche und die Messung des Elementstromes zwischen der Stahlmembranoberfläche und der platinbeschichteten Metallgenelektrode gestartet. Auch hier wurde das Abklingen des Passivstromes auf Werte unterhalb von $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ abgewartet und erst dann die Korrosionszelle mit der vorgewärmten ($T = 50^\circ\text{C}$) Prüflösung A der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) bestehend aus demineralisiertem Wasser mit den korrosionsfördernden Agentien Sulfate (5 g/l SO_4^{2-}), Chloride ($0,5 \text{ g/l Cl}$) und Rhodanide ($1,0 \text{ g/l SCN}$) gefüllt. Die Temperatur der Prüflösung wurde über den Zeitraum der Prüfung konstant gehalten, was jedoch zur Folge hatte, daß auch die Natronlauge in der Meßzelle die Temperatur von $T = 50^\circ\text{C}$ besaß, was aber letztlich auf das Ergebnis der Prüfungen nur einen untergeordneten Einfluß hatte.

Anschließend wurde über den gesamten Versuchszeitraum in Abhängigkeit von den o.g. Versuchsrandbedingungen das freie Korrosionspotential in der Korrosionszelle und der Wasserstoffpermeationsstrom in der Meßzelle registriert.

5.4.5.2 Beschreibung und Bewertung der Ergebnisse der Versuche mit der Prüflösung A der DIBt-Richtlinie

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in Bild 10 dargestellt. In diesem Bild sind die Meßergebnisse für die zeitliche Entwicklung des freien Korrosionspotentials mit Bezug zur rechten Ordinate und der Permeationsstromdichte (linke Ordinate) zusammengefaßt. Zunächst wird deutlich, daß sowohl das freie Korrosionspotential bei rd. $U = -0,48 \text{ V}_{\text{SHE}}$ als auch die Permeationsstromdichte bei $i_{\text{PERM}} = 0,4\text{-}0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ über nahezu den gesamten Prüfzeitraum von ca. 270 Stunden konstant und somit stabil bleiben. Ferner ist zu erkennen, daß kurz nach dem Befüllen der Korrosionszelle mit der Prüflösung A ein Wasserstoffpermeationsstrom mit einem Maximalwert von rd. $i_{\text{PERM}} = 0,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ meßbar wird, der mit zunehmender Versuchsdauer jedoch etwas abnimmt, was jedoch mit der Abnahme der Passivstromdichte in der Meßzelle einhergeht. Nachdem die Korrosionszelle entleert wurde, konnte eine deutliche Abnahme der Wasserstoffpermeationsstromdichte auf eine Passivstromdichte von rd. $i_{\text{PASSIV}} = 0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gemessen werden.

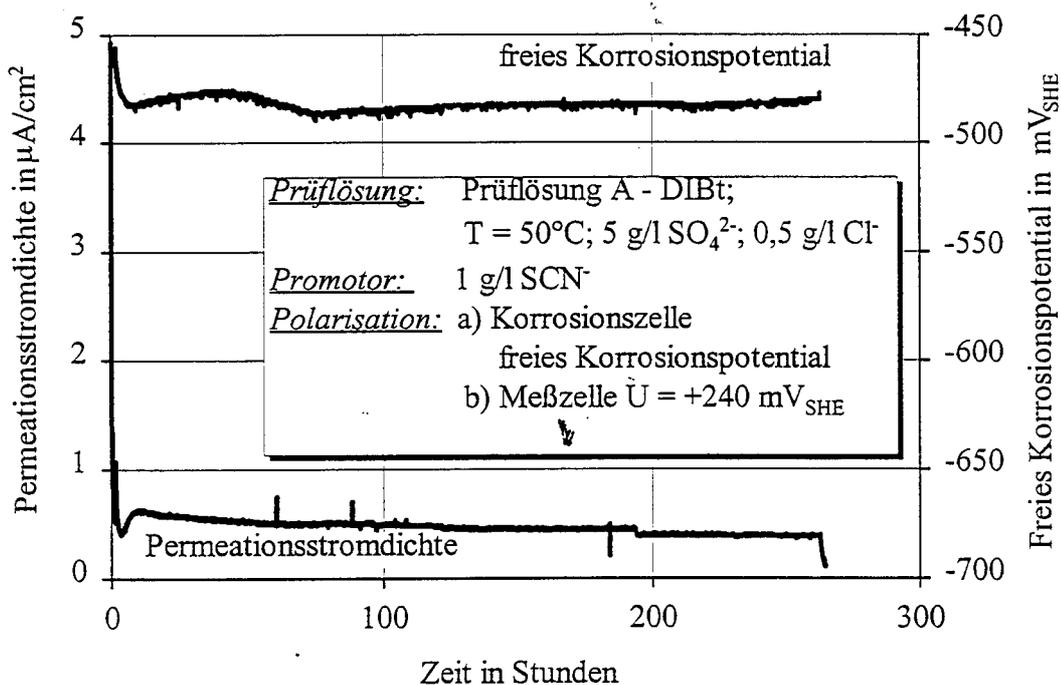


Bild 10: Permeationsstromdichtekurve und zeitliche Entwicklung des freien Korrosionspotentials für die Prüfung mit der Prüflösung A der DIBt-Richtlinie

Der Verlauf der Permeationsstromdichte-Zeit-Kurve läßt nun folgende Interpretationen zu:

- Die Wasserstoffabsorption der Stahlmembranoberfläche in der Prüflösung A bleibt nahezu über den gesamten Prüfzeitraum konstant. Ein deutlicher Verbrauch des Promotors (1 g/l SCN⁻) bzw. eine Reduzierung seiner Wirksamkeit durch z. B. Umwandlung ist nicht festzustellen.
- Die unvermeidliche Deckschichtbildung in der neutralen Lösung und die Bildung von Korrosionsprodukten infolge eines Angriffs durch die Sulfat- und Chloridionen bewirken anscheinend keine signifikante Hemmung der Wasserstoffadsorption.

5.4.6 Versuche mit Zementleimsuspension und Spalteffekt

5.4.6.1 Versuchsbeschreibung

Der Aufbau der Prü fzellen war bis auf eine Änderung mit dem in Abschnitt 5.4.1 beschriebenen Versuchsaufbau identisch. Die Änderung bestand darin, daß unmittelbar vor die Stahloberfläche in der Korrosionszelle ein zweites gewelltes Stahlblech mit identischer Zusammensetzung so installiert wurde, daß sich sowohl Bereiche mit direktem Kontakt als auch Spalten ergaben. Hierdurch sollten die Praxisbedingungen in einem Hüllrohr nachgestellt werden, in dem sich Spannstähle entweder untereinander oder mit dem Hüllrohr in direktem Kontakt befinden und Spalten nicht auszuschließen sind. Der Ausschnitt der Korrosionszelle ist in Bild 11 dargestellt.

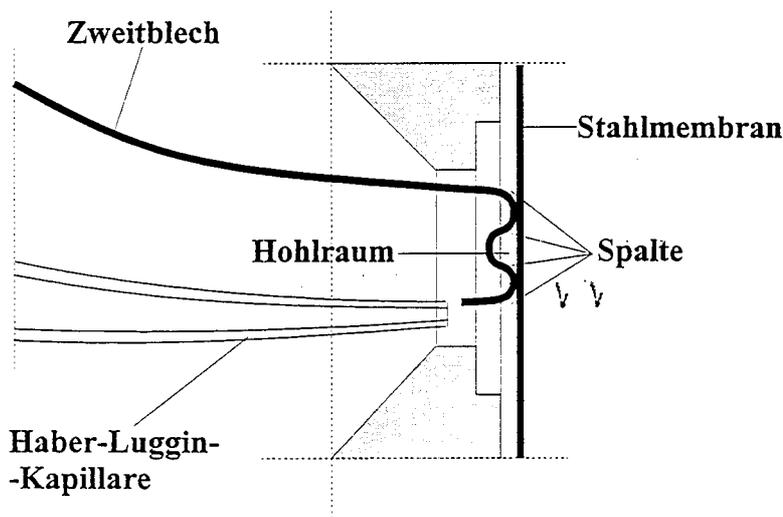


Bild 11: Ausschnitt aus der Korrosionszelle - Spalteffekt an der Eintrittsseite der Stahlmembran

Analog zur Vorgehensweise bei der Durchführung der Versuche mit verdünnter Schwefelsäure wurde nach dem Befüllen der Meßzelle mit der Natronlauge unmittelbar daran anschließend die potentiostatische anodische Polarisation ($U = +240 \text{ mV}_{\text{SHE}}$) der Stahlmembranoberfläche und die Messung des Elementstromes zwischen der Stahlmembranoberfläche und der platinbeschichteten Metallgegenelektrode gestartet. Auch hier wurde das Abklingen des Passivstromes jedoch auf Werte unterhalb von $0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ abgewartet und erst dann die Korrosionszelle mit der Zementleimsuspension gefüllt. Diese Zementleimsuspension wurde mit einem CEM I 42,5 R und einem Wasser/Zement-Wert $w/z = 10$ hergestellt und ca. 1 Stunde bis zum Versuchsbeginn geschüttelt. Die Temperatur der Prüflösung betrug über den Zeitraum der Prüfung $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Innerhalb eines kurzen Zeitraumes nachdem die Korrosionszelle befüllt worden war, sedimentierte der Feststoffanteil der Zementleimsuspension am Boden der Zelle außerhalb der Stahloberfläche. Die über diesem Bodensatz anstehende Lösung repräsentierte die gepufferte Porenlösung im Verpreßmörtel. Nachdem dieser Vorgang abgeschlossen war, wurden in 3 unterschiedlichen Versuchsreihen in der Lösung über die Änderung des Sauerstoffgehaltes die Bedingungen für die Wasserstoffpermeation variiert. Über den gesamten Versuchszeitraum wurde in Abhängigkeit von den o.g. Versuchsrandbedingungen das freie Korrosionspotential in der Korrosionszelle und der Wasserstoffpermeationsstrom in der Meßzelle registriert.

Versuchsreihe A

In dieser Versuchsreihe wurde der Sauerstoffgehalt der Porenlösung nicht beeinflusst. Es sollte untersucht werden, ob sich im Spalt bzw. an der Kontaktstelle der beiden Stahlbleche der Spaltelektrolyt abkoppelt und es über die Metallhydrolysereaktion zu einer Protonenabsorption kommt.

Versuchsreihe B

In der zweiten Versuchsreihe wurde über eine Gaseinleitung Sauerstoff feinperlig in die Porenlösung eingeleitet. Hierdurch sollte künstlich ein Belüftungselement zwischen dem sauerstoffreichen Spaltmund und dem evtl. an Sauerstoff verarmten Spaltgrund erzeugt und somit die Metallhydrolysereaktion verstärkt werden.

Versuchsreihe C

In dieser Versuchsreihe wurde zunächst die Passivierung der Stahlblechoberfläche in der Korrosionszelle über einen Zeitraum von 24 Stunden abgewartet und dann mit der feineren Einleitung von technischem Stickstoff begonnen. Die Stickstoffeinleitung wurde über einen Zeitraum von 1 Stunde aufrechterhalten und dann deutlich reduziert, so daß sich der Sauerstoffgehalt der Porenlösung zwar weiterhin unterhalb des natürlichen Sauerstoffgehaltes befand, es sich aber nicht um eine Sauerstoffarmut handelte. Nach 50 Stunden Versuchszeit wurde die Stickstoffeinleitung wieder mit alter Intensität aufgenommen und diesmal über einen Zeitraum von 35 Stunden konstant gehalten und danach abgeschaltet.

Durch die Stickstoffeinleitung wird der Sauerstoff aus der Porenlösung ausgetrieben. Hierdurch sollte die Möglichkeit einer Sauerstoffarmut im verpreßten, geschweißten Hüllrohr nachgestellt werden, was die kathodische Wasserzersetzung und somit die Protonenbildung auch in alkalischen Elektrolyten nach sich zieht. Es sollte hiermit die Frage geklärt werden, ob unter passivierenden Bedingungen bei Vorhandensein einer Passivschicht auf der Stahlblechoberfläche eine Protonenabsorption überhaupt möglich ist. Ferner sollte geklärt werden, ob durch die vorübergehende Sauerstoffarmut die Abkoppelung des Spaltelektrolyten in Gang gesetzt werden kann, und dann im weiteren Verlauf des Versuches bei ansteigendem Sauerstoffgehalt aufgrund einer Diffusionshemmung erhalten bleibt.

5.4.6.2 Beschreibung und Bewertung der Ergebnisse der Versuchsreihe A mit natürlichem Sauerstoffgehalt

Die Ergebnisse der Versuchsreihe A sind in Bild 12 dargestellt. In diesem Bild sind die Meßergebnisse für die zeitliche Entwicklung des freien Korrosionspotentials mit Bezug zur rechten Ordinate und der Permeationsstromdichte (linke Ordinate) zusammengefaßt. Es wird deutlich, daß über den gesamten Prüfzeitraum im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Wasserstoffpermeationsstrom nachweisbar war. Die zu Beginn etwas erhöhte Permeationsstromdichte ist auf den Passivierungsvorgang in der Meßzelle zurückzuführen, der aber innerhalb eines kurzen Zeitraums auf rd. $i_{\text{PASSIV}} = 0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ zurückgeht und dann über den gesamten Prüfzeitraum stabil bleibt.

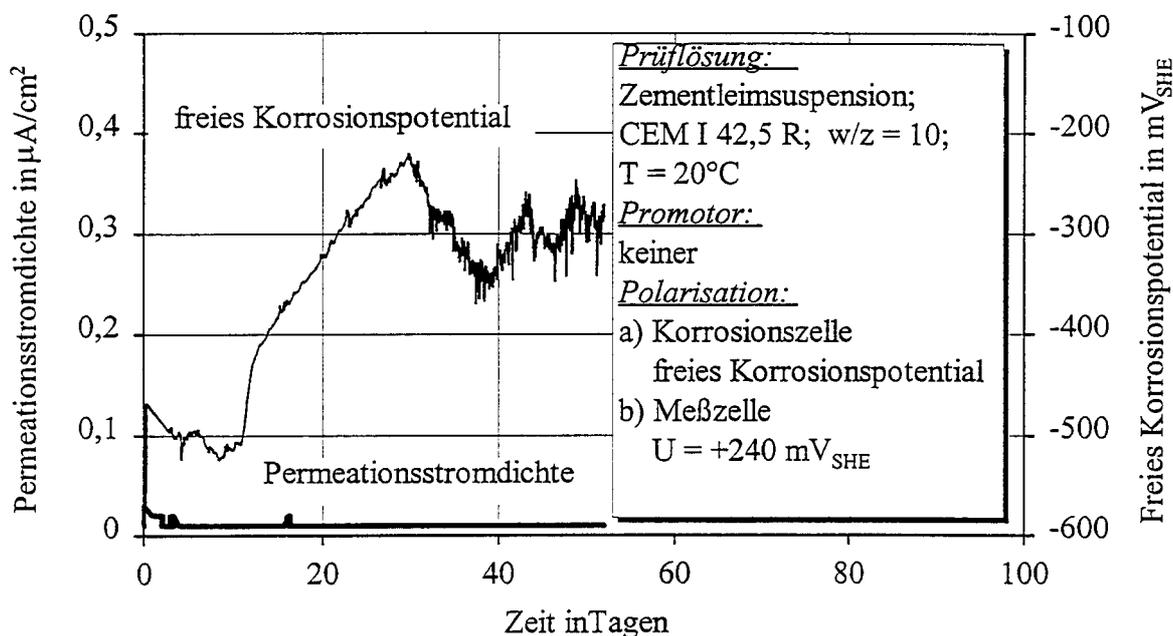


Bild 12: Permeationsstromdichtekurve und zeitliche Entwicklung des freien Korrosionspotentials für die Prüfung mit der Zementleimsuspension und dem Spalteffekt bei natürlichem Sauerstoffgehalt

Das freie Korrosionspotential fällt zu Beginn des Versuches über einen Zeitraum von rd. 10 Stunden um rd. 50 mV ab, was vermutlich auf den durch den Passivierungsvorgang der Stahlblechoberfläche in der Korrosionszelle (evtl. im Spalt etwas verzögert ablaufend) kurzzeitig wirksamen Sauerstoffdiffusionswiderstand zurückzuführen ist. Der daran anschließende Anstieg des freien Korrosionspotentials ist darauf zurückzuführen, daß die Passivierung weitestgehend abgeschlossen ist, und die zur Aufrechterhaltung der Passivschicht erforderliche Passivstromdichte nicht mehr vom Sauerstoffgehalt bestimmt wird. Die Schwankungen nach rd. 30 Stunden könnten ein Indiz für einen instabilen Spaltelektrolyten sein, was jedoch nicht zu einer nachweislichen Wasserstoffpermeation geführt hat. Grund hierfür könnte sein, daß die Spaltgeometrie inklusive der Kontaktflächen zu geringe Ausdehnungen hatten, so daß der Wasserstoffpermeationsstrom unterhalb der Nachweisgrenze blieb.

5.4.6.3 Beschreibung und Bewertung der Ergebnisse der Versuchsreihe B mit erhöhtem Sauerstoffgehalt

Die Ergebnisse der Versuchsreihe B sind in Bild 13 dargestellt. Auch in diesem Bild sind die Meßergebnisse für die zeitliche Entwicklung des freien Korrosionspotentials mit Bezug zur rechten Ordinate und der Permeationsstromdichte (linke Ordinate) zusammengefaßt. Das Versuchsergebnis ist im Prinzip identisch mit dem der Versuchsreihe A. Hier erfolgt nur der Anstieg des freien Korrosionspotentials zu einem deutlich früheren Zeitpunkt und führt auch zu positiveren Potentialen.

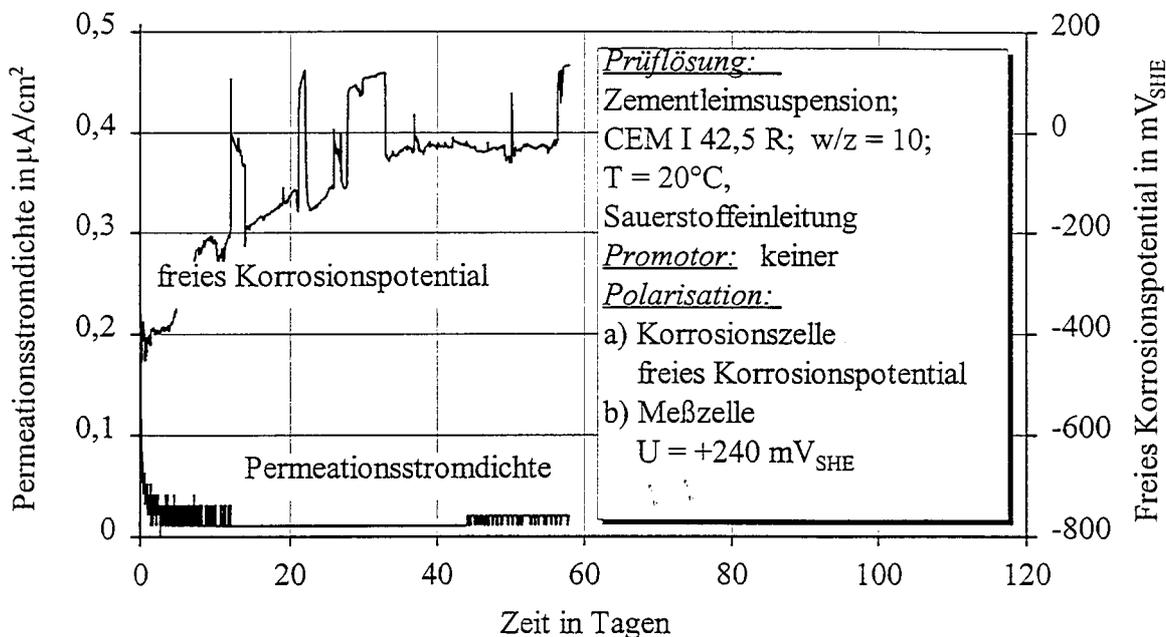


Bild 13: Permeationsstromdichtekurve und zeitliche Entwicklung des freien Korrosionspotentials für die Prüfung mit der Zementleimsuspension und dem Spalteffekt bei erhöhtem Sauerstoffgehalt

5.4.6.4 Beschreibung und Bewertung der Ergebnisse der Versuchsreihe C mit geringem Sauerstoffgehalt

Die Ergebnisse der Versuchsreihe C sind in Bild 14 dargestellt. Auch in diesem Bild sind die Meßergebnisse für die zeitliche Entwicklung des freien Korrosionspotentials mit Bezug zur rechten Ordinate und der Permeationsstromdichte (linke Ordinate) zusammengefaßt.

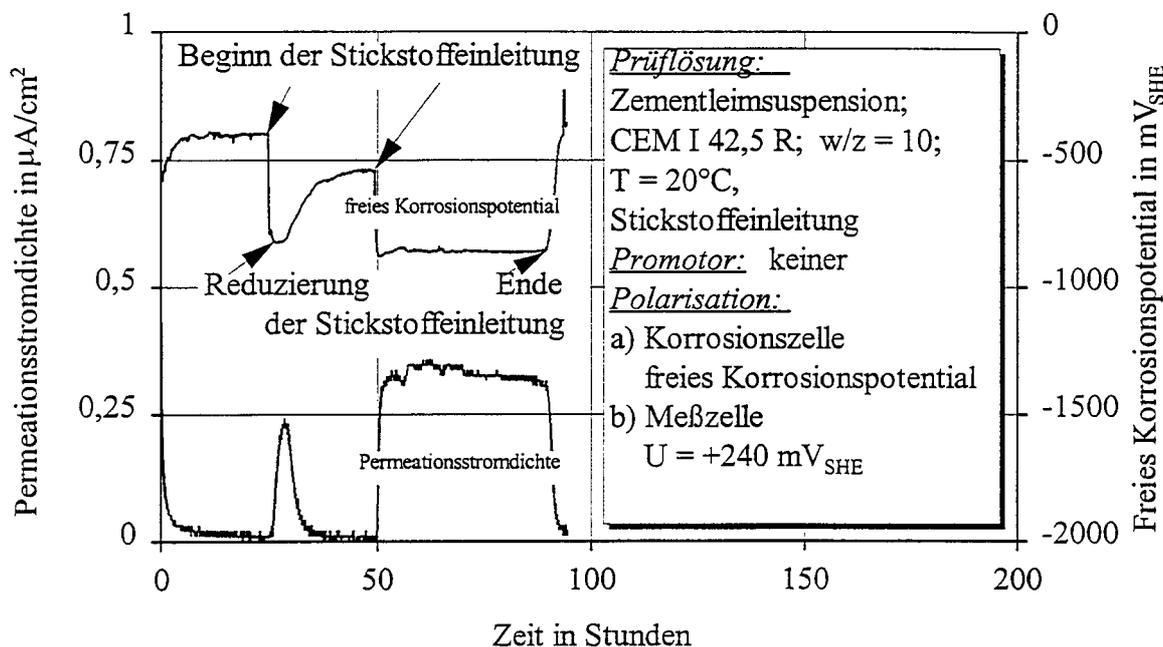


Bild 14: Permeationsstromdichtekurve und zeitliche Entwicklung des freien Korrosionspotentials für die Prüfung mit der Zementleimsuspension und dem Spalteffekt bei geringem Sauerstoffgehalt

In dieser Versuchsreihe wurde zunächst die Passivierung der Stahlblechoberfläche in der Korrosionszelle und der Meßzelle über einen Zeitraum von 24 Stunden abgewartet. Im Bild 14 ist diese Phase des Versuches gekennzeichnet durch den Anstieg des freien Korrosionspotentials auf einen stabilen Wert von rd. $-350 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ und den Abfall der dem Passivstrom in der Meßzelle entsprechenden Permeationsstromdichte von rd. $i_{\text{PASSIV}} = 0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Nachdem sich dieser stabile Zustand in der Korrosions- und Meßzelle eingestellt hatte, wurde mit der feinperligen Einleitung von technischem Stickstoff begonnen. Nahezu unmittelbar nach dem Beginn der Stickstoffeinleitung fällt das freie Korrosionspotential aufgrund der Sauerstoffarmut auf ein um rd. 400 mV negativeres Potential ab, bis die Überspannung ausreicht, um die kathodische Teilreaktion zur Aufrechterhaltung der Passivstromdichte in der Korrosionszelle über den Prozeß der Wasserzersetzung in Gang zu setzten. Gestützt wird diese Aussage durch den meßbaren Anstieg der Permeationsstromdichte, somit die Wasserstoffpermeation, die dazu nur zeitlich gering verzögert einsetzt und einen Maximalwert von rd. $i_{\text{PERM}} = 0,24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erreicht. Die Stickstoffeinleitung wurde über einen Zeitraum von 1 Stunde aufrechterhalten und dann deutlich reduziert. Das freie Korrosionspotential steigt deshalb wegen des ansteigenden Sauerstoffgehaltes wieder an, jedoch einerseits nicht mit der Geschwindigkeit wie zu Beginn des Versuches und andererseits nicht

mehr auf den Ausgangswert von rd. $-350 \text{ mV}_{\text{SHE}}$. Die geringere Geschwindigkeit des Potentialanstiegs ist damit zu erklären, daß die Stahlblechoberfläche auch unter Sauerstoffarmut des Elektrolyten in der Korrosionszelle nicht depassiviert, somit der Abbau der überschüssigen Ladung langsamer vonstatten geht, als im Rahmen der Passivierung der Stahloberfläche zu Beginn der gesamten Versuchsreihe C. Daß der Ausgangswert des freien Korrosionspotentials vor der Stickstoffeinleitung nicht mehr erreicht wird, ist auf den geringeren Sauerstoffgehalt im Elektrolyten zurückzuführen. Der Anstieg des freien Korrosionspotentials wird begleitet vom Abfall der Permeationsstromdichte auf den Ausgangswert vor der Stickstoffeinleitung. Das bedeutet, daß bei Unterschreitung der notwendigen Überspannung für die kathodische Wasserzersetzung naturgemäß kein Wasserstoff meßbar absorbiert wird. Eine weitere wesentliche Schlußfolgerung, die man aus dieser Phase des Versuches ziehen kann, lautet, daß unter alkalischen Elektrolytbedingungen, die eine Deckschichtbildung und somit die Passivität der Stahloberfläche bewirken, auch ohne korrosive Agentien und Promotoren bei Sauerstoffarmut Wasserstoff vom Stahl aufgenommen werden kann.

Nach 50 Stunden Versuchszeit wurde die Stickstoffeinleitung wieder mit alter Intensität aufgenommen, so daß sich wiederum eine Sauerstoffarmut einstellen konnte, und diesesmal wurde sie über einen Zeitraum von 35 Stunden konstant gehalten und danach abgeschaltet. Das Ergebnis dieser Phase des Versuches unterscheidet sich nicht signifikant von der vorab geschilderten. Es ist nur zusätzlich anzumerken; daß sowohl das freie Korrosionspotential sowie die Permeationsstromdichte respektive der Wasserstoffpermeationsstrom über den Zeitraum der Stickstoffeinleitung wie erwartet stabil bleiben. Ferner wird deutlich, daß, nachdem die Stickstoffeinleitung beendet wurde, die Permeationsstromdichte wieder auf den Wert der Passivstromdichte abfällt und das freie Korrosionspotential wieder auf nahezu den Ausgangswert unmittelbar vor der ersten Stickstoffeinleitung zurückkehrt. Das bedeutet letztlich nichts anderes, als daß auch hier eine Abkoppelung des Spaltelektrolyten nicht nachweisbar war.

5.4.6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche mit Zementleimsuspension und Spalteffekt

Die wesentlichen Ergebnisse der Versuche mit Zementleimsuspension und Spalteffekt können wie folgt zusammengefaßt werden:

- In der praxisnahen alkalischen Zementleimsuspension konnte nachgewiesen werden, daß unter Sauerstoffarmut eine Wasserstoffabsorption durch passive Stahloberflächen (Deckschicht) nicht auszuschließen ist.
- Eine Abkoppelung des Spaltelektrolyten konnte unabhängig vom Sauerstoffgehalt der Zementleimsuspension in keinem Fall nachgewiesen werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß sich aufgrund der evtl. zu gering bemessenen Geometrien des Spaltes und der Kontaktflächen die Wasserstoffpermeationsstromdichte unterhalb der Nachweisgrenze eingestellt hat.

5.4.7 Gegenüberstellung der unterschiedlichen Prüflösungen - Schlußfolgerungen für die folgenden Korrosionsprüfungen

Die Gegenüberstellung der Prüflösungen, die im Rahmen der Wasserstoffpermeationsmessungen zum Einsatz kamen, wurde folgendermaßen durchgeführt:

Zum Vergleich der Prüflösungen untereinander wurden jeweils nur die Prüfungen bei freiem Korrosionspotential herangezogen. Die sich jeweils einstellenden Permeationsstromdichten wurden über einen Zeitraum von 50 Stunden integriert, beginnend nach dem Befüllen der Korrosionszelle, wodurch sich letztlich die Gesamtmenge des permeierten Wasserstoffes ermitteln läßt. Die Ausnahme bildet hier der Versuch mit der Zementleimsuspension mit geringem Sauerstoffgehalt und Spalteffekt, bei dem die Permeationsstromdichte nach 50 Stunden über den Zeitraum der Stickstoffeinleitung von 35 Stunden integriert und dann auf einen Zeitraum von 50 Stunden extrapoliert wurde. Diese Vorgehensweise ist zulässig, da die Permeationsstromdichte über den gesamten Zeitraum der Stickstoffeinleitung nahezu konstant blieb. Weitere Angaben zu den jeweils miteinander verglichenen Prüflösungen und die Ergebnisse der Integrationen sind im folgenden Bild 15 dargestellt.

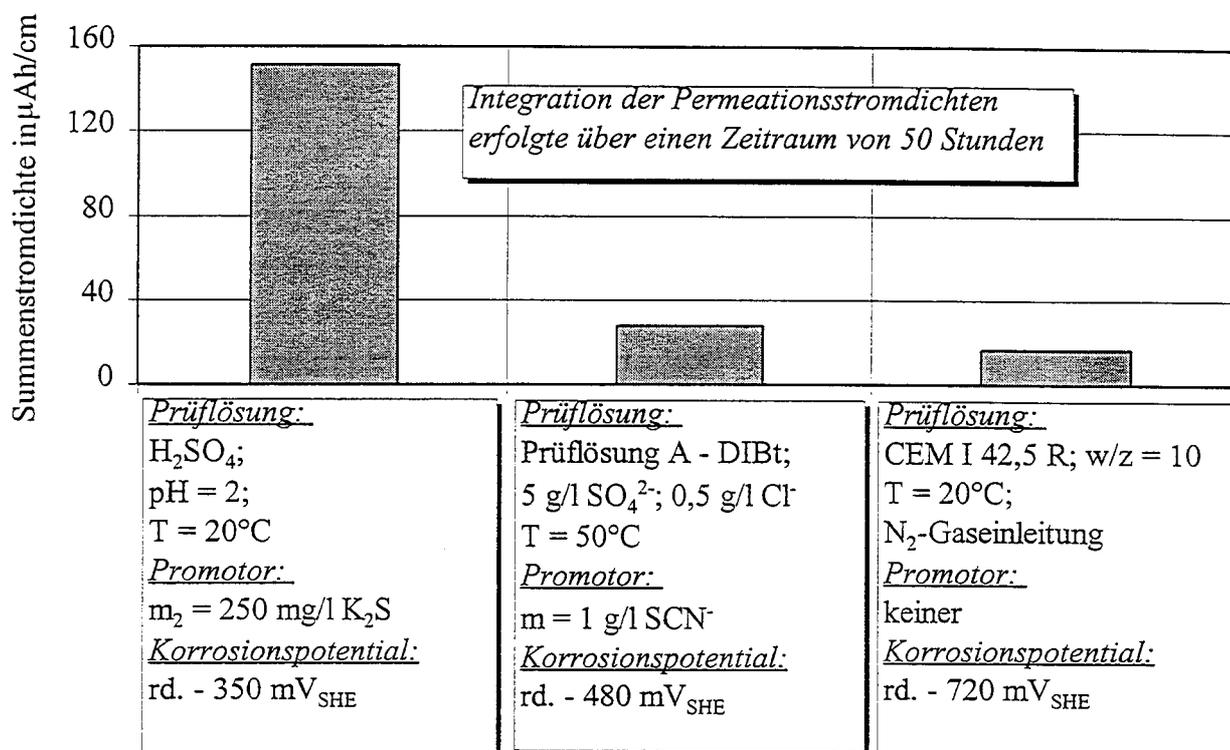


Bild 15: Gegenüberstellung der Summenpermeationsstromdichten (Integration über einen Zeitraum von 50 Stunden) für die unterschiedlichen Prüflösungen

Aufgetragen sind die Summenpermeationsstromdichten für die 3 unterschiedlichen Prüflösungen verdünnte Schwefelsäure, Prüflösung A des DIBt und der Zementleimsuspension mit Stickstoffeinleitung und somit Sauerstoffarmut. Die Prüflösungen unterscheiden sich zum einen in ihrer Zusammensetzung insbesondere hinsichtlich des Promotorgehaltes und der Promotorart und andererseits hinsichtlich ihres pH-Wertes. Die verdünnte Schwefelsäure wurde auf einen pH-Wert von pH = 2 eingestellt, der pH-Wert der Prüflösung A ist im neutralen bis leicht sauren Bereich pH = 6,5 bis 7 anzusiedeln und der pH-Wert der Zementleimsuspension lag bei rd. pH = 13. Es wird deutlich, daß mit zunehmendem pH-Wert das freie Korrosionspotential, bei dem ein Wasserstoffpermeationsstrom meßbar war, naturgemäß abnimmt, was aus der jeweils notwendigen Wasserstoffüberspannung resultiert. Ein Einfluß des jeweiligen Promotors kann durch eine solche Gegenüberstellung nicht bewertet werden.

Hinsichtlich der Größenordnung der Summenpermeationsstromdichten zeigt sich, daß die Wasserstoffpermeationsmengen für die Prüflösung A und der Zementleimsuspension annähernd gleich sind, wohingegen die verdünnte Schwefelsäure mit Promotor eine um den Faktor ≈5 größere Wasserstoffpermeationsmenge liefert.

Alle in Abschnitt 5 vorgestellten Ergebnisse der Permeationsmessungen mit den o.g. Prüflösungen erleichtern nun die Bewertung der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Spannungsrißkorrosionsversuche. So kann z. B. nun anhand der Permeationsmessungen mit den Zementleimsuspensionen bei den Zeitstandversuchen mit Mörtелеlektroden durch eine Potentialmessung bestimmt werden, ob überhaupt Wasserstoff an der Stahloberfläche entwickelt wird.

Für die Zeitstandversuche mit der verdünnten Schwefelsäure läßt sich feststellen, daß unter diesen Versuchsbedingungen sehr schnell sehr viel Wasserstoff vom Stahl absorbiert wird. Dies führt dazu, daß die Standzeiten von empfindlichen und widerstandsfähigen Spannstählen näher zusammenrücken, was die Gefahr in sich birgt, daß die auftretenden Streubreiten der Versuchsergebnisse eine Einstufung in anfällig oder resistent gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion nicht mehr zulassen. Dieser Gefahr wurde jedoch im Versuchsplan dadurch begegnet, daß das Spannungsniveau in den Zeitstandversuchen sukzessive soweit abgesenkt wurde, bis keine Brüche in einem überproportionalen Zeitraum auftraten, es wurde quasi eine Grenzspannung ermittelt. Welchen Einfluß der zeitliche Verlauf der Wasserstoffpermeation auf diese Grenzspannung hat oder wie sich die hohe Wasserstoffaktivität auf den Versagensmechanismus bei den Spannstählen im Vergleich zu den Zeitstandversuchen mit der Prüflösung A auswirkt, wird jeweils in den folgenden Abschnitten an den entsprechenden Stellen diskutiert.

6 PROBENMATERIAL - CHARAKTERISIERUNG DER SPANNDRAHT-TYPEN

6.1 Mechanische Kennwerte und Verformungskennwerte

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden insgesamt 13 unterschiedliche gezogene Spanndrähte bzw. Litzen geprüft. Die in Deutschland zum Teil speziell angefertigten gezogenen Spanndrähte (SG) (s. Tabelle 3; SG 1 - SG 5) mit den Durchmessern $d = 5$ und 7 mm decken einen Mindestzugfestigkeitsbereich von 1570 bis 1960 N/mm² ab. Ferner wurden als weitere Einzeldrahtvarianten 2 Kerndrähte (K) aus Siebendrahtlitzen (L) (s. Tabelle 3; K 1 aus L 6 und K 2 aus L 3) mit den Durchmessern $d = 2,5$ und 5 mm eingesetzt, die speziell in Frankreich angefertigt wurden. Die Mindestzugfestigkeiten lagen hier bei 2000 und 2060 N/mm². Bei den 6 unterschiedlichen Siebendrahtlitzen mit den Durchmessern $d = 6,9$ und $15,2$ mm wurden die Varianten L 1 - L 3 und L 5, L 6 in Frankreich produziert, die Variante L 4 in Deutschland. Der Mindestzugfestigkeitsbereich erstreckt sich hier von 1800 bis 2060 N/mm².

Zusätzlich wurde ein vergüteter Spanndrahttyp (N 40) in das Forschungsprogramm aufgenommen, der bei dem Abbruch eines Kranbahnträgers entnommen wurde, und z. Z. als empfindlich gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion eingestuft wird (s. Tabelle 3, SV 1; Zeile 1). Es handelt sich hierbei um einen älteren Spanndrahttyp, der zwar heute nicht mehr hergestellt wird, aber in bestehenden Bauteilen eingebaut ist.

Eine Übersicht über die geometrischen und mechanischen Kennwerte, die Verformungskennwerte sowie einige Zusatzinformationen liefert die Tabelle 3. Dabei wurde nach Herstellerangaben und Ergebnissen aus eigens durchgeführten Zugversuchen unterschieden. Die Werte stimmen weitestgehend überein.

6.2 Chemische Analysen des Ausgangsmaterials

Die chemischen Analysen der jeweiligen Spanndrähte bzw. Litzen sind in den Tabellen 4 und 5 aufgeführt.

Innerhalb der ersten 6 Monate zu Beginn des Forschungsprogramms konnten seitens der Hersteller die Spanndrahtvarianten SG 1 - SG 4 geliefert werden. Ferner stand der vergütete Spanndraht SV 1 zur Verfügung. Für die vorab genannten Varianten wurde jeweils eine Stückanalyse durchgeführt, um etwaige Abweichungen von den Schmelzanalysen feststellen zu können. Die Ergebnisse der Stückanalyse, die vom Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen durchgeführt wurde, sind in der Tabelle A4 zusammengefaßt.

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Schmelzanalysen, die von den Herstellern zur Verfügung gestellt wurden. Für den Draht aus dem Abbruch sind keine Angaben mehr möglich, auch für die französische Litzenvariante L 5 konnten die Werte nicht festgestellt werden.

Es zeigt sich beim Vergleich der Schmelz- mit der Stückanalyse kein signifikanter Unterschied, so daß für die erst im weiteren Verlauf des Forschungsprogramms gelieferten Spanndrähte bzw. Litzen auf eine Stückanalyse aus Kostengründen verzichtet wurde.

Tabelle 3: Übersicht über das Probenmaterial - Charakterisierung der Spanndrahttypen bzw. Litzen

Zeile	Spanndrahttyp	Bezeichnung	Mindestzugfestigkeiten	Durchmesser	R _m		R _{p0,2}		R _{p0,01}		A ₁₀		Z		Bemerkung				
					H	ibac	H	ibac	H	ibac	H	ibac	H	ibac		H	ibac		
					N/mm ²												%		
					3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
1	vergüteter Draht; N40 rechteckig, gerippt	SV 1	1600	4,5 x 9,5	1600 ¹⁾	1636	1450 ¹⁾	1511	k. A. ¹⁾	1298	5 ¹⁾	7,8	k. A. ¹⁾	17	Draht aus Abbruch				
2	gezogener Draht; rund, glatt	SG 1	1570	7	1602	1660	1429	1490	1282	1310	7,1	8,0	37,7	37	VG = 51				
3	gezogener Draht; rund, glatt	SG 2	1670	7	1697	1745	1491	1535	1319	1325	8,6	8,0	34,6	37	VG = 66				
4	gezogener Draht; rund, glatt	SG 3	1770	7	1795	1865	1628	1701	1337	1486	7,3	8,0	35,6	40	VG = 71				
5	gezogener Draht; rund, glatt	SG 4	1860	7	1849	1874	1710	1725	1419	1430	8,3	8,5	36,0	32	VG = 75				
6	gezogener Draht; rund, glatt	SG 5	1960	5	1960	1972	k. A.	1812	k. A.	1598	k. A.	9,6	k. A.	48	VG = 75				
7	Kerndraht aus Siebendrahtlitze	K 1	2000	5	k. A.	2079	k. A.	1885	k. A.	1676	k. A.	n. b.	k. A.	44	k. A.				
8	Kerndraht aus Siebendrahtlitze	K 2	2060	2,5	k. A.	2217	k. A.	2048	k. A.	1828	k. A.	n. b.	k. A.	52	k. A.				
9	Siebendrahtlitze	L 1	1860	6,9	2014	2027	1842	1804	1705	1376	n. b.					k. A.			
10	Siebendrahtlitze	L 2	1960	6,9	2130	2110	1928	1929	1755	1532						k. A.			
11	Siebendrahtlitze	L 3	2060	6,9	2156	2139	1963	1946	1788	1591						k. A.			
12	Siebendrahtlitze	L 4	1800	15,2	1806	n. b.	1612	n. b.	1439	n. b.						k. A.			
13	Siebendrahtlitze	L 5	1920	15,2	1984	1917	1797	1701	1725	1375						k. A.			
14	Siebendrahtlitze	L 6	2000	15,2	2057	2057	1850	1779	1745	1397						k. A.			

H: Herstellerangaben
 k. A.: keine Angaben
 ibac: Eigene Ergebnisse aus Zugversuchen
 n. b.: nicht bestimmt
 1): Nennwerte des Zulassungsbescheides
 VG: Verformungsgrad in %

Tabelle 4: Ergebnisse der Stückanalysen, die vom Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen durchgeführt wurde

Bezeichnung Spanndraht- typ	Zusammensetzung				
	C	Si	Mn	S	Cr
-	%				
1	2	3	4	5	6
SV 1	0,6	0,24	0,95	0,024	0,042
SG 1	0,81	0,19	0,81	0,008	0,15
SG 2	0,84	0,19	0,79	0,008	0,15
SG 3	0,85	0,15	0,8	0,008	0,24
SG 4	0,82	0,24	0,75	0,014	0,28
SG 5	nicht bestimmt				
K 1					
K 2					
L 1					
L 2					
L 3					
L 4					
L 5					
L 6					

Tabelle 5: Ergebnisse der Schmelzanalysen, die von den Herstellern zur Vergütung gestellt wurden

Bezeichnung Spanndraht- typ	Zusammensetzung							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Al
-	%							
1	2	3	4	5	6	7	8	9
SV 1	k. A.							
SG 1	0,83	0,21	0,78	0,006	0,006	0,14	0,03	0,001
SG 2	0,83	0,19	0,79	0,006	0,008	0,14	0,02	0,001
SG 3	0,84	0,19	0,79	0,007	0,008	0,23	0,02	0,001
SG 4	0,82	0,29	0,76	0,013	0,012	0,29	0,05	0,047
SG 5	0,82	0,21	0,8 ^v	0,007	0,006	k. A.	0,20	0,001
K 1	0,83	0,20	0,70	0,013	0,010	k. A.	k. A.	k. A.
K 2	0,83	0,22	0,66	0,004	0,005	k. A.	k. A.	k. A.
L 1	0,85	0,21	0,67	0,008	0,006	k. A.	k. A.	k. A.
L 2	0,81	0,22	0,65	0,003	0,007	k. A.	k. A.	k. A.
L 3	0,83	0,22	0,66	0,004	0,005	k. A.	k. A.	k. A.
L 4	0,81	0,21	0,81	0,007	0,007	0,14	k. A.	k. A.
L 5	k. A.							
L 6	0,83	0,20	0,70	0,013	0,010	k. A.	k. A.	k. A.

k. A.: keine Angaben

6.3 Gefügeuntersuchung des Ausgangsmaterials

Die Gefügeuntersuchungen wurden am Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Bildern C1 bis C10 im Anhang dargestellt. Die Gefügeuntersuchungen wurden für die Proben SV 1, SG 1 - SG 5, L 2, L 3, L 5 und L 6 durchgeführt. Für die Kerndrähte K 1 und K 2 konnte darauf verzichtet werden, da sie aus den untersuchten Litzen entnommen wurden. Die Untersuchungen wurden nicht an den Litzen L 1 und L 4 durchgeführt, da sie erst zu einem sehr späten Zeitpunkt geliefert wurden und ein wesentlicher Beitrag zur Beantwortung der in Abschnitt 2 formulierten Fragestellung nicht zu erwarten war.

6.4 Bewertung der Untersuchungsergebnisse am Ausgangsmaterial

Im Vorgriff auf die Ergebnisse, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden, kann zusammenfassend festgestellt werden, daß die Stück- und Schmelzanalysen sowie die Gefügeuntersuchungen keinen Hinweis auf die Empfindlichkeit einer Spanndraht- bzw. Litzenvariante gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion lieferten. Um aus solchen Meßgrößen bzw. Charakterisierungen entsprechende Aussagen zur Rißkorrosionsempfindlichkeit ableiten zu können wären weitergehende Untersuchungen erforderlich.

Die ermittelten mechanischen Kennwerte und die Verformungskennwerte der Spanndrähte und Litzen stehen dagegen sehr wohl in einem Zusammenhang zur jeweiligen Empfindlichkeit. Die Zusammenhänge werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

7 ZUGVERSUCHE NACH WASSERSTOFFBELADUNG

7.1 Einführung

Es wurden last- und weggeregelte Zugversuche an Einzeldrähten nach vorheriger lastfreier Beladung mit Wasserstoff in 2 unterschiedlichen Prüflösungen und mit unterschiedlichen Beladungszeiten durchgeführt. Anschließend wurden die Festigkeits- und Verformungskennwerte ermittelt und mit denen des Ausgangsmaterials verglichen. Dabei wurden die Änderungen der jeweiligen Eigenschaften ermittelt, da z. B. das Formänderungsvermögen eines Stahles im Zugversuch nach Wasserstoffbeladung einen Aufschluß über den Versprödungsgrad des Stahles gibt. So weist unter den gewählten Versuchsbedingungen ein vermindertes Formänderungsvermögen auf eine Wasserstoffversprödung des Stahles hin.

Zur Bewertung u. a. des Formänderungsvermögens der jeweiligen Spanndrahtproben wurde hier die Entwicklung der Festigkeits- und Verformungskennwerte

- Zugfestigkeit $R_{m(t)}$,
- Bruchdehnung $A_{10(t)}$ und
- Einschnürdehnung $Z_{(t)}$

jeweils in Abhängigkeit von der Wasserstoffbeladungszeit (Index t) betrachtet. Dabei wurden die ermittelten Kennwerte auf die Kennwerte des Ausgangsmaterials (Index 0)

- Zugfestigkeit $R_{m(0)}$,
- 0,2%-Dehngrenze $R_{p,0,2(0)}$,
- Bruchdehnung $A_{10(0)}$ und
- Einschnürdehnung $Z_{(0)}$

gemäß Tabelle 3 im Abschnitt 6 bezogen, um im weiteren Verlauf der Auswertung einen Vergleich der Drähte untereinander zu ermöglichen.

Um die empfindlichen Spanndrähte von den unempfindlichen Drähten unterscheiden zu können, wurde die Wasserstoffbeladung über die Eintauchzeit der Drähte in der Prüflösung variiert. Anhand der Entwicklung der jeweiligen Kennwerte in Abhängigkeit von der Wasserstoffbeladungszeit kann bei einem Vergleich der Spanndrähte zwischen empfindlichen und unempfindlichen Spanndrähten dadurch unterschieden werden, daß das Formänderungsvermögen empfindlicher Drähte bei geringeren Wasserstoffbeladungszeiten abnimmt, als es bei unempfindlichen Spanndrähten der Fall ist.

Diese Versuche wurden als Vorversuche bzw. Schnellversuche zu Beginn des Forschungsprogramms durchgeführt, um einen ersten Überblick über die Empfindlichkeit der Spanndrähte gegenüber einer wasserstoffinduzierten Rißkorrosion zu gewinnen, und somit vorab einen Hinweis z. B. auf evtl. vorhandene Festigkeitsgrenzen zu erhalten. Hierdurch sollte bewirkt werden, daß die Anzahl der zeitaufwendigen Zeitstandversuche reduziert werden konnte. Zu diesem Zeitpunkt standen jedoch nur einige Spanndrahtvarianten zur Verfügung. Da die restlichen Varianten erst sehr spät im Verlauf des Forschungsprogramms (nachdem die Zeitstandversuche nahezu abgeschlossen waren) zur Verfügung standen, wurden die Vorversuche an diesen Spanndrähten bzw. Litzen nicht mehr durchgeführt.

7.2 Lastgeregelte Zugversuche nach Lagerung in Schwefelsäure

7.2.1 Durchführung der Prüfung

Die jeweiligen Spanndrahtproben wurden in einem Glasgefäß in eine 1 M H_2SO_4 mit 250 mg/l Kaliumsulfid K_2S -Zusatz über die in Abschnitt 7.2.2 aufgeführten Wasserstoffbeladungszeiten eingetaucht. Unmittelbar danach wurden die Proben an Luft auf einer Zugprüfmaschine mit einer konstanten Spannungszunahmegeschwindigkeit von rd. 20 N/mm²s geprüft. Dabei wurde das Kraft-Verlängerungs-Diagramm aufgenommen, so daß jeweils die noch erreichte Zugfestigkeit $R_{m(t)}$, ermittelt werden konnte. Ferner wurden an den getrennten Proben die Bruchdehnung $A_{10(t)}$ und mittels eines Mikroskopes die Einschnürdehnung $Z_{(t)}$ bestimmt.

7.2.2 Vorbereitung der Spanndrahtproben - Probenumfang

Die in Abschnitt 7.2.1 beschriebene Prüfung wurde für die Spanndrahtvarianten SV 1; SG 1-SG 4 (s. Tabelle 3) und Wasserstoffbeladungszeiten von 1, 2, 4, 6 und 8 Stunden mit je 3 Proben durchgeführt. Die Drahtlänge betrug 400 mm. Die jeweiligen Enden der Drähte wurden im Bereich der Einspannlänge von 100 mm durch eine Epoxidharzschicht vor einem Angriff durch die Prüflösung geschützt. Alle Drähte wurden unmittelbar vor Eintauchen in die Prüflösung im Bereich der freien Prüflänge von 200 mm mit Siliziumkarbid-Schleifpapier der Körnung 220 metallisch blank geschliffen und anschließend mit Aceton entfettet.

7.2.3 Zusammensetzung der Prüflösung

Als Prüflösung wurde eine Schwefelsäure 1 M H_2SO_4 - Lösung mit einem Kaliumsulfidzusatz 250 mg/l K_2S verwendet. Der pH-Wert der 1 M H_2SO_4 - Lösung liegt bei rd. pH = 0, die Wasserstoffaktivität der Lösung liegt bei rd. $a_{\text{H}} = 1$. Der Kaliumsulfidzusatz dient als sogenanntes Reaktionsgift bzw. Promotor für die Entwicklung von naszierendem Wasserstoff an der Spanndrahtoberfläche, da es in der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff H_2S reagiert, welches mit den 3wertigen bzw. 2wertigen Eisenionen zu Eisen(III)-sulfid bzw. Eisen(II)-sulfid und Wasserstoff reagiert.

7.2.4 Ergebnisse der lastgeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in Schwefelsäure

7.2.4.1 Prüfergebnisse getrennt für jeden Spanndrahttyp

Die Prüfergebnisse sind getrennt für jeden Spanndrahttyp in den Bildern 16 bis 20 dargestellt. Es ist jeweils der Mittelwert der 3 Einzelprüfungen dargestellt. Auf den Abzissen der Diagramme ist jeweils der Absolutwert der Wasserstoffbeladungszeit t in Stunden, auf den Ordinaten sind als Relativwerte die folgenden bezogenen Kennwerte aufgetragen:

- Zugfestigkeit $R_{m(t)}$, bezogen auf: Zugfestigkeit $R_{m(0)}$,
0,2 %-Dehngrenze $R_{p,0,2(0)}$,
- Bruchdehnung $A_{10(t)}$, bezogen auf: Bruchdehnung $A_{10(0)}$,
- Einschnürdehnung $Z_{(t)}$ bezogen auf: Einschnürdehnung $Z_{(0)}$.

Bild 16 zeigt die Ergebnisse der Prüfung an dem vergüteten Spanndrahttyp SV 1. Sowohl die auf die Zugfestigkeit, als auch auf die 0,2 %-Dehngrenze des Ausgangsmaterials bezogene jeweilige Zugfestigkeit nach Wasserstoffbeladung macht deutlich, daß schon bei einer Wasserstoffbeladungszeit von 1 Stunde eine Verminderung der Zugfestigkeit auf einen Wert unterhalb der 0,2 %-Dehngrenze eingetreten war. Die Brüche traten demzufolge schon im elastischen Teil der Last-Verformungskurve auf. Die bezogenen Kennwerte der Bruchdehnung und der Einschnürdehnung erreichten nach 1 Stunde nur noch Werte um 20 % bzw. 5 % der Werte des Ausgangsmaterials. Die Brüche der Drähte erfolgten spaltbruchartig. Das bedeutet insgesamt, daß sowohl die plastische als auch die elastische Verformbarkeit nach 1 Stunde deutlich reduziert waren.

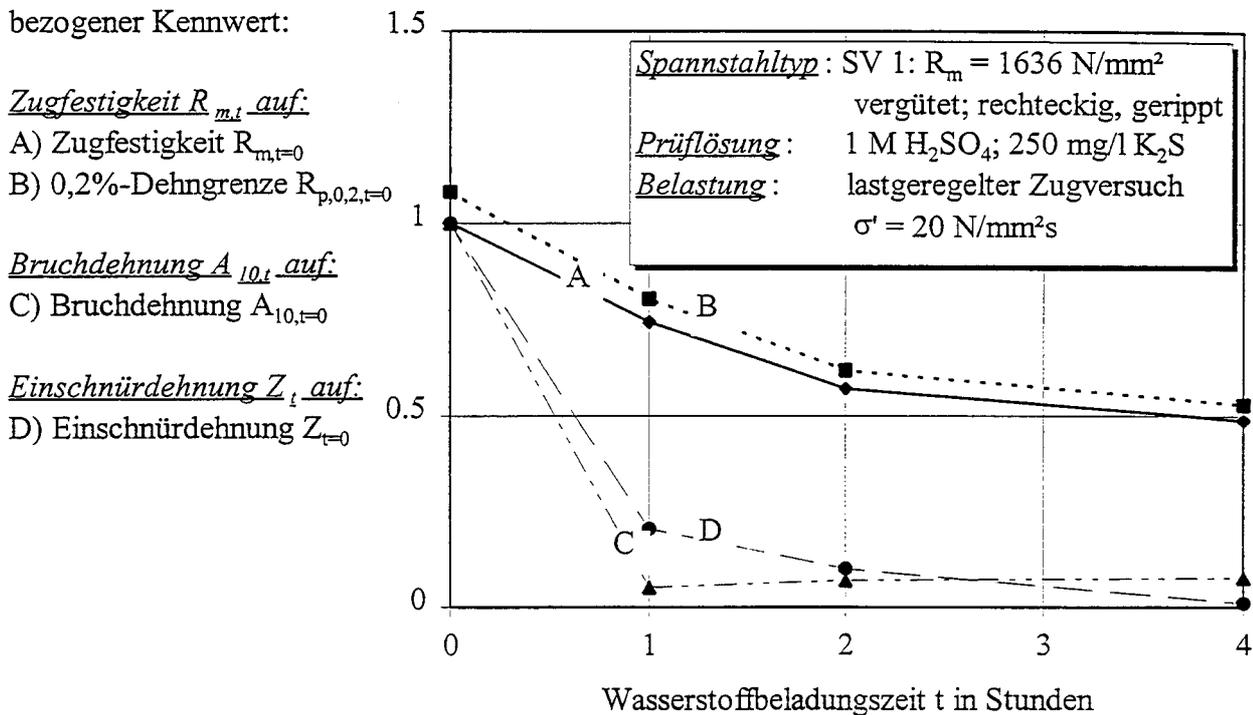


Bild 16: Ergebnisse der lastgeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in Schwefelsäure für den Spannstahltyp SV 1

Die Bilder 17 und 18 zeigen die Ergebnisse für die kaltgezogenen Spanndrahttypen SG 1 und SG 2. Bei beiden zeigte sich eine Verminderung der Zugfestigkeit um maximal 10 %. Die Verminderung der Zugfestigkeit trat nach 1 Stunde auf, und blieb bei größeren Wasserstoffbeladungszeiten ≥ 2 Stunden nahezu konstant bei 10 %. Ferner zeigte sich, daß die Brüche in jedem Fall erst bei einer Spannung oberhalb der 0,2 %-Dehngrenze eintraten. Die Bruchflächen hatten spaltbruchartige Anteile und Fräserbruchbereiche. Die Einschnürdehnung erreichte nach 1 Stunde Wasserstoffbeladungszeit nur noch 22 % des Ausgangswertes und blieb auch bei größeren Beladungszeiten nahezu konstant. Das bedeutet insgesamt, daß die plastische Verformbarkeit nach 1 Stunde deutlich reduziert war, wohingegen die elastische Verformbarkeit auch über einen Wasserstoffbeladungszeitraum von 8 Stunden nicht vermindert war.

bezogener Kennwert:

Zugfestigkeit $R_{m,t}$ auf:

A) Zugfestigkeit $R_{m,t=0}$

B) 0,2%-Dehngrenze $R_{p,0,2,t=0}$

Bruchdehnung $A_{10,t}$ auf:

C) Bruchdehnung $A_{10,t=0}$

Einschnürdehnung Z_t auf:

D) Einschnürdehnung $Z_{t=0}$

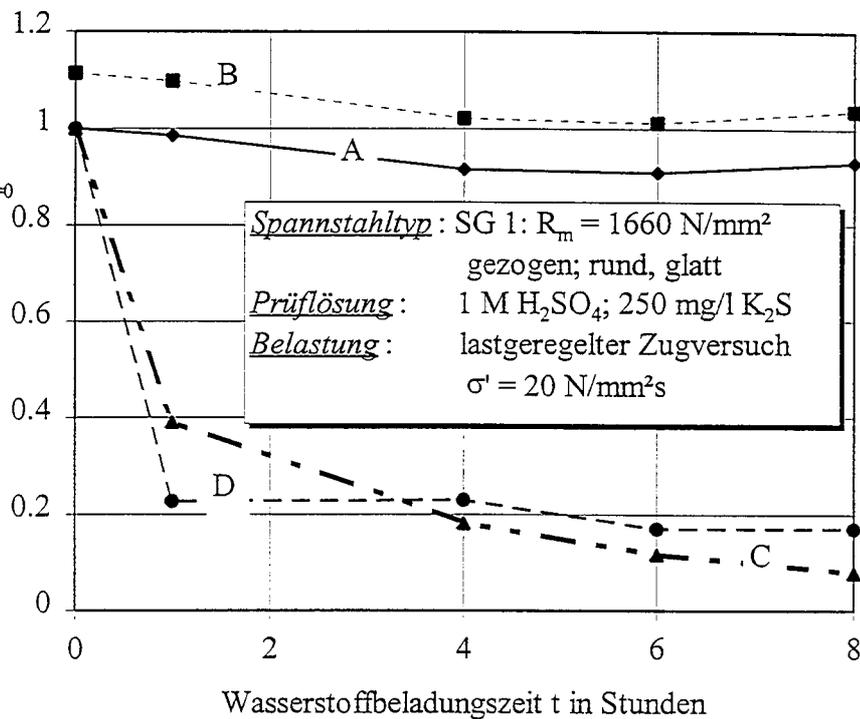


Bild 17: Ergebnisse der lastgeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in Schwefelsäure für den Spannstahltyp SG 1

bezogener Kennwert:

Zugfestigkeit $R_{m,t}$ auf:

A) Zugfestigkeit $R_{m,t=0}$

B) 0,2%-Dehngrenze $R_{p,0,2,t=0}$

Bruchdehnung $A_{10,t}$ auf:

C) Bruchdehnung $A_{10,t=0}$

Einschnürdehnung Z_t auf:

D) Einschnürdehnung $Z_{t=0}$

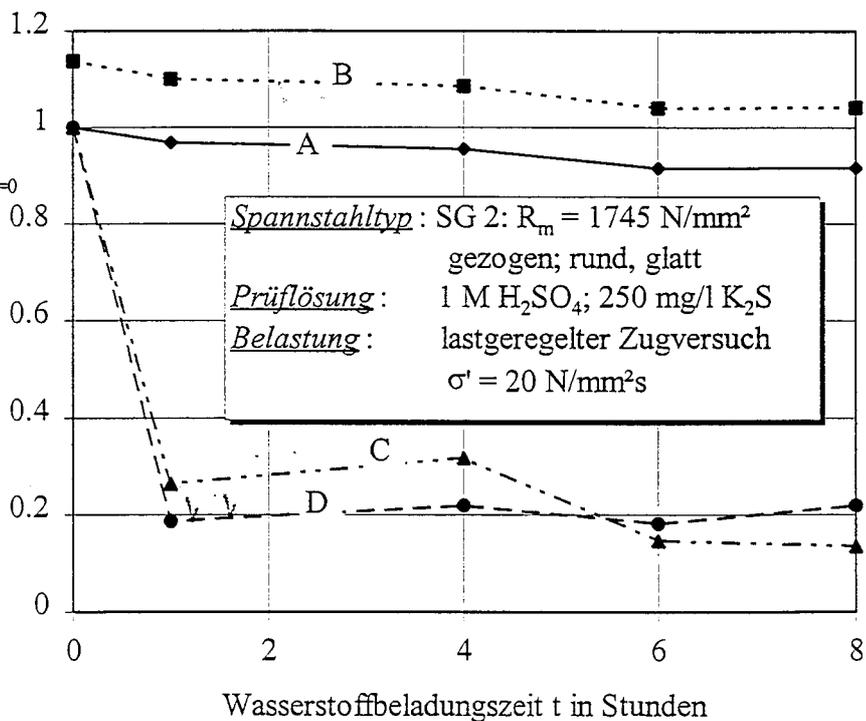


Bild 18: Ergebnisse der lastgeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in Schwefelsäure für den Spannstahltyp SG 2

In Bild 19 sind die Ergebnisse für den kaltgezogenen Spanndrahttyp SG 3 dargestellt. Die Zugfestigkeit erreichte nach 1 Stunde nur noch 90 % der Ausgangszugfestigkeit, und fiel mit zunehmender Beladungszeit kontinuierlich auf rd. 82 % ab. Die Brüche erfolgten demzufolge alle im elastischen Bereich der Last-Verformungs-Kurve. Alle Brüche zeigten in der Bruchfläche größere Bereiche mit spaltbruchartigem Charakter und Fräserbruchanteile. Die Einschnürdehnung und die Bruchdehnung erreichten schon ab 1 Stunde nur noch 20 % bzw. 10 % der Ausgangswerte. An Spanndrahtvariante SG 3 war somit sowohl eine Einschränkung der elastischen als auch der plastischen Verformbarkeit zu beobachten.

bezogener Kennwert:

Zugfestigkeit $R_{m,t}$ auf:

A) Zugfestigkeit $R_{m,t=0}$

B) 0,2%-Dehngrenze $R_{p,0,2,t=0}$

Bruchdehnung $A_{10,t}$ auf:

C) Bruchdehnung $A_{10,t=0}$

Einschnürdehnung Z_t auf:

D) Einschnürdehnung $Z_{t=0}$

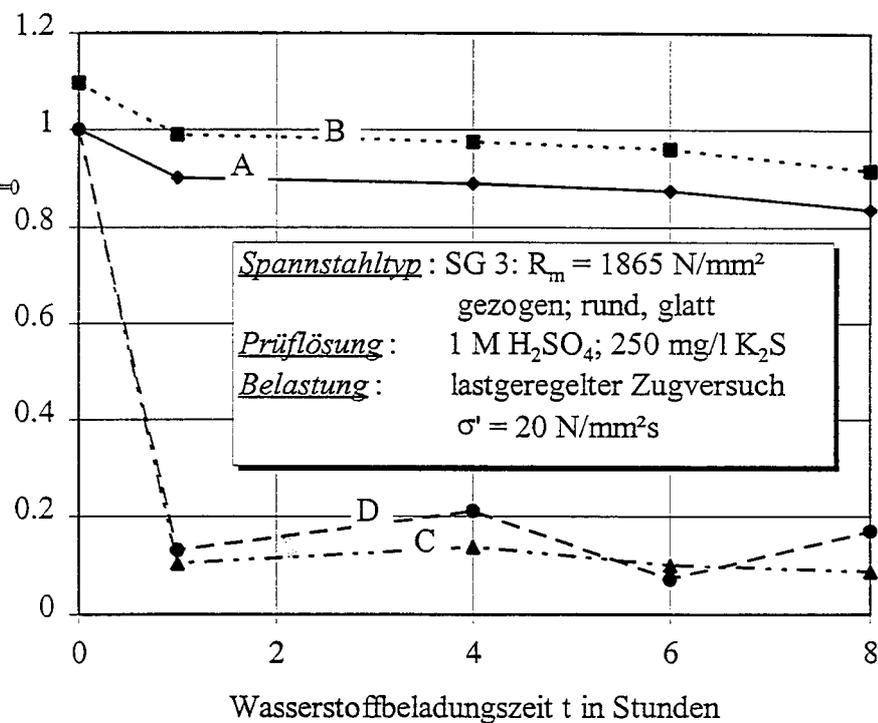


Bild 19: Ergebnisse der lastgeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in Schwefelsäure für den Spannstahltyp SG 3

Die Ergebnisse für den kaltgezogenen Spanndrahttyp SG 4 sind in Bild 20 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Zugfestigkeit nach einer Wasserstoffbeladungszeit von 6 Stunden stark abnimmt. Dies wurde bei allen 3 Proben in gleicher Weise festgestellt. Diese Abweichung von der ansonsten in allen Fällen zu beobachtende Tendenz der kontinuierlich mit zunehmender Beladungszeit abnehmenden Zugfestigkeit kann im Rahmen dieses Forschungsprogramms nicht geklärt werden. Zur Zeit muß davon ausgegangen werden, daß diese Abweichung nicht systematisch, sondern zufällig war. Daraus ergibt sich, daß sich dieser Spanndrahttyp in etwa wie der vorhergehende SG 3 verhielt, da hier auch mit zunehmender Beladungszeit die Brüche im elastischen Bereich der Last-Verformungs-Kurve erfolgten und die

makroskopischen Bruchflächenbilder in etwa identisch waren. Der Wert der Einschnürdehnung lag unabhängig von den hier durchgeführten Beladungszeiten bei rd. 22 %.

bezogener Kennwert:

Zugfestigkeit $R_{m,t}$ auf:

A) Zugfestigkeit $R_{m,t=0}$

B) 0,2%-Dehngrenze $R_{p,0,2,t=0}$

Bruchdehnung $A_{10,t}$ auf:

C) Bruchdehnung $A_{10,t=0}$

Einschnürdehnung Z_t auf:

D) Einschnürdehnung $Z_{t=0}$

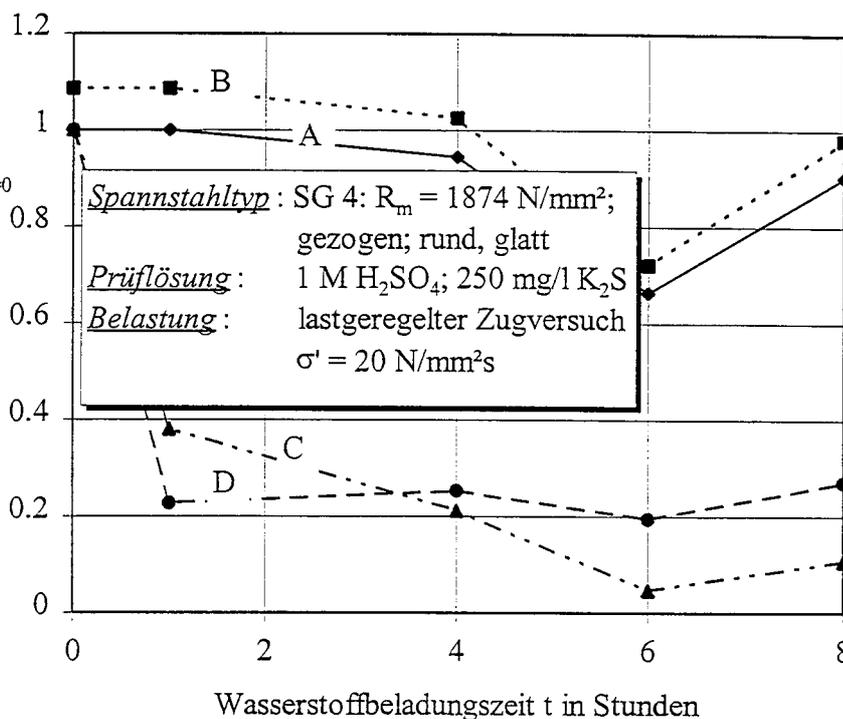


Bild 20: Ergebnisse der lastgeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in Schwefelsäure für den Spannstahltyp SG 4

7.2.4.2 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der lastgeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in Schwefelsäure

Als Kriterium für die nachfolgende Bewertung, ob ein Spanndraht als empfindlich einzustufen ist, wurde hier zugrunde gelegt, ob der jeweilige Draht nach einer Wasserstoffbeladung im Zugversuch bei einer Belastung unterhalb seiner 0,2 %-Dehngrenze versagt. In diesem Fall wäre dann schon die elastische Verformbarkeit des Spannstahles eingeschränkt bzw. vermindert. Die entsprechenden Ergebnisse der Untersuchungen (s. Abschnitt 7.2.4.1) können dann wie folgt zusammengefaßt werden:

Der ältere vergütete Spanndrahttyp SV 1 (N40) aus einem Abbruch erwies sich als deutlich anfälliger hinsichtlich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion als alle geprüften gezogenen Spanndrahttypen SG 1 - SG 4.

Bei den gezogenen Spanndrähten war ab einer Zugfestigkeit von ca. $R_m = 1850 \text{ N/mm}^2$ eine Empfindlichkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion nach o.g. Kriterium zu beobachten.

Die Verformungskennwerte Bruchdehnung und Einschnürdehnung konnten unter diesen Prüfbedingungen keinen wesentlichen Beitrag zur Bewertung der Empfindlichkeiten leisten, da sie unabhängig vom Spannstahltyp schon nach sehr kurzen Wasserstoffbeladungszeiten drastisch reduziert waren.

Da die plastische Verformbarkeit der Spanndrähte deutlich eher vermindert wird, als die elastische Verformbarkeit, sie somit das eindeutig empfindlichere Kriterium darstellt, sind Zugversuche in weniger aggressiven Prüflösungen ratsam, die eine Abschätzung der Entwicklung der Verformungskennwerte erlauben. Diese sind in Abschnitt 7.3 beschrieben.

7.3 Weggeregelte Zugversuche nach Lagerung in der Prüflösung B aus der Richtlinie des DIBt für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen

7.3.1 Durchführung der Prüfung

Die jeweiligen Spanndrahtproben wurden in einer Prüfzelle mit der Prüflösung B aus der Richtlinie des DIBt für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (über die in Abschnitt 7.3.2 aufgeführten Wasserstoffbeladungszeiten) umgeben. Unmittelbar danach wurden die Proben an Luft auf einer Zugprüfmaschine mit einer konstanten Dehngeschwindigkeit von rd. $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ im Zugversuch geprüft. Nach dem Bruch wurde mittels eines Mikroskopes die Einschnürdehnung $Z_{(t)}$ als empfindlichstes Kriterium bestimmt.

7.3.2 Vorbereitung der Spanndrahtproben - Probenumfang

Die in Abschnitt 7.3.1 beschriebene Prüfung wurde für die Spanndrahtvarianten SV 1; SG 1, 2, 4, 5 (s. Tabelle 3) und Wasserstoffbeladungszeiten von 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 Stunden mit je 3 Proben durchgeführt. Die Drahtlänge betrug 400 mm. Alle Drähte wurden mit Aceton entfettet und anschließend nur im Bereich der freien Prüflänge von 200 mm mit der Prüflösung B umgeben.

7.3.3 Zusammensetzung der Prüflösung B

Als Prüflösung wurde eine 20 %ige Ammoniumthiocyanat-Lösung (Ammoniumthiocyanat zur Analyse; Hersteller E. Merck) mit einer Temperatur $T = 50\text{ °C}$ gemäß der o.g. Richtlinie verwendet.

7.3.4 Ergebnisse der weggeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in der Prüflösung B

Die Prüfergebnisse sind in den Bildern 21 und 22 dargestellt. Es ist jeweils der Mittelwert der 3 Einzelprüfungen dargestellt. Auf den Abszissen der Diagramme ist jeweils der Absolutwert der Wasserstoffbeladungszeit t in Stunden, auf den Ordinaten ist als Relativwert die Einschnürdehnung $Z_{(t)}$ bezogen auf die Einschnürdehnung $Z_{(0)}$ aufgetragen.

Bild 21 zeigt die Ergebnisse der Prüfung an dem vergüteten Spanndrahttyp SV 1. Die bezogene Einschnürdehnung ist über einen Wasserstoffbeladungszeitraum von 1 Stunde im Rahmen der üblichen Streuungen konstant, d. h., daß das plastische Verformungsvermögen hier noch erhalten ist. Nach 2 Stunden fällt der Kennwert deutlich ab, die Bruchbilder haben Spaltbruchcharakter.

Einschnürdehnung Z_t bezogen auf die Einschnürdehnung $Z_{t=0}$

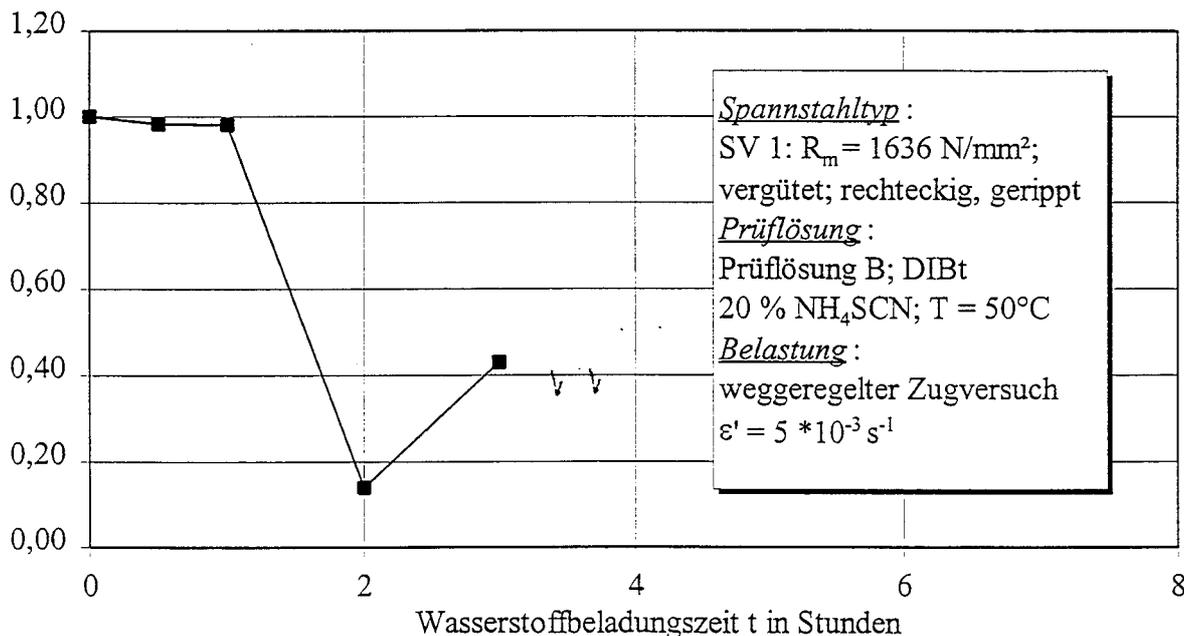


Bild 21: Ergebnisse der weggeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in 20 %iger Ammoniumthiocyanat-Lösung für den Spannstahltyp SV 1

Bild 22 zeigt die Ergebnisse der Prüfungen an den gezogenen Spanndrahttypen SG 1, 2, 4 und 5. Die bezogene Einschnürdehnung ist für SG 1 über einen Wasserstoffbeladungszeitraum von 3 Stunden im Rahmen der üblichen Streuungen konstant (Abminderung um max. rd. 10 %), d. h., daß das plastische Verformungsvermögen hier noch weitestgehend erhalten ist. Nach 4 Stunden fällt der Kennwert deutlich ab, die Bruchbilder haben Spaltbruchcharakter. Für SG 2 stellt sich ein ähnlicher Verlauf ein. Hier ist allerdings nach einer Beladungszeit von 3 Stunden eine auf rd. 60 % reduzierte Einschnürdehnung feststellbar, die mit zunehmender Beladungszeit weiter abnimmt. Der Spanndrahttyp SG 4 zeigt ebenfalls dieses Verhalten. Deutlich unterschiedlich ist das Verhalten des Spanndrahttyps SG 5, der schon nach 2 Stunden eine starke Reduktion des plastischen Verformungsvermögens erkennen läßt, das bei zunehmender Beladungszeit nahezu konstant bleibt.

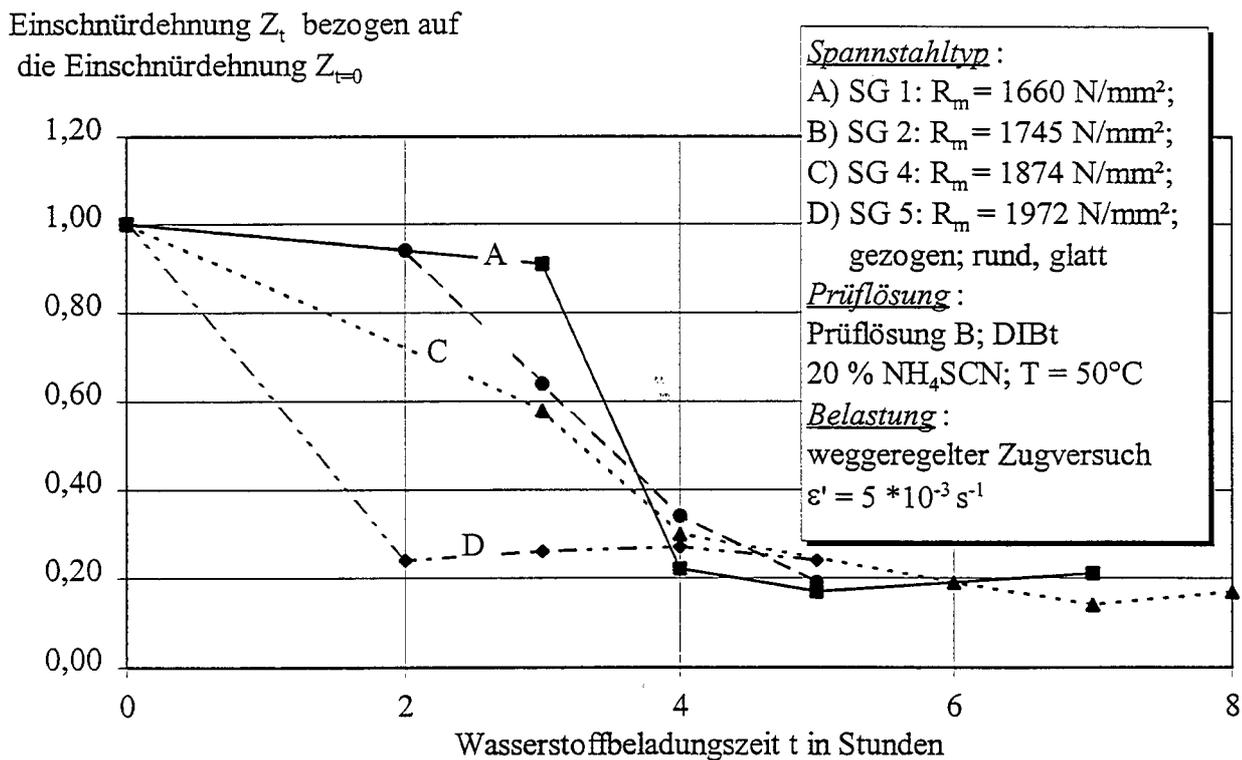


Bild 22: Ergebnisse der weggeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in 20 %iger Ammoniumthiocyanat-Lösung für die Spannstahltypen SG 1, 2, 4 und 5

7.3.5 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der weggeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in Prüflösung B

Die Bewertung der Empfindlichkeit der Spanndrahttypen hinsichtlich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion erfolgt auf der Grundlage des Kriteriums nach Nürnberger /21/. Dieses besagt, daß Spanndrähte als empfindlich einzustufen sind, wenn die Bruch einschnürung einen Wert von 50 % des Ausgangswertes innerhalb eines spezifischen Wasserstoffbeladungszeitraumes unterschreitet. Dieser Wasserstoffbeladungszeitraum ist abhängig von der Spannstahlsorte und ist definiert für:

- vergütete Spanndrähte $\approx < 5$ Stunden,
- warmgewalzte Spannstähle $\approx < 10$ Stunden
- gezogene Spanndrähte $\approx < 2$ Stunden.

Die Zusammensetzung der Prüflösung und ihre Temperatur waren identisch. Demnach folgt:

Der ältere vergütete Spanndrahttyp SV 1 (N40) aus einem Abbruch erwies sich als deutlich anfällig hinsichtlich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion.

Bei den gezogenen Spanndrähten war ab einer Zugfestigkeit von rd. $R_m = 1950 \text{ N/mm}^2$ (SG 5) eine Empfindlichkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion nach o.g. Kriterium zu beobachten. In diesem Zusammenhang muß jedoch erwähnt werden, daß der Spannstahltyp SG 5 einen Durchmesser von 5 mm im Gegensatz zu den anderen gezogenen Drähten von 7 mm aufwies. Dieser Durchmesser einfluß kann rechnerisch in erster Näherung dadurch eliminiert werden, daß man die Wasserstoffbeladungszeit durch den Durchmesser dividiert. Betrachtet man die so erhaltenen Kurven in Bild 23, dann zeigt sich der Unterschied zwischen den Spanndrahttypen SG 1, SG 2, SG 4 und SG 5 nicht mehr so ausgeprägt. Paßt man hierzu das Kriterium von Nürnberger entsprechend an, indem man die kritische Wasserstoffbeladungszeit für gezogenen Spanndrähte durch den Durchmesser 5 mm dividiert, dann ergibt sich für die neue kritische Größe von 0,4 h/mm immer noch die gleiche Aussage wie bereits oben getroffen, nämlich, daß die Empfindlichkeit von gezogenen Spanndrähten gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion ab einer Zugfestigkeit von etwa $R_m = 1900 - 1950 \text{ N/mm}^2$ zu beobachten ist.

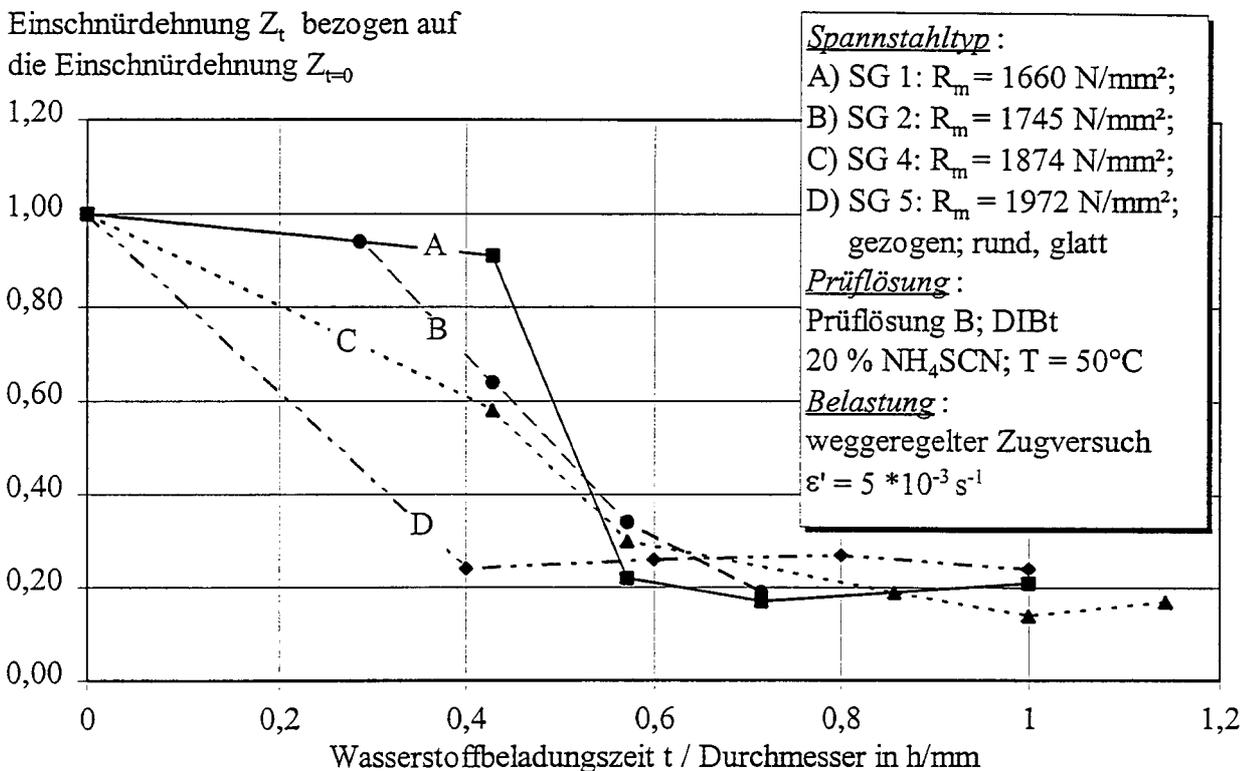


Bild 23: Ergebnisse der weggeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung in 20 %iger Ammoniumthiocyanat-Lösung für die Spannstahltypen SG 1, 2, 4 und 5

7.4 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der last- und weggeregelten Zugversuche nach Wasserstoffbeladung

Beide Vorversuche zeigen:

Der ältere vergütete Spanndrahttyp SV 1 (N40) aus einem Abbruch erwies sich als deutlich anfällig hinsichtlich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion.

Bei den gezogenen Spanndrähten war in Schwefelsäure ab einer Zugfestigkeit von rd. $R_m = 1850 \text{ N/mm}^2$ und in der 20 %igen Ammoniumthiocyanat-Lösung ab rd. $R_m = 1950 \text{ N/mm}^2$ eine Empfindlichkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion nach den jeweils aufgestellten Kriterien zu beobachten.

In der aggressiveren Schwefelsäure war der Unterschied hinsichtlich der Empfindlichkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion zwischen dem vergüteten Spanndraht und den gezogenen Spanndrahtvarianten deutlicher ausgeprägt, als in der 20 %igen Ammoniumthiocyanat-Lösung.

8 ZEITSTANDVERSUCHE IN VERDÜNNTER SCHWEFELSÄURE MIT PROMOTOR UND KONSTANTER KATHODISCHER POLARISIERUNG DER SPANNSTAHL OBERFLÄCHE

8.1 Einführung

Aufgrund der großen Anzahl der zu prüfenden Spanndrähte und Litzen und der Vielzahl der zu untersuchenden Einflußparameter auf die Anfälligkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Rißkorrosion mußten wegen der Laufzeit des Forschungsvorhabens und der begrenzten Kapazität der Prüfeinrichtungen die Prüfzeiten kurz gehalten werden. Die Eignung der gewählten Prüfbedingungen (s. Abschnitt 8.2 bis 8.4) und die Aussagekraft der Prüfergebnisse wird durch die Fachliteratur und der selbst durchgeführten Permeationsstrommessungen (s. Abschnitt 5) bestätigt.

Im Rahmen dieser Prüfreihe wurde an allen Varianten die Standzeit in Abhängigkeit von der Belastung ermittelt. Die Belastung variierte je nach Spanndraht bzw. Litze im Bereich zwischen 5 % der Zugfestigkeit und der jeweiligen 0,2 %-Dehngrenze. Hierdurch sollte der Einfluß der Belastung, der Festigkeit und der Art der Herstellung auf die Anfälligkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Rißkorrosion ermittelt werden.

8.2 Durchführung der Prüfung

Die jeweiligen Spanndrahttypen bzw. Litzen wurden nach ihrer Präparation (s. hierzu Abschnitt 8.3) in einen massiven Spannrahmen eingebaut und anschließend zentrisch und torsionsfrei innerhalb von ca. 1 Minute auf die unterschiedlichen Belastungsniveaus gemäß der Tabelle A2 im Anhang A vorgespannt. Das so eingestellte Belastungsniveau wurde über den gesamten Prüfzeitraum bis zum Bruch oder Ausbau überwacht und durch kontinuierliches Nachspannen konstant gehalten. Der Zeitstandversuch erfolgte demzufolge quasistatisch.

Für die Untersuchung des Einflusses des Überspanneffektes auf die Anfälligkeit bezüglich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion wurden die vorbereiteten Spanndrahtproben SG 1, 2, 4, 5 zunächst bis in die jeweilige 0,2 %-Dehngrenze $R_{p,0,2}$ lastkontrolliert belastet, dann bis auf den Minimalwert von 55 % R_m (Zugfestigkeit) oder 75 % $R_{p,0,2}$ gemäß DIN 4227 bzw. auf den Minimalwert von 75 % R_m oder 85 % $R_{p,0,1}$ gemäß DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) entlastet, der dann jeweils über den gesamten Prüfzeitraum bis zum Bruch oder Ausbau durch kontinuierliches Nachspannen konstant gehalten wurde. Die Vorgehensweise war bei der vergüteten Spanndrahtprobe SV 1 nur insofern verschieden, daß nach der Belastung in die 0,2 %-Dehngrenze auf 45 % R_m und auf 10 % R_m entlastet wurde, da ansonsten die Standzeiten zu kurz und somit ein Einfluß der plastischen Verformung nicht nachweisbar gewesen wäre.

Nachdem die zu prüfende Belastung eingestellt war, wurde um den Spanndraht bzw. um die Litze eine Prüfwelle so installiert, daß durch sie keine zusätzliche Belastung für den Spanndraht entstand. Ferner war die zylindrische Prüfwelle (Innendurchmesser $d = 80$ mm; Höhe $h = 400$ mm; Material: Polymethacrylat) so konstruiert, daß sich zu beiden Seiten der freien Prüflänge ein Überstand von 50 mm ergab. In der beschriebenen Prüfwelle befand sich eine Graphitelektrode in der Form eines Hohlzylinders (Innendurchmesser $d = 70$ mm) mit einer Wandstärke von $t = 5$ mm und einer Höhe von $h = 400$ mm. Nachdem die Prüfwelle vollständig montiert war, wurde die Prüflösung (s. Abschnitt 8.4) eingefüllt und die potentiostatische kathodische Polarisierung $U = -1,0 V_{SHE}$ der Spannstahloberfläche sofort gestartet. Hierzu wurde die Graphitelektrode als Gegenelektrode, eine Silber-Silberchlorid-Elektrode als Referenzelektrode und die Spannstahloberfläche als Arbeitselektrode geschaltet. Die Prüfung endete mit dem Bruch des Spanndrahtes bzw. mit dem Bruch des ersten Drahtes der jeweiligen Litze oder nach einer Frist von rd. 100 Stunden mit dem Ausbau der Proben. Die Zeit zwischen Polarisierungsstart und Bruch bzw. Ausbau wurde in Schritten von 5 Minuten aufgezeichnet.

8.3 Vorbereitung der Spanndrahtproben - Probenumfang

Die in Abschnitt 8.2 beschriebene Prüfung wurde für alle Spanndraht- und Litzenvarianten (s. Tabelle 3) durchgeführt. Die Drahtlänge betrug 1250 mm. Alle Drähte und Litzen wurden vor der Beaufschlagung mit der Prüflösung im Bereich der freien Prüflänge von 300 mm mit Siliziumkarbid-Schleifpapier der Körnung 220 metallisch blank geschliffen und anschließend mit Aceton entfettet. Außerhalb der freien Prüflänge waren die Drähte und Litzen mittels eines Schrumpfschlauches mit Innenkleber vor dem Zutritt der Prüflösung geschützt. Bei den Litzen wurde zusätzlich der Zwickelraum zwischen den Einzeldrähten im Bereich des Schrumpfschlauches mit einem Epoxidharz vergossen.

8.4 Zusammensetzung der Prüflösung

Als Prüflösung wurde eine verdünnte Schwefelsäure (H_2SO_4 - deionisiertes Wasser) mit einem Kaliumsulfidzusatz 250 mg/l K_2S verwendet. Der pH-Wert der H_2SO_4 - Lösung wurde auf $pH = 2$ eingestellt, die Temperatur betrug $T = 20$ °C. Der Kaliumsulfidzusatz diente auch hier als sogenanntes Reaktionsgift bzw. Promotor für die Entwicklung von naszierendem Wasserstoff an der Spanndrahtoberfläche, da es in der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff H_2S reagiert, welches mit den 3wertigen bzw. 2wertigen Eisenionen zu Eisen(III)-sulfid bzw. Eisen(II)-sulfid und Wasserstoff reagiert.

8.5 Ergebnisse und Bewertung der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche

8.5.1 Einfluß des Belastungsniveaus

In den Bildern B1 bis B14 im Anhang B sind die Ergebnisse der Zeitstandversuche unter den o.g. Bedingungen für alle Einzeldraht- und Litzenvarianten gemäß Tabelle 3, Abschnitt 6, dargestellt. Es wurde jeweils das Belastungsniveau in % der Zugfestigkeit über die Standzeit in Stunden bis zum Bruch bzw. Ausbau der Proben (als Durchläufer bezeichnet) aufgetragen. Durch die Meßpunkte wurde eine Trendlinie (Potenzfunktion) gelegt, da hierdurch die einzelnen Bilder übersichtlicher und Tendenzen erkennbar werden. Unabhängig davon, ob es sich um einen vergüteten oder gezogenen Spanndraht oder um eine Litze handelt, ist der Verlauf der Trendlinie durch einen Bereich gekennzeichnet, der einen überproportionalen Anstieg der Standzeit auf über 100 Stunden ab einem für den jeweiligen Spanndraht bzw. Litze spezifischen Belastungsniveau aufweist. Dieses Belastungsniveau, bei dem sich innerhalb von 100 Stunden kein Bruch mehr einstellte, wird hier als Grenzspannung definiert. Es wird mit diesem Begriff jedoch nicht postuliert, daß auch nach z. B. 1000 Stunden ein Versagen generell auszuschließen ist. Dieser Begriff sagt nur aus, daß ab einer jeweiligen Belastungsgrenze die Standzeit überproportional zunimmt und somit die Empfindlichkeit des entsprechenden Drahtes bzw. Litze deutlich reduziert ist.

Es stellt sich hierbei die Frage, inwieweit der Verlauf der Trendlinien durch die infolge der begrenzten Promotorwirkung abklingenden Wasserstoffpermeationskurven (s. hierzu Abschnitt 5.4.4.2) beeinflusst wird. Die folgenden Sachverhalte lassen eine Beurteilung zu:

- Die Wasserstoffpermeationsrate nimmt zwar innerhalb der ersten 10 Stunden deutlich von rd. $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ auf rd. $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ab, beträgt aber auch nach 100 Stunden immer noch rd. $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Das bedeutet, daß auch nach 100 Stunden Prüfdauer weiterhin eine hohe Wasserstoffaktivität an der Stahloberfläche vorliegt. Die folgende Beispielrechnung verdeutlicht dies. Integriert man die Wasserstoffpermeationsrate über die Prüfzeit, ermittelt somit quasi die jeweils gesamte Wasserstoffmenge, die durch die Stahlmembran permeiert ist, dann erhält man für eine Prüfzeit von 1 Stunde eine Ladungsmenge von rd. $5 \mu\text{A h}$, nach 10 Stunden rd. $50 \mu\text{A h}$ und nach 100 Stunden rd. $200 \mu\text{A h}$.

- Die Wasserstoffpermeationsrate nach 100 Stunden Prüfzeit von rd. $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ liegt deutlich über der Wasserstoffpermeationsrate von rd. $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, die für die Wasserstoffpermeationsversuche mit der Prüflösung A der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen bestimmt werden konnte. Auch dies weist auf eine ausreichend hohe Wasserstoffaktivität nach 100 Stunden Prüfzeit hin.
- Die Ergebnisse der Wasserstoffpermeationsversuche mit der verwendeten verdünnten Schwefelsäure konnten gut reproduziert werden und alle Einzelprüfungen der Zeitstandsversuche wurden mit identischen Versuchsbedingungen durchgeführt.

Die vorab genannten Kriterien lassen den Schluß zu, daß der Verlauf der hier ermittelten Trendlinien auch bei konstanter Wasserstoffpermeationsrate nicht grundsätzlich verändert würde, das heißt, die vorab definierte Grenzspannung existiert in jedem Fall. Eine deutliche Differenzierung zwischen „anfälligen und resistenten Spannstählen“ ist uneingeschränkt möglich.

Eine Übersicht über die so kalkulierten Grenzspannungen bietet Tabelle 6. In dieser Tabelle wird der Durchmesser nicht berücksichtigt, da dieser für den Bereich der überproportionalen Lebensdauerzunahme vernachlässigbar ist.

Tabelle 6: Übersicht über die kalkulierten Grenzspannungen

		Spanndrahttyp bzw. Litzentyp nach Tabelle 3, Abschnitt 6													
		SV 1	SG 1	SG 2	SG 3	SG 4	SG 5	K 1	K 2	L 1	L 2	L 3	L 4	L 5	L 6
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
kalkulierte Grenzspannung in % der Zugfestigkeit	5	40	40	45	42	45	40	25	30	20	20	40	40	30	

Es wird deutlich, daß die Grenzspannung für die vorliegenden aggressiven Prüfbedingungen in jedem Fall unterhalb der gemäß DIN 4227 (min. $0,55 R_m$; $0,75 R_{p,0,2}$) bzw. gemäß DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. $0,75 R_m$; $0,85 R_{p,0,1}$) zulässigen Spannung lag.

Für die Praxis bedeutet dies jedoch nicht, daß alle geprüften gezogenen Spanndraht- und Litzenvarianten bei den derzeit geltenden Bemessungsvorschriften für den Spannbetonbau als empfindlich einzustufen sind. Eine Übertragung auf den praxisnahen Fall gelingt lediglich über folgende Argumentation:

Die geprüfte Spanndrahtvariante SG 1 wird schon seit geraumer Zeit in Spannbetonbauteilen eingesetzt und derzeit als beständig eingestuft. Brüche innerhalb der Nutzungszeit bei ordnungsgemäßem Einbau und infolge der bemessenen Beanspruchung sind nicht bekannt. Der Vergleich der Grenzspannungen zeigt demnach eine höhere Empfindlichkeit nur für die Varianten K 2 und L 1, 2, 3, 6. Eine weitergehende Bewertung der Ergebnisse zur Grenzspannung erfolgt in Abschnitt 8.5.3.

Oberhalb der Grenzspannung nahm generell die Standzeit mit zunehmender Belastung überproportional ab. Bei allen Spanndraht- und Litzenvarianten traten die Brüche bei einer Belastung in die jeweilige 0,2 %-Dehngrenze i. d. R. innerhalb weniger Minuten auf. Eine Unterscheidung der Anfälligkeiten der unterschiedlichen Spanndraht- bzw. Litzenvarianten ist hier nicht mehr möglich. Dies gilt in ähnlicher Weise auch für die Auswertung der jeweiligen Standzeiten für eine Belastung gemäß DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. $0,75 R_m$; $0,85 R_{p,0,1}$). Hier traten die Brüche in den meisten Fällen innerhalb der ersten Stunde auf. Eine Unterscheidung in empfindlichere und resistenteren Varianten ist unter den gewählten Versuchsbedingungen erstmals bei einer Belastung gemäß DIN 4227 (min. $0,55 R_m$; $0,75 R_{p,0,2}$) möglich. Hier weichen in Abhängigkeit von der jeweiligen Spanndraht- bzw. Litzenvariante die Standzeiten deutlich voneinander ab. So erreichte z. B. der Spanndraht SG 5 mitunter eine Standzeit von über 100 Stunden, wohingegen der Kerndraht K 2 nur im Mittel eine Standzeit von 0,5 Stunden erreichte.

Da es sich bei den beiden Belastungsniveaus DIN 4227 (min. $0,55 R_m$; $0,75 R_{p,0,2}$) bzw. DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. $0,75 R_m$; $0,85 R_{p,0,1}$) um jeweils zulässige Beanspruchungen bei der Bemessung von Spannbetonbauteilen handelt, werden im folgenden die Ergebnisse der Standzeiten für alle Spanndraht- und Litzenvarianten bei den vorab genannten Belastungsniveaus ausführlicher dargestellt und diskutiert. Die Einzelergebnisse sind für alle Varianten in den Bildern B15 bis B25 im Anhang B so dargestellt, daß ein Vergleich der beiden Belastungsniveaus für jeweils eine Variante möglich ist. Um die Ergebnisse übersichtlicher aufzuarbeiten, wurde in der folgenden Tabelle 7 für die unterschiedlichen Spanndraht- und Litzenvarianten jeweils der gerundete arithmetische Mittelwert der Standzeiten eingetragen, der bei dem jeweiligen Belastungsniveau erreicht wurde. Es handelt sich hierbei um keine exakte statistische Auswertung, da der Probenumfang zu gering ist, keine Ausreißertests, Standardabweichungen noch Verteilungsfunktionen berücksichtigt wurden. Trotzdem ist anhand einer Gegenüberstellung der Mittelwerte für die beiden Belastungsniveaus eine generelle Einschätzung der jeweiligen belastungsbedingten Anfälligkeit möglich und zulässig. Der Durchmesser einfluß muß auch hier nicht berücksichtigt werden, da ein Vergleich der einzelnen Varianten nicht durchgeführt wird. Zur Tabelle 7 ist

noch anzumerken, daß in Spalte 2 für den vergüteten Spanndraht SV 1 abweichend eine Auswertung für die Belastungsniveaus 10 % R_m bzw. 45 % R_m durchgeführt wurde, da bei den o.g. Belastungsniveaus der Spanndraht in jedem Fall nicht länger als 5 Minuten bis zum Bruch standhielt.

Tabelle 7: Übersicht über die gemittelten Standzeiten für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m ; 0,75 $R_{p,0,2}$) bzw. DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m ; 0,85 $R_{p,0,1}$)

konstantes Belastungsniveau	gerundeter Mittelwert der Standzeiten für den Spanndrahttyp bzw. Litzentyp nach Tabelle 3, Abschnitt 6													
	SV 1	SG 1	SG 2	SG 3	SG 4	SG 5	K 1	K 2	L 1	L 2	L 3	L 4	L 5	L 6
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
55 % R_m ; 75 % $R_{p,0,2}$ gemäß DIN 4227 bzw. 10 % R_m für SV 1	5,8	7,8	30	52	11	100	1,3	0,5	0,8	0,2	0,7	7,7	4,2	1,3
75 % R_m ; 85 % $R_{p,0,2}$ gemäß EC 2 bzw. 45 % R_m für SV 1	0,7	1,3	12	0,4	0,7	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	1,7	0,3	0,4
Quotient DIN 4227/EC2	8	6	2,5	133	16	250	4	2,5	4	2	7	4,5	14	3

Die Gegenüberstellung der Mittelwerte für die beiden Belastungsniveaus wird hier durch die Bildung des Quotienten DIN 4227/EC2 vorgenommen. Es zeigt sich deutlich, daß die höhere Belastung die Standzeit in jedem Fall beträchtlich reduziert. Die Quotienten liegen im Wertebereich zwischen 2 und 250, wobei 9 von 13 Werten unterhalb von 10 liegen. Das bedeutet letztlich nichts anderes, als daß unter den Prüfbedingungen das höhere Belastungsniveau nach EC 2 die Lebensdauer, ausgedrückt über die Standzeit bis zum Bruch, gegenüber der Belastung gemäß DIN 4227 mindestens halbiert.

Setzt man voraus, daß durch die Erhöhung des Belastungsniveaus sowie der Wasserstoffaktivität der Versagensmechanismus nicht geändert wird, dann kann zumindest nicht ausgeschlossen werden, daß unter praxisnahen Bedingungen die Lebensdauer durch die Belastungserhöhung von DIN 4227 auf EC 2 deutlich reduziert werden kann, wenn die Bedingungen zur Wasserstoffadsorption, z. B. bei abgekoppelten Elektrolyten nach Vorkorrosion, gegeben sind.

8.5.2 Einfluß einer plastischen Vorverformung - Überspanneffekt

Die DIN 4227 sowie die DIN V ENV 1992 (EC 2) lassen in der Praxis während des Vorspannvorgangs ein gezieltes Überspannen z. B. zur Überwindung der Reibung zwischen Spanndraht und Hüllrohr zu. Hierbei wird durch die Begrenzung der zulässigen Überspannung eigentlich ausgeschlossen, daß der Spannstahl eine plastische Verformung erfährt. Es ist jedoch in der Praxis nicht generell auszuschließen, daß trotzdem lokal z. B. an Umlenkstellen die 0,2 %-Dehngrenze erreicht wird.

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes sollte nun die Frage geklärt werden, ob dieser beschriebene Überspanneffekt die Empfindlichkeit eines Spanndrahtes gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion erhöht.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse haben deutlich gezeigt, daß eine Belastung in die 0,2 %-Dehngrenze bei gleichzeitig einwirkenden, extrem wasserstofferzeugenden Bedingungen die Empfindlichkeit bei jedem Spanndraht bzw. jeder Litze drastisch erhöht. Es kann demnach nicht ausgeschlossen werden, daß bei korrosiven Bedingungen, wie sie sich vor dem Vorspannvorgang auf der Baustelle unter ungünstigen Umständen einstellen könnten (chlorid-, sulfat- und promotorhaltige Hüllrohrwässer), der Überspannvorgang bei empfindlicheren Spanndrahtvarianten mitunter zu einem Bruch während des Vorspannvorgangs führen kann.

Im wesentlichen geht es aber um den Einfluß des Überspannens bzw. einer kurzzeitigen Belastung in die 0,2 %-Dehngrenze während des Vorspannvorganges auf die Empfindlichkeit während der Nutzung, also zum Beispiel um die Empfindlichkeit gegenüber verzögerten Brüchen, die infolge einer Vorkorrosion auch lange nach dem Verpreßvorgang bei Spannbetonbauteilen mit nachträglichem Verbund induziert werden können, wie Schadensfälle zeigen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind für die Spanndrahtvarianten SV 1, SG 1, 2, 4 und 5 in den Bildern B15, 16, 17, 19 und 20 für die Versuche ohne Überspanneffekt und in den Bildern B26 bis B30 für die Versuche mit Überspanneffekt separat dargestellt. Um die Ergebnisse übersichtlicher aufzuarbeiten, wurde in der folgenden Tabelle 8 für die unterschiedlichen Spanndrahtvarianten jeweils der gerundete arithmetische Mittelwert der Standzeiten eingetragen, der bei dem jeweiligen Belastungsniveau mit und ohne Überspanneffekt erreicht wurde. Es handelt sich hierbei ebenfalls um keine exakte statistische Auswertung. Trotzdem ist auch hier anhand einer Gegenüberstellung der Mittelwerte der Standzeiten eine generelle Einschätzung des Überspanneffektes auf die jeweilige Anfälligkeit möglich und zulässig. Der Durchmesser einfluß muß auch hier nicht berücksichtigt werden, da ein Ver-

gleich der unterschiedlichen Varianten nicht durchgeführt wird. Zur Tabelle 8 ist noch anzumerken, daß in Spalte 2 für den vergüteten Spanndraht SV 1 ebenfalls abweichend eine Auswertung für die Belastungsniveaus 10 % R_m bzw. 45 % R_m durchgeführt wurde, da, wie schon angemerkt, bei den Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 bzw. EC 2 der Spanndraht nicht länger als 5 Minuten bis zum Bruch standhielt.

Tabelle 8: Übersicht über die gemittelten Standzeiten für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m ; 0,75 $R_{p,0,2}$) bzw. DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m ; 0,85 $R_{p,0,1}$) mit und ohne Überspanneffekt.

Belastungsart	gerundeter Mittelwert der Standzeiten für den Spanndrahttyp bzw. Litzentyp nach Tabelle 3, Abschnitt 6				
	SV 1	SG 1	SG 2	SG 4	SG 5
1	2	3	4	5	6
konstant 55 % R_m ; 75 % $R_{p,0,2}$ gemäß DIN 4227 bzw. 10 % R_m ; für SV 1 <i>ohne Überspanneffekt</i>	5,8	7,8	30	11	100
konstant 55 % R_m ; 75 % $R_{p,0,2}$ gemäß DIN 4227 bzw. 10 % R_m ; für SV 1 nach Belastung in die 0,2 %-Dehngrenze <i>mit Überspanneffekt</i>	8,8	52,7	56,3	100	8,4
konstant 75 % R_m ; 85 % $R_{p,0,1}$ gemäß EC 2 bzw. 45 % R_m ; für SV 1 <i>ohne Überspanneffekt</i>	0,7	1,3	12	0,7	0,4
konstant 75 % R_m ; 85 % $R_{p,0,1}$ gemäß EC 2 bzw. 45 % R_m ; für SV 1 nach Belastung in die 0,2 %-Dehngrenze <i>mit Überspanneffekt</i>	1,6	1,3	1,9	0,6	0,8

Vergleicht man nun die Mittelwerte der Standzeiten für die Versuche mit und ohne Überspanneffekt für die jeweiligen Spanndrähte, dann können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

Der vergütete Spanndraht SV 1 wird durch die plastische Verformung (kaltziehen) auf beiden Belastungsniveaus anscheinend resistenter.

Bei den gezogenen Spanndrahtvarianten wird im oberen Belastungsniveau (EC 2) abgesehen von SG 2 keine signifikante Änderung der Empfindlichkeit durch die plastische Vorverformung bzw. durch den Überspanneffekt bewirkt. Jedoch zeigt sich für die Spanndrähte SG 1, 2 und 4 im unteren Belastungsniveau eine deutliche Verbesserung der Widerstandsfähigkeit. Der Spanndraht SG 5 zeigt hier allerdings eine Reduzierung der Widerstandsfähigkeit.

Als wesentliche Aussage bleibt festzuhalten, daß ein kurzfristiges Überspannen bis in die 0,2 %-Dehngrenze die Empfindlichkeit der hier geprüften gezogenen Spanndrähte gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion im Zeitraum der Nutzung (Stichwort: verzögerte Brüche) bis zu einer bestimmten Festigkeitsgrenze (hier zwischen SG 4 mit 1860 N/mm^2 und SG 5 mit 1972 N/mm^2) nicht erhöht, sondern eher verringert. Bei Festigkeiten jenseits dieser Grenze ist eine Erhöhung der Empfindlichkeit durch das Überspannen nicht auszuschließen.

8.5.3 Einfluß der Festigkeit bei gezogenen Spanndrähten und Litzen

Eine der wesentlichen Fragestellungen des Forschungsauftrages, die geklärt werden sollte, betrifft den Einfluß der Festigkeit eines Spanndrahtes auf sein Empfindlichkeit. Nimmt ab einer bestimmten Festigkeit bei gezogenen Spanndrähten und -litzen die Empfindlichkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion überproportional zu?

Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurden hierzu folgende Ergebnisse erzielt:

In den Bildern B31 bis B34 im Anhang B sind getrennt für alle Einzeldrähte und für alle Litzen die Einzelergebnisse der Zeitstandversuche für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. $0,55 R_m$; $0,75 R_{p,0,2}$) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. $0,75 R_m$; $0,85 R_{p,0,1}$) dargestellt. In den Bildern B32 und B34 ist jeweils die erreichte Standzeit bei dem höheren Belastungsniveau gemäß EC 2 dargestellt. Ein signifikanter Unterschied in Abhängigkeit von der Festigkeit wird hier nicht deutlich. Erkennbar ist dieser in den Bildern B31 und B33 für das niedrigere Belastungsniveau gemäß DIN 4227. Bei den Einzeldrähten nimmt die Standzeit beim Übergang der Festigkeit von 1972 N/mm^2 auf 2079 N/mm^2 stark ab. Hier muß jedoch auf die begrenzte Anzahl an Proben hingewiesen werden. Für die Litzen ist bei diesem Belastungsniveau ein ausgesprochener „Knick“ in den Standzeiten nicht feststellbar. Hier nimmt die Standzeit eher nahezu linear mit der Festigkeit ab.

Wesentlich deutlicher wird diese „Festigkeitsgrenze“ bei der Gegenüberstellung der Grenzspannungen. Diese sind im folgenden Bild 24 über die Festigkeit für alle verwendeten Spanndraht- und Litzenvarianten aufgetragen. Auch hier ist, wie schon in Tabelle 6, der Durchmesser einfluß nicht berücksichtigt (Begründung s. Abschnitt 8.5.1).

"Grenzspannung" in % der Zugfestigkeit

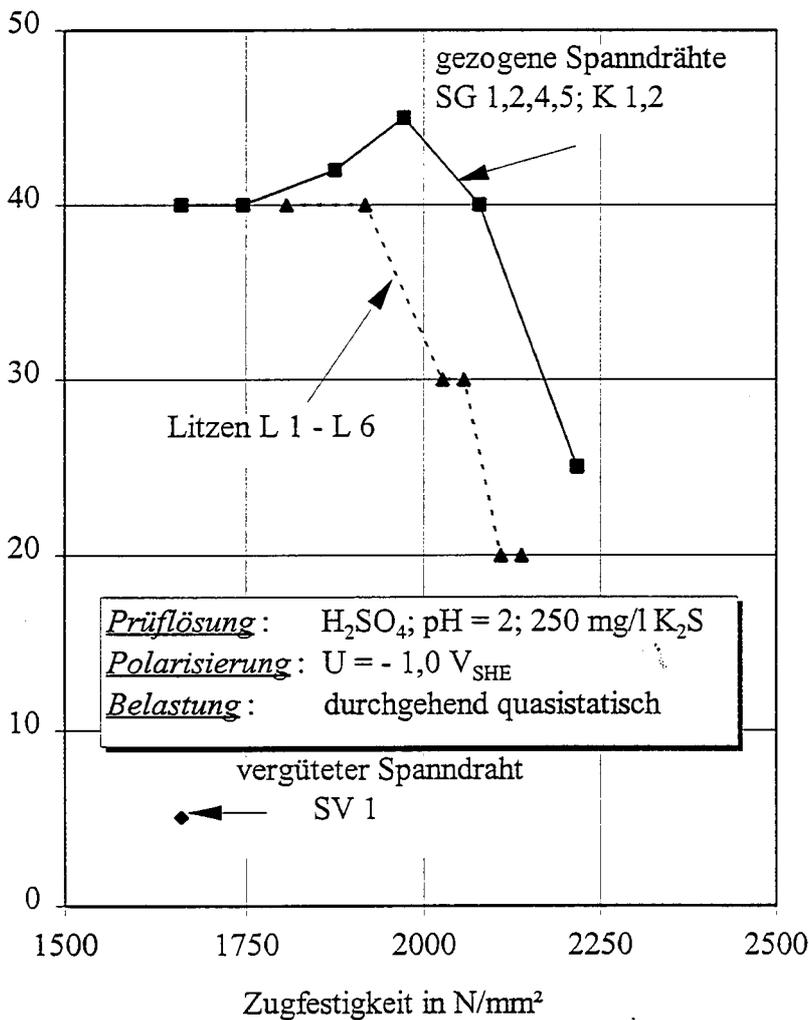


Bild 24: Grenzspannung in Abhängigkeit von der Festigkeit aller Spanndraht- und Litzenvarianten aus den Zeitstandversuchen in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche

Für die gezogenen Spanndrähte SG 1, 2, 4, 5 und K 1, 2 zeigt sich die signifikante Reduktion der Grenzspannung ab einer Festigkeit von etwa 2050 N/mm². Unterhalb dieser Festigkeit lagen die Grenzspannungen bei über 40 % der Zugfestigkeit. Bei einer Festigkeit von 2200 N/mm² lag die Grenzspannung nur noch bei 25 % der Zugfestigkeit. Bei den Litzen L 1 bis 6 vollzieht sich diese Reduktion der Grenzspannung ab einer deutlich geringeren Festigkeit von 1950 N/mm². Da bei den Litzen in jedem Fall die Standzeit durch den Bruch eines Außendrahtes bestimmt war, scheint hier aufgrund der Herstellung (z. B. Verseilung) und der exzentrischen Belastung aus der Litzengeometrie eine höhere Empfindlichkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion vorzuliegen. Diese Vermutung wird dadurch belegt, daß die aus den Litzen entnommenen Kerndrähte K 1 aus L 6 und K 2 aus L 3 unter den gleichen Prüfbedingungen deutlich resistenter waren.

Zum Vergleich ist in diesem Diagramm auch die Grenzspannung für die vergütete Spanndrahtvariante SV 1 dargestellt. Unter identischen Prüfbedingungen erreicht dieser nur noch eine Grenzspannung von 5 % der Zugfestigkeit, ist also unter sauren, aggressiven Elektrolytbedingungen vielfach empfindlicher, als die gezogenen Varianten.

Für die Praxis lassen sich aus diesen Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen:

Die Festigkeitsgrenze, ab der gezogene Spanndrähte deutlich empfindlicher hinsichtlich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion werden, liegt im Festigkeitsbereich zwischen 1900 und 2000 N/mm². Aus den Versuchsergebnissen kann jedoch nicht unmittelbar darauf geschlossen werden, daß unterhalb dieser Festigkeitsgrenze unter praxisnahen Elektrolytbedingungen, wie z. B. einem abgekoppelten Elektrolyten nach Vorkorrosion, Brüche innerhalb der Nutzungszeit generell ausgeschlossen werden können. Wie schon in Abschnitt 8.5.1 kann für den Spannbetonbau die folgende Argumentation eine Aussage für die Praxis liefern:

Die geprüfte Spanndrahtvariante SG 1 wird schon seit geraumer Zeit in Spannbetonbauteilen eingesetzt und derzeit als beständig eingestuft. Brüche innerhalb der Nutzungszeit bei ordnungsgemäßem Einbau und infolge der bemessenen Beanspruchung sind nicht bekannt. Der Vergleich der Grenzspannungen läßt somit den Schluß zu, daß für Festigkeiten unterhalb von 1900 N/mm² mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht mit einer generellen Empfindlichkeit zu rechnen ist.

Für andere Anwendungsfälle, bei denen die Elektrolytbedingungen (ähnlich den hier vorliegenden Versuchsbedingungen) deutlich aggressiver sind als im Spannbetonbau, ist in jedem Fall ein dauerhafter Einsatz von gezogenen Spanndrähten mit Festigkeiten jenseits der genannten Grenze zu vermeiden.

Ein weiterer Aspekt, der im Rahmen des Forschungsprogramms untersucht werden sollte, war der Einfluß einer Überfestigkeit auf die Empfindlichkeit bei gezogenen Spanndrähten. Das von den Herstellern zur Verfügung gestellte Spanndrahtmaterial weist keine Variante mit einer markanten Überfestigkeit auf. Jedoch wurde die Spanndrahtvariante SG 3 bei einer Mindestzugfestigkeit von 1770 N/mm² mit einer Zugfestigkeit von 1865 N/mm² geliefert. Hiermit vergleichbar ist die Spanndrahtvariante SG 4 mit 1860 zu 1874 N/mm². Die Ergebnisse aller Zeitstandversuche sind in den Bildern B4 und B5 dargestellt, für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 und EC 2 in den Bildern B18 und B19 sowie in der Tabelle 7. Der Spanndraht SG 3 ist durchweg auf den niedrigeren Belastungsniveaus als weniger empfindlich einzustufen. Aus den Ergebnissen der hier durchgeführten Untersuchungen wird der negative Einfluß einer Überfestigkeit nicht deutlich. Bei gezogenen Spanndrähten war dies von vorneherein auch nicht in vergleichbarem Maß zu erwarten, wie bei vergüteten Spanndrähten. Die Absolutwerte der Festigkeiten sind aufgrund des Herstellverfahrens wesentlich entscheidender als Überfestigkeiten bezogen auf festgelegte Nennwerte.

8.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche

Die wesentlichen Ergebnisse und die daraus resultierenden Schlußfolgerungen für gezogene Spanndrähte bzw. Litzen lauten:

Bei einer Belastung in die 0,2 %-Dehngrenze bei gleichzeitig einwirkenden wasserstoff erzeugenden Bedingungen wird die Empfindlichkeit bei jedem Spanndraht bzw. jeder Litze deutlich erhöht.

Eine plastische Verformung bzw. ein Überspannen vor der korrosiven wasserstoff erzeugenden Beanspruchung bewirkt unabhängig von der Herstellart (hier vergütet-gezogen) eher eine Zunahme der Widerstandsfähigkeit der Spanndrähte. Dieser Sachverhalt gilt für gezogene Spanndrähte anscheinend nur bis zu einer Festigkeitsgrenze von 1800 bis 1900 N/mm². Bei Festigkeiten jenseits dieses Grenzbereiches ist eine Erhöhung der Empfindlichkeit durch das Überspannen nicht auszuschließen.

Die Standzeiten aller Spanndrähte wurden durch eine Belastungserhöhung von DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0,2}) auf DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0,1}) deutlich reduziert.

Die Festigkeitsgrenze, ab der gezogene Spanndrähte deutlich empfindlicher hinsichtlich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion werden, liegt im Festigkeitsbereich zwischen 1900 und 2000 N/mm².

Für Festigkeiten unterhalb von 1900 N/mm² ist mit hoher Wahrscheinlichkeit im Spannbetonbau unter sachgemäßen Bedingungen innerhalb der Nutzungszeit unter quasistatischer Belastung kein Bruch zu erwarten, wenn nicht eine durch die Herstellung bedingte spezifische Anfälligkeit der Spanndrähte vorliegt. Für andere Anwendungsfälle, bei denen die Elektrolytbedingungen deutlich aggressiver sind als im Spannbetonbau, ist in jedem Fall ein dauerhafter Einsatz von gezogenen Spanndrähten mit Festigkeiten jenseits der genannten Grenze zu vermeiden.

Der Einfluß einer Überfestigkeit auf die Empfindlichkeit gezogener Spanndrähte konnte nicht festgestellt werden. Aus dem Herstellprozeß ist auch zu vermuten, daß die Absolutwerte der Festigkeit wesentlich entscheidender sind als Überfestigkeiten bezogen auf festgelegte Nennwerte.

9 ZEITSTANDVERSUCHE GEMÄSS DER DIBT-RICHTLINIE FÜR ZULASSUNGS- UND ÜBERWACHUNGSPRÜFUNGEN AN SPANNSTÄHLEN (FASSUNG 92) IN PRÜFLÖSUNG A

9.1 Einführung

Diese Prüfreihe wurde mit allen Einzeldrähten durchgeführt, um die Ergebnisse der vorab in Abschnitt 8 beschriebenen Prüfreihe an die bereits in der Literatur bekannten Ergebnisse an Spanndrähten anzubinden bzw. zu übertragen und dadurch die Bewertung der Ergebnisse aller Zeitstandversuche im Hinblick auf deren Bedeutung für die Praxis zu erleichtern.

9.2 Durchführung der Prüfung

Die Spanndrähte SV 1, SG 1, 2, 4, 5, K 1 und K 2 wurden nach ihrer Präparation (s. hierzu Abschnitt 9.3) in einen massiven Spannrahmen eingebaut und anschließend torsionsfrei innerhalb von ca. 1 Minute auf 80 % ihrer Zugfestigkeit vorgespannt. Diese Belastung wurde über den gesamten Prüfzeitraum bis zum Bruch oder Ausbau überwacht und durch kontinuierliches Nachspannen im Rahmen der zulässigen Toleranzen konstant gehalten. Der Zeitstandversuch erfolgte demzufolge quasistatisch.

Für die Untersuchung des Einflusses des Überspanneffektes auf die Anfälligkeit bezüglich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion wurden die vorbereiteten Spanndrahtproben SV 1, SG 1, 2, 4, 5, K 1 und K 2 zunächst bis in die jeweilige Dehngrenze $R_{p,0,2}$ lastkontrolliert belastet, dann bis auf 80 % ihrer Zugfestigkeit entlastet, die dann jeweils über den gesamten Prüfzeitraum bis zum Bruch oder Ausbau durch kontinuierliches Nachpannen konstant gehalten wurde.

Nachdem die zu prüfende Belastung eingestellt war, wurde um den Spanndraht eine von außen beheizbare Prüfzelle so installiert, daß durch sie keine zusätzliche Belastung für den Spanndraht entstand. Ferner war die zylindrische Prüfzelle (Innendurchmesser $d = 80$ mm; Höhe $h = 400$ mm; Material: Polymethacrylat) so konstruiert, daß sich zu beiden Seiten der freien Prüflänge ein Überstand von 50 mm ergab. Anschließend wurde die Prüfzelle mit der vorgewärmten ($T = 50$ °C) Prüflösung gefüllt. Die Temperatur wurde über den gesamten Prüfzeitraum konstant auf $T = 50$ °C gehalten. Die Prüfung endete mit dem Bruch des Spanndrahtes oder nach einer Frist von rd. 2000 Stunden mit dem Ausbau der Proben. Die Zeit zwischen dem vollständigen Füllen der Prüfzelle bis zum Bruch bzw. Ausbau des Spanndrahtes wurde in Schritten von 30 Minuten aufgezeichnet. Erreichte der Spanndraht die 2000 Stunden, so wurde er ausgebaut und unmittelbar anschließend einem Zugversuch unterworfen. Mit Hilfe dieses Zugversuches wurden dann die verbliebene Zugfestigkeit und die Einschnürdehnung ermittelt und mit den Kennwerten des Ausgangsmaterials verglichen.

9.3 Vorbereitung der Spanndrahtproben - Probenumfang

Die in Abschnitt 9.2 beschriebene Prüfung wurde für die Spanndrahtvarianten SV 1, SG 1, 2, 4, 5, K 1 und K 2 (s. Tabelle 3) durchgeführt. Die Drahtlänge betrug 1250 mm. Alle Drähte wurden vor der Beaufschlagung mit der Prüflösung im Bereich der freien Prüflänge von 300 mm mit Aceton entfettet und getrocknet. Außerhalb der freien Prüflänge waren die Drähte mittels eines Schrumpfschlauches mit Innenkleber vor dem Zutritt der Prüflösung geschützt.

9.4 Zusammensetzung der Prüflösung

Als Prüflösung wurde eine wäßrige Kaliumsulfat/-chlorid/-thiocyanat-Lösung verwendet. Sie beinhaltet pro Liter deionisiertes Wasser 5 g SO_4^{2-} (K_2SO_4), 0,5 g Cl^- (KCl) und 1 g SCN^- (KSCN). Die Temperatur der Prüflösung wurde während der gesamten Prüfzeit auf $T = 50 \pm 1$ °C konstant gehalten.

9.5 Ergebnisse und Bewertung der Zeitstandversuche gemäß der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) in Prüflösung A

9.5.1 Auswertung der Standzeiten

In Bild B35 sind die Standzeiten für alle Einzelversuche mit den gezogenen Spanndrahtvarianten SG 1, 2, 4, 5, K 1 und K 2 aufgetragen. Es zeigt sich für die gezogenen Spanndrahtvarianten, daß für die Varianten SG 1 und SG 5 kein Bruch innerhalb der 2000 Stunden aufgetreten ist. Hingegen sind für die Spanndrahtvarianten SG 2 1 Bruch von 4 Proben und bei SG 4 2 Brüche bei 4 Proben aufgetreten. Bei den Prüfungen mit den Spanndrahtvarianten K 1 und K 2 traten in allen Fällen Brüche auf.

Die gezogenen Drähte SG 1, 2 und 5 können als widerstandsfähig beurteilt werden. Für die Spanndrahtvariante SG 4 müßte die Einstufung als empfindlich erfolgen, die Spanndrahtvarianten K 1 und K 2 sind als äußerst empfindlich einzustufen. Dieser Sachverhalt ist insofern interessant, da diese Einstufung nicht eindeutig im Zusammenhang mit der Festigkeit steht. So ist hier die Spanndrahtvariante SG 4 mit einer Zugfestigkeit von 1874 N/mm² nach diesem Kriterium deutlich empfindlicher, als die Variante SG 5 mit 1972 N/mm². Die Festigkeit als alleiniges Beurteilungskriterium für die Empfindlichkeit eines gezogenen Spanndrahtes bezüglich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion ist demnach nur begrenzt tauglich. Andererseits ist jedoch feststellbar, daß oberhalb der Festigkeit von SG5 = 1972 N/mm² mit weiter zunehmender Festigkeit die Empfindlichkeit der gezogenen Spanndrähte gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion unter den Prüfbedingungen stetig zunimmt. Die Standzeiten der Spanndrahtvariante K 2 liegen nur unwesentlich über den Standzeiten, die in den entsprechenden Prüfungen mit der bekanntermaßen empfindlichen, vergüteten Spanndrahtvariante SV1 (s. Bild B36) erreicht wurden. Für den vergüteten Spanndraht SV1 traten Brüche sowohl bei einer Belastung von 60 % der Zugfestigkeit als auch bei 80 % der Zugfestigkeit innerhalb der ersten 500 Stunden auf. Das bedeutet, daß die Empfindlichkeit der Spanndrahtvariante in den Prüfungen nachgewiesen werden konnte. Ferner ist zu erkennen, daß mit abnehmender Belastung die Standzeiten zunehmen, dieser Sachverhalt ist aber nicht signifikant ausgeprägt. Das bedeutet, daß selbst bei niedrigeren praxisnahen Belastungen die Lebensdauer unter diesen Bedingungen sehr eingeschränkt ist.

Als ein weiteres Ergebnis kann festgehalten werden, daß eine plastische Vorverformung vor der korrosiven, wasserstofferzeugenden Beanspruchung keine nachteilige Auswirkung auf die Empfindlichkeit der Spanndrähte hatte.

9.5.2 Auswertung der Zugversuche

Die Auswertung der Zugversuche und die anschließend durchgeführte Gegenüberstellung der mechanischen Kennwerte und der Verformungskennwerte mit denen des Ausgangsmaterials ist in den Bildern B37 und B38 dargestellt. Da für die Spanndrahtvariante SV 1, K 1 und K 2 ausschließlich Brüche innerhalb der 2000 Stunden auftraten, sind zwangsläufig keine Werte vorhanden. Bild B37 zeigt die nach Ausbau im Zugversuch erzielten Zugfestigkeiten, die auf die 0,2 %-Dehngrenze des Ausgangsmaterials bezogen in % für alle Einzelwerte aufgetragen sind. Wohingegen bei den Spanndrahtvarianten SG 1, 2 und 4 eine Belastung in die 0,2 %-Dehngrenze mit entsprechender Verformung möglich ist, wird dieses Kriterium von Spanndrahtvariante SG 5 nicht erfüllt. Sie erreicht im anschließenden Zugversuch in keinem Fall die 0,2 %-Dehngrenze. Andererseits zeigen die Ergebnisse der bezogenen Einschnürdehnungen in Bild B38, daß gerade die Spanndrahtvariante SG 5 eine deutlich bessere Verformungsfähigkeit als die anderen Varianten nach der 2000stündigen Standzeit aufweist. Dieses Ergebnis ist im Rahmen dieser Ausarbeitung nicht zu klären. Jedoch weist dieser Spanndrahttyp im Anlieferungszustand gegenüber den anderen Spanndrahtvarianten ein deutlich größeres Verformungsvermögen auf, sowohl die Werte der Bruchdehnung als auch die der Einschnürdehnung sind wesentlich höher (s. Tabelle 3, Spalten 12 und 14).

9.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Zeitstandversuche gemäß der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) in Prüflösung A

Die Ergebnisse der Zeitstandversuche können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Der vergütete Spanndraht SV 1 (N40) ist als sehr empfindlich hinsichtlich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion einzustufen. Im Rahmen dieser Untersuchungen versagte er bei einer Belastung von 60 % der Zugfestigkeit schon innerhalb von 500 Stunden. Eine deutliche Zunahme der Standzeiten gegenüber den Versuchen mit einer Belastung von 80 % der Zugfestigkeit konnte nicht festgestellt werden. Dieses Verhalten ist in den Versuchen mit verdünnter Schwefelsäure (s. Abschnitt 8) ebenfalls zu erkennen.

Für die hier geprüften gezogenen Spanndrahtvarianten im Festigkeitsbereich von 1660 bis 2217 N/mm² liegt die Festigkeitsgrenze, bei der eine signifikante Reduktion der Widerstandsfähigkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion in den Zeitstandversuchen gegeben ist, zwischen 1950 N/mm² und 2000 N/mm². Oberhalb dieser

Festigkeitsgrenze nahm die Empfindlichkeit der gezogenen Spanndrähte gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion unter den Prüfbedingungen stetig zu. Die Standzeiten der Spanndrahtvariante K 2 mit 2217 N/mm^2 lagen nur unwesentlich über den Standzeiten, die in den entsprechenden Prüfungen mit der, bekanntermaßen empfindlichen, vergüteten Spanndrahtvariante SV 1 erreicht wurden.

Die Festigkeit als alleiniges Beurteilungskriterium für die Empfindlichkeit eines gezogenen Spanndrahtes bezüglich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion ist jedoch nur begrenzt tauglich. So zeigte sich hier die als empfindlich einzustufende Spanndrahtvariante SG 4 mit einer Zugfestigkeit von 1874 N/mm^2 nach dem Kriterium Standzeit deutlich empfindlicher, als die Variante SG 5 mit 1972 N/mm^2 , die als nicht empfindlich eingestuft werden konnte. Andererseits geben die Ergebnisse der Zugversuche einen Hinweis darauf, daß auch die Spanndrahtvariante SG 5 an Widerstandsfähigkeit eingebüßt hat. Die Zugfestigkeit nach Ablauf der Zeitstandversuche erreichte in keinem Fall die 0,2 %-Dehngrenze.

Ferner wurde deutlich, daß eine plastischen Vorverformung vor der korrosiven, wasserstoff erzeugenden Beanspruchung keine nachteilige Auswirkung auf die Empfindlichkeit der Spanndrähte hatte.

10 ZEITSTANDVERSUCHE MIT MÖRTELELEKTRODEN

10.1 Einführung

In dieser Versuchsreihe sollten die praxisnahen Bedingungen für einen Spanndraht im nachträglichen Verbund nachgestellt werden. Hierdurch sollte untersucht werden, ob ein Rißfortschritt unter praxisnahen Bedingungen bei erfolgter Vorkorrosion auftritt.

10.2 Durchführung der Versuche

Die Spanndrahtvarianten SV 1 und SG 4 wurden nach ihrer Präparation (s. hierzu Abschnitt 10.3) in einen massiven Spannrahmen spannungsfrei eingebaut. Anschließend wurde um den jeweiligen Spanndraht die Prüfwelle so installiert, daß durch sie keine zusätzliche Belastung für den Spanndraht entstand. Ferner war die zylindrische Prüfwelle (Innendurchmesser $d = 80 \text{ mm}$; Höhe $h = 400 \text{ mm}$; Material: Polymethacrylat) so konstruiert, daß sich zu beiden Seiten der freien Prüflänge ein Überstand von 50 mm ergab. Nachdem die Prüfwelle montiert war, wurde die Prüfwelle mit der Prüflösung A bis zur Hälfte gefüllt, so daß sich in der freien Prüflänge des Spanndrahtes ein Übergang von Gas- zur Flüssigphase

ergab. Diese Bedingungen spiegeln mögliche Praxisbedingungen im unverpreßten Hüllrohr wieder. In dieser Konfiguration wurde der Spanndraht 7 Tage belassen. Dann wurde die Prüflösung A abgelassen, die Prüfzelle entfernt und der Spanndraht torsionsfrei innerhalb von rd. 1 Minute auf 80 % seiner Zugfestigkeit vorgespannt. Diese Belastung wurde über einen Zeitraum von 14 Tagen überwacht und durch kontinuierliches Nachspannen im Rahmen der zulässigen Toleranzen konstant gehalten. Diese Maßnahme wurde durchgeführt, um die unvermeidliche Relaxation nach der Umhüllung der Spanndrahtprobe mit der Mörtel-elektrode auf ein geringes Maß zu reduzieren. Ein Nachspannen nach der Vermörtelung ist nicht möglich, da sich unvermeidlich Risse einstellen würden. Nach Ablauf der 14 Tage wurde um den Spanndraht eine zylindrische Schalung angebracht, so daß sich eine Überdeckung von 20 mm ergab, und die freie Prüflänge an beiden Seiten um 25 mm überschritten bedeckt war. Anschließend wurde ein nach DIN 4227 hergestellter und geprüfter Zementmörtel (CEM I 42,5 R; w/z = 0,42; 1 % EH bezogen auf den Zementgehalt) in die vorbereitete Schalung eingefüllt und durch leichtes klopfen auf der Schalungsaußenseite verdichtet. In der Schalung verblieb der Zementmörtel 2 Tage. Nachdem die Mörtel-elektrode ausgeschalt worden war, wurde die Prüfzelle wieder montiert, und mit einer gesättigten Calciumhydroxid-Lösung vollständig gefüllt. Die Bauart der Prüfzelle war offen, so daß der Zutritt von Luftsauerstoff über den gesamten Prüfzeitraum möglich war. Die Prüfung sollte mit dem Bruch enden. Während der Prüfung wurde in unterschiedlichen Zeitabständen das freie Korrosionspotential bestimmt.

10.3 Vorbereitung der Spanndrahtproben - Probenumfang

Die in Abschnitt 10.2 beschriebene Prüfung wurde mit jeweils 3 Proben der Spanndrahtvarianten SV 1 und SG 4 (s. Tabelle 3) durchgeführt. Die Drahtlänge betrug 1250 mm. Alle Drähte wurden vor der Beaufschlagung mit der Prüflösung im Bereich der freien Prüflänge von 300 mm mit Aceton entfettet und getrocknet. Außerhalb der freien Prüflänge waren die Drähte mittels eines Schrumpfschlauches mit Innenkleber vor dem Zutritt der Prüflösung geschützt. Anschließend wurde ein 150 mm langes Stück Spanndraht (gleiche Vorbehandlung) aus gleichem Material direkt auf der freien Prüflänge des jeweiligen Spanndrahtes befestigt, so daß sowohl Kontaktflächen als auch Spalteffekte vorhanden waren. Dadurch sollten die Praxisbedingungen in einem Hüllrohr simuliert werden.

10.4 Zusammensetzung der Prüflösung

Als Prüflösung A für den Zeitraum der Vorkorrosion wurde eine wäßrige Kaliumsulfat/-chlorid/-thiocyanat-Lösung verwendet. Sie beinhaltet pro Liter deionisiertes Wasser 5 g SO_4^{2-} (K_2SO_4), 0,5 g Cl^- (KCl) und 1 g SCN^- (KSCN). Die Temperatur der Prüflösung betrug während der gesamten Prüfzeit entsprechend dem Laborklima $T = 20 \pm 3$ °C.

10.5 Ergebnisse und Bewertung der Zeitstandversuche mit Mörtелеlektroden

Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind nach Ablauf von 465 Tagen nach Herstellung der Mörtелеlektroden keine Brüche aufgetreten.

Die Ergebnisse der Potentialmessungen sind in den folgenden Bildern 25 und 26 dargestellt. Bei beiden Spanndrahtvarianten fällt zu Beginn der Prüfung erwartungsgemäß aufgrund des Passivierungsvorganges und des dominierenden Sauerstoffdiffusionswiderstandes das Korrosionspotential deutlich ab. Nach rd. 100 Tagen wurden Korrosionspotentiale zwischen -300 und -600 mV_{SHE} gemessen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Permeationsstrommessungen in Abschnitt 5 insbesondere in Bild 14 kann geschlußfolgert werden, daß die Sauerstoffarmut nicht ausreichte um die nötige Wasserstoffüberspannung zu erzeugen, demzufolge eine kathodische Wasserstoffentwicklung aus Gründen einer Sauerstoffarmut nicht stattfand. Mit zunehmender Prüfzeit wurden die Potentiale für beide Spanndrahtvarianten immer positiver, was darauf zurückgeführt werden kann, daß in den Prü fzellen in offener Bauart mittlerweile die Passivschichtbildung soweit abgeschlossen war und der Sauerstoffdiffusionswiderstand nicht mehr die maßgebliche Größe für die zur Aufrechterhaltung der Passivschicht notwendigen Passivstromdichte darstellt.

Die Versuche werden zur Zeit fortgesetzt. Geplant ist, daß für jeweils einen Spanndraht die Prü fzelle mit einer gesättigten Calciumhydroxidlösung vollständig gefüllt wird und anschließend die Prü fzelle gasdicht versiegelt wird. Hierdurch soll der Einfluß einer Sauerstoffarmut untersucht werden. Denkbar wäre zur Beschleunigung eine Stickstoffeinleitung über einen noch festzulegenden Zeitraum.

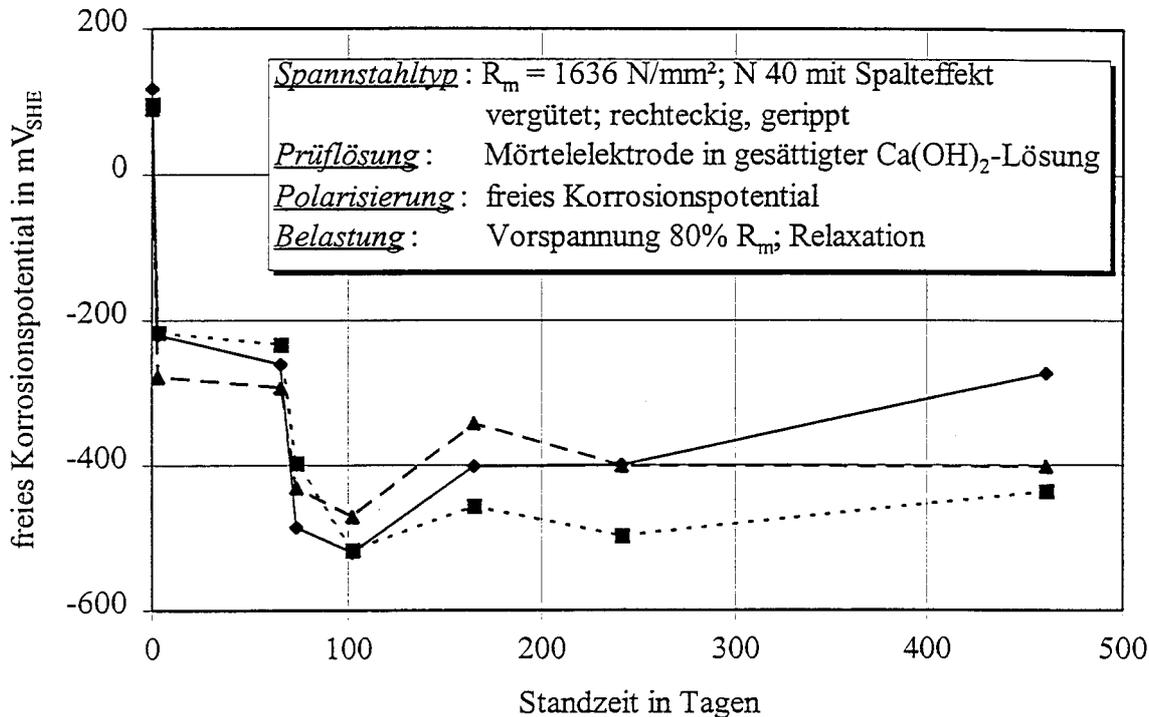


Bild 25: Freies Korrosionspotential für die Spanndrahtvariante SV 1 über den Zeitraum der Zeitstandversuche mit Mörttelektrode

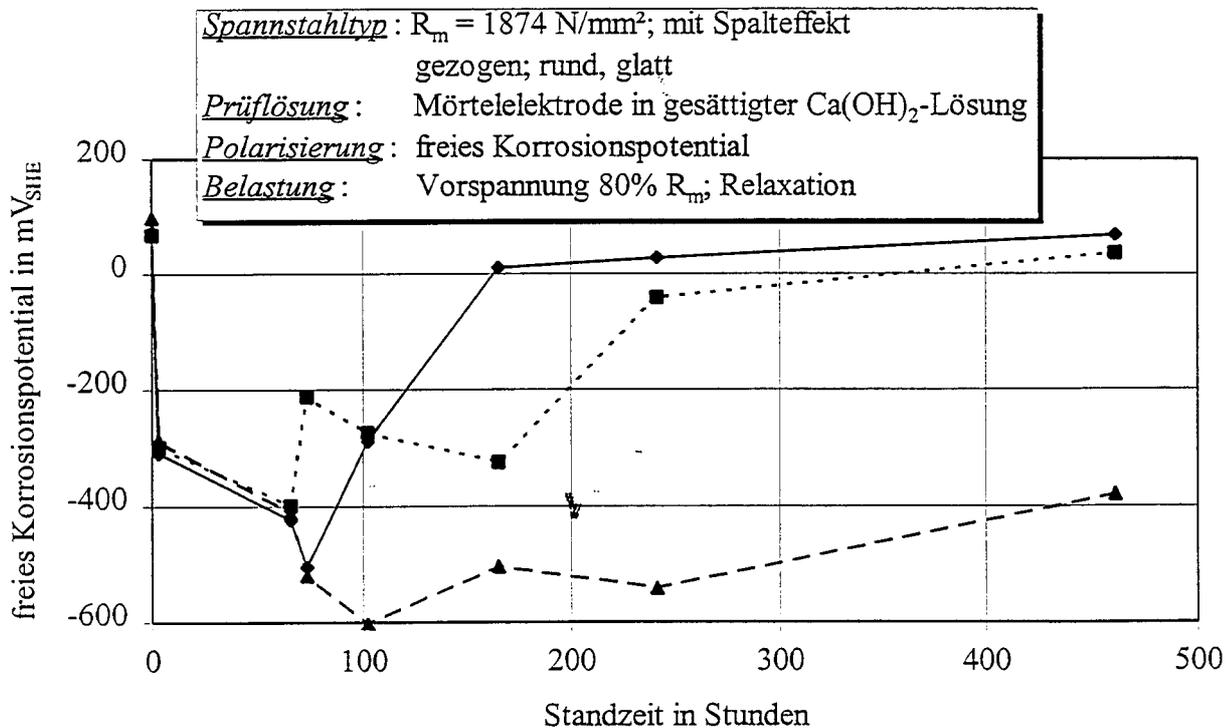


Bild 26: Freies Korrosionspotential für die Spanndrahtvariante SG 4 über den Zeitraum der Zeitstandversuche mit Mörttelektrode

11 ZEITSTANDVERSUCHE MIT ÜBERLAGERTEN PRAXISNAHEN LASTWECHSELN

11.1 Einführung

Spannstähle in bestehenden Bauwerken bzw. Seile oder Litzen sind in der Regel statischen Beanspruchungen ausgesetzt, wobei die nach DIN 4227, Teil 1, Tabelle 9, zulässigen Stahlspannungen im Gebrauchszustand von rd. 55 % der Nennzugfestigkeit nur in Ausnahmefällen überschritten werden. Dieser Dauerbeanspruchung können sich planmäßige oder unvorhergesehene dynamische Beanspruchungen aus z. B. Verkehr, Temperaturschwankungen oder Winderregung überlagern, die bei einem gleichzeitigen Einwirken von korrosiven Medien insbesondere bei lokalem Angriff zu Spannstahlbrüchen infolge einer Schwingungsrißkorrosion oder einer sogenannten nichtklassischen bzw. dehnungsinduzierten Spannungsrißkorrosion führen können. Hierzu ist in analoger Weise zur wasserstoffinduzierten Rißkorrosion ebenfalls kein spezifisches, auslösendes Medium notwendig, jedoch wird in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des korrosiven Mediums die Lastspielzahl und die dazugehörige Schwingfestigkeit beeinflusst. Einen wesentlichen Einfluß auf die Schwingungsrißkorrosion oder die dehnungsinduzierte Spannungsrißkorrosion hat die Frequenz der dynamischen Beanspruchung bzw. die Beanspruchungsdauer, da hierdurch die Intensität der korrosiven Beanspruchung gegenüber dem Schwingverhalten an Luft gesteuert wird. Nach /22/ betragen die Frequenzen für Seilquerschwingungen etwa 0,2 bis 5 Hz bei Spannungsamplituden bis etwa 100 N/mm², bei Brücken liegen die Frequenzen in einem ähnlichen Bereich bei rd. 3,5 Hz mit Spannungsamplituden ebenfalls im Bereich von 10 bis 100 N/mm². Versuche in /22/ mit den o.g. Frequenzen und Spannungsamplituden haben gezeigt, daß bei ausreichend hohen Mittelspannungen die wasserstoffinduzierte Rißbildung bereits durch Schwingungen mit kleinen Amplituden stark gefördert wird. Im Gegensatz zu rein statisch bei einer Belastung in Höhe von 60 % der Zugfestigkeit durchgeführten Versuchen, bei denen nach 5000 Stunden keine Brüche auftraten, konnten dagegen bei einer überlagerten Amplitude von 50 bzw. 100 N/mm² bei einer Frequenz von 6 Hz Brüche nach 1000 bzw. 150 Stunden an einem gezogenen Spanndraht erzeugt werden. Insgesamt lagen die Bruchlastspielzahlen erheblich unter den entsprechenden Werten an Luft, eine Dauerschwingfestigkeit lag nicht vor. Hinsichtlich der Art des Bruches bzw. des Bruchmechanismus wurde festgestellt, daß die dehnungsinduzierte Spannungsrißkorrosion bei Dehnraten $\dot{\varepsilon}_0 < 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ auftrat, wobei das Bruchbild einem wasserstoffinduzierten Rißkorrosionsbruch entsprach. Bei Dehnraten $\dot{\varepsilon}_0 > 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ trat Schwingungsrißkorrosion auf, Dehngeschwindigkeiten zwischen diesen Werten führte zu Mischbrüchen (Beispiel: Die Dehnrate $\dot{\varepsilon}_0$ liegt nach $\dot{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0 \cdot \nu$ im Frequenz- und Amplitudenbereich $\nu = 0,2-5 \text{ s}^{-1}$ bzw. 50 bis 200 N/mm² zwischen 10^{-4} und 10^{-2} s^{-1}).

Zur Berücksichtigung dieses Einflusses von praxisnahen Lastwechseln auf die Anfälligkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Rißkorrosion wurden an einigen kaltgezogenen Spanndrähten und an dem vergüteten Spanndraht entsprechende Untersuchungen durchgeführt.

11.2 Durchführung der Prüfungen

11.2.1 Einführung

Die gesamte im folgenden beschriebene Prüfung kann hinsichtlich der Prüfbedingungen und der eingesetzten Spanndrähte in 2 unterschiedliche Untersuchungsreihen aufgeteilt werden. Zum einen handelt es sich um Prüfungen an gezogenen Spanndrähten in einer aggressiveren verdünnten Schwefelsäure und zum anderen um Versuche an dem vergüteten Spanndraht in der Prüflösung A der DIBt-Richtlinie. Die Aufteilung ist deshalb erforderlich, da die vergütete Spanndrahtvariante SV 1 in der verdünnten Schwefelsäure nur Standzeiten von 0,5 Stunden bis zum Bruch erreichte (s. Abschnitt 8 und Bild B1). Der Einfluß einer überlagerten Schwingungsbeanspruchung kann unter diesen Umständen nicht mehr untersucht werden.

11.2.2 Prüfungen an gezogenen Spanndrähten

Die Spanndrahttypen SG 1, 2, 4, 5 wurden nach ihrer Präparation (s. hierzu Abschnitt 11.3) in eine servohydraulische Prüfmaschine (Instron 8500) eingebaut und anschließend zentrisch und torsionsfrei innerhalb von rd. 1 Minute auf die unterschiedlichen Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 auf den Minimalwert von 55 % R_m (Zugfestigkeit) oder 75 % $R_{p,0,2}$ bzw. auf den Minimalwert von 75 % R_m oder 85 % $R_{p,0,2}$ gemäß DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) vorgespannt. Für die Spanndrahtvarianten SG 4 und 5 wurden zusätzlich noch 50 % der Zugfestigkeit als Belastungsniveau in das Programm mit aufgenommen. Das so eingestellte Belastungsniveau stellte für den gesamten Prüfzeitraum jeweils die Oberspannung und nicht die Mittelspannung dar. Hierdurch sollte vermieden werden, daß durch die höhere Belastung der Einfluß der Lastwechsel überlagert wird. Nachdem die zu prüfende Oberlast eingestellt war, wurde um den jeweiligen Spanndraht eine Prüfzelle so installiert, daß durch sie keine zusätzliche Belastung für den Spanndraht entstand. Ferner war die zylindrische Prüfzelle (Innendurchmesser $d = 80$ mm; Höhe $h = 250$ mm; Material: Polymethacrylat) so konstruiert, daß sich zu beiden Seiten der freien Prüflänge ein Überstand von 50 mm ergab. In der beschriebenen Prüfzelle befand sich eine Graphitelektrode in der

Form eines Hohlzylinders (Innendurchmesser $d = 70$ mm) mit einer Wandstärke von $t = 5$ mm und einer Höhe von $h = 250$ mm. Nachdem die Prüfzelle vollständig montiert war, wurde die Prüflösung (s. Abschnitt 11.4.1) eingefüllt und die potentiostatische kathodische Polarisierung $U = -1,0 V_{SHE}$ der Spannstahloberfläche sofort gestartet. Hierzu wurde die Graphitelektrode als Gegenelektrode, eine Silber-Silberchlorid-Elektrode als Referenzelektrode und die Spannstahloberfläche als Arbeitselektrode geschaltet. Unmittelbar daran anschließend wurde die sinusförmige Erregerschwingung mit einer Frequenz von $f = 3,5$ Hz und einer Spannungsamplitude von $\sigma = 50$ N/mm² gestartet. Frequenz, Spannungsamplitude und Oberlast wurden über den gesamten Prüfzeitraum bis zum Bruch oder Ausbau überwacht. Die Regelung erfolgte automatisch. Die Zeit zwischen Polarisierungsstart und Bruch bzw. Ausbau wurde über die Schwingspielzahl ermittelt.

11.2.3 Prüfungen am vergüteten Spanndraht

Der vergütete Spanndraht SV 1 wurde nach seiner Präparation (s. hierzu Abschnitt 11.3.2) ebenfalls in der servohydraulischen Prüfmaschine eingebaut und anschließend torsionsfrei innerhalb von rd. 1 Minute auf 60 % seiner Zugfestigkeit (s. quasistatische Zeitstandversuche in Abschnitt 9) vorgespannt. Das so eingestellte Belastungsniveau stellte für den gesamten Prüfzeitraum jeweils die Oberspannung und nicht die Mittelspannung dar. Nachdem die zu prüfende Belastung eingestellt war, wurde um den Spanndraht eine von außen beheizbare Prüfzelle so installiert, daß durch sie keine zusätzliche Belastung für den Spanndraht entstand. Ferner war die zylindrische Prüfzelle (Innendurchmesser $d = 80$ mm; Höhe $h = 250$ mm; Material: Polymethacrylat) so konstruiert, daß sich zu beiden Seiten der freien Prüflänge ein Überstand von 50 mm ergab. Anschließend wurde die Prüfzelle mit der vorgewärmten ($T = 50$ °C) Prüflösung gefüllt. Die Temperatur wurde über den gesamten Prüfzeitraum konstant auf $T = 50$ °C gehalten. Unmittelbar danach wurde die sinusförmige Erregerschwingung mit den unterschiedlichen Frequenzen von $f = 0,35$; 3,5 und 35 Hz und jeweils einer Spannungsamplitude von $\sigma = 50$ N/mm² gestartet. Frequenz, Spannungsamplitude und Oberlast wurden über den gesamten Prüfzeitraum bis zum Bruch überwacht. Die Regelung erfolgte automatisch. Die Zeit zwischen Schwingungsstart und Bruch wurde über die Schwingspielzahl ermittelt. Darüber hinaus wurde an 3 Proben auf einem Hochfrequenzpulsator die Prüfung in analoger Weise mit einer Frequenz von $f = 59$ Hz und einer Spannungsamplitude von $\sigma = 100$ N/mm² durchgeführt.

11.3 Vorbereitung der Spanndrahtproben - Probenumfang

11.3.1 Prüfungen an gezogenen Spanndrähten

Die in Abschnitt 11.2.1 beschriebene Prüfung wurde für die Spanndrahtvarianten SG 1, 2, 4, 5 (s. Tabelle 3) durchgeführt. Die Drahtlänge betrug 650 mm. Alle Drähte wurden vor der Beaufschlagung mit der Prüflösung im Bereich der freien Prüflänge von 150 mm mit Siliziumkarbid-Schleifpapier der Körnung 220 metallisch blank geschliffen und anschließend mit Aceton entfettet. Außerhalb der freien Prüflänge waren die Drähte mittels eines Schrumpfschlauches mit Innenkleber vor dem Zutritt der Prüflösung geschützt.

11.3.2 Prüfungen am vergüteten Spanndraht

Die in Abschnitt 11.2.2 beschriebene Prüfung wurde für die Spanndrahtvariante SV 1, (s. Tabelle 3) durchgeführt. Die Drahtlänge betrug 650 mm. Alle Drähte wurden vor der Beaufschlagung mit der Prüflösung im Bereich der freien Prüflänge von 150 mm mit Aceton entfettet und getrocknet. Außerhalb der freien Prüflänge waren die Drähte mittels eines Schrumpfschlauches mit Innenkleber vor dem Zutritt der Prüflösung geschützt.

11.4 Zusammensetzung der Prüflösungen

11.4.1 Prüfungen an gezogenen Spanndrähten

Als Prüflösung wurde eine verdünnte Schwefelsäure (H_2SO_4 - deionisiertes Wasser) mit einem Kaliumsulfidzusatz 250 mg/l K_2S verwendet. Der pH-Wert der H_2SO_4 - Lösung wurde auf $\text{pH} = 2$ eingestellt, die Temperatur betrug $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

11.4.2 Prüfungen am vergüteten Spanndraht

Als Prüflösung wurde eine wäßrige Kaliumsulfat/-chlorid/-thiocyanat-Lösung verwendet. Sie beinhaltete pro Liter deionisiertes Wasser 5 g SO_4^{2-} (K_2SO_4), 0,5 g Cl^- (KCl) und 1 g SCN^- (KSCN). Die Temperatur der Prüflösung wurde während der gesamten Prüfzeit auf $T = 50 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

11.5 Ergebnisse und Bewertung der Zeitstandversuche mit überlagerten praxisnahen Lastwechseln

11.5.1 Prüfungen an gezogenen Spanndrähten

Die Ergebnisse der Versuche sind getrennt für jeden gezogenen Spanndraht in den Bildern B39 bis B42 im Anhang B dargestellt. Auch hier sind wieder Trendlinien mit einem Ansatz gemäß einer Potenzfunktion eingetragen, um die Ergebnisse übersichtlicher zu machen. Kalkuliert man hieraus wiederum die Grenzspannungen, dann stellen sich diese für die beiden Spanndrahtvarianten SG 1 und 2 mit der geringeren Festigkeit bei rd. 55 % der Zugfestigkeit ein, bei den höherfesten Varianten SG 4 und 5 bei rd. 50 % der Zugfestigkeit. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem aus den quasistatischen Zeitstandversuchen aus Abschnitt 8, dann stellt man fest, daß die Grenzspannungen hier mitunter beträchtlich höher liegen. Andererseits fällt bei einer nur um 5 % höheren Belastung die Standzeit stark ab (s. Bilder B41 und 42), die Standzeiten sind dann mit denen aus den quasistatischen Zeitstandversuchen vergleichbar. Hinsichtlich der Grenzspannung zeigen sich demnach durchweg alle Spanndrähte widerstandsfähiger bei überlagerter Schwingung als bei konstanter Belastung. Zu erklären sind die Ergebnisse folgendermaßen:

Bei den hier vorliegenden Elektrolytbedingungen (hohe Wasserstoffaktivitäten bestimmt durch Promotor und pH-Wert) ist ein negativer Einfluß der praxisnahen Schwingungsbeanspruchung auf die Widerstandsfähigkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion oberhalb des Belastungsniveaus von rd. 55 % der Zugfestigkeit nicht nachweisbar. Hier überwiegt anscheinend der Einfluß des Belastungsniveaus und der daraus resultierenden vorherrschenden Zugspannungen im Gefüge. Unterhalb dieses Belastungsniveaus tritt anscheinend der Schwingungseinfluß auf. Daß hierbei die Standzeiten gegenüber den Versuchen mit konstanter Belastung zunehmen, kann nur darauf zurückgeführt werden, daß sich die Bedingungen an der Spanndrahtoberfläche für die Wasserstoffabsorption generell bei einer Schwingungsbeanspruchung mit der hier vorliegenden Spannungsamplitude deutlich verschlechtern. Denkbar wäre, daß bei gegenüber den Zeitstandversuchen mit konstanter Belastung und gleichem Bedeckungsgrad (eher noch erhöht durch die Neubildung frischer Oberflächen) der Oberfläche mit Wasserstoff die Desorption durch die Schwingung deutlich in ihrer Kinetik verbessert wird und somit die Absorption nur in geringerem Umfang stattfindet. Bei hohen Belastungsniveaus tritt dieser Effekt jedoch anscheinend in den Hintergrund. Die noch verfügbare Wasserstoffmenge reicht bei diesem Belastungsniveau noch aus.

Daß dieser Effekt bei den höherfesten Spanndrahtvarianten SG 4 und 5 bei einem niedrigeren Belastungsniveau auftritt ist nur scheinbar der Fall. Hier muß berücksichtigt werden, daß für das Versagen eines Spanndrahtes infolge einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion das tatsächlich im Gefüge herrschende Spannungsniveau entscheidend ist. Rechnet man demzufolge die Grenzspannungen (hier angegeben in % der Zugfestigkeit) in tatsächliche Spannungen um (SG 2: Grenzspannung 55 % → rd. 960 N/mm²; SG 5: Grenzspannung 50 % → rd. 986 N/mm²) dann ergibt sich, daß die höherfesten Spanndrähte auch erst bei einer vergleichbaren Spannung brechen, demzufolge kein Unterschied existiert.

11.5.2 Prüfungen am vergüteten Spanndraht

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Bildern B43 und B44 zusammengefaßt. In Bild B43 ist die Standzeit über die Dehnrage aufgetragen. Die Dehnrage als Abszisse ist deshalb gewählt, weil sie einerseits als Dehngeschwindigkeit die Verhältnisse an der Grenzfläche Spanndraht-Elektrolyt besser erfaßt (hierdurch ist u. a. das Aufreißen und Schließen der Deckschicht beschrieben) und andererseits die Möglichkeit bietet die unterschiedlichen Frequenz-Spannungsamplituden-Kombinationen miteinander zu vergleichen. Zunächst einmal zeigt sich, daß mit zunehmender Dehngeschwindigkeit die Standzeiten für den nachweislich empfindlichen Spanndrahttyp SV 1 selbst bei einer Oberlast von 60 % der Zugfestigkeit nochmals deutlich reduziert werden. Es zeigt sich eindeutig, daß die überlagerten praxisnahen Lastwechsel den Spanndraht hinsichtlich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion unter diesen Bedingungen empfindlicher machen. Es gilt hier nur noch zu klären, ob es sich in allen Fällen um eine Spannungsrißkorrosion oder in einigen Fällen um den Versagensmechanismus Schwingungsrißkorrosion handelt. Einen Hinweis darauf geben die Ergebnisse in Bild B44. Hier sind die Lastspielzahlen über die unterschiedlichen Belastungsvarianten aufgetragen. Es wird deutlich, daß bei der Spannungsamplitude von 50 N/mm² jede Zehnerpotenzsteigerung der Frequenz auch eine Zehnerpotenzsteigerung der Lastspielzahl zur Folge hatte. Es ist hierfür anzunehmen, daß sie somit auch dem gleichen Versagensmechanismus folgen, der Spannungsrißkorrosion bzw. einer Überlagerung von Spannungs- und Schwingungsrißkorrosion. Durch die Erhöhung der Spannungsamplitude auf 100 N/mm² bei annähernd vergleichbarer Frequenz (35 zu 59 Hz) fällt die ertragene Lastspielzahl um fast zwei Zehnerpotenzen überproportional ab. Dies ist ein Hinweis darauf, daß der Versagensmechanismus hier zur reinen Schwingungsrißkorrosion wechselt. Eine Bestätigung dieser Vermutungen könnte die Analyse der Bruchbilder liefern, die aber aufgrund des Budgets nicht durchgeführt wurden.

11.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Zeitstandversuche mit überlagerten praxisnahen Lastwechseln

Für die gezogenen Spanndrahtvarianten kann durch die Schwingungsbeanspruchung kein negativer Einfluß auf ihre Widerstandsfähigkeit hinsichtlich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion unter aggressiven Elektrolytbedingungen nachgewiesen werden. Dieser Sachverhalt ist jedoch auf die Praxis im Spannbetonbau nicht übertragbar, da mit ziemlicher Sicherheit bei weniger aggressiven Bedingungen ein Einfluß bemerkbar würde. Zur Abklärung dieser Frage sind weitere Versuche erforderlich.

Der Einfluß konnte für den vergüteten Spanndraht SV 1 nachgewiesen werden. Bei auftretenden überlagerten praxisnahen Lastwechseln mit Frequenzen von 0,35 bis 3,5 Hz und einer Spannungsamplitude von 50 N/mm² nahm in der gewählten praxisnäheren Prüflösung selbst bei einer Oberspannung von 60 % der Zugfestigkeit die Widerstandsfähigkeit noch deutlich ab.

12 ZUSAMMENFASSUNG ALLER WESENTLICHEN ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE PRAXIS

- Die Wasserstoffpermeationsmeßmethode nach Devanathan kann ggf. erfolgreich zur quantitativen Bestimmung des Einflusses von z. B. Betonzusatzmitteln und -stoffen auf die Wasserstoffaufnahme von Stählen eingesetzt werden. Dies würde im Rahmen einer Zulassungsprüfung die Bewertung des Risikopotentials bezüglich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion, das eventuell von vereinzelteten Betonzusatzstoffen bzw. -mitteln z. B. im Spannbetonbau ausgehen kann, erlauben.
- Die Prüflösung A, die gemäß der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen in Zeitstandversuchen derzeit zur Bewertung der Widerstandsfähigkeit von Spannstählen gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion eingesetzt wird, lieferte für den in den Untersuchungen überprüften Zeitraum von 270 Stunden nahezu konstante Wasserstoffpermeationsstromdichten, die mit denen in Zementleimsuspension vergleichbar waren.

- In praxisnahen alkalischen Zementleimsuspensionen konnte nachgewiesen werden, daß unter Sauerstoffarmut in Spalten auch ohne Vorhandensein von korrosiven Bestandteilen eine zu einer Wasserstoffabsorption führende Wasserstoffentwicklung nicht auszuschließen ist. Alle Wasserstoffpermeationsversuche lieferten zudem keinen Hinweis darauf, daß durch passive Stahloberflächen (Deckschicht) die Wasserstoffaufnahme signifikant gehemmt wird. In der Praxis ist ein Schadensfall auf diesen Sachverhalt bisher allerdings nicht zurückgeführt worden.
- Die durchgeführten Stück- und Schmelzanalysen sowie die Gefügeuntersuchungen lieferten keinen Hinweis auf die Empfindlichkeit einer Spanndraht- bzw. Litzenvariante gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion. Um aus solchen Meßgrößen bzw. Charakterisierungen entsprechende Aussagen zur Rißkorrosionsempfindlichkeit ableiten zu können, müßten weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden.
- Der vergütete Spanndraht SV 1 (N40) ist als sehr empfindlich hinsichtlich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion einzustufen. In den Zeitstandversuchen gemäß der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen versagte er bei einer Belastung von 60 % der Zugfestigkeit schon innerhalb von 500 Stunden. Eine deutliche Zunahme der Standzeiten gegenüber den Versuchen mit einer Belastung von 80 % der Zugfestigkeit konnte nicht festgestellt werden. Dieses Verhalten war in den Versuchen mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls zu erkennen. Bei auftretenden überlagerten praxisnahen Lastwechseln mit Frequenzen von 0,35 bis 3,5 Hz und einer Spannungsamplitude von 50 N/mm² nahm in der Prüflösung A nach DIBt-Richtlinie selbst bei einer Oberspannung von 60 % der Zugfestigkeit die Widerstandsfähigkeit noch deutlich ab.
- Bei einer Belastung in die 0,2 %-Dehngrenze bei gleichzeitig einwirkenden wasserstofferzeugenden Bedingungen wird die Empfindlichkeit bei jedem Spanndraht bzw. jeder Litze deutlich erhöht.
- Eine plastische Verformung bzw. ein Überspannen vor der korrosiven wasserstofferzeugenden Beanspruchung bewirkt unabhängig von der Herstellart (hier vergütet-gezogen) eher eine Zunahme der Widerstandsfähigkeit der Spanndrähte. Dieser Sachverhalt gilt für gezogene Spanndrähte anscheinend nur bis zu einer Festigkeitsgrenze von rd. 1900 N/mm². Bei Festigkeiten jenseits dieses Grenzbereiches ist eine Erhöhung der Empfindlichkeit durch das Überspannen nicht generell auszuschließen.

- Die Standzeiten in den durchgeführten Untersuchungen waren für alle Spanndrähte durch eine Belastungserhöhung von DIN 4227 (min. $0,55 R_m$; $0,75 R_{p,0,2}$) auf DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. $0,75 R_m$; $0,85 R_{p,0,1}$) deutlich reduziert. Es kann demnach nicht ausgeschlossen werden, daß unter praxisnahen Bedingungen die Lebensdauer durch die Belastungserhöhung von DIN 4227 auf EC 2 reduziert wird, wenn die Bedingungen zur Wasserstoffadsorption, z. B. bei abgekoppelten Elektrolyten nach Vorkorrosion, gegeben sind.
- Der Einfluß einer Überfestigkeit auf die Empfindlichkeit gezogener Spanndrähte konnte nicht festgestellt werden. Aus dem Herstellprozeß ist auch zu vermuten, daß die Absolutwerte der Festigkeit wesentlich entscheidender sind als Überfestigkeiten bezogen auf festgelegte Nennwerte.
- Für die hier geprüften gezogenen Spanndrahtvarianten im Festigkeitsbereich von 1660 bis 2217 N/mm² liegt die Festigkeitsgrenze, bei der eine signifikante Reduktion der Widerstandsfähigkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion gegeben ist, zwischen 1950 N/mm² und 2000 N/mm². Die Festigkeit als alleiniges Beurteilungskriterium für die Empfindlichkeit eines gezogenen Spanndrahtes bezüglich einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion ist jedoch nur begrenzt tauglich, da ein Spanndraht mit einer Zugfestigkeit unterhalb dieser Festigkeitsgrenze sich ebenfalls als anfällig erwies.
- Für Festigkeiten unterhalb von 1900 N/mm² ist mit hoher Wahrscheinlichkeit im Spannbetonbau unter sachgemäßen Bedingungen innerhalb der Nutzungszeit unter quasistatischer Belastung kein Bruch zu erwarten, wenn nicht eine durch die Herstellung bedingte spezifische Anfälligkeit der Spanndrähte vorliegt. Unter Bedingungen, die zu einer verstärkten Wasserstoffadsorption führen, z. B. bei abgekoppelten Elektrolyten nach Vorkorrosion, ist ein Bruch innerhalb der Nutzungszeit nicht sicher auszuschließen.

13 LITERATUR

- /1/ Rehm, G. ; Nürnberger, U. ; Frey, R.: Zur Korrosion und Rißkorrosion bei Spannstählen. In: Werkstoffe und Korrosion 32 (1981), S. 211-221
- /2/ Nürnberger, U.: Analyse und Auswertung von Schadensfällen an Spannstählen. Bonn : Bundesminister für Verkehr. - In: Schriftenreihe Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik (1980), Nr. 308
- /3/ Nürnberger, U. ; Menzel, K. ; Mietz, J. ; Isecke, B. ; FMPA ; BAM: Spannungsrißkorrosion vorgeschädigter Spannstähle im verpreßten Zustand. Stuttgart : FMPA, BAM, 1993
- /4/ Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle. 3. Aufl. Berlin : Springer, 1990
- /5/ Lukomski, N. ; Bohnenkamp, K.: Modellversuche zur pH-Wert-Änderung des Elektrolyten in Anrissen verschiedener Stähle während der Korrosion. In: Werkstoffe und Korrosion 30 (1979), S. 482-486
- /6/ Lange, G.: Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle. 3. Aufl. Braunschweig : Informationsgesellschaft, 1992
- /7/ Mortimer, C. E.: Chemie - Das Basiswissen der Chemie in Schwerpunkten; Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York (1983)
- /8/ Hamann, C. H. ; Vielstich, W.: Elektrochemie I - Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen; Verlag Chemie, Weinheim
- /9/ Hamann, C. H. ; Vielstich, W.: Elektrochemie II - Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie; Verlag Chemie, Weinheim
- /10/ Vielstich, W. ; Schmickler, W.: Elektrochemie II - Kinetik elektrochemischer Systeme; Steinkopff, Darmstadt
- /11/ Gellings, P. J.: Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen; Hanser Verlag, München-Wien
- /12/ Frey, R. ; Krüger, Th.: Zur Diffusion und Wechselwirkung von Wasserstoff in Spannstählen unterschiedlicher Wasserstoffanfälligkeit - Zusammenfassung experimenteller Werte und quantenchemischer Erkenntnisse; Werkstoffe und Korrosion 34, S. 179-186 (1983)
- /13/ Riecke, E.: Wasserstoff in Eisen und Stahl; Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 1388
- /14/ Auer, W.: Korrosion in flüssigem Schwefel und in H₂S-haltigen Medien; Korrosion verstehen - Korrosionsschäden vermeiden, Hrsg.: Gräfen H. ; Rahmel A. ; Verlag Irene Kuron, Bonn (1994)

- /15/ Riecke, E. ; Johnen, B. ; Grabke: Einflüsse von Legierungselementen auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme von Eisen in Schwefelsäure - Teil 1: Permeation, Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in binären Eisenlegierungen; Werkstoffe und Korrosion 36, S. 435-441 (1985)
- /16/ Vetter, K. J.: Elektrochemische Kinetik; Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1961)
- /17/ Riecke, E. ; Bohnenkamp, K.: Untersuchungen der Einflüsse auf die Spannungsrißkorrosion in Spannkämen vor dem Verpressen; Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf, 1980
- /18/ Riecke, E.: Die Wasserstoffaufnahme von Eisen bei der Korrosion in neutralen bis schwach sauren Elektrolyten; Werkstoff und Korrosion 29, 106-112 (1978)
- /19/ Devanathan, M. A. V. ; Stachurski, Z.: The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium
- /20/ Franck, U. F.: Korrosion und Passivität; Werkstoffe und Korrosion, Heft 8/9, S. 504-513 (1958)
- /21/ Nürnberger, U. ; Beul, W.: Entwicklung einfacher und reproduzierbarer Prüfverfahren für die Empfindlichkeit von Spannstählen gegenüber Spannungsrißkorrosion. Stuttgart : Forschungs- und Materialprüfungsanstalt Baden-Württemberg, 1996. - Forschungsbericht V 340
- /22/ Wieme, D. ; Nürnberger, U.: Schwingfestigkeitsverhalten hochfester Seildrähte in korrosiven Medien. In: Werkstoffe und Korrosion 37 (1986), S. 485-493

Tabelle A1: Probenmaterial und Prüfungen

Zeile	Stähle		Prüfungen					
	Herstellung	Zugfestigkeit	Zugversuch nach Lagerung in	Zeitstandversuch in	Prüflösung A	Schwingversuche in		
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	vergüteter Einzeldraht	1636/SV1	X	X	X	X	-	X
2	kaltgezogen Einzeldraht d = 7 mm d = 5 mm	1680/SG1 1745/SG2 1865/SG3 1874/SG4 1972/SG5	X	X	X	X	X	-
3	Kerndraht aus Siebendrahtlitze d = 5 mm d = 2,5 mm	2079/K1 2217/K2	X	X	X	X	X	-
4	Siebendrahtlitze d = 6,9 mm	2030/L1 2110/L2 2140/L3	-	-	X	-	-	-
5	Siebendrahtlitze d = 15,2 mm	1806/L4 1920/L5 2060/L6	-	-	X	-	-	-

Tabelle A2: Übersicht über die unterschiedlichen Belastungsniveaus

Spann- drahtbe- zeich- nung	Belastungsniveau												R _{p,0,2}
	5 % R _m	10 % R _m	20 % R _m	25 % R _m	30 % R _m	35 % R _m	40 % R _m	45 % R _m	55 % R _m ; oder 75 % R _{p,0,2} DIN 4227	75 % R _m ; oder 85 % R _{p,0,1} EC 2	11	12	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
SV1	X	X	-	-	-	-	-	X	-	X	-	-	
SG1	-	-	-	-	-	X	X	X	X	X	X	X	
SG2	-	-	-	-	-	X	X	X	X	X	X	X	
SG3	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X	X	
SG4	-	-	-	-	-	-	X	X	X	X	X	X	
SG5	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X	X	X	
K1	-	-	-	-	X	-	X	X	X	X	X	-	
K2	-	-	-	X	X	-	X	-	X	X	X	-	
L1	-	-	-	-	X	-	-	X	X	X	X	X	
L2	-	-	X	-	X	-	-	X	X	X	X	X	
L3	-	-	X	-	X	-	-	X	X	X	X	X	
L4	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X	X	X	
L5	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X	X	X	
L6	-	-	-	-	X	-	-	X	X	X	X	X	

X: Prüfung durchgeführt

-: keine Prüfung

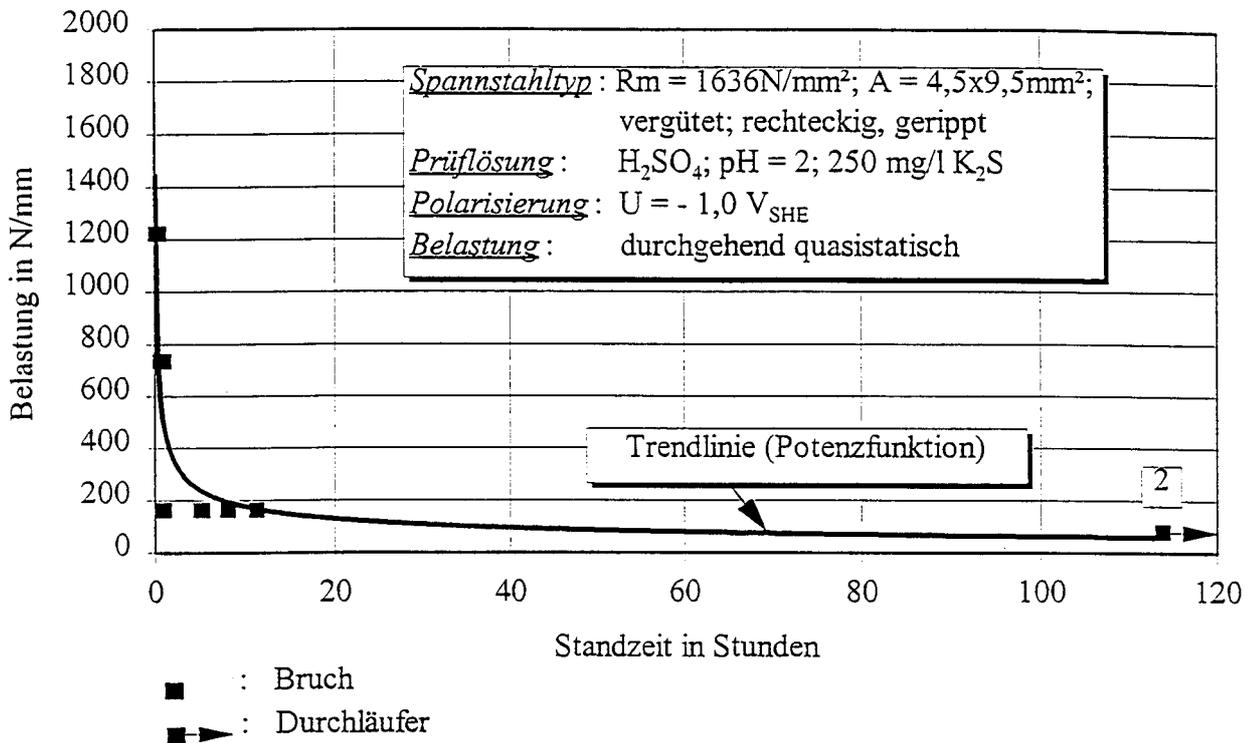


Bild B1: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahl-oberfläche für den Spanndraht SV 1

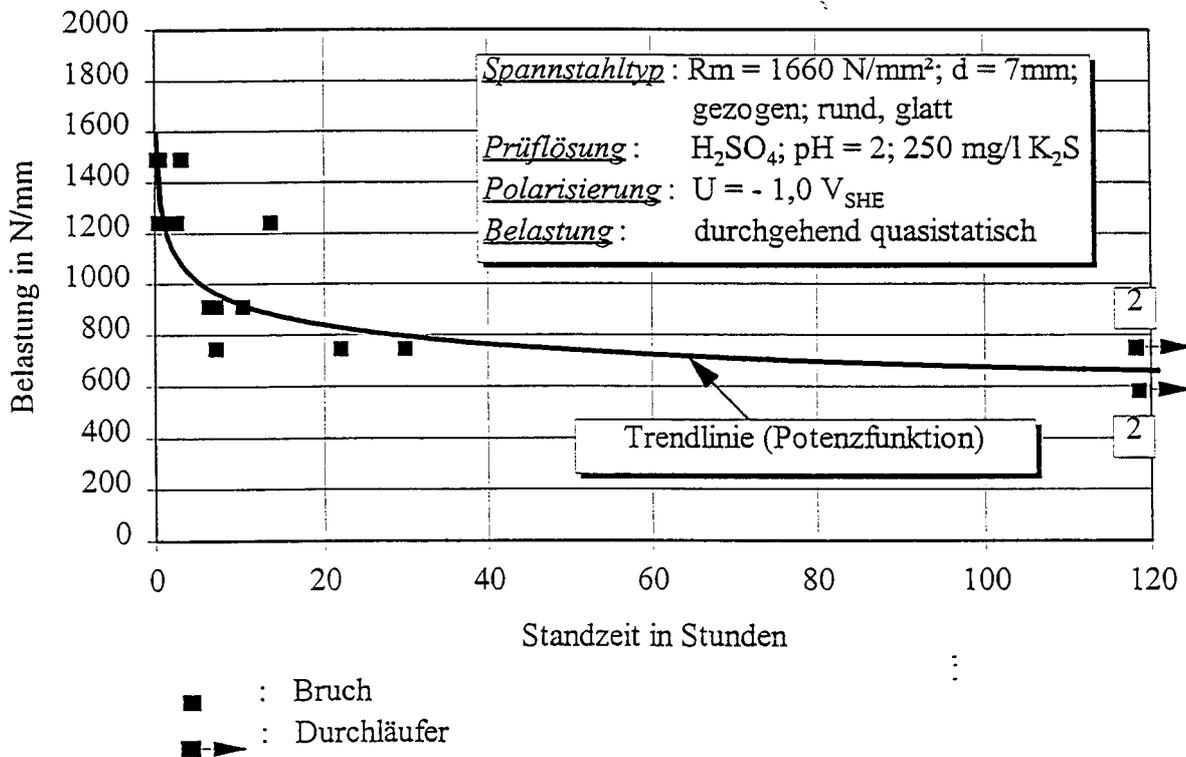


Bild B2: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahl-oberfläche für den Spanndraht SG 1

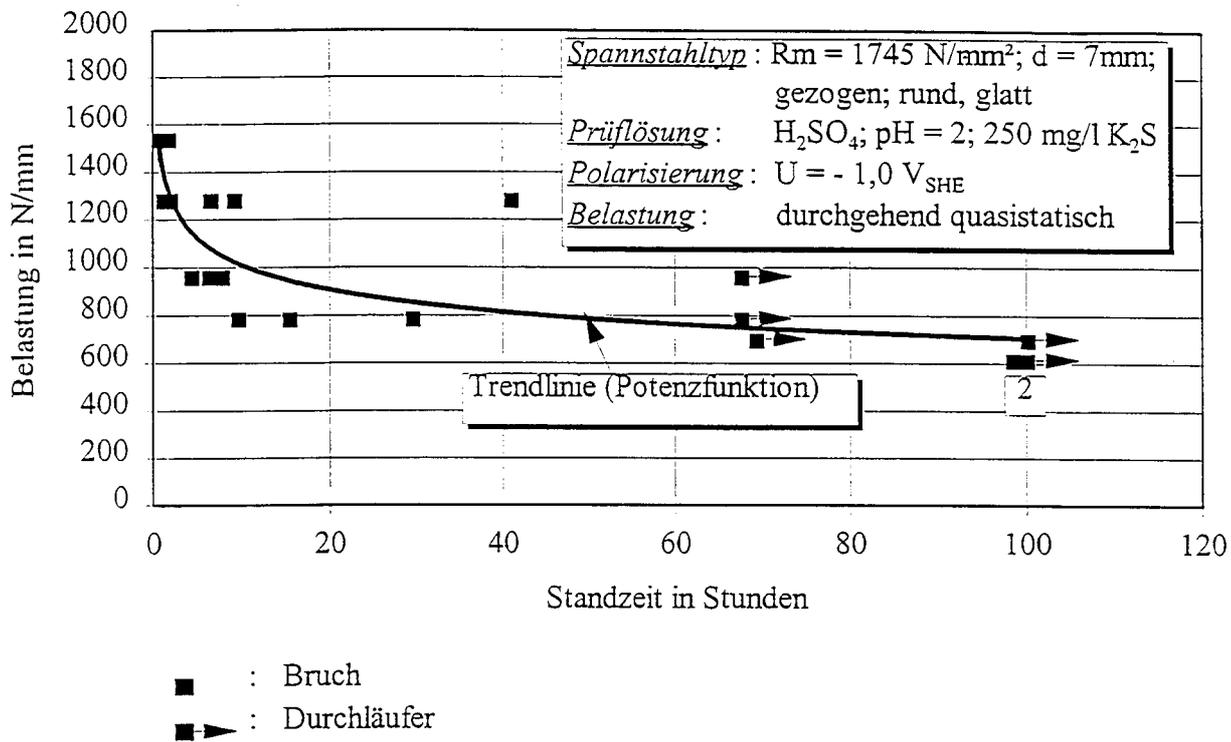


Bild B3: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahlfläche für den Spanndraht SG 2

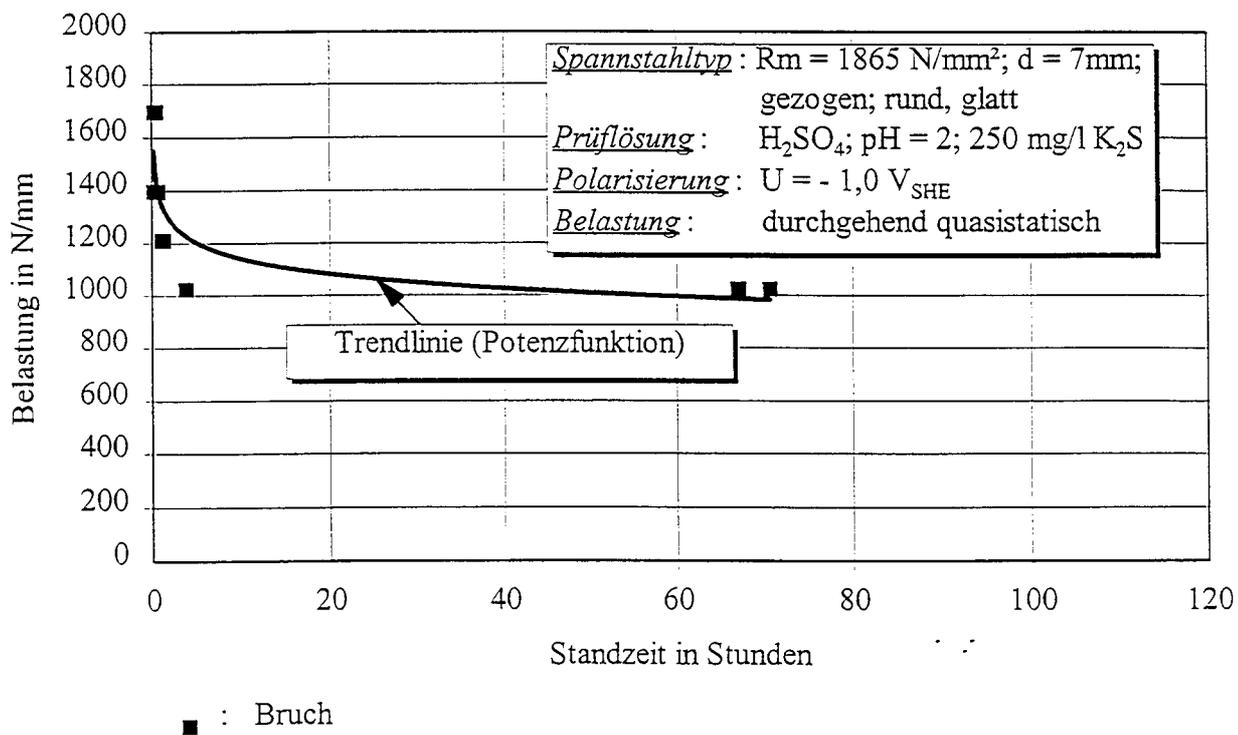


Bild B4: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahlfläche für den Spanndraht SG 3

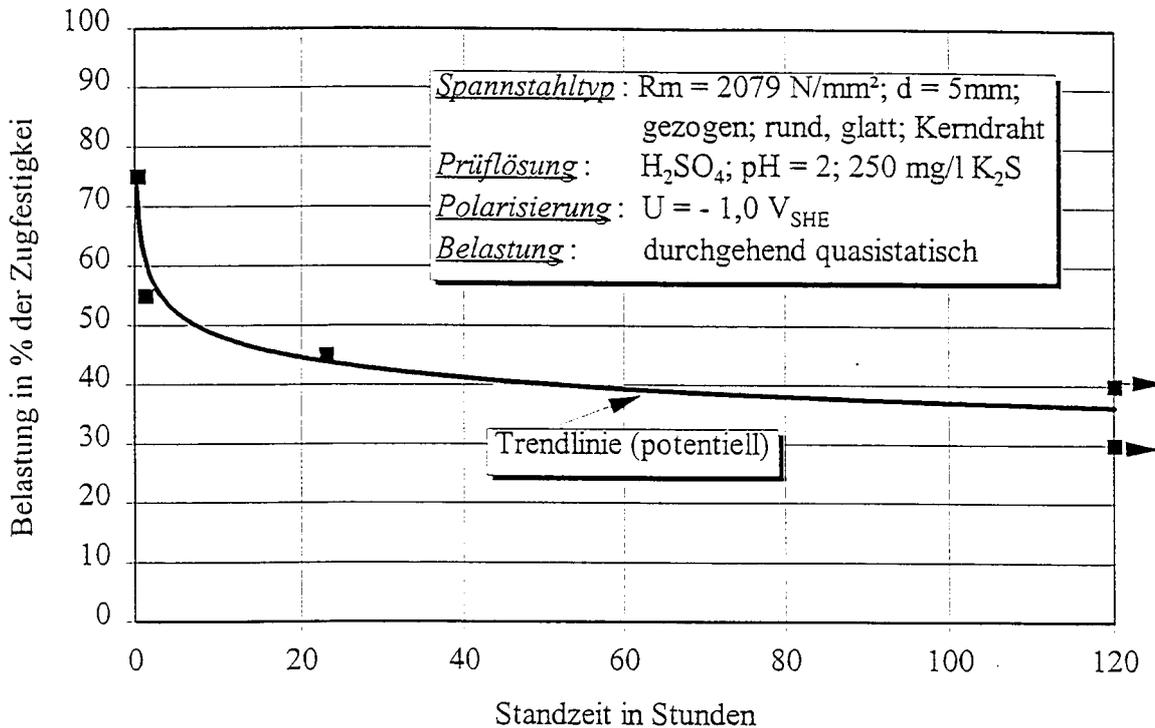


Bild B7: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisation der Spannstahl-oberfläche für den Kerndraht K 1

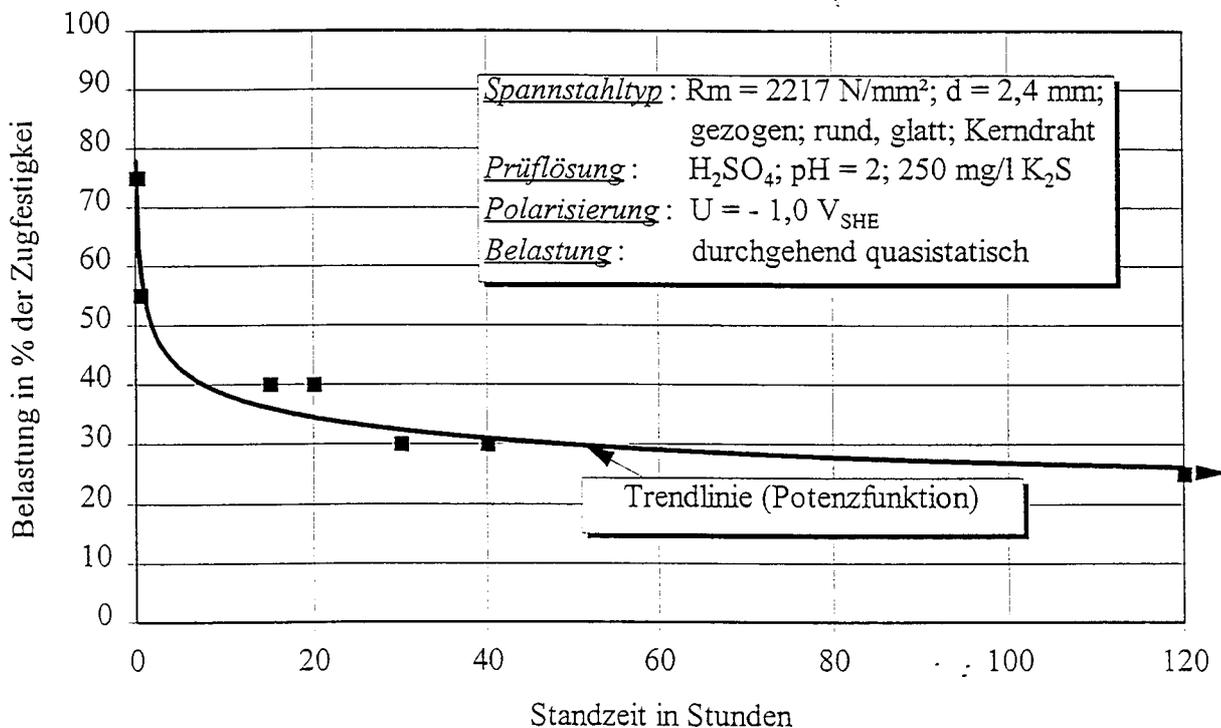


Bild B8: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisation der Spannstahl-oberfläche für den Kerndraht K 2

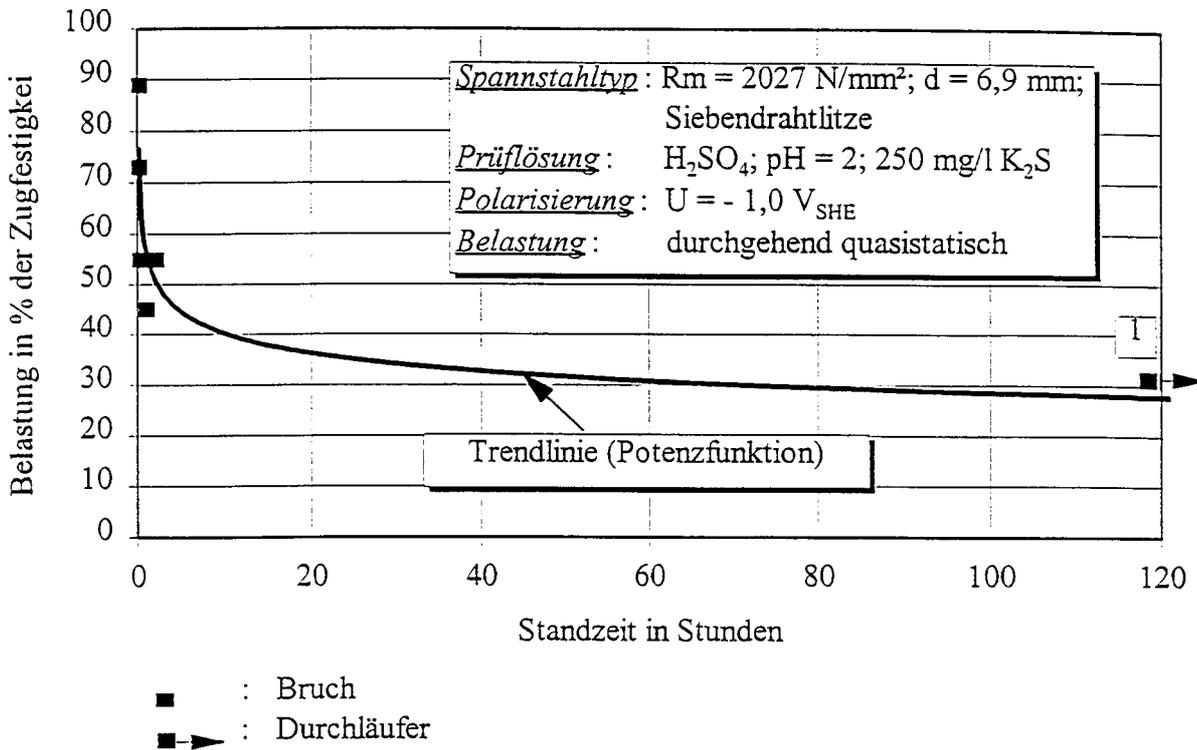


Bild B9: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahl-oberfläche für die Litze L 1

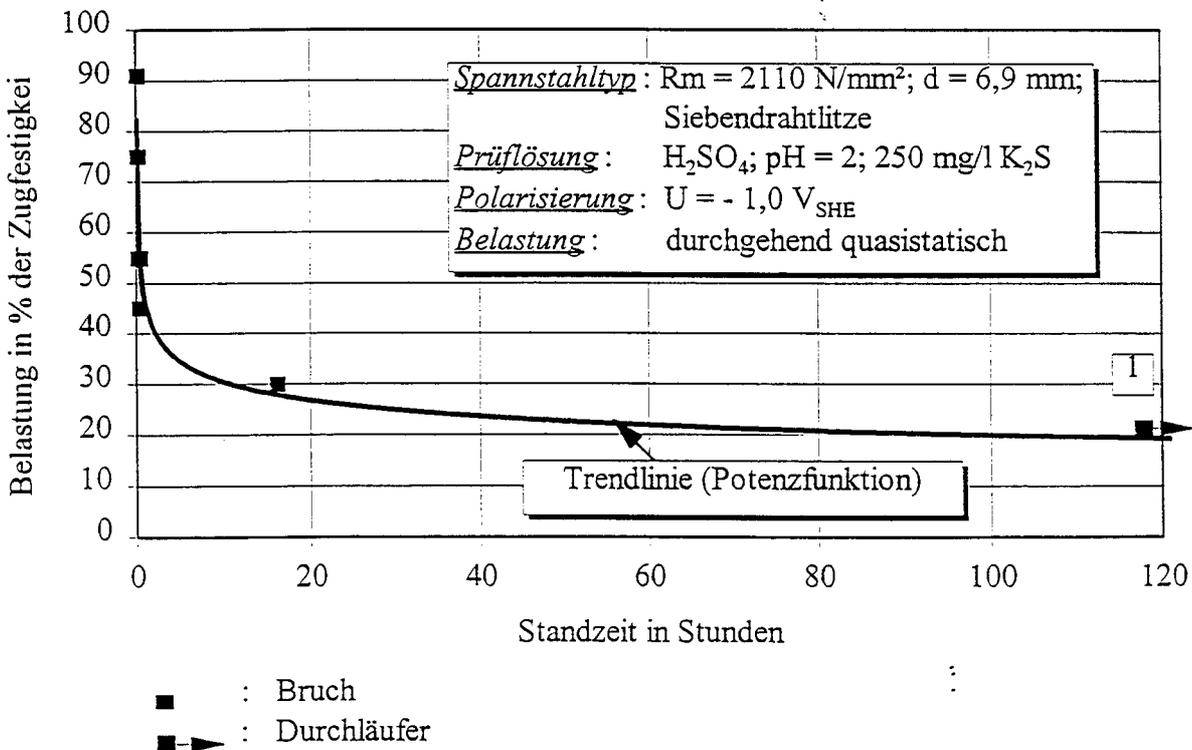


Bild B10: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefel-säure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für die Litze L 2

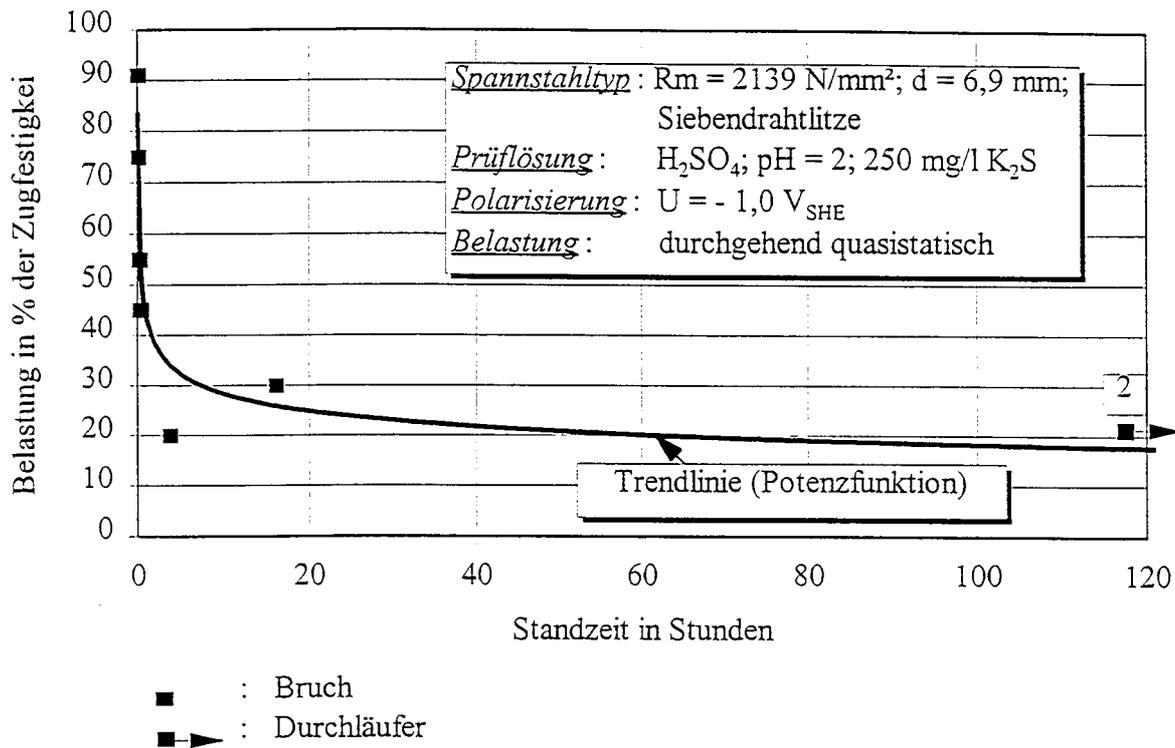


Bild B11: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für die Litze L 3

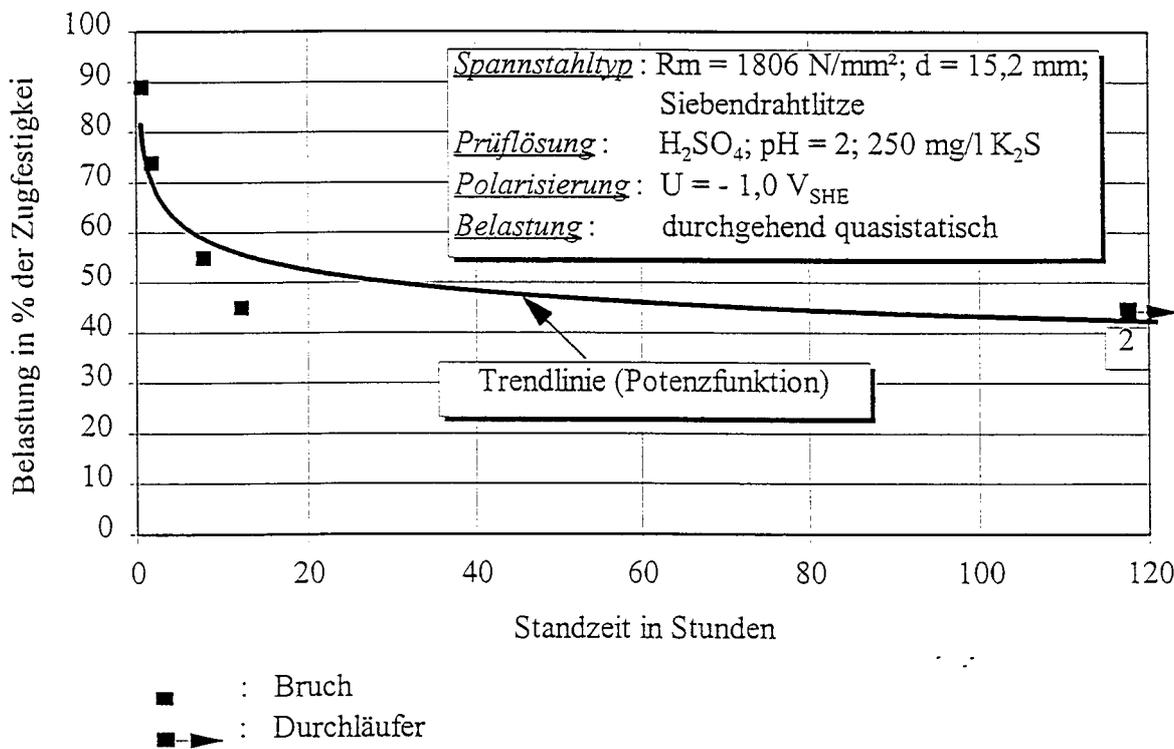


Bild B12: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für die Litze L 4

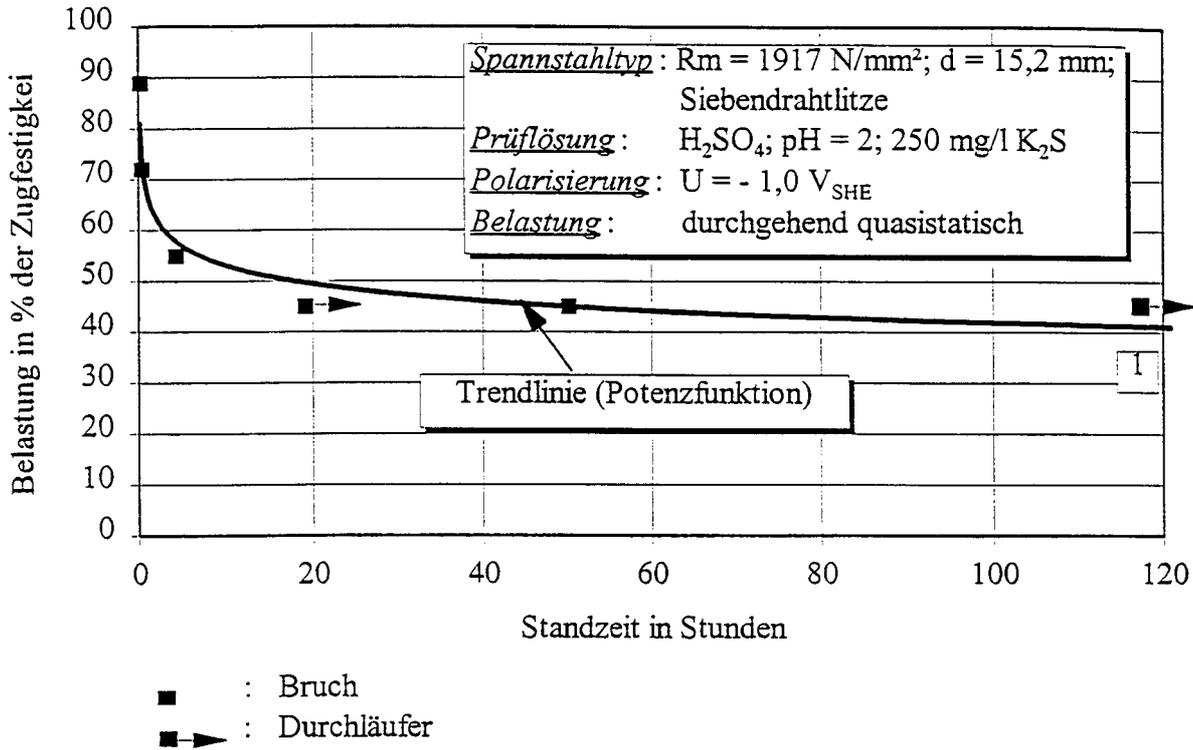


Bild B13: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für die Litze L 5

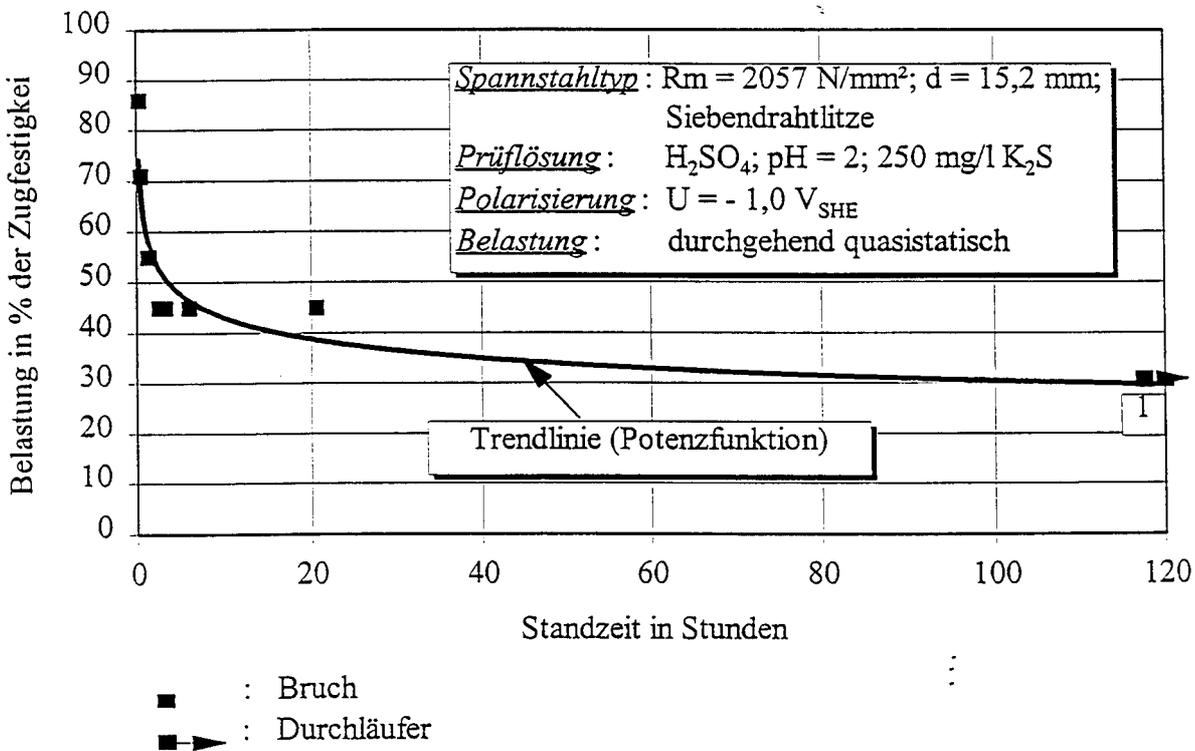


Bild B14: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für die Litze L 6

Standzeit in Stunden

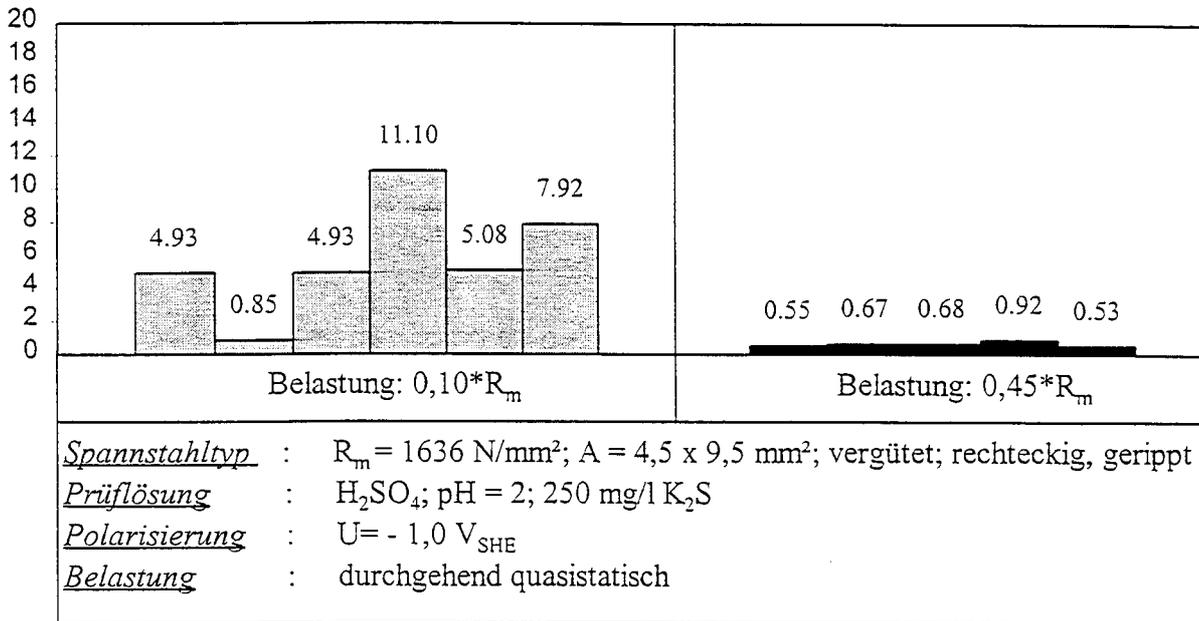


Bild B15: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahl-oberfläche für den Spanndraht SV 1 für die Belastungsniveaus 0,10 Rm und 0,45 Rm

Standzeit in Stunden

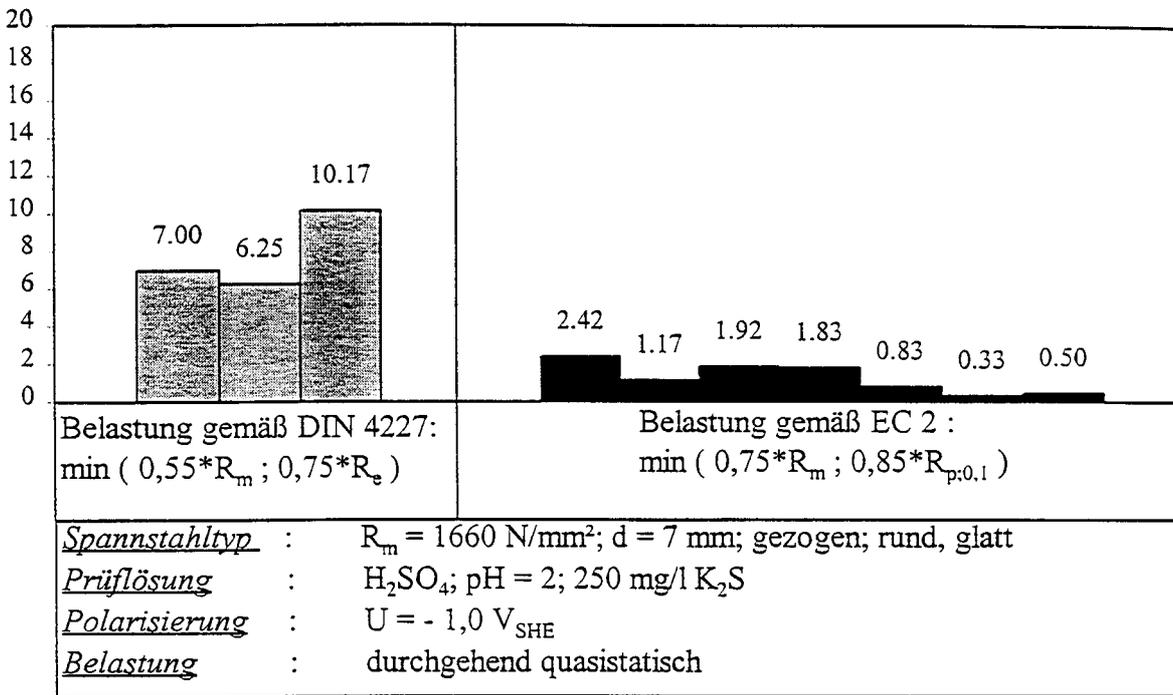
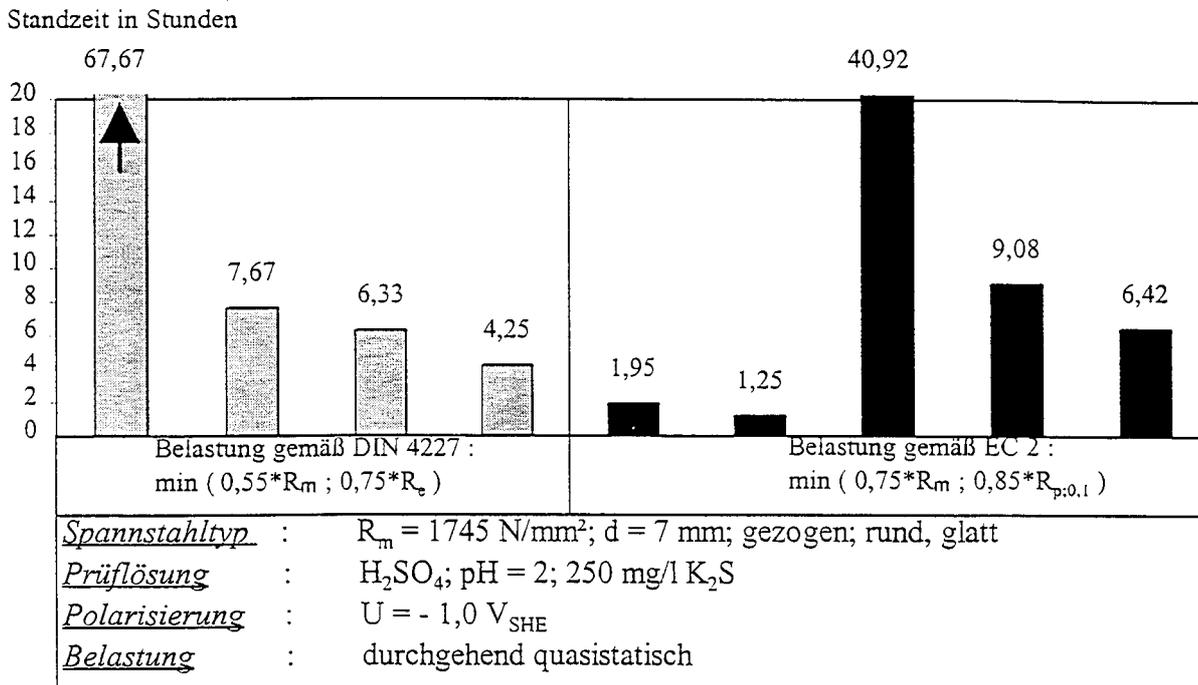


Bild B16: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für den Spanndraht SG 1 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0.2}) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0.1})

:



↑ : kein Bruch

Bild B17: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahl-oberfläche für den Spanndraht SG 2 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0,2}) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0,1})

Standzeit in Stunden

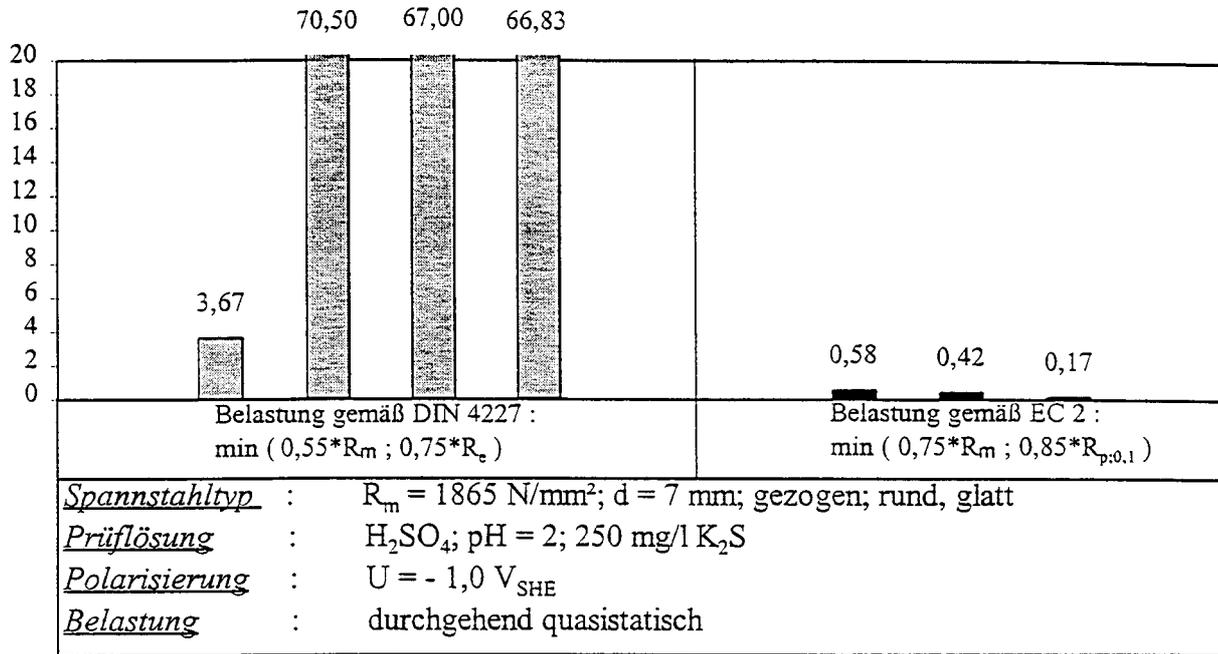


Bild B18: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für den Spanndraht SG 3 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0,2}) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0,1})

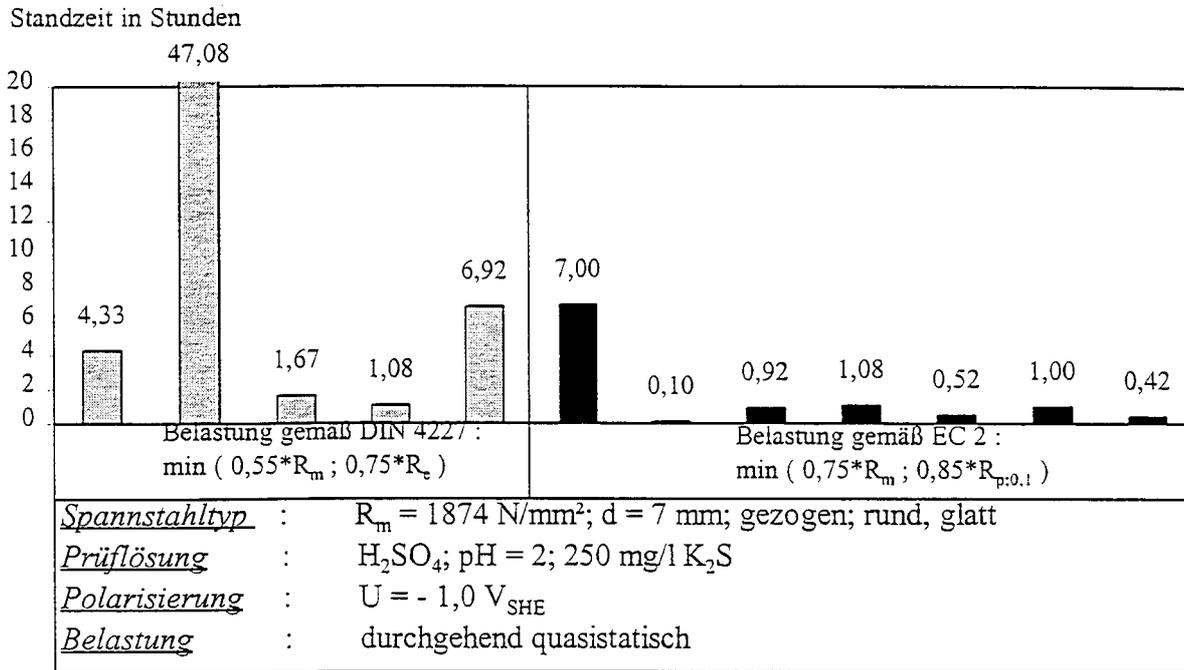


Bild B19: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für den Spanndraht SG 4 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0,2}) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0,1})

Standzeit in Stunden

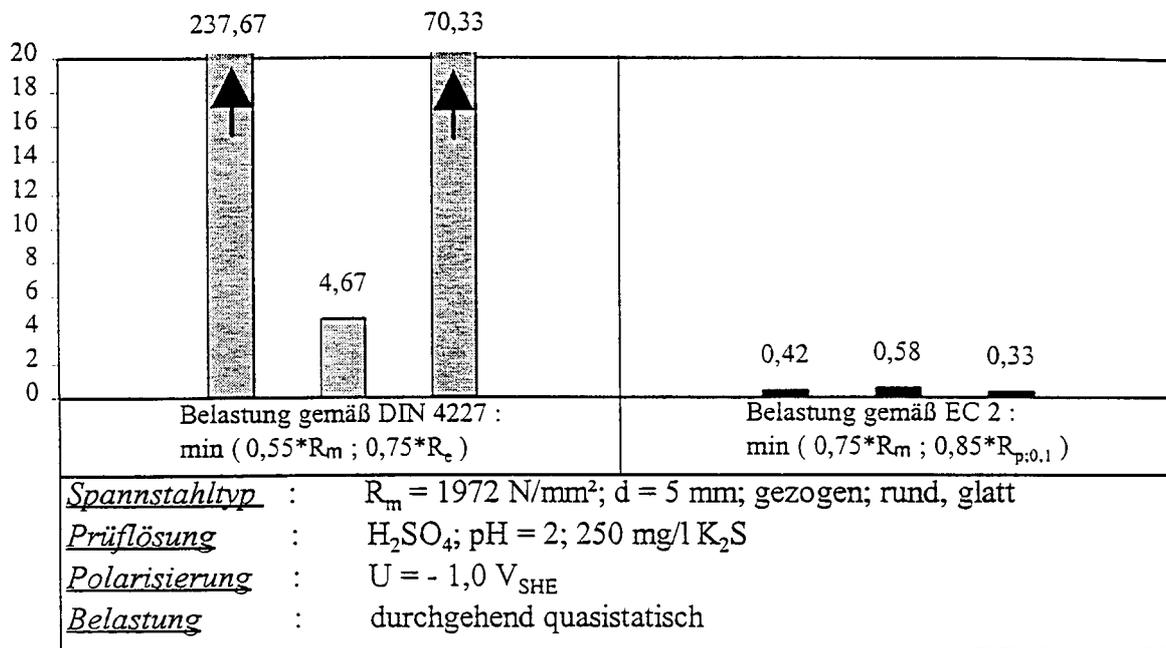


Bild B20: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisation der Spannstahloberfläche für den Spanndraht SG 5 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0.2}) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0.1})

Standzeit in Stunden

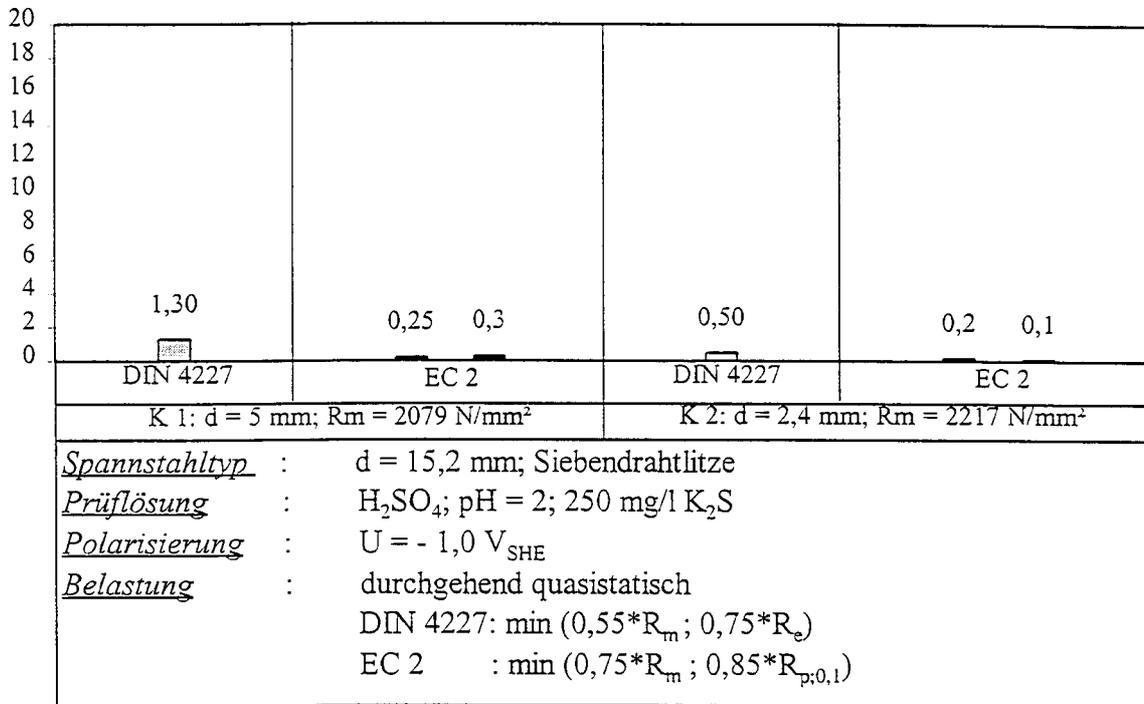


Bild B21: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für die Spanndrähte K 1 und K 2 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p;0,2}) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p;0,1})

Standzeit in Stunden

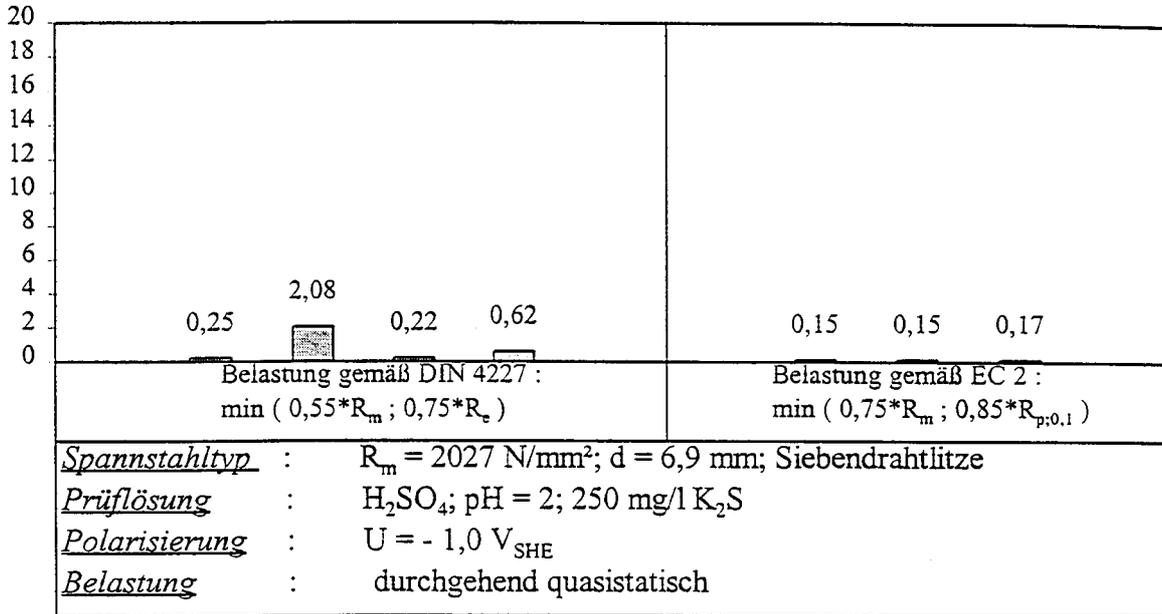


Bild B22: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahl-oberfläche für die Litze L 1 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0.2}) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0.1})

Standzeit in Stunden

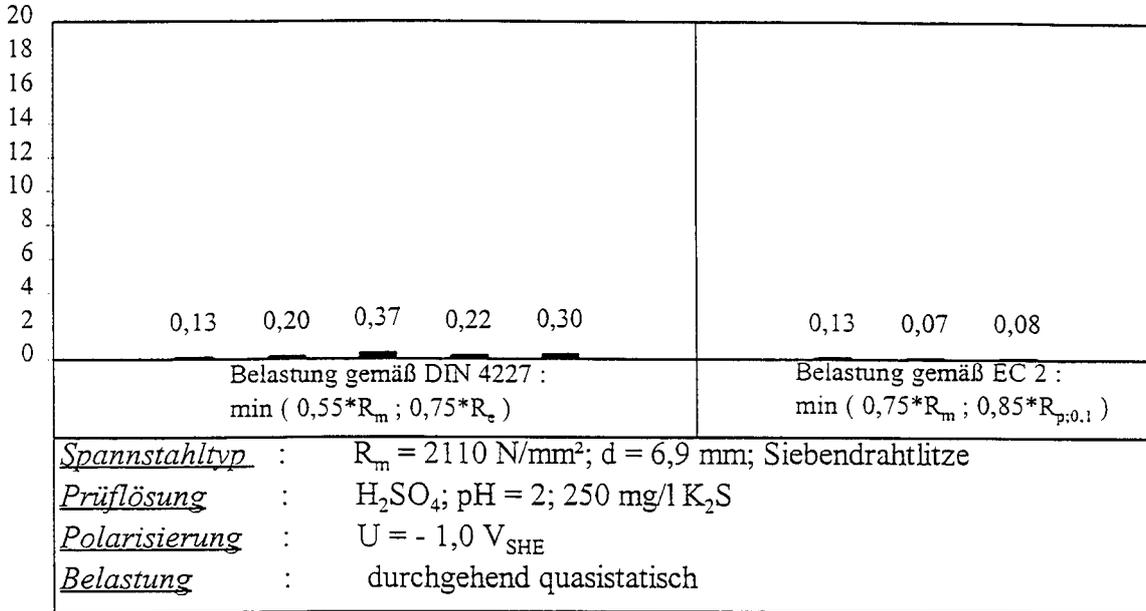


Bild B23: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahl-oberfläche für die Litze L 2 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0.2}) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0.1})

Standzeit in Stunden

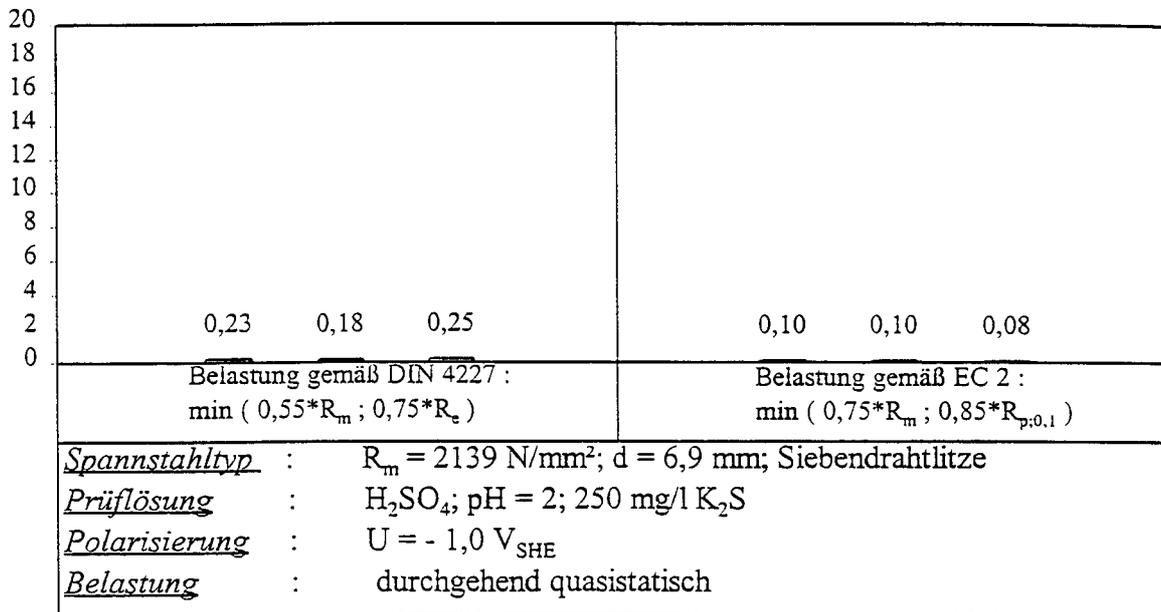


Bild B24: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für die Litze L 3 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. $0,55 R_m$; $0,75 R_{p,0,2}$) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. $0,75 R_m$; $0,85 R_{p,0,1}$)

:

Standzeit in Stunden

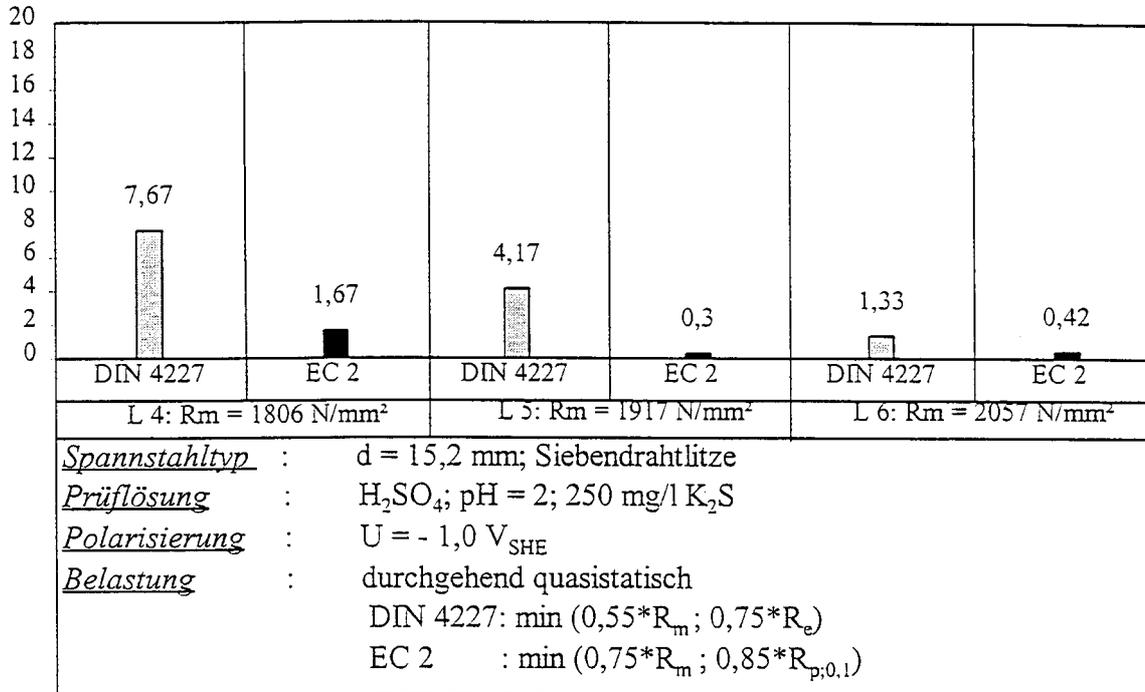


Bild B25: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für die Litzen L 4-L 6 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m ; 0,75 $R_{p,0,2}$) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m ; 0,85 $R_{p,0,1}$)

Standzeit in Stunden

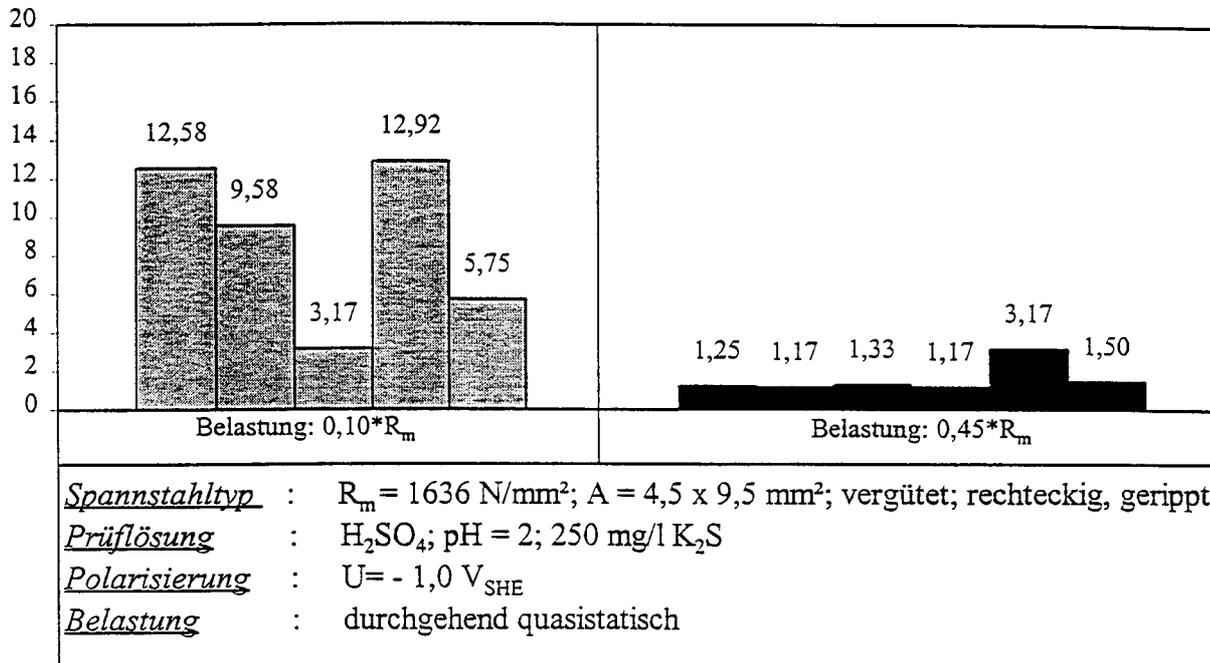


Bild B26: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für den Spanndraht SV 1 für die Belastungsniveaus 0,10 R_m und 0,45 R_m nach einer plastischen Vorverformung

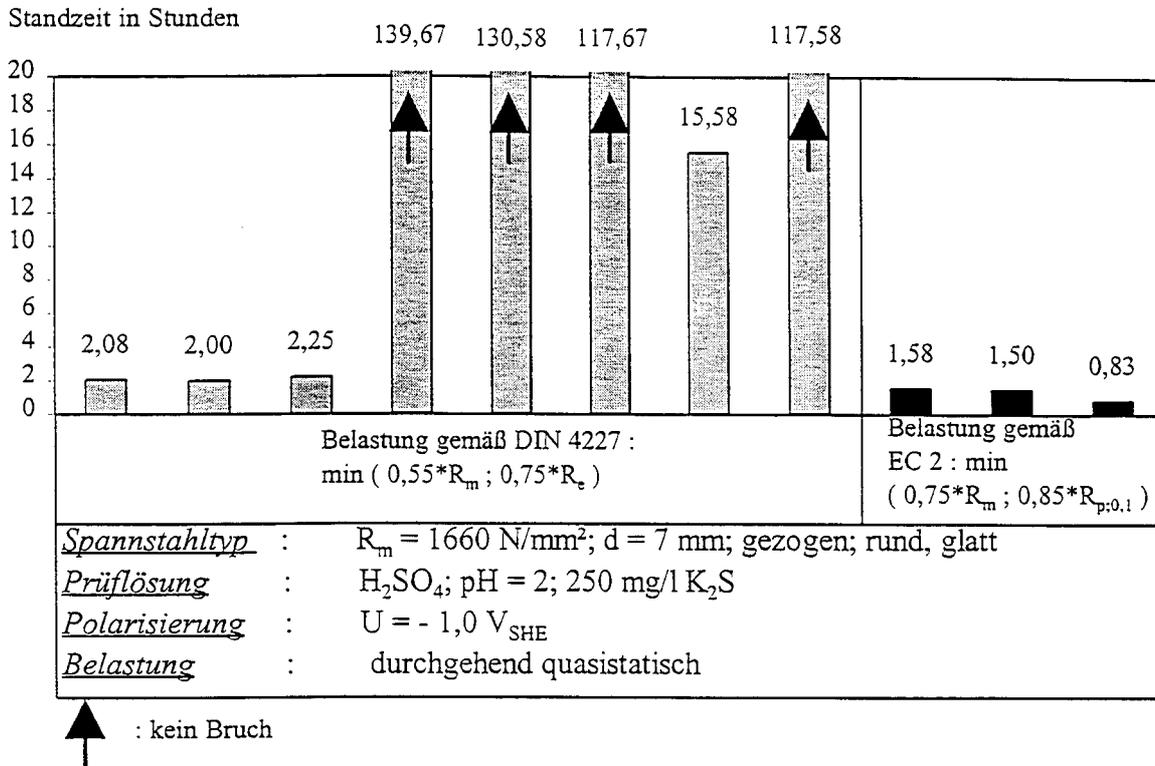
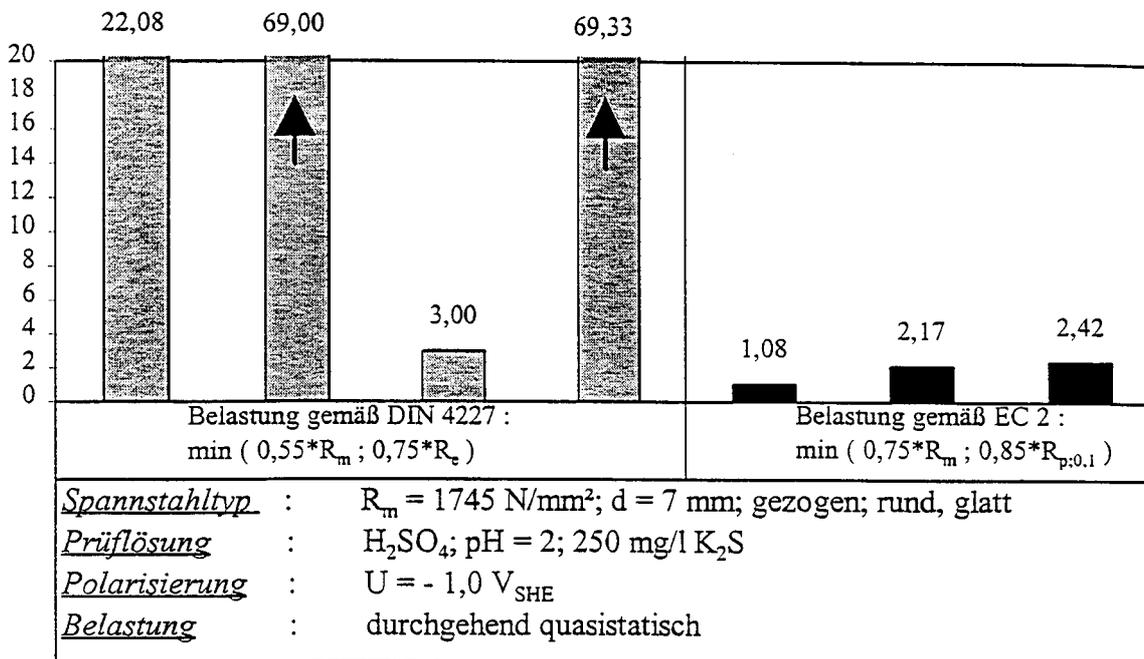


Bild B27: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für den Spanndraht SG 1 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0,2}) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0,1}) nach einer plastischen Vorverformung

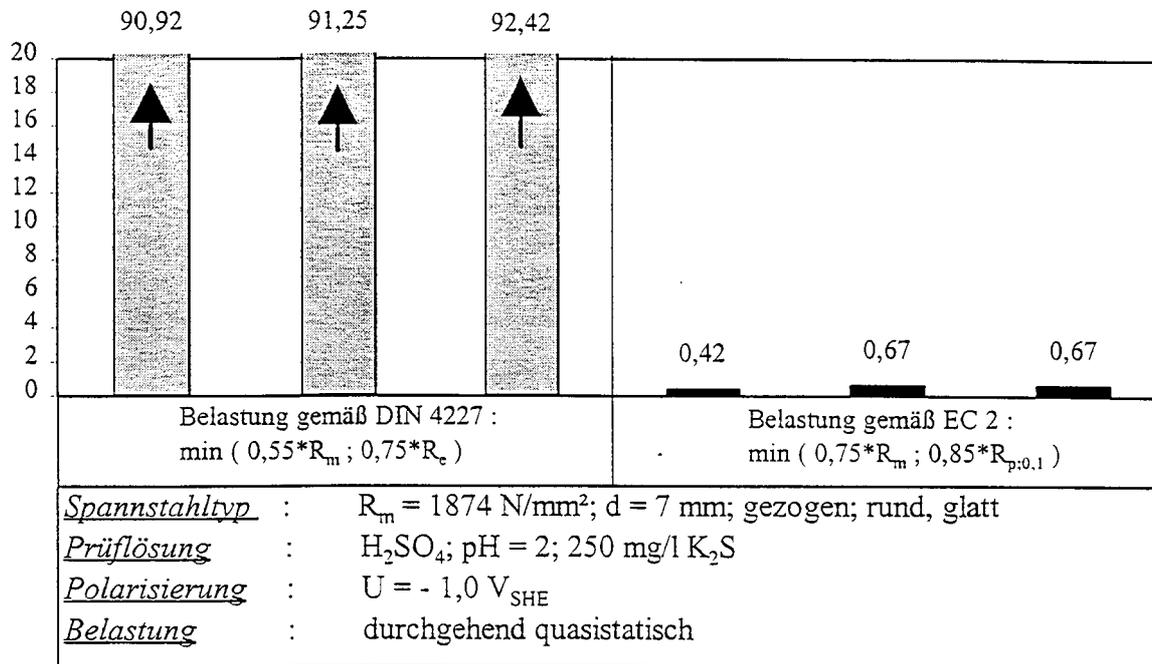
Standzeit in Stunden



↑ : kein Bruch

Bild B28: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für den Spanndraht SG 2 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0.2}) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0.1}) nach einer plastischen Vorverformung

Standzeit in Stunden



↑ : kein Bruch

Bild B29: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für den Spanndraht SG 4 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0,2}) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0,1}) nach einer plastischen Vorverformung

Standzeit in Stunden

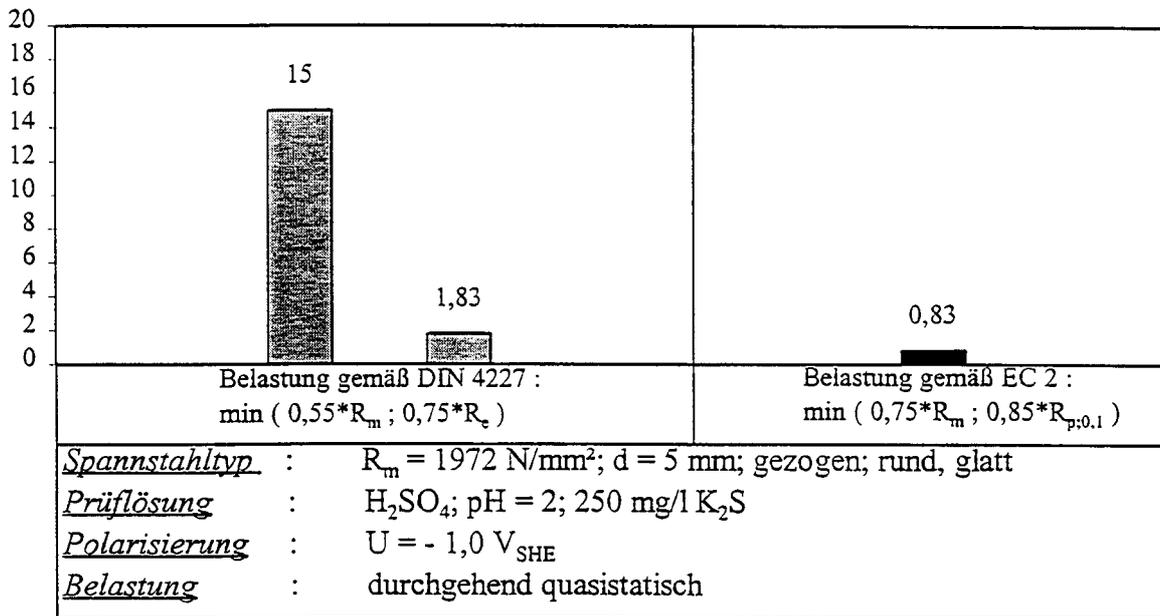


Bild B30: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahl-oberfläche für den Spanndraht SG 5 für die Belastungsniveaus gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0.2}) und DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0.1}) nach einer plastischen Vorverformung

⋮

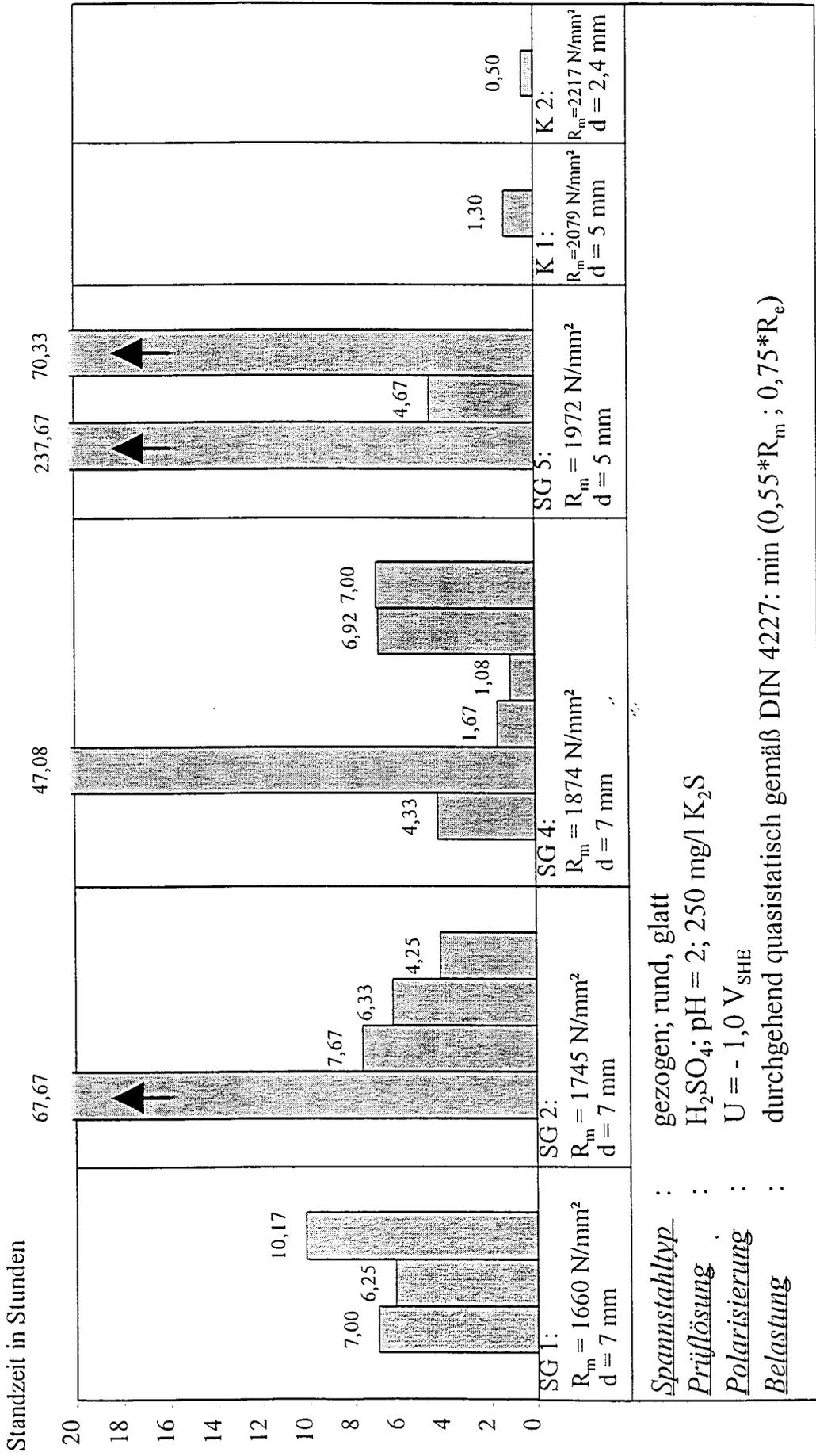


Bild B31: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisation der Spannstahloberfläche für die Spanndrähte SG 1, 2, 4, 5 und K 1, 2 für das Belastungsniveau gemäß DIN 4227 (min. $0,55 R_m$; $0,75 R_{p,0,2}$)

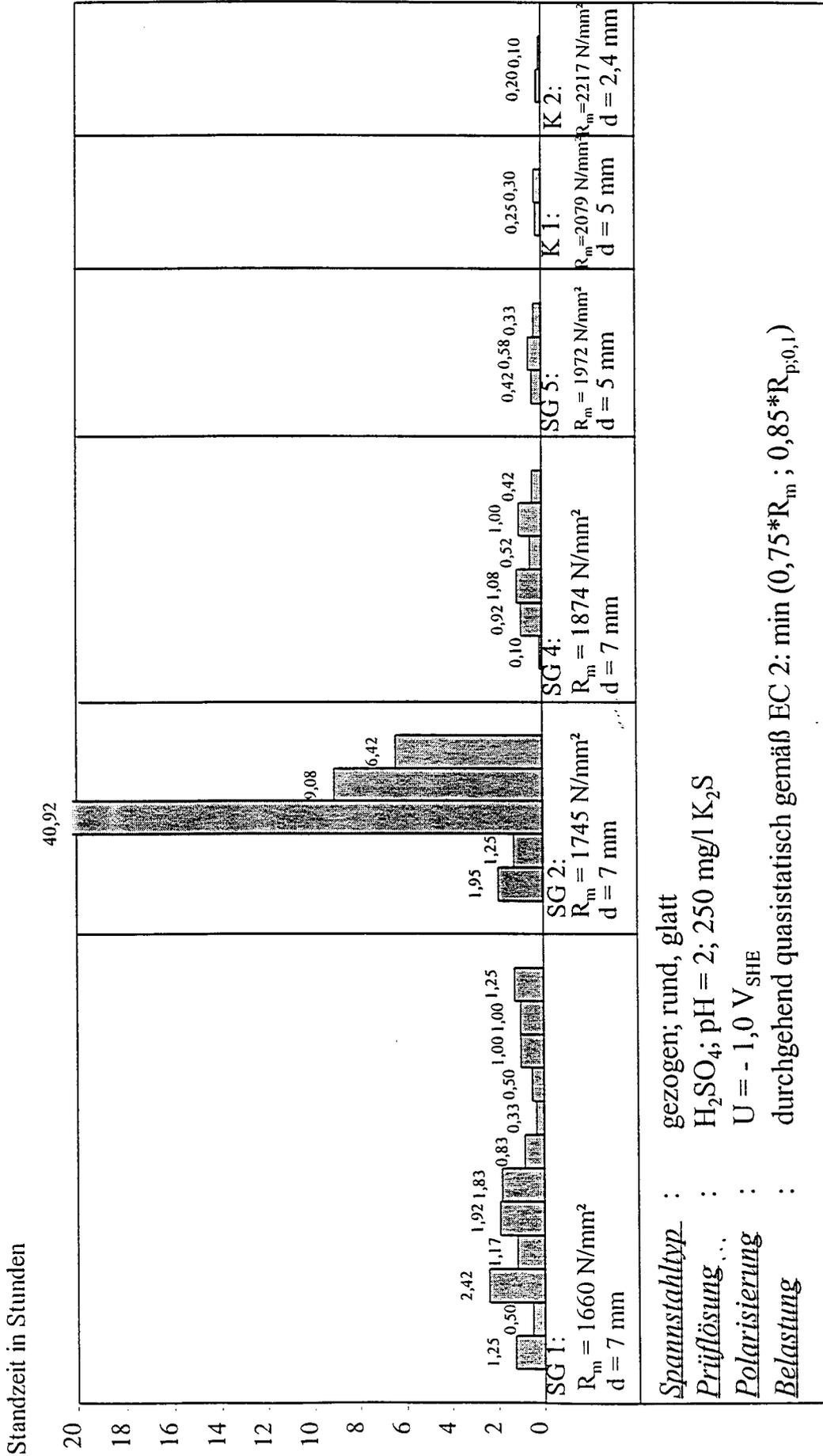


Bild B32: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahlfläche für die Spanndrähte SG 1, 2, 4, 5 und K 1, 2 für das Belastungsniveau gemäß DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. 0,75 R_m; 0,85 R_{p,0,1})

Standzeit in Stunden

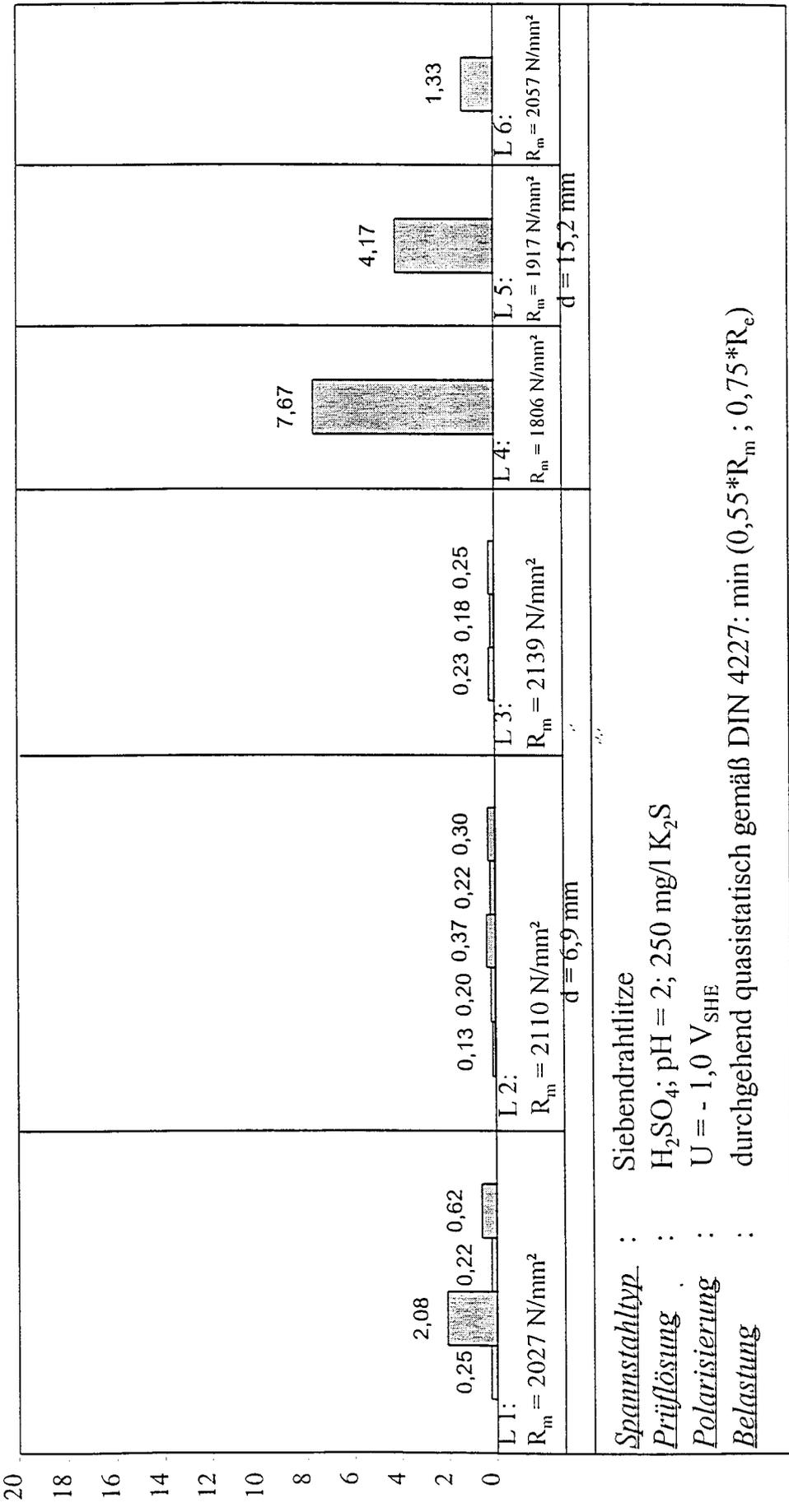


Bild B33: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für die Litzen L 1 bis L 6 für das Belastungsniveau gemäß DIN 4227 (min. 0,55 R_m; 0,75 R_{p,0,2})

Standzeit in Stunden

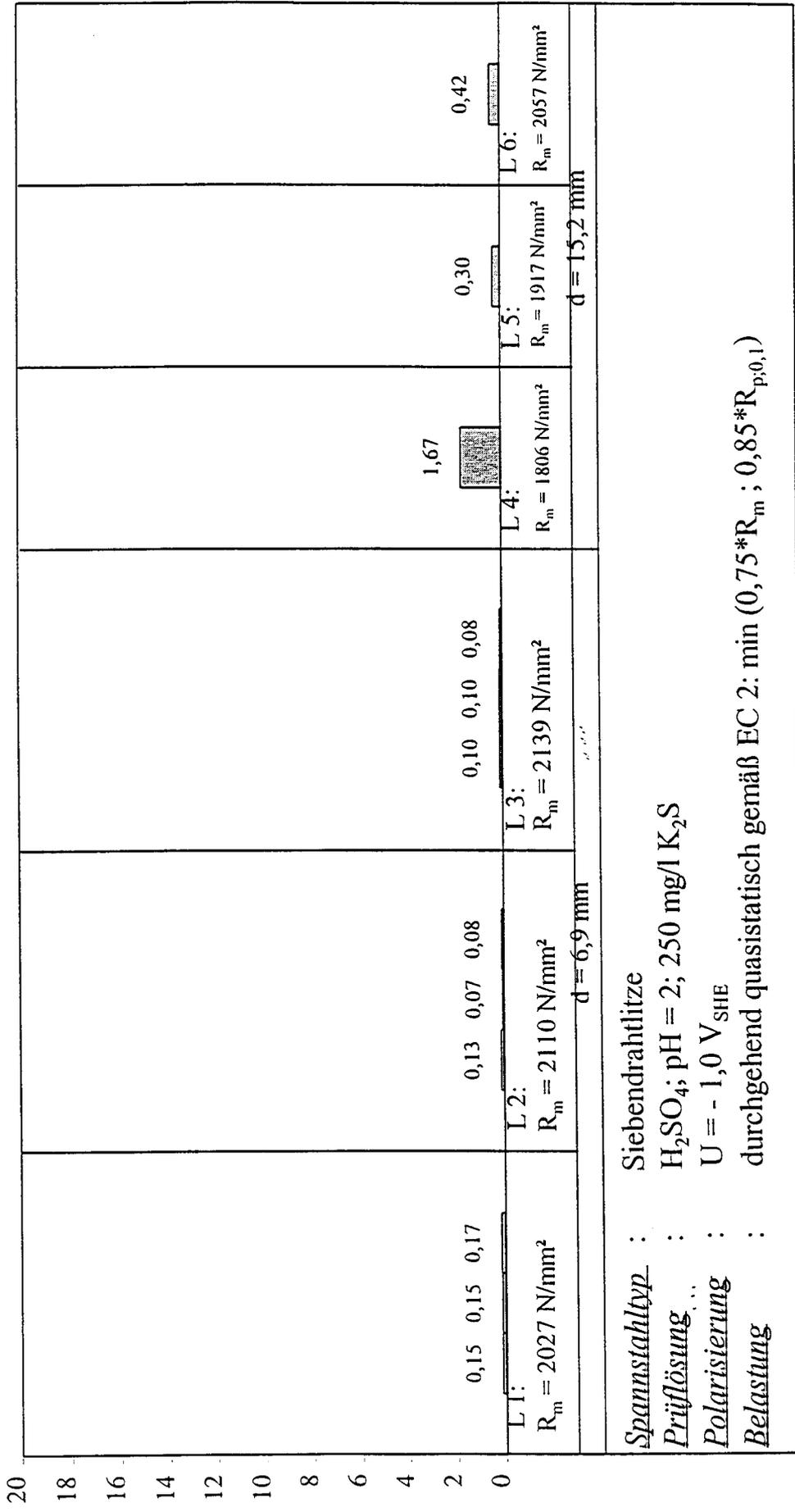
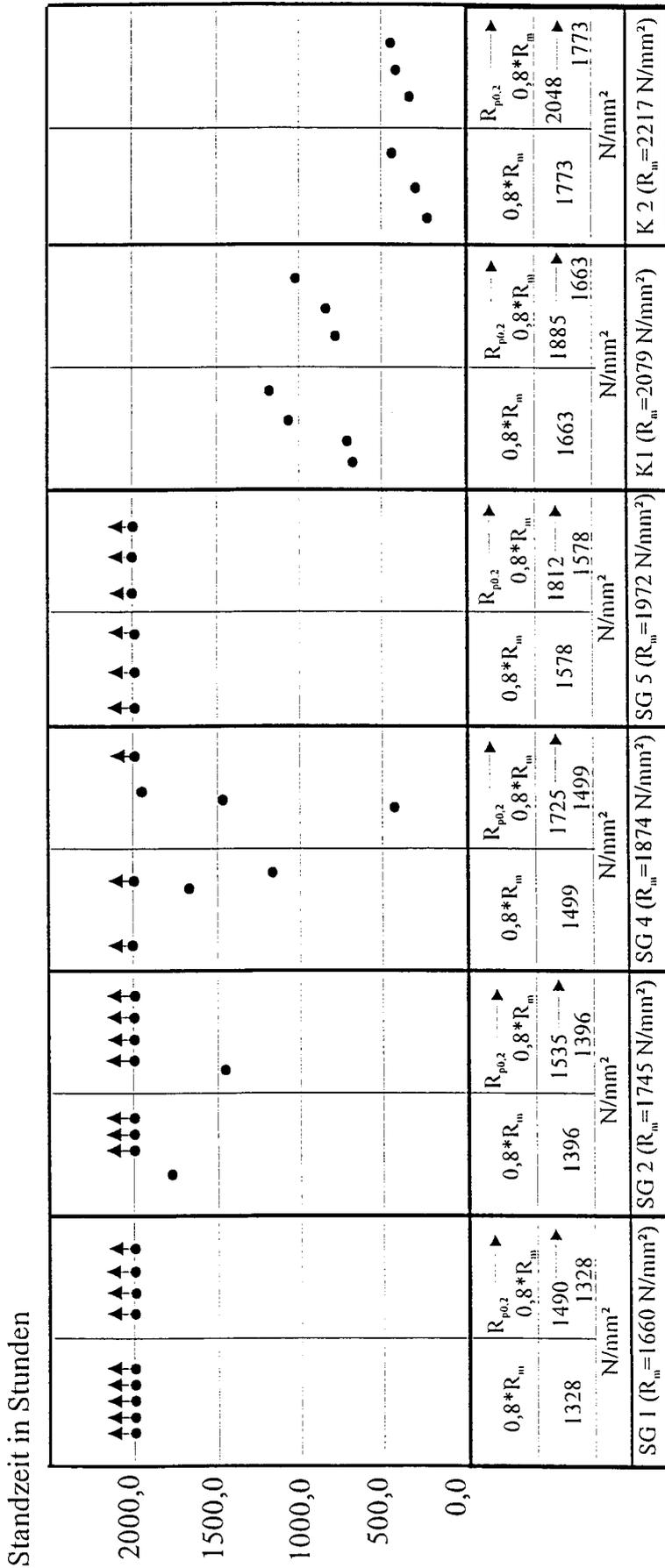


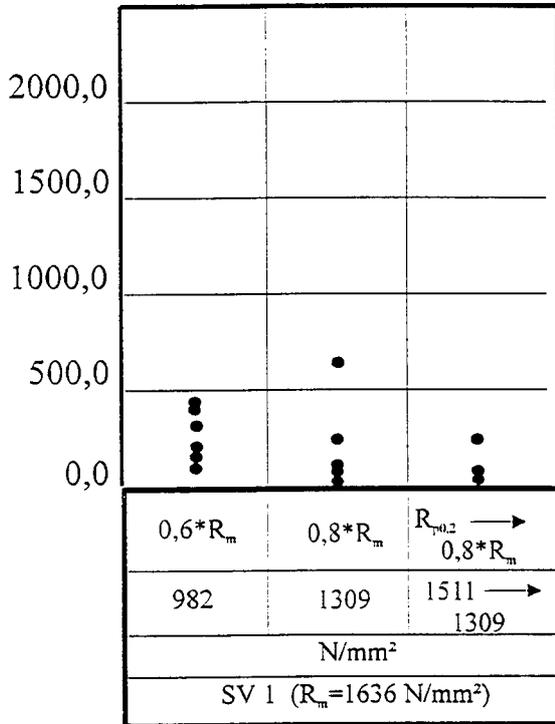
Bild B34: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisation der Spannstahloberfläche für die Lizenzen L 1 bis L 6 für das Belastungsniveau gemäß DIN V ENV 1992 (Eurocode 2 kurz EC 2) (min. $0,75 R_m ; 0,85 R_{p,0,1}$)



▲ : Durchläufer
● : Bruch

Bild B35: Ergebnisse der Zeitstandversuche gemäß der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) in Prüflösung A für die Spanndrahtvarianten SG 1,2,4,5, K 1 und K 2

Standzeit in Stunden



● : Bruch

Bild B36: Ergebnisse der Zeitstandversuche gemäß der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) in Prüflösung A für die Spanndrahtvariante SV 1

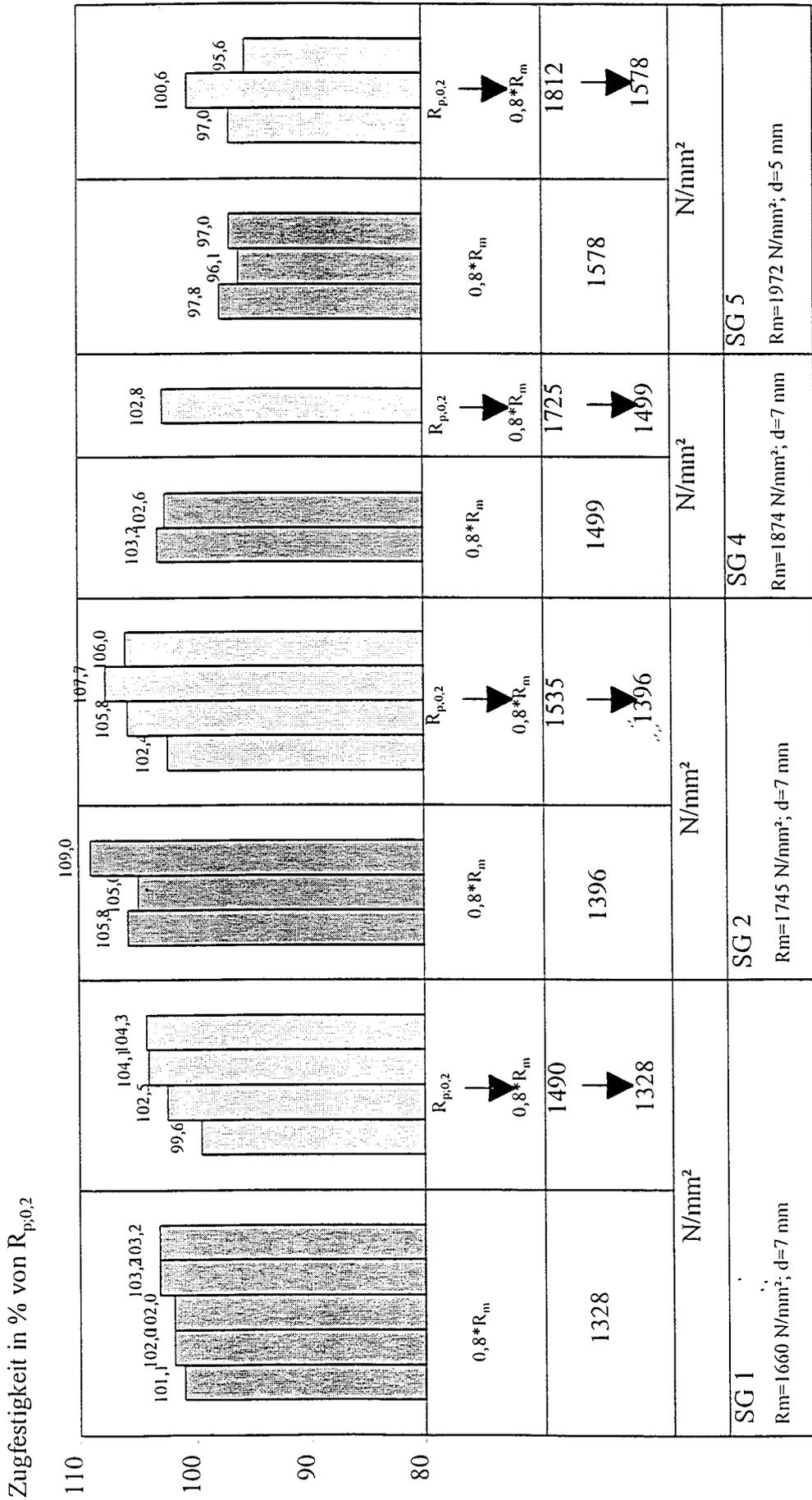


Bild B37: Ergebnisse der Zugversuche nach Ablauf der Zeitstandversuche gemäß der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) in Prüflösung A für die Spanndrahtvarianten SG 1, 2, 4 und 5

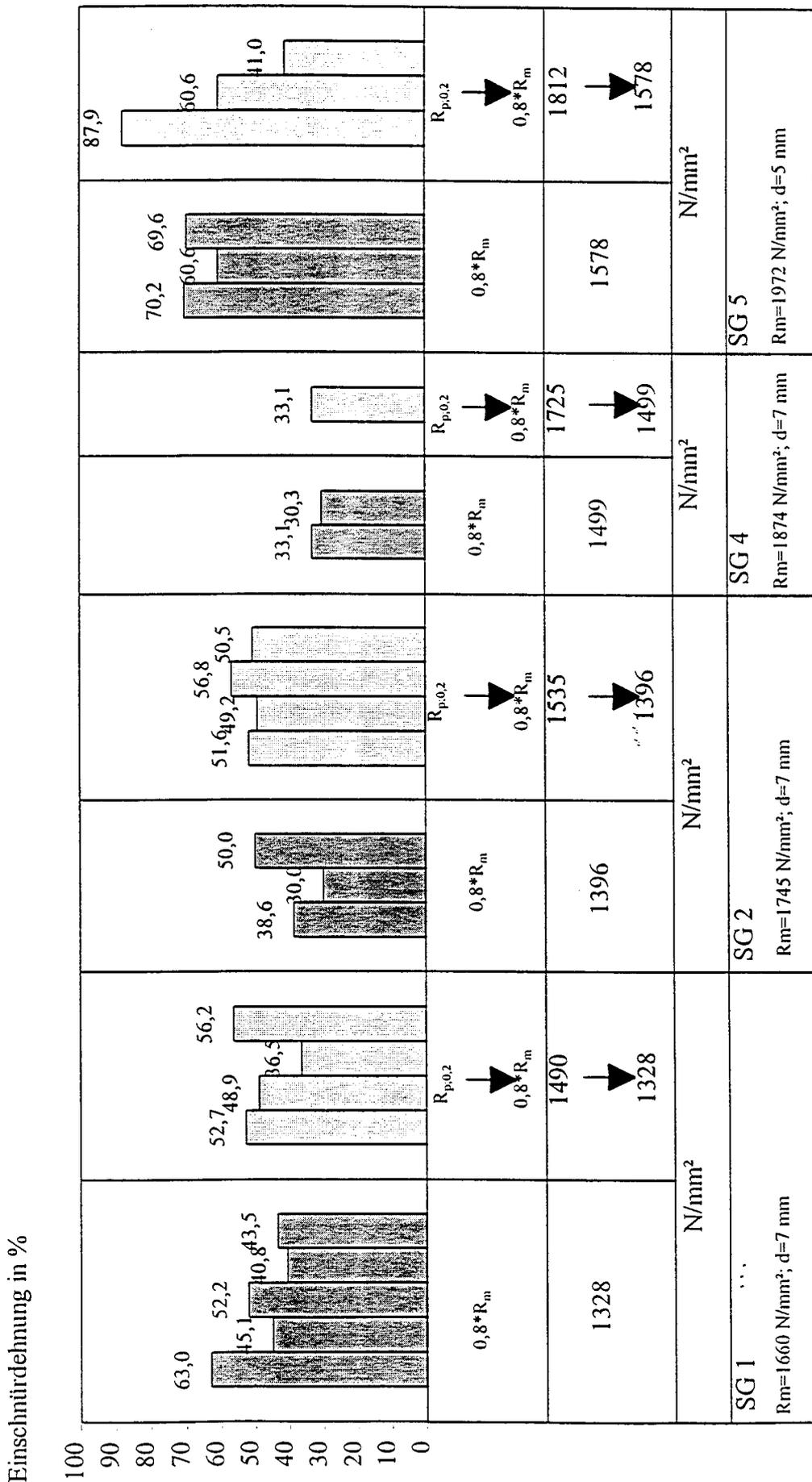


Bild B38: Ergebnisse der Zugversuche nach Ablauf der Zeitstandversuche gemäß der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen an Spannstählen (Fassung 92) in Prüflösung A für die Spanndrahtvarianten SG 1, 2, 4 und 5

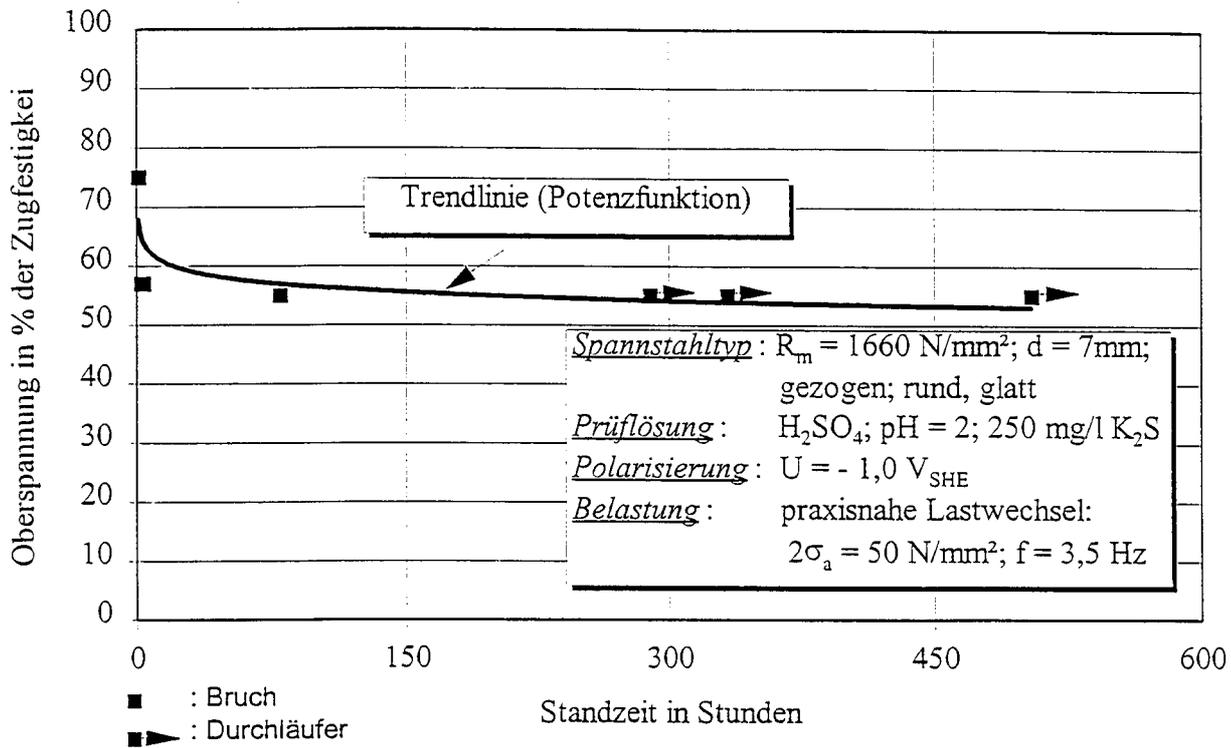


Bild B39: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche mit überlagerten praxisnahen Lastwechseln in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für den Spanndraht SG 1

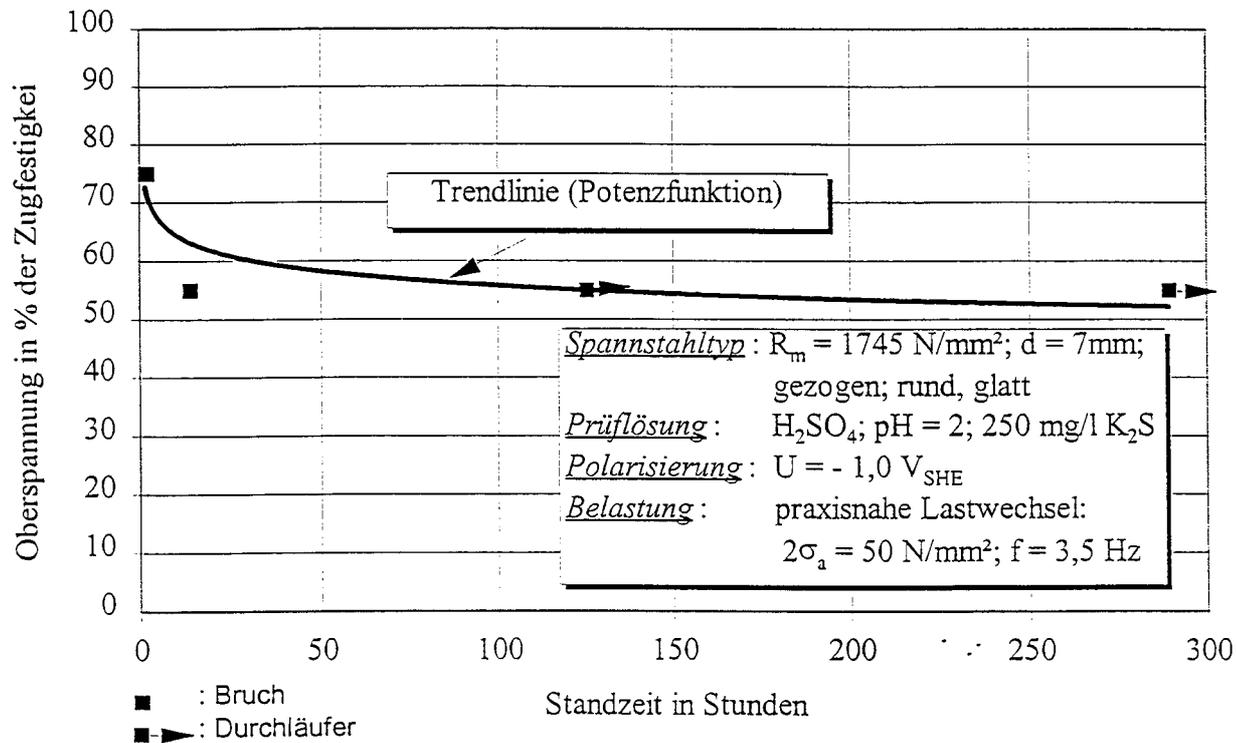


Bild B40: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche mit überlagerten praxisnahen Lastwechseln in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahloberfläche für den Spanndraht SG 2

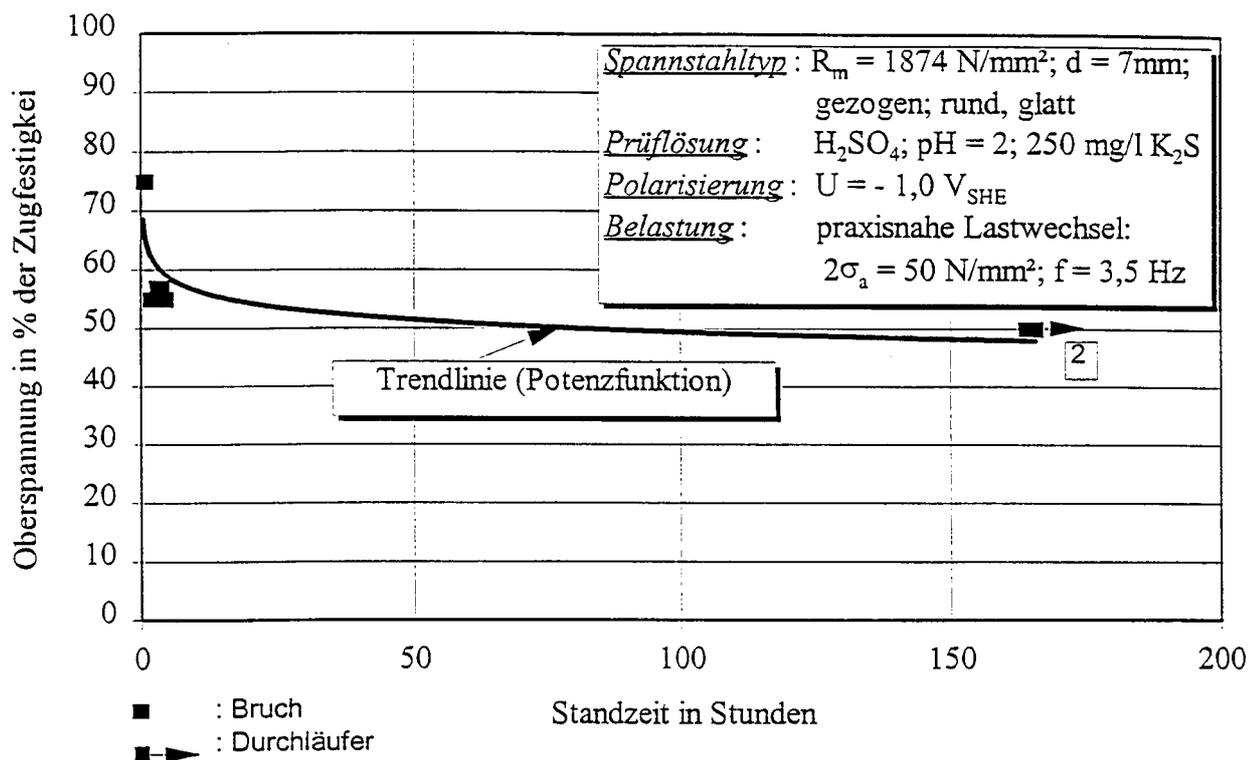


Bild B41: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche mit überlagerten praxisnahen Lastwechseln in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahlfläche für den Spanndraht SG 4

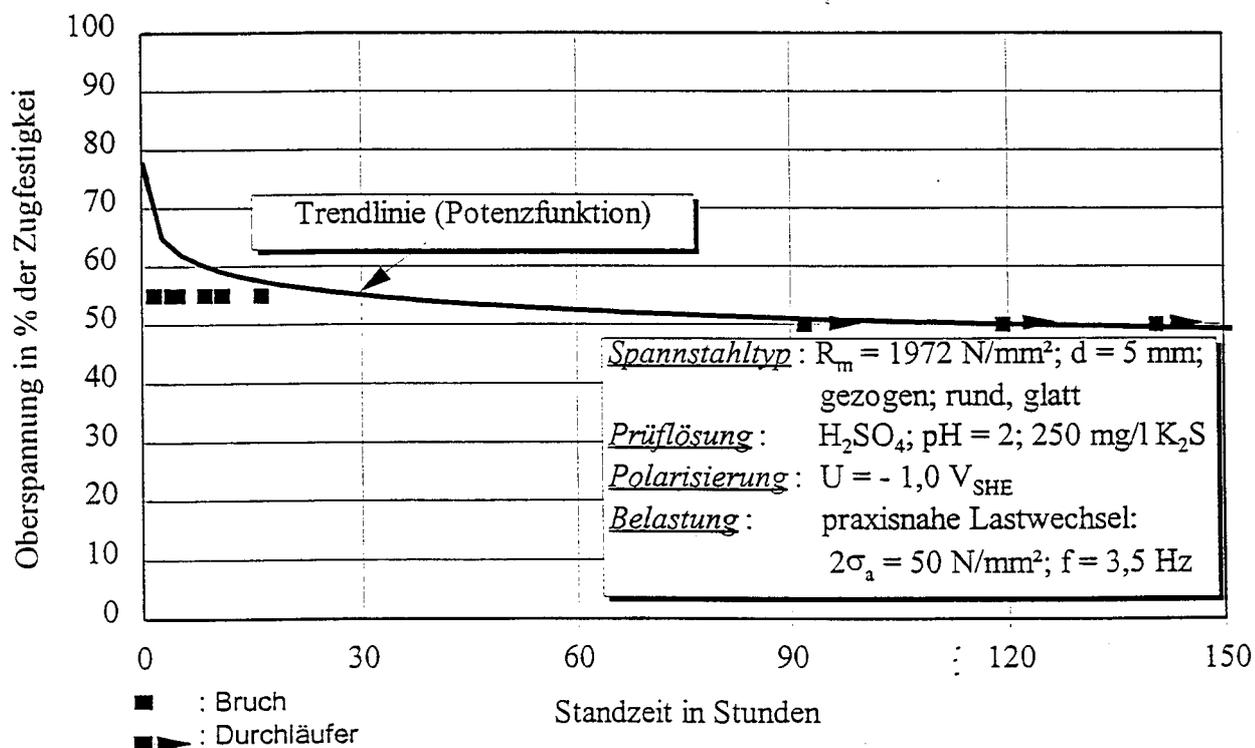


Bild B42: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche mit überlagerten praxisnahen Lastwechseln in verdünnter Schwefelsäure mit Promotor und konstanter kathodischer Polarisierung der Spannstahlfläche für den Spanndraht SG 5

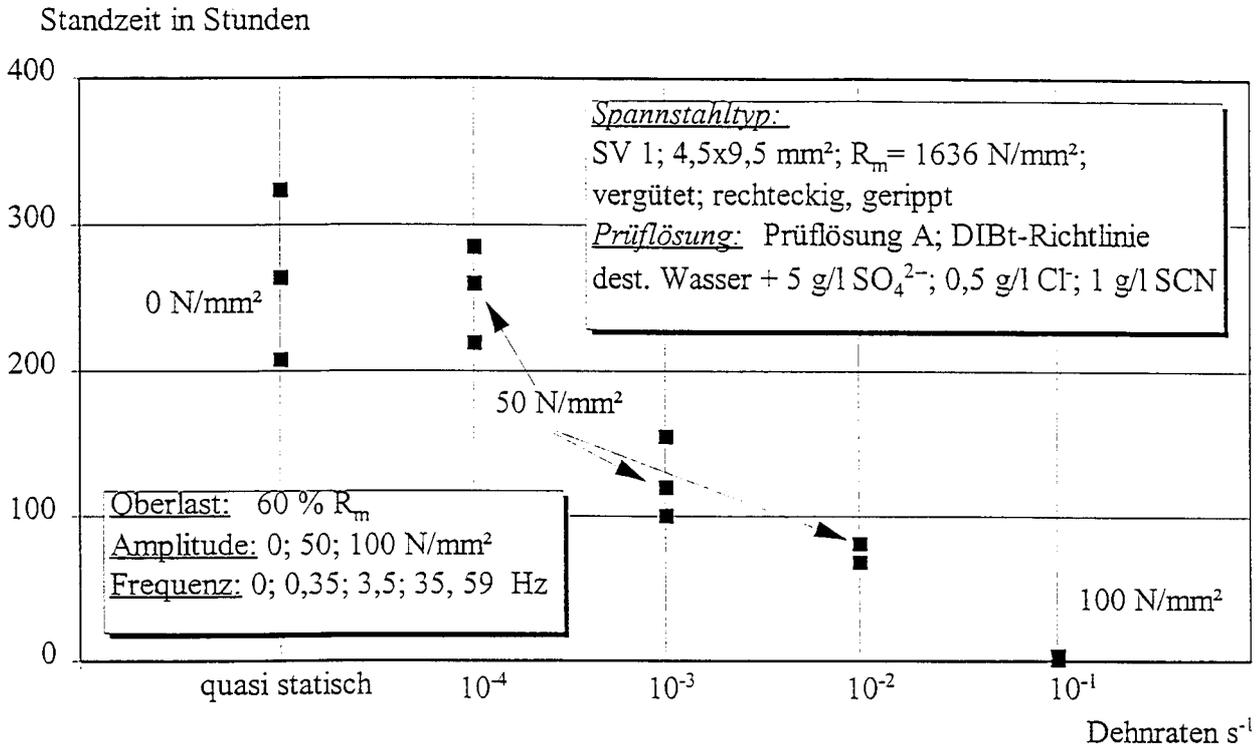


Bild B43: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche mit überlagerten praxisnahen Lastwechseln in der Prüflösung A nach DIBt-Richtlinie für den Spanndraht SV 1

Anzahl der Lastspiele

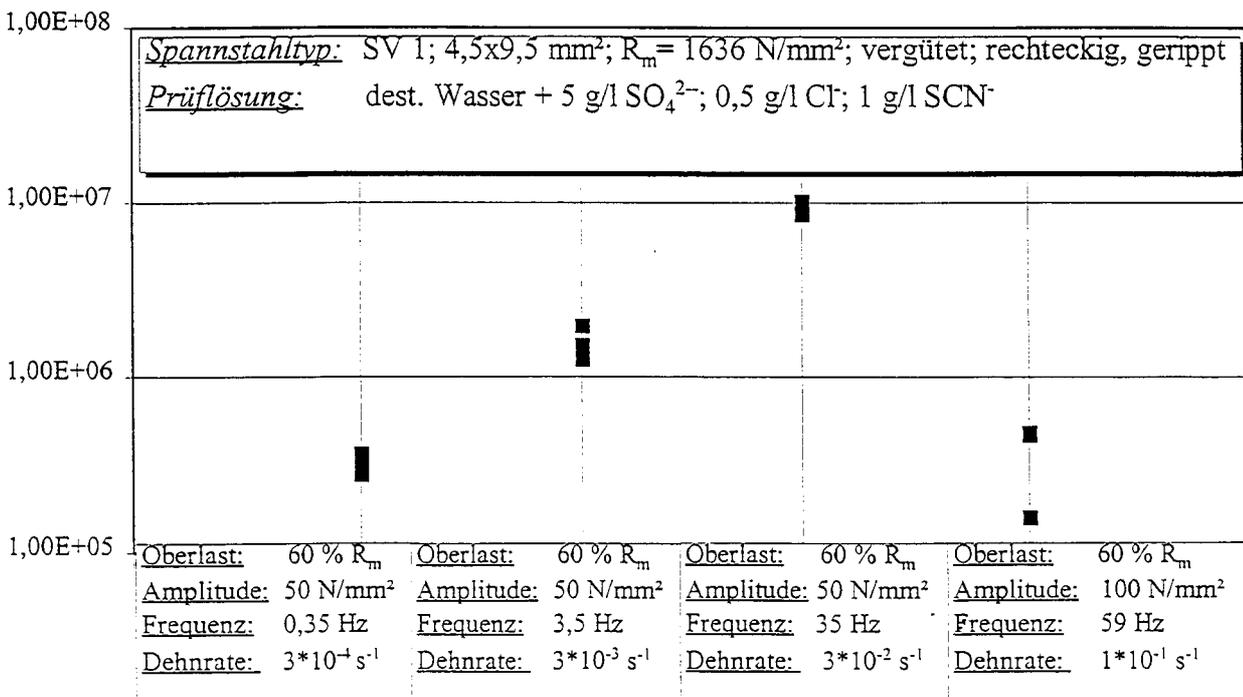


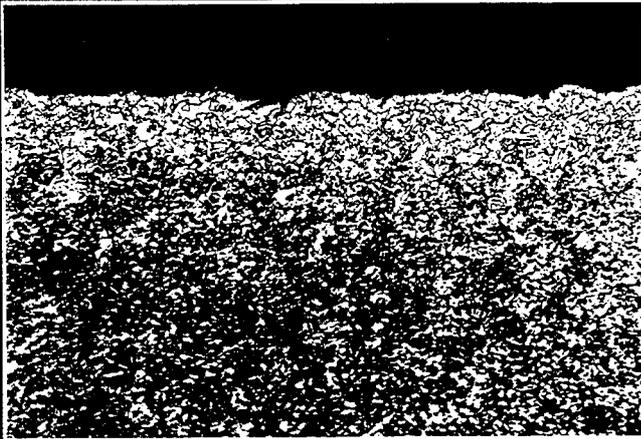
Bild B44: Alle Einzelergebnisse der Zeitstandversuche mit überlagerten praxisnahen Lastwechseln in der Prüflösung A nach DIBt-Richtlinie für den Spanndraht SV 1

Proben-Nr.: 2 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: starke Randentkohlung;
rein ferritisches Gefüge

Bemerkung: raue Oberfläche



50 µm

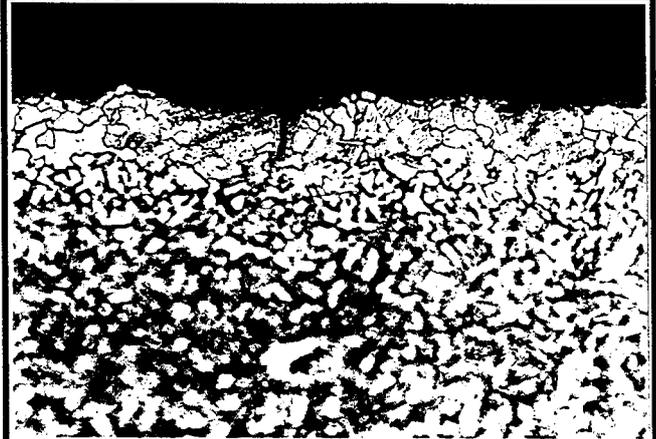
Vergrößerung: 200 : 1

Proben-Nr.: 2 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: s. links

Bemerkung:



20 µm

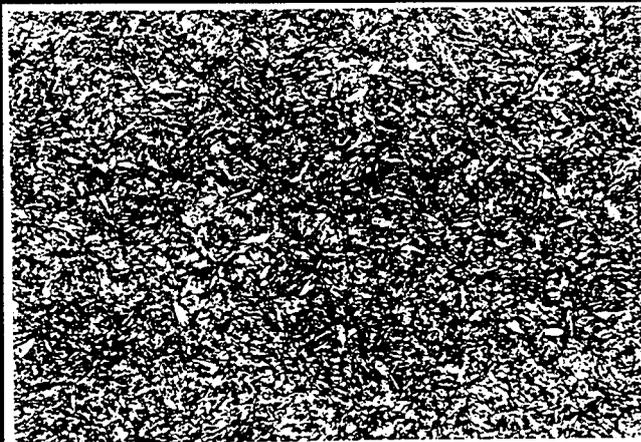
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 2 Probenmitte

Härte [HV10]: 491HV10

Gefüge: homogenes Vergütungsgefüge
angelassener Martensit

Bemerkung:



20 µm

Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 2 Probenmitte

Härte [HV10]:

Gefüge: s. links

Bemerkung:



10 µm

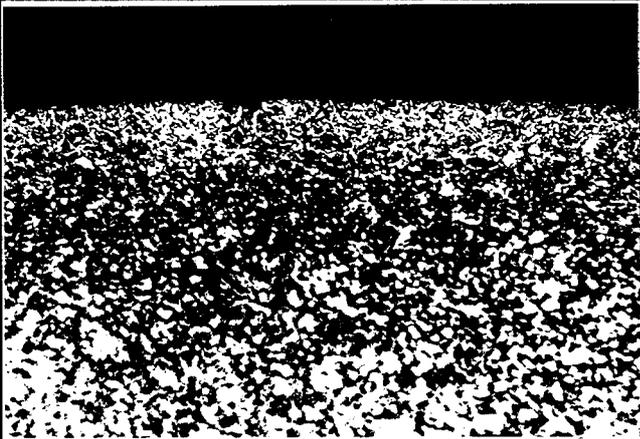
Vergrößerung: 1000 : 1

Proben-Nr.: 3 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: Randentkohlung;
 Gefüge aus Ferrit und Perlit (50:50)

Bemerkung: geringe Oberflächenrauigkeit



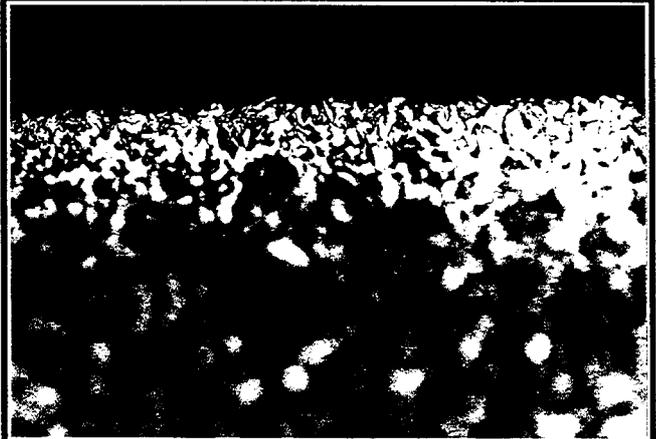
Vergrößerung: 200 : 1

Proben-Nr.: 3 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: s. links

Bemerkung:



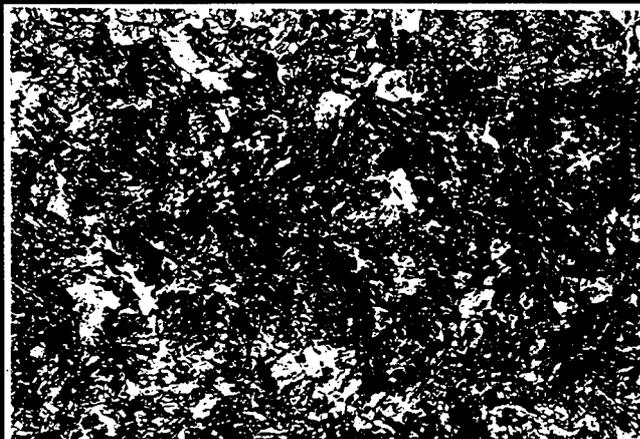
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 3 Probenmitte

Härte [HV10]: 472HV10

Gefüge: verformtes Gefüge;
 feinlamellarer Perlit

Bemerkung:



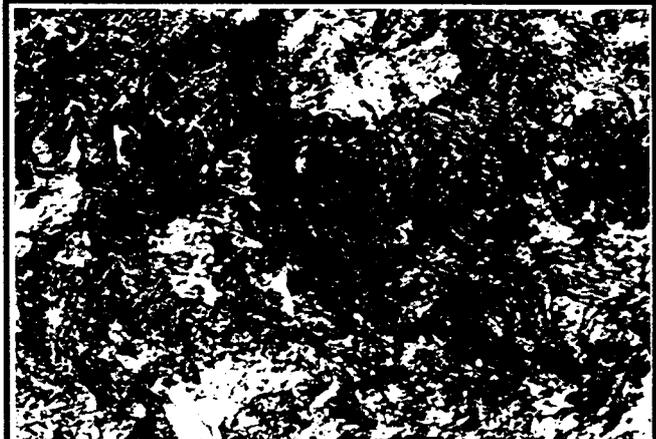
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 3 Probenmitte

Härte [HV10]:

Gefüge: s. links

Bemerkung:



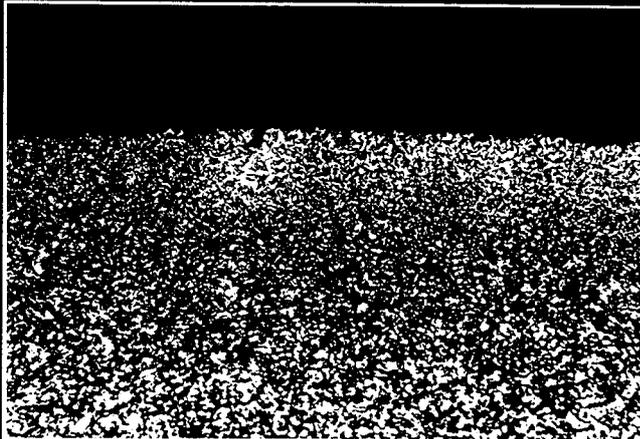
Vergrößerung: 1000 : 1

Proben-Nr.: 4 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: Randentkohlung;
Gefüge aus Ferrit und Perlit (50:50)

Bemerkung: starke Oberflächenrauigkeit,
teilweise kleine Risse



50 µm

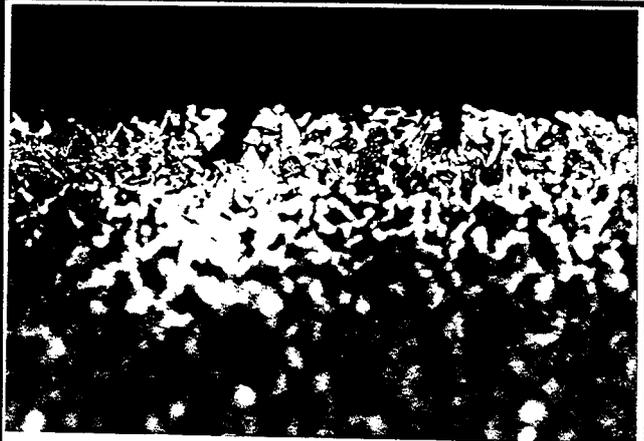
Vergrößerung: 200 : 1

Proben-Nr.: 4 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: s. links

Bemerkung:



20 µm

Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 4 Probenmitte

Härte [HV10]: 470HV10

Gefüge: stark verformtes Gefüge
feinlamellarer Perlit

Bemerkung:



20 µm

Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 4 Probenmitte

Härte [HV10]:

Gefüge: s. links

Bemerkung:



10 µm

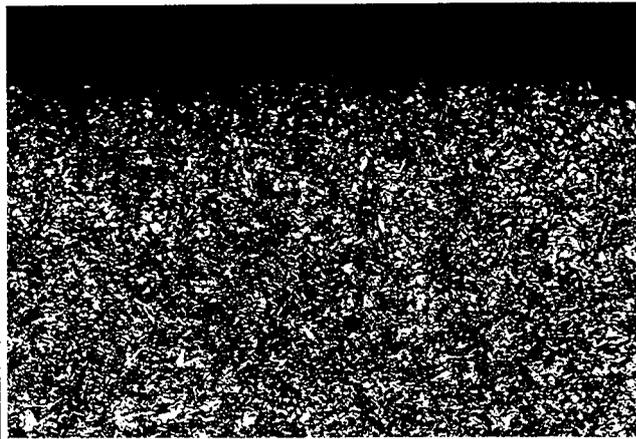
Vergrößerung: 1000 : 1

Proben-Nr.: 5 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: keine Randentkohlung:

Bemerkung: rauhe Oberfläche



50 µm

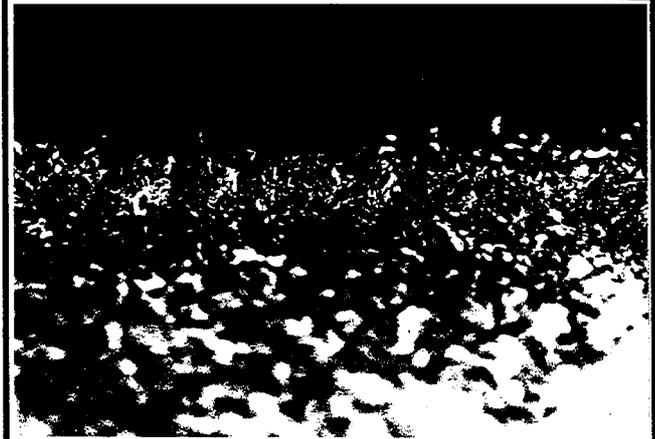
Vergrößerung: 200 : 1

Proben-Nr.: 5 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: s. links

Bemerkung:



20 µm

Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 5 Probenmitte

Härte [HV10]: 481HV10

Gefüge: verformtes Gefüge
feinlamellarer Perlit

Bemerkung:



20 µm

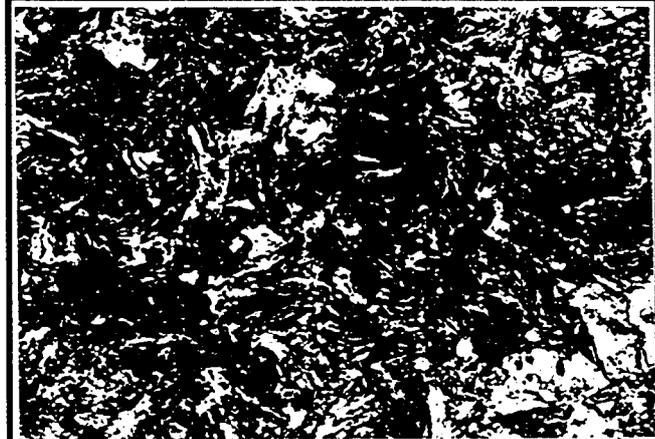
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 5 Probenmitte

Härte [HV10]:

Gefüge: s. links

Bemerkung:



10 µm

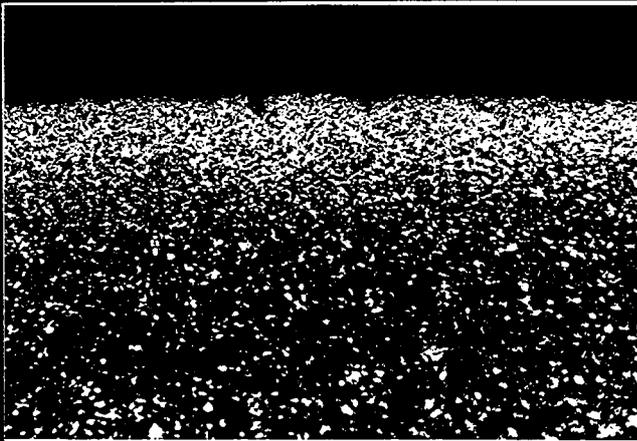
Vergrößerung: 1000 : 1

Proben-Nr.: 6 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: starke Randentkohlung;
Gefüge überwiegend ferritisch

Bemerkung: raue Oberfläche,
teilweise kleine Risse



50 µm

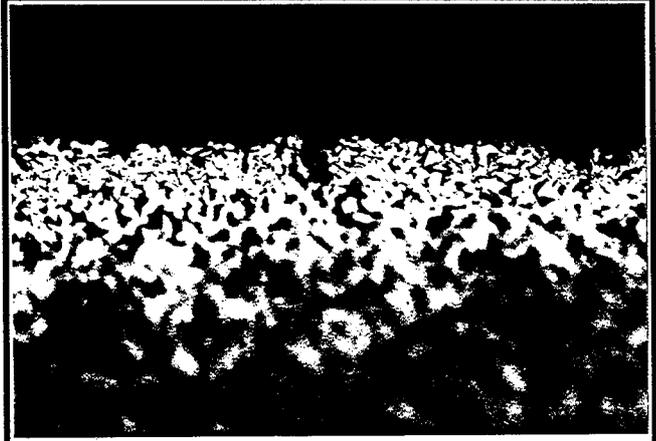
Vergrößerung: 200 : 1

Proben-Nr.: 6 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: s. links

Bemerkung:



20 µm

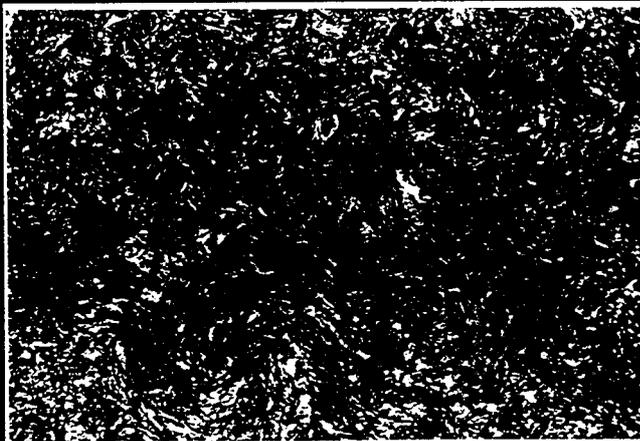
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 6 Probenmitte

Härte [HV10]: 486HV10

Gefüge: stark verformtes Gefüge;
feinlamellarer Perlit

Bemerkung:



20 µm

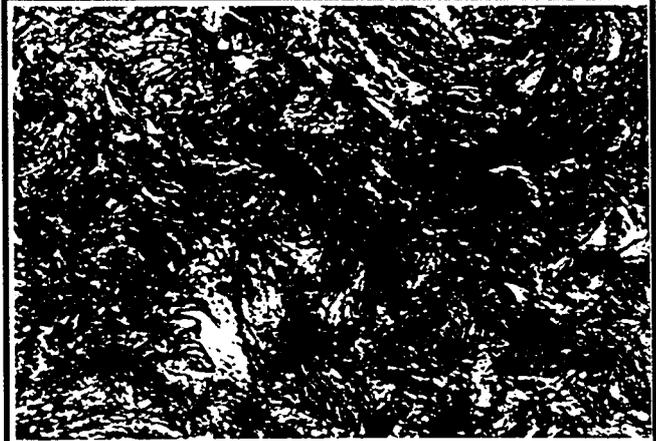
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 6 Probenmitte

Härte [HV10]:

Gefüge: s. links

Bemerkung:



10 µm

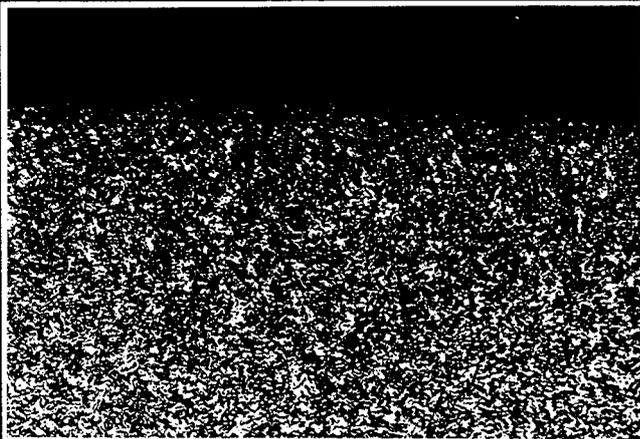
Vergrößerung: 1000 : 1

Proben-Nr.: 8 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: keine Randentkohlung

Bemerkung: geringe Oberflächenrauigkeit



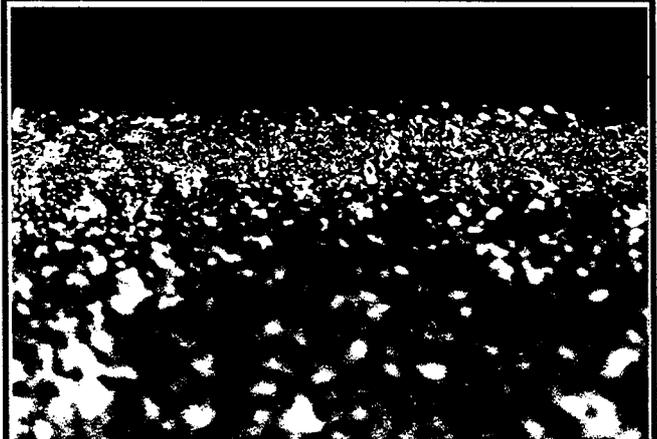
Vergrößerung: 200 : 1

Proben-Nr.: 8 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: s. links

Bemerkung:



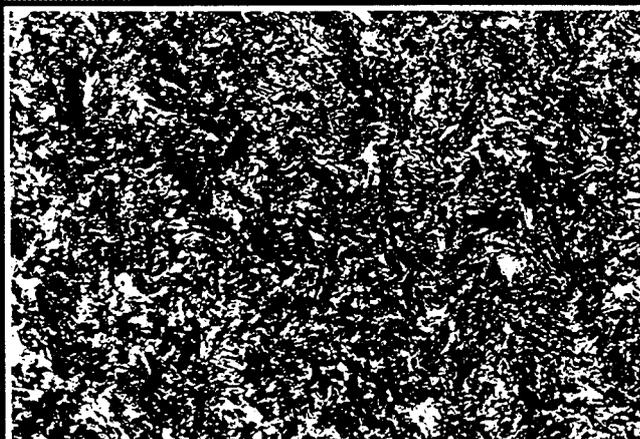
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 8 Probenmitte

Härte [HV10]: 491HV10

Gefüge: stark verformtes Gefüge;
feinlamellarer Perlit

Bemerkung:



Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 8 Probenmitte

Härte [HV10]:

Gefüge: s. links

Bemerkung:



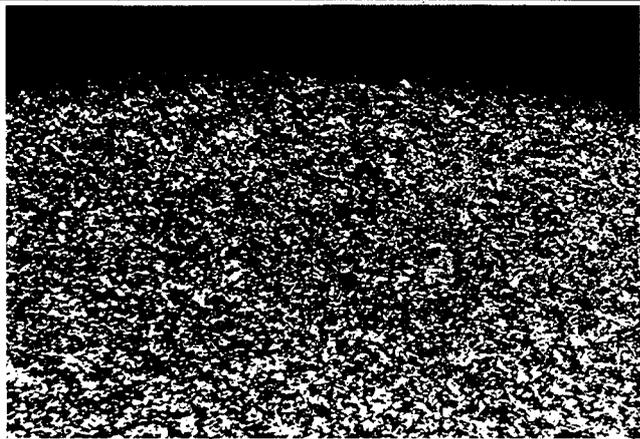
Vergrößerung: 1000 : 1

Proben-Nr.: 13 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: keine Randentkohlung;
feinkörnigeres Gefüge als im Kern

Bemerkung: geringe Oberflächenrauigkeit



50 µm

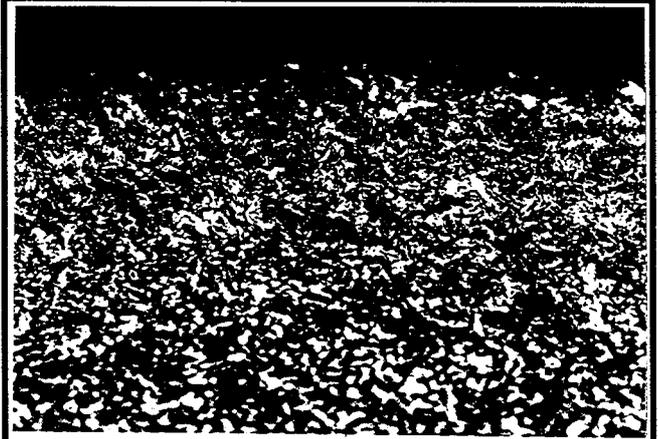
Vergrößerung: 200 : 1

Proben-Nr.: 13 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: s. links

Bemerkung:



20 µm

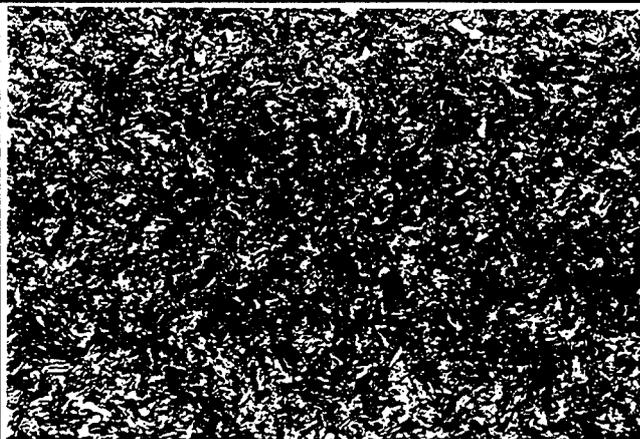
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 13 Probenmitte

Härte [HV10]: 544HV10

Gefüge: stark verformtes Gefüge;
feinlamellarer Perlit

Bemerkung:



20 µm

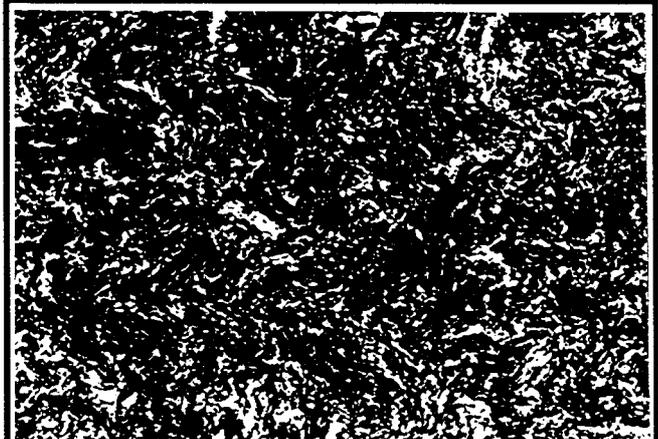
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 13 Probenmitte

Härte [HV10]:

Gefüge: s. links

Bemerkung:



10 µm

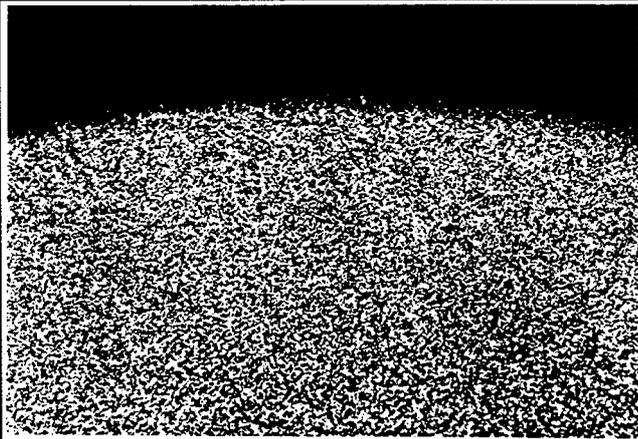
Vergrößerung: 1000 : 1

Proben-Nr.: 14 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: keine Randentkohlung;
feinkörnigeres Gefüge als im Kern

Bemerkung: geringe Oberflächenrauigkeit



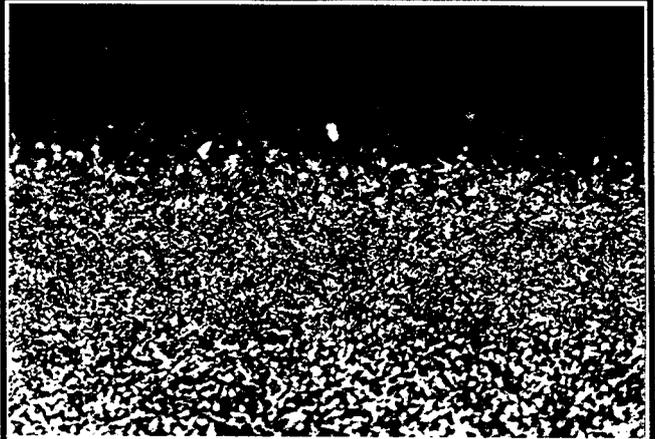
Vergrößerung: 200 : 1

Proben-Nr.: 14 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: s. links

Bemerkung:



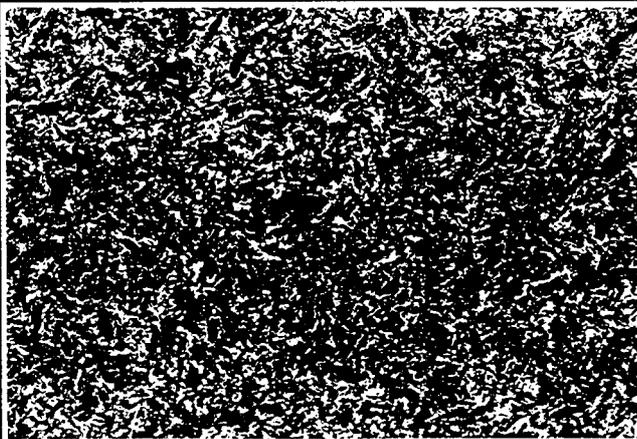
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 14 Probenmitte

Härte [HV10]: ---

Gefüge: stark verformtes Gefüge;
feinlamellarer Perlit

Bemerkung:



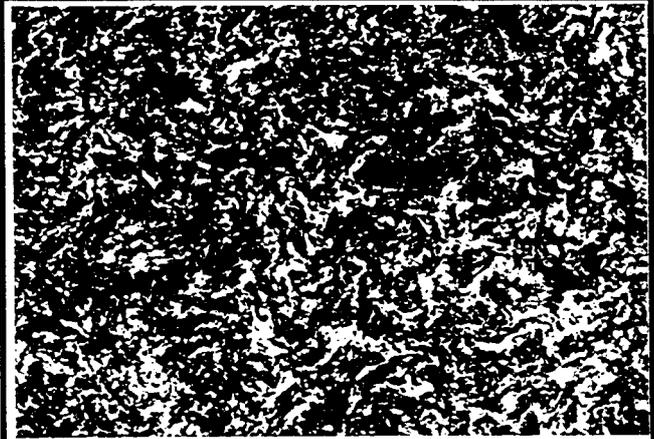
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 14 Probenmitte

Härte [HV10]:

Gefüge: s. links

Bemerkung:



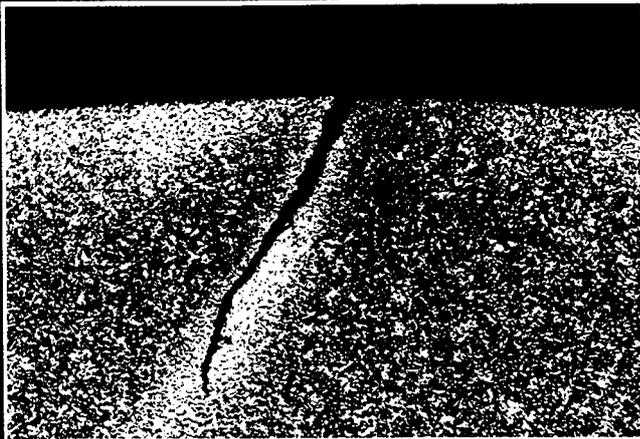
Vergrößerung: 1000 : 1

Proben-Nr.: 11 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: starke Randentkohlung, auch entlang
vereinzelter Risse;
Gefüge überwiegend ferritisch

Bemerkung: geringe Oberflächenrauigkeit
vereinzelt größere Risse;



50 µm

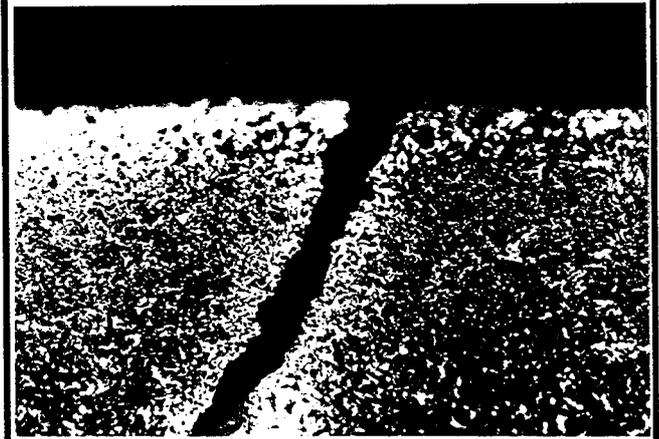
Vergrößerung: 200 : 1

Proben-Nr.: 11 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: s. links

Bemerkung:



20 µm

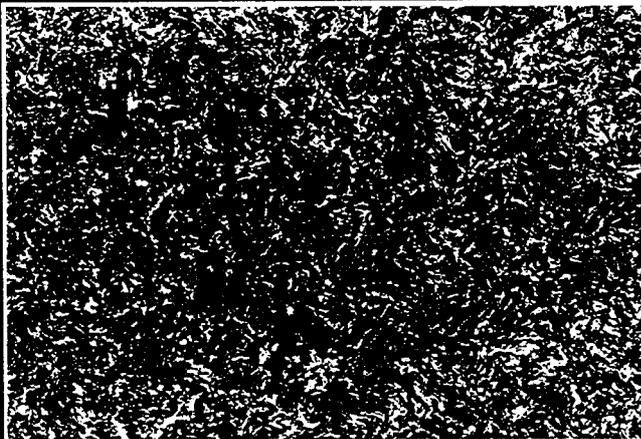
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 11 Probenmitte

Härte [HV10]: 562HV10

Gefüge: stark verformtes Gefüge;
feinlamellarer Perlit

Bemerkung:



20 µm

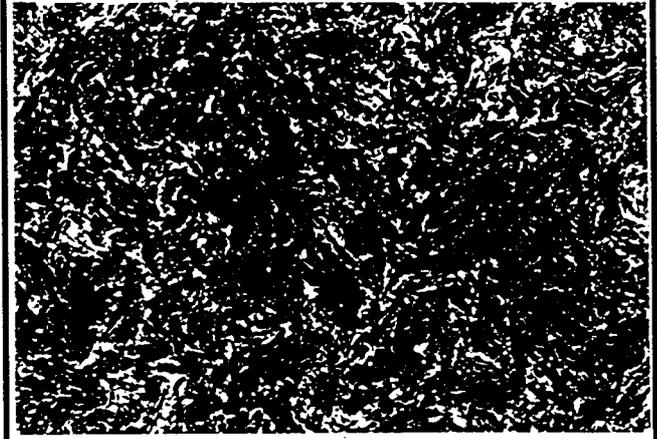
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 11 Probenmitte

Härte [HV10]:

Gefüge: s. links

Bemerkung:



10 µm

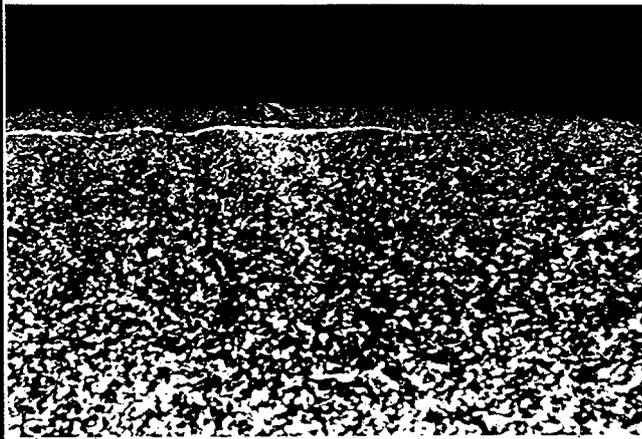
Vergrößerung: 1000 : 1

Proben-Nr.: 12 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: keine Randentkohlung;
feinkörnigeres Gefüge als im Kern

Bemerkung: rauhe Oberfläche;
Ferritteile unter der Oberfläche



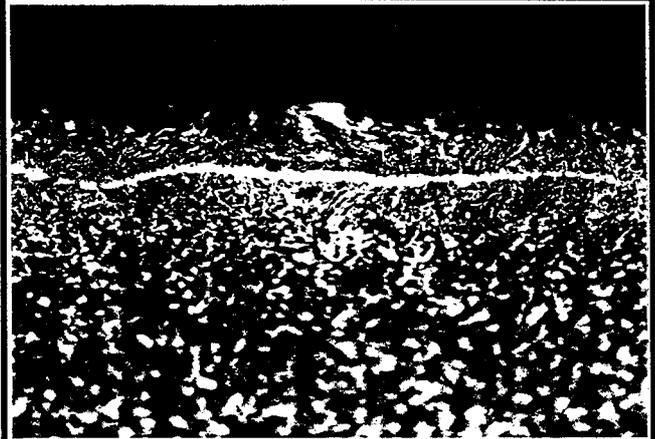
Vergrößerung: 200 : 1

Proben-Nr.: 12 Probenrand

Härte [HV10]:

Randgefüge: s. links

Bemerkung:



Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 12 Probenmitte

Härte [HV10]: 546HV10

Gefüge: stark verformtes Gefüge;
feinlamellarer Perlit

Bemerkung:



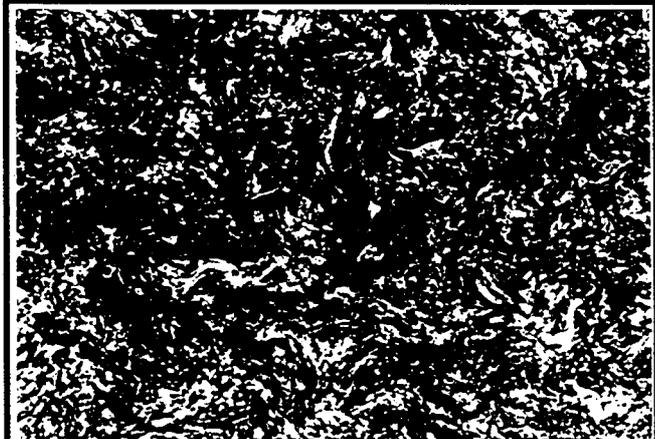
Vergrößerung: 500 : 1

Proben-Nr.: 12 Probenmitte

Härte [HV10]:

Gefüge: s. links

Bemerkung:



Vergrößerung: 1000 : 1