

Über das Korrosionsverhalten von Metallen im Bauwesen

Autor(en): **Bukowiecki, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische Bauzeitung**

Band (Jahr): **86 (1968)**

Heft 48: **Sonderheft der GEP**

PDF erstellt am: **17.05.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-70191>

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.

am Konsolkopf von $\pm 6,4$ mm, während die tatsächlich gemessenen bei der Stütze II bloss 2,27 bis 3,99 mm betrugen. Die Differenz erklärt die grosse Mitwirkung des Überbaues als torsionssteifer Kasten, der das konzentrierte Torsionsmoment auf die drei Stützen I, II und III verteilt (vgl. Bild 9).

2.7 Schlussbetrachtungen

Einige Daten der Baugeschichte mögen abschliessend die reibungslose Zusammenarbeit aller Beteiligten illustrieren:

Jan. – April 1963
Mai – Juli 1963

Projektwettbewerb
Prüfung der Projekte

Sept. – Dez. 1963
Januar 1964
Juli 1965
September 1966

Submission
Baubeginn
Ende Rohbau
Belastungsprobe

Adresse der Verfasser: *Erwin Stucki und Heinrich Hofacker*, 8006 Zürich, Engweg 7.

Über das Korrosionsverhalten von Metallen im Bauwesen

DK 620.19:669:69

Von Prof. Dr. A. Bukowiecki, ETH, Zürich/EMPA, Dübendorf

Bei den nachstehenden Ausführungen handelt es sich um den umgearbeiteten Text einer vierstündigen Korrosionsvorlesung, die vom Verfasser an der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich im Rahmen des Fortbildungskurses für Bauingenieure «Bauchemie und Baustoffkunde» gehalten wurde. In den zwei ersten Abschnitten wird eine allgemein gehaltene Einleitung in das Korrosionsgebiet gegeben, in den weiteren Abschnitten auf mehrere für das Bauwesen praktisch wichtige Korrosionsfälle eingegangen.

1. Ursachen der Korrosionsanfälligkeit metallischer Werkstoffe

Im Unterschied zu nichtmetallischen Werkstoffen, wie Natursteine, Beton, Kunststoffe usw., werden verschiedene technisch wichtige Metalle und Legierungen bereits durch lufthaltiges *flüssiges Wasser*, zum Teil ohne Mitwirkung von besonders aggressiven Agenzien, angegriffen und sind damit in starkem Masse korrosionsanfällig. Aus diesem Grund findet man in der Natur nur wenige, nämlich ausgesprochen «edle» Metalle, wie zum Beispiel Gold und Platin, in elementarem Zustand, die übrigen dagegen chemisch gebunden – in Form von oxidischen oder auch sulfidischen oder carbonatischen Erzen. Eine besonders starke Korrosionsneigung ist für unlegierte und schwach legierte Eisenwerkstoffe, Stahl und Gusseisen, charakteristisch – das Korrosionsprodukt, der Rost (FeOOH), allgemein bekannt und gefürchtet.

Sauerstoff allein ist bei mässigen Temperaturen nicht imstande, auf Metalle merklich korrodierend zu wirken (blank polierte Stahlstücke lassen sich in trockener Luft beliebig lange lagern, ohne dass sich ihr Aussehen ändert), weil schon der erste, gemäss der Gleichung $\text{Me} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}$ auf der Metalloberfläche entstehende, noch sehr dünne und daher *unsichtbare Oxidfilm* von etwa 10 bis 50 Angström Dicke den Oxydationsvorgang praktisch unterbindet, so dass sich das Metall trotz seiner Reaktionsneigung «passiv» verhält. Erst bei sehr hohen Temperaturen wird dieser Schutzfilm bei einzelnen Metallen (unter anderem Eisen, Kupfer) derart durchlässig, dass sich ihre Oberfläche in kurzer Zeit in sichtbare dicke Oxidschichten umwandelt (oberhalb von etwa 400°C Bildung von schwarzgrauem «Zunder», bei 200 bis 350°C «Anlauffarben»).

Bei Zimmertemperatur treten merkliche Korrosionsangriffe erst auf, wenn der schützende dünne Oxidfilm durch eine *Flüssigkeit* zerstört wird. Die intensiven Korrosionen vom «Wasserstoff-Typus», wie etwa ein Säureangriff auf Eisenwerkstoffe (zum Beispiel $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$) oder ein Laugenangriff auf Aluminium ($\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaAlO}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \uparrow$) werden dadurch eingeleitet, dass die aggressiven Flüssigkeiten den Oxidfilm auf den entsprechenden Metallen zerstören.

An unlegierten und schwach legierten Eisenwerkstoffen wird der Oxidfilm bereits durch *reines Wasser* abgebaut, worauf ein Korrosionsangriff unter Rostbildung folgt: $2 \text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{FeOOH}$. Der schwerlösliche Rost entsteht an den angegriffenen Objekten als ein lockerer, kaum haftender Belag, der nicht imstande ist, eine nennenswerte Verlangsamung der Korrosionsreaktion zu bewirken.

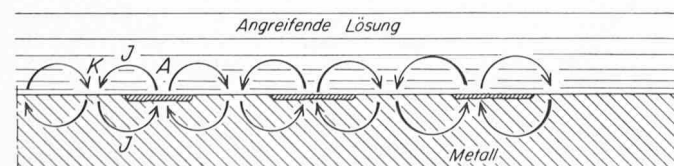


Bild 1. Zum Mechanismus der Korrosionsangriffe durch wässrige Flüssigkeiten: Kurzgeschlossene galvanische Elemente an einer korrodierenden Metalloberfläche (A anodische Stellen, K kathodische Stellen, J galvanischer Strom)

Viele wichtige *Nichteisenmetalle*, darunter Aluminium, Kupfer, Nickel, Zinn und andere, werden – im Gegensatz zu den rostanfälligen Eisenwerkstoffen – durch flüssiges Wasser nicht angegriffen, weil sie sich an der Luft mit einem *wasserbeständigen Oxidfilm* überziehen. An anderen Nichteisenmetallen kann sich anstelle des durch Wasser zerstörten Oxidfilmes unter gewissen Bedingungen mit der Zeit eine *sekundäre korrosionshemmende Schutzschicht* ausbilden (zum Beispiel eine carbonatreiche Schicht an Zink und Blei beim atmosphärischen Korrosionsangriff). Die genannten wasserbeständigen Metalle können jedoch eine Korrosion erleiden, wenn das darauf einwirkende flüssige Wasser «*depassivierende*», das heisst den natürlichen oxidischen Schutzfilm zerstörende Agenzien enthält. Zu «Depassivatoren» gehören unter anderem *Wasserstoffionen* (saure Lösungen) und *Chloridionen*. Besonders hervorzuheben ist die Rolle von *Hydroxylionen* (alkalische Reaktion), die bei den einen Metallen depassivierend und damit korrosionsfördernd wirken (unter anderem auf Aluminium, Blei, Zink), bei anderen Metallen dagegen (so insbesondere bei Eisenwerkstoffen) den Oxidfilm stabilisieren und auf diesem Wege zum Aufhalten des Korrosionsangriffs beitragen.

Die bekannte «*Spannungsreihe*» (Tabelle I) kann nicht ohne weiteres zu bindenden Prognosen über das Korrosionsverhalten der Metalle herangezogen werden, weil Oxidfilme bei einzelnen Metallen das Potential so sehr in «edler Richtung» verschieben, dass sich die Reihenfolge der Korrosionsanfälligkeit ändert (zum Beispiel Aluminium: relativ «unedel» und dennoch gegen Wasser und auch schwache Säurelösungen widerstandsfähig).

Tabelle 1. «Spannungsreihe» einiger wichtiger Metalle

(Normalpotentiale bei 25°C in Volt)

Au $\rightarrow \text{Au}^+$	+ 1,42	«edle» Metalle
Ag $\rightarrow \text{Ag}^+$	+ 0,80	
Cu $\rightarrow \text{Cu}^{2+}$	+ 0,34	
H ₂ $\rightarrow 2 \text{H}^+$	0,00	
Pb $\rightarrow \text{Pb}^{2+}$	– 0,13	«unedle» Metalle
Sn $\rightarrow \text{Sn}^{2+}$	– 0,14	
Ni $\rightarrow \text{Ni}^{2+}$	– 0,25	
Cd $\rightarrow \text{Cd}^{2+}$	– 0,40	
Fe $\rightarrow \text{Fe}^{2+}$	– 0,44	
Cr $\rightarrow \text{Cr}^{3+}$	– 0,71	
Zn $\rightarrow \text{Zn}^{2+}$	– 0,76	
Al $\rightarrow \text{Al}^{3+}$	– 1,67	
Mg $\rightarrow \text{Mg}^{2+}$	– 2,34	

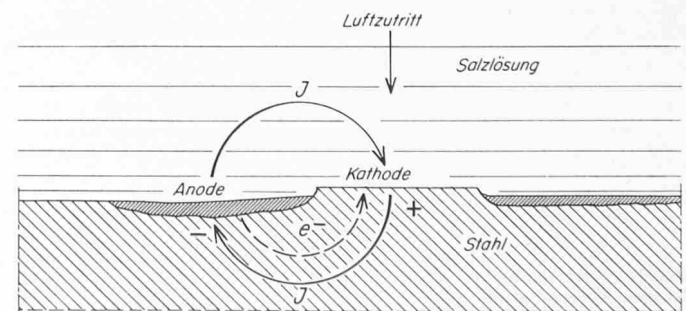


Bild 2. Wirkungsweise eines galvanischen Korrosionselementes, erläutert am Beispiel «Stahl / lufthaltige Salzlösung»

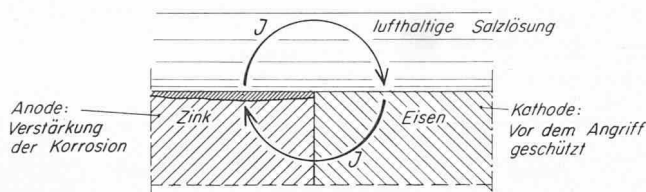


Bild 3. Makroskopisches «Kontaktelement» an der Berührungsfläche von zwei verschiedenen Metallen

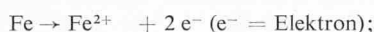
Wegen ihrem allgemein günstigeren Korrosionsverhalten werden manche *Nichteisenmetalle als Rostschutzmittel* für Eisenwerkstoffe verwendet. Zink, Zinn, Nickel, Chrom und andere werden zu diesem Zweck als *dünne Metallüberzüge* eingesetzt. Chrom findet zudem als korrosionshemmender Legierungszusatz bei der Herstellung von *nicht-rostenden Stählen* Verwendung, weil sich hochlegierte Eisenwerkstoffe bei einem Chromgehalt von über 12 bis 13% gegenüber flüssigem Wasser passiv verhalten. Der an Chromoxid reiche, korrosionshemmende Oberflächenfilm auf den nichtrostenden Stählen ist sogar gegenüber vielen salzreichen und schwach sauren Lösungen beständig. Auch er kann allerdings bei Gegenwart von grossen Mengen an Depassivatoren (unter anderem Wasserstoff- und Chloridionen) sowie bei stark behinderter Sauerstoffzufuhr (zum Beispiel schwach «belüftete» enge Spalten) zerstört werden.

2. Elektrochemischer Mechanismus der Metallkorrosion

Da die Metalle gute Stromleiter sind und ihre Oberfläche niemals ganz regelmässig ist, sondern Stellen verschiedener Reaktionsfreudigkeit aufweist, verhalten sie sich unter dem Einfluss von wässrigen Flüssigkeiten, die ihrerseits eine merkliche elektrische Leitfähigkeit aufweisen, wie die Elektroden galvanischer Elemente.

Nach der heute allgemein anerkannten elektrochemischen Theorie der Korrosionsvorgänge hat man sich vorzustellen, dass auf der Oberfläche korrodierender Metalle unzählige *kurzgeschlossene galvanische Elemente* von mikroskopischen oder bloss submikroskopischen Dimensionen in Tätigkeit begriffen sind, wobei der eigentliche Korrosionsangriff nur auf den anodischen Stellen erfolgt (Bild 1). Die Wirkungsweise eines galvanischen «Korrosionselementes» wird in Bild 2 am Beispiel «Stahl/lufthaltige Salzlösung» erläutert:

Aktivere Stellen der Metalloberfläche, wie zum Beispiel Korngrenzen, Bereiche stärkerer mechanischer Spannungen und dergleichen werden nach der dort rascher erfolgenden Zerstörung des Oxidfilms zu *Anoden* und korrodieren nach der Gleichung:



weniger aktive, oft noch mit Oxidresten behaftete *kathodische Stellen* korrodieren selber nicht, ermöglichen indessen einen galvanischen Sauerstoffverbrauch:



und wirken damit als «Sauerstoffelektroden».

Der Rost FeOOH bildet sich erst als Produkt von *sekundären Fällungsreaktionen*:

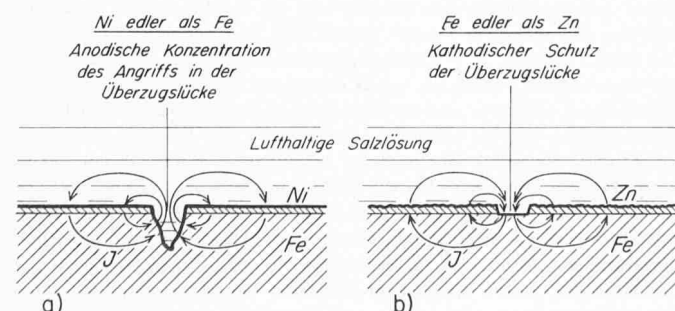
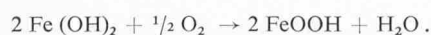


Bild 5. Korrosionsverhalten von mit undichten Metallüberzügen versehenen Stahlobjekten

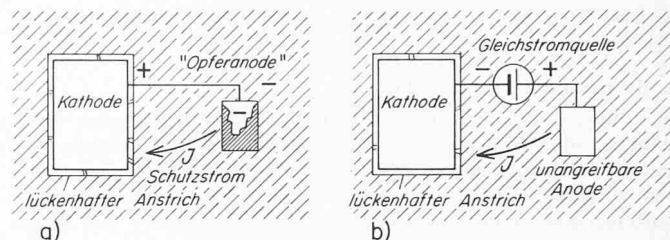


Bild 4. Kathodischer Schutz, erläutert am Beispiel von im Erdboden verlegten, angestrichenen Stahlobjekten:

- a) Schutz mit einer korrodierenden «Opferanode»
b) Schutz mit Fremdstrom (Anode aus einem korrosionsbeständigen Material)

Da diese, an sich schwerlösliche Verbindung in einer gewissen Entfernung von der korrodierenden Metalloberfläche entsteht, haftet sie darauf kaum und übt *keine angriffsverzernde Wirkung* aus.

Zu beachten sind die Vorzeichen der Elektroden: die Anode bildet den Minus-, die Kathode den Pluspol des galvanischen Elementes. Der Strom wird im Metall durch die Elektronen, in der angreifenden Flüssigkeit durch Ionen übertragen; seine Richtung wird in Übereinstimmung mit der elektrotechnischen Konvention angegeben (vom Pluspol zum Minuspol im metallischen Leiter).

Eine Besonderheit der Korrosionserscheinungen bilden Angriffe unter Betätigung *makroskopischer Korrosionselemente*. Bei den «*Kontaktkorrosionen*» an *Metallkombinationen* (Bild 3) wird das *unedlere Metall* (vgl. die Reihenfolge der Tabelle I) zur *Makroanode* und korrodiert stärker als in unkombiniertem Zustand, während das *edlere Metall* als *Makrokathode* einen *geschwächten Angriff* erfährt, indem an diesem Metall die anodische Reaktion zufolge einer starken Elektronenzufuhr vom unedleren Metall gehemmt wird.

Die beiden praktischen Varianten des auf dieses Prinzip zurückgehenden *kathodischen Korrosionsschutzverfahrens* sind in Bild 4 für den besonders wichtigen Fall von im Erdboden verlegten Stahlobjekten schematisch angegeben (dieser elektrochemische Schutz im vorliegenden Fall bloss eine Ergänzung zum Anstrich darstellend). Man kann das zu schützende Objekt durch Kombination mit einer unedleren «*Opferanode*» (meist eine Magnesiumlegierung) oder unter Einsatz des Schutzstromes aus einer *besonderen Gleichstromquelle* (zum Beispiel Gleichrichter) zur Kathode machen. Bei einer ausreichend hohen Schutzstromstärke wird der Korrosionsangriff am kathodisch geschalteten Metall praktisch gänzlich unterbunden.

Die Kontaktkorrosionen können sich auch auf der Oberfläche von mit *lückenhaften Metallüberzügen* versehenen Objekten abspielen. Eine ausgeprägte Korrosionsgefährdung des kleinflächigen Anoden ergebenden Grundmetalls infolge einer erheblichen Konzentration des galvanischen Stromes wird in Bild 5a am Beispiel eines undichten Nickelüberzuges am Stahl erläutert («*Lochfrass*») am unedleren Stahl, weil Nickel eine grosse Kathodenfläche bildet).

Als *sicherer* können Überzüge aus einem sich gegenüber dem Grundmetall anodisch verhaltenden Metall, wie zum Beispiel Zink (Bild 5b), angesehen werden. Dabei muss allerdings ein korrosiver Abtrag des Schutzmetalls in Kauf genommen werden.

Auch die sogenannten «*Belüftungselemente*» könnten Ursache von starken örtlichen Korrosionen sein. Die Makro-Korrosionselemente dieser Art entstehen dann, wenn die Oberfläche eines von einer ionenhaltigen wässrigen Flüssigkeit umgebenen Metalls *besser* und *schlechter belüftete Bereiche* aufweist. Der schützende Oxidfilm wird nämlich an den schwächer belüfteten Stellen (zum Beispiel in tiefen Spalten, Bild 6) rascher zerstört und nicht wieder gebildet,

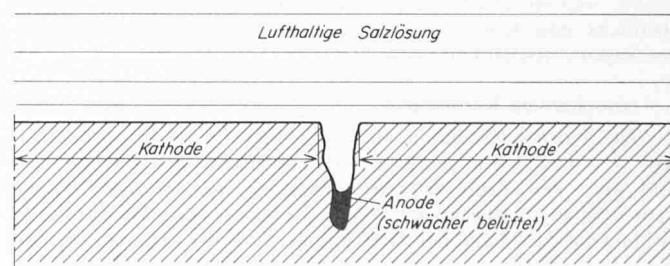


Bild 6. Spaltkorrosion (starker Angriff in schlecht «belüftetem» Spalt)

so dass diese Stellen zu Makroanoden und damit zu lokalen Korrosionsherden werden.

3. Korrosionen in Wasserleitungen

Für die aus unlegierten Eisenwerkstoffen bestehenden Rohrleitungen für Leitungswasser gilt theoretisch, dass sie unter Abwesenheit von Schutzüberzügen auf ihrer Oberfläche in sehr starkem Masse von der Korrosion bedroht sind, weil das Wasser stets auch gelösten Luftsauerstoff enthält (Rostbildung). Bei mittelharten und harten Wässern, die merkliche Mengen an Calciumhydrocarbonat mit sich führen, besteht allerdings oft die Möglichkeit, dass auf der Metalloberfläche mit der Zeit eine gut haftende *Schutzschicht aus Calciumcarbonat und Rost* entsteht – vorausgesetzt, dass das Wasser keine «überschüssige freie Kohlensäure» enthält (eine bestimmte Menge an gelöstem Kohlendioxid hält das Hydrocarbonat in gelöstem Zustand und ist deshalb für die Schutzbildung erforderlich; dagegen setzt sich ein Überschuss an diesem Gas einer Schutzschichtbildung entgegen). Örtliche Schlammablagerungen in Wasserleitungen erschweren das Zustandekommen dieses natürlichen Korrosionsschutzes, indem sie manchmal Anoden von Belüftungselementen entstehen lassen (Bild 7). *Weiches Wasser greift Eisenwerkstoffe* kontinuierlich an, wobei die Angriffstärke mit dem Sauerstoffgehalt des Wassers zunimmt.

Auch die zum Schutze von Stahl-Rohrleitungen öfters benützten *Zinküberzüge* werden durch weiches, lufthaltiges Wasser angegriffen. Dagegen bilden sich an diesen Überzügen carbonatische Schutzschichten aus mittelhartem Wasser *rascher* als am überzugsfreien Stahl, und es besteht oft auch ein *kathodischer* Schutz des Grundmetalls am Boden von Poren und kleineren Lücken der Zinkschicht. Bei sehr heissem Wasser ist allerdings eine «Umpolung» nicht auszuschliessen (Zink kann gegenüber Stahl kathodisch werden).

Die Lebensdauer von Rohrleitungen kann verlängert werden, wenn man das Wasser «entsauert» (Entfernung von „überschüssigem“ Kohlendioxid) und, wenn nötig, *aufhärtet*.

4. Korrosionen bei Wasser-Kreisläufen

In Zentralheizungen und anderen Installationen, die mit im Kreislauf zirkulierendem Wasser gefüllt sind, liegen die Korrosionsverhältnisse insofern anders als in den Leitungen für durchlaufendes Wasser, als die Wassermenge in solchen Systemen beschränkt ist. Carbonatreiche Schutzschichten bilden sich hier mangels einer ununterbrochenen Nachlieferung von Calciumhydrocarbonat seltener, aber die Rostbildung *verlangsamt sich* auch unter Abwesenheit von Schutzschichten mit der Zeit stark, weil der im eingefüllten Wasser enthaltene *Luftsauerstoff verbraucht* und nur in beschränkter Masse nachgeliefert wird. Bei den Zentralheizungen kann das Wasser praktisch nur im Ausdehnungsgefäss wieder «belüftet» werden, und die Luftaufnahme erfolgt nur ganz langsam, wenn dieses Gefäss selber nicht in den Kreislauf eingeschaltet ist. Eine erhöhte Korrosionsgefahr besteht aber während der Betriebspausen, falls die Installationen geöffnet und das Wasser abgelassen wird (reichlicher Sauerstoffzutritt an die nasse Metalloberfläche).

Bei den offenen Wasserkreisläufen ist der Abtrag von aus Eisenwerkstoffen bestehenden Apparateanteilen erheblich. In diesem Fall empfiehlt es sich oft, das Wasser zu inhibieren. Als *korrosionshemmende Inhibitoren* können hier unter anderem folgende Verbindungen eingesetzt werden: *Chromate*, *Nitrite* oder *Phosphate* (in Form von Natriumsalzen), als Agenzien, die den Oxidfilm auf der Eisenoberfläche abdichten; *Natriumsilikat* (Wasserglas), als Substanz, die den Oxidfilm stabilisiert und die Produkte der bereits aufgetretenen Korrosionsreaktionen «verkleben» soll; *emulgierbare Öle*, die einen schützenden Ölfilm am Metall entstehen lassen usw. Der Inhibitorzusatz muss in Gegenwart von merklichen Mengen an de-passivierenden Agenzien, zum Beispiel an Chloriden im Wasser entsprechend erhöht werden. Eine Inhibitor-*Unterdosierung* ist zu vermeiden, weil an allfällig ungeschützt bleibenden Stellen der Metalloberfläche eine Korrosion unter Bildung von örtlichen tiefen Anfrassungen auftreten kann.

5. Atmosphärische Korrosion

Die Korrosionsangriffe an unmittelbar im Freien belassenen oder an unter Dach gelagerten Metallobjekten treten schon deshalb auf, weil dann zeitweise *kleine Mengen flüssiges Wasser* (zum Beispiel als Regentropfen, Tau, Kondenswasser usw.) zur Einwirkung auf das Metall kommen. Eisenwerkstoffe rosten dabei relativ rasch, weil der für einen solchen Angriff erforderliche Luftsauerstoff nur ganz dünne Wasserschichten zu durchwandern hat.

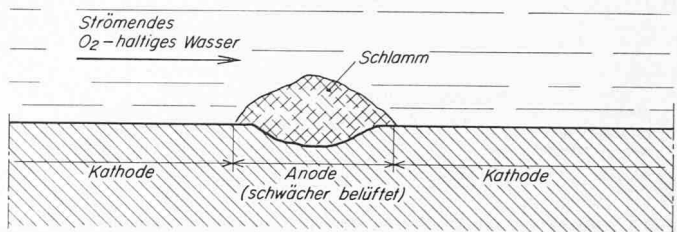
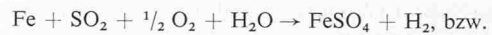


Bild 7. Korrosion unter der lockeren Schlammablagerung in einer Rohrleitung

Das in den Grossstädten und Industriegegenden in merklichen Mengen in die metallangreifenden Wasserschichten auf Eisenwerkstoffen gelangende *Schwefeldioxyd* wirkt korrosionsfördernd, indem es mit Eisen unter Bildung von Eisensulfat reagiert:



und dieses Salz sich oberhalb der «kritischen» Feuchtigkeit (60 bis 70%) unter Wasserdampfaufnahme aus der Luft *verflüssigt*, so dass immer wieder neue Mengen von flüssigem Wasser auf der Metalloberfläche für einen Korrosionsangriff unter Rostbildung zur Verfügung stehen.

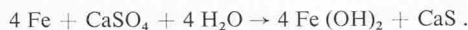
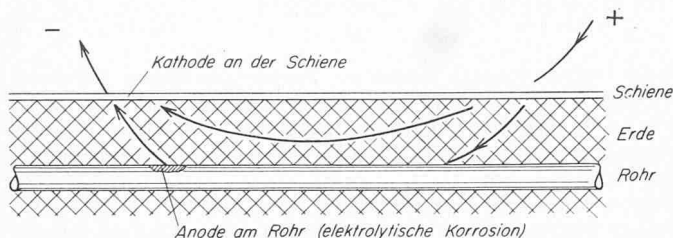
Auch die in Meernähe in der Luft schwebenden *Natriumchloridteilchen* fördern nach einem ähnlichen Prinzip den Korrosionsangriff: Überschreitet die Luftfeuchtigkeit einen bestimmten Wert (für Natriumchlorid etwa 75%), so verflüssigt sich das Salz, und die entstehende wässrige Salzlösung greift Eisenwerkstoffe unter Rostbildung an. Im Binnenland können Natriumchlorid und auch das hygroskopische Calciumchlorid namentlich als *Tau- und Streusalze* an die Oberfläche von sich im Freien befindenden Metallobjekten geraten. Wasserdampfanziehende Salze verschiedener Hygroskopizitätsgrade können auf Metalle auch bei verschiedenen *Fabrikationsprozessen* gelangen. Sehr hygroskopisch und damit auch stark korrosionsfördernd sind unter anderem Rückstände des bekannten «Lötwassers» (eine saure Zinkchloridlösung), korrosiv auch der Handschweis (da er Natriumchlorid enthält).

Eine besonders *starke Korrosionsanfälligkeit* ist unter den Bedingungen einer atmosphärischen Korrosionsbeanspruchung den *Eisenwerkstoffen* eigen, weshalb die Verhinderung der Rostbildung – wirtschaftlich gesehen – die Hauptaufgabe des Korrosionsschutzes darstellt. Nichteisenmetalle korrodieren an der Atmosphäre nicht so stark wie Eisenwerkstoffe, und manche davon werden deshalb in Form von dünnen Überzügen zum Schutze vom Stahl eingesetzt. Die in der Praxis sehr häufig anzutreffenden *Zinküberzüge* korrodieren schwächer als der zu schützende Stahl, weil der Angriff durch sekundär entstehende, carbonatische Schichten (gebildet durch Kohlendioxyd aus der Luft) gehemmt wird. Diese Überzüge sind zudem deshalb von Vorteil, weil sich das Zink vorgängig der Schutzschichtbildung gegenüber dem Grundmetall anodisch verhält (keine Rostbildung in den kathodisch geschützten Poren des Überzuges). *Chrom*, *Nickel* und *Zinn* sind korrosionsbeständiger als Zink, jedoch als Überzüge auf Eisenwerkstoffen nur in *porenfreiem* Zustand günstig, weil sie sich gegenüber dem Grundmetall kathodisch verhalten und einen intensiven anodischen Angriff an den ungeschützten Stellen einleiten können (zum Mechanismus, vgl. Bild 5).

6. Bodenkorrosion

Im Erdboden verlegte Metallkonstruktionen, wie Rohrleitungen, Tanks usw., fallen zum Teil analogen Korrosionsreaktionen wie oberirdisch aufgestellte Objekte anheim, weil die *Hohlräume* des Erdreichs teilweise mit *flüssigem Wasser* gefüllt sind und auch die *Luft* bis an das Metall gelangt. So können eingegrabene Stahlteile, die sich unweit der Erdoberfläche befinden, einen intensiven Korrosionsangriff unter Rostbildung erfahren, und es kann auch zu einer gefährlichen Lokalisierung des Angriffs kommen, weil sich in der feuchten Erde mit Leichtigkeit Bereiche verschiedener «Belüftung» bilden können (vgl. hierzu die Erläuterungen über die Belüftungselemente im Abschnitt 2).

An tiefer eingegrabenen Stahlobjekten können intensive Korrosionsangriffe biologischen Ursprungs auftreten, wie sie namentlich durch *sulfatreduzierende Bakterien* (*vibrio desulfuricans*) hervorgerufen werden. Diese anaeroben Bakterien bewirken, dass wässrige Gipslösungen *ohne Mitwirkung von Sauerstoff*, der in die grösseren Erdtiefen kaum mehr gelangt, auf Eisenwerkstoffe korrosiv wirken, und zwar nach der Gleichung:



In der Nähe von elektrischen Bahnen, Krananlagen, Schweißgeräten usw. in der Erde eingegrabene Objekte können einen elektrolytischen Korrosionsangriff durch *vagabundierende Ströme* (Streuströme) erleiden. Bei Gleichstrombahnen kann ein Teil des Stromes infolge hoher Übergangswiderstände der Schienenstöße durch die feuchte Erde fließen und auch in die im Wege stehenden Metallobjekte eingehen. Die Austrittsstelle des Stromes aus dem Metall wirkt als Anode einer Elektrolysenzelle (Bild 8), und es kann dort eine starke Korrosion stattfinden, wenn der anodische Bereich kleinflächig ist (zum Beispiel Lücken eines organischen Schutzüberzuges).

7. Korrosionsverhalten von im Beton oder Mörtel eingebetteten Metallen

Solange Beton und Mörtel merklich *feucht* sind, muss mit einem Korrosionsangriff an gewissen, darin eingebetteten Metallen gerechnet werden, weil dann ein Teil der Baustoff-Poren noch mit einer wässrigen Flüssigkeit gefüllt ist, und durch andere Poren die Luft bis an die Metalloberfläche gelangt. Die Voraussetzung für das Zustandekommen einer merklichen Korrosion ist allerdings, dass der schützende Oxidfilm auf der Metalloberfläche durch die Porenflüssigkeit zerstört wird.

Der Portlandzement-Beton und der entsprechende Mörtel enthalten Calciumhydroxid Ca(OH)_2 , das sich bei den Abbindeaktionen von Zementbestandteilen (insbesondere von Tricalciumsilikat) bildet und dem Porenwasser eine *alkalische Reaktion* verleiht (pH -Wert etwa 12 bis 13). Bei Eisenwerkstoffen wirken die in der alkalischen Porenflüssigkeit in erheblichen Mengen enthaltenen Hydroxylionen (OH^-) als *Inhibitoren*, indem sie den Oxidfilm stabilisieren. Die aus Stahl bestehende Bewehrung des Portlandzement-Betons wird deshalb durch die feuchte Betonmasse nicht angegriffen. Ein Korrosionsangriff kann erst mit der Zeit auftreten, falls das aus der Luft in die Betonporen eingedrungene Kohlendioxid das inhibierende Calciumhydroxid «*karbonatisiert*» hat:



Chloridhaltige Beton-Zusatzmittel wirken schon bei frischem Beton *korrosionsfördernd*, weil sie je nach der zugesetzten Menge den Schutz durch Calciumhydroxid behindern oder gar aufheben. An den Stellen mit durch Chloridionen örtlich zerstörtem Oxidfilm können intensive Korrosionsangriffe auftreten (Lokal-Anoden).

Aluminium und Blei, die *alkaliempfindlich* sind, werden durch feuchte Portlandzement-Baustoffe *angegriffen* (Zerstörung des Oxidfilms auf diesen Metallen durch Hydroxylionen). Die Anfangskorrosion ist recht intensiv, und die entstehenden Korrosionsprodukte können sogar zum Absprengen dünnerer Baustoffschichten führen. Unter dickeren Beschichtungen verlangsamt sich der Angriff mit der Zeit, weil die Korrosionsprodukte den Zutritt von OH^- -Ionen an die Metalloberfläche erschweren.

Zink zählt zwar auch zu den alkaliempfindlichen Metallen, jedoch reicht die Alkalität von Calciumhydroxid zur Zerstörung des Oxidfilms auf diesem Metall nicht aus. Die zinkangreifende Wirkung von Portlandzement-Baustoffen ist daher nur unbedeutend, wird aber durch Chloride erheblich intensiviert.

Für den *Gipsmörtel* ist charakteristisch, dass seine Porenflüssigkeit (eine gesättigte Calciumsulfat-Lösung) annähernd *neutral* reagiert. Da die rosthemmenden OH^- -Ionen fehlen, greift feuchter Gips Eisenwerkstoffe unter Rostbildung an. Auch Zink erleidet in diesem Mörtel eine merkliche Korrosion. Dagegen sind Aluminium und Blei praktisch gipsbeständig.

8. Besondere Korrosionsfragen beim Spannbeton

Bei den Spannbetonbauten stehen die vom Beton oder Injektionsmörtel umgebenen Stahleinlagen (Drähte oder Stäbe) unter dem Ein-

Bild 8 (links). Elektrolytische Korrosion an einem im Erdboden verlegten Rohr, hervorgerufen durch vagabundierenden Strom (Streustrom)

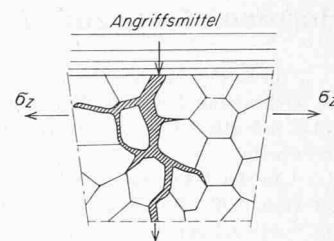


Bild 9 (rechts). Prinzip einer interkristallinen Spannungsrisskorrosion (σ_z = Zugspannung)

fluss von erheblichen *Zugspannungen*, und eine mechanische Erweiterung von tieferen Korrosionsstellen könnte zum *Bruch* dieser Einlagen führen. Von diesem Standpunkt aus müssten die folgenden Korrosionsarten als *besonders gefährlich* angesehen werden: örtliche Anfressungen («*Lochfrass*»), interkristalline Korrosion und eine durch chemische Reaktionen hervorgerufene Wasserstoffaufnahme.

Örtliche Korrosionslöcher könnten an den Stahleinlagen namentlich in Gegenwart von depassivierend wirkenden *Chloridionen* im umgebenden Baustoff auftreten. Die schädliche Wirkung von Chloriden wurde allgemein erkannt, und die Verwendung von chloridhaltigen Zusätzen beim Spannbeton in den meisten Ländern verboten.

Eine *Spannungsrisskorrosion*, bei der die *Korngrenzen* des Stahles einen starken Angriff erfahren und mechanisch erweitert werden (Bild 9), wird an den gespannten Stahleinlagen vorwiegend erst durch besondere, eher selten anzutreffende Agenzien, wie vor allem *Nitrate*, hervorgerufen. Die heute bevorzugt verwendeten «*patentiert-gezogenen*» Drähte zeigen nur eine unbedeutende Neigung zur Bildung von interkristallinen Korrosionsrissen. Die nur noch selten gebrauchten «*schlussvergüteten*» Drähte erwiesen sich dagegen bei den Korrosionstesten in Nitratlösungen als ausgesprochen rissanfällig.

Eine «*Wasserstoffversprödung*» erleiden gespannte Stahleinlagen hauptsächlich dann, wenn darauf *Schwefelwasserstoff* zur Einwirkung kommt. Beim Angriff durch eine wässrige Lösung dieser Verbindung auf Stahl entsteht zuerst atomarer Wasserstoff ($\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2 \text{H}$), der nur langsam in die molekulare Form übergeht, weil Schwefelwasserstoff die Reaktion $2 \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ hemmt. *Atomarer Wasserstoff* dringt aber in den Stahl ein und wirkt *versprödend*, so dass die Einlagen unter dem Einfluss der aufgetragenen mechanischen Spannung aufreißen können.

Schwefelwasserstoff, der in manchen Fabrikgasen, in Abwässern usw. in merklichen Mengen vorkommen kann, gehört demzufolge zu den Agenzien, die für die Spannbetonbauten eine besonders grosse *Gefahr* bedeuten. Erhebliche Schäden sind unter dem Einfluss dieser Verbindung vor einigen Jahren an zahlreichen in Deutschland aufgestellten vorgespannten Konstruktionen entstanden. Die Drahtbrüche haben sich dort unter dem Einfluss von Tonerdezement-Beton mit hohem Sulfid-Gehalt ereignet, und zwar deshalb, weil dieser Beton mit der Zeit Strukturumwandlungen erlitt und rissig wurde, und das in diese Risse eindringende Luft-Kohlendioxid aus den Sulfiden den versprödend wirkenden Schwefelwasserstoff in Freiheit setzen konnte.

9. Korrosionseigenschaften von Dichtungsmaterialien

Isolierschalen, Zöpfe, Schnüre, Papierwicklungen usw. können *durchnässt* werden, und die Wiederverdunstung des Wassers erfolgt vorwiegend nur sehr langsam. In solchen Fällen tritt an ungeschützten Eisenwerkstoffen unter dem Dichtungsmaterial ein starker Korrosionsangriff unter Rostbildung auf. Auch Zink wird in der Regel angegriffen. An diesen beiden Werkstoffen können starke Lokal-Korrosionen auftreten (Bildung von Belüftungselementen).

Werden mit derartigen Dichtungsmaterialien isolierte Stahlteile in *Portlandzement-Baustoffe* eingebettet, so kann der Übergang von inhibierenden Hydroxyl-Ionen vom Baustoff an die Stahloberfläche durch die Isolation so stark behindert werden, dass die *rosthemmende Wirkung ausbleibt*. Auch hier ist mit dem Auftreten von Makro-Korrosionselementen zu rechnen, indem unter dickeren Partien der isolierenden Schicht örtliche Anoden (gestörter Korrosionsschutz durch OH^- -Ionen) und an Stellen einer unmittelbaren Berührung zwischen dem Metall und dem Baustoff örtliche Kathoden entstehen können.

Adresse des Verfassers: Prof. Dr. Antoni Bukowiecki, EMPA, 8600 Dübendorf, Überlandstrasse 129.