Die Bedeutung des Zinks beim Korrosionsschutz feuerverzinkter Stähle

Autor(en): **Böhni, Hans**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische Bauzeitung**

Band (Jahr): **96 (1978)**

Heft 22

PDF erstellt am: **29.03.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-73699

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Die Bedeutung des Zinks beim Korrosionsschutz feuerverzinkter Stähle

Von **Hans Böhni**, Zürich*)

Anwendungsformen und wirtschaftliche Bedeutung

Betrachtet man die verschiedenen Anwendungsformen des Zinks in der Technik, so kommt der korrosionshemmenden Wirkung dieses Elementes bei metallischen Werkstoffen, sei es als Reinzink, als Legierungskomponente oder auch als Verbindung, in den meisten Fällen eine ausgeprägte Bedeutung zu. In Bild 1 ist am Beispiel der *Bundesrepublik Deutschland* der Verbrauch von Zink nach Verwendungszwecken für das Jahr 1975 in Prozenten dargestellt. Etwa 40% des gesamten Zinkverbrauches werden für Verzinkungen verwendet und stehen damit direkt im Dienste des Korrosionsschutzes. Schliesst man noch weitere Anwendungsformen des Zinks wie Zinkhalbfabrikate, Zinkstaub, Zinkanoden und Zinkverbindungen mit ein, bei denen der Korrosionsschutz eine bedeutende, wenn auch nicht immer vorherrschende Rolle spielt, so ergeben sich noch weit höhere Prozentzahlen. Leider sind in diesem Zusammenhang keine weltweiten Angaben möglich, da die statistische Erfassung in den einzelnen Ländern unterschiedlich erfolgt.

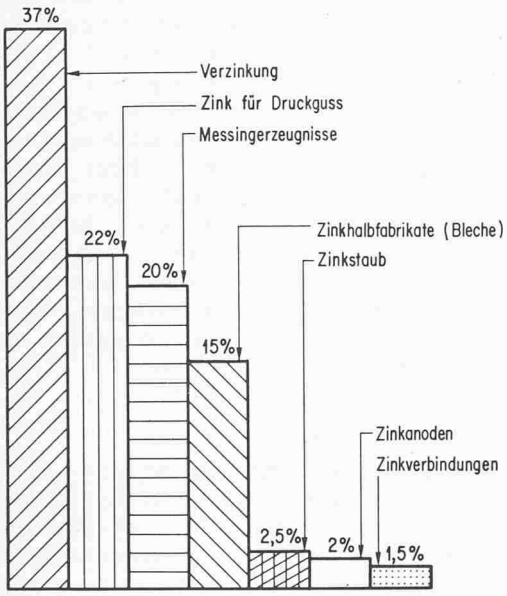


Bild 1. Zinkverbrauch nach Verwendungszwecken für das Jahr 1975 in der Bundesrepublik Deutschland [1]
Gesamtverbrauch 1975: 320000 t

Die verschiedenen Anwendungsformen des Zinks im Bereich des Korrosionsschutzes lassen vermuten, dass auch die Wirkungsweise dieses Elementes sehr unterschiedlich ist. Beim Schutze von Eisenwerkstoffen wurde früher infolge des im Vergleich zu Eisen unedlen Charakters des Zinks die kathodische Schutzwirkung besonders hervorgehoben. Neben Anwendungsgebieten, bei denen die Wirksamkeit dieses Schutzes ausser Zweifel steht, gibt es jedoch auch Bereiche wie zum Beispiel die zinkhaltigen Schutzüberzüge, bei denen der kathodische Schutz höchstens temporär wirksam ist. Der deckschichtbildenden Wirkung dieses Elementes kommt in diesen Fällen meist eine wesentlich grössere Bedeutung zu. Unter atmosphärischen Korrosionsbedingungen ist diese Deckschichtbildung eingehend untersucht worden. Relativ schwerlösliche Zinkverbindungen ergeben unter solchen Verhältnissen wirksame Schutzschichten. Welche Bedeutung weist aber die Deckschichtbildung bei Immersionsverhältnissen auf, wie sie beispielsweise bei feuerverzinkten Wasserleitungen vorherrschen?

Das *Korrosionsverhalten feuerverzinkter Stähle in Hausinstallationssystemen* führte in letzter Zeit zu heftigen Kontroversen, wobei einzelne das Korrosionsverhalten mitbestimmende Grössen meist in überspitzer Weise hervorgehoben und für das Versagen des Korrosionsschuttes verantwortlich gemacht wurden. Das Verständnis für die Zusammenhänge, das für eine sachliche Beurteilung notwendig ist, geht dabei verloren. Im vorliegenden Fall, wo die Schutzschichtbildung unter Immersionsbedingungen von ganz verschiedenen Grössen abhängt und ein komplexes Zusammenspiel der verschiedenen Faktoren erfordert, ist eine zusammenhängende Betrachtungsweise ganz besonderns wichtig. In Anbetracht der grossen praktischen Bedeutung von feuerverzinkten Stählen in Installationssystemen erscheint es deshalb angebracht, diesen Problemkreis anhand der zur Zeit vorliegenden wissenschaftlichen Grundlagen einmal gesamthaft darzustellen.

Die Schutzschichtbildung unter Immersionsbedingungen

Verfolgt man das Korrosionsverhalten eines feuerverzinkten Stahles unter neutralen Immersionsbedingungen anhand des experimentell messbaren Ruhepotentials, so stellt man, ähnlich wie etwa bei Zinkstaubanstrichen, einen kontinuierlichen Potentialanstieg über den Bereich des kathodischen Schutzes hinaus fest (siehe Bild 2). Während bei Zinkstaubanstrichen nur eine Deckschichtbildung aus Zinkkorrosionsprodukten als Ursache für dieses Verhalten in Frage kommt [3, 4], sind bei feuerverzinkten Stahloberflächen auch noch andere Gründe denkbar. Untersuchungen an älteren, bewährten feuerverzinkten Wasserleitungen haben nämlich gezeigt, dass die vorhandenen Schutzschichten nur sehr geringe Zinkmengen enthalten und grösstenteils aus

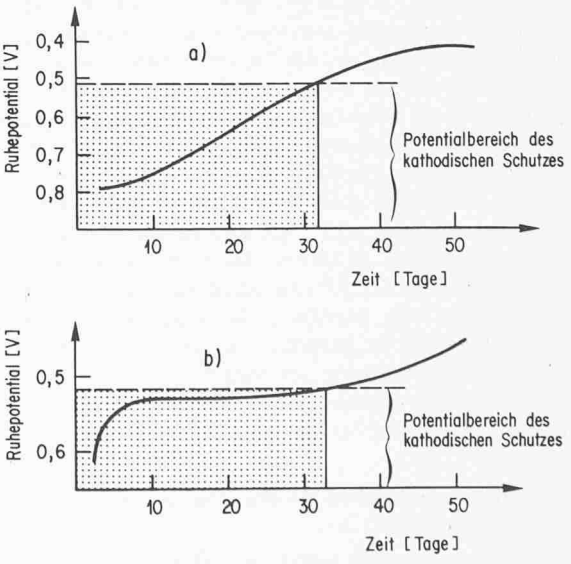


Bild 2. Zeitlicher Verlauf des Ruhepotentials unter Immersionsbedingungen
a) feuerverzinkter Stahl (nach *Kruse* [2])
b) mit Zinkstaubanstrich beschichteter Stahl [3, 4]

*) Die vorliegenden Ausführungen entstammen dem Eröffnungsreferat «Über die Bedeutung des Zinks im Rahmen des Korrosionsschutzes metallischer Werkstoffe», das der Autor an der 82. Gesamtarbeitstagung der Schweiz. Vereinigung der Farben- und Lackchemiker im Herbst 1977 in Zürich gehalten hat.

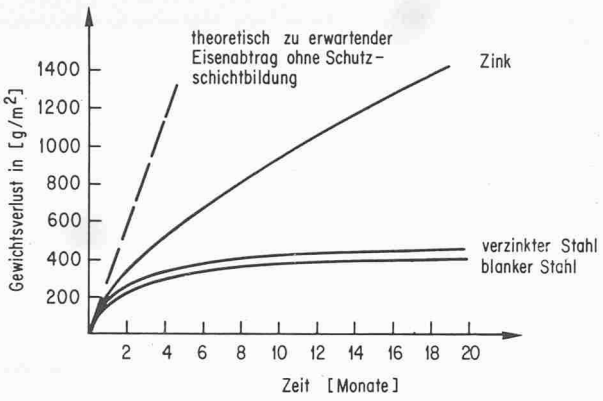


Bild 3. Das Korrosionsverhalten von blankem und feuerverzinktem Stahl bzw. von Reinzink in schnell fliessendem Grundwasser (nach *Böhni* [6])

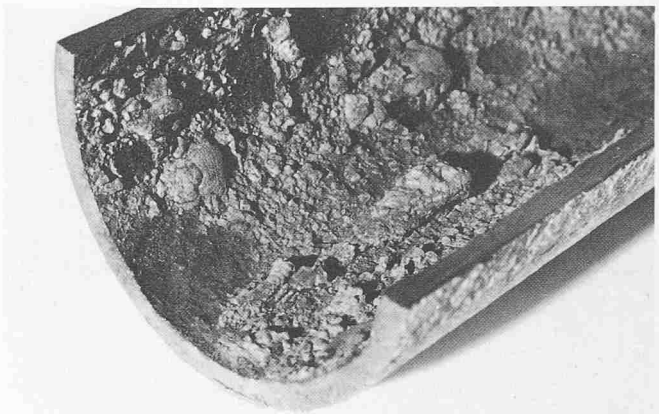


Bild 4. Lokaler Korrosionsangriff infolge von Makroelementbildung («Rostpusteln») in einer feuerverzinkten Wasserleitung

Eisenoxiden bestehen [5]. Weitere Zweifel über die Bildung korrosionshemmender Zinkkorrosionsprodukte ergeben sich auch, wenn man vergleichsweise das Korrosionsverhalten von feuerverzinktem und blankem Stahl bzw. reinem Zink in schnell fliessendem Wasser verfolgt (Bild 3). Der theoretische Metallabtrag ohne Deckschichtbildung trifft beim verzinkten Stahl nur für die Anfangsphase zu. Schon nach kurzer Expositionsdauer nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit infolge der Schutzschichtbildung stark ab und erreicht nach etwa einjähriger Versuchsdauer kleine, praktisch vernachlässigbare Werte. Analoge Versuche mit blankem Stahl unter gleichen Verhältnissen ergeben nun interessanterweise ein praktisch identisches Resultat; auch hier entstehen ausserordentlich wirksame Schutzschichten. Anderseits stellt man aber bei reinem Zink ein völlig anderes Verhalten fest; hier ist nur eine geringe Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit festzustellen; von einer Bildung korrosionshemmender Schutzschichten kann nicht gesprochen werden. Ein entsprechendes Verhalten wurde auch an feuerverzinkten Stahlrohren während der Anfangsphase festgestellt [7]. Diese zunächst etwas überraschenden Ergebnisse bestärken die Vermutung, dass die Schutzschichtbildung in erster Linie auf die Anwesenheit des Eisens zurückgeführt werden muss und der korrosionshemmende Einfluss des Zinks andere Ursachen besitzt.

Betrachtet man vorerst nur das ausserordentlich günstige Verhalten des blanken Stahles, so muss festgehalten werden, dass dies nur unter den angegebenen Versuchsbedingungen, nämlich in dauernd und gleichmässig schnell fliessendem Wasser zutrifft. Solche Verhältnisse treten aber in der Praxis nicht einmal in öffentlichen Wasserleitungsnetzen, geschweige denn in Haushaltinstallationen mit häufig stagnierendem Wasser auf. Als Folge davon kommt es zur Bildung lokaler Makroelemente, den sogenannten *«Rostpusteln»* mit einem entsprechend lokalen Korrosionsangriff (Bild 4), der bis zur Perforation der Rohrleitungen führen kann. Der korrosionshemmende Einfluss des Zinks muss deshalb hauptsächlich in Zusammenhang mit der Bildung und dem Wachstum dieser Makroelemente beurteilt werden.

Lokale Korrosionsangriffe

Bild 5 zeigt schematisch einen Querschnitt durch eine lokale Korrosionsstelle. Der Bereich des Metallabtrags wird dabei bekanntlich durch eine Rostmembran von der Umgebung angekapselt, wodurch sich die Intensität des lokalen Angriffs noch verstärkt. Bei den chemischen und elektrochemischen Vorgängen innerhalb und in unmittelbarer Umgebung des Lokalelementes lassen sich dabei drei für die

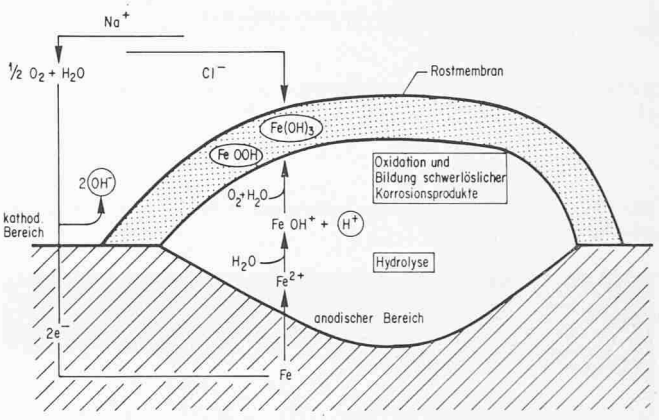


Bild 5. Wirkungsweise makroskopischer Belüftungselemente auf einer Stahloberfläche in sauerstoffhaltigen neutralen Wässern (nach *Kaesche* [8])

Entstehung und Stabilität der Makroelemente besonders wichtige Teilvorgänge unterscheiden:

1. Bildung von Belüftungselementen,
2. Hydrolyse der primären Korrosionsprodukte,
3. Bildung sekundärer, schwerlöslicher Korrosionsprodukte.

Belüftungselemente entstehen in Wasserleitungen immer dann, wenn beispielsweise infolge von Unebenheiten auf der Oberfläche, eingeschwemmter Fremdkörper oder konstruktiv bedingter Spalten *ungleichmässige Strömungsverhältnisse* und damit lokale Unterschiede in der Diffusionsgrenzschichtdicke auf der Metalloberfläche entstehen. Im Bereich der geringeren Strömung ergibt sich durch die grössere Grenzschicht eine verlangsamte, in neutralen Angriffsmedien korrosionsgeschwindigkeitsbestimmende O_2-Diffusion an die Metalloberfläche. In Verbindung mit der schneller und gleichmässig umströmten Umgebung führt dies im Innern des Elementes zu einer verstärkten Metallauflösung, während im Bereich der ebenen Umgebung die kathodische O_2-Reduktion überwiegt. Bild 6 zeigt die Verhältnisse als Folge einer lokalen Unebenheit auf der Metalloberfläche.

Die lokale, unausgeglichene Verteilung der anodischen und kathodischen Teilstromdichten bewirkt zusammen mit der auf die Eisenauflösung folgenden *Hydrolyse* der Fe^{2+}-Ionen eine *Ansäuerung* des Angriffsmediums im Innern und eine Alkalisierung des Elektrolyten im äusseren Teil des Lokalelementes. Die Deckschichtbildung wird dadurch innen erschwert bzw. überhaupt unterbunden, aussen jedoch infolge der pH-Erhöhung gefördert. Der Korrosionsangriff im Innern des Elementes wird auf diese Weise verstärkt und der

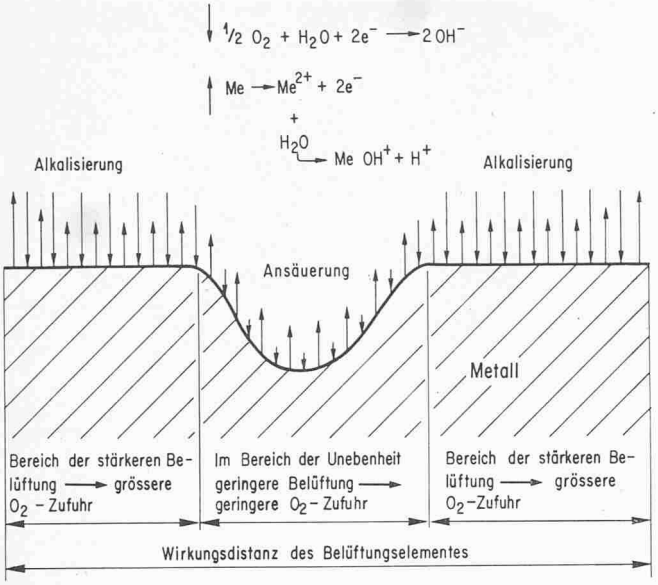


Bild 6. Wirkungsweise eines Belüftungselementes infolge einer lokalen Unebenheit auf der Metalloberfläche (vgl. Text)

Tabelle 1. Hydrolysetendenz verschiedener Metallionen, pH-Werte 1 m Metallchloridlösungen, 25 °C

$MeCl_x$	pH-Wert
$ZnCl_2$	5,2
$NiCl_2$	4,5
$CuCl_2$	2,4
$FeCl_2$	2,2
$AlCl_3$	2,1
$CrCl_3$	1,2

Tabelle 2. Löslichkeit verschiedener Eisen- und Zinkverbindungen [9, 10]

Verbindung	Löslichkeitsprodukt
$Zn(OH)_2$	10^{-16}–10^{-17}
$ZnCO_3$	$\sim 10^{-8}$
$Fe(OH)_2$	$\sim 10^{-14}$
$Fe(OH)_3$	$\sim 10^{-36}$

Bild 7a. Aufbau und Zusammensetzung einer Feuerverzinkungsschicht. Querschliff

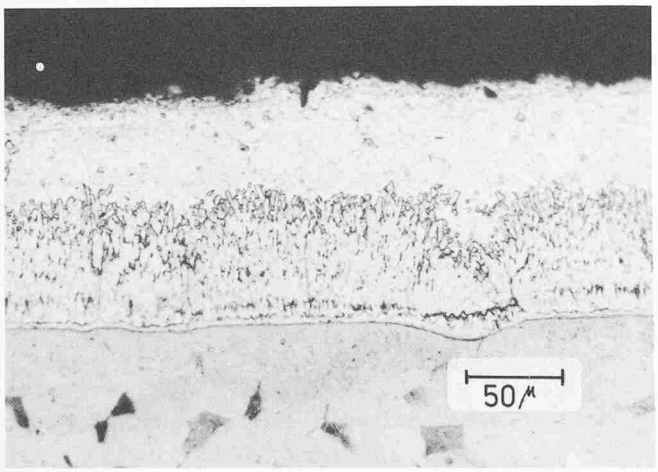
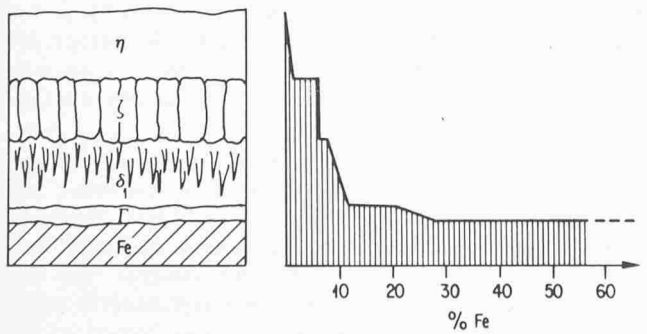


Bild 7b. Aufbau und Zusammensetzung einer Feuerverzinkungsschicht. Schema des Aufbaus einer Feuerverzinkungsschicht auf Eisen und Zusammensetzung der einzelnen Fe/Zn-Legierungsschichten (nach *Schramm* [11])



Γ: Gammaschicht; stark haftend
δ: Deltaschicht; hart, spröde
ζ: Zetaschicht; hart, spröde
η: Reinzinkschicht; zäh

lokale Angriffscharakter noch ausgeprägter. Auf welche Weise kann nun das Zink diese Teilprozesse beeinflussen?

Während auf die Entstehung von Belüftungselementen kein unmittelbarer Einfluss zu erwarten ist, tritt bezüglich Hydrolysetendenz bei den Zinkionen ein wesentlicher Unterschied auf. Tabelle 1 zeigt, dass die Zinkionen im Vergleich zu den primär gebildeten Eisen-II-Ionen eine sehr viel geringere Neigung zur Hydrolyse aufweisen. Die Ansäuerung des Elektrolyten ist deshalb beim Zink viel weniger ausgeprägt.
Bei der Bildung *sekundärer, schwerlöslicher Korrosionsprodukte,* die für die Entstehung von Membranen erforderlich ist, sind ebenfalls Unterschiede zwischen Eisen und Zink festzustellen. Die charakteristische Aufoxidation des relativ leichtlöslichen 2-wertigen Eisens im Bereiche höherer O_2-Gehalte zum schwerlöslichen 3-wertigen Eisen entfällt beim Zink. In Tabelle 2 sind in diesem Zusammenhang die Löslichkeitsprodukte einiger wichtiger Eisen- und Zinkverbindungen angegeben. Ein Vergleich dieser Werte zeigt, dass das Zink infolge der doch wesentlich besseren Löslichkeit seiner Verbindungen weit weniger zur Bildung das Lokalelement abkapselnder Membrane neigt, welche für die Stabilisierung der ursprünglichen Belüftungszelle und damit auch für das Wachstum des Makroelementes von grosser Bedeutung sind.

Versucht man nun, das Korrosionsverhalten von feuerverzinkten Stählen unter Immersionsbedingungen zu charakterisieren, so ergibt eine Berücksichtigung aller erwähnten Aspekte folgende Beurteilung:

1. Um die Bildung von Belüftungselementen zu vermeiden, ist zunächst eine glatte Zinkoberfläche, gefolgt von gleichmässig ausgebildeten Fe/Zn-Legierungsschichten erforderlich (Bild 7a). Bild 7b zeigt in diesem Zusammenhang schematisch den Aufbau einer Feuerverzinkungsschicht; gleichzeitig ist auch die prozentuale Zusammensetzung der werkstoffseitig anschliessenden Legierungsschichten angegeben [11].
2. Während der Anfangsphase der Korrosion erfolgt ein schneller Abbau der Reinzinkschicht ohne Schutzschichtbildung. Infolge der geringen Hydrolysetendenz des Zinks werden in Oberflächennähe möglicherweise günstige Voraussetzungen für die nachfolgende Schutzschichtbildung geschaffen.

3. Das nach dem Abbau der Reinzinkschicht in den folgenden Fe/Zn-Legierungsschichten in zunehmendem Masse zur Verfügung stehende Eisen (siehe Bild 7b) ermöglicht die Bildung korrosionshemmender Rostschutzschichten. Das gleichzeitig noch in Lösung gehende Zink vermindert dabei die Hydrolysewirkung und verhindert infolge der höheren Löslichkeit der Zinkkorrosionsprodukte auch die Stabilisierung von Makroelementen. Die Ausbildung von grossflächigen Lokalelementen wird auf diese Weise offenbar unterdrückt.

Zusammenfassung

Das Korrosionsverhalten feuerverzinkter Stähle unter Immersionsbedingungen wird von ganz verschiedenen Grössen beeinflusst. Zur Vermeidung grossflächiger Belüftungselemente, welche die lokalen Korrosionsangriffe einleiten, ist neben einer glatten Zinkoberfläche ein einwandfreier, gleichmässiger Aufbau der anschliessenden Eisen-Zink-Legierungsschichten erforderlich. Ein möglichst gleichmässiger Abtrag der Reinzinkschicht in der Anfangsphase schafft vermutlich günstige Voraussetzungen für die nachfolgende Schutzschichtbildung. Unebene Verzinkungsschichten, konstruktiv bedingte Spalten wie auch eingeschleppte Fremdablagerungen stören die Schutzschichtbildung und fördern die Entstehung von Belüftungselementen [7, 12].

Für das Korrosionsverhalten blanker wie auch feuerverzinkter Stahlrohre sind jedoch auch die hydrodynamischen Verhältnisse im Angriffsmedium von entscheidender Bedeutung. Gleichmässig schnell fliessendes Wasser mit entsprechend dünnen Diffusionsgrenzschichten an der Metalloberfläche führt eher zur Bildung kompakter, dichter und damit schützender Deckschichten. In Haushaltinstallationssystemen mit zeitlich und örtlich häufig stagnierendem Wasser sind diese Verhältnisse jedoch kaum erfüllt, und als Folge davon wird die Entstehung lokaler Korrosionsangriffe gefördert. Im Falle von feuerverzinkten Stählen verhindert das Zink jedoch die Stabilisierung solcher Makroelemente auch unter relativ ungünstigen hydrodynamischen Bedingungen recht wirkungsvoll, wie das meist vorteilhafte Langzeitverhalten feuerverzinkter Wasserleitungen in der Praxis zeigt. Zur weiteren Verminderung von Korrosionsschäden muss jedoch auch den «Betriebsverhältnissen» in Haushaltinstallationssystemen eine grössere Beachtung geschenkt werden.

Neben dem Aufbau der Feuerverzinkungsschicht und den Strömungsverhältnissen hängt das Korrosionsverhalten sicher auch von der chemischen Zusammensetzung der Gebrauchswässer ab. Leider liegen bis heute in dieser Hinsicht keine systematischen Untersuchungen vor, die eine eingehende Beurteilung dieser Verhältnisse erlaubten. Sicherlich darf angenommen werden, dass alle Bestandteile, welche deckschichtzerstörend wirken bzw. die Bildung leichtlöslicher Korrosionsprodukte begünstigen, sich auch hier ungünstig bemerkbar machen.

Abschliessend darf festgestellt werden, dass für einen wirksamen Korrosionsschutz ein komplexes Zusammenspiel der verschiedenen Faktoren erforderlich ist, so dass die bekanntlich grosse Ungewissheit bei Voraussagen über das Korrosionsverhalten in der Praxis weiter nicht erstaunt. Im Blick auf den korrosionsschützenden Einfluss des Zinks ist festzuhalten, dass dieser ebenfalls sehr verschiedenartig ist und eine einfache Betrachtungsweise nur unter Berücksichtigung des kathodischen Schutzes und der Deckschichtbildung durch Zinkkorrosionsprodukte der Sache nicht gerecht wird.

Literaturverzeichnis

[1] *Metallstatistik 1956–75:* Metallgesellschaft AG, Frankfurt *63* (1976).
[2] *Kruse C. L.:* Werkstoffe und Korrosion *26* (1975) 454.
[3] *Theiler F.:* Diss. ETH-Zürich, 1972.
[4] *Böhni H.:* XII. FATIPEC Kongress, Verlag Chemie, Weinheim (1974) 49.
[5] *Friehe W., Schwenk W.:* Heizung, Lüftung, Haustechnik *24* (1973) 13.
[6] *Böhni H.:* unveröffentlicht.
[7] *Werner G., Wurster E., Sontheimer H.:* «gwf»-Wasser/Abwasser *114* (1973) 105.
[8] *Kaesche H.:* Die Korrosion der Metalle, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966.
[9] *Feitknecht W.:* Métaux et Corrosion *23* (1947) 192.
[10] *Weast R. C.* (ed.): Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland/Ohio, 1970/71 (51st ed.).
[11] *Schramm I.:* Z. Metallkunde *36* (1944) 203.
[12] *Friehe W.:* Mannesmann Forschungsber. *619* (1975).

Adresse des Verfassers: Prof. Dr. *H. Böhni*, Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion, ETH-Hönggerberg, 8093 Zürich

Zementgehalt eines normenkonformen Betons

Von **Nicolas R. Weiss**, Zürich

Die tiefgreifende Wirtschaftskrise im Bauwesen hat auch im Betonbau negative Auswüchse zur Folge gehabt. Es handelt sich um Fälle der Zement-Unterdosierung mit dem Ziel einer fragwürdigen Einsparung an Baukosten, wobei über diese Unterdosierung entweder schon in der Planung oder erst in der Ausführung entschieden wird. Im folgenden werden die wieder aktuell gewordenen Probleme des Zementgehaltes und dessen Kontrolle erläutert.

Norm SIA 162

Die einschlägige Norm SIA für die Berechnung, Konstruktion und Ausführung von Bauwerken aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton (162/1968) sagt unter Art. 2.05 aus: «Für Beton mit Stahleinlagen sind in der Regel mindestens 300 kg Zement auf den m³ fertig verdichteten Beton zu verwenden. Bei Bauwerken, die Witterungseinflüssen und anderen schädlichen Einwirkungen dauernd entzogen sind, darf die Zementmenge bis auf 250 kg/m³ vermindert werden, wenn im übrigen die in Absatz 3 (siehe Tabelle: Verlangte Nennwerte für die Würfeldruckfestigkeit) vorgeschriebenen Festigkeiten gewährleistet bleiben.

Die gleiche Zementreduktion ist auch bei Bauwerken im Freien gestattet, wenn durch Versuche belegt wird, dass Dichtigkeit und Frostbeständigkeit die erforderlichen Werte erreichen.»

Aus dem Zitat geht hervor, dass die Norm die *Festigkeit und* die *Zementmenge als Qualitätskriterien* differenziert festlegt (Tabelle 1). Die Zementmenge beeinflusst die *Dichtigkeit*, die *Witterungsbeständigkeit* und den *Korrosionsschutz* der Betonarmierung, die als wichtige Betoneigenschaften in der Norm aufgrund jahrzehntelanger praktischer Erfahrung gefordert werden.