Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Einfluss einer hohen Kaltumformung auf das Loch- und Spannungsrisskorrosionsverhalten nichtrostender Stahldrähte im Hinblick auf eine Anwendung im Spannbetonbau

der Forschungsstelle(n)

Universität Stuttgart - Institut für Werkstoffe im Bauwesen

Das IGF-Vorhaben 17213 N/1 der Forschungsvereinigung

Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. - GfKORR wurde über die

im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Stuttgart, 08.09.2014	Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. h.c. Ulf Nürnberger
Ort, Datum	Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s) an der/den Forschungsstelle(n)

Universität Stuttgart
Institut für Werkstoffe im Bauwesen

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben 17213 N/1

Einfluss einer hohen Kaltumformung auf das Loch- und Spannungsrisskorrosionsverhalten nichtrostender Stahldrähte im Hinblick auf die Anwendung im Spannbetonbau

Bewilligungszeitraum: 01.07.2011 bis 30.06.2014

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. h.c. Ulf Nürnberger

Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. Thomas Rauscher

Datum des Berichts: 08.09.2014

Zusammenfassung

In dem vorliegenden Forschungsvorhaben wurde das Werkstoffverhalten von hochfesten nichtrostenden Stählen unter kritischen Bedingungen des Spannbetonbaus ermittelt. Bei den untersuchten Werkstoffen handelt es sich um austenitsche und um Duplex-Stähle. Die Zugfestigkeiten der untersuchten nichtrostenden Werkstoffe liegen in einem Bereich von 990 bis 2125 N/mm^2, was durch eine starke Kaltumformung der Drähte erreicht wurde. Nichtrostende Stähle (z. B. 1.4462) mit Festigkeiten >2000 N/mm^2 weisen allerdings für Spannstähle nicht ausreichende Verformungskennwerte auf.

Nichtrostende Stähle besitzen wegen der niedrigen Elastizitätsgrenze eine höhere Anfangsrelaxation als herkömmliche Spannstähle. Es konnte gezeigt werden, dass wegen des ausgeprägten Verfestigungsverhaltens dieser Nachteil durch ein zusätzliches Nachspannen kompensiert werden kann.

Die Feststellung des Lochkorrosionsverhaltens erfolgte mittels potentiodynamischer Messung des Lochkorrosionspotentials. Bei den metastabilen austenitischen Stählen und den Duplexstählen besteht zwar die Tendenz, dass das Lochkorrosionsverhalten mit zunehmender Kaltumformung geringfügig ungünstiger wird. Die Lochkorrosionsbeständigkeit verbleibt jedoch auf einem hohen Niveau. Die nichtrostenden Stähle weisen auch nach starker Kaltumformung, also bei den höchsten untersuchten Festigkeiten, ein deutlich besseres Lochkorrosionsverhalten als herkömmliche Spannstähle vergleichbarer Festigkeit auf.

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung bzw. Gefügeausbildung wurde folgendes Lochkorrosionsverhalten ermittelt: Die höchste Beständigkeit weisen die Mangan-Austenite (P558, P560) und Duplexstähle (1.4462, 1.4362) mit mindestens 4 % Nickel auf, gefolgt von den gefügestabilen austenitischen Stählen (1.4401 und 1.4571) und danach den metastabilen austenitischen Stählen (1.4301 und 1.4310) und dem Duplexstahl 1.4062 mit lediglich 2 % Nickel.

Zur Feststellung der Anfälligkeit gegenüber chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion wurden isotherme Standzeitversuche an Bügelproben in chloridgesättigten Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten und Temperaturen durchgeführt. Vor allem ansteigende Temperaturen und fallende pH-Werte, tendenzmäßig aber auch hohe Kaltumformungen, führen zu einer Abnahme der Beständigkeit gegenüber chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion.

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung bzw. Gefügeausbildung wurde folgendes Spannungsrisskorrosionsverhalten ermittelt: Die höchste Beständigkeit weisen Duplexstähle (1.4462 und 1.4362) mit Festigkeiten <1722 N/mm^2 sowie der Mangan-Austenit P558 auf, gefolgt von dem gefügestabilen austenitischen Stahl 1.4571 und danach den metastabilen austenitischen Stählen (1.4301 und 1.4310). Duplexstähle (1.4462 und 1.4362) mit Festigkeiten >2000 N/mm^2 weisen geringere Beständigkeiten auf, ebenso der Mangan-Austenit P560 und der Duplexstahl 1.4062 mit lediglich 2 % Nickel.

Die Beständigkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion wurde mittels FIP-Versuchen in hochkonzentrierter Ammoniumthiocyanatlösung ermittelt. Die Mo-haltigen Nickel-Austenite (1.4401 und 1.4571), die Mangan-Austenite (P558 und P560) sowie der Duplex-Stahl 1.4462 ($R_m \leq 1722$ N/mm^2) sind beständig gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion. Die metastabilen Austenite (1.4301 und 1.4310) sowie der Duplex-Stahl 1.4362 liegen hinsichtlich ihrer Beständigkeit im Bereich der un- bzw. niederlegierten Spannstähle oder geringfügig darüber.

Anhand von mikroelektrochemischen Versuchen konnte gezeigt werden, dass die verformungsinduzierten Martensitbereiche die korrosionsanfälligere Gefügephase bei metastabilen Austeniten darstellen. Bei den Duplex-Stählen ist die ferritische Phase anfälliger gegenüber Korrosion.

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse gilt folgendes: Die gefügestabilen Austenite 1.4401 und 1.4571, der Duplexstahl 1.4462 sowie der Manganaustenit P558 zeigen gegenüber allen untersuchten Korrosionsarten ein durchwegs sehr gutes und erheblich besseres Korrosionsverhalten als herkömmliche Spannstähle. Bei dem Stahl 1.4462 sollte die Festigkeit, schon wegen der geringeren Verformungskennwerte bei zu hohen Kaltverfestigungen, allerdings auf Werte deutlich unter 2000 N/mm^2 begrenzt werden.

Die metastabilen Stähle 1.4301 und 1.4310 besitzen gegenüber den vorgenannten Stählen eine geringere Beständigkeit gegenüber chloridinduzierter Lochkorrosion und sind somit nur mit Einschränkung für einen Einsatz im Spannbetonbau zu empfehlen.

Der Duplexstahl 1.4362 liegt hinsichtlich seiner Beständigkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion nur im Bereich der un- bzw. niederlegierten Spannstähle und ist somit für eine Anwendung im Spannbetonbau nicht zu empfehlen.

Der Mangan-Austenit P560 und der nickelärmere Duplexstahl 1.4062 sind wegen ihrer geringen Beständigkeit gegenüber chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion ungeeignet für einen Einsatz im Spannbetonbau.

Das Forschungsziel wurde erreicht

Inhaltsverzeichnis

1 Ausgangssituation 1

2 Forschungsziel 2

3 Durchgeführte Untersuchungen 3

3.1 Werkstoffeigenschaften . . . 3
3.1.1 Chemische Analysen . . . 3
3.1.2 Mechanische Eigenschaften . . . 4
3.1.3 Relaxationseigenschaften . . . 4
3.1.4 Phasenanalyse . . . 5
3.1.5 Oberflächencharakterisierung . . . 10
3.2 Korrosionsuntersuchungen . . . 11
3.2.1 Lochkorrosion . . . 11
3.2.2 Chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion . . . 13
3.2.3 Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion . . . 15
3.2.4 Auslagerungsversuche unter natürlichen Bedingungen . . . 16
3.2.5 Kontaktkorrosion zwischen kaltumgeformten und lösungsgeglühten austenitischen Stählen . . . 18
3.2.6 Mikroelektrochemische Korrosionsmessung . . . 19
3.2.6.1 Double-Loop-EPR-Tests zur Bestimmung der korrosionsempfindlichen Gefügephase . . . 20
3.2.6.2 Lochkorrosionsmessungen bei unterschiedlichen Glühbehandlungen . . . 21

4 Ergebnisse der Versuche und deren Bewertung 22

4.1 Ergebnisse der Werkstoffeigenschaften . . . 22
4.1.1 Mechanisches Werkstoffverhalten . . . 23
4.1.2 Relaxationsverhalten . . . 23
4.2 Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen . . . 25
4.2.1 Lochkorrosionsverhalten . . . 25
4.2.2 Chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion . . . 30
4.2.3 Wasserstoffinduziertes Spannungsrisskorrosionsverhalten . . . 33
4.2.4 Verhalten unter natürlichen Korrosionsbedingungen . . . 34
4.2.5 Potentialdifferenz zwischen verfestigtem und lösungsgeglühtem Zustand . 34
4.2.6 Mikroelektrochemische Korrosionsuntersuchungen . . . 35
4.2.6.1 Ergebnisse der Double-Loop-EPR-Tests . . . 35
4.2.6.2 Lochkorrosionsverhalten bei unterschiedlichen Glühbehandlungen . . . 37

5 Zusammenfassung und Ausblick 40

Literatur 43

Durchführende Forschungsstelle 44

Förderhinweis und Danksagung 44

1 Ausgangssituation

Im Spannbetonbau werden derzeit nahezu ausschließlich unlegierte und niedriglegierte Spannstähle mit einer Festigkeit bis ca. 2000 N/mm^2 eingesetzt. Unter atmosphärischen Bedingungen sind diese Stähle grundsätzlich anfällig gegenüber Korrosion. Im Betonbau bilden sich allerdings durch die hohe Alkalität des Überdeckungsbetons dünne oxidische Deckschichten (Passivschichten) auf diesen Stählen aus, wodurch der Stahl vor weiterer Korrosion geschützt wird. Extrem starker Chloridangriff oder Herabsetzung der Alkalität des Betons (Carbonatisierung) kann allerdings zur Korrosion der Spannstähle führen. Als Folge treten oftmals schwere, die Tragsicherheit beeinträchtigende Schäden an Spannbetonkonstruktionen auf.

Um Schäden und kostspielige Instandsetzungen zu vermeiden, werden daher unterschiedliche Schutzmaßnahmen angewendet, um diese Spannstähle zusätzlich vor Korrosion zu schützen. Zum Einsatz kommen hierbei bereits Zink-Überzüge, Zink-Aluminium-Überzüge und Epoxidharzbeschichtungen. Diese Maßnahmen brachten allerdings nicht die erforderliche Sicherheit.

Der Einsatz von hochfesten nichtrostenden Stahldrähten als Zugglieder im Spannbetonbau könnte eine mögliche Alternative bieten, da diese Stähle von sich aus einen erhöhten Korrosionswiderstand bieten. Sie werden bereits in diversen Bereichen der Bautechnik, wie dem Hoch- und Brückenbau, unter atmosphärischen Bedingungen sowie im chloridhaltigen Beton als Betonstähle erfolgreich eingesetzt.

In einem Vorgängerprojekt [1] wurde die grundsätzliche Eignung von nichtrostenden Stählen als Spannstähle bereits festgestellt. Allerdings liegen die Festigkeiten der nichtrostenden Stähle im lösungsgeglühten Zustand im Bereich von ca. 400 bis 900 N/mm^2, abhängig von der Stahlgüte. Diese Festigkeiten sind für einen Einsatz als Spannstahl zu gering. Eine einfache und kostengünstige Möglichkeit die Festigkeit dieser Werkstoffe zu steigern bietet die Kaltumformung, allerdings unter gleichzeitiger Abnahme der Duktilität. Besonders metastabile Werkstoffe (das sind Stähle mit vermindertem Nickel und Stickstoffgehalt), die zur Bildung von Umformmartensit neigen, erfahren bei dieser Verfestigung eine erhebliche Festigkeitssteigerung.

Das vorrangige Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Korrosionsverhaltens von hochfesten nichtrostenden Drähten unter kritischen Bedingungen des Spannnbetonbaus. Im Vordergrund soll hierbei das Lochkorrosions- und Spannungsrisskorrosionsverhalten dieser Werkstoffe stehen. Es soll geklärt werden, ob sich die hohen Festigkeiten negativ auf den Korrosionswiderstand der Stahldrähte auswirken. Dies könnte besonders bei Werkstoffen, die zur Bildung von Umformmartensit neigen, eine erhebliche Rolle spielen.

Die Charakterisierung der mechanisch-technologischen Eigenschaften der kaltgezogenen Drähte ist ein weiterer wesentlicher Punkt, um eine Aussage bezüglich des Einsatzpotentials der Drähte aus nichtrostendem Stahl treffen zu können. Hohe Zugfestigkeiten und Streckgrenzen bei gleichzeitig mindestens moderater Duktilität sind wesentliche Anforderungen, um den Einsatz diese Stähle als Spannstahl zu gewährleisten. Die langzeitige Konstanz der Vorspannung ist bei Spannstählen eine notwendige Voraussetzung, um den Beton langzeitig auf Druck zu beanspruchen. Somit ist auch das Relaxationsverhalten der Drähte eine wesentliche Kenngröße für deren Einsatz.

2 Forschungsziel

Das vorrangige Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die Untersuchung des Korrosionsverhaltens von hochfesten nichtrostenden Stählen unter kritischen Bedingungen des Spannbetonbaus. Es sollen das Einsatzpotential sowie die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Werkstoffe infolge Korrosion ermittelt werden.

Zur Erreichung dieses Ziels sind folgende Punkte zu klären:

- Einfluss der sehr hohen Kaltumformung auf die mechanisch-technologischen Kennwerte.
- Einfluss der sehr hohen Kaltumformung auf die Bildung von Umformmartensit
- Einfluss der Stahlzusammensetzung und Gefügeausbildung auf das Verhalten der hochfesten Drähte gegenüber Loch- und Spannungsrisskorrosion.

Die in dem Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnisse sollen eine Grundlage für die Anwendbarkeit hochfester nichtrostender Stähle im Betonbau schaffen und die Spannbetonbauweise sicherer machen.

3 Durchgeführte Untersuchungen

Aufgrund der geforderten Korrosionsbeständigkeit und der hohen Zugfestigkeit wurden unterschiedlich legierte hochfeste nichtrostende Stähle ausgewählt. Durch geeignete Untersuchungen wurde ermittelt, welche dieser Werkstoffe die notwendigen Voraussetzungen erfüllen, um als Spannstahl eingesetzt werden zu können.

Hierzu wurde zuerst eine mechanisch-technologische Charakterisierung der Werkstoffe durchgeführt. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Ermittlung der Korrosionseigenschaften, wobei die Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion, chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion und wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion ausschlaggebend ist. Hierfür wurden Untersuchungsverfahren gewählt, die eine Unterscheidung der einzelnen Materialien ermöglichen.

3.1 Werkstoffeigenschaften

Es wurden zwei verschiedene Gruppen von nichtrostenden Stählen untersucht: austenitische Stähle und Duplex-Stähle (austenitisch-ferritisch).

3.1.1 Chemische Analysen

Hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung lassen sich die austenitischen Werstoffe in verschiedene Gruppen einteilen. Untersucht wurden Cr-Ni-Stähle (1.4301 und 1.4310), Cr-Ni-Mo-Stähle (1.4401 und 1.4571) sowie Cr-Mn-Stähle (P558 und P560). Die Cr-Mn Austenite sind bisher noch nicht in der DIN aufgenommen und besitzen somit keine Werkstoffnummer. Die Bezeichnungen sind Markennamen der Firma Böhler Edelstahl GmbH. Bei den Duplex-Stählen wurden die Werkstoffe 1.4062, 1.4362 und 1.4462 untersucht.

In Tabelle 3.1 sind alle verwendeten Stähle mit ihren Normbezeichnungen ersichtlich.

Tabelle 3.1: Werkstoffbezeichnungen und Korrosionswiderstandsklassen

Kurzbezeichnung	Gefüge	DIN Werkstoff-nummer	Interna-tionale Werkstoff-nummer	Korrosionswider-standsklasse/ Korrosions-beständigkeit
X5CrNi 18-10	Cr-Ni	1.4301	AISI 304[a]	II/mäßig
X10CrNi 18-8	Austenit	1.4310	AISI 301[a]	II/mäßig
X5CrNiMo 17-12-2	Cr-Ni-Mo	1.4401	AISI 316[a]	III/mittel
X6CrNiMoTi 17-12-2	Austenit	1.4571	AISI 316Ti[a]	III/mittel
P558	Cr-Mn	-	S29225[b]	-
P560	Austenit	-	-	-
X2CrNiN 22-2	Duplex	1.4062	S32202[b]	III/mittel
X2CrNiN 23-4	(Austenit-	1.4362	S32304[b]	III/mittel
X2CrNiMoN 22-5-3	Ferrit)	1.4462	S31803[b]	IV/stark

[a] AISI Nummer von American Iron and Steel Institute
[b] Unified Numbering System for Metals and Alloys (UNS)

In Tabelle 3.2 sind die chemischen Ist-Analysen aller untersuchten Werkstoffe zusammengefasst. Sofern vorhanden, wurden die Daten aus den Werkszeugnissen der Lieferanten entnommen. Fehlende Daten wurden durch eigene Spektralanalysen ergänzt.

Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung

Qualität	d	C	Cr	Mn	Ni	Mo	N	Si	P	S
	mm	chemische Analyse in M.-%								
1.4301	3,00	0,06	18,6	0,93	8,5	0,29	0,029	0,38	0,024	0,009
1.4301	2,79	0,03	18,9	1,14	8,0	0,33	0,025	0,33	0,023	0,006
1.4310	1,99	0,10	18,9	1,05	8,1	0,27	0,027	0,55	0,032	0,006
1.4401	3,00	0,05	16,9	1,20	10,9	2,19	0,030	0,51	0,028	0,007
1.4571	1,99	0,04	16,7	1,52	11,7	2,08	0,041	0,41	0,023	0,008
P558*	4,99	0,19	17,1	12,12	0,0	3,07	0,530	0,37	0,005	0,001
P558*	5,17	0,19	17,1	12,12	0,0	3,07	0,530	0,37	0,005	0,001
P558*	4,09	0,19	17,1	12,12	0,0	3,07	0,530	0,37	0,005	0,001
P560*	4,61	0,04	21,1	23,05	2,3	0,34	0,870	0,22	0,020	0,001
1.4062	1,00	0,02	22,9	1,96	2,7	0,12	0,177	0,42	0,022	0,001
1.4362	3,59	0,02	22,3	1,09	4,2	0,23	0,121	0,36	0,024	0,001
1.4362	1,60	0,02	22,4	0,88	4,7	0,23	0,120	0,41	0,020	0,001
1.4462	3,00	0,02	22,4	1,71	5,5	2,85	0,127	0,42	0,024	0,001
1.4462	3,61	0,02	22,8	1,53	5,5	2,76	0,157	0,34	0,024	0,001
1.4462	2,23	0,03	22,2	1,91	5,6	3,02	0,124	0,56	0,024	0,001
1.4462	1,49	0,02	21,9	1,81	5,5	3,08	0,116	0,54	0,026	0,001

* Markenname der Firma Böhler Edelstahl GmbH

3.1.2 Mechanische Eigenschaften

Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften wurden Zugversuche mit Feindehnmessung gemäß DIN EN ISO 6892-1 [2] an den hochfesten Stahldrähten durchgeführt. Anhand dieser Versuche wurden die wesentlichen Materialkennwerte wie Zugfestigkeit (R_m), 0,2%-Dehngrenze ($R_{p0,2}$), 0,01%-Dehngrenze ($R_{p0,01}$), E-Modul (E), Bruchdehnung (A_{100mm}) und gesamte Extensometer-Dehnung bei Höchstkraft (A_{gt}) bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die Daten sind hierbei die Mittelwerte aus mindestens 3 Versuchen.

3.1.3 Relaxationseigenschaften

Im Spannbetonbau werden bewehrte Bauteile vorgespannt, um Rissbildung des Betons unter Zugbeanspruchung zu unterbinden. Die Vorspannung der Spannstähle führt zu Druckspannungen im Beton und kompensiert dadurch auftretende Zugbelastungen. Unter Relaxation versteht man die zeitliche Abnahme Vorspannung bei konstanter Länge. Diese muss so gering wie möglich sein, um den Beton langzeitig ausreichend hoch auf Druck zu beanspruchen. Ein gutes Relaxationsverhalten der Drähte aus nichtrostendem Stahl ist somit eine wesentliche Voraussetzung, um diese als Spannstähle einzusetzen. Im Zuge einer

Diplomarbeit [3] wurde das Relaxationsverhalten, von jenen Werkstoffen bei Raumtemperatur bestimmt, die sich aufgrund ihres Korrosionsverhaltens am ehesten als Spannstähle eignen.

Tabelle 3.3: Mechanische Eigenschaften

Qualität	d mm	R_m N/mm^2	$R_{p0,2}$ N/mm^2	$R_{p0,01}$ N/mm^2	E N/mm^2	A_{100mm} %	A_{gt} %
1.4301	3,00	990	827	419	176500	12,8	4,3
1.4301	2,79	1590	1445	768	177667	1,7	1,4
1.4310	1,99	1794	1322	733	175750	2,1	2,5
1.4401	3,00	1568	1260	609	170000	2,1	1,9
1.4571	1,99	1582	1304	767	161500	1,5	2,1
P558*	5,17	1410	1020	606	191500	13,8	7,9
P558*	4,99	1430	1128	777	194000	16,3	10,1
P558*	4,09	1897	1467	886	185667	6,0	3,3
P560*	4,61	1620	1295	827	188750	8,6	3,9
1.4062	1,00	2098	1667	1051	195667	0,9	2,0
1.4362	3,59	1691	1370	643	181667	2,0	1,7
1.4362	1,60	2093	1685	1079	193333	1,7	2,1
1.4462	3,00	1533	1217	631	183500	3,5	2,2
1.4462	3,61	1637	1324	621	178333	3,2	2,0
1.4462	2,23	1722	1507	822	185667	1,3	1,5
1.4462	1,49	2125	1795	1167	192000	1,0	1,9

* Markenname der Firma Böhler Edelstahl GmbH

Versuchsdurchführung
Die Relaxationsversuche wurden an in geschlossenen Rahmen eingespannten Drähten durchgeführt, wobei die Krafteinleitung mittels einer hydraulischen Presse erfolgte. Die Versuche wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 15630-3 [4] bei einer Anfangsspannung von 60 % und 70 % der Zugfestigkeit durchgeführt. In Bild 3.1 ist die Versuchsanordnung dargestellt.

3.1.4 Phasenanalyse

Die Gefügestruktur bestimmt maßgeblich das Werkstoffverhalten und somit auch die Korrosionseigenschaften. Durch die extrem hohe Kaltverfestigung wird einerseits die Versetzungsdichte erhöht, andererseits kann es auch zu einer Veränderung des Gefüges kommen.

Besonders metastabile Austenite (1.4301 und 1.4310) neigen bei starker Umformung zur Bildung von Umformmartensit. Dabei kann der γ-Austenit in die α'-Martensitphase und/oder die ϵ-Martensitphase umwandeln [5]. Die α'-Phase besitzt, bei gleicher chemischer Zusammensetzung, eine deutlich höhere Festigkeit als die γ-Phase. Während der $\gamma \rightarrow \alpha'$-Umwandlung kann es zu einer Volumenzunahme und somit Verspannung des Gefüges kommen. Dies erhöht die Festigkeit, vermindert aber die Duktilität und die Korrosionsbeständigkeit.

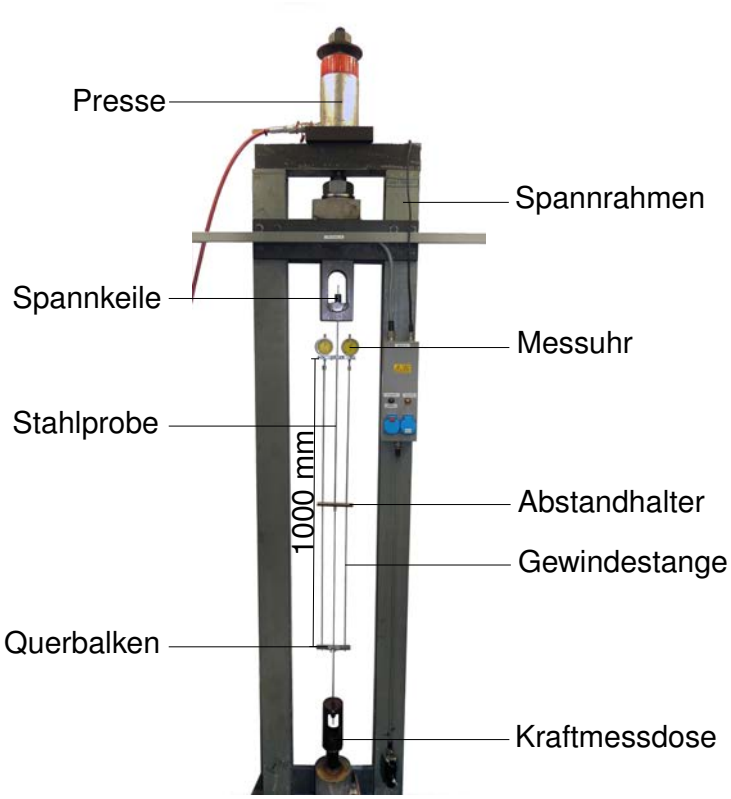
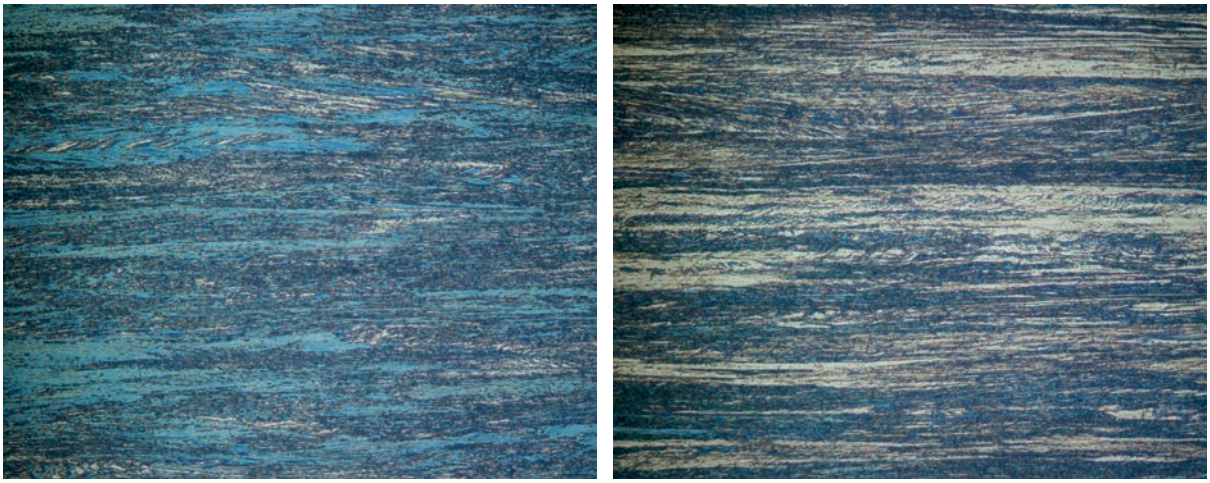


Bild 3.1: Aufbau eines Relaxationsmessstandes [3]

Lichtmikroskopie

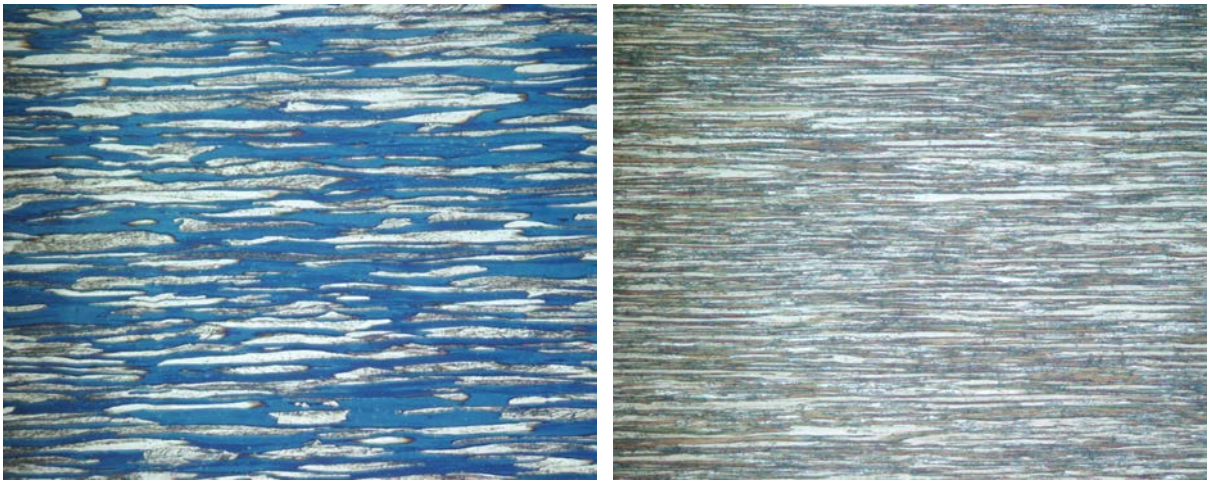
Durch die extrem hohe Kaltverfestigung kommt es bei den Werkstoffen zur Ausbildung eines stark ausgeprägten Verformungsgefüges. In den Bildern 3.2 und 3.3 sind einige lichtmikroskopische Gefügebilder beispielhaft dargestellt.



(a) 1.4301 mit R_m=1590 N/mm^2 **(b)** 1.4310 mit R_m=1794 N/mm^2

Bild 3.2: Lichtmikroskopische Gefügebilder von metastabilen austenitischen Cr-Ni-Stählen

Die sehr feine Ziehtextur macht eine Unterscheidung der einzelnen Phasenanteile kaum möglich. Bei den stark kaltumgeformten Werkstoffen ist eine anteilsmäßige Phasenbestimmung nicht möglich. Um trotzdem eine Aussage über die Phasenverteilung tätigen zu können, wurden die folgenden weiteren Untersuchungen durchgeführt.



(a) 1.4462 mit R_m=1533 N/mm^2 **(b)** 1.4462 mit R_m=2125 N/mm^2

Bild 3.3: Lichtmikroskopische Gefügebilder des Duplex-Stahls 1.4462

Feritscope-Messungen

Anhand dieses Messverfahrens kann eine Abschätzung getätigt werden, ob es durch die Kaltumformung der Drähte zur Martensitbildung gekommen ist oder nicht.

Eigentlich wird dieses magnetinduktive Messverfahren zur Bestimmung des Ferritgehaltes von Stählen verwendet. Es werden alle magnetisierbaren Phasenanteile in einem Werkstoff erfasst. Durch die unterschiedliche magnetische Permeabilität von Austenit (paramagnetisch) und Ferrit (ferromagnetisch unterhalb der Curie-Temperatur) lässt sich somit der Phasenanteil von Ferrit bestimmen. Ähnlich wie Ferrit zeigt auch Umformmartensit ein ferromagnetisches Verhalten.
Die Versuche wurden mit einem „Feritscope MP30“ der Firma Fischer durchgeführt, wobei für austenitische Werkstoffe der Messwert mit dem Faktor 1,7 (laut [6]) korrigiert wurde. Um die Messgenauigkeit zu erhöhen wurden die dünnen Drähte gebündelt, wodurch das angeregte Volumen vergrößert wurde. In Tabelle 3.4 sind die gemessenen Ferritgehalten (V_{Fe}) ersichtlich und der Austenitanteil (V_A) wurde nach folgender Formel bestimmt:

$$V_A = 100\,\% - V_{Fe} \tag{3.1}$$

Bei den austenitischen Werkstoffen entspricht der Anteil an Umformmartensit (V_{MA}) dem gemessenen Ferritgehalt (V_{Fe}), da keine ferritischen Gefügebestandteile in diesen Werkstoffen vorhanden sind.

Der metastabile Cr-Ni-Stahl 1.4301 neigt bei höherer Festigkeit (R_m=1590 N/mm^2) zur Bildung von Umformmartensit. Dies trifft auch auf den ähnlich legierten Stahl 1.4310 mit einer Festigkeit von R_m=1794 N/mm^2 zu. Hierbei ist überraschend, dass trotz höherer Festigkeit der Stahl 1.4310 geringere Anteile an Umformmartensit aufweist als der Stahl 1.4301. Der Grund hierfür ist vermutlich der höhere Kohlenstoffgehalt des Stahls 1.4310. Dieser verspannt den Martensit und führt somit zu höheren Festigkeiten, trotz geringerer Martensitanteile. Dies zeigt auch die Bestimmung der Austenitstabilität, welche in Tabelle 3.6 ermittelt wurde.

Die Cr-Ni-Mo-Stähle (1.4401 und 1.4571) sowie die Cr-Mn-Austenite (P558 und P560) sind äußerst gefügestabil. Auch durch starke Kaltumformung zeigen sie noch immer ein rein austenitisches Gefüge ($V_A \approx 100\,\%$). Es wurde also kein Umformmartensit gebildet.

Tabelle 3.4: Feritscopemessung mittels Fischer MP30 Feritscope

Qualität	Durchmesser d in mm	Zugfestigkeit R_m in N/mm^2	Feritscopemessung* in %	
			V_{Fe}	V_A
1.4301	3,00	990	1	99
1.4301	2,79	1590	33	67
1.4310	1,99	1794	14	86
1.4401	3,00	1568	-	100
1.4571	1,99	1582	1	99
P558	4,99	1424	-	100
P558	5,17	1423	-	100
P558	4,09	1897	-	100
P560	4,61	1620	-	100
1.4062	1,00	2098	39	61
1.4362	3,59	1691	43	57
1.4362	1,60	2093	50	50
1.4462	3,00	1533	44	56
1.4462	3,61	1637	30	70
1.4462	2,23	1722	53	47
1.4462	1,49	2125	55	45

* Bei den austenitischen Werkstoffen (1.4301, 1.4310, 1.4401 und 1.4571) wurden die Messwerte (V_{Fe}) mit dem Faktor 1,7 korrigiert

Bei den Duplex-Stählen sind die ermittelten Austenitgehalte relativ hoch. Dies deckt sich nicht mit den lichtmikroskopischen Gefügebildern. Somit dürfte es bei diesen Werkstoffen zu einer Überschätzung des Austenitgehaltes mit den Feritscope-Messung kommen und es sind weitere Untersuchungen notwendig.

Röntgendiffraktometermessungen

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Austenitgehalts von metallischen Werkstoffen stellt die Röntgendiffraktometrie dar. Das Messprinzip beruht darauf, dass monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ von einem Werkstoff teilweise reflektiert werden kann, wenn die Lage der Kristalle im Gefüge günstig orientiert ist. Diese Reflexion tritt auf, wenn für Gitterebenen {hkl} mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} zueinander die Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \tag{3.2}$$

erfüllt ist. Dabei ist $n = 1, 2, 3, ...$ die Ordnung der Interferenzerscheinung und θ der Braggwinkel [7]. $\{hkl\}$ steht für die Millerschen Indizis, welche die Lage der Kristallflächen beschreiben.

Bei der Röntgendiffraktometerie werden während der Messung die Probe und der Detektor um die Röntgenröhre bewegt, so dass dabei die Bragg-Gleichung erfüllt ist. Als Ergebnis erhält man ein Röntgendiffraktogramm, das nach Anzahl, Lage, Intensität und Form der Beugungspeaks analysiert wird [8].

Die folgenden Untersuchungen wurde an einem „Siemens D5000 Röntgendiffraktomerter“ in Bragg-Brentano-Anordnung mit $CrK\alpha$-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0{,}228\,972\,63$ nm

und V-Filter durchgeführt.

Dieses Messverfahren liefert die genauesten Ergebnisse zur Bestimmung der einzelnen Phasenanteile. In Tabelle 3.5 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt.

Tabelle 3.5: Austenitgehalt mittels Röntgendiffraktometermessungen bestimmt

Qualität	**Durchmesser** d in mm	**Zugfestigkeit** R_m in N/mm^2	**Austenitgehalt** V_A in %
1.4301	3,00	990	97,4
1.4301	2,79	1590	79,1
1.4310	1,99	1794	86,7
1.4401	3,00	1568	99,8
1.4571	1,99	1582	97,2
P558	4,99	1424	99,3
P558	5,17	1423	99,6
P558	4,09	1897	99,2
P560	4,61	1620	99,1
1.4062	1,00	2098	
1.4362	3,59	1691	12,1
1.4362	1,60	2093	16,1
1.4462	3,00	1533	18,3
1.4462	3,61	1637	22,4
1.4462	2,23	1722	20,6
1.4462	1,49	2125	22,3

Die Ergebnisse zeigen, dass die metastabilen Stähle 1.4301 (X5CrNi 18-10) und 1.4310 (X10CrNi 18-8) mit zunehmender Kaltverfestigung (höhere Zugfestigkeit) geringere Anteile an Austenit aufweisen; die Anteile an Umformmartensit (α'-Martensit) nehmen also zu. Die restlichen austenitischen Werkstoffe (1.4401, 1.4571, P558 und P560) sind sehr gefügestabil und neigen nicht zur Bildung von Umformmartensit.

Überraschend ist aber das der Werkstoff 1.4310 trotz seiner höherer Zugfestigkeit von R_m=1794 N/mm^2 einen höheren Anteil an Austenit aufweist als der Stahl 1.4301 mit einer Zugfestigkeit R_m=1590 N/mm^2. Der Grund hierfür ist in der Stahlanalyse dieser Werkstoffe zu finden und liegt, wie bei den Feritscope-Messungen bereits erwähnt, am höheren Kohlenstoffgehalt des Stahls 1.4310.

Die Austenitstabilität eines Stahls kann anhand der M_{d30}-Temperatur abgeschätzt werden. Unter der M_{d30}-Temperatur versteht man jene Temperatur, bei der nach einer Verformung von 30 % insgesamt 50 % des Werkstoffvolumens martensitisch umwandelt. Je höher diese Temperatur ist, um so instabiler ist die Austenitphase und Umformmartensit kann sich einfacher bilden. Bestimmt man die M_{d30}-Temperatur nach folgender Formel [9]

$$M_{d30} = 413 - 462(C + N) - 9,2Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 9,5Ni - 18,5Mo \tag{3.3}$$

so zeigt sich, dass der Werkstoff 1.4301 mit R_m=1590 N/mm^2 die geringste Austenitstabilität aufweist (höchste M_{d30}-Temperatur). Die aus den Werkstoffanalysen nach Gleichung (3.3) errechneten Werte für die M_{d30}-Temperatur sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.6: M_{d30}-Temperaturen der nichtrostenden austenitischen Stähle

Qualität	Durchmesser d in mm	Zugfestigkeit R_m in N/mm^2	M_{d30}-Temperatur in °C
1.4301	3,00	990	21
1.4301	2,79	1590	35
1.4310	1,99	1794	−1
1.4401	3,00	1568	−14
1.4571	1,99	1582	−20
P558	4,99	1424	−311
P560	4,61	1620	−512

3.1.5 Oberflächencharakterisierung

Die Ermittlung von Oberflächen-Normkenngrößen an den kaltgezogenen Drähten wurde durchgeführt um einen Zusammenhang zwischen der Oberflächengüte und den Lochkorrosionseigenschaften festzustellen.

Der Oberflächenzustand, d. h. die durch den Ziehvorgang bewirkte Oberflächenrauheit in Form von mehr oder weniger ausgeprägten Verformungsriefen in Längsrichtung, hat bei nichtrostenden Stählen einen erheblichen Einfluss auf die Korrosionseigenschaften. Je schlechter die Oberflächengüte beschaffen ist, desto ungünstiger sind auch die Korrosionseigenschaften, da jede Riefe eine Angriffsstelle für Korrosion darstellt.

Aus diesem Grund wurde eine Oberflächencharakterisierung mit dem konfokalen Mikroskop „μsurf-mobile“ der Firma NanoFocus durchgeführt. Dabei wird von einem lokalen Bereich der Drahtoberfläche ein 3D-Bild erzeugt und daraus die Rauheitsparameter nach ISO 25178 [10] ermittelt. In Bild 3.4 ist der Flächenparameter S_V (maximale Muldenhöhe der Oberfläche) dargestellt. Dieser ist für die kaltgezogenen Drähte (Lieferzustand) und als Vergleich an einer einheitlich geschliffenen Drahtoberfläche (mit SiC-Papier auf 600grit geschliffen) ermittelt worden. Es wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen aus 5 unterschiedlichen Messungen an verschiedenen Drahtstellen gebildet.

Anders als normalerweise üblich wurden hier nicht die Oberflächenparameter S_a (arithmetische Durchschnittshöhe der Oberfläche) oder der Profilparameter R_a (arithmetische Durschnittsabweichung des Rauheitsprofiles) betrachtet, da diese aus korrosionstechnischer Sicht wenig Bedeutung haben. Vielmehr stellt bei der Korrosion die tiefste Riefe die größtmögliche Gefahr für den Korrosionsangriff dar, wodurch die maximale Muldenhöhe der Oberfläche (S_V) zur Beschreibung eines kritischen Oberflächenzustandes besser geeignet scheint.

Bei vielen der untersuchten Stahldrähte handelt es sich um Musterlieferungen der diversen Stahllieferanten. Die Oberflächen der Drähte wurden dabei nach dem Ziehprozess nicht nachbehandelt, wodurch die teilweisen hohen Oberflächenparameter zustande kommen.

Vergleicht man den Oberflächenparameter S_V in Bild 3.4 mit den Lochkorrosionspotentialen an unterschiedlichen Oberflächenzuständen in Bild 4.5 so ist ersichtlich, dass besonders Drähte mit einer maximalen Muldenhöhe von $S_V \geq 3\,\mu\text{m}$ zu einer stärkeren Abnahme des Lochkorrosionspotentials neigen. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Parameter S_V nicht direkt an den untersuchten Lochkorrosionsproben bestimmt wurde und es somit auch Unterschiede gibt.

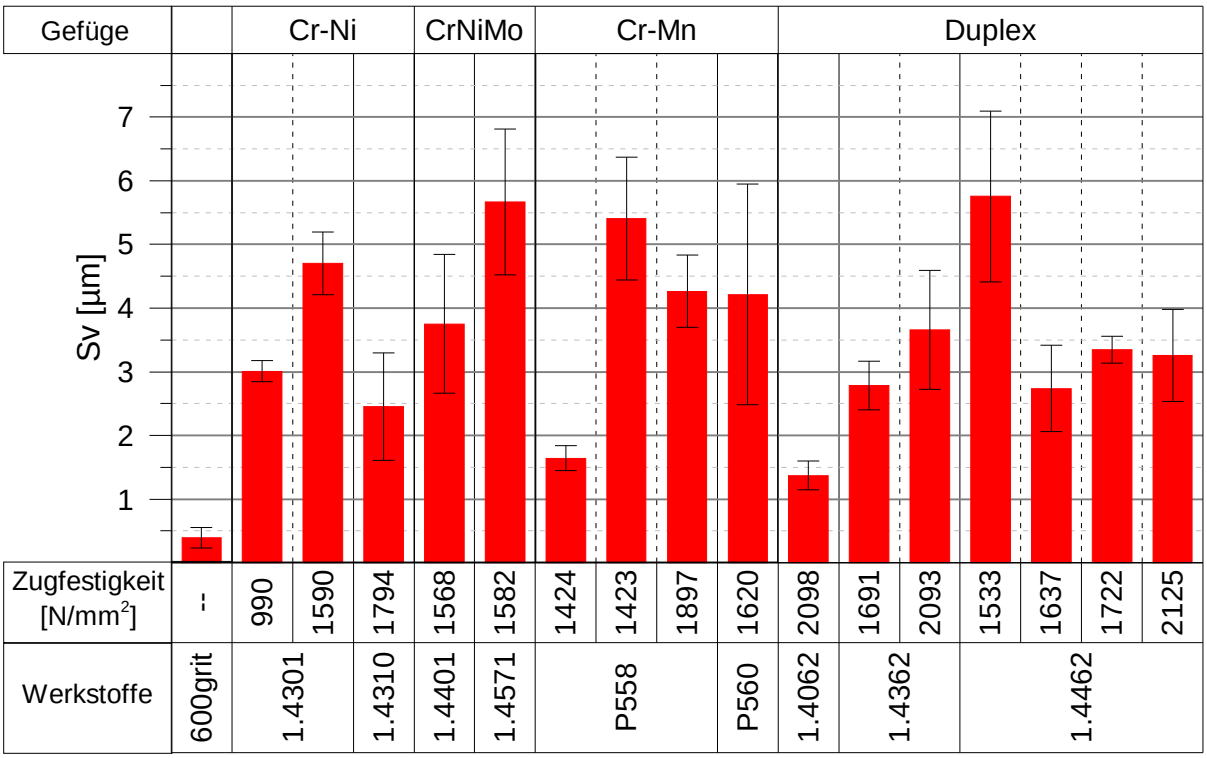


Bild 3.4: Maximale Muldenhöhe (S_V) der Drahtoberflächen nach ISO 25178

3.2 Korrosionsuntersuchungen

Im Vordergrund dieser Arbeit steht das Korrosionsverhalten der hochfesten nichtrostenden Stahldrähte. Diese Stähle sind aufgrund ihrer Passivschichtbildung sehr beständig gegenüber gleichförmiger Korrosion, allerdings sind sie anfälliger gegenüber lokalen Korrosionsarten wie Loch- und Spannungsrisskorrosion.

Besonders Spannungsrisskorrosion an unlegierten und niedriglegierten Spannstählen hat in der Vergangenheit zu katastrophalen Schäden an Spannbetonkonstruktionen geführt, wobei die Lochkorrosion eine notwendige Vorstufe für diesen Korrosionsmechanismus darstellt.

Für die Anwendung im Spannbetonbau sind somit nur jene nichtrostende Stähle geeignet, die eine ausreichend hohe Beständigkeit gegenüber Loch- und Spannungsrisskorrosion aufweisen. Eine notwendige Voraussetzung ist auch, dass diese Beständigkeit durch starke Kaltumformung nicht zu sehr reduziert wird.

3.2.1 Lochkorrosion

Die Feststellung und Bewertung des Lochkorrosionsverhaltens erfolgte anhand des Lochkorrosionspotentials an den in Tabelle 3.2 genannten Werkstoffen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Festigkeit und zum Vergleich auch an einem herkömmlichen kaltumgeformten Spannstahl. Je höher das Lochkorrosionspotential ist desto beständiger ist ein Werkstoff.

Versuchsdurchführung
Zur Bestimmung des Lochkorrosionspotentials wurden Stromdichte-Potentialkurven in unterschiedlichen Elektrolyten an einem Potentiostaten „PGU 20V-2A-E“ der Firma Jaissle

bei einer Temperatur von 25 °C ermittelt. Es erfolgte eine potentiodynamische Messung in einer elektrochemischen Messzelle, welche aus 3 Elektroden (Arbeits-, Bezugs- und Gegenelektrode) besteht. Dabei stellt die Arbeitselektrode das zu untersuchende Metall dar, als Bezugselektrode wurde eine Ag/AgCl Elektrode verwendet und als Gegenelektrode ein inertes Platinblech. Da als Bezugselektrode eine Ag/AgCl Elektrode in gesättigter KCl Lösung verwendet wurde, sind alle ermittelten Potentiale um +198 mV relativ zur Standardwasserstoffelektrode verschoben. Die Messzelle ist in Bild 3.5 dargestellt.

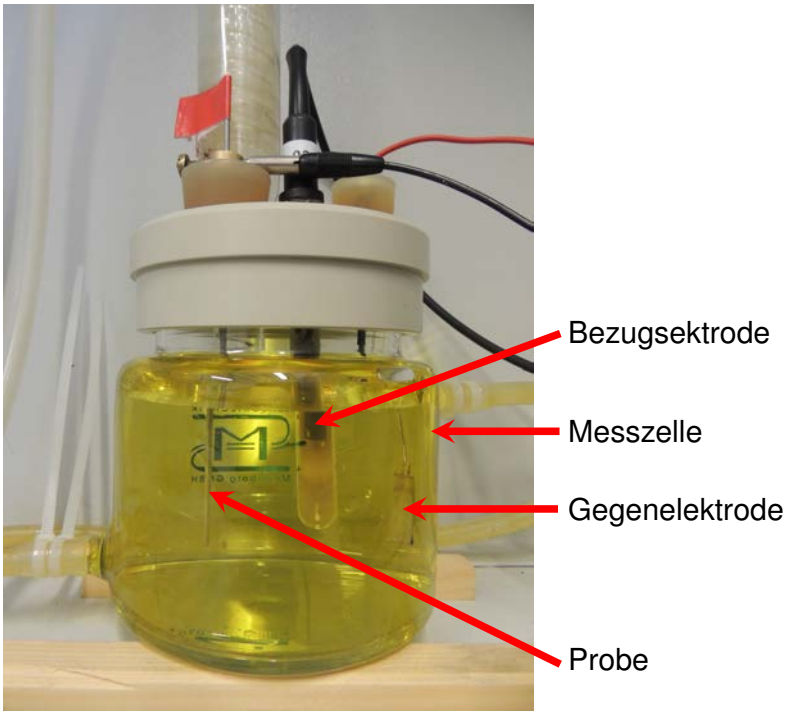


Bild 3.5: Messzelle der potentiodynamischen Lochkorrosionsversuche

Bei den hier durchgeführten Messungen wurde zuerst eine Stunde das Ruhepotential der Probe gemessen, danach das Potential auf einen vordefinierten Wert von −600 mV abgesenkt und mit konstanter Potentialvorschubgeschwindigkeit von 0,05 mV/s in anodische Richtung polarisiert (erhöht). Jenes Potential bei dem kein Korrosionsstrom fließt, bezeichnet man als Ruhepotential. Der erste deutliche Stromanstieg zeigt das Einsetzen von Lochkorrosion und das zugehörige Potential ist als Lochkorrosionspotential definiert. Der Übergang in der Stromdichte-Potentialkurve ist nicht immer deutlich ausgeprägt. Deshalb wird als Lochkorrosionspotential jenes Potential definiert, bei dem die Korrosionsstromdichte den Wert von 0,01 mA/cm^2 überschreitet.

Versuchsbedingungen

Die Untersuchungen wurden in 4 Elektrolyten durchgeführt, die auch ungünstige Verhältnisse (abgeminderte pH-Werte und Aufkonzentrierungen an Chloridsalzen) beim Transport und Einbau der Spannglieder sowie während der Nutzung berücksichtigen (Tabelle 3.7). Es handelt sich um simulierte Betonporenlösungen für den alkalischen und den carbonatisierten Beton. Zusätzlich wurden 2 unterschiedlich konzentrierte neutrale Salzlösungen verwendet, die mögliche sehr ungünstige Verhältnisse vor dem erfolgten Einbau berücksichtigen.

Tabelle 3.7: Prüflösungen für Lochkorrosionsuntersuchungen

Alkalische Betonporenlösung* pH 13,1	**Carbonatisierte Betonporenlösung** pH 8,5	**Salzlösung** pH 6,7	**Konzentrierte Salzlösung** pH 4,5
0,01 mol/l K_2SO_4 0,4 mol/l KOH 0,2 mol/l NaOH 0,001 mol/l $Ca(OH)_2$ 2,8 mol/l NaCl	0,015 mol/l $NaHCO_3$ 0,005 mol/l Na_2CO_3 2,8 mol/l NaCl	5 % NaCl	43 % $CaCl_2$

* lt. Prof. Tritthart, TU Graz, ermittelt an CEM I 42,5

Um eine Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten ist eine einheitliche Probenvorbereitung notwendig und Korrosionseffekte (wie z. B. Spaltkorrosion), die im ordnungsgemäß eingebauten Zustand der Spannglieder auch keine Rolle spielen, sind auszuschließen. Da die Stähle aus dem wässrigen Elektrolyt herausragen, um die Kontaktierung außerhalb des Korrosionsbereichs zu ermöglichen, muss die 3-Phasengrenze (Probe/Elektrolyt/Luft) vor Korrosion geschützt werden. Bei Elektrolyten mit einem pH-Wert größer 8,5 hat sich eine Abdeckung mit Epoxidharz bewehrt. Bei niedrigeren pH-Werten trat hierbei häufig Spaltkorrosion auf. Um dies zu vermeiden wurde stattdessen die 3-Phasengrenze mit SiC-Papier auf eine Körnung von 2500 grit geschliffen und anschießend auf 1 µm poliert.

Da die Oberflächengüte maßgeblichen Einfluss auf die Korrosionseigenschaften hat, wurden 2 unterschiedliche Oberflächenzustände untersucht. Einerseits erfolgte eine Prüfung im Anlieferungszustand (Originaloberfläche) andererseits mit einheitlicher Oberflächengüte (in mehreren Schritten mit SiC-Papier auf 600 grit geschliffen).

Als gültiges Ergebnis wurden nur solche Versuche gewertet, bei denen die Korrosion tatsächlich in der Mantelfläche der Proben auftrat. Versuche welche Korrosion an der 3-Phasengrenze, Spaltkorrosion oder Korrosion an der Stirnseite der Probe aufwiesen, wurde als ungültig eingestuft und bei den Ergebnissen nicht mitberücksichtigt.

3.2.2 Chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion

Voraussetzung für das Auftreten von Spannungsrisskorrosion bei nichtrostenden Stählen ist ein kritisches Korrosionssystem (Werkstoff/Angriffsmedium) bei gleichzeitig ausreichend hoher Zugbelastung der Drähte.

Versuchsdurchführung
Um die Anfälligkeit der nichtrostenden Stähle gegenüber chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion zu ermitteln wurden isotherme Auslagerungsversuche an gespannten Bügelproben durchgeführt. Diese wurden plastisch verformt, und dabei elastisch bis in den Bereich der Elastizitätsgrenze belastet und in Bechergläsern mit einem Elektrolyt beaufschlagt. Die Standzeiten bis zum Bruch wurden bestimmt und als Kriterium für die Beständigkeit gewertet.

Stahldrähte mit einem Drahtdurchmesser $d < 3$ mm wurden zu Ringen gebogen, Drähte mit Drahtdurchmesser $d > 3$ mm wurden zu U-förmigen Bügeln gebogen. Zur Fixierung der Proben wurden Löcher in den Deckel von Bechergläsern gebohrt, die Drahtenden durchgeführt und an der Oberseite mit Klemmen bzw. kleinen Stahlplättchen und Klemmen fixiert. Die Löcher im Deckel wurden mittels 2-Komponenten-Epoxidharzkleber abgedichtet,

um eine Korrosion der Befestigung zu verhindern. Der Biegeradius r_B aller Proben wurde abhängig vom Drahtdurchmesser d auf $r_B = 5 \cdot d$ eingestellt. In Bild 3.6 sind die beiden unterschiedlichen Probenformen dargestellt.

(a) U-förmige Probe bei einem Drahtdurchmesser größer 3,0 mm

(b) Ring-förmige Probe bei einem Drahtdurchmesser kleiner 3,0 mm

Bild 3.6: Bügelproben der chlordinduzierten Spannungsrisskorrosionsversuche

Die Bechergläser wurden soweit mit der Prüflösung befüllt, das sich die Dreiphasengrenze (Stahl/Elektrolyt/Luft) in etwa in der Mitte des Rings oder knapp oberhalb der Drahtbiegung (bei U-Proben) befindet. Um die Versuchstemperaturen konstant zu halten wurden die Bechergläse auf Heizplatten gestellt und die Elektrolyttemperatur regelmäßig kontrolliert. Die Temperatur konnte so auf $\pm 2\,°C$ geregelt werden.

Die Proben wurden jeden Tag visuell auf korrosionsbedingte Anrisse und Brüche kontrolliert und sofern vorhanden, wurden die Proben entnommen. Durch die Abdichtung der Löcher in den Probegefäßen trat nur eine geringfügige Wasserverdunstung des Elektrolytes auf. Sofern notwendig wurden die Versuchslösungen bis zum Anfangspunkt mit destilliertem Wasser aufgefüllt und dabei der pH-Wert sowie die Leitfähigkeit kontrolliert und gegebenenfalls der Elektrolyt nachjustiert.

Versuchsbedingungen

Für die Untersuchungen wurden 3 verschiedene Elektrolyte mit unterschiedlichem pH-Wert gewählt, die, wie im Fall der Lochkorrosionsversuche (Abschn. 3.2.1), die möglichen ungünstigen Verhältnisse beim Transport und Einbau der Spannglieder sowie während der Nutzung berücksichtigen. Die Zusammensetzungen der Prüflösungen sind in Tabelle 3.8 aufgelistet.

Die Prüfungen erfolgten zusätzlich bei 3 unterschiedlichen Temperaturen (40, 50 und 60 °C), weil eine erhöhte Temperatur zwar den Korrosionsmechanismus nicht erheblich verändert, die erhöhte Temperatur jedoch den Vorgang einer Spannungsrisskorrosion beschleunigt. Für jede Versuchskombination (Werkstoff/pH-Wert/Temperatur) wurden mindestens 3 Proben untersucht, somit mindestens 27 Proben je Werkstoff. Bild 3.7 zeigt einen Teil der untersuchten Proben auf den Heizplatten.

Tabelle 3.8: Prüflösungen für chloridinduzierte Spannungsrisskorrosionsversuche

Lösung 1 pH 12,0	**Lösung 2** pH 8,5	**Lösung 3** pH 4,5
8 g/l $Ca(OH)_2$ 360 g/l NaCl	0,45 g/l $CaCO_3$ 0,08 g/l $NaHCO_3$ 360 g/l NaCl	1,2 mol/l $C_2H_4O_2$ 307 g/l $C_2H_3NaO_2$ 360 g/l NaCl

Bild 3.7: Übersicht einiger Proben zur chloridinduzierten Spannungsrisskorrosion

3.2.3 Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion

Zur Bestimmung des Gefährdungspotentials der un- und niedriglegierten Spannstähle werden in Deutschland derzeit 2 Korrosionsprüfungen bevorzugt angewendet, einerseits der DIBt-Test (DIBt=Deutsches Institut für Bautechnik) und andererseits der FIP-Test (FIP= International Federation of Prestressed Concrete) [11]. In beiden Fällen wird durch definierte Prüfbedingungen die Vorraussetzung für Wasserstoffabscheidung am Stahl geschaffen und die Standzeit der Spannstähle in diesen Versuchen als Maß für die Beständigkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion herangezogen.

Während beim FIP-Test der Stahl in hochkonzentrierten Ammoniumthiocyanatlösungen in hohem Maße mit Wasserstoff beladen und die grundsätzliche Anfälligkeit der Spannstähle hinsichtlich Wasserstoffempfindlichkeit überprüft wird, ist der praxisnähere DIBt-Test geeignet, auch anwendungstechnische Korrosionsmerkmale zu überprüfen. Im vorliegendem Fall bot sich, auch aufgrund anderweitiger guter Erfahrungen [1], der FIP-Test an, die grundsätzliche Anfälligkeit der hochfesten Drähte aus nichtrostendem Stahl im Vergleich zum Verhalten herkömmlicher Spannstähle zu überprüfen.

Versuchsdurchführung
Die hochfesten nichtrostenden Stahldrähte wurden in Spannrahmen eingespannt, mittels Spannkeilen fixiert und auf 80 % der Zugfestigkeit vorgespannt. Bei Drähten mit einem Durchmesser $<$ 3,0 mm erfolgte die Lastaufbringung mittels eines Schraubgewindes und bei größeren Durchmessern mittels einer hydraulischen Presse. Die Aufrechterhaltung der Vorspannkraft wurde mit einer in Drahtlängsrichtung wirkenden Druckfeder gewährleistet. Zusätzlich wurde die angelegte Vorspannung (Zugspannung am Stahldraht) mittels einer Kraftmessdose überprüft und gegebenenfalls nachjustiert.

Die korrosive Beaufschlagung durch den Elektrolyten erfolgte über eine temperierte Prüfzelle. Versuche welche nach 2000 Stunden keinen Bruch aufwiesen wurden beendet und als unempfindlich hinsichtlich wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion eingestuft. Herkömmliche kaltumgeformte hochfeste Drähte für den Spannbetonbau weisen im FIP-Versuch Standzeiten um 50 Stunden und bei ausgesprochen hoher Empfindlichkeit solche unter 5 Stunden auf.

Um die Versuchsbedingungen weiter zu verschärfen wurden jene Stähle, die keinen Bruch nach 2000 Stunden erlitten noch zusätzlich mit einer kathodischen Polarisierung beaufschlagt. Hierdurch wurde der Einfluss von sich während der Korrosion entstehenden Deckschichten auf die Wasserstoffabscheidung und -penetration unterbunden und eine über den Prüfzeitraum konstante Wasserstoffabscheidung gewährleistet. Im Versuch wurde in die Prüfzelle eine Gegenkathode aus Titan eingebaut und zwischen dem zu untersuchenden Draht und der Gegenelektrode ein Potential von -1000 mV angelegt, wodurch es zu einer hohen und konstanten Wasserstoffabscheidung an der Probe kommt.

Versuchsbedingungen
In Tabelle 3.9 sind die Versuchbedingungen für den FIP-Test dargestellt. Die Prüfung erfolgte somit in 20 %iger Ammoniomthiocyanatlösung (NH_4SCN) bei 50 °C.

Tabelle 3.9: Prüfbedingungen des wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosionstests für Spannstähle [11]

Test	Elektrolyt	Temperatur	Prüfspannung	Standzeit in h
FIP	20 % NH_4SCN (pH $\approx$ 4)	50 °C	$0,8 * R_m$	2-3 kaltgezogener Spannstahl 10-15 vergüteter Spannstahl 30-50 warmgewalzer Spannstahl

3.2.4 Auslagerungsversuche unter natürlichen Bedingungen

Die bisher erwähnten Korrosionsuntersuchungen sind Standardversuche, wie sie in der Korrosionskunde zur Bestimmung der allgemeinen Korrosionsempfindlichkeit üblich sind, um in vertretbaren Prüfzeiträumen zu verwertbaren Ergebnissen zu kommen. Sie wurden jedoch im vorliegenden Fall seitens der einwirkenden Elektrolyte an die Verhältnisse im Spannbetonbau angepasst. Diese Versuche wurden ergänzt durch praxiskonformere Auslagerungsversuche an gespannten Drähten in Mörtelplatten. Auch diese Versuche wurden jedoch in vertretbarem Maße verschärft.

Einerseits erfolgte bereits bei der Betonherstellung eine Zugabe von Chloriden (NaCl), andererseits wurde die Zementmenge durch die Zugabe von Kalksteinmehl weiter reduziert.

Zusätzlich wurde ein Hochofenzement CEM III/A 42,5N mit niedriger Alkalität verwendet um eine nachträgliche Carbonatisierung zu beschleunigen.

Probenherstellung

Die Stahldrähte wurden zu U-förmigen Bügeln gebogen, wobei der Biegeradius r_B abhängig vom Stabdurchmesser d auf $r_B = 5 \cdot d$ eingestellt wurde. Proben mit einem Drahtdurchmesser $d > 3$ mm wurden auf einer Faltbiegemaschine gebogen, alle anderen wurden händisch um einen Dorn gebogen. In beiden Fällen erfolgte die Aufbringung dieser Vorbiegung nicht bis zur endgültigen Probenform (parallel stehende Probenschenkel) sondern nur bis zu einem Öffnungswinkel von ca. 20°. Somit wurde gewährleistet, dass die maximale Umformung erst in der Schalung aufgebracht wurde und es zu keiner Verringerung der Vorspannung gekommen ist.

Als Schalung wurden vierkantige Plexiglasstäbe (PMMA) mit Abmessungen von 2,5·2,5 cm verwendet. In diese wurden die gebogenen Bügel montiert. Somit übernehmen die Plexiglasstäbe einerseits die Aufgabe der Schalung und andererseits auch die Fixierung der Bügelproben. Es wurden 2,5 cm dicke Mörtelplatten hergestellt, wobei alle Proben mittig in diese Platten betoniert wurden. Somit wurde eine Betondeckung von ca. 1,0 cm erreicht. In Bild 3.8 ist diese Konstruktion schematisch dargestellt.

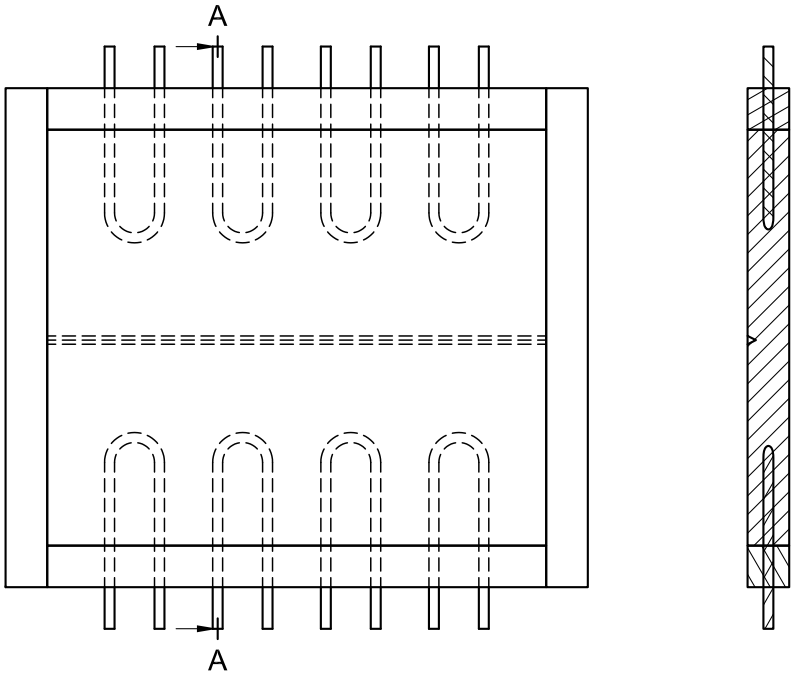


Bild 3.8: Schematische Darstellung der Mörtelproben

Pro Mörtelplatte wurden 2 unterschiedliche Stähle zu je 3 bis 4 Bügelproben einbetoniert. Die Enden der Bügelproben ragen dabei aus der Schalung heraus um eine spätere elektrische Widerstandsmessung zur Feststellung von eventuell vorhandenen Brüchen daran vorzunehmen.

Nach dem Betonieren wurden die Proben mit einer Kunststofffolie abgedeckt und 28 Tage in einem Klimaraum bei 20 °C und 65 % Luftfeuchtigkeit gelagert. Dabei sollten die Proben austrocknen, um die nachfolgende künstliche Carbonatisierung zu beschleunigen. Im Anschluss erfolgte eine 4monatige künstliche Carbonatisierung in Luft mit 1,8 % CO_2 und 65 % relativer Feuchtigkeit. Dabei wurde darauf geachtet das die Carbonatisierung der Betondeckung vollständig bis zur Stahlprobe stattfand. Danach wurden die Proben unter Stadt-

atmosphäre im Freien ausgelagert. In Tabelle 3.10 sind die wesentlichen Kennwerte der Mörtelproben zusammengestellt.

Tabelle 3.10: Zusammensetzung und Eigenschaften der Mörtelproben

Zement	Sorte	CEM III/A 42,5N
	Menge	240 kg/m^3
w/Z-Wert		0,75
Salzzugabe		6 kg/m^3
Gesteinsmenge		1884 kg/m^3
Größtkorn		4 mm
Rohdichte Festbeton		2,33 t/m^3
Luftporengehalt		2,9 %

3.2.5 Kontaktkorrosion zwischen kaltumgeformten und lösungsgeglühten austenitischen Stählen

Anhand dieser Versuche soll festgestellt werden, warum es bei metastabilen austenitischen Stählen zu einem Absinken des Lochkorrosionspotentials mit zunehmender Kaltumformung kommt. Ein möglicher Grund hierfür wäre die Ausbildung eines Kontaktkorrosionselementes zwischen Austenit und Umformmartensit, wodurch der Umformmartensit bevorzugt angegriffen werden könnte.

Ein Kontaktkorrosionselement kann sich ausbilden wenn zwei unterschiedliche Metalle in elektrisch und elektrolytisch leitende Verbindung gebracht werden. Dabei kann es zu einem stärkeren Angriff des „unedleren“ Materials kommen. Das bedeutet: durch die konstruktive Verbindung zweier unterschiedlich edler Metalle wird der Korrosionsangriff an dem unedleren Metall gegenüber der Eigenkorrosion verstärkt.

Versuchsdurchführung
Die Fragestellung wurde derart gelöst, dass Potentialdifferenzmessungen zwischen unterschiedlichen Gefügezuständen von Stählen ein und derselben chemischen Zusammensetzung durchgeführt wurden.

Von den hochfesten kaltumgeformten Drähten wurde jeweils ein Teilstück lösungsgeglüht (1050 °C, 20 min), anschließend ein hochfester und ein geglühter Draht in einen metallographischen Schliff eingebettet und gemeinsam auf eine Körnung von 1200grit geschliffen. Die Kontaktierung der Proben erfolgte im Schliff, wobei der elektrisch leitende Kontakt über den Potentiostaten hergestellt wurde. In Bild 3.9 ist diese Probenform dargestellt. Das Größenverhältnis von lösungsgeglühter und kaltumgeformter Probe wurde dabei auf 1:1 eingestellt.

Versuchsbedingungen
Als Elektrolyt wurde eine 20 % $CaCl_2$ Lösung verwendet und die Potentialdifferenz wurde für eine Stunde gemessen.

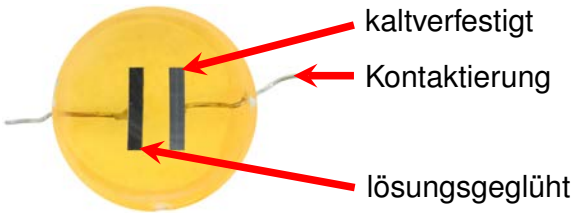


Bild 3.9: Probenform für die Potentialdifferenzmessung zwischen dem kaltverfestigtem und lösungsgeglühtem Zustand

3.2.6 Mikroelektrochemische Korrosionsmessung

Anhand dieser Untersuchungen soll die korrosionsempfindlichere Gefügephase bestimmt werden und der Einfluss der Kaltverfestigung auf die Lochkorrosionseigenschaften bei metastabilen Austeniten weiter abgeklärt werden.

In Kapitel 3.2.1 wurden Lochkorrosionsuntersuchungen an den hochfesten nichtrostenden Stahldrähten durchgeführt. Bei diesen Messungen wurden die Proben in einen wässrigen Elektrolyten getaucht, außerhalb kontaktiert und so die Korrosionspotentiale ermittelt. Bei den nachfolgenden Untersuchungen handelt es sich nun um mikroelektrochemische Untersuchungen. Dabei wird eine extrem kleine Mikromesszelle mit einer Prüffläche von 0,195 mm^2 auf die Proben aufgesetzt und die Korrosionsuntersuchung in einem lokal definierten Mikrobereich durchgeführt. In Bild 3.10 ist die verwendete mikrochemische Messzelle dargestellt. Zur besseren Übersicht wurde in diesem Bild eine größere Flachprobe anstatt der untersuchten Stahldrähte abgebildet.

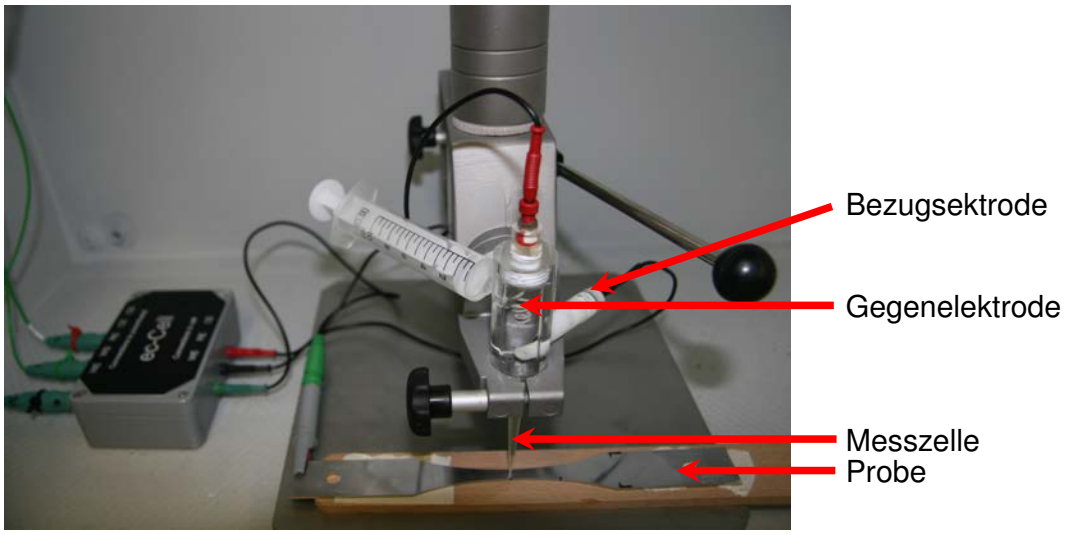


Bild 3.10: Mikroelektrochemische Messzelle

Aufgrund der sehr kleinen Prüffläche und der größeren Streuung der Ergebnisse, dürfen diese Untersuchungen allerdings nicht mit den Lochkorrosionsuntersuchungen in Kapitel 3.2.1 verglichen werden.

In dieser mikroelektrochemischen Korrosionsmesszelle wurden zwei unterschiedliche Arten von Versuchen durchgeführt auf die im Folgenden eingegangen wird.

3.2.6.1 Double-Loop-EPR-Tests zur Bestimmung der korrosionsempfindlichen Gefügephase

In Abschnitt 3.1.4 wurde gezeigt, dass metastabile Austenite (1.4301 und 1.4310) zur verformungsinduzierten Martensitbildung neigen. Daher soll nun an diesen Drähten festgestellt werden, ob der Umformmartensit in anderer Weise angegriffen wird, als der Austenit. In gleicher Weise soll auch anhand der Duplex-Stähle ein möglicher Unterschied im Korrosionsverhalten zwischen Ferrit und Austenit festgestellt werden.

Versuchsdurchführung
In Anlehnung an den Double-Loop-EPR-Test (EPR = elektrochemisch potentiodynamische Reaktivierung) wurden Versuche an den metastabilen austenitischen Werkstoffen sowie an einem Duplex-Stahl der Güte 1.4462 durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten einerseits im kaltverfestigten und andererseits im lösungsgelühten (1050 °C, 20 min) Zustand.

Jede Probe wurde auf 1 µm geschliffen und sofort in die Messzelle eingebaut. Es erfolgte eine Ruhepotentialmessung von 2 min, danach wurde das Potential auf −400 mV abgesenkt und mit konstanter Potentialvorschubgeschwindigkeit von 1,67 mV/s in anodische Richtung polarisiert. Dabei kommt es zu einer Aktivierung und einer anschließenden Passivierung der Probe. Bei einem Potential von 300 mV erfolgte eine Polarisationsumkehr und es wurde mit der selben Potentialvorschubgeschwindigkeit in kathodische Richtung bis auf −400 mV zurück polarisiert. Während der Rückpolarisierung erfolgt eine erneute Reaktivierung der Probe.

Das Verfahren hat den Vorteil das durch die anfänglichen Aktivierung (korrosive Auflösung) die Oberflächeneinflüsse aufgrund des Schleifvorganges reduziert werden und sich die Passivschicht unabhängig von dem Oberflächenzustand ausbildet. Die Passivschicht kann sich während der kathodischen Polarisation wieder auflösen (Reaktivierung). Da sich die Passivschicht über unterschiedlichen Gefügephasen unterschiedlich ausbilden kann, ist auch ihre Schutzwirkung unterschiedlich. Dadurch kann es zu einer aktiveren Auflösung der korrosionsanfälligeren Phase kommen.

Der während der Versuchsdurchführung auftretende Korrosionsangriff an den Proben wird im Anschluss an die Messung visuell im Rasterelektronenmikroskop beurteilt. Dadurch kann eine Aussage getroffen werden, ob der Korrosionsangriff bevorzugt in einer einzelnen Gefügephase stattfand oder ob der Stahl relativ gleichmäßig angegriffen wurde. Bei bevorzugter Korrosionsauflösung einer einzelnen Phase (z. B. Umformmartensit) kann diese Gefügephase als korrosionsempfindlichere Phase deklariert werden.

Versuchsbedingungen
Die Prüfbedingungen wurden in Anlehnung an die Norm ASTM G108 [12] und DIN EN ISO 12732 [13] gewählt. Die Untersuchungen erfolgten in zwei unterschiedlichen Elektrolyten. Austenitische Werkstoffe wurde in einer 0,5 mol/l H_2SO_4 + 0,001 mol/l KSCN Lösung gemessen. Hierbei wurde aber die Konzentration von KSCN bewusst reduziert, um die Metallauflösung zu verringern. Duplexstähle wurden in einer 3 mol/l HCl Lösung geprüft. Als Referenzelektrode diente in beiden Fällen eine Ag/AgCl Elektrode mit 3 mol/l KCl Sättigung.

Die Untersuchungen wurden nur an den metastabilen Austeniten (1.4301 und 1.4310) durchgeführt, da die restlichen Austenite nicht zur verformungsinduzierten Martensitbildung neigen, wie in Abschnitt 3.1.4 ermittelt wurde. Ebenso wurde ein ausgewählter Duplex-Stahl untersucht.

3.2.6.2 Lochkorrosionsmessungen bei unterschiedlichen Glühbehandlungen

Anhand dieser Untersuchungen soll der Einfluss der Kaltverfestigung auf die Lochkorrosionseigenschaften der metastabilen Austenite weiter abgeklärt werde. Zu diesem Zweck wurden an den kaltverfestigten Drähten unterschiedliche Glühbehandlungen durchgeführt, um die Kaltverfestigung in mehreren Schritten zu reduzieren.

Versuchsdurchführung
Von jedem kaltverfestigen Werkstoff wurden Teilstücke abgetrennt und bei Temperaturen von 600 °C und 800 °C geglüht. Zusätzlich wurde eine Lösungsglühung bei 1050 °C durchgeführt. Die Glühzeiten betrugen 20 min und anschließend erfolgte eine Abschreckung in Wasser. Im Anschluss wurden die Proben auf 1 µm poliert und für mindestens 48 h im Exsikkator passiviert, um die Ausbildung der Passivschicht zu gewährleisten.

Ähnlich wie bei den Lochkorrosionsuntersuchungen in Kapitel 3.2.1 wurden potentiodynamische Messungen zur Bestimmung des Lochkorrosionspotentials durchgeführt, allerdings erfolgten die Messungen nun in der mikroelektrochemischen Messzelle. Während des Versuches wurde das Potential, ausgehend vom Ruhepotential, mit konstanter Potentialvorschubgeschwindigkeit bis zum Lochkorrosionspotential erhöht. Das Lochkorrosionspotential wurde als Maß für die Beständigkeit gegen Lochkorrosion herangezogen. Je höher das Lochkorrosionspotential ist, desto beständiger ist der Werkstoff bzw. dessen Festigkeitszustand.

Versuchsbedingungen
Die Messungen erfolgten in 5 % NaCl Lösung mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 0,5 mV/s.

4 Ergebnisse der Versuche und deren Bewertung

Im Folgenden sind die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen zusammengefasst und den Eigenschaften eines herkömmlichen Spannstahls St1570/1770 (St160/180) gegenübergestellt.

4.1 Ergebnisse der Werkstoffeigenschaften

Im Spannbetonbau [14, 15] werden bewehrte Bauteile vorgespannt, um Rissbildung des Betons unter Zugbeanspruchung zu unterbinden. Die Vorspannung der Spannstähle führt zu Druckspannungen im Beton und kompensiert dadurch auftretende Zugbelastungen.

Spannstähle sind hochfeste Stähle. Die hohen Festigkeitswerte (insbesondere die hohe Streckgrenze) ermöglichen eine große elastische Dehnung des Stahles beim Vorspannen. Daraus ergeben sich im Spannbetonbau kleinere Spannkraftverluste infolge Kriechen und Schwinden des Betons, welche die Vordehnung verringern und so die anfangs aufgebrachte Vorspannkraft abbauen. Damit beim Vorspannen die Proportionalität zwischen Vorspannkraft und Spannweg gewährleistet ist, müssen die Dehngrenzen genügend hoch sein. Eine hohe Elastizitätsgrenze der Stähle garantiert auch eine geringe Relaxation der Stähle und somit eine dauerhaft hohe Vorspannung.

Um eine hohe Sprödbruchsicherheit zu gewährleisten müssen die Spannstähle eine ausreichende Verformungsfähigkeit (Dehnung) aufweisen. Spannstähle müssen auch deshalb eine ausreichende Duktilität aufweisen, damit sie bei mechanischen Beschädigungen (Kerben) oder Kaltverformung an den Verankerungen nicht spröde brechen.

In Tabelle 4.1 sind die Festigkeits- und Verformungseigenschaften sowie Rechenwerte für die Spannkraftverluste von herkömmlichen Spannstahllitzen (aus unlegiertem Stahl) nach 10^6 Stunden und eine Anfangsspannung von $0{,}7R_m$ bei Raumtemperatur als Bezug für die Beurteilung des entsprechenden Verhaltens der hochfesten nichtrostenden Stahldrähte aufgeführt.

Tabelle 4.1: Mechanische Kennwerte einer kaltgezogenen Spannstahllitze St1570/1770 mit niedrige Relaxation [16]

Zugfestigkeit R_m	N/mm^2	$\geq$1770
Elastizitätsgrenze $R_{p0,01}$	N/mm^2	$\geq$1350
$R_{p0,01}/R_m$		0,75
Dehngrenze $R_{p0,2}$	N/mm^2	$\geq$1570
$R_{p0,2}/R_m$		0,89
Dehnung A_{gt}	%	$\geq$3,5
Relaxation bei $0{,}7R_m$	%	$\leq$7,0 für N=10^6

4.1.1 Mechanisches Werkstoffverhalten

In Tabelle 3.3 sind die in den Zugversuchen ermittelten Kennwerte aufgelistet. Auf Basis von Tabelle 4.1 werden diese Ergebnisse im Folgenden bewertet.

Nickel-Austenite
Die metastabilen Sorten (1.4301, 1.4310), die bei der Kaltumformung Umformmartensit bilden, lassen sich dadurch stark verfestigen und erreichen Festigkeiten um 1800 N/mm^2. Die Verformungskennwerte können dabei erheblich abgemindert werden. Die gefügestabileren Sorten (1.4401, 1.4571) lassen sich nur begrenzt verfestigen. Bei etwa 1600 N/mm^2 scheint, bei noch tolerablen Verformungskennwerten, eine obere Grenze erreicht zu sein. Das hohe Streckgrenzenverhältnis dieser Stahlsorten ermöglicht eine hohe Vorspannung. Das sehr niedrige Elastizitätsgrenzenverhältnis führt zu hohen Relaxationswerten (siehe Kapitel 4.1.2).

Mangan-Austenite
Mangan-Austenite (z. B. P558), lassen sich stark verfestigen und erreichen dabei sehr hohe Festigkeiten (im vorliegenden Fall beträgt die Festigkeit etwa 1900 N/mm^2). Die Dehnungskennwerte sind vergleichsweise hoch und entsprechen dabei herkömmlichen Spannstahllitzen. Das hohe Streckgrenzenverhältnis dieser Stahlsorten ist nur geringfügig niedriger als bei herkömmlichen Spannstählen und ermöglicht eine hohe Vorspannung. Das sehr niedrige Elastizitätsgrenzenverhältnis führt zu hohen Relaxationswerten (siehe Kapitel 4.1.2).

Duplex-Stähle
Diese aus einem Mischgefüge aus Ferrit und Austenit bestehenden Stähle mit ohnehin hoher Festigkeit lassen sich durch Kaltumformung am stärksten verfestigen. Festigkeiten oberhalb 2000 N/mm^2 sind möglich. Allerdings nehmen als Folge dieser Kaltumformung die Verformungskennwerte stark ab. Die Festigkeit sollte daher etwa 1700 N/mm^2 nicht übersteigen. Das hohe Streckgrenzenverhältnis dieser Stahlsorten ist nur geringfügig niedriger als bei herkömmlichen Spannstählen und ermöglicht eine hohe Vorspannung. Das sehr niedrige Elastizitätsgrenzenverhältnis führt zu hohen Relaxationswerten (siehe Kapitel 4.1.2).

4.1.2 Relaxationsverhalten

Ein gutes Relaxationsverhalten ist eine wesentliche Voraussetzung bei Spannstählen. In den Bildern 4.1 und 4.2 sind die Ergebnisse der durchgeführten Relaxationsversuche dargestellt. Als Vorspannung wurde 70 % der Zugfestigkeit gewählt, da diese Vorspannung in der Spannbetonpraxis häufig gewählt wird. Die Versuche wurden bis zu 1000 Stunden durchgeführt und dann auf Werte von 10^6 h extrapoliert. Wie bei Spannstählen üblich erfolgte die Extrapolation nach [4].

Zum Vergleich ist in Bild 4.1 das Verhalten einer Spannstahllitze mit sehr niedriger Relaxation eingetragen. Man erkennt für alle Drähte aus nichtrostendem Stahl, unabhängig von der Analyse, der Gefügeausbildung und dem Grad der Kaltumformung ein nahezu einheitliches Verhalten, nämlich eine deutlich stärkere Anfangsrelaxation als bei herkömmlichen Spannstählen und dann eine starke Abminderung der Relaxationsgeschwindigkeit, so dass letztlich das Langzeitrelaxationsverhalten der herkömmlichen Spannstahllitzen und der Drähte aus nichtrostendem Stahl nahezu identisch ist. Die starke Anfangrelaxation ist die Folge der niedrigen 0,01-Dehngrenzen $R_{p0,01}$ bzw. der niedrigen Verhältnisse $R_{p0,01}/ R_m$. Die zeitlich

starke Abnahme der Relaxationsgeschwindigkeit kann auf das ausgeprägte Verfestigungsverhalten dieser Werkstoffe zurückzuführen sein.

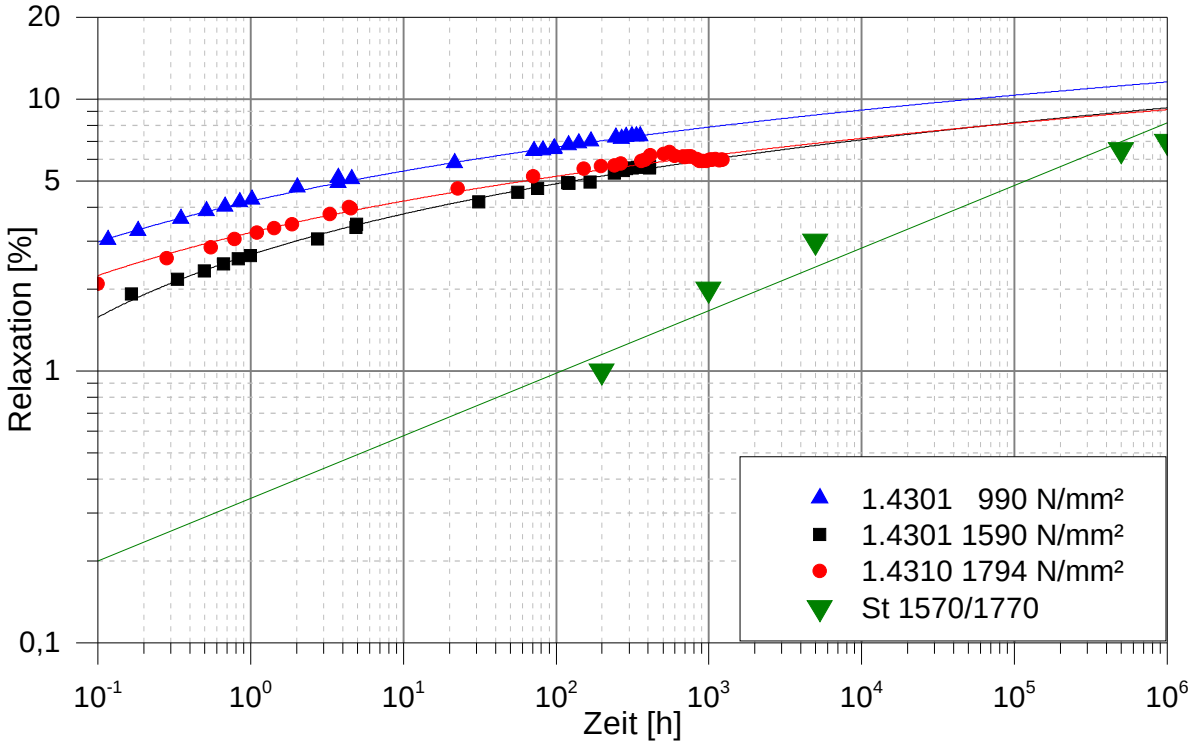


Bild 4.1: Vergleich der Relaxationskurven von unterschiedlichen Cr-Ni Austeniten mit einem Spannstahl St 1420/1570 bei einer Vorspannung von 70 % der Zugfestigkeit; Daten aus [3, 16]

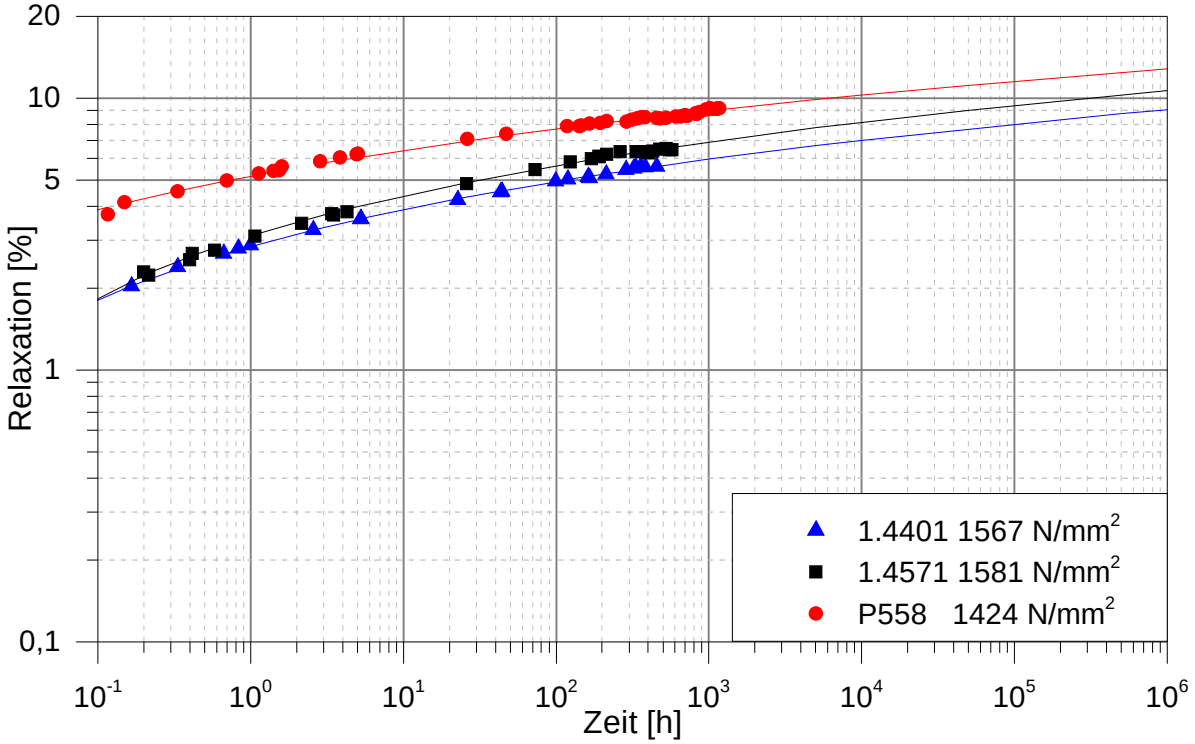


Bild 4.2: Vergleich der Relaxationskurven von 2 unterschiedlichen Cr-Ni-Mo Austeniten mit einem Mn-Austenit bei einer Vorspannung von 70 % der Zugfestigkeit; Daten aus [3]

Hohe Relaxationswerte könnten eine Verwendung nichtrostender Spannstähle in Frage stellen. Aus diesem Grund wurde eine Möglichkeit gesucht, diesen Nachteil zu kompensieren. Eine baupraktisch praktikable Variante besteht darin, dass man nichtrostende Spannstahldrähte oder -Litzen nach einer gewissen Zeit noch während der Bauphase nachspannt.

Die Kombination aus einem Nachspannen nach mehreren Stunden und dem guten Verfestigungsverhalten führt dazu, dass sich die langzeitigen Relaxationswerte der nichtrostenden Stähle deutlich senken lassen. Dies ist in Bild 4.3 anhand der beiden Duplex-Stähle 1.4362 und 1.4462 beispielhaft dargestellt. Hierbei wurde zunächst eine anfängliche Vorspannung von 70 % der Zugfestigkeit gewählt und im Anschluss nach 48 Stunden erneut auf den Ausgangswert nachgespannt. Dabei konnte die Relaxation nach 10^6 Stunden (Werte extrapoliert) um ca. 3 % gesenkt werden.

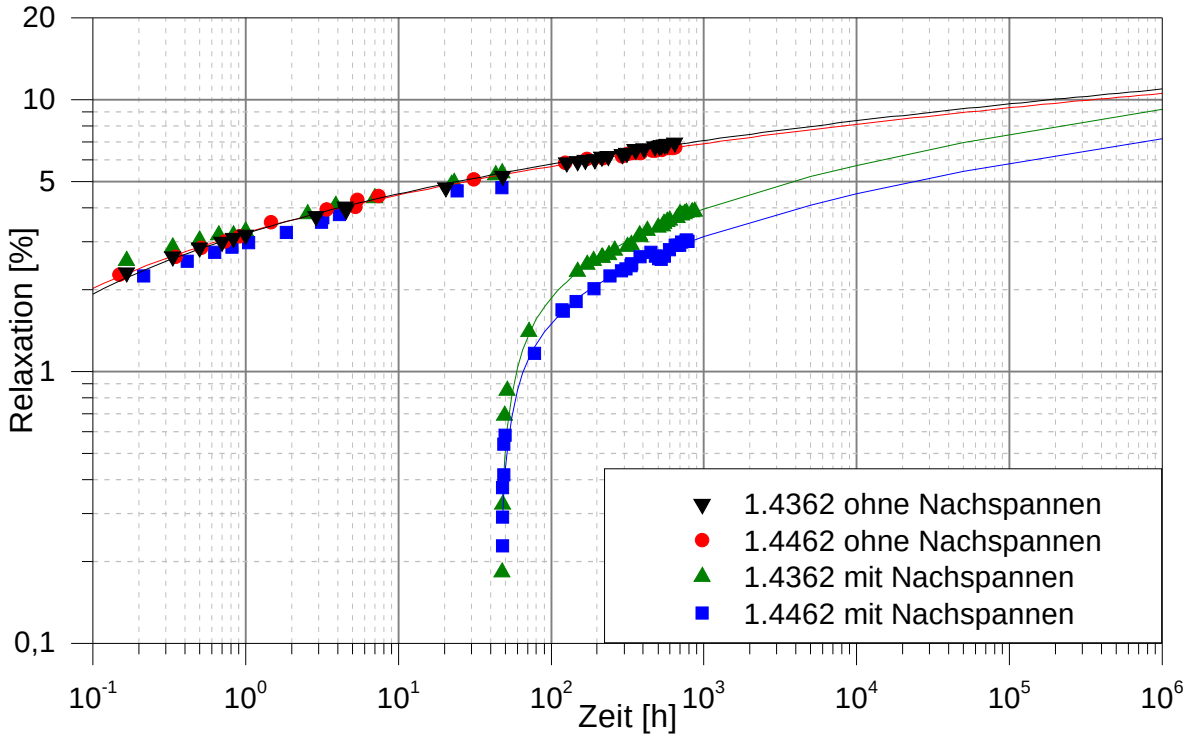


Bild 4.3: Einfluss des Nachspannens auf die Relaxationskurven der beiden Duplex-Stähle 1.4362 mit 1691 N/mm^2 und 1.4462 mit 1637 N/mm^2 bei einer Vorspannung von 70 % der Zugfestigkeit; Daten aus [3]

Bekanntlich hat auch die Höhe der Vorspannung einen erheblichen Einfluss auf die Relaxation. Deshalb wurde anhand der beiden Duplexstähle 1.4362 und 1.4462 das Verhalten eines Stahls bei Vorspannungen von 60 % und 70 % der Zugfestigkeit miteinander verglichen. Bild 4.4 bestätigt, dass auch bei den hochfesten nichtrostenden Stahldrähten die Relaxation mit der Vorspannung zunimmt.

4.2 Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen

4.2.1 Lochkorrosionsverhalten

Die Lochkorrosionspotentiale wurden in den in Tabelle 3.7 genannten, an baupraktische Situationen angepassten Prüflösungen untersucht.

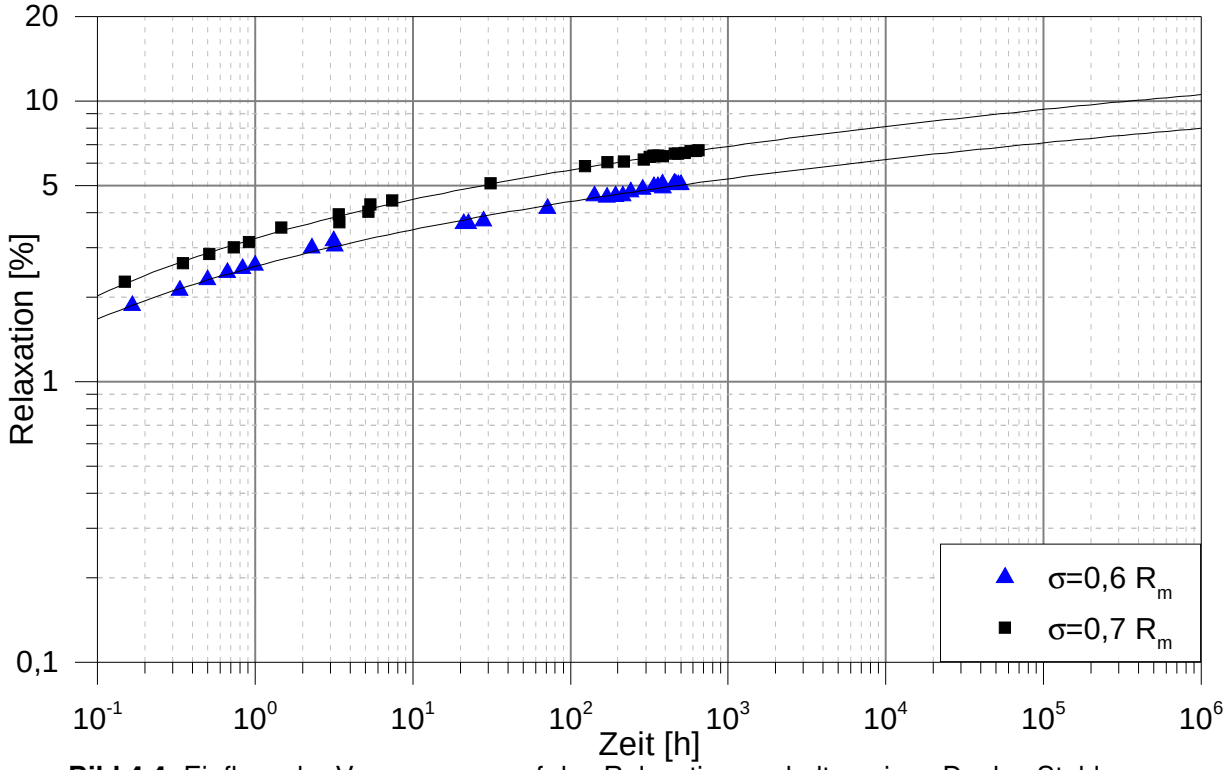


Bild 4.4: Einfluss der Vorspannung auf das Relaxationsverhalten eines Duplex-Stahls 1.4462 mit mit einer Zugfestigkeit 1637 N/mm^2; Daten aus [3]

Alkalischer chloridhalter Elektrolyt (pH 13,1)
Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung und dem Grad der Kaltumformung lagen die Korrosionspotentiale für alle in Tabelle 3.3 aufgeführten Werkstoffe stets im Bereich der Sauerstoffentwicklung (also außerhalb des Potentialbereiches für Lochkorrosion) und demzufolge wurde auch bei keinem der untersuchten Werkstoffe Lochkorrosion festgestellt.

„Carbonatisierter“ chloridhalter Elektrolyt (pH 8,5)
In Bild 4.5 sind die in chloridhaltiger „carbonatisierter“ Betonporenlösung ermittelten Lochkorrosionspotentiale der Drähte aus nichtrostendem Stahl dargestellt. Zum Vergleich wurde auch ein herkömmlicher Spannstahl aus unlegiertem Stahl untersucht. Da die Lochkorrosionspotentiale neben der Analyse und dem Grad der Kaltumformung auch durch die Oberflächeneigenschaften beeinflusst werden und letztere herstellungsbedingt (je nach dem Zustand der Umformmaschinen) unterschiedlich sind (einige Proben weisen herstellungsbedingte Riefen auf, andere nicht) wurden neben den Originaloberflächen auch Drähte mit einheitlich geschliffenen Oberflächen untersucht. Diese Proben wurden mit einem SiC-Papier auf eine Körnung von 600 grit geschliffen.

Da die Oberflächengüte einen Einfluss auf das Lochkorrosionsverhalten hat, ist ein Vergleich unterschiedlicher Werkstoffe nur bei einheitlicher Oberfläche (600grit) sinnvoll. Folgende wesentliche Zusammenhänge wurden festgestellt:

Vergleich herkömmlicher Spannstahl/hochfester nichtrostender Draht
Die nichtrostenden Stähle haben eine erheblich bessere Lochkorrosionbeständigkeit als der herkömmliche Spannstahl St 1570/1770 (St 160/180).

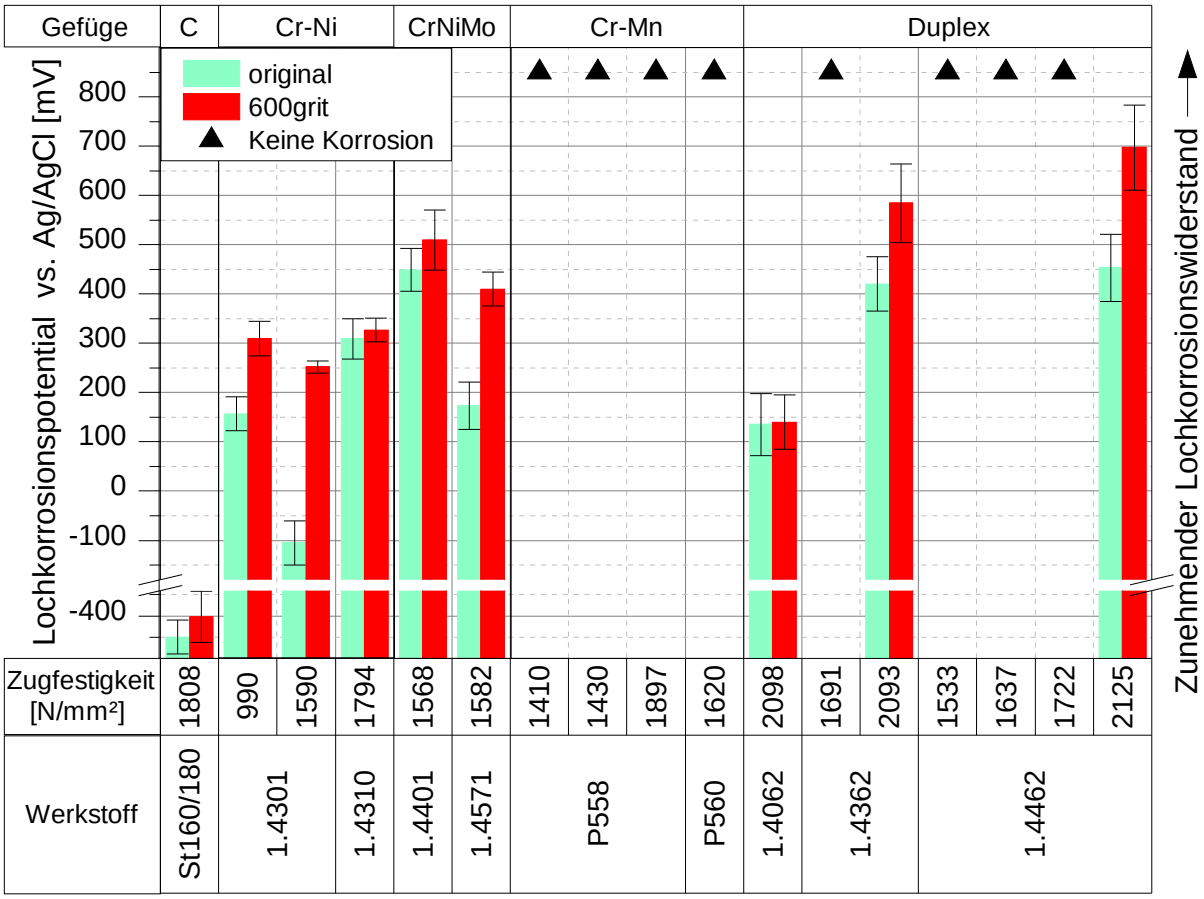


Bild 4.5: Lochkorrosionspotentiale in carbonatisierter Betonporenlösung pH 8,5 mit 2 unterschiedlichen Oberflächenzuständen, Potentialvorschubgeschwindigkeit 0,05 mV/s

Einfluss der Analyse/Gefügeausbildung

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung bzw. Gefügeausbildung wurde folgendes Lochkorrosionsverhalten ermittelt: Die höchste Beständigkeit weisen die Mangan-Austenite (P558, P560) und die Duplexstähle (1.4462, 1.4362) mit mindestens 4 % Nickel auf (diese Stähle zeigten im gesamten Potentialbereich bis zur Sauerstoffentwicklung bzw. nahe bis zur Sauerstoffentwicklung keine Lochkorrosion), gefolgt von den gefügestabilen austenitischen Stählen (1.4401 und 1.4571) und danach den metastabilen austenitischen Stählen (1.4301 und 1.4310) und dem Duplexstahl 1.4062 mit lediglich 2 % Nickel.

Einfluss der Kaltumformung

Bei den metastabilen austenitischen Stählen und den Duplexstählen besteht zwar die Tendenz, dass das Lochkorrosionsverhalten mit zunehmender Kaltumformung geringfügig ungünstiger wird. Die Lochkorrosionsbeständigkeit verbleibt jedoch auf einem hohen Niveau. Alle nichtrostenden Stähle weisen auch nach starker Kaltumformung, also bei den höchsten untersuchten Festigkeiten, ein deutlich besseres Lochkorrosionsverhalten als herkömmliche Spannstähle vergleichbarer Festigkeit auf.

Einfluss der Oberfläche

Stets weisen die geschliffenen Proben eine höhere Lochkorrosionsbeständigkeit auf. Bezüglich der Höhe der Unterschiede im Korrosionspotential existiert keine Gesetzmäßigkeit, auch wenn Drähte mit einer maximalen Muldenhöhe von $S_V \geq 3\,\mu m$ (Bild 3.4) zu einer stärkeren Abnahme des Lochkorrosionspotentials neigen. Bei den Drähten mit Originaloberfäche, die von verschiedenen Herstellern stammen, dominiert offensichtlich der Einfluss von

Zufälligkeiten. Der Einfluss der hier untersuchten Originaloberflächen ist allerdings nicht derart, dass die oben genannten Einstufungen grundsätzlich verändert wurden.

Ergebnisse in annähernd neutraler Chloridlösung (pH 6,7)
Diese Untersuchungen wurden lediglich an geschliffenen Proben durchgeführt.

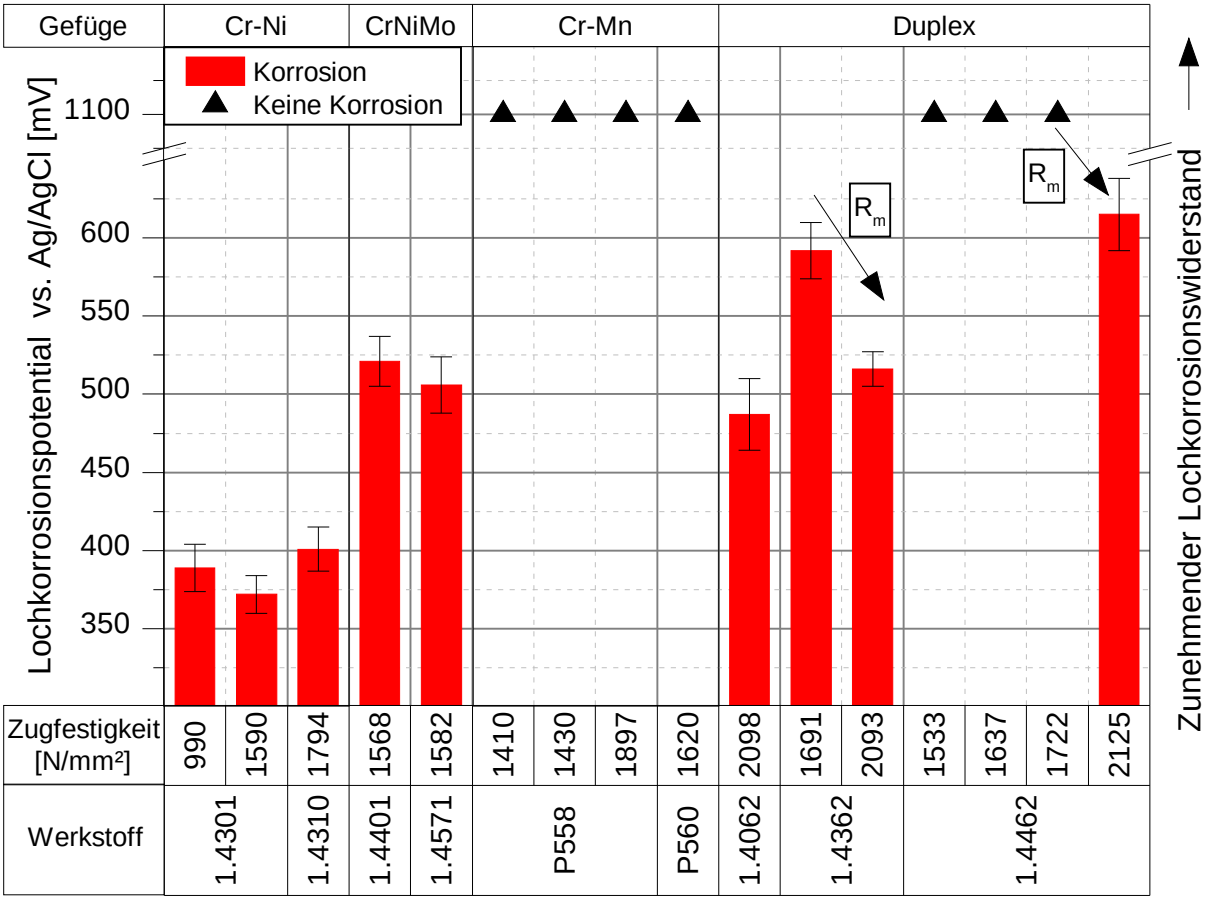


Bild 4.6: Lochkorrosionspotentiale in 5% NaCl-Lösung pH 6,7 mit geschliffener Oberfläche (600grit), Potentialvorschubgeschwindigkeit 0,05 mV/s

Einfluss der Analyse/Gefügeausbildung

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung bzw. Gefügeausbildung wurde folgendes Lochkorrosionsverhalten ermittelt:
Wie bei den Stählen in „Porenlösung“ weisen die Mangan-Austenite (P558, P560) und Duplexstähle (1.4362, 1.4462) mit mindestens 4 % Nickel die höchste Beständigkeit auf. Deutlich ungünstiger verhalten sich die übrigen Werkstoffe. Bei diesen ist eine deutliche Abstufung der metastabilen Ni-Austenite (1.4301, 1.4310) gegenüber den gefügestabilen Austenite (1.4401, 1.4571) vorhanden. Der Ni-arme Duplexstahl 1.4062, der in dem chloridhaltigen „carbonatisiertem“ Elektrolyt bezüglich des Korrosionspotentials noch dem 1.4301 entsprach, weist, trotz seiner sehr hohen Festigkeit, nunmehr eher ein dem 1.4401 und 1.4571 entsprechendes Verhalten auf.

Einfluss der Kaltumformung

Auch in diesen Elektrolyten nimmt die Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion bei den metastabilen austenitischen Stählen und den Duplexstählen mit zunehmender Kaltverformung tendenzmäßig ab. Jedoch verbleibt die Korrosionsbeständigkeit trotz Kaltumformung auf einem hohen Niveau.

Ergebnisse in 43 %-*CaCl*$_2$-Lösung (pH 4,5)

Diese Untersuchungen wurden lediglich an geschliffenen Proben durchgeführt. Zum Vergleich wurde auch ein herkömmlicher Spannstahl in die Untersuchungen einbezogen.

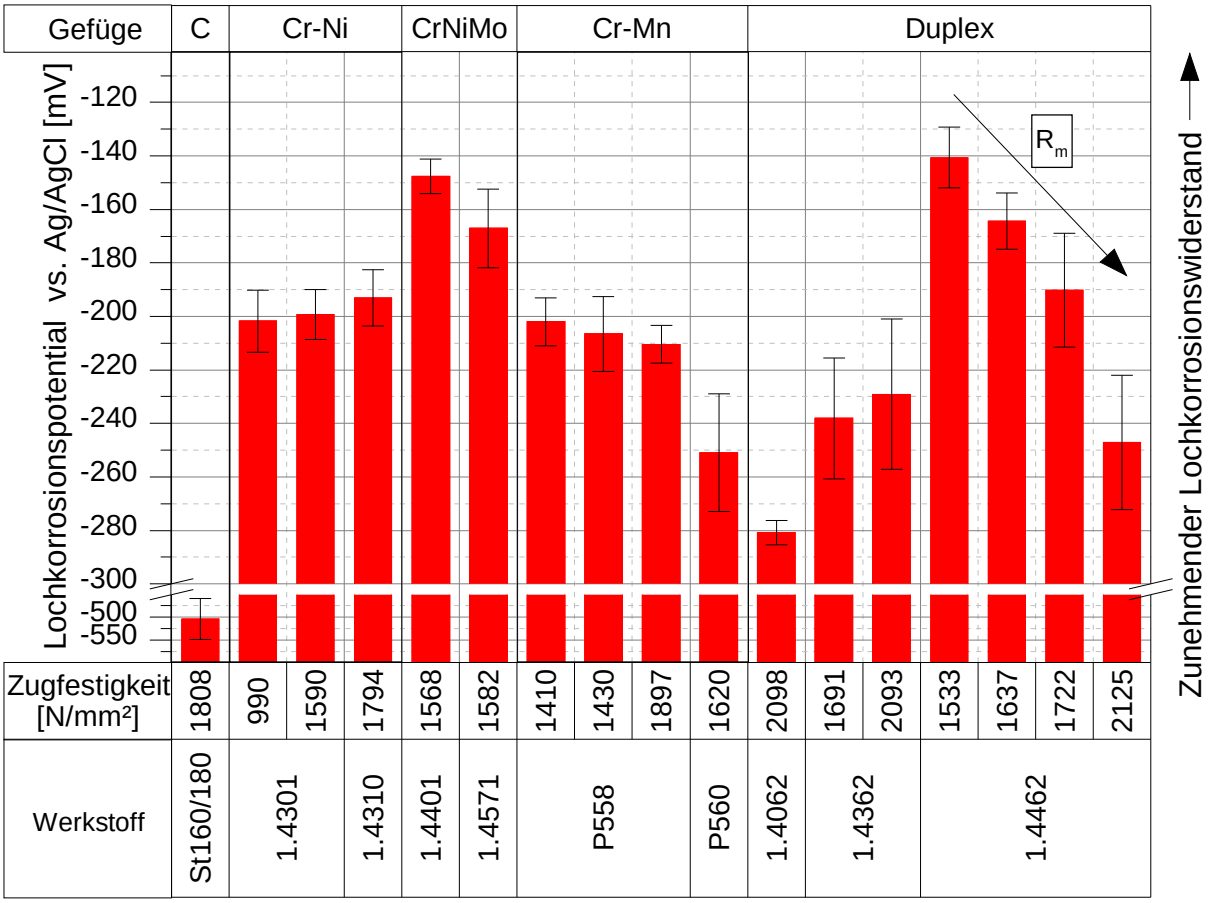


Bild 4.7: Lochkorrosionspotentiale in 43%-*CaCl*$_2$-Lösung pH 4,5 mit geschliffener Oberfläche (600grit), Potentialvorschubgeschwindigkeit 0,05 mV/s

Einfluss des pH-Wertes

In dieser sauren Chloridlösung liegen die Lochkorrosionspotentiale erheblich niedriger als beispielsweise in der vorgenannte annähernd neutralen Lösung.

Vergleich herkömmlicher Spannstahl/hochfester nichtrostender Draht

Bezüglich des Korrosionsverhaltens ist die Überlegenheit der nichtrostenden Stähle gegenüber dem herkömmlichen Spannstahl St 1570/1770 zwar nach wie vor vorhanden, jedoch geringer geworden. Das heißt, in Gegenwart hoher Chloridgehalte ist Lochkorrosion in sauren Elektrolyten auch bei allen untersuchten nichtrostenden Stählen nicht auszuschließen.

Einfluss der Analyse/Gefügeausbildung

In dieser sauren, hochkonzentrierten Chloridlösung verhalten sich alle untersuchten Werkstoffe aus nichtrostendem Stahl gleichermaßen mehr oder weniger ungünstig. Das heißt, alle Potentialwerte der nichtrostenden Werkstoffe liegen in einem eng begrenzen Potentialbereich von 140 mV.

Einfluss der Kaltumformung

Unter diesen extrem aggressiven Versuchsbedingungen ist ein Einfluss der Kaltumformung auf die Lochkorrosionseigenschaften der austenitischen Stähle und des Mo-freien Duplex-Stahl 1.4362 nicht vorhanden. Lediglich bei dem Mo-haltigen Duplexstahl 1.4462 mit sehr

hoher Beständigkeit in den vorgenannten Prüflösungen senkt eine zunehmende Kaltumformung das Lochkorrosionspotential in der sauren Lösung erheblich.

Beurteilung des Lochkorrosionsverhalten
Bei den metastabilen austenitischen Stählen und den Duplexstählen besteht zwar die Tendenz, dass das Lochkorrosionsverhalten in chloridhaltigen Elektrolyten mit zunehmender Kaltumformung, meist geringfügig oder moderat, ungünstiger wird. Die Lochkorrosionsbeständigkeit verbleibt jedoch insgesamt auf einem hohen Niveau. Die nichtrostenden Stähle weisen auch nach starker Kaltumformung, also bei den höchsten untersuchten Festigkeiten, ein deutlich besseres Lochkorrosionsverhalten als herkömmliche Spannstähle vergleichbarer Festigkeit auf.

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung bzw. Gefügeausbildung wurde folgendes Lochkorrosionsverhalten ermittelt: Die höchste Beständigkeit weisen die Mangan-Austenite (P558, P560) und die Duplexstähle (1.4462, 1.4362) mit mindestens 4 % Nickel auf, gefolgt von den gefügestabilen austenitischen Stählen (1.4401 und 1.4571) und danach den metastabilen austenitischen Stählen (1.4301 und 1.4310) und dem Duplexstahl 1.4062 mit lediglich 2 % Nickel.

Aus Sicht des Lochkorrosionsverhaltens bieten sich als Spannstahl an:

- molybdänhaltige Ni-Austenite (1.4401, 1.4571)
- Mn-Austenite (P558, P560)
- Duplexstähle mit mindestens 4 % Nickel (1.4462, 1.4362)

Da die Lochkorrosion Voraussetzung für chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion darstellt (Kapitel 4.2.2), sollte eine gegenüber den vorgenannten Stählen deutlich verminderte Lochkorrosionsbeständigkeit nicht akzeptiert werden. Deshalb werden aus hiesiger Sicht die molybdänfreien Ni-Austenite (1.4301, 1.4310) und der Duplexstahl 1.4062 mit lediglich 2 % Nickel nicht für eine Verwendung als Spannstahl empfohlen.

4.2.2 Chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion

Das Spannungsrisskorrosionsverhalten der verschiedenen Werkstoffe wurde in Abhängigkeit vom pH-Wert (pH 4,5, pH 8,5 und pH 12,0) und der Temperatur untersucht. Versuche bei erhöhten Temperaturen dienen in erster Linie einer Beschleunigung der Korrosion.

Die Ergebnisse der Spannungsrisskorrosionsversuche in chloridhaltigen Elektrolyten sind in den Bildern 4.8 und 4.9 dargestellt. In Lösungen von pH 12,0 (kein Bild) zeigten alle nichtrostende Stähle eine sehr gute Beständigkeit gegenüber chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion. Fast alle Stähle überstanden den Test 15000 Stunden ohne Bruch. Einzig beim Cr-Mn-Stahl P560 kam es in dieser Lösung bei einer Temperatur von 60 °C zum Versagen nach ca. 1700 bis 2500 Stunden.

Einfluss des pH-Wertes
Für sämtliche Werkstoffe und Temperaturen der Prüflösung wurde eine starke Zunahme der Standzeit mit steigendem pH-Wert erkannt. Bei pH 12,0 wurde lediglich bei dem äußerst anfälligen Cr-Mn-Stahl P560 bei der Temperatur von 60 °C ein Versagen nach ca. 2000 Stunden festgestellt. Insgesamt gesehen weisen alle untersuchten Ni-Austenite (1.4301, 1.4310, 1.4571), der Mn-Austenit P558 und die Duplexstähle 1.4362 und 1.4462 mit Festigkeiten

bis etwa 1700 N/mm^2 in hochchloridhaltigen Lösungen von pH $\geq$ 8,5 eine hohe Beständigkeit gegenüber chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion auf. Bezüglich des Verhaltens in sauren Lösungen wird auf die Erklärung in „Einfluss der Analyse/Gefügeausbildung“ sowie auf Bild 4.8 verwiesen.

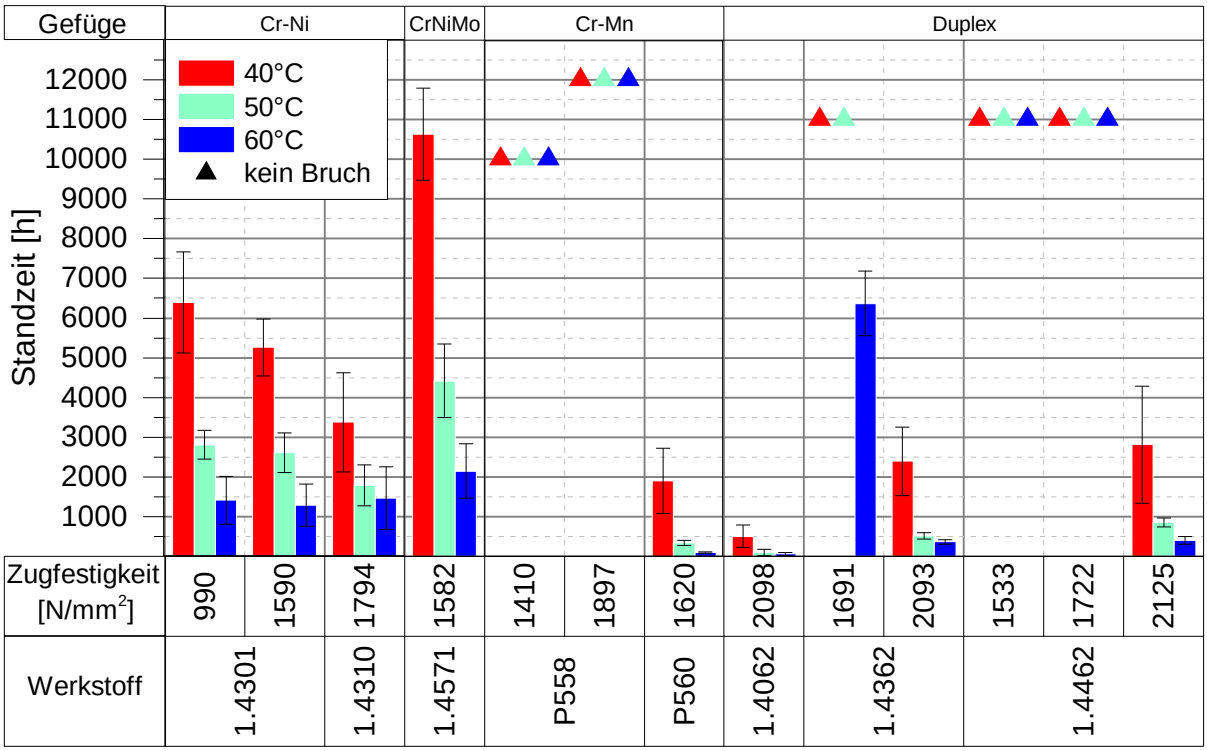


Bild 4.8: Standzeiten der chloridinduzierten Spannungsrisskorrosion bei pH 4,5

Einfluss der Temperatur

Mit fallender Temperatur nehmen die Standzeit bei Konstanz der anderweitigen Einflussgrößen (Werkstoff, pH-Wert) erheblich zu. Erhöhte Temperaturen beeinflussen offensichtlich kaum den Korrosionsmechanismus. Sie beschleunigen zwar den Korrosionsablauf, jedoch können Einflüsse wie Kaltumformung wegen der insgesamt starken Verkürzung der Standzeit weniger gut festgestellt werden (siehe z. B. Werkstoff 1.4301 in Bild 4.8). Daher empfiehlt sich eine Betrachtung des Einflusses der Analyse/Gefügeausbildung am Beispiel der praxisnäheren Ergebnisse von Versuchen bei 40 °C.

Einfluss der Kaltumformung

Überwiegend ist erkennbar (z. B. austenitischer Werkstoff 1.4301 in Lösung von pH 4,5, Duplexstähle 1.4362 und 1.4462 in Lösungen von 4,5 und 8,5), dass die Beständigkeit gegenüber chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion mit zunehmender Kaltumformung (Festigkeit) stark abnimmt. Es besteht daher die Notwendigkeit, die Festigkeiten dieser Werkstoffe im Fall einer Anwendung als Spannstähle nach oben hin zu begrenzen.

Einfluss der Analyse/Gefügeausbildung

Molybdänhaltige Ni-Austenite (1.4571) und molybdänhaltige Mn-Austenite (P558) weisen auch im stark kaltumgeformten Zustand eine hohe Beständigkeit gegenüber chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion auf. Bei kaltumgeformten, nicht mit Molybdän legierten Nickelausteniten (1.4301 und 1.4310 bzw. P560) ist das Spannungsrisskorrosionsverhalten deutlich ungünstiger.

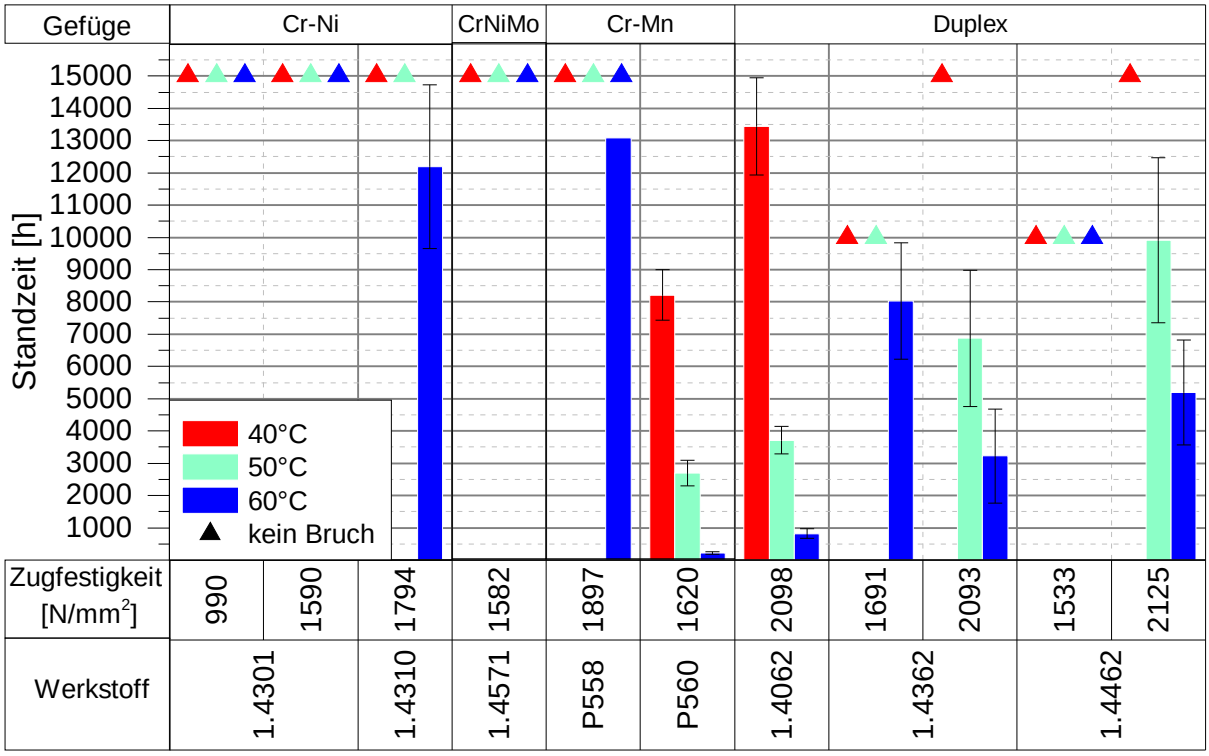


Bild 4.9: Standzeiten der chloridinduzierten Spannungsrisskorrosion bei pH 8,5

Bei den Duplex-Stählen mit mind. 4 M.-% Nickel und zusätzlich Molybdän (1.4462) wurde ebenfalls eine sehr hohe Beständigkeit festgestellt, solange die Festigkeit Werte um 1700 N/mm^2 nicht erheblich überschreitet. Bei vergleichbarer Festigkeit ist das Verhalten der nicht mit Molybdän legierten Sorte (1.4362) ungünstiger. Sehr viel ungünstiger verhalten sich in diese Werkstoffgruppe Duplex-Stähle mit einem abgemindertem Nickel Gehalt (1.4062).

Beurteilung des Spannungsrisskorrosionsverhaltens in chloridhaltigen Elektrolyten
Die Spannungsrisskorrosion in wässrigen chloridhaltigen Medien ist stets eine durch Lochkorrosion induzierte Spannungsrisskorrosion. Dabei kommt es in den Korrosionsnarben auch bei makroskopisch neutraler bis alkalischer Umgebung infolge Hydrolyse zu einer Ansäuerung und Chloridanreicherung. Die Feststellung der Spannungsrisskorrosion erfolgt daher im Mikrobereich in einem stark sauren chloridhaltigen Medium. Allein schon dieser Zusammenhang rechtfertigt die Annahme, dass das grundsätzliche Verhalten der nichtrostenden Stähle auch im Hinblick auf eine Anwendung in alkalischen Medien (Beton) in sauren chloridhaltigen Lösungen festgestellt werden kann, wobei bei den niedrigeren Temperaturen (40 °C im Vergleich zu 50 und 60 °C) anderweitige Einflüsse auf die Spannungsrisskorrosion offenbar besser erkannt werden können (siehe oben).

Um zu eindeutigen und verwertbaren Aussagen bezüglich des Spannungsrisskorrosionsverhaltens der untersuchten Werkstoffe zu kommen, werden daher zum Einfluss des Werkstoffs bevorzugt die bei 40 °C in Lösungen von pH 4,5 erzielten Ergebnisse herangezogen. Das Verhalten wird, auch in Anlehnung an frühere Untersuchungen [1] wie folgt definiert:

Standzeit > 10000 Stunden	sehr hohe Beständigkeit
Standzeit < 5000 Stunden	nicht ausreichende Beständigkeit, sollte nicht als Spannstahl verwendet werden

Nach dieser Einstufung weisen die untersuchten Werkstoff/Festigkeits-Kombinationen folgende Beständigkeit auf:

Hohe Beständigkeit:

- Ni-Austenit 1.4571 (1582 N/mm^2)
- Mn-Austenit P558 (bis 1897 N/mm^2)
- Duplex-Stahl 1.4362 (1691 N/mm^2) und 1.4462 (bis 1722 N/mm^2)

Nicht ausreichende Beständigkeit:

- Ni-Austenit 1.4301 (1590 N/mm^2) und 1.4310 (1794 N/mm^2)
- Mn-Austenit P560 (bis 1620 N/mm^2)
- Duplex-Stahl 1.4062 (2098 N/mm^2), 1.4362 (2093 N/mm^2) und 1.4462 (2125 N/mm^2)

4.2.3 Wasserstoffinduziertes Spannungsrisskorrosionsverhalten

In Bild 4.10 sind die Ergebnisse zur wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion dargestellt. Die Proben wurden nach dem sog. FIP-Test geprüft.

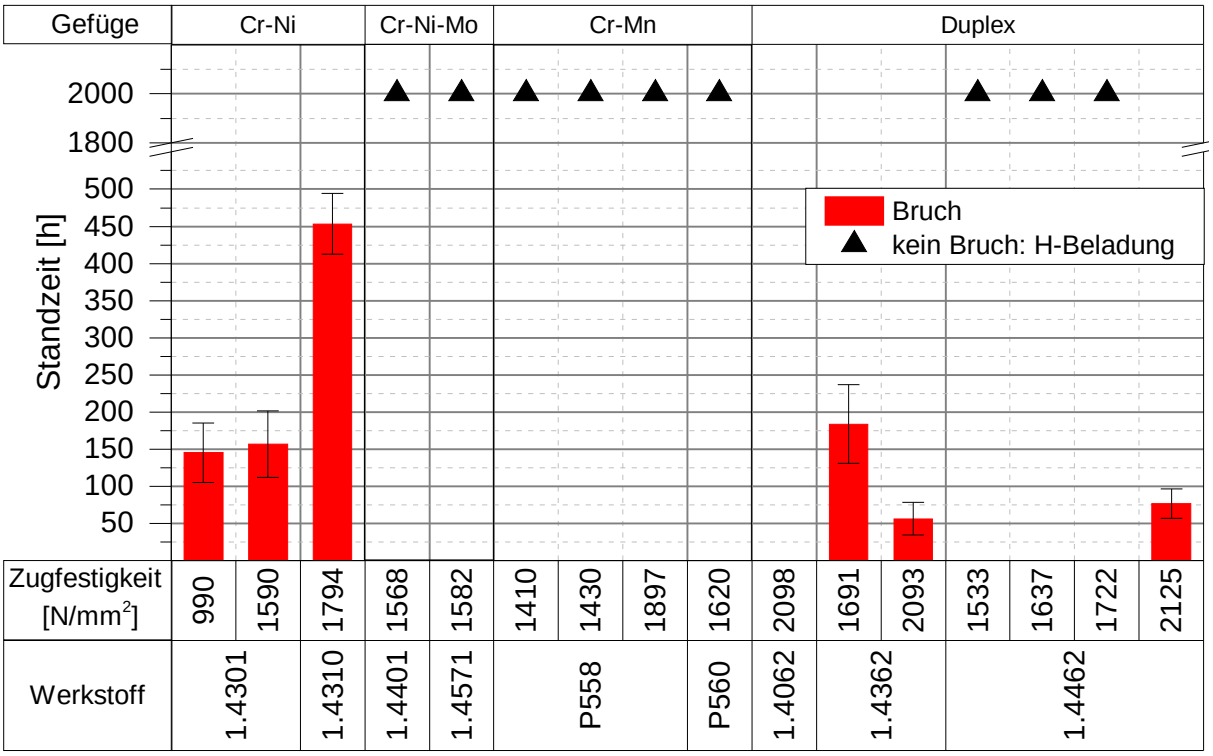


Bild 4.10: Standzeiten im FIP-Test

Der Duplex-Stahl 1.4062 konnte aufgrund seines geringen Durchmessers von 1,0 mm in den hier verwendeten Spannrahmen nicht untersucht werden, da die Verankerungen hierfür nicht ausreichend waren.

Unter Berücksichtigung des bekannten Verhaltens von herkömmlichen Spannstählen (hochfeste Drähte oder Litzen aus unlegiertem Stahl) im FIP-Versuch, wurde für die nichtrostenden Stähle folgende Bewertung vorgenommen:

Standzeit > 500 Stunden	sehr hohe Beständigkeit
Standzeit 250 bis 500 Stunden	noch ausreichende Beständigkeit
Standzeit < 250 Stunden	nicht ausreichende Beständigkeit, sollte nicht als Spannstahl verwendet werden

Hohe Beständigkeit:

- Ni-Austenit 1.4571 (1582 N/mm^2) und 1.4401 (1568 N/mm^2)
- Mn-Austenit P558 (bis 1897 N/mm^2) und P560 (1620 N/mm^2)
- Duplex-Stahl 1.4462 (bis 1722 N/mm^2)

Noch ausreichende Beständigkeit:

- Ni-Austenit 1.4310 (1794 N/mm^2)

Nicht ausreichende Beständigkeit:

- Ni-Austenit 1.4301 (1590 N/mm^2)
- Duplex-Stahl 1.4362 (1691 und 2093 N/mm^2)
- Duplex-Stahl 1.4462 (2125 N/mm^2)

Aus dieser Klassifizierung wird deutlich, dass folgende Faktoren eine hohe Beständigkeit der nichtrostenden Stähle gegenüber wasserstoffinduzierter Rissbildung gewährleisten: Das Zulegieren von Molybdän und eine Begrenzung der Festigkeit nach oben. Das Zulegieren von Molybdän erhöht die Gefügestabilität und verhindert die Bildung von Umformungsmartensit. Die Begrenzung der Festigkeit bei Duplexstählen (beim Werkstoff 1.4462 zumindest auf Werte deutlich unter 2000 N/mm^2) wirkt der Bildung der wasserstoffanfälligen hochfesten Ferritphase und möglicherweise auch von Umformmartensit in der Austenitphase entgegen.

4.2.4 Verhalten unter natürlichen Korrosionsbedingungen

Ergebnisse Naturversuche:

- Nach ca. 8000 Stunden ist an keinem der untersuchten Stahldrähte Spannungsrisskorrosion aufgetreten.

4.2.5 Potentialdifferenz zwischen verfestigtem und lösungsgeglühtem Zustand

Die vorangegangenen Versuche haben gezeigt, dass eine höhere Kaltverfestigung negative Auswirkungen auf die Korrosionseigenschaften der nichtrostenden Stähle darstellt. In weiterer Folge soll nun festgestellt werden, ob die Ursache hierfür eine mögliche elektrochemische Potentialdifferenz zwischen austenitischen und martensitischen Gefügebereiche bei den metastabilen Austeniten ist (Kontaktkorrosion).

Hierzu wurden Teilstücke der hochfesten metastabilen Austenite lösungsgeglüht und über einen Potentiostaten elektrisch leitend in Verbindung gebracht. Bild 4.11 zeigt die gemessenen Potentialdifferenzen.

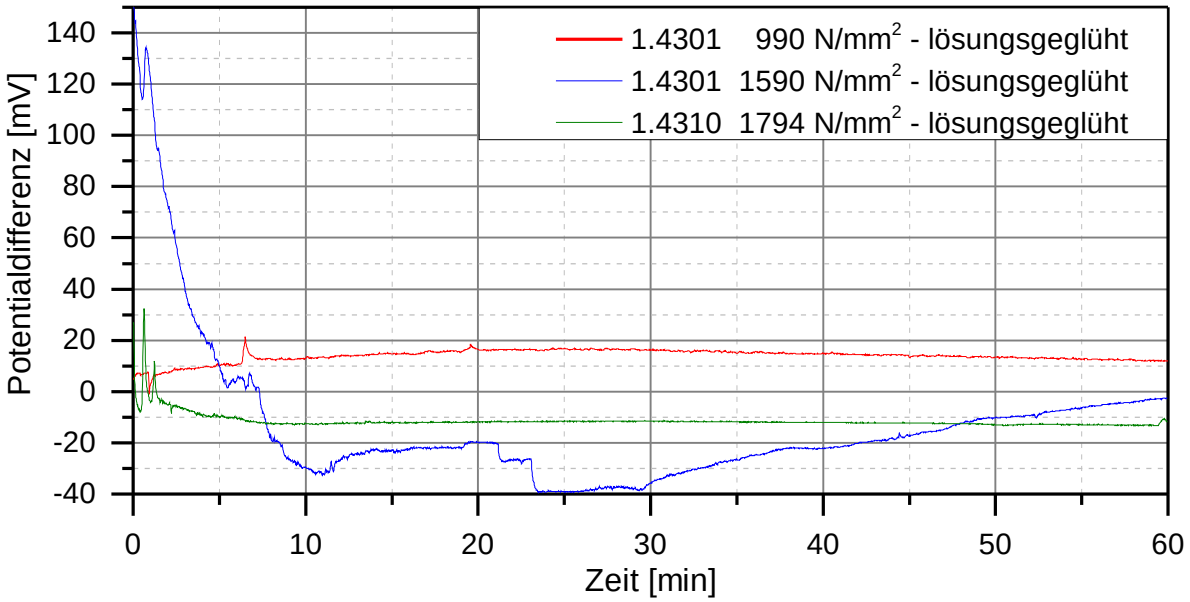


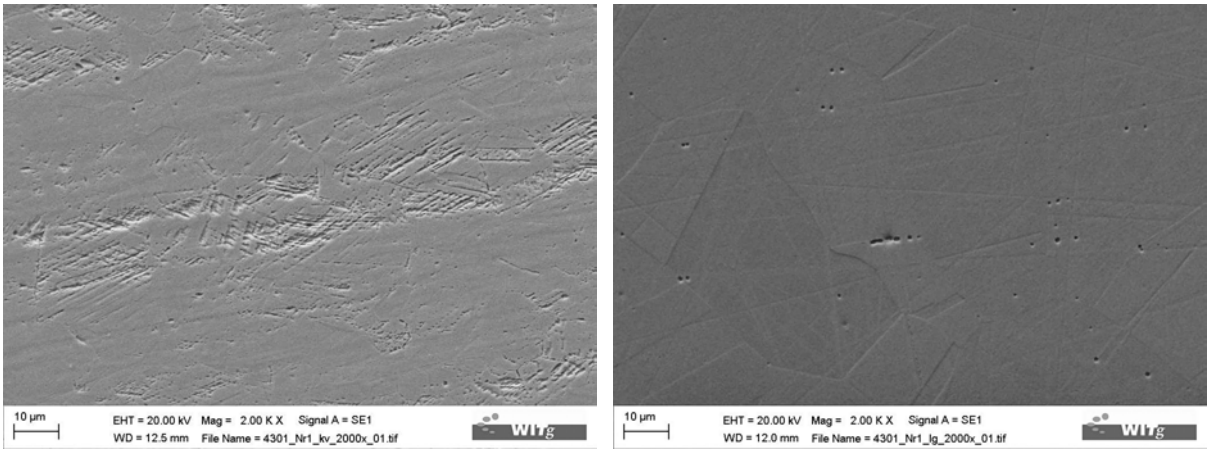
Bild 4.11: Potentialdifferenzmessung zwischen verfestigtem und lösungsgelühtem Zustand bei metastabilen Austeniten

Es ist ersichtlich das sich bei allen Cr-Ni-Auteniten bereits nach einer Stunde die Potentialdifferenz an 0 mV annähert bzw. sich auf extrem kleine Werte von ca. ± 12 mV einstellt. Dies ist für die Ausbildung eines Kontaktelementes zu gering. Die schlechteren Korrosionseigenschaften mit zunehmender Kaltverfestigung lassen somit bei den metastabilen Austeniten nicht aufgrund einer Kontaktkorrosion zwischen Austenit und Umformmartensit begründen.

4.2.6 Mikroelektrochemische Korrosionsuntersuchungen

4.2.6.1 Ergebnisse der Double-Loop-EPR-Tests

Anhand dieser Untersuchungen erfolgte die Bestimmung der korrosionsanfälligeren Gefügephase. Dies wurde sowohl an den metastabilen Austeniten (1.4301 und 1.4310) sowie an einem Duplex-Stahl 1.4462 durchgeführt.

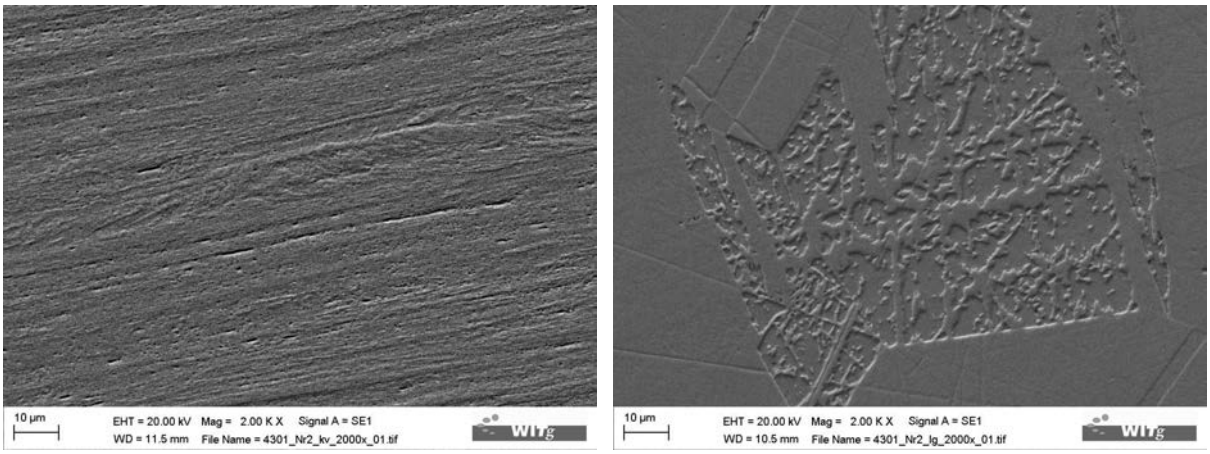


(a) kaltverfestigt R_m=990 N/mm^2 **(b)** lösungsgeglüht

Bild 4.12: REM Bilder nach EPR-Test an 2 unterschiedlichen Gefügezuständen des metastabilen Austenit 1.4301 mit einer Ausgangszugfestigkeit von R_m=990 N/mm^2

In Bild 4.12 sind 2 REM-Aufnahmen des metastiblen Austeniten 1.4301 nach dem EPR-Test abgebildet. Es handelt sich hierbei einerseits um den kaltverfestigten Ausgangszustand mit einer Zugfestigkeit von 990 N/mm^2 und andererseits um den lösungsgeglühten Zustand. Hierbei ist gut ersichtlich, dass der Korrosionsangriff im kaltverfestigten Gefüge eine sehr nadelige Struktur aufweist, wohingegen der Angriff im lösungsgeglühten Gefüge an Fehlstellen stattfindet, welche nicht näher untersucht wurden. Die nadelige Struktur im kaltverfestigten Gefüge entspricht dem Umformmartensit der hierbei stärker angegriffen wird.

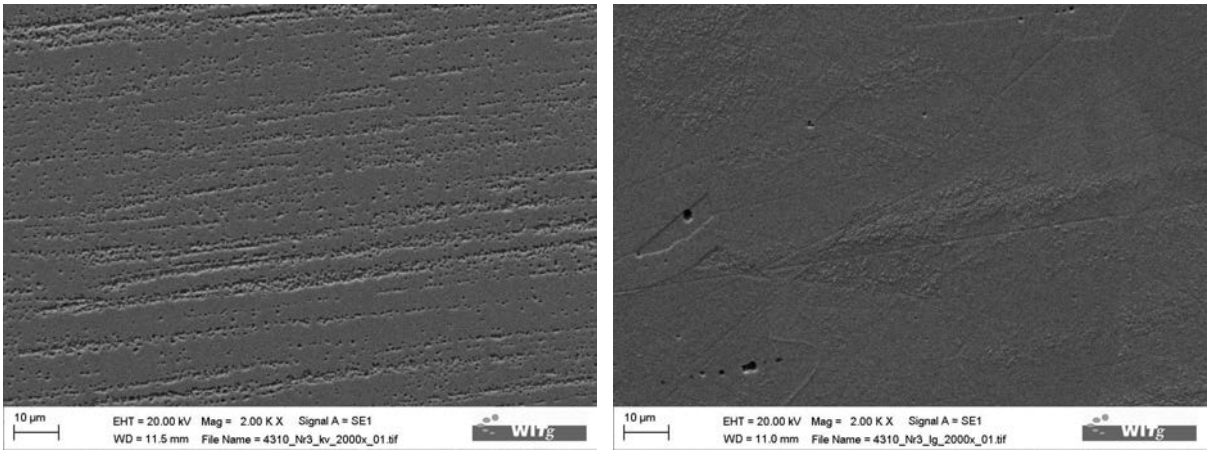
In Bild 4.13 sind die REM-Aufnahmen des Austeniten 1.4301 mit einer Ausgangsfestigkeit von R_m=1590 N/mm^2 (kaltverfestigt) und im lösungsgeglühten Zustand nach dem EPR-Test dargestellt. Auch hier wird im kaltverfestigten Gefüge ein nadelige Struktur angegriffen.



(a) kaltverfestigt R_m=1590 N/mm^2 **(b)** lösungsgeglüht

Bild 4.13: REM Bilder nach EPR-Test an 2 unterschiedlichen Gefügezuständen des metastabilen Austenit 1.4301 mit einer Ausgangszugfestigkeit von R_m=1590 N/mm^2

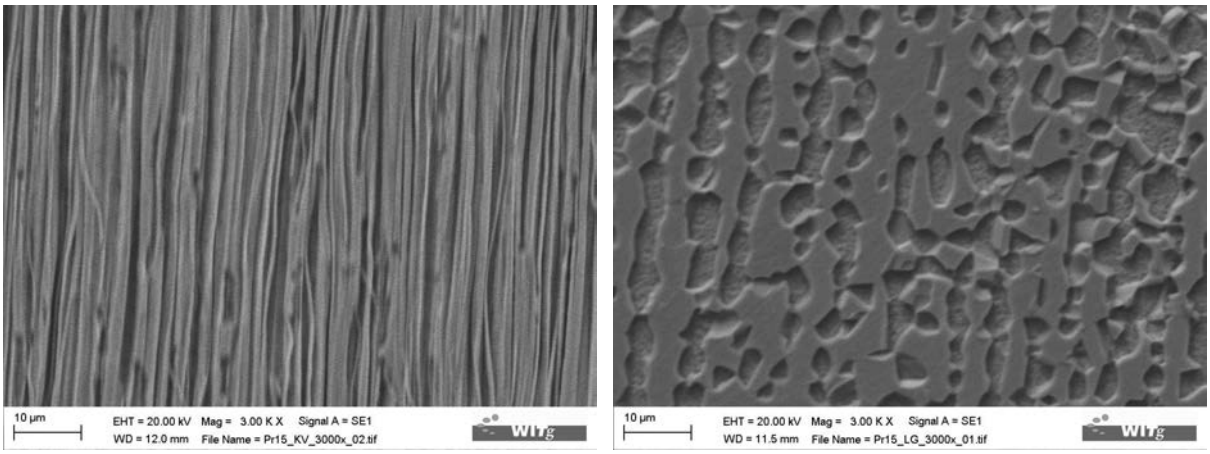
Bild 4.14 zeigt die REM-Aufnahmen nach dem EPR-Test an dem Stahl 1.4310 im kaltverfestigten und lösungsgelühten Gefüge. Hier erfolgte ein zeilenförmiger Angriff im verfestigten Zustand. Wegen des extrem stark ausgeprägten Ziehgefüges ist allerdings nicht erkennbar, ob die martensitischen Bereiche bevorzugt angegriffen werden.



(a) kaltverfestigt R_m=1794 N/mm^2 **(b)** lösungsgeglüht

Bild 4.14: REM Bilder nach EPR-Test an 2 unterschiedlichen Gefügezuständen eines metastabilen Austenit 1.4310 mit einer Ausgangszugfestigkeit von R_m=1794 N/mm^2

In Bild 4.15 sind die REM-Aufnahmen für einen Duplex-Stahl 1.4462 mit einer Ausgangsfestigkeit von R_m=1722 N/mm^2 (kaltverfestigt) und lösungsgeglüht nachdem EPR-Test dargestellt. In beiden Fällen wird die ferritische Phase bevorzugt angegriffen.



(a) kaltverfestigt R_m=1722 N/mm^2 **(b)** lösungsgeglüht

Bild 4.15: REM Bilder nach EPR-Test an 2 unterschiedlichen Gefügezuständen eines Duplex-Stahls 1.4462 mit einer Ausgangszugfestigkeit von R_m=1722 N/mm^2

Folgende Aussagen können aus den EPR-Untersuchungen getätigt werden:

Der Double-Loop-EPR-Test führt zu einem stärkeren Korrosionsangriff der schwächeren Gefügephase. Bei dem metastabilen Austeniten 1.4301 ist dies sowohl bei niedriger Kaltverfestigung (R_m=990 N/mm^2) als auch bei höherer Kaltverfestigung (R_m=1590 N/mm^2) eine nadelige Struktur, die dem Umformmartensit zugeordnet werden kann. Im lösungsgeglühten Gefüge beginnt die Korrosion an Fehlstellen, welche allerdings nicht weiter untersucht wurden.

Bei dem Austeniten 1.4310 konnte ein zeilenförmiger Korrosionsangriff festgestellt werden, aufgrund der starken Wekstofftextur ist allerdings nicht ersichtlich, ob dabei der Umformmartensit stärker angegriffen wurde. Bei den Duplex-Stählen 1.4362 und 1.4462 wird im kaltverfestigten und im lösungsgeglühten Zustand die ferritische Phase bevorzugt angegriffen.

4.2.6.2 Lochkorrosionsverhalten bei unterschiedlichen Glühbehandlungen

Der EPR-Test hat gezeigt, dass die martensitischen Bereiche bei den metastabilen Austeniten bevorzugt angegriffen werden. Aufgrund der Potentialdifferenzmessung zwischen verfestigtem und lösungsgeglühtem Zustand konnte allerdings festgestellt werden, dass der Grund hierfür nicht die Ausbildung eines Kontakkorrosionselementes ist. Somit muss das Absinken der Lochkorrosionsbeständigkeit mit zunehmender Kaltverfestigung eine andere Ursache haben.

Zur weiteren Abklärung wurden die metastabilen Austenite (1.4301 und 1.4310) bei 3 unterschiedlichen Temperaturen (600, 800 und 1050 °C) geglüht und anschließend das Lochkorrosionspotential mittels potentiodynamischen Untersuchungen in der Mikromesszelle ermittelt. Bild 4.16 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Alle metastabilen Austenite zeigen ein sehr ähnliches Verhalten, deshalb sind in Bild 4.17 nur repräsentative Gefügebilder des metastabilen Austeniten 1.4310 für den kaltverfestigten Ausgangszustand sowie bei unterschiedlichen Gühtemperaturen dargestellt.

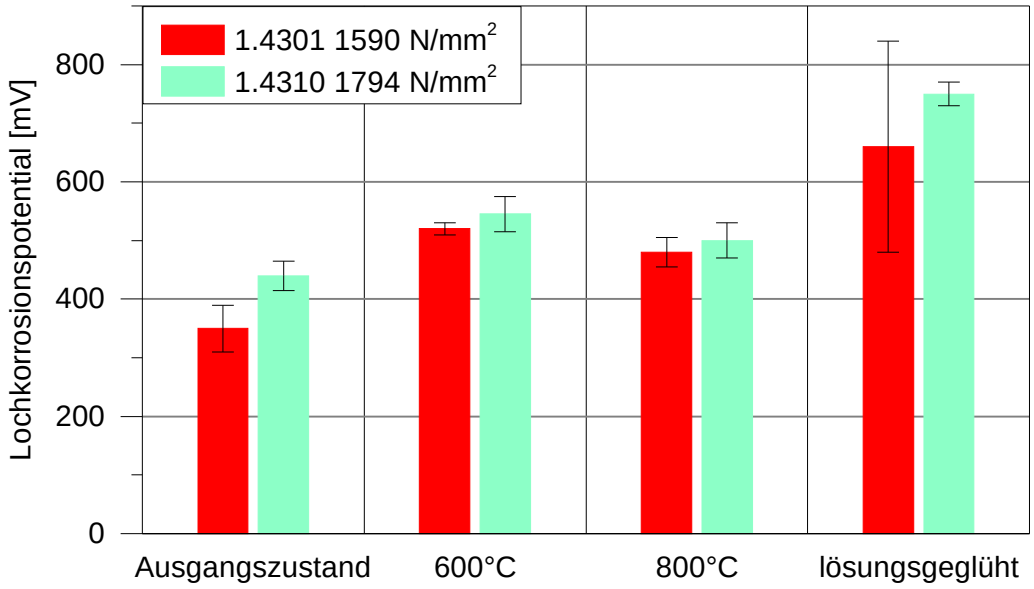
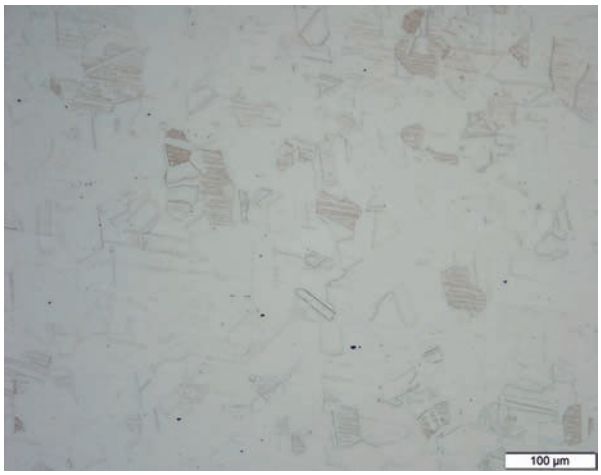


Bild 4.16: Einfluss von unterschiedlicher Glühbehandlung bei metastabilen Austeniten

(a) 1.4310 mit R_m=1794 N/mm^2

(b) 1.4310 bei 600 °C geglüht

(c) 1.4310 bei 800 °C geglüht



(d) 1.4310 bei 1050 °C lösungsgeglüht

Bild 4.17: Lichtmikroskopische Gefügebilder des metastabilen Austeniten 1.4310 bei unterschiedlichen Gefügezuständen

Eine Glühung von 600 °C führt bei den metastabilen Austeniten (1.4301 und 1.4310) zu einer Zunahme der Lochkorrosionsbeständigkeiten. Während der Glühung kommt es zu keiner merklichen optischen Veränderung des Gefüges im Vergleich zum kaltverfestigten Ausgangszustand, sondern lediglich zu einer Erholung (Abnahme der Versetzungsdichte) des Gefüges. Durch diese Kristallerholung bildet sich ein Gefüge aus, dass dem plastisch verformten Gefüge sehr ähnlich ist, d. h. die Körner liegen noch stark verformt vor.

Bei einer Glühung von 800 °C nimmt die Lochkorrosionsbeständigkeit im Vergleich zum kaltverfestigten Ausgangszustand zu. Die Lochkorrosionspotentiale liegen allerdings etwas niedriger als bei einer Glühung von 600 °C. Während der Glühung kommt es zur Rekristallisation des Gefüges bei der alle durch den Kaltverformungsprozess erhaltenen Eigenschaften rückgängig gemacht wurden. Das hat zur Folge, dass sich ein Gefüge mit neuen ungestörten Körnern gebildet hat. Die geringfügige Abnahme der Lochkorrosionsbeständigkeit im Vergleich zur Erholung (Glühung bei 600 °C) dürfte an der Sensibilisierung des Gefüges liegen. Wie in Bild 4.17c ersichtlich ist, kommt es dabei zur Bildung von Ausscheidungen an den Korngrenzen.

Durch eine Lösungsglühung bei 1050 °C kommt es zur deutlichsten Steigerung der Lochkorrosionseigenschaften. Das Gefüge liegt nach dieser Glühbehandlung als rein austenitisches Gefüge vor.

Mit zunehmender Kaltverfestigung nimmt bei den metastabilen nichtrostenden Stählen die Lochkorrosionsbeständigkeit ab, auch wenn sie im Vergleich zu herkömmlichen Spannstählen noch immer auf einem sehr hohen Niveau verbleibt. Wie in Abschnitt 4.2.5 gezeigt wurde, ist die Abnahme der Korrosionsbeständigkeit nicht aufgrund der Ausbildung eines Kontaktkorrosionselementes zwischen Austenit und Martensit bei den metastabilen Austeniten möglich. Vielmehr dürfte der Grund für die geringere Lochkorrosionsbeständigkeit eine Folge der hohen Gitterdefekte in den kaltverfestigten Werkstoffen sein. Zusätzlich könnte sich die Passivschicht auf den austenitischen und martensitischen Bereichen unterschiedlich ausbilden, was ebenfalls zu einer Abnahme der Lochkorrosionseigenschaften beitragen kann. Eine weitere Abklärung würde aber den Umfang dieses Projektes übersteigen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dem vorliegenden Forschungsvorhaben wurde das Werkstoffverhalten von hochfesten nichtrostenden Stählen unter kritischen Bedingungen des Spannbetonbaus ermittelt. Bei den untersuchten Werkstoffen handelt es sich um austenitsche und um Duplex-Stähle.

Mechanisches Werkstoffverhalten
Die metastabilen Nickel-Austenite (1.4301 und 1.4310) neigen bei Kaltumformung zur Bildung von Umformmartensit. Dadurch lassen sich Festigkeiten bis ca. 1800 N/mm^2 erreichen, die Verformungskennwerte können dabei aber erheblich abgemindert werden. Bei den gefügestabileren Nickel-Austenite (1.4401 und 1.4571) lassen sich die Festigkeiten durch Kaltumformung nur begrenzt steigern. Bei etwa 1600 N/mm^2 scheint, bei noch tolerablen Verformungskennwerten, eine obere Grenze erreicht zu sein.

Durch Kaltumformung lassen sich bei den Mangan-Austeniten (z. B. P558) hohe Festigkeiten erreichen (im vorliegenden Fall beträgt die Festigkeit etwa 1900 N/mm^2). Die Verformungskennwerte sind vergleichsweise hoch und entsprechen dabei herkömmlichen Spannstahllitzen.

Duplex-Stähle, welche aus einem Gefüge aus Austenit und Ferrit bestehen, lassen sich am stärksten verfestigen. Festigkeiten oberhalb 2000 N/mm^2 sind möglich, allerdings nehmen dabei die Verformungskennwerte stark ab. Aus diesem Grund sollte die Festigkeit einen Wert von etwa 1700 N/mm^2 nicht übersteigen.

Relaxationsverhalten
Drähte aus nichtrostendem Stahl besitzen, unabhängig von der Analyse, der Gefügeausbildung und dem Grad der Kaltumformung ein nahezu einheitliches Relaxationsverhalten. Das sehr niedrige Elastizitätsgrenzenverhältnis führt zu deutlich höheren Anfangsrelaxationswerten als bei herkömmlichen Spannstählen. Durch ihr gutes Verfestigungsverhalten nimmt die Relaxationsgeschwindigkeit aber stark ab, so dass das Langzeitrelaxationsverhalten der herkömmlichen Spannstahllitzen und der Drähte aus nichtrostendem Stahl nahezu identisch ist.

Die Kombination aus einem Nachspannen nach mehreren Stunden und dem guten Verfestigungsverhalten der nichtrostenden Stähle führt dazu, dass sich die langzeitigen Relaxationswerte deutlich senken lassen. Ebenso wie bei den herkömmlichen Spannstählen nimmt auch bei den hochfesten nichtrostenden Stahldrähten die Relaxation mit der Vorspannung zu.

Lochkorrosionsverhalten
Bei den nichtrostenden Stählen nimmt die Lochkorrosionsbeständigkeit in chloridhaltigen Elektrolyten mit zunehmender Kaltumformung tendenzmäßig ab, die Lochkorrosionsbeständigkeit verbleibt jedoch insgesamt auf einem sehr hohen Niveau. Die nichtrostenden Stähle weisen auch nach starker Kaltumformung, also bei den höchsten untersuchten Festigkeiten, ein deutlich besseres Lochkorrosionsverhalten als herkömmliche Spannstähle vergleichbarer Festigkeit auf.

Die höchste Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion weisen die Mangan-Austenite (P558, P560) und die Duplexstähle (1.4462, 1.4362) mit mindestens 4 % Nickel auf, gefolgt von den gefügestabilen austenitischen Stählen (1.4401 und 1.4571) und danach den metastabilen austenitischen Stählen (1.4301 und 1.4310) und dem Duplexstahl 1.4062 mit lediglich 2 % Nickel.

Folgende nichtrostende Stähle bieten sich aufgrund ihres Lochkorrosionsverhaltens als Spannstahl an:

- molybdänhaltige Ni-Austenite (1.4401, 1.4571)
- Mn-Austenite (P558, P560)
- Duplexstähle mit mindestens 4 % Nickel (1.4462, 1.4362)

Aufgrund ihrer geringeren Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion werden die molybdänfreien Ni-Austenite (1.4301, 1.4310) und der Duplexstahl 1.4062 mit lediglich 2 % Nickel nicht für eine Verwendung als Spannstahl empfohlen.

Spannungsrisskorrosionsverhalten in chloridhaltigen Elektrolyten
Die Beständigkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion in chloridhaltigen Elektrolyten nimmt bei den nichtrostenden Stählen mit zunehmender Kaltumformung ab. Besonders deutlich ist diese Abnahme bei den Duplex-Stählen (1.4362 und 1.4462) ausgeprägt. Daher besteht die Notwendigkeit, die Festigkeiten dieser Werkstoffe im Fall einer Anwendung als Spannstähle nach oben hin zu begrenzen.

Der molybdänhaltige Ni-Austenite (1.4571) und molybdänhaltige Mn-Austenite (P558) weisen auch im stark kaltumgeformten Zustand eine hohe Beständigkeit gegenüber chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion auf. Eine ebenso hohe Beständigkeit weisen Duplex-Stähle mit mind. 4 % Nickel und zusätzlich Molybdän (1.4462) auf, solange die Festigkeit Werte um 1700 N/mm^2 nicht erheblich überschreitet.

Folgende nichtrostende Stähle bieten sich aufgrund ihrer Beständigkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion in chloridhaltigen Elektrolyten als Spannstahl an:

- Ni-Austenit 1.4571 (1582 N/mm^2)
- Mn-Austenit P558 (bis 1897 N/mm^2)
- Duplex-Stahl 1.4362 (1691 N/mm^2) und 1.4462 (bis 1722 N/mm^2)

Aufgrund ihrer geringeren Beständigkeit werden die molybdänfreien Ni-Austenite (1.4301, 1.4310) und der Mangan-Austenit P560 nicht für eine Verwendung als Spannstahl empfohlen. Ebenso sind Duplex-Stähle mit Festigkeiten >2000 N/mm^2 nicht als Spannstahl geeignet.

Wasserstoffinduziertes Spannungsrisskorrosionsverhalten
Im Vergleich zu herkömmlichen Spannstählen weisen die meisten nichtrostenden Stähle eine höhere Beständigkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion auf. Durch extrem starke Kaltverfestigung (Festigkeiten >2000 N/mm^2) nimmt beim Duplex-Stahl 1.4462 diese Beständigkeit ab. Für einen Einsatz dieses Stahls als Spannstahl muss daher die Festigkeit auf Werte unter 2000 N/mm^2 begrenzt werden.

Folgende nichtrostende Stähle bieten sich aufgrund ihrer Beständigkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion als Spannstahl an:

- Ni-Austenit 1.4571 (1582 N/mm^2) und 1.4401 (1568 N/mm^2)
- Mn-Austenit P558 (bis 1897 N/mm^2) und P560 (1620 N/mm^2)
- Duplex-Stahl 1.4462 (bis 1722 N/mm^2)

Der metastabile Austenit 1.4310 weist eine geringere, allerdings noch ausreichende Beständigkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion auf. Der metastabile Austenite 1.4301, der Duplex-Stahl 1.4362 und der Duplex-Stahl 1.4462 mit Zugfestigkeiten >2000 N/mm^2 sind für den Einsatz als Spannstahl nicht zu empfehlen.

Empfehlung zum Einsatz von hochfesten nichtrostenden Stählen im Spannbetonbau
Damit hochfeste nichtrostende Stähle als Spannstähle eingesetzt werden können, müssen diese Stähle hohe mechanischen Festigkeiten bei noch moderaten Verformungskennwerten und guten Relaxationseigenschaften aufweisen. Eine gute Beständigkeit hinsichtlich aller Korrosionsarten ist eine weitere wesentliche Voraussetzung.

Bei den metastabilen austenitischen Stähle (1.4301 und 1.4310) lassen sich hohe Festigkeiten nur bei gleichzeitig geringen Verformungskennwerten erreichen. Aufgrund ihrer zusätzlich noch geringen Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion sind diese Stähle für einen Einsatz im Spannbetonbau nicht zu empfehlen.

Die gefügestabilen Nickel-Molybdän-Austenite (1.4401 und 1.4571) weisen bis Festigkeit von etwa 1600 N/mm^2 noch moderate Verformungskennwerte auf. Sie besitzen ein durchwegs gutes Korrosionsverhalten auch wenn sie nicht die Beständigkeit der höherlegierten Duplex-Stähle aufweisen. Somit sind sie für den Einsatz im Spannbetonbau geeignet.

Aufgrund ihrer Anfälligkeit gegenüber chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion sind der Mangan-Austenit P560 und der niedriglegierte Duplex-Stahl 1.4062 nicht als Spannstahl geeignet.

Der Mangan-Austenit P558 besitzt bei einer Festigkeit von etwa 1900 N/mm^2 immer noch ausreichend hohe Verformungskennwerte. Aufgrund seiner guten Beständigkeit hinsichtlich jeder Korrosionsart ist er für einen Einsatz im Spannbetonbau sehr gut geeignet.

Der Duplex-Stahl 1.4362 besitzt bei einer Festigkeit von etwa 1700 N/mm^2 noch ausreichende Verformungskennwerte. Bei dieser Festigkeit ist er sehr beständig gegenüber Lochkorrosion und chloridindinduzierter Spannungsrisskorrosion. Allerdings ist er im Vergleich zu anderen nichtrostenden Stählen anfälliger gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion und sollte somit nicht als Spannstahl eingesetzt werden.

Der Duplex-Stahl 1.4462 weist bis zu einer Festigkeit von 1722 N/mm^2 ausreichende Verformungskennwerte auf. Bis zu dieser Festigkeit ist er sehr beständig hinsichtlich allen Korrosionsarten und als Spannstahl bestens geeignet. Bei höheren Festigkeiten sinkt seine Korrosionsbeständigkeit, somit muss seine Festigkeit auf Werte deutlich unter 2000 N/mm^2 begrenzt werden.

Folgende nichtrostende Stähle bieten somit alle notwendigen Voraussetzung für die Verwendung als Spannstahl:

- Ni-Austenite 1.4401 und 1.4571 (bis ca. 1560 N/mm^2)
- Mn-Austenit P558 (bis ca. 1900 N/mm^2)
- Duplex-Stahl 1.4462 (bis ca. 1700 N/mm^2)

Literatur

[1] **Wu, Y.:** *Korrosionstechnische Eignung hochfester nichtrostender Stähle für den Spannbetonbau*, Bd. 92, Schriftenreihe / Materialprüfungsanstalt (Otto-Graf-Institut) Universität Stuttgart, MPA, Stuttgart 2008.

[2] **DIN EN ISO 6892-1:** *Metallische Werkstoffe - Zugversuch - Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur*, Beuth Verlag GmbH, Berlin 2009.

[3] **Günther, D.:** *Relaxationsverhalten von hochfesten nichtrostenden Stahldrähten*, Institut für Werkstoffe im Bauwesen, Diplomarbeit, Stuttgart, 2013.

[4] **DIN EN ISO 15630-3:** *Stähle für die Bewehrung und das Vorspannen von Beton - Prüfverfahren - Teil 3: Spannstähle*, Beuth Verlag GmbH, Berlin 2010.

[5] **Schumann, H.:** *Verformungsinduzierte Martensitbildung in metastabilen austenitischen Stählen*, *Kristall und Technik* 10.4, 1975, 401–411.

[6] **Talonen, J., Aspegren, P., Hänninen, H.:** *Comparison of different methods for measuring strain induced α-martensite content in austenitic steels*, *Materials Science and Technology* 20.12, 2004, 1506–1512.

[7] **Eigenmann, B., Macherauch, E.:** *Röntgenographische Untersuchung von Spannungszuständen in Werkstoffen - Teil I*, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 26.3, 1995, 148–160.

[8] **Spieß, L. u. a.:** *Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden 2009.

[9] **Angel, T.:** *Formation of Martensite in Austenitic Stainless Steels*, *Journal of the Iron and Steel Institute* 177.1, 1954, 165–174.

[10] **DIN EN ISO 25178-1:** *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 1: Eintragung von Oberflächenbeschaffenheit*, Beuth Verlag GmbH, Berlin 2013.

[11] **Nürnberger, U., Sawade, G., Isecke, B.:** *Degradation phenomena in prestressed concrete*, in: Page, C. L., Page, M. M., *Durability of concrete and cement composites*, Woodhead publishing in materials, Woodhead and Maney on behalf of Institute of Materials, Minerals & Mining, Cambridge 2007, 187–242.

[12] **ASTM G108-94:** *Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels*, ASTM International, West Conshohocken 2010.

[13] **DIN EN ISO 12732:** *Korrosion von Metallen und Legierungen - Verfahren für die elektrochemische potentiodynamische Reaktivierungsmessung mit dem Double - Loop - Verfahren (Čihal-Verfahren)*, Beuth Verlag GmbH, Berlin 2008.

[14] **Nürnberger, U.:** *Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen*, Bauverlag, Wiesbaden und Berlin 1995.

[15] **Leonhardt, F.:** *Spannbeton für die Praxis*, 2. Aufl., Ernst & Sohn, Berlin 1962.

[16] **Z-12.2-117:** *Kaltgezogener Spannstahldraht St 1570/1770 - rund, glatt - Nenndurchmesser: 7,0 mm*, Bauaufsichtliche Zulassung, Deutsches Institut für Bautechnik, Berlin 31.07.2012.

Durchführende Forschungsstelle

Forschungsstelle:	Universität Stuttgart Institut für Werkstoffe im Bauwesen (IWB) Pfaffenwaldring 4, 70569 Stuttgart Tel.: 0711/685-63323 Fax.: 0711/685-67681
Leiter der Forschungsstelle:	Prof. Dr.-Ing. Harald Garrecht
Projektleiter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. h.c. Ulf Nürnberger
Projektbearbeiter:	Dipl.-Ing. Thomas Rauscher

Förderhinweis und Danksagung

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 17213 N/1 der Forschungsvereinigung Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. (GfKORR) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Wir bedanken uns bei allen Industriemitgliedern und wissenschaftlichen Institutionen des projektbegleitenden Ausschusses für die materielle Unterstützung und die aktive Mitarbeit.

Projektbegleitender Ausschuss:
Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Basys AG, Böhler Edelstahl GmbH & Co. KG, CITec Concrete Improvement Technologies GmbH, DYWIDAG-Systems International GmbH, EMPA Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, ETH Zürich - Institut für Baustoffe, Hagener Feinstahl GmbH, Pfeifer Seil- und Hebetechnik GmbH, Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH, Schlaich Bergermann und Partner, UGITECH GmbH, VSL (Switzerland) Ltd., Werkstoffberatung Gümpel GbR