

Gemeinsamer Schlussbericht

zum Forschungsvorhaben

Entwicklung eines neuen Prüfverfahrens zur Beurteilung
der Spannungsrisskorrosionsempfindlichkeit von Spannstählen
für den Spannbetonbau

Akronym: **Spannstahlsicherheit**
Berichtszeitraum: 01.10.2019 bis 30.09.2022
Mittelgeber: Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK)
11019 Berlin

Förderprogramm: WIPANO - Wissens- und Technologietransfer
durch Patente und Normen; Projektträger Jülich (PTJ)

Autoren:

Lando Seifert¹, Markus Philipp², Gino Ebell¹, Jörg Moersch³, Thoralf Müller¹

¹Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87,
12205 Berlin (FKZ: 03TNH019A)

²Stahlwerk Annahütte Max Aicher GmbH & Co. KG (SAH), Max-Aicher Allee 1+2,
83404 Hammerau (FKZ: 03TNH019D)

³Max Aicher GmbH & Co. KG, Teisenbergstraße 7,
83395 Freilassing (FKZ: 03TNH019B)

Deutsche Fassung, Berlin, **2023**

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zitieren Sie: Lando Seifert; Markus Philipp; Gino Ebell; Jörg Moersch; Thoralf Müller,
*Entwicklung eines neuen Prüfverfahrens zur Beurteilung der
Spannungsrisskorrosionsempfindlichkeit von Spannstählen für den
Spannbetonbau, Gemeinsamer Schlussbericht zum
WIPANO-Forschungsvorhaben (BMWK), FKZ: 03TNH019A/B/D, 2023.*

Kurzfassung

Für die Sicherheit von Spannbetonbauwerken ist eine Empfindlichkeitsprüfung von Spannstahlprodukten gegenüber der wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion zwingend erforderlich. Die derzeitig normativ festgelegten Prüfmethode nach DIN EN ISO 15630-3 zeigen nachweislich Schwächen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und erschweren damit die eindeutige Bewertung der Empfindlichkeit. Ziel des Forschungsvorhabens der Förderinitiative WIPANO des BMWK war es, die Prüfmethode hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und Aussagesicherheit zu verbessern. Im Projekt wurden durch materialseitige, elektrolytische und verfahrenstechnische Parameteränderungen konstante und reproduzierbare Prüfbedingungen geschaffen. Dies ermöglichte eine eindeutige Differenzierung zwischen Gut- und Schlechtprodukten. Innerhalb des Projekts wurde ein Ringversuch initiiert, welcher die Anwendbarkeit und Reproduzierbarkeit der neuen Prüfmethode bestätigte. Das neue Prüfverfahren wurde hinsichtlich der Anwendbarkeit für das Spannstahlerzeugnis Draht evaluiert. Ein entsprechender Normentwurf mit einem Vorschlag für ein Konformitätskriterium dieser Erzeugnisse wurde dem zuständigen ISO-Gremium präsentiert und zur Abstimmung überlassen. Nach aktueller Rückmeldung seitens des Gremiums wird der Normentwurf den Eingang in den informativen Anhang der Prüfnorm finden, dies könnte den Weg für eine Spiegelung auf europäischer und nationaler Normungsebene ebnen.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	2
1 Vorstellung des Vorhabens	4
1.1 Stand der Technik.....	4
1.2 Problemstellung.....	7
1.3 Anforderungen an das Prüfverfahren	9
1.4 Wissenschaftlich-technischer Lösungsansatz.....	10
1.5 Projektkonsortium	12
1.6 Literatur	14
1.7 Planung und Ablauf des Vorhabens	16
2 Detaillierte Darstellung	18
2.1 Arbeitspaket 0: Projektbegleitender Ausschuss	18
2.2 Arbeitspaket 1: Erweiterung des Wissens über Schädigungsvorgänge.....	19
2.2.1 Erstellung eines Ishikawa-Diagramms	19
2.2.2 Untersuchungen an verschiedenen Oberflächenzuständen.....	22
2.2.3 Untersuchung der elektrochemischen Prozesse.....	26
2.2.4 Variation verschiedener elektrolytseitiger Parameter.....	30
2.2.5 Werkstoffcharakterisierung	43
2.3 Arbeitspaket 2: Datenauswertung und Probenherstellung.....	47
2.3.1 Historischer Rückblick (Pre-Existing-Know-How SAH; nicht öffentlich).....	47
2.3.2 Charakterisierung der Proben sowie schlechte bzw. empfindliche Proben erzeugen....	48
2.4 Arbeitspaket 3: Entwicklung eines neuen Prüfverfahrens.....	56
2.5 Arbeitspaket 4: Implementierung des neuen Verfahrens	68
2.5.1 Konstruktive Vorbereitung.....	68
2.5.2 Implementierung des neuen Prüfverfahrens	71
2.5.3 Versuchsserien nach dem neu entwickelten Prüfverfahren.....	74
2.5.4 Design of Experiments (DOE) an 11 mm Rundzugproben.....	77
2.6 Arbeitspaket 5: Ringversuch	87
2.7 Arbeitspaket 6: Auswertung und Entwurf einer neuen Prüfnorm	101

1 Vorstellung des Vorhabens

1.1 Stand der Technik

Spannstähle sollen bei Anwendung des technischen Regelwerkes für den Spannbetonbau die Gewähr bieten, dass die Bildung und Ausbreitung wasserstoffinduzierter Risse sowohl während der Bauphase als auch im langfristigen Betrieb eines Bauwerks auszuschließen sind. Für die Spannbetonbauweise bedeutet dies, dass nur solche Spannstähle bzw. Spannverfahren eine technische Zulassung erhalten sollen, die eine hinreichende geringe Empfindlichkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion besitzen. Folglich sind Untersuchungs- bzw. Prüfverfahren notwendig, welche Anforderungen an das Sicherheitsniveau (Konformitätskriterien) der Spannstähle stellen und damit Gut- von Schlechtzuständen trennen können. Bei Erfüllen der Konformitätskriterien wird die Eignung eines Spannstahls für die Baupraxis angenommen.

Eine normative Prüfung von Spannstählen erfolgt unter Ermittlung sogenannter Standzeiten. Dabei werden Spannstähle mit Prüfwellen versehen die mit Thiocyanat-haltigen Prüflösungen (Prüflösung A oder Prüflösung B) gefüllt werden und bis zu einem definierten Lastniveau vorgespannt. Das Lastniveau und die Temperatur werden während der Prüfdauer konstant gehalten. Die Standzeit eines Spannstahls unter den gegebenen Versuchsbedingungen wird durch das Versagen der Probe infolge eines Sprödbruchs definiert. Diese Sprödbrüche werden durch wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion hervorgerufen. In Deutschland sind Standzeitversuche zur Empfindlichkeitsbewertung der Spannstähle gegenüber Spannungsrisskorrosion maßgeblich bei Erst- und Neuzulassung von Spannstahlprodukten als auch bei Eigen- und Fremdüberwachung der Spannstahlproduktion gefordert.

Für Spannstähle in den Erzeugnisformen Litze, Draht und Stab muss im Rahmen der Zulassung und Überwachung unter anderem die Empfindlichkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion nach DIN EN ISO 15630-3 [1] bzw. der DIBt-Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen für Spannstähle [2] nachgewiesen werden. Angaben zu den Konformitätskriterien hinsichtlich der Art und Anzahl der Prüfungen sowie Anforderungen an die Mindeststandzeiten finden sich in den Normen prEN 10138, Teil 1-4 [3].

In Tabelle 1 sind zur Übersicht die Konformitätskriterien aufgelistet.

Tabelle 1: Anforderungen an Mindeststandzeiten nach prEN 10138 Teil 1-4:2000 [3] Anforderungen an die Probenanzahl n=6.

	Erzeugnisform	Nennendurchmesser d [mm]	Mindeststandzeit [h]	Median [h]
Prüflösung A	Litze	-	2	5
	Draht	-	2	5
	Stab	bis 15 mm	20	50
		$15 < d < 25$	60	250
		$25 < d < 50$	100	400
Prüflösung B	Litze, Draht, Stab	-	2000	-

Die Ergebnisse der Prüfungen müssen repräsentativ und zuverlässig sein, nicht zuletzt, um sicherheitstechnische Risiken zu vermeiden.

Bei Spannbetonbauwerken kann es aus der Kombination von empfindlichen Spannstahl und fehlerhafter Bauausführung in der Bau- oder Nutzungsphase zu wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion (SpRK) kommen. Die so entstandenen wasserstoffinduzierten Risse reduzieren den tragenden Querschnitt des Spannstahls und können zu spröden Brüchen führen. In jüngster Vergangenheit konnten in Deutschland diese Art der Schäden für Mensch und Bauwerk durch Monitoringsysteme und wiederkehrende Prüfungen verhindert bzw. rechtzeitig erkannt werden. Nicht zuletzt durch die Einführung sogenannter Gefährdungsklassen von Spannbetonbauwerken in der Handlungsanweisung zur Überprüfung und Beurteilung von älteren Brückenbauwerken, die mit vergütetem, spannungsrisskorrosionsgefährdetem Spannstahl erstellt wurden. [4,5] Ein aktuelles Beispiel ist die noch rechtzeitig erfolgte Sperrung und der erfolgte Rückbau der Spannbetonbrücke am Altstädter Bahnhof in Brandenburg an der Havel aus *Hennigsdorfer* Spannstahl, welche detailliert bauwerksdiagnostisch untersucht wurde. [6]

Die Historie zeigte aber längst, dass Sprödbüche von Spannstählen zu Schädigungen von Spannbetonbauwerken ohne vorheriges Ankündigungsverhalten führen können. Im

technischen Report der *International Federation for Structural Concrete (fib)*, *Task Group 9.5* werden Schadensfälle in Verbindung mit SpRK in Fälle durch ungeeignetes Baumaterial und durch Plan- und Ausführungsfehler unterteilt. [7] Seitens des Baumaterials wurden zum einen Probleme in der Zusammensetzung und Anwendung von Beton bzw. Verpressmörtel genannt zum anderen ist empfindlicher Spannstahl ursächlich für den jeweiligen Schadensfall. Bei Brückenbauwerken mit Spanndraht des sogenannten „alten Typs“ mit den Handelsnamen *Neptun*, *Sigma alt* und *Hennigsdorfer* sind eine Reihe von Schadensfällen mit Anrissen und Drahtbrüchen dokumentiert. [8] Der Standzeitversuch sollte aus diesem Grunde in der Lage sein, die Spanndrähte „alten Typs“ als hoch-empfindlich zu prüfen.

1.2 Problemstellung

Im Rahmen eines in den Jahren 2012 und 2013 durch das Deutsche Institut für Bautechnik (DiBt) geförderten und von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) organisierten Ringversuches wurde festgestellt, dass die Ergebnisse einzelner Prüfstellen erheblich divergieren, was die Zuverlässigkeit der Spannungsrissskorrosionsprüfung in Frage stellt [9]. Eine erneuerte graphische Darstellung der im Bericht publizierten Standzeit-Rohdaten des Ringversuchs am Spannstahlstabs St 950/1050 mit Nenndurchmesser 18 mm in Prüflösung A ist in Abbildung 1 dargestellt.

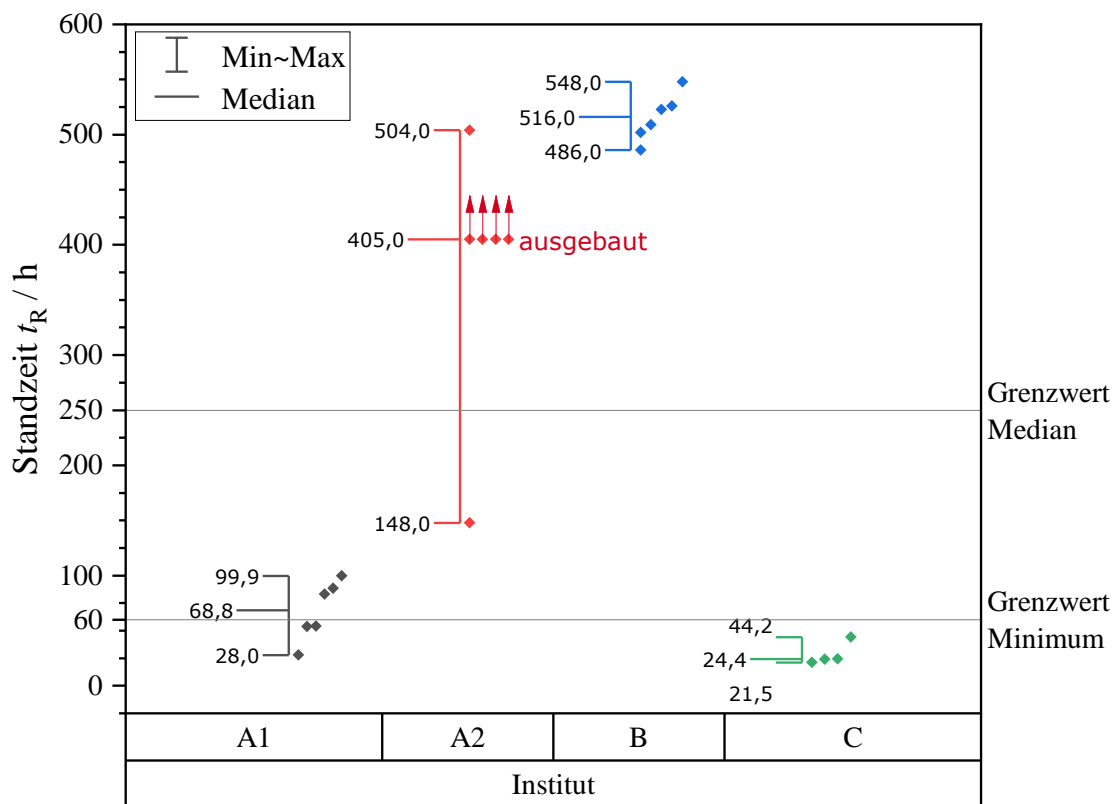


Abbildung 1: Ringversuchsergebnisse mit Spannstahlstab St 950/1050, Nenndurchmesser 18 mm in Prüflösung A, Rohdaten aus [9] wurden verwendet.

Die Ergebnisse eines durch die Arbeitsgemeinschaft Deutscher Zertifizierungsstellen für Bewehrungen (ADZB) initiierten Ringversuches vor einigen Jahren zeigten ebenfalls erhebliche Streuungen. Diese Streuungen betrafen dabei sowohl Prüfungen mit Prüflösung A als auch solche mit Prüflösung B. Die Ergebnisse dieses Ringversuches wurden bis heute nicht veröffentlicht. Erschwerend kommt hinzu, dass bei Verwendung von Prüflösung B eine lange

Versuchsdauer von maximal 2000 h erreicht werden muss, um die Unempfindlichkeit eines Spannstahlprodukts nachzuweisen. Daher wird im Rahmen der Fremdüberwachung standardmäßig die Prüflösung A eingesetzt, die Prüflösung B dagegen vorwiegend bei Zulassungsprüfungen.

Für die Spannstahlhersteller stellt sich das Problem, dass die in den Überwachungsprüfungen ermittelten Standzeiten nur bedingt reproduzierbar und entsprechend nur bedingt aussagekräftig sind. Für die Sicherheit und Zuverlässigkeit von Spannbetonbauwerken wie beispielsweise Brücken, Hallendächer, Behälter, Windenergieanlagen aber auch für Anwendungen in der Geotechnik ist eine geringe Empfindlichkeit der eingesetzten Stähle jedoch eine Grundvoraussetzung.

Die Spannstahlhersteller planen neue innovative Produkte zu entwickeln und auf den Markt zu bringen, die sowohl hinsichtlich ihrer Legierung als auch durch ihre mechanischen Eigenschaften von den bisher zugelassenen Produkten deutlich abweichen. Ein aussagefähiges Prüfverfahren, welches reproduzierbare Ergebnisse bei gleichen Prüfbedingungen für die Spannungsrisskorrosionsempfindlichkeit von Spannstählen sicherstellte und scharf zwischen Gut- und Schlechtzuständen trennen kann, ist für Spannstahlhersteller und -anwender mehr als wünschenswert. Ebenso erfordert die stringente Werkstoff- und Produktentwicklung ein reproduzierbares, quantitativ auswertbares Prüfverfahren. Für eine Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten neu zu entwickelnder Spannstähle, beispielsweise höherer Festigkeit, eignet sich diese Prüfung bisher nicht, da keinerlei Referenzwerte der Standzeit für solche härtesten Stähle definiert bzw. bekannt sind.

1.3 Anforderungen an das Prüfverfahren

Infolge der vorhergehenden Erkenntnisse sind Anforderungen an ein Prüfverfahren zur Bewertung der Spannungsrisskorrosionsempfindlichkeit für das Projekt definiert worden:

- Reproduzierbarkeit der Ergebnisse unabhängig von der Prüfstelle (Nachweis durch einen Ringversuch)
- vertretbarer Zeitaufwand der Prüfung
- Differenzierbarkeit/Trennschärfe zwischen Gut- und Schlechtzuständen
- Eindeutiger Grenzwert für das Bestehen der Prüfung (Konformitätskriterium)
- Darstellung realitätsnaher Bedingungen bezüglich des Lastniveaus

Dieses Forschungsvorhaben zielt darauf, eine modifizierte Prüfmethode zu entwickeln, die den oben genannten Anforderungen genügt. Die Ergebnisse des Vorhabens sollen der Spannstahlindustrie mit seinen Stakeholdern zugutekommen. Dazu gehören:

- Spannstahlhersteller
- Prüfinstitute
- zulassende Behörden
- an der Planung und Herstellung von Spannbetonbauwerken Beteiligte
- bauausführende Firmen
- Bauherren

Um die Ergebnisse an die Stakeholder zu transferieren, wurden Vertreter dieser Stellen in den erweiterten projektbegleitenden Ausschuss aufgenommen. Darüber hinaus wurden im AP 5 sowohl fremdüberwachende Prüfinstitute als auch Spannstahlhersteller mit werkseigener Produktionskontrolle an einem Ringversuch mit neuer Prüfmethode beteiligt.

1.4 Wissenschaftlich-technischer Lösungsansatz

Bei normativ durchgeführten Standzeitversuchen mit Prüflösung B wird der Spannstahl im Prüfelektrolyten als Korrosionssystem betrachtet. Die Prüflösung B soll unvorteilhafte korrosive Umgebungsbedingungen in der Bauphase, wie den Eintrag von Betonabsetzwässern in Hüllrohre oder die Kondensation von Feuchtigkeit an den Spannstahl, nachstellen. Dies ist als nicht zielführend anzusehen und lässt sich wie folgt begründen:

- Nachgestellte, korrosive Belastungen können zwar definiert werden, die daraus resultierenden Korrosionssysteme sind jedoch hinsichtlich ihres Ladungsumsatzes infolge variierender Anoden zu Kathodenverhältnisse nicht reproduzierbar und weisen somit zwangsläufig eine signifikante Streuung bei den Standzeiten auf.
- Bei Standzeitversuchen unter freier Korrosion existiert eine Vielzahl an Störeinflüssen für die Prüfung, welche die Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse einschränkt.
- Das Nachstellen realitätsnaher Belastungsbedingungen bei der Prüfung vermittelt den falschen Eindruck, dass aus den Prüfergebnissen eine Dauerhaftigkeitsbetrachtung für Spannbetonbauwerke abgeleitet werden kann. Es besteht bei Spannstahl aufgrund der erhöhten Festigkeit generell eine Empfindlichkeit hinsichtlich wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion. Der Standzeitversuch soll lediglich in der Lage sein, gering-empfindliche Spannstähle von hoch-empfindlichen Spannstählen zu trennen. (Einteilung in Gut- und Schlechtzustände)

Zur Optimierung der Methode muss im Projektzeitraum nach sinnvollen Lösungsansätzen gesucht werden. Hierbei muss die Spannungsrisskorrosionsempfindlichkeit als Werkstoffeigenschaft verstanden und dementsprechend geprüft werden.

Hinsichtlich der Prüflösungen stellt die Prüfnorm DIN EN ISO 15630-3 [1] zwei Varianten zur Auswahl. Die Prüflösung A besteht aus destilliertem bzw. entmineralisiertem Wasser und Ammoniumthiocyanat (NH_4SCN) mit einem Massenanteil von 20%. Prüflösung B setzt sich aus destilliertem bzw. entmineralisiertem Wasser, Kaliumsulfat (K_2SO_4), Kaliumthiocyanat

(KSCN) und Kaliumchlorid (KCl) zusammen und weist Konzentrationen von $5.0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $1.0 \text{ g l}^{-1} \text{ SCN}^-$ und $0.5 \text{ g l}^{-1} \text{ Cl}^-$ auf.

Die Prüflösungen initiieren an der Oberfläche des Spannstahls lokale Korrosion, was gegebenenfalls wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion zur Folge hat. Die adsorbierbare Menge an atomarem Wasserstoff an der Oberfläche korrodierender Stähle steigt mit: (i) fallendem pH-Wert, (ii) fallenden Korrosionspotential, (iii) in Anwesenheit von Promotoren (Rekombinationsgiften) wie z.B. Thiocyanaten und (iv) mit fallendem Sauerstoffgehalt. [10] Änderungen in den Korrosionskenngrößen wie das freie Korrosionspotential während des Versuchs könnten die teilweise großen Streuungen der in der Vergangenheit durchgeführten Versuche erklären [11].

Grundsätzlich ist bekannt, dass sich bei den Prüfungen mit freier Korrosion in Prüflösung A und Prüflösung B Korrosionskenngrößen wie das freie Korrosionspotential und der Polarisationswiderstand während des Versuchsablaufs in bisher unbekannter bzw. nicht detailliert untersuchter Weise verändern.

Aus Oberflächenuntersuchungen geht hervor, dass herstellungsbedingte Ziehschicht-, Zunderschicht- oder Walzhautreste die Lieferoberfläche ungleichmäßig und unvollständig bedecken und damit Inhomogenitäten und Mikrospalte vorliegen. Dies ist bisher in der Prüfvorschrift nicht berücksichtigt worden. Anhaftungen von Ziehschicht oder anderen Bestandteilen der Oberfläche sind nicht definiert und somit nicht Bestandteil des Produktes. Diese können ohne Beeinflussung der Geometrie abgetragen werden.

Das Wissen über den Oberflächeneinfluss während der Prüfung muss zur Beantwortung der Fragestellung, ob diese einen Einfluss auf das Prüfergebnis hat, erweitert werden.

1.5 Projektkonsortium

Die Partner im Projekt „Spannstahlsicherheit“ waren:

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) ist eine wissenschaftlich-technische Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK). Die in dem Projekt erforderlichen wissenschaftlichen Untersuchungen und Prüfungen werden durch den Fachbereich 7.6 „Korrosion und Korrosionsschutz“ durchgeführt, welcher langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet der Korrosion im Bauwesen und hier insbesondere im Bereich der Spannstähle besitzt. [9, 11-18] Den Schwerpunkt der Arbeiten an der BAM bilden elektrochemische Untersuchungen an den unterschiedlichen Spannstählen unter verschiedenen Randbedingungen (Prüflösung, Temperatur, Oberfläche, Potential), die die Grundlage für die Entwicklung eines neuen, zuverlässigeren Prüfverfahrens bilden. Die BAM wird außerdem den Aufbau bzw. die Modifikation der Prüfstände bei den Partnern sowie bei den verschiedenen Prüfinstituten begleiten sowie einen Ringversuch betreuen und auswerten.

- Stahlwerk Annahütte Max Aicher GmbH & Co. KG

Das Stahlwerk Annahütte erstellt eine umfassende Auswertung der vergangenen Prüfergebnisse aus Eigen- und Fremdüberwachung. Es führt detaillierte Charakterisierungen der für die Untersuchungen einzusetzenden Spannstahlstäbe durch und nimmt einen neuen Versuchsstand für große Abmessungen in Betrieb. Intern erfolgen Prüfungen mit altem und neuem Prüfverfahren.

Das Stahlwerk Annahütte (SAH) ist Teil der Max Aicher Unternehmensgruppe.

- Max Aicher GmbH & Co. KG

Die Max Aicher GmbH & Co. KG stellt mit Dr. Moersch den derzeitigen Chairman der europäischen Normungskomitees für Betonstahl und Spannstahl. Er wird als Projektleiter des

Teilprojektes die Einbindung der Forschungsergebnisse in die entsprechenden Baustoff- und Prüfnormen organisieren.

Der assoziierte Partner im Projekt war:

- NEDRI Spanstaal BV/WDI Westfälische Drahtindustrie

Die Firma NEDRI Spanstaal BV/WDI Westfälische Drahtindustrie beteiligt sich als assoziierter Partner an dem Vorhaben und wird ihre im Rahmen von Eigen- und Fremdüberwachung gemachten Erfahrungen mit dem alten Prüfverfahren in das Vorhaben einbringen. Außerdem ist vorgesehen das neue Prüfverfahren im Werk Venlo im Rahmen der Verifizierung zu testen. NEDRI Spanstaal BV in Venlo, Niederlande ist eine Tochtergesellschaft der Westfälischen Drahtindustrie GmbH (WDI-Spannstahl) und zählt zu den bedeutendsten Spanndrahtherstellern in Europa und verfügt über eine anerkannt hohe Kompetenz auf dem Gebiet der Spannstahlherstellung. NEDRI Spanstaal BV produziert Spannstahl sowohl in Hamm (Deutschland) als auch in Venlo (Niederlande) und beschäftigt insgesamt 150 Mitarbeiter.

1.6 Literatur

- [1] DIN EN ISO 15630-3, Ausgabe Februar **2020**: Stähle für die Bewehrung und das Vorspannen von Beton – Prüfverfahren – Teil 3: Spannstähle.
- [2] DIBt-Berlin, Richtlinie für Zulassungs- und Überwachungsprüfungen für Spannstähle, Fassung **2004**.
- [3] prEN 10138-1, -2, -3, -4, Ausgabe **2000**: Spannstähle, Teil 1: Allgemeine Anforderungen, Teil 2: Draht, Teil 3: Litze, Teil 4: Stäbe.
- [4] J. Lingemann, K. Zilch, R. Ehmman, G. Marzahn, D. Krüger, Die neue Handlungsanweisung zur Überprüfung und Beurteilung des Ankündigungsverhaltens von älteren Brückenbauwerken mit spannungsrissskorrosionsempfindlichem Stahl, *Bauingenieur* **2010**, 85, 297.
- [5] G. Marzahn, V. Angelmaier, W. Beul, R. Ehmman, R. Frenzl, G. Garthof, T. Hampel, D. Krüger, J. Lingemann, R. Maurer, W.-M. Nitzsche, M. Raupach, U. Schölch, J. Steiner, T. Zichner, K. Zilch, Handlungsanweisung zur Überprüfung und Beurteilung von älteren Brückenbauwerken, die mit vergütetem, spannungsrissskorrosionsgefährdetem Spannstahl erstellt wurden (Handlungsanweisung Spannungsrissskorrosion), BMDV, Abteilung Straßenbau, **2011**, Ausgabe 6.
- [6] O. Steinbock, T. Bösche, G. Ebell, F. Kaplan, G. Marzahn, Erfahrungen aus dem Rückbau der Brücke am Altstädter Bahnhof in der Stadt Brandenburg – Teil 1 Untersuchung und Erkenntnisse zum Ankündigungsverhalten bei großformatigen Spanngliedern mit spannungsrissskorrosionsgefährdetem Spannstahl. *Beton- und Stahlbetonbau* **2022**.
- [7] Fédération Internationale du Béton (FIB), Task Group 9.5, U. Nürnberger, Technical Report on Influence of Material and Processing on Stress Corrosion Cracking of Prestressing Steel – Case Studies, **2003**.
- [8] J. Lingemann, *Ph.D. Thesis*, TU München, Germany, **2010**.
- [9] J. Mietz, J. Fischer, *Ringversuch zur Prüfung der Spannungsrissskorrosion an Spannstählen*, Bauforschungsbericht T 3306, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart **2014**.
- [10] U. Nürnberger, *Mater. Corros.* **1997**, 48, 602.

- [11] J. Mietz, K. Pasewald, B. Isecke, Untersuchungen zum wasserstoffinduzierten Sprödbruch vergüteter Spannstähle, Schlussbericht zum DIBt-Forschungsvorhaben IV 1-5-651/92, Berlin **1998**.
- [12] J. Mietz, B. Isecke, *Mater. Corros.* **2002**, 53, 373.
- [13] B. Isecke, *Test Methods for Assessing the Susceptibility of Prestressing Steels to Hydrogen Induced SCC*, EFC Publications Number 37, Maney, London **2004**.
- [14] U. Nürnberger, K. Menzel, J. Mietz, B. Isecke, Spannungsrissskorrosion vorgeschädigter Spannstähle im verpressten Zustand, Abschlussbericht des DIBt-Forschungsvorhabens IV 1-5-654/91, Stuttgart und Berlin **1993**.
- [15] J. Mietz, U. Nürnberger, W. Beul, Untersuchungen an Verkehrsbauten aus Spannbeton zur Abschätzung des Gefährdungspotentials infolge Spannungsrissskorrosion der Spannstähle, Abschlussbericht zum BMV-Forschungsvorhaben FE 15.209 R91D, Berlin und Stuttgart **1994**.
- [16] J. Mietz, B. Isecke, K. Pasewald, Zulässige Krümmungsradien von Spannstählen (Stäbe) bei erhöhter Vorspannung, Abschlußbericht zum DAfStb-Forschungsvorhaben V 341, Berlin, Februar **1995**.
- [17] B. Isecke, K. Menzel, J. Mietz, U. Nürnberger, Gefährdung älterer Spannbetonbauwerke durch Spannungsrissskorrosion, *Beton- und Stahlbetonbau* **1995**, 90, 120.
- [18] J. Mietz, J. Fischer, Verifizierung zerstörungsfreier Prüfverfahren zur Detektion von Spannstahlschäden an Spannbetonbauteilen mit nachträglichem Verbund, *Beton- und Stahlbetonbau* **2005**, 100, 656.
- [19] ASTM International, *Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique*, Designation G148-97, Beuth Verlag, Berlin **2011**.
- [20] M. A. V. Devanathan, J. Stachursky, *Proc. Roy. Soc. London A* **1962**, 270, 90.
- [21] J. Moersch, *Mater. Corros.* **2003**, 54, 419.
- [22] J. Moersch, *Zur wasserstoffinduzierten Spannungsrissskorrosion von hochfesten Spannstählen*, DAfStb, Beuth, Berlin, **2005**.

1.7 Planung und Ablauf des Vorhabens

Planung:

Für die Tätigkeiten innerhalb des Gesamtprojektes sind insgesamt sieben Arbeitspakete definiert worden:

- Arbeitspaket 0: Bildung eines projektbegleitenden Ausschusses, Berichterstattung
- Arbeitspaket 1: Erweiterung des Wissens über die Schädigungsvorgänge
- Arbeitspaket 2: Datenauswertung und Probenherstellung
- Arbeitspaket 3: Entwicklung eines neuen Prüfverfahrens
- Arbeitspaket 4: Inbetriebnahme von Prüfständen und Implementierung des neuen Verfahrens
- Arbeitspaket 5: Ringversuch
- Arbeitspaket 6: Auswertung und Entwurf einer neuen Prüfnorm

Die Zielsetzung in den einzelnen Arbeitspaketen wird in Kapitel 2 beschrieben. Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) bearbeitete die Arbeitspakete 0,1,3,4,5 und 6; Das Stahlwerk Annahütte Max Aicher GmbH & Co. KG (SAH) bearbeitete die Arbeitspakete 0, 1, 2, 4 und 6; Die Max Aicher GmbH & Co. KG bearbeitete die Arbeitspakete 0, 5 und 6.

Ablauf:

Um den Meilenstein „Neues Prüfverfahren entwickelt“ zu erreichen, hatte das Projektkonsortium eine kostenneutrale Verlängerung um 12 Monate nach dem 4. Quartal des ersten Jahres beantragt. Der Antrag auf kostenneutrale Projektverlängerung um 12 Monate wurde vom Projektträger bewilligt. In Tabelle 2 ist der Arbeits- und Zeitverlauf des Projekts dargestellt. Der Meilenstein und das Gesamtziel des Vorhabens konnten erreicht werden.

Tabelle 2: Arbeits- und Zeitverlauf des Projektes (mit Meilenstein) vom 01.10.2019 bis 30.09.2022.

Arbeitspakete	Partner	Quartale 1. Jahr				Quartale 2. Jahr				Quartale 3. Jahr			
		1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
AP 0	BAM	■											
	Annahütte	■	■	■							■		■
	Max Aicher	■											
AP 1	BAM	■	■										
	Annahütte	■	■										
AP 2	Annahütte	■	■	■	■	■							
AP 3	BAM		■	■	■	■	■	■	■				
AP 4	BAM									■	■		
	Annahütte							■	■	■	■	■	
AP 5	BAM										■	■	
	Max Aicher									■	■	■	
AP 6	BAM											■	■
	Annahütte											■	■
	Max Aicher												■

Meilenstein: Neues Prüfverfahren entwickelt;
 Kostenneutrale Verlängerung um 12 Monate zur Erreichung des Meilensteins
 durch Arbeiten im AP 3

2 Detaillierte Darstellung

2.1 Arbeitspaket 0: Projektbegleitender Ausschuss

Nr.	Ziel
2.1.	Bildung eines projektbegleitenden Ausschusses, Berichterstattung

Ziel des Arbeitspakets 0 war die Bildung eines projektbegleitenden Ausschusses. Die Ziele des Forschungsvorhabens wurden dem Ausschuss präsentiert. Folgende Institute, Gremien und Spannstahlhersteller waren im erweiterten projektbegleitenden Ausschuss vertreten:

- Stahlwerk Annahütte Max Aicher GmbH & Co. KG (SAH)
- Max Aicher GmbH & Co. KG (MAF)
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
- Deutsches Institut für Bautechnik (DiBt)
- NEDRI Spanstaal BV/WDI Westfälische Drahtindustrie
- Stahlinstitut Verein deutscher Eisenhüttenleute (VdEh)
- Technische Universität München (TUM)
- CEQMAS/OCAB/SG14 (European certification body)
- Kontrollradet

2.2 Arbeitspaket 1: Erweiterung des Wissens über Schädigungsvorgänge

Nr.	Ziel
2.2.1	Erstellung eines Ishikawa-Diagramms
2.2.2	Untersuchungen an verschiedenen Oberflächenzuständen: <ul style="list-style-type: none">▪ Lieferoberfläche▪ geschliffen▪ abgedreht▪ poliert▪ kleinflächige Beschädigungen der Lieferoberfläche▪ gestrahlt Die Untersuchungen sollen die Frage beantworten, ob die Prüfung überhaupt an Proben mit Lieferoberfläche sinnvoll ist.
2.2.3	Untersuchung der elektrochemischen Prozesse bei den aktuellen Prüfungen an vorhandenen Standardzellen mittels Stromdichte-Potential-Kurven
2.2.4	Variation verschiedener elektrolytseitiger Parameter <ul style="list-style-type: none">▪ Art der Prüflösung▪ Temperatur (O₂-Gehalt)
2.2.5	Werkstoffcharakterisierung hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und Metallographie

2.2.1 Erstellung eines Ishikawa-Diagramms

Um das technische Problem der nicht reproduzierbaren Ergebnisse im Standzeitversuch anzugehen, wurden sechs Einflussgrößen in einem Ursache-Wirkungsdiagramm (Ishikawa-Diagramm) identifiziert, siehe Abbildung 2.

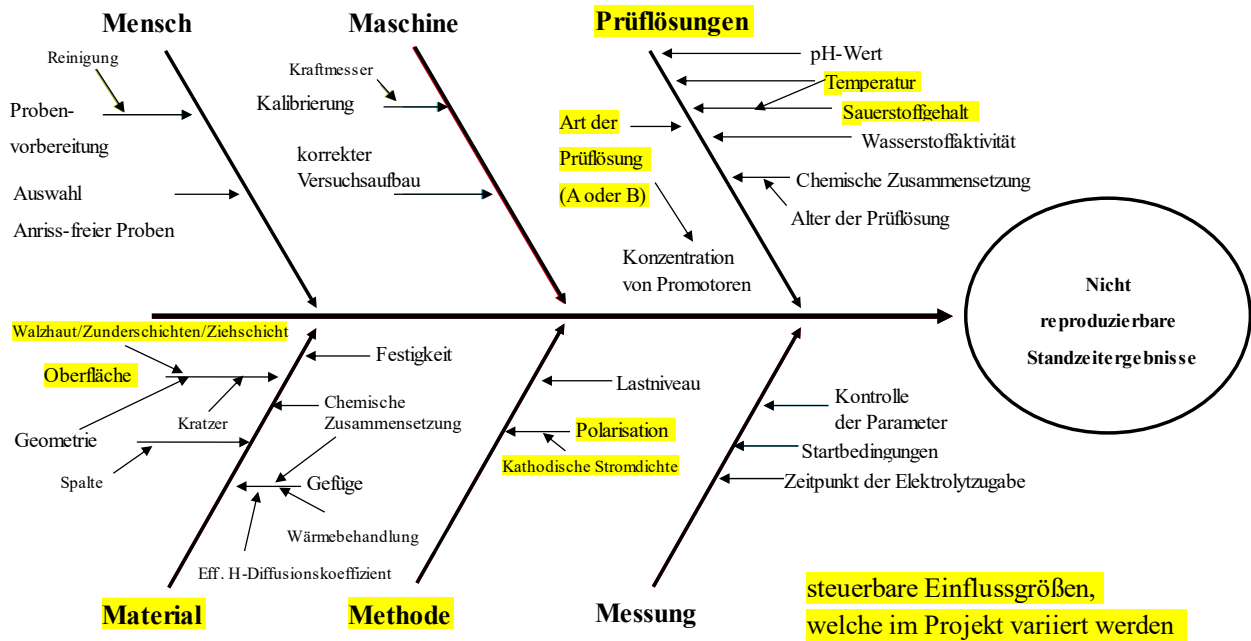


Abbildung 2: Ishikawa-Diagramm zur Visualisierung der Einflussparameter von nicht reproduzierbaren Prüfergebnissen.

Die Hauptparameter sind: Mensch, Maschine, Prüflösungen, Material, Methode und Messung. Die Hauptparameter Prüflösung, Material und Methode sind mit ihren jeweiligen Einflussparametern wissenschaftlich quantifizierbar und überprüfbar. Sie enthalten auch steuerbare Einflussgrößen. Unter dem Punkt Maschine fallen sowohl der korrekte Versuchsaufbau hinsichtlich der Abmessung der Prüfzelle als auch die Verwendung kalibrierter Kraftmesser. Auf die Wichtigkeit der Material- und Prüflösungsparameter für das Prüfergebnis wurde bereits in einer früheren Veröffentlichung hingewiesen. [12] Steuerbare Einflussgrößen, welche im Projekt variiert werden, sind beim Material der Oberflächenzustand, welcher als einziger Materialeinfluss nicht ein definiertes Produktmerkmal in der Spannstahlzulassung ist. Beim Haupteinfluss Prüflösung ist es zum einen die Art der Prüflösung, dabei werden in den folgenden Kapiteln die Prüflösungen A und B detailliert untersucht. Die Temperatur der Prüflösung hängt direkt mit dem Sauerstoffgehalt der Prüflösung zusammen. Es ist hinreichend bekannt, dass mit steigender Temperatur die Sauerstofflöslichkeit in offenen Systemen abnimmt. Um das Volumen der Untersuchungsanzahl für den vorgesehenen Personaleinsatz (1 PM) zu begrenzen, wurde bei der Temperatur zum einen 50°C gewählt, die aktuelle normative Prüftemperatur. Zum anderen wurden ein Prüftemperatur von 22°C gewählt als Alternative zur möglichen Minimierung des späteren Prüfaufwandes. Auf diesem Wege wären dadurch in den

meisten Prüflaboratorien während des Standzeitversuchs keine Apparatur zur Lösungstemperierung notwendig. Je nach Ergebnis könnte die Prüftemperatur dann mit einer Spannweite von z.B. ± 3 K Genauigkeit im Normentwurf gefordert werden, sodass es für die meisten Prüfinstitute realisierbar bliebe. Der aktuelle Standzeitversuch verwendet als „elektrochemische“ Methode die freie Korrosion, welches nach den Ausführungen in Kapitel 1 Abschnitt 1.4 der Grund für die nicht vorhandene Reproduzierbarkeit sein kann. Im Projekt soll der Spannstahl kathodisch polarisiert werden, dazu soll in einer Zwei-Elektroden-Anordnung die kathodische Stromdichte variiert werden. Durch die kathodische Polarisierung wird der Spannstahl vor Korrosion geschützt, gleichzeitig erhöht er die Bildung von atomar adsorbiertem Wasserstoff auf der Oberfläche, welcher in das Gefüge des Spannstahl aufgenommen werden kann (Wasserstoffbeladung). Eine erhöhte Wasserstoffbeladung in das Gefüge infolge kathodischer Polarisierung könnte den Spannstahl früher in einen bruchkritischen Zustand bringen und somit die Prüfzeiten verkürzen.

Unter dem Parameter Methode ist zudem das Lastniveau genannt. In den meisten Ländern weltweit wird ein Lastniveau von 80% der Ist-Zugfestigkeit gefordert. Prinzipiell können Standzeiten mit Änderung des Lastniveaus beeinflusst werden, weil auch die Neigung zur Spannungsrisskorrosions-Initiierung verändert wird. Die Möglichkeit das bisherige Lastniveau von 80% der Ist-Zugfestigkeit zu ändern, wurde im Projektkonsortium diskutiert. Es wurde sich darauf geeinigt, vorerst nicht vom bestehenden Lastniveau (meistens 80% der Zugfestigkeit) abzuweichen bzw. dies in einem Normentwurf nicht speziell fordern zu wollen. Stattdessen sollte die Prüfmethode mit Polarisierung optimiert werden.

2.2.2 Untersuchungen an verschiedenen Oberflächenzuständen

Experimentelles:

An Abschnitten eines glatten kalt-gezogenen Spannstahldrahts St 1470/1670 mit 7 mm Durchmesser (CDS-1670) wurden durch Schleifen, Abdrehen, Polieren, kleinflächige Beschädigung und Sandstrahlen verschiedene Oberflächenzustände hergestellt, die vom Zustand der Lieferoberfläche abweichen. Beim Schleifen sind die Proben mit SiC-Schleifpapier (P80-Körnung) an der Schleifmaschine bearbeitet worden, dabei wurde der Durchmesser um maximal 10 µm gemindert. Beim Abdrehen wurde der Radius um 250 µm gemindert. An einer weichen Tuch-Polierscheibe ist mit Polierpaste die Oberfläche poliert worden, die Oberfläche war danach metallisch glänzend. Zum weiteren Vergleich sollte ein gezielt eingebrachter Ritz in der Zunderschicht transportbedingte Beschädigungen nachstellen. Mit einem Markierungswerkzeug wurde ein Ritz etwa 100 µm tief und 2000 µm breit entlang des Drahtumfangs aufgebracht. Das Sandstrahlen ist bei 3.5 bar Druckluft mit 99.9% Al₂O₃ in einer MHG-Strahlanlage durchgeführt worden. Nach jeder Art der Bearbeitung wurde die Stahloberfläche jeweils mit Aceton und einem weichen Tuch gereinigt.

An der Lieferoberfläche und den modifizierten Oberflächenzuständen mit hinreichend periodischem Oberflächenprofil (geschliffen, abgedreht, poliert) wurden eine taktile Rauheitsmessungen durchgeführt. Mit einem *Jenoptic Hommel Etamic WD10* Rauheitsmessinstrument wurde mit der Profilmethode ein Übersichtsprofil erstellt, aus dem der Mittenrauwert R_a und die durchschnittliche Rautiefe R_z in Längsrichtung bestimmt wurde. Die konische Diamant-Messspitze hatte ein Radius von 2 µm mit einem Winkel von 90°. Die Messdistanz betrug jeweils 4,8 mm.

Ergebnisse & Diskussion:

Metallographisch ist für die Lieferoberfläche eine Bedeckung mit einer dunklen bzw. gräulichen Ziehschicht sichtbar, siehe Abbildung 3. Allerdings weist die Lieferoberfläche Ziehschichtartefakte (Kratzer) auf, die sowohl durch den Kaltziehprozess als auch durch den Transport entstanden sein können. Der Längsschnitt des Lieferzustand (oberstes Bild in Abbildung 3) zeigt ein solches Schichtartefakt, bei dem die Ziehschicht in einem lokalen Bereich fehlt. In diesem lokalen Bereich kann der blanke Stahl direkt mit der Prüflösung in Kontakt kommen.

In der Produktion dieser kalt-gezogenen Spanndrähte wird zunächst warmgewalzter Stahldraht als Rohmaterial zur Entfernung der Zunderschicht gebeizt. Die Ziehschicht bildet sich durch das Zusammenwirken des Schmiermittels und der starken Reibung im Kaltziehprozess, in dem die Drähte z. B. mit $Zn_3(PO_4)_2$, Borax und Seife in Kontakt kommen. Das Projekt hat sich nicht detailliert mit der chemischen Zusammensetzung dieser Ziehschichten befasst. Jedoch wird im AP 1 der Unterschied in den elektrochemischen Korrosionskenngrößen bei partieller oder vollständiger Entfernung dieser Ziehschichten untersucht. Zum Vergleich wurden neben der Lieferoberfläche metallografische Bilder mit variierenden Oberflächenzuständen aufgenommen, vgl. Abbildung 3. Wie die Aufnahmen zeigen, konnte die Ziehschicht zumeist entfernt und unterschiedliche Rauheiten hergestellt werden. An Oberflächen mit hinreichend periodischen Profilen wurden Rauheitskennwerte bestimmt, siehe Tabelle 3.

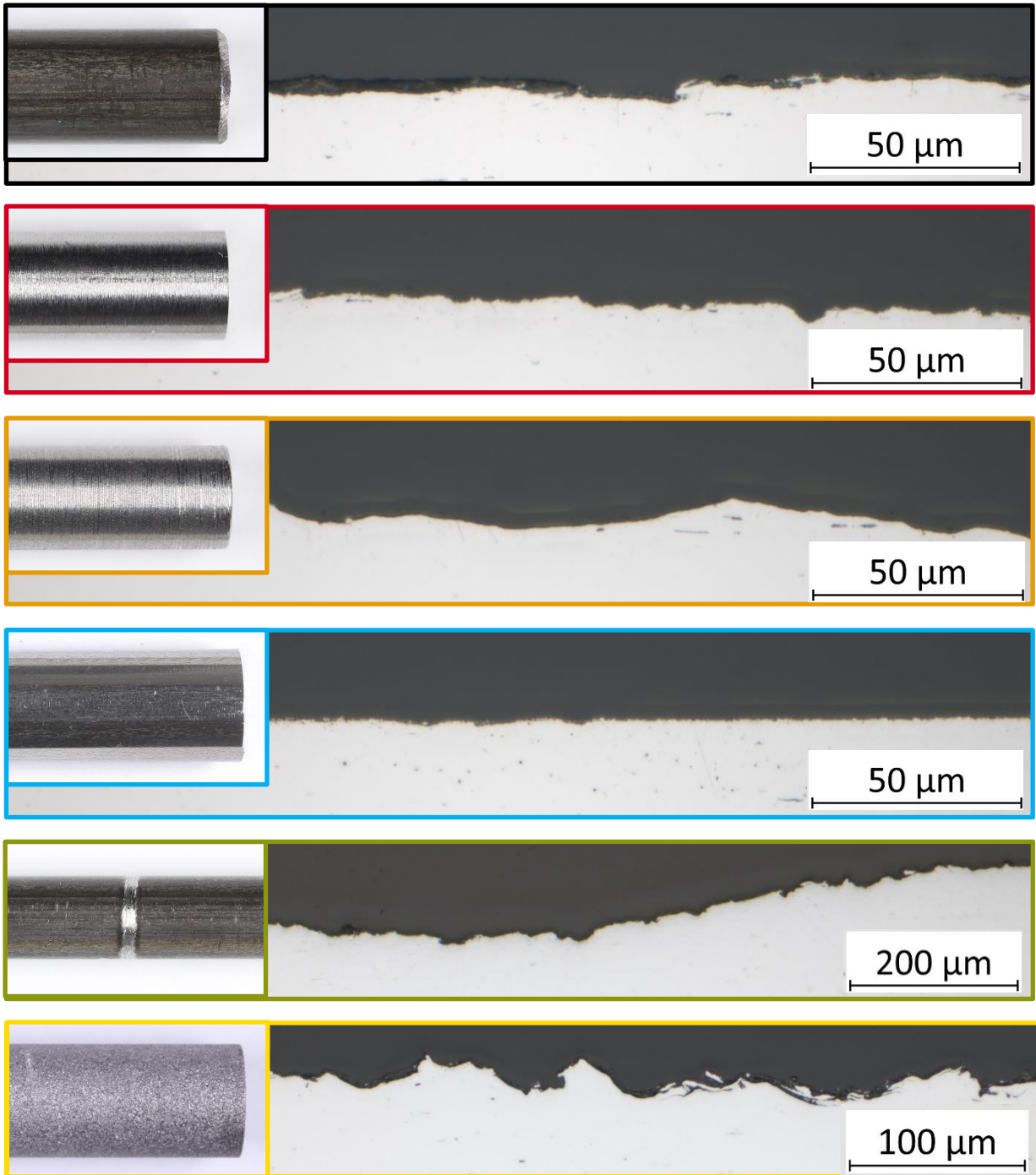


Abbildung 3: Makroskopische Bilder der Oberfläche (klein eingeschoben, links) und metallographische Aufnahmen in Längsrichtung von verschiedenen Oberflächenzuständen des kalt-gezogenen glatten Spannstahldrahts, $d = 7$ mm: mit (v. o. n. u.) Lieferoberfläche (schwarz), SiC (P80) geschliffen (rot), abgedreht (dunkelgelb), poliert (blau), gezielte/r Beschädigung/Kratzer (grün) und Al_2O_3 gestrahlt (gelb).

Tabelle 3: Rauheitskennwerte verschiedener Oberflächenzustände des CDS-1670. Der Mittenrauwert R_a und die Rautiefe R_z sind bei jenen Oberflächenzuständen aufgelistet, welche eine periodisches Oberflächenprofil aufwiesen.

Oberflächenzustand	R_a [μm]	R_z [μm]
Lieferoberfläche	(0.33±0.05)	(3.14±0.34)
SiC (P80) geschliffen	(0.61±0.06)	(4.96±0.31)
abgedreht	(2.80±0.16)	(13.70±0.72)
poliert	(0.13±0.03)	(1.71±0.48)
gezielt kleinflächige Beschädigung der Ziehschicht	nicht angewendet (aperiodisch)	
gestrahlt (Al_2O_3)	nicht angewendet (aperiodisch)	

Die Oberflächenrauheit des SiC (P80) geschliffenen Zustand zeigt sowohl beim Mittenrauwert R_a als auch bei der Rautiefe R_z signifikant höhere Rauheitswerte im Vergleich zum Lieferzustand in Längsrichtung (Faktor 1,8 bei R_a und Faktor 1,6 bei R_z). Der abgedrehte Oberflächenzustand zeigt die höchste Rauheit in dieser Studie; Faktor 8,5 in R_a und Faktor 4,4 in R_z im Vergleich zum Lieferzustand. Der polierte Oberflächenzustand zeigt eine signifikante Verringerung der Rauheit, eine Verringerung von etwa 60% in R_a und 46% in R_z im Vergleich zum Lieferzustand. Durch den Polierschritt wird der größte Teil der Ziehschicht entfernt und es werden homogenere Oberflächen ohne signifikante Artefakte erzielt. Das Randgefüge des Spannstahls ist nach dem Polieren unverändert. Homogenere Oberflächen ohne Artefakte wie Kratzer zusammen mit niedrigen Rauheitswerte können dazu beitragen, die Verteilung von anodisch und kathodisch wirksamen Oberflächenbereichen zu homogenisieren, was wiederum die Streuung bei Standzeitversuchen verringern kann. Der Oberflächenzustand mit gezielter Beschädigung der Lieferoberfläche sowie der gestrahlte Zustand konnte aufgrund fehlender Periodizität des Oberflächenprofils in Längsrichtung nicht ausgewertet werden. Aus den metallographischen Aufnahmen kann jedoch geschlussfolgert werden, dass die gestrahlte Oberfläche die höchste Rauheit besitzt. Grundsätzlich muss festgehalten werden, dass bei geschliffenen, abgedrehten und gestrahlten Oberflächen der Querschnitt des Drahts gemindert wird, was das Randgefüge des Spannstahls teilweise beeinflusst. Eine Veränderung des Randgefüges ist äußerst nachteilig für eine Produktprüfung auf die Empfindlichkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion, da diese eine Material- bzw. Produkteigenschaft darstellt. Besonders interessant könnte jedoch der Vergleich in elektrochemischen Untersuchungen bzw. Standzeitversuchen zwischen Lieferoberflächen und polierter Oberfläche sein.

2.2.3 Untersuchung der elektrochemischen Prozesse

Experimentelles:

Das freie Korrosionspotential E_{corr} einer definierten Stahloberfläche ist mit einem *Gamry Interface 1000E* Potentiostaten gegen eine gesättigte Silber-Silberchloridelektrode ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges.}}$) gemessen worden. Die Proben werden in einer Doppelmantel-Messzelle mit 500 ml stagnierender Prüflösung ausgelagert, welche über die Gefäßwand mit einem *Julabo F25-HE* Thermostat und einem PT100-Temperatursensor auf $50^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ K}$ temperiert wurde. Der Polarisationswiderstand R_p wurde durch lineare Polarisationswiderstandsmessungen (LPR) nach der Messung des freien Korrosionspotentials in Prüflösung A und B bestimmt. Dazu wurde mit einer Drei-Elektroden-Anordnung bestehend aus der Stahloberfläche als Arbeitselektrode, $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges.}}$ als Bezugslektrode und einem Gitter aus Titanmischoxid als Gegenelektrode gearbeitet. Hierfür wurde ebenfalls ein *Gamry Interface 1000E* Potentiostat verwendet. Es wurde der Differentialquotient aus der Änderung des Elektrodenpotentials von -5 mV bis +5 mV vs. E_{corr} und der dazugehörigen linearen Änderung des Stroms bestimmt, die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 1 mV s^{-1} . An allen Proben wurde zusätzlich der Spannungsabfall über den Widerstand R_{Ω} (Spannungsabfall über R_{Ω} wird als IR-Drop bezeichnet) der Prüflösung zwischen Stahloberfläche und Bezugslektrode bestimmt. Alle elektrochemischen Messungen unter Polarisation wurden IR-kompensiert. Vom E_{corr} ausgehend, wurde R_{Ω} mittels einer galvanostatischen Pulsmethode (GPM) bestimmt. Zur Berechnung von R_{Ω} wird die maximalentstehende Potentialdifferenz bei einem 0,3 s Puls von 10 mA cm^{-2} durch den Stromwert dividiert. Die Abtastrate des Potentials während der GPM lag bei 5 kHz.

Ergebnisse & Diskussion:

Die freien Korrosionspotentiale E_{corr} verschiedener Oberflächenzustände wurden in Prüflösung B bei $50^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ K}$ bestimmt, die Werte nach 30 min freier Korrosion in Prüflösung B sind in Abbildung 4 dargestellt.

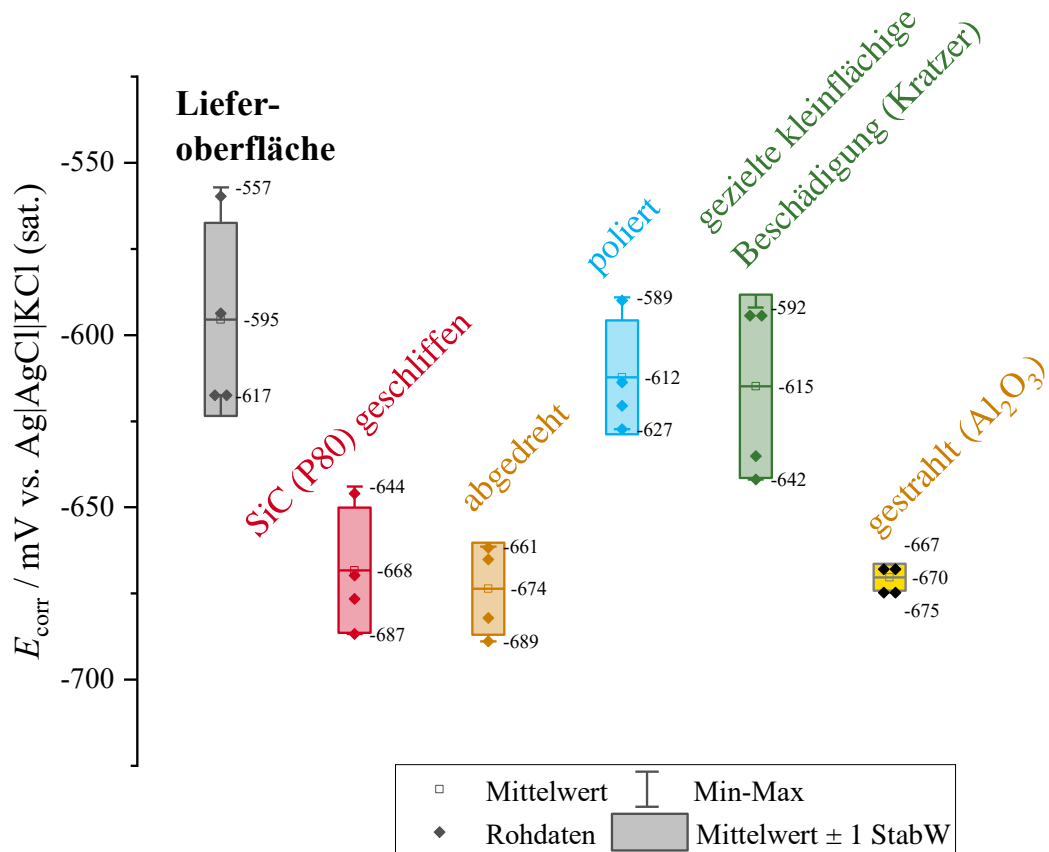


Abbildung 4: Freies Korrosionspotential E_{corr} des CDS-1670 bei verschiedenen Oberflächenzuständen nach 30 min freier Korrosion in Prüflösung B bei $50^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ K}$.

Der Mittelwert des E_{corr} mit Oberflächenzustand Lieferoberfläche in Prüflösung B bei $50^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ K}$ beträgt $-595 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Proben mit geschliffenen, abgedrehten und gestrahlten Oberflächen haben ein um ca. 70 mV bzw. 80 mV negativeres E_{corr} als Proben mit Lieferoberflächen, was mutmaßlich auf eine Zunahme der anodischen Flächenanteile hinweist. Das E_{corr} an Proben mit Kratzer ist im Vergleich zu den Proben mit Lieferoberflächen nicht niedriger. Proben mit polierter Oberfläche weisen im Vergleich zu Proben mit Lieferzustand keine signifikante Verringerung des E_{corr} auf. Die alleinige Betrachtung des E_{corr} ist nicht ausreichend, um eine Bewertung der Korrosionsaktivität in Abhängigkeit der Oberflächenzustände zu erstellen. Aus diesem Grund wurde ein zweiter elektrochemischer Prozessparameter, der Polarisationswiderstand R_p , der verschiedenen Oberflächenzustände bestimmt und in Abbildung 5 dargestellt.

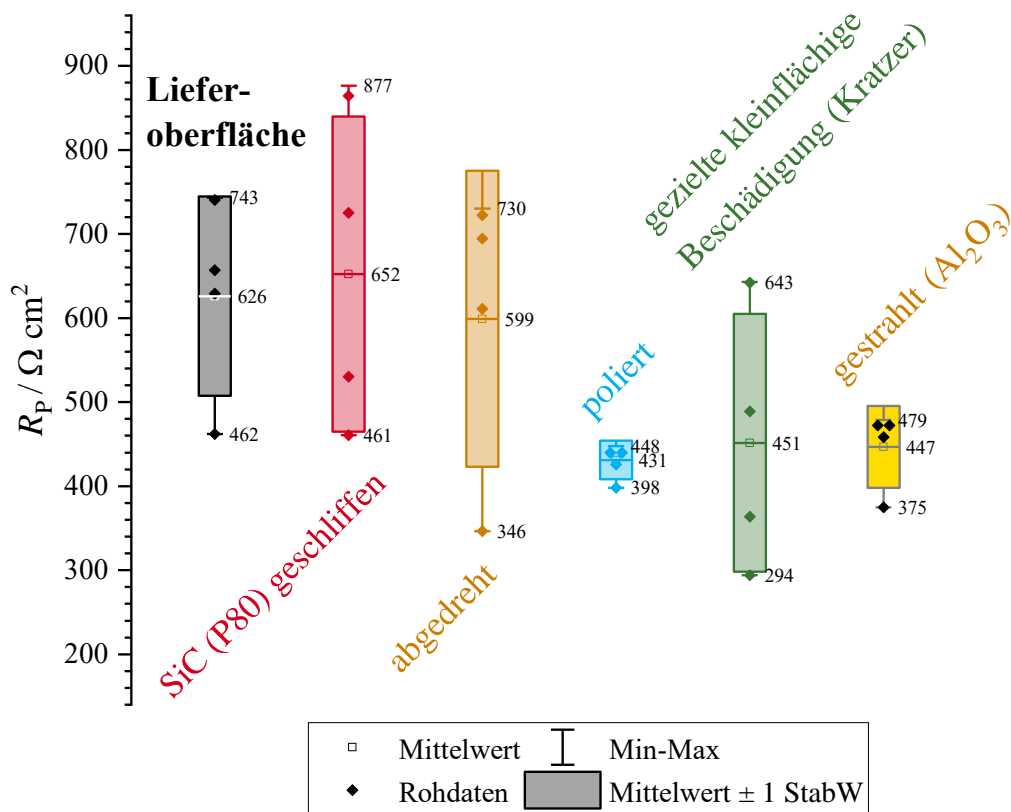


Abbildung 5: Polarisationswiderstand R_p des CDS-1670 bei verschiedenen Oberflächenzuständen nach 30 min freier Korrosion in Prüflösung B bei $50^\circ\text{C} \pm 1 \text{ K}$. IR-Drop korrigiert.

Für den Vergleich der Oberflächenzustände werden der Wert und die Streuung von R_p nach 30 min freier Korrosion in Prüflösung B verwendet. Die Ergebnisse sind IR-Drop korrigiert. Alle untersuchten Oberflächenzustände liegen unter $900 \Omega \text{ cm}^2$ und deuten damit auf aktive Korrosionssysteme hin. Dennoch sind deutliche Unterschiede zwischen Oberflächenzuständen erkennbar hinsichtlich der Streuung zu erkennen. Die R_p -Werte der geschliffenen und abgedrehten Zustände zeigen keinen signifikanten Unterschied im Vergleich zum Lieferzustand, jedoch eine höhere Streuung. Grund dafür könnte mutmaßlich eine Erhöhung der effektiven Oberfläche aufgrund der höheren Rauheit sein bzw. das Vorliegen eines veränderten Randgefüges.

Die R_p -Werte der beschädigten Oberfläche (Kratzer) tendieren zu niedrigeren Werten verglichen mit der Lieferoberfläche, jedoch nicht signifikant. Die geschädigte Oberfläche am Kratzer wirkt als Anode, während der restliche Bereich mit Lieferoberfläche als Kathode wirksam sein kann. Die Ausbildung eines solchen sogenannten Makroelements ist problematisch, da es zu einer lokal begrenzten und erhöhten Wasserstoffbeladung im Bereich

des Kratzers kommen kann. Je nach Verteilung der Artefakte auf der Oberfläche kann die Entwicklung von Korrosionselementen zu stark streuenden Ergebnissen in Standzeitergebnissen führen, ein Anhaltspunkt dafür ist die größere Streuung der R_p -Werte.

Die polierte Oberfläche weist im Vergleich zu den Lieferoberflächen einen deutlich niedrigeren R_p -Wert mit geringerer Streuung auf. R_p -Werte mit geringer Streuung werden als vorteilhaft angesehen, um auch die Streuung bei Standzeitversuchen zu reduzieren. Auch gestrahlte Oberflächen neigen zu geringen R_p -Werten und geringerer Streuung im Vergleich zur Lieferoberfläche, jedoch sprechen die deutlich sichtbare Erhöhung der Rauheit und die Veränderung des Randgefüges gegen den Einsatz gestrahlter Oberflächen.

Als Ergebnis der Variation der Oberflächenzustände wird in den folgenden Kapiteln mit Lieferoberfläche und polierter Oberfläche weitergearbeitet.

2.2.4 Variation verschiedener elektrolytseitiger Parameter

Experimentelles:

Um das Korrosionsverhalten von Stählen mit Lieferoberflächen und polierten Oberflächen in Prüflösung A und B über einen praxisnahen Prüfzeitraum zu beurteilen, wurde das freie Korrosionspotential E_{corr} und der Polarisationswiderstand R_p (IR-Drop korrigiert) im Intervall zu den Zeitpunkten 0,5 h, 1 h, 4 h, 7 h, 10 h, 40 h und 70 h freier Korrosion ermittelt. Die Konzentration des gelösten Sauerstoffs in den Prüflösungen (engl.: dissolved oxygen, DO) wurde mit einem *Hanna Instruments HI 5421* Labormessgerät mit *HI76483* DO-Sonde mit eingebauten Temperatursensor gemessen.

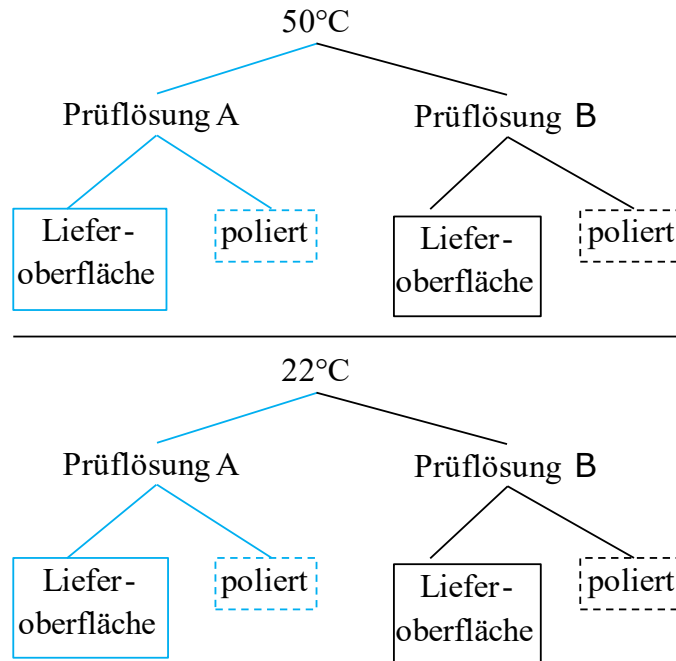
Die Permeationsmessung wurde mit Stahlmembranen aus unlegiertem Stahl Typ 1.0978 und einer Dicke d von 0,05 mm durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 8 dargestellt.

Die Stahlmembran trennt die Beladungsseite von der Nachweisseite, beide Seiten haben die gleiche Oberfläche A_{geo} in Kontakt mit der Prüflösung, sie beträgt jeweils $1,13 \text{ cm}^2$. Das Verhältnis von Volumen des Elektrolyten zu A_{geo} beträgt auf beiden Seiten $194,5 \text{ ml cm}^{-2}$. Auf der Nachweisseite wurde eine Drei-Elektroden-Anordnung mit der Stahlmembran als Arbeitselektrode, einer $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{ges.})$ Bezugslektrode und einem Gitter aus Titanmischoxid als Gegenelektrode angeordnet. Die Oberfläche der Gegenelektrode ist mindestens zehnmal so groß wie die Oberfläche der Arbeitselektrode. In Anlehnung an die Empfehlungen der ASTM-Norm G148 [19] wurde ein Elektrodenpotential der Arbeitselektrode von $+541 \text{ mV}$ gegen Standardwasserstoffelektrode (SHE) in einer $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ Natriumhydroxidlösung (NaOH) potentiostatisch eingestellt.

Eine Temperatur von $25^\circ\text{C} \pm 1 \text{ K}$ wurde während des Experiments durch ein temperiertes und elektrisch abgeschirmtes Gehäuse, das die Messzelle umgibt, konstant gehalten. Die Prüflösung und $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH wurde mindestens 24 h bei $50^\circ\text{C} \pm 1 \text{ K}$ vorgewärmt, um den gelösten Sauerstoff zu reduzieren. Vor dem Einfüllen in die Zelle wurde sie auf $25^\circ\text{C} \pm 1 \text{ K}$ temperiert. Wenn die Stromdichte in der Oxidationszelle unter einen Wert von $i_{\text{BG}} = 0,1 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ (Hintergrundstromdichte) fiel, wurde die Beladungsseite mit sauerstoffarmer Prüflösung (A oder B) befüllt. Der effektive Wasserstoffdiffusionskoeffizient der Stahlmembran D_{H} wurde entsprechend der Literatur mit Permeationsmessungen an Stahlmembranen unterschiedlicher Dicke bestimmt. [19, 20]

Ergebnisse & Diskussion:

Bei der Suche nach zeitlich konstanten, elektrochemischen Korrosionskenngrößen, welche zu konstanten Bedingungen für die Wasserstoffbeladung führen können, werden in diesem Abschnitt folgende Prüfparameter variiert:



Messung des freien Korrosionspotentials und des Polarisationswiderstands:

Die freien Korrosionspotentiale E_{corr} bei 50°C über einen prüfrelevanten Zeitraum von 70 h freier Korrosion sind in Abbildung 6 dargestellt.

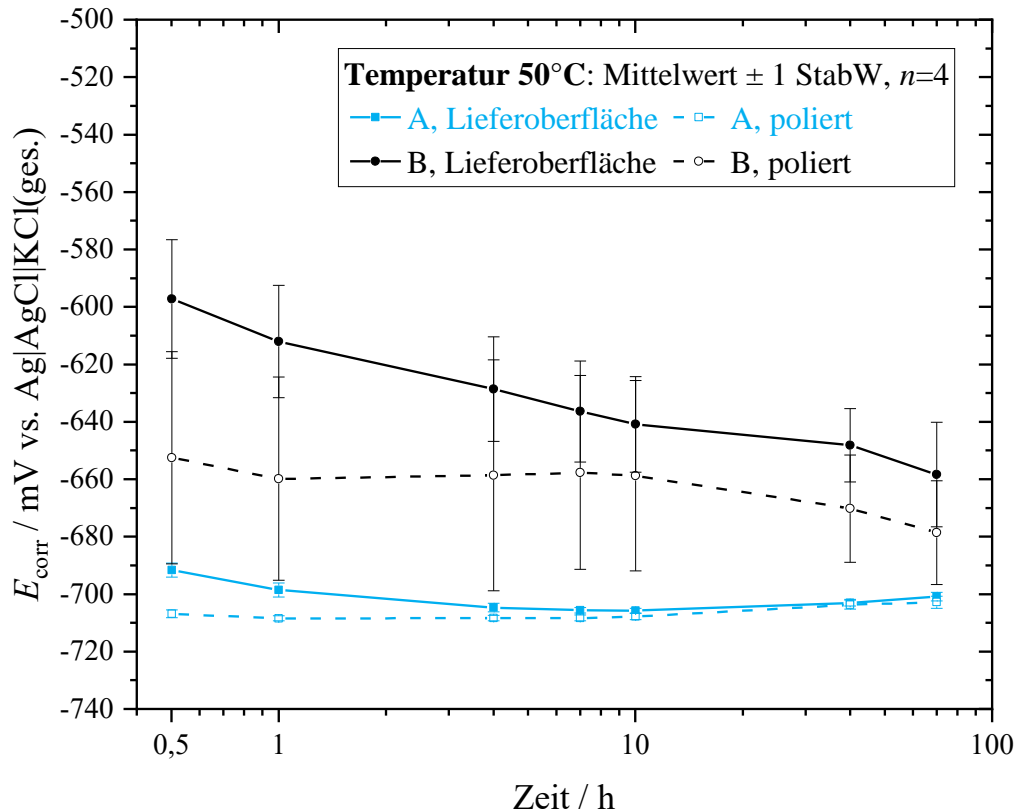


Abbildung 6: Freie Korrosionspotentiale E_{corr} bei 50°C über einen prüfrelevanten Zeitraum von 0,5 h bis 70 h freier Korrosion.

Bei 50°C liegt nach 0,5 h das E_{corr} der Proben mit Lieferoberfläche in Prüflösung A im Mittel bei $-690 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Über einen Zeitraum von 70 h freier Korrosion ist es nahezu konstant. Zum Zeitpunkt 70 h liegt es bei $-700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Ähnlich konstant verhält sich das E_{corr} der Proben mit polierter Oberfläche in Prüflösung A, im Mittel verläuft dies von $-710 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ bis $-700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. In Abbildung 6 werden die Mittelwerte des E_{corr} mit der entsprechenden Standardabweichung als Streubreite aus $n=4$ Messungen verglichen. Das freie Korrosionspotential der Proben mit Lieferoberfläche in Prüflösung B fällt über den untersuchten Zeitraum von $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ auf $-660 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ab. Aufgrund der Streubreite kann bei Proben mit polierten Oberflächen keine Aussage über den Verlauf des E_{corr} gegeben werden. Statistisch ist keine signifikante Änderung erkennbar. Die freien Korrosionspotentiale liegen bei der polierten Oberfläche in Prüflösung B zwischen $-620 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ und $-690 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Auffällig ist, dass sowohl bei Lieferoberfläche als auch bei polierter Oberfläche in Prüflösung A geringere, freie Korrosionspotentiale als in Prüflösung B gemessen wurden. Der

pH-Wert der Prüflösung A bei 50°C beträgt (5,1±0,3), der von Prüflösung B (7,2±0,4), siehe Tabelle 4.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der Prüflösung A und Prüflösung B nach [1]. Zusätzlich sind die spezifischen Leitfähigkeiten (spez. LF) und die pH-Werte der Prüflösungen bei 50°C±1 K gelistet.

	Prüflösung A	Prüflösung B
chemische Zusammensetzung	20 m.-% NH ₄ SCN-Lsg.	wässrige Lsg. aus K ₂ SO ₄ , KSCN, KCl (5,0 g/l SO ₄ ²⁻ ; 1,0 g/l SCN ⁻ ; 0,5 g/l Cl ⁻)
spez. LF / mS cm ⁻¹	(252,2±23,1)	(14,8±0,5)
pH-Wert	(5,1±0,3)	(7,2±0,4)

Der Vergleich der Potentiallagen mit dem pH-Wert sollte vermuten lassen, dass nach *Nernst* thermodynamisch Prüflösung A ein höheres Potential besitzen sollte als Prüflösung B. Anhand einer modifizierten Nernstgleichung kann die Tendenz der Potentiallage in Abhängigkeit der des pH-Werts abgeschätzt werden, siehe Gleichung 1, dabei gilt: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, E_0 =Standardelektrodenpotential, R =Gaskonstante, z =Ladungszahl und F =Faraday-Konstante.

$$E = E_0 - \frac{2,3 RT}{zF} \text{pH} \quad (1)$$

Da dies nicht der Fall ist, ist dies ein Hinweis darauf, dass entweder die anodische oder kathodische Teilreaktion gehemmt ist. Die anodische Teilreaktion erfolgt gemäß Gleichung 2.



Die kathodische Teilreaktion zur Bildung von adsorbiertem Wasserstoff H_{ad.} erfolgt gemäß Gleichung 3.



In einem weiteren Teilschritt kann adsorbierter Wasserstoff zu molekularem Wasserstoff nach Gleichungen 4 und Gleichung 5 rekombinieren, die sogenannte Wasserstoffentwicklung (engl.: Hydrogen Evolution, HE).



Gleichung 4 und Gleichung 5 sind durch die Anwesenheit von Thiocyanaten (SCN⁻) als sogenanntes Rekombinationsgift gehemmt. Somit läuft die kathodische Teilreaktion überwiegend nach Gleichung 3 ab. Der kleinere pH-Wert in Prüflösung A führt zu einer höheren H⁺-Konzentration. In Prüflösung B ist der pH-Wert größer und die H⁺ Konzentration

geringer. Die vertauschten Potentiallagen zwischen A und B können verschiedene Ursachen haben:

- Die anodische Teilreaktion nach Gleichung 2 kann in Prüflösung A ungehemmter stattfinden als in Prüflösung B, sodass die freigesetzten Elektronen an der Metalloberfläche nicht im gleichen Maße nach Gleichung 3 verbraucht werden; folglich sinkt das Potential.
- Die anodische Teilreaktion kann in Prüflösung B gehemmt sein, z.B. in dem sich (unter Anwesenheit von Chloriden) lokal begrenzte Anodenflächen ausbilden. Dadurch können bezogen auf die Gesamtfläche in Lösung weniger Elektronen freigesetzt werden, die in der kathodischen Teilreaktion nach Gleichung 3 reagieren können.
- An den Prüfoberflächen in Prüflösung B könnte neben der Wasserstoffentwicklung (HE) auch gelöster Sauerstoff reduziert werden. Die Sauerstoffreduktion läuft thermodynamisch begründet bei höheren Potentialen ab als die HE.
- Eine Deckschichtbildung in Prüflösung B könnte zu einer Erhöhung des Potentials führen, da sich vermehrt positive Ladungsträger an der Phasengrenze Deckschicht/Prüflösung befinden als an Oberflächen ohne Deckschicht. Bei Deckschichtbildung können Potentiallagen erreicht werden, welche sich nicht mit thermodynamischen Gleichungen, wie der Nernstgleichung, beschreiben lassen. Das Potential ist hierbei abhängig von der Kinetik der Grenzflächenreaktionen – Spannungsabfall über starre und diffuse Helmholtzschicht.

Die größere Streubreite des E_{corr} an Oberflächen in Prüflösung B im Vergleich zur Prüflösung A spricht sowohl für lokal-begrenzte anodische Teilbereiche als auch für eine Deckschichtbildung.

Detailliertere Aussagen zur Korrosionsaktivität der Oberflächen in den Prüflösungen zeigt der zeitliche Verlauf des Polarisationswiderstands R_p , siehe Abbildung 7.

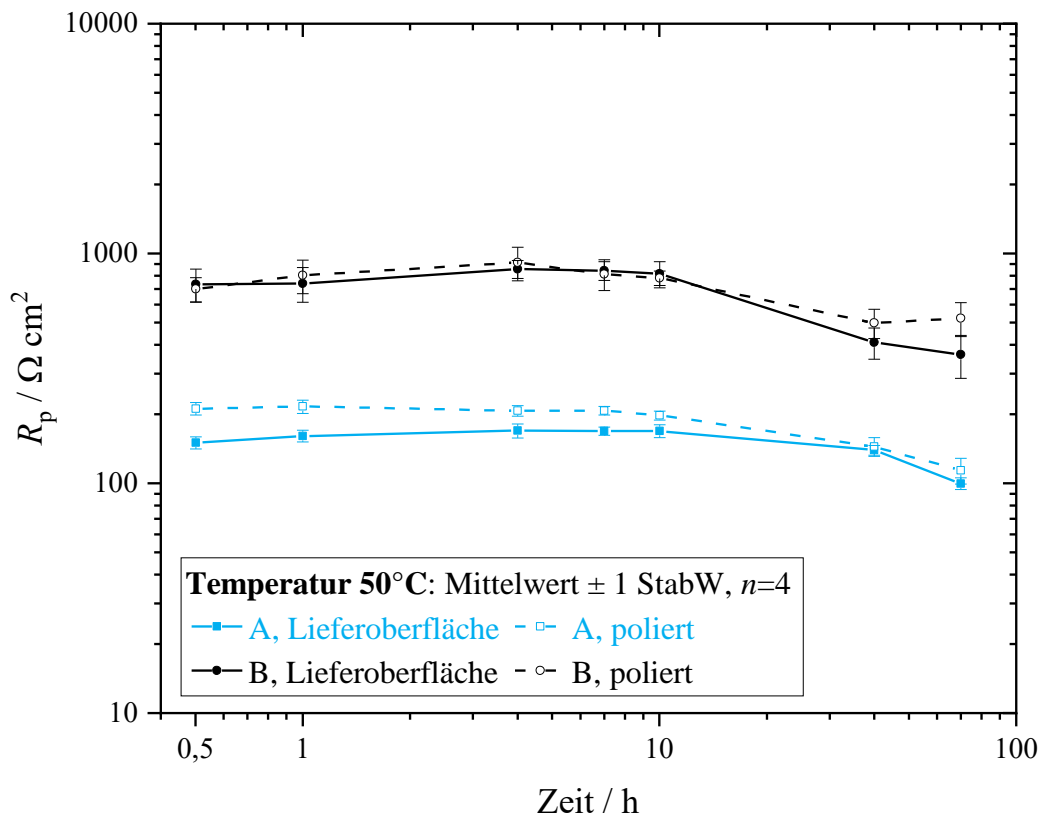


Abbildung 7: Polarisationswiderstände R_p bei 50°C über einen prüfrelevanten Zeitraum von 0,5 h bis 70 h freier Korrosion (IR-kompensiert).

Bei 50°C sind die R_p -Werte in Prüflösung A geringer als die von Prüflösung B. Die Streubreiten des R_p sind in Prüflösung A geringer als in Prüflösung B. Mit Prüflösung A liegen die R_p -Werte der Proben mit Lieferoberfläche unter denen der Proben mit polierten Oberflächen. Bei Prüflösung B ist aufgrund der größeren Streubreite kein signifikanter Unterschied im Zeitraum bis 10 h zwischen den Oberflächenzuständen erkennbar, im Zeitraum von 10 h bis 70 h ist R_p (Lieferoberfläche) < R_p (poliert). In allen Varianten sind die R_p -Werte im Zeitraum von 0,5 h bis 10 h nahezu konstant. Im Zeitraum von 10 h bis 70 h fällt der R_p in beiden Prüflösungen. In Prüflösung A von im Mittel ca. 200 $\Omega \text{ cm}^2$ auf ca. 120 $\Omega \text{ cm}^2$ an Proben mit polierter Oberfläche und von ca. 150 $\Omega \text{ cm}^2$ auf ca. 100 $\Omega \text{ cm}^2$ an Proben mit Lieferoberfläche. In Prüflösung B von im Mittel ca. 800 $\Omega \text{ cm}^2$ auf ca. 500 $\Omega \text{ cm}^2$ an poliertem Oberflächenzustand und bis auf ca. 400 $\Omega \text{ cm}^2$ an Proben mit Lieferoberfläche.

Die Ergebnisse für den entsprechenden zeitlichen Verlauf von E_{corr} respektive R_p bei einer verringerten Temperatur von 22°C sind in Abbildung 8 bzw. Abbildung 9 dargestellt.

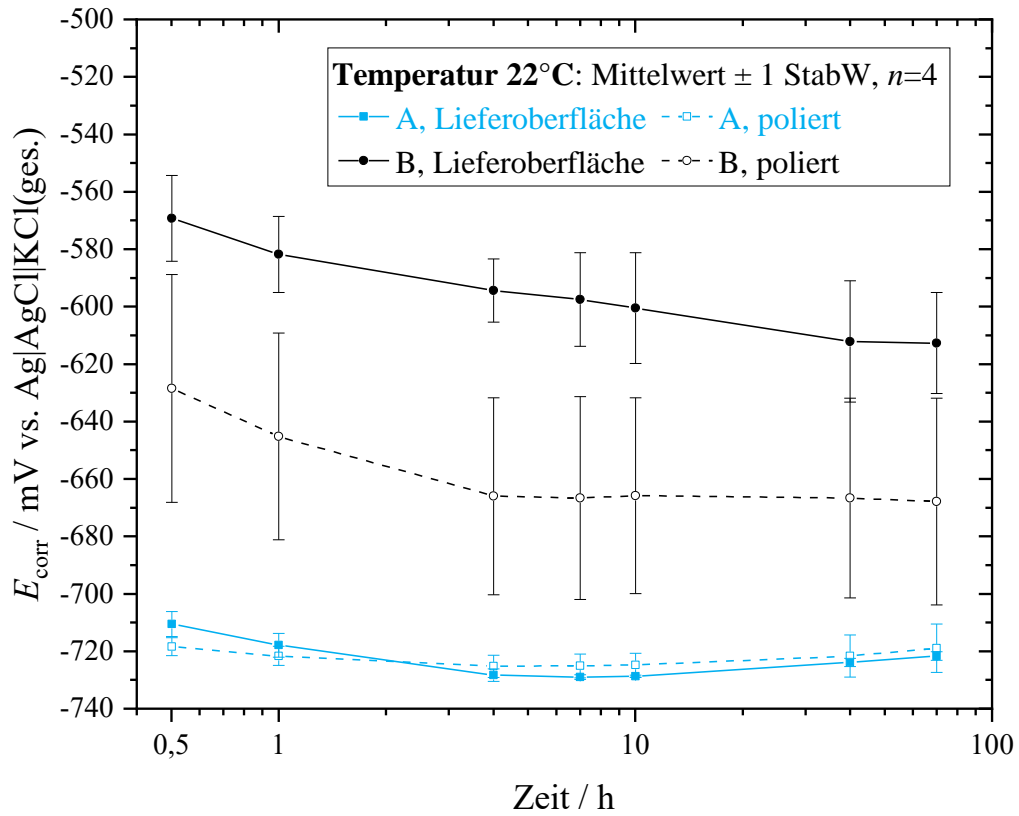


Abbildung 8: Freien Korrosionspotentiale E_{corr} bei 22°C über einen prüfrelevanten Zeitraum von 0,5 h bis 70 h freier Korrosion.

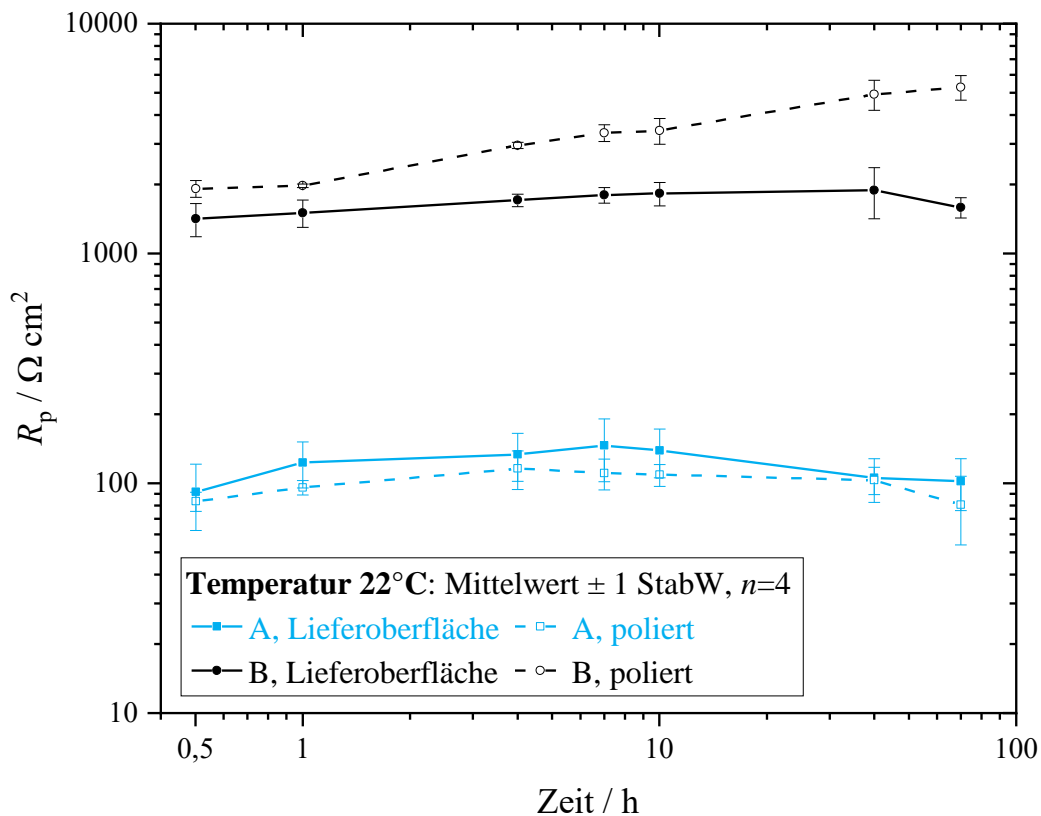


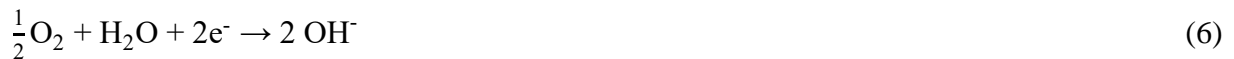
Abbildung 9: Polarisationswiderstände R_p bei 22°C über einen prüfrelevanten Zeitraum von 0,5 h bis 70 h freier Korrosion (IR-kompensiert).

Bei 22°C sind folgende Unterschiede zu den Experimenten bei 50°C erkennbar:

- Bei 22°C ist E_{corr} und R_p in Prüflösung A geringer als bei 50°C
- Bei 22°C ist E_{corr} und R_p von Proben im Lieferzustand in Prüflösung B höher als bei 50°C
- Bei 22°C ist E_{corr} von Proben mit polierter Oberfläche in Prüflösung B nicht signifikant unterschiedlich Ergebnissen bei 50°C
- Bei 22°C ist R_p von Proben mit polierter Oberfläche in Prüflösung B im Vergleich zu 50°C deutlich erhöht und steigt im Verlauf an

Zur Interpretation der Ergebnisse kann festgehalten werden, dass sich die Proben in Prüflösung A deutlich aktiver hinsichtlich der Korrosion verhalten als in Prüflösung B; dies ist aus den deutlich geringeren R_p -Werten zu schlussfolgern. Folglich ist die Prüflösung B bezüglich der Korrosionsprozesse gehemmter. Ausschlaggebend für die Korrosionshemmung der Prüflösung

B kann zum einen die Sauerstoffreduktion (engl.: oxygen reduction, OR) nach Gleichung 6 als konkurrierende kathodische Teilreaktion sein,



zum anderen kann eine Deckschichtbildung das Korrosionssystem anodisch hemmen, indem die Ladungstrennung nach Gleichung 2 durch die Anwesenheit einer positiv geladenen Deckschicht gehemmt ist.

Vor den Versuchen wurde die Temperatur 24 Stunden lang auf 50°C konstant gehalten, um konstante Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff (DO) einzustellen. Im Gegensatz zur normativen Testroutine, bei der der DO-Wert mit der Zeit abnimmt, führt eine Vorwärmung der Prüflösungen zu einem Gleichgewichtszustand des DO-Werts gleich zu Beginn des Standzeitversuchs. Die DO-Werte der Prüflösungen sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Konzentration des gelösten Sauerstoffs (DO) vor Beginn der elektrochemischen Experimente. In jedem Fall wurde eine Vortemperierung bei 50°C für 24 h durchgeführt. Danach wurde die Versuchstemperatur eingestellt. Angaben für einen Normaldruck von 100.3 kPa.

Zeitpunkt der DO-Messung	Prüflösung A	Prüflösung B
nach 24 h Vortemperierung (50°C) + 30 min bei 22°C	3 ppm	3 ppm
nach 24 h Vortemperierung (50°C) + 30 min bei 50°C	3 ppm	3 ppm

Bei jedem Experiment lag also eine sauerstoffarme Prüflösung mit circa 3 ppm gelöstem Sauerstoff vor.

Thermodynamisch kann anhand der modifizierten Nernstgleichung (Gleichung 1) die Tendenz zur HE und OR anhand der Potentiallage in Abhängigkeit der Temperatur und des pH-Werts abgeschätzt werden. Die lineare Abhängigkeit des Potentials über den pH-Wert nach Gleichung 1 für die Temperaturen 22°C und 50°C ist in Abbildung 10 dargestellt.

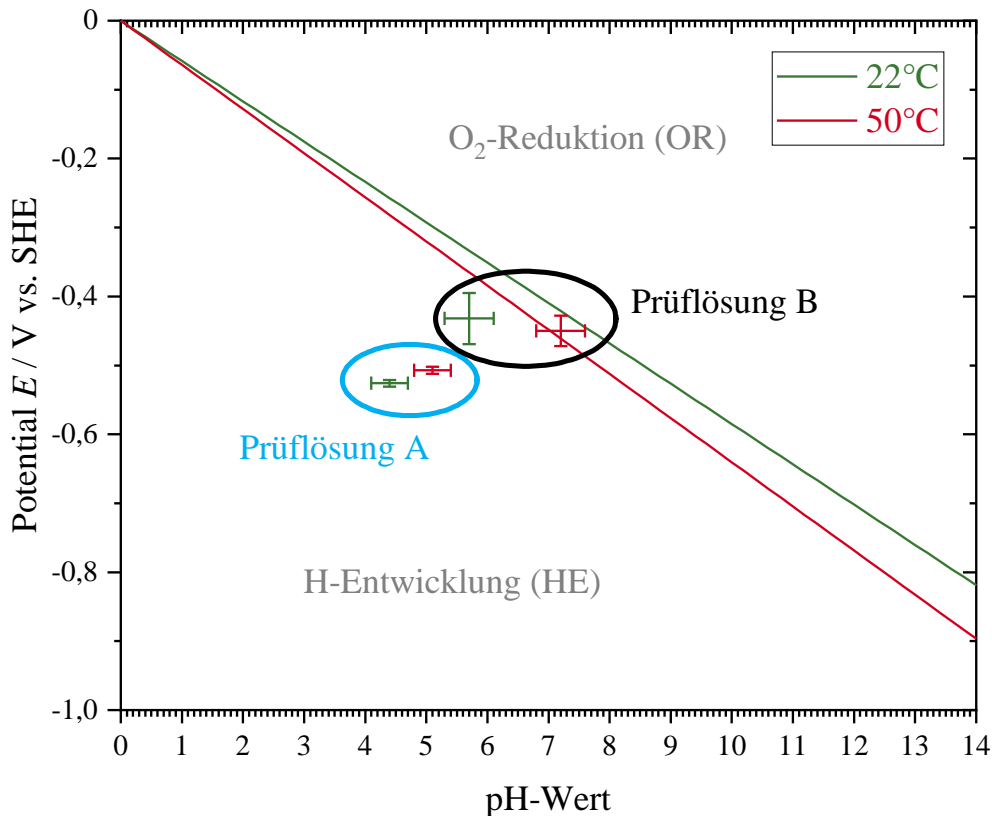


Abbildung 10: Temperaturabhängige Potential vs. pH-Wert Darstellung für die Wasserstoffentwicklung (HE) und Sauerstoffreduktion (OR).

Die Einzeichnungen der temperaturabhängigen Potentiallagen für Prüflösung A und B zeigen, dass in Prüflösung A thermodynamisch zur Wasserstoffentwicklung (HE) als kathodische Teilreaktion tendieren. Die Oberflächen in Prüflösung B dagegen tendieren weniger eindeutig zur HE. Im Verlauf der Messung schneiden die gemessenen Potentiale mit Prüflösung B bei $50^\circ C$ die Geraden der Nernstgleichung für die HE. Die OR ist bei $50^\circ C$ trotz sauerstoffarmer Bedingungen wahrscheinlich und kann die Korrosionskenngrößen in Abhängigkeit der DO-Konzentration ändern. Eine Änderung der Korrosionskenngrößen während des Versuchs sind äußerst nachteilig für eine Prüfmethode, welche eine konstante Wasserstoffbeladung benötigt. Des Weiteren indizieren sowohl die deutlich erhöhten Polarisationswiderstände mit Prüflösung B im Vergleich zu Prüflösung A als auch die vertauschte Potentiallage, dass es sich bei Prüflösung B um eine Deckschichtbildung handeln muss, welche zusätzlich die Einstellung gleichmäßiger Prüfbedingungen stört. Aus der Summe der Betrachtungen hinsichtlich des E_{corr}

und R_p kann geschlussfolgert werden, dass Prüflösung B als Elektrolyt für Standzeitversuche ungeeignet ist. Die Entscheidung zwischen beiden Prüflösungen sollte zugunsten Prüflösung A gefällt werden.

Die geringeren freien Korrosionspotentiale und Polarisationswiderstände der Prüflösung A bei 22°C im Vergleich zu denen bei 50°C bestätigen, dass die Temperierung zur Vereinfachung des Prüfverfahrens über die Versuchsdauer ausgesetzt werden kann.

Die Einstellung vergleichbarer Elektrolytbedingungen hinsichtlich der DO-Konzentration durch eine Vortemperierung für 24 h mit anschließender Kühlung auf circa 22°C±3 K kann der Reproduzierbarkeit bei Standzeitversuchen dennoch zuträglich sein.

Abbildung 9 zeigt konstantere Polarisationswiderstände mit geringerer Streuung der Proben mit polierten Oberflächen in Prüflösung A im Vergleich zu Proben mit Lieferoberfläche.

Eine optimierte Prüfmethode sollte hinsichtlich der Material- und Prüflösungseigenschaften ausschließlich polierte Oberflächen in Kontakt mit Prüflösung A bei 22°C vorschreiben.

Permeationsmessungen:

Die stärkere Tendenz zur HE bei Prüflösung A führt zur einer stärkeren Wasserstoff-Beladungsintensität; dies konnte in Permeationsmessungen festgestellt werden. Zusätzlich konnte der zeitliche Aspekt der Permeation von Wasserstoff diskutiert werden.

Nach dem Befüllen der Beladungsseite läuft infolge Korrosion die Wasserstoffadsorption nach Gleichung 3 an der Stahlmembran ab. Adsorbierter Wasserstoff kann im nächsten Schritt in den Werkstoff aufgenommen bzw. absorbiert werden. Mit einer Zeitverzögerung steigt der Gesamtstrom aufgrund der Oxidation des permeablen Wasserstoffs auf der Nachweiseite an. Die Permeationsstromdichte i_p ist die Differenz zwischen der Gesamtstromdichte i_{total} und der Hintergrundstromdichte i_{BG} . Beispielhaft zeigt Abbildung 11 sowohl den Verlauf der Permeationsstromdichte i_p auf der Nachweiseite als auch das freie Korrosionspotential E_{corr} auf der Beladungsseite bei korrosiver Wasserstoffbeladung mit Prüflösung A bei 22°C±1 K. Abbildung 11 zeigt, dass sich der Permeationsstrom – und damit integriert über die Zeit die Wasserstoffbeladung – mit Verzögerung invers zum zeitlichen Verlauf des Korrosionspotentials bewegt.

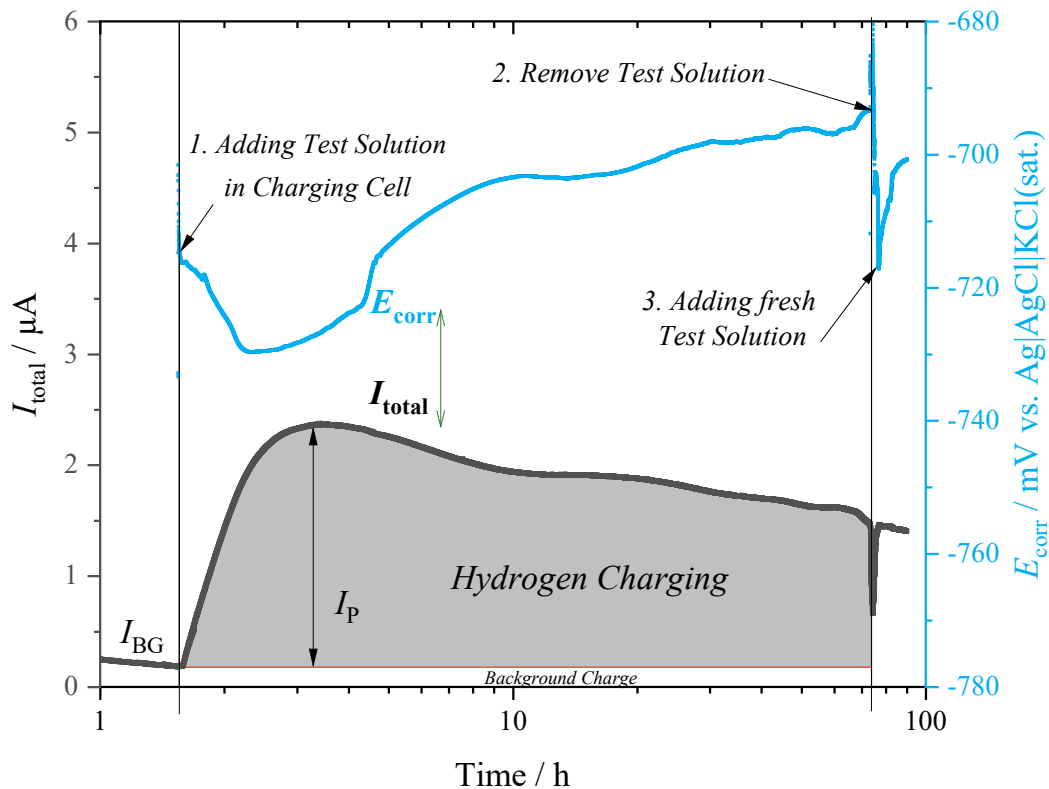


Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf des Gesamtstroms I_{total} auf der Nachweiseite einer unlegierten Stahlmembran $d = 0.05$ mm während der freien Korrosion in Prüflösung A bei $22^\circ\text{C} \pm 1$ K. (schwarze Kurve) und entsprechendes freies Korrosionspotential E_{corr} über die Zeit auf der Beladungsseite (blaue Kurve).

Die numerischen Ergebnisse der Permeationsmessungen sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Permeationsmessungen wurden zur besseren Anwendbarkeit der aus der Literatur entnommenen Wasserstoffgleichgewichtskonzentration bei $25^\circ\text{C} \pm 1$ K durchgeführt.

Tabelle 6: Ergebnisse der Permeationsmessungen mit einer Membran aus unlegiertem Stahl $d = 0,05$ mm bei freier Korrosion in den Prüflösungen A und B bei $25^\circ\text{C} \pm 1$ K.

	$t(i_{\text{P,max}})$ [h]	$i_{\text{P,ss}}$ [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	$a_{\text{H,ss}}$
Prüflösung A	(0,64 \pm 0,25)	(0,87 \pm 0,15)	(8,90 \pm 1,54)
Prüflösung B	(17,87 \pm 3,17)	(0,08 \pm 0,03)	(1,08 \pm 0,44)

Nach Zugabe der Prüflösung auf der Beladungsseite zum Zeitpunkt $t = 0$ ergibt sich zeitlich verzögert nach dem Durchtritt des Wasserstoffs durch die Stahlmembran ein Anstieg des i_{P} , gemessen auf der Nachweiseite. Die Zeit bis zum Wasserstoffaustritt, als auch die Zeit bis zum Maximum des Permeationsstroms ist bei Prüflösung A früher erreicht als bei Prüflösung B, vgl.

Tabelle 6. Dass damit auch die Wasserstoffadsorption (auch unter sauerstoffarmen Korrosionsbedingungen) in Prüflösung B zeitverzögert im Vergleich zu Prüflösung A stattfinden muss, kann durch diese Permeationsmessungen gezeigt werden. Da i_p eine direkte Messgröße des Wasserstoffflusses durch die Stahlmembran ist, kann nach Gleichung 7 eine (Suboberflächen-)Wasserstoffkonzentration $c_{H,e}$ an der Beladungsseite der Stahlmembran berechnet werden.

$$c_{H,e} = \frac{I_{P,ss} d}{F D_H A_{geo}} \quad (7)$$

Darin ist $I_{P,ss}$ der stationäre Permeationsstrom im Gleichgewichtszustand „steady-state“, F die Faraday-Konstante und D_H der werkstoffspezifische effektive Wasserstoffdiffusionskoeffizient. Der Wasserstoffdiffusionskoeffizient des unlegierten Bandstahls mit Werkstoffnummer 1.0978 wurde zu $D_H = (6.0 \pm 0.5) 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Mittels $I_{P,ss}$ wurden Wasserstoffaktivitäten der Prüflösungen unter Anwendung der Gleichung 7 in Gleichung 8 berechnet und die Ergebnisse in Tabelle 6 aufgelistet.

$$a_H = \frac{c_{H,e}}{c_{H,0}} \quad (8)$$

Dabei wird die interstitielle Wasserstoffgleichgewichtskonzentration im fallenfreien Eisen bei einem Partialdruck von $P_{H_2,0} = 1 \text{ bar}$ bei 25°C zu $c_{H,0} = 8.425 10^{-9} \text{ mol (H) cm}^{-3} \text{ (Fe)}$ angenommen. [21] Die stationäre Wasserstoffaktivität bei $25^\circ\text{C} \pm 1 \text{ K}$ von Prüflösung A ist deutlich höher als die der Prüflösung B, da folgende lösungsspezifischen Prozessparameter die absorbierbare Menge an atomarem Wasserstoff erhöhen: (i) geringerer pH-Wert, (ii) geringeres freies Korrosionspotential und (iii) höhere Konzentration an Thiocyanat als Rekombinationsgift. Die stationäre Wasserstoffaktivität mit Prüflösung B bei $25^\circ\text{C} \pm 1 \text{ K}$ wird auf $1,08 \pm 0,44$ berechnet. Bei einer ähnlichen Beobachtung der Prüflösung B wurden stationäre Wasserstoffaktivitäten von 1,13 bis 2,12 für eine Versuchstemperatur von 50°C berechnet. [22] Die Permeationsmessungen decken eine Schwierigkeit der Prüfmethode bei freier Korrosion auf. Auch unter Einsatz der Prüflösung A wird die maximal mögliche Wasserstoffaktivität durch die zeitbedingte Ausbildung der anodischen und kathodischen Teilbereiche erst nach circa 0,6 Stunden erreicht. Das ist nachteilig für eine Prüfmethode, bei der die Standzeit die Untersuchungsgröße ist. Im Arbeitspaket 3 wird daher zur Entwicklung einer neuen Prüfmethode die Möglichkeit der kathodischen Polarisierung eingehender untersucht, bei der die maximal mögliche Wasserstoffaktivität bereits zu Beginn des Standzeitversuch erreicht sein könnte.

2.2.5 Werkstoffcharakterisierung

Die Spanndrähte für Standzeitversuche in der BAM sind in Tabelle 7 aufgelistet, in der sich Angaben zur Festigkeitsklasse, Wärmebehandlungszustand, Geometrie und Oberfläche finden.

Tabelle 7: Eingesetzte Spannstähle: HENN-BRB nach TGL 12530, CDS-1670 nach allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassung (DIBt) Z-12,2-14 und CDS-1770 nach Z-12,2-124. Für NEPTUN sind keine Zulassungsdokumente bekannt geworden.

Spannstahl	Interne Probenbezeichnung	Wärmebehandlung, Oberfläche, Geometrie	Nennquerschnitt [mm ²]	Aktuell zugelassen?
St 145/160 (in kp mm ⁻²)	NEPTUN	vergütet, gerippt, kantig	40,0	nein
St 140/160 (in kp mm ⁻²)	HENN-BRB	ölschlussvergütet, gerippt, oval	35,0	nein
St 1470/1670 (in MPa)	CDS-1670	kalt-gezogen, glatt, rund	38,5	ja
St 1570/1770 (in MPa)	CDS-1770	kalt-gezogen, glatt, rund	38,5	ja

Die Proben mit der internen Probenbezeichnung NEPTUN, HENN-BRB und CDS-1670 sind in einer ähnlichen Festigkeitsklasse, also ≤ 1670 MPa Nennzugfestigkeit angesiedelt und haben Nennquerschnittsflächen von ca. 35-40 mm². Der CDS-1770 liegt in der nächsthöheren Festigkeitsklasse als der CDS-1670 bei gleichem Querschnitt. Für die Evaluierung der zu entwickelnden Prüfmethode wurden neben den Spanndrähten mit aktueller Zulassung (CDS-1670, CDS-1770) auch als hoch-empfindlich geltende Spannstähle (NEPTUN, HENN-BRB) ausgewählt. Bei NEPTUN und HENN-BRB handelt es sich um Spanndrahtabschnitte aus Spanngliedern von Schadensfällen. Im Falle des NEPTUN handelt es sich um vergütete Spanndrähte des Typs Neptun N40 der Firma *F&G* aus der Brücke Hohenzollern Damm in Berlin und im Falle des HENN-BRB um ölschlussvergütete Spanndrähte aus Hennigsdorfer Produktion aus der Brücke am Altstädter Bahnhof in Brandenburg an der Havel [6]. Vom entnommenen Schadensfallmaterial wurden die Einspressmörtelreste mechanisch entfernt und die Anrissfreiheit der geprüften Abschnitte mittels Magnetpulverprüfung nachgewiesen. Die Festigkeitskennwerte der anrissfreien Probenabschnitte des NEPTUN und HENN-BRB erfüllten bei Zugversuchen die Nennwerte aus den Produktbezeichnungen. Die Spanndrähte CDS-1670 und CDS-1770, jeweils mit 7 mm Durchmesser, wurden im Lieferzustand vom assoziierten Partner bereitgestellt.

Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Funkenemissionsspektrometrie (FES) bestimmt, siehe Tabelle 8. Wo Referenzen vorhanden waren, konnten keine Unterschiede in den gemessenen chemischen Zusammensetzungen zu den Toleranzangaben in den Zulassungsdokumenten gefunden werden.

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung der eingesetzten Spannstähle in Masseprozent [M.-%]. Die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Stahlmembran für Permeationsmessungen wurde hinzugefügt.

Probe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Al	Ti
NEPTUN	0,641	1,322	1,028	0,017	0,016	0,070	0,071	0,010	0,002	0,178	0,008	0,005
HENN-BRB	0,591	0,918	1,076	0,021	0,019	0,133	0,064	0,012	0,002	0,195	0,008	0,003
CDS-1670	0,833	0,285	0,749	0,010	0,012	0,158	0,059	0,013	0,002	0,090	0,002	<0,001
CDS-1770	0,813	0,253	0,895	0,009	0,008	0,271	0,030	0,008	0,032	0,009	0,007	<0,001
Membran	0,046	0,013	0,204	0,011	0,012	0,012	0,004	0,001	<0,001	0,009	0,053	<0,001

Zur Dokumentation der verwendeten Probenmaterials wurden des Weiteren metallographische Untersuchungen durchgeführt. Die jeweiligen Gefüge wurden mit einer *Nital*-Ätzung sichtbar gemacht. Die metallographischen Aufnahmen der Spanndrähte NEPTUN und HENN-BRB (Abbildung 12 und Abbildung 13) zeigten die Merkmale von Vergütungsgefügen mit angelassenem Martensit. Im oberflächennahen Bereich sind randentkohlte Schichten zu sehen. Die metallographischen Aufnahmen der CDS-1670 und CDS-1770, siehe Abbildung 14 und Abbildung 15, zeigen dagegen eine langgezogene Kornstruktur mit zeilig eingeschobenen MnS Einschlüssen, welche für kalt-gezogenen Drähte typisch ist.

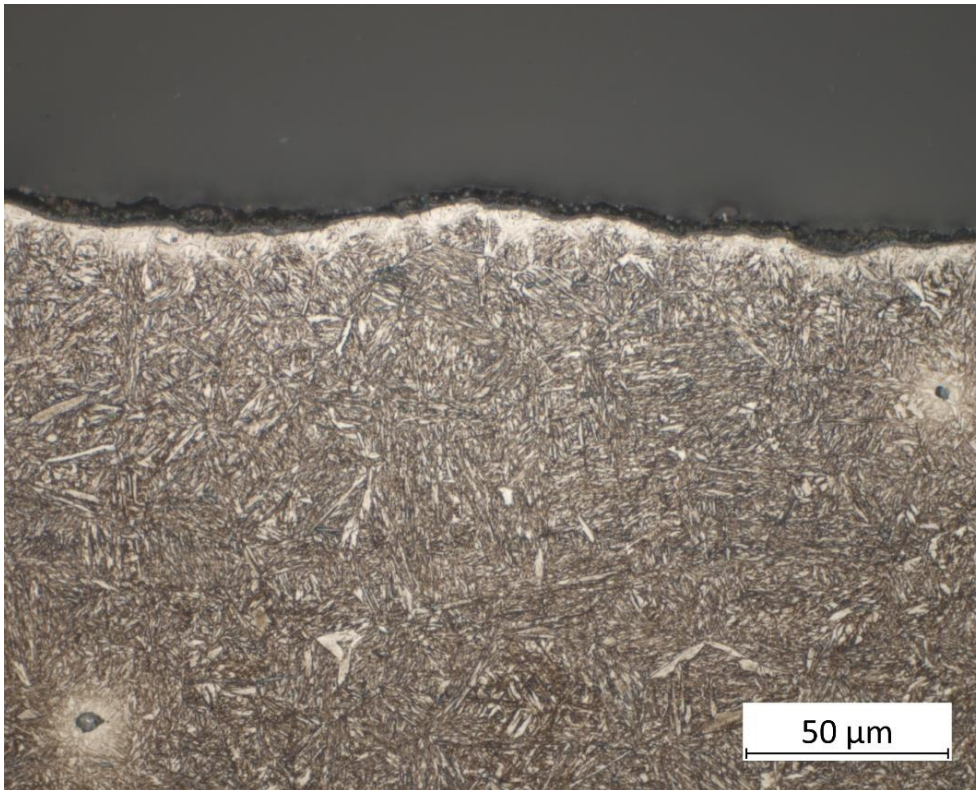


Abbildung 12: Metallographische Aufnahme des NEPTUN im Randbereich (Längsschnitt).

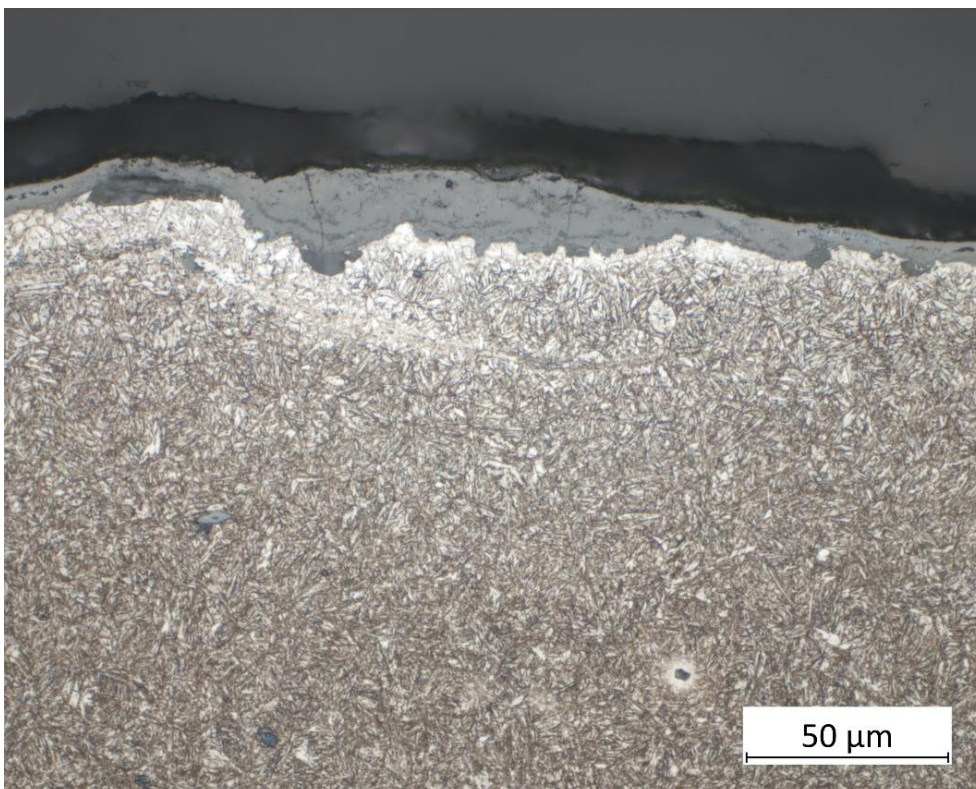


Abbildung 13: Metallographische Aufnahme des HENN-BRB im Randbereich (Längsschnitt).

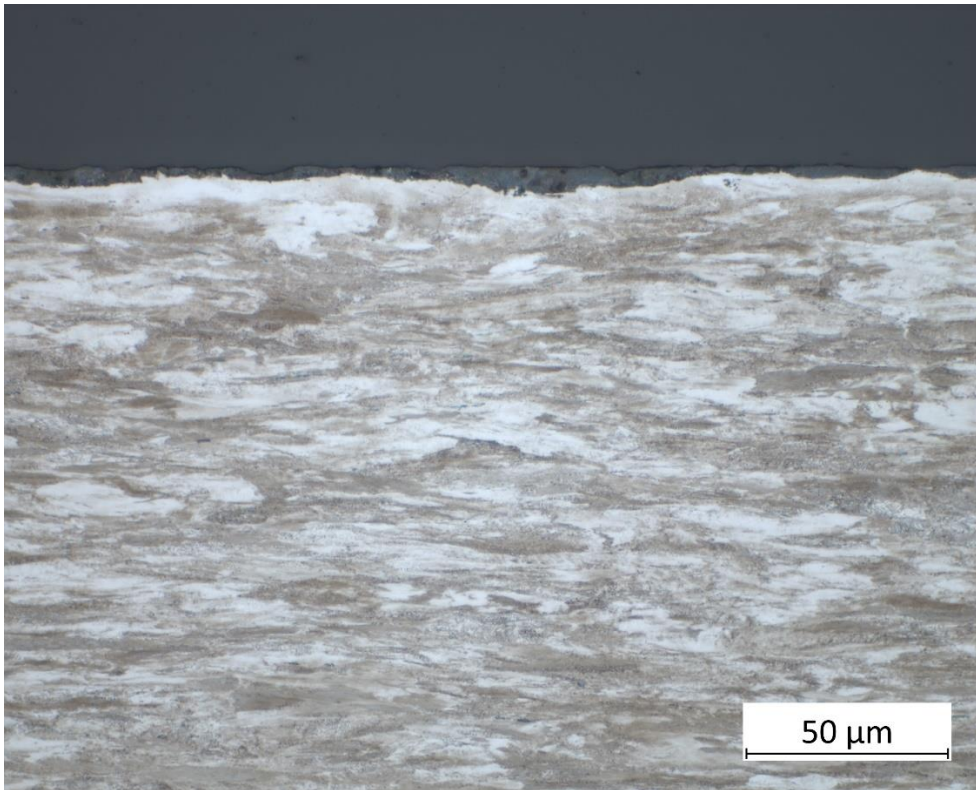


Abbildung 14: Metallographische Aufnahme des CDS-1670 im Randbereich (Längsschnitt).



Abbildung 15: Metallographische Aufnahme des CDS-1770 im Randbereich (Längsschnitt).

2.3 Arbeitspaket 2: Datenauswertung und Probenherstellung

Nr.	Ziel
2.3.1	Historischer Rückblick, Auswertung alter Überwachungsprüfungen <ul style="list-style-type: none">▪ Auffälligkeiten▪ Zusammenhänge mit Betriebs- bzw. Verfahrensänderungen
2.3.2	„Schlechte“, d.h. empfindliche Produkte erzeugen (z.B. durch Wärmebehandlung) als Testobjekte für BAM und Annahütte und Charakterisierung der zur Verfügung zu stellenden Proben hinsichtlich: <ul style="list-style-type: none">▪ mechanisch-technologischer Eigenschaften▪ Metallographie▪ Mikroanalyse

Das Arbeitspaket 2 hatte einen historischen Rückblick auf erfolgte SAH-Spannungsrissprüfungen entsprechend DIN EN ISO 15630-3 mit Prüflösung A sowie die Auswertung von Prüfdaten aus Eigen- und Fremdüberwachung zum Ziel. Weiters waren die Charakterisierung der Proben sowie die Herstellung derselben durch Wärmebehandlung Arbeitspaketaufgabe. Bei SAH erzeugte Proben sollten schlussendlich der BAM zur weiteren Erprobung zur Verfügung gestellt werden.

2.3.1 Historischer Rückblick (Pre-Existing-Know-How SAH; nicht öffentlich)

Fazit: Sowohl durch die erste grobe Pauschalauswertung als auch durch die tiefergehende Varianz- und Regressionsanalyse lässt sich zeigen, dass das derzeit durch die gültige Prüfnorm DIN EN ISO 15630-3:2020-02 [1] vorgegebene Prüfverfahren zum Testen von Spannstählen auf ihre Robustheit bzw. Empfindlichkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion sehr große und vor allem statistisch nicht nachvollziehbaren Ergebnisstreuungen verursacht. Somit ist die Behauptung der bereits in der Gesamtvorhabenbeschreibung mehrfach erwähnten Prüfunsicherheit des aktuellen Prüfverfahrens anhand der SAH-Eigen- und Fremdüberwachungsergebnisse belegt. Die Motivation zur Entwicklung eines neuen Prüfverfahrens, das reproduzierbarere und „sichere“ Prüfwerte liefert ist somit in vollem Umfang belegt.

2.3.2 Charakterisierung der Proben sowie schlechte bzw. empfindliche Proben erzeugen

Aufgabe von SAH war es, einerseits schlechte bzw. gegenüber einer wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion besonders „empfindliche“ Proben zu erzeugen. An der BAM sollten diese Proben in weiterer Folge geprüft und charakterisiert werden. Diese Charakterisierung war zum einen im Modellmaßstab an Miniatur-Proben an der BAM geplant. Zum anderen sollten dünne SAH-Realproben im Abmessungsbereich \varnothing 18,0 mm ebenfalls an der BAM vorgeprüft werden. Große Real-Spannstabmessungen (\varnothing 40,0 mm) hingegen waren auf Grund des bei SAH neu installierten 3 MN Spannungsrisskorrosionsprüfstandes für die Testung bei SAH vorgesehen. SAH-Tabelle 1 listet die von SAH für die BAM gefertigten Proben auf. Aus Qualitätssicherungsgründen wurde von SAH die 2,5-fache Probenanzahl der in \varnothing 30,0 mm Stabstahl gewalzten Stahlsorten (Variante 1, 2 und 3) gefertigt. Der Vorschlag die Stahlsorten Variante 1, 2 und 3 sowie die Wärmebehandlungen +QT, +N, +QT(Bainit) zu wählen, kam von Seite SAH, die erforderlichen Probenabmessungen sowie die gewünschte Probenstückzahl wurden von der BAM vorgegeben. Die Prüfung der Miniaturproben sollte ursprünglich ausschließlich bei der BAM erfolgen¹.

SAH-Tabelle 1: Von SAH gefertigte Miniaturproben für die BAM

Miniatur-Proben				
Stahlsorte	Wärmebehandlungszustand	Probenanzahl \varnothing 15,0 mm x 200 mm	Probenanzahl \varnothing 30,0 mm x 500 mm	Probenanzahl je Stahlsorte
Variante 1	+QT	10	3	39
	+N	10	3	
	+QT (Bainit)	10	3	
Variante 2	+QT	10	3	39
	+N	10	3	
	+QT (Bainit)	10	3	
Variante 3	+QT	10	3	39
	+N	10	3	
	+QT (Bainit)	10	3	
Gesamt:		90	27	117

Zusätzlich zu den Miniaturproben wurden von der BAM parallel Realproben der gängigen SAH-Produkten (SAS950/1050 und SAS 670/800) im \varnothing 18,0 mm entsprechend SAH-Tabelle 2 in Abmessung und Stückzahl geordert und von SAH der Standardproduktion entnommen,

¹ In Kapitel 2.5.3 ist das schlussendliche Testen der \varnothing 30 mm x 500 mm Proben bei SAH mit Koppeln und Nachbearbeiten beschrieben.

vorbereitet und in weiterer Folge an die BAM gesendet. Wiederum aus Qualitätssicherungsgründen wurde von SAH die 2-fache Probenanzahl vorbereitet.

SAH-Tabelle 2: Von SAH gefertigte Realproben für die BAM

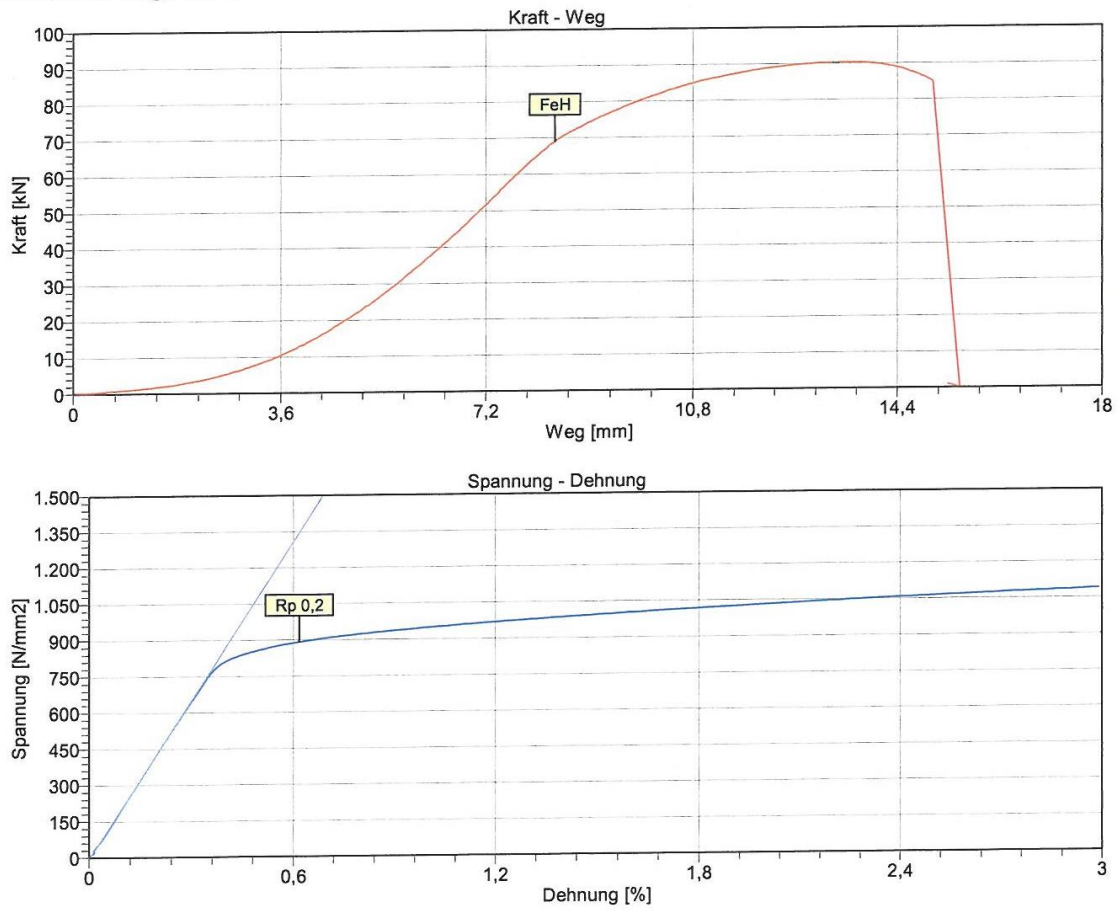
Realproben					
Stahlsorte	Schmelze	Durchmesser	Probenlänge	Probenanversand an BAM	Restmaterial SAH
SAS 950/1050	VA489331	Ø 18,0 mm	1,80 m	10	ca. 10 m
SAS 670/800	621091	Ø 18,0 mm	1,80 m	10	ca. 10 m
				Gesamt: 20	

Alle Proben wurden von SAH gefertigt, mechanisch bearbeitet, eingehend auf ihre mechanisch technologischen Eigenschaften geprüft, ihre Metallographie untersucht und auf Ihre chem. Zusammensetzung analysiert. Die Wärmebehandlung der Proben für die Behandlungszustände +QT, +N und +Q(Bainit) in den Varianten 1, 2 und 3 erfolgte bei der Härterei Weber und Wallner. Die erforderlichen Anlassbehandlungen +T zur Einstellung der Festigkeit für die Variante +QT(Bainit) erfolgte im Anschluss bei SAH.

Im Folgenden sind auszugsweise Untersuchungsergebnisse² dargestellt. SAH-Abbildung 1 zeigt beispielsweise für die Variante 1 das Zugversuchsergebnis für die Probe Variante 1+QT im Ø 15,0 mm x 200 mm im Prüfdurchmesser von 9,93 mm (Normzugprobe).

² Alle Untersuchungsergebnisse wurden an die BAM weitergeleitet.

Versuch durchgeführt am 15.01.2021



Ergebnisse:

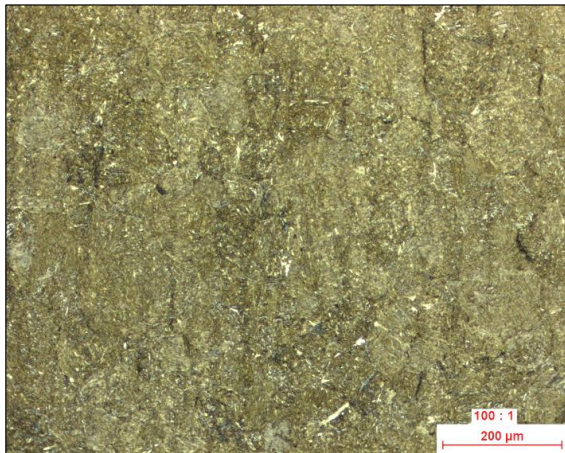
FeH	68,9 kN
ReH	890 N/mm ²
Rp 0,2	890 N/mm ²
Fm	90,3 kN
Rm	1170 N/mm ²

A5	9,96 %
Z	20,2 %
HB o. HRC	
Rm ger.	N/mm ²
E	218000 N/mm ²

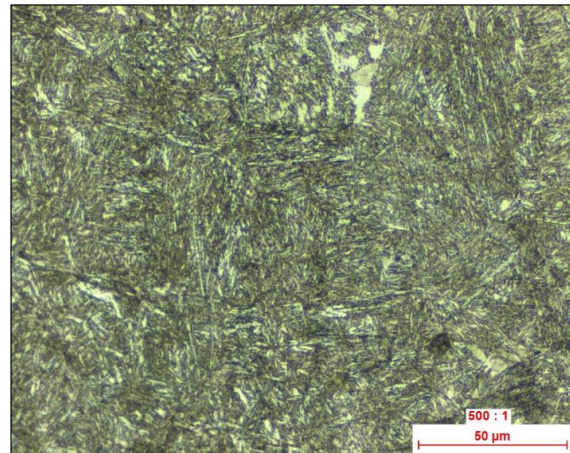
SAH-Abbildung 1: Mechanisch technologische Untersuchung (Zugversuch) von Variante 1+QT im \varnothing 15,0 mm x 200 mm im Prüfdurchmesser von 9,93 mm (Normzugprobe)

SAH-Abbildung 2 zeigt am Beispiel derselben Wärmebehandlungs-Variante 1 +QT im \varnothing 15,0 mm x 200 mm das Gefüge im metallographischen Schliff mit zusätzlicher Härtewertangabe in HRC. Schön zu erkennen ist ein angelassener Martensit wie er für diesen Wärmebehandlungszustand charakteristisch ist.

Rand:

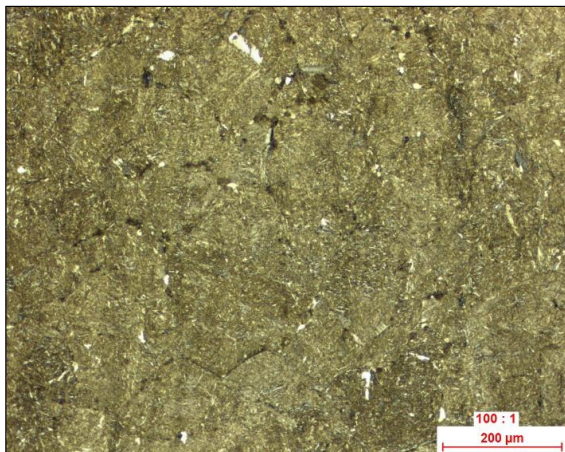


Gefüge: angelassener Martensit

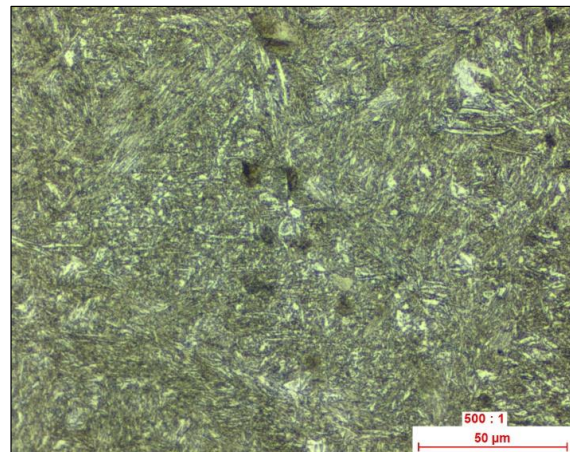


Härte: 37,0 HRC

Kern:



Gefüge: angelassener Martensit

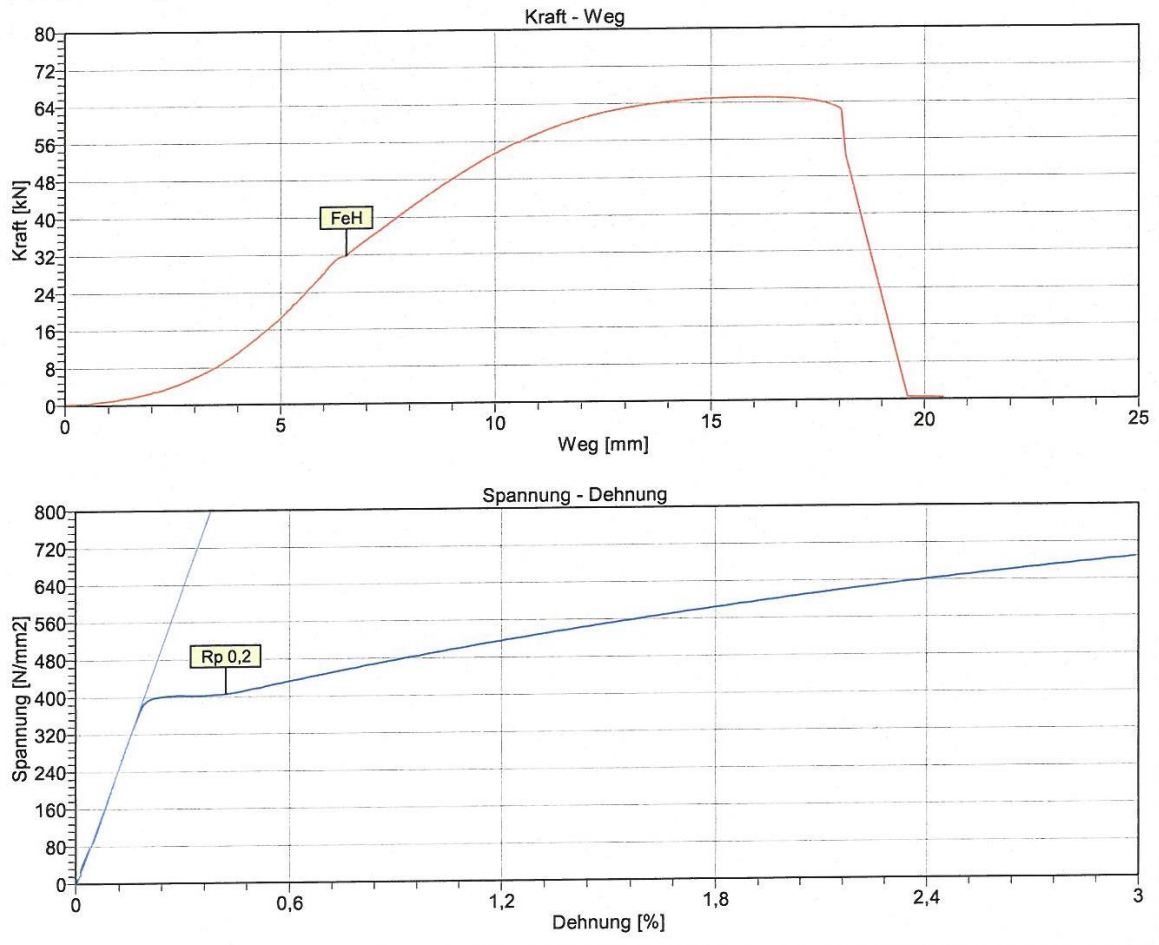


Härte: 38,0 HRC

SAH-Abbildung 2: Metallographische Beurteilung des geätzten Schiffs von Variante 1+QT im \varnothing 15,0 mm x 200 unter dem Lichtmikroskop

SAH-Abbildung 3 und SAH-Abbildung 4 zeigen die idente Methodik für Variante 1 jetzt allerdings im Wärmebehandlungszustand + N im \varnothing 15,0mm x 200 mm. Der Zugversuch (SAH-Abbildung 3) fällt mit deutlich geringerer Festigkeit R_m und Streckgrenze R_e dafür aber mit größerer Bruchdehnung A_5 aus. Das Schliifgefüge zeigt jetzt kein Härte- sondern ein Normalglühgefüge mit Perlit und sehr geringem Ferritanteil.

Versuch durchgeführt am 15.01.2021



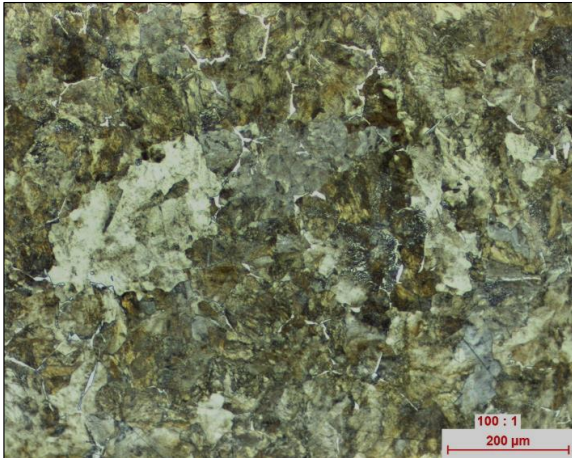
Ergebnisse:

FeH	31,7 kN
ReH	404 N/mm ²
Rp 0,2	404 N/mm ²
Fm	65,1 kN
Rm	830 N/mm ²

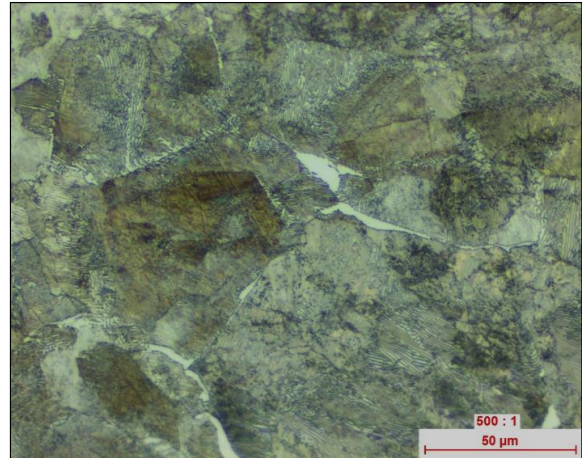
A5	15,3 %
Z	20,5 %
HB o. HRC	
Rm ger.	N/mm ²
E	215000 N/mm ²

SAH-Abbildung 3: Mechanisch technologische Untersuchung (Zugversuch) von Variante 1+N im \varnothing 15,0 mm x 200 mm im Prüfdurchmesser von 9,93 mm (Normzugprobe)

Rand:

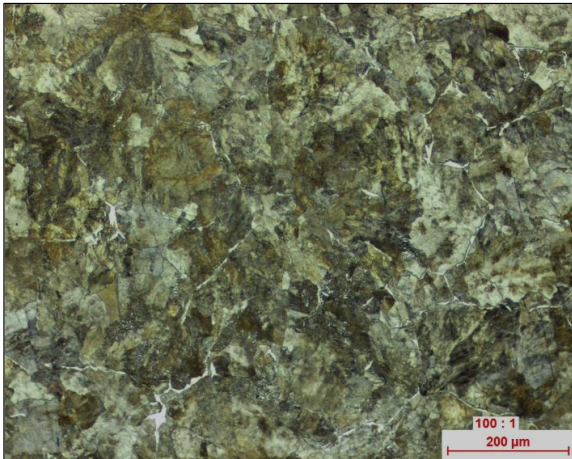


Gefüge: Perlit + Ferrit

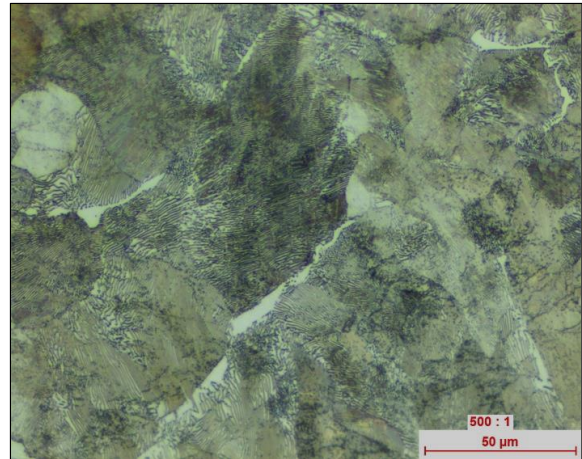


Härte: 19,0 HRC

Kern:



Gefüge: Perlit + Ferrit

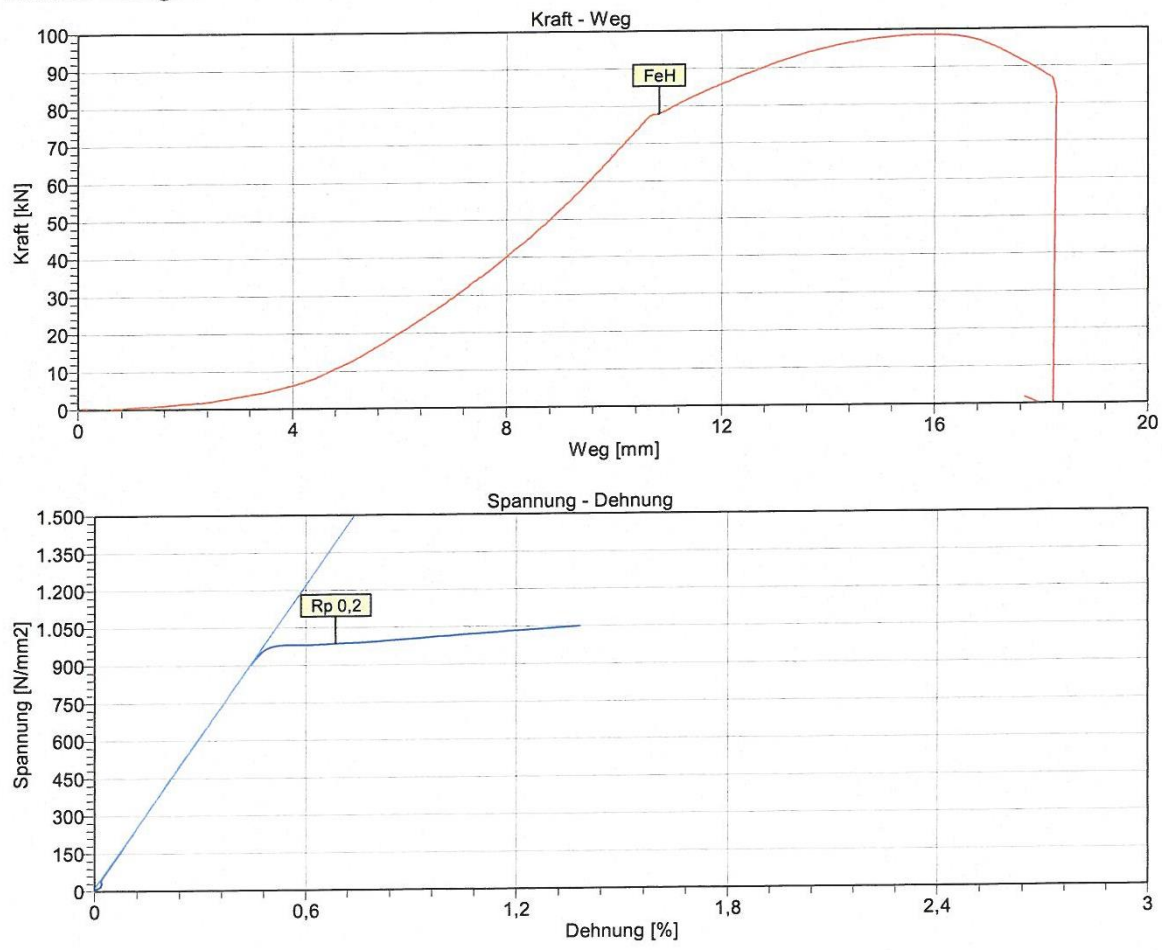


Härte: 19,5 HRC

SAH-Abbildung 4: Metallographische Beurteilung des geätzten Schlicfs von Variante 1+N im \varnothing 15,0 mm x 200 mm unter dem Lichtmikroskop

Ein letztes Beispiel der mechanisch technologischen Prüfung und Dokumentation einer gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion sehr empfindlich hergestellten Probe der Variante 2+QT(Bainit) ist in der SAH-Abbildung 5 dokumentiert.

Versuch durchgeführt am 10.06.2021



Ergebnisse:

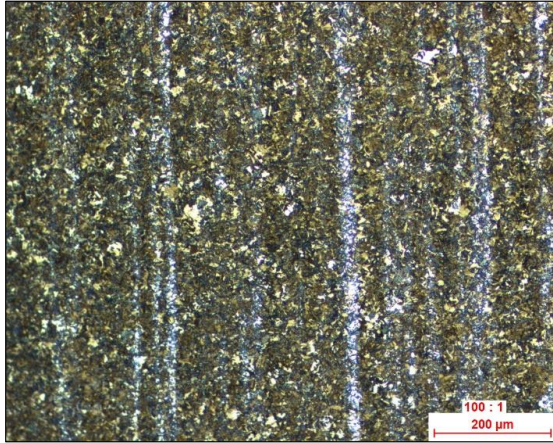
FeH	78,0 kN
ReH	985 N/mm ²
Rp 0,2	985 N/mm ²
Fm	98,5 kN
Rm	1240 N/mm ²

A5	11,6 %
Z	32,0 %
HB o. HRC	
Rm ger.	N/mm ²
E	201000 N/mm ²

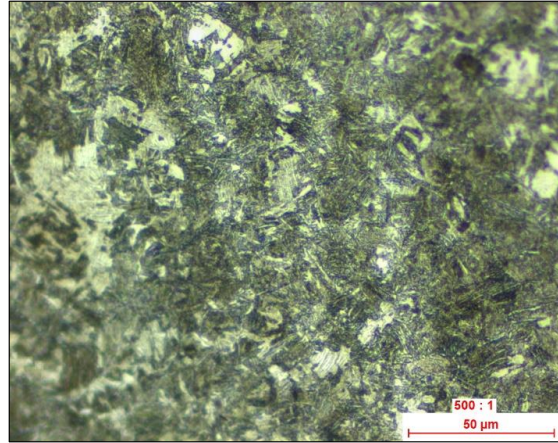
SAH-Abbildung 5: Mechanisch technologische Untersuchung (Zugversuch) von Variante 2+QT(Bainit) im \varnothing 15,0 mm x 200 mm im Prüfdurchmesser von 10,04 mm (Normzugprobe)

SAH-Abbildung 6 zeigt die zugehörige metallographische Untersuchung. Behandlungskonform ist der Gefügebestandteil Bainit, die Gefügebestandteile Martensit und Perlit sind legierungs- und wärmebehandlungsprozessgeschuldet ebenfalls im Gefüge vorhanden. Die besondere Empfindlichkeit der Variante 2 wurde sowohl von der BAM im Miniaturprobenversuch, als auch durch die SAH-Versuche, wie sie im Abschnitt 2.5.3 angeführt sind belegt und nachgewiesen.

Rand:

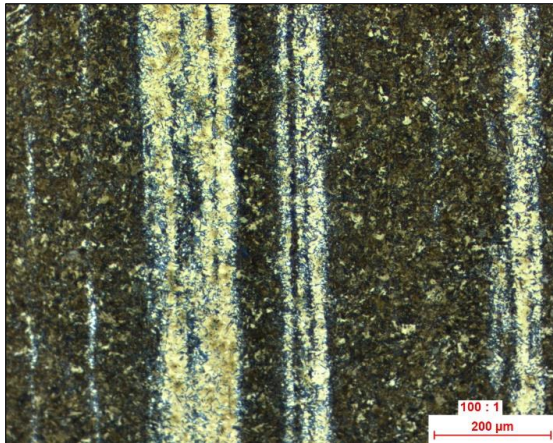


Gefüge: Bainit + Perlit +Martensit

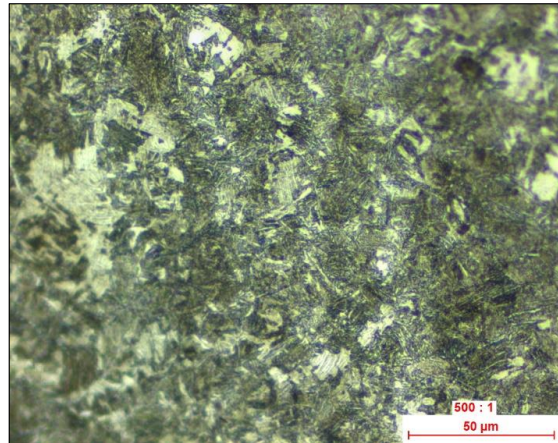


Härte: 41,0 HRC

Kern:



**Gefüge: Bainit + Perlit +Martensit
+ Martensitseigerung**



Härte: 42,0 HRC

SAH-Abbildung 6: Metallographische Beurteilung des geätzten Schlicfs von Variante 2+QT(Bainit) im \varnothing 15,0 mm x 200 mm unter dem Lichtmikroskop

2.4 Arbeitspaket 3: Entwicklung eines neuen Prüfverfahrens

Nr.	Ziel
2.4	Entwicklung eines neuen Prüfverfahrens aufbauend auf den Erkenntnissen aus AP 1. Neues Verfahren testen.

Experimentelles:

Permeationsmessung: Für die Permeationsmessungen mit kathodischer Polarisierung wurde zusätzlich zum oben beschriebenen Aufbau der Permeationsmessungen auf der Beladungsseite eine Drei-Elektroden-Anordnung assembliert. Dabei wurde die Stahlmembran als Arbeitselektrode sowie eine weitere $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges}}$. Bezugselektrode und ein Gitter aus Titanmischoxid als Gegenelektrode kontaktiert.

Standzeitversuche: Für Standzeitversuche mit kathodischer Polarisierung wurden die Spannstahldrähte NEPTUN, HENN-BRB, CDS-1670 und CDS-1770 in den mittleren 50 mm der 510 mm Gesamtprobenlänge poliert. Mit klebende Schrumpfschlauchabschnitten wurde die zentrale Prüflänge L_0 auf 10 mm begrenzt. Für die Standzeitversuche mit kathodischer Polarisierung wurde eine Messzelle konzipiert, welche aus einem abgedichteten transparenten Acrylglas-Rohr, in der ein Gitter aus Titanmischoxid als Gegenelektrode eingebracht wurde, besteht. Die neu konzipierte Prüfzelle ist in Abbildung 16 dargestellt. Zur elektrischen Kontaktierung ragt das Gitter ca. 10 mm aus der Prüfzelle heraus.

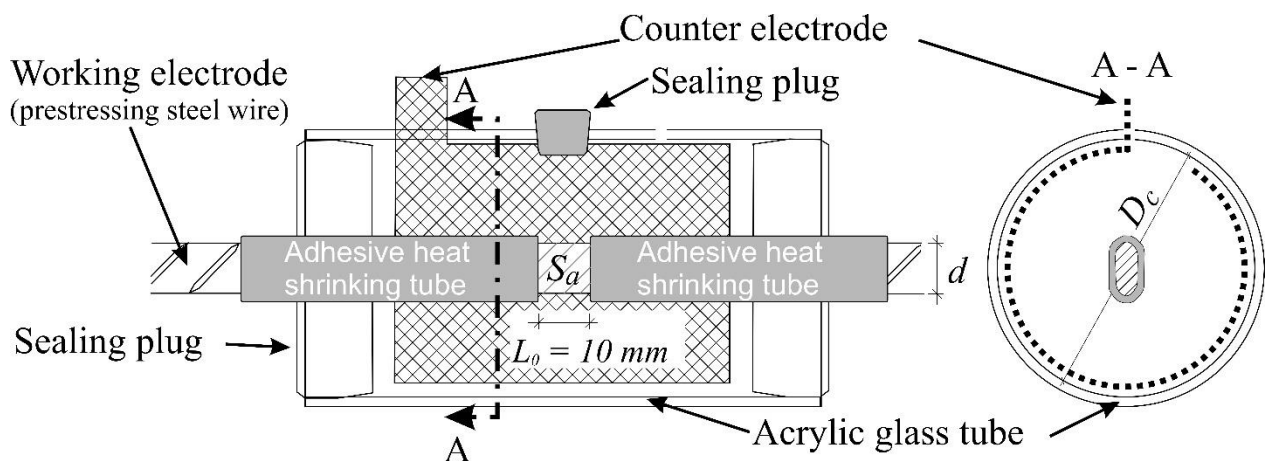


Abbildung 16: Zeichnung der neu konzipierten Prüfzelle für Standzeitversuche mit kathodischer Polarisierung.

Die Oberfläche der Gegenelektrode ist mindestens zehnmals so groß wie die Fläche des Spannstahls in Kontakt mit der Prüflösung. Die Messzelle ist von der Größe derart bemessen, dass das Verhältnis von Elektrolytvolumen zu Probenoberfläche mindestens 50 ml cm^{-2} beträgt. Die Vorgabe aus [1] mit mindestens 5 ml cm^{-2} wird demnach erfüllt bzw. erhöht. Zur Vereinfachung der Anwendung der Prüfung wurde für unterschiedliche Nenndurchmesser-Bereiche der Innendurchmesser D_C und das minimale Volumen der Prüflösung V_0 vorgegeben, siehe Tabelle 9.

Tabelle 9: Vorgaben der Prü fzellabmessungen.

Nenndurchmesser d des Spannstahls	Innendurchmesser D_C der Prü fzelle	Minimales Elektrolytvolumen V_0 der Prü flösung
$d \leq 7,5 \text{ mm}$	50 mm	$\geq 120 \text{ ml}$
$7,5 \text{ mm} < d \leq 12,5 \text{ mm}$	50 mm	$\geq 300 \text{ ml}$

Die präparierte Probe wurde zusammen mit der Prü fzelle in einen Spanrahmen, mit Einspannung und Aufnahme für einen Hydraulikzylinder zum Vorspannen des Drahtes eingebaut. Die Probe wurde mit einem konstanten Spannungsniveau von 80% der Nennzugfestigkeit R_m vorgespannt.

Die Prü flösung A wurde vor dem Versuch 24 Stunden lang bei $50^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ temperiert und danach auf eine Labortemperatur von $22 \pm 1^\circ\text{C}$ abgekühlt. Während des Standzeitversuchs betrug die Labortemperatur $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Zu Versuchsbeginn wurde die Prü fzelle mit Prü flösung A gefüllt. Der Spannstahl war bei Versuchsbeginn vollständig mit Prü flösung bedeckt. Eine Minute danach wurde mit Hilfe eines Potentiostaten/Galvanostaten *Wenking MP-87* der *Fa. Bank* der Spannstahl kathodisch im galvanostatischen Betrieb polarisiert.

Es wurden Experimente bei kathodischen Stromdichten von $1,000 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,500 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,375 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,250 \text{ mA cm}^{-2}$ und $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ durchgeführt. Der benötigte Gleichstrom wurde über Multiplikation der Stromdichte mit der Fläche des Spannstahls in Kontakt mit der Prü flösung bestimmt. Der Gleichstrom konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \mu\text{A}$ eingestellt werden. Die Zeitmessung startete zum Zeitpunkt des Einschaltens des galvanostatischen Betriebs. Dabei wurde der Gleichstromwert eine Sekunde nach Versuchsstart erreicht. Die Vorspannung sowie der Strom wurden mittels eines Datenloggers der *Fa. Keysight* permanent dokumentiert. Die Zeit bis zum Sprödbruch wurde mit einer Genauigkeit von 0,01 h bestimmt.

Ergebnisse & Diskussion:

Im AP 3 wurden die Erkenntnisse aus AP 1 genutzt. In den Standzeitversuchen wurde mit den polierten Oberflächen, der Prüflösung A und einer Prüftemperatur von 22°C weitergearbeitet. Um bei der Spannungsrisskorrosionsprüfung für vertretbare Prüfzeiträume zu sorgen, in denen eine Differenzierbarkeit zwischen Gut- und Schlechtzuständen entsteht, wird die Möglichkeit zur kathodischen Polarisierung genutzt, bei der eine Wasserstoffbeladung unabhängig von der freien Korrosion möglich ist und forciert wird. Die im galvanostatischen Betrieb eingestellten kathodischen Stromdichten wurden sowohl in Standzeitversuchen als auch Permeationsmessungen variiert. Die Vorgehensweise des AP 3 ist in Abbildung 17 skizziert.

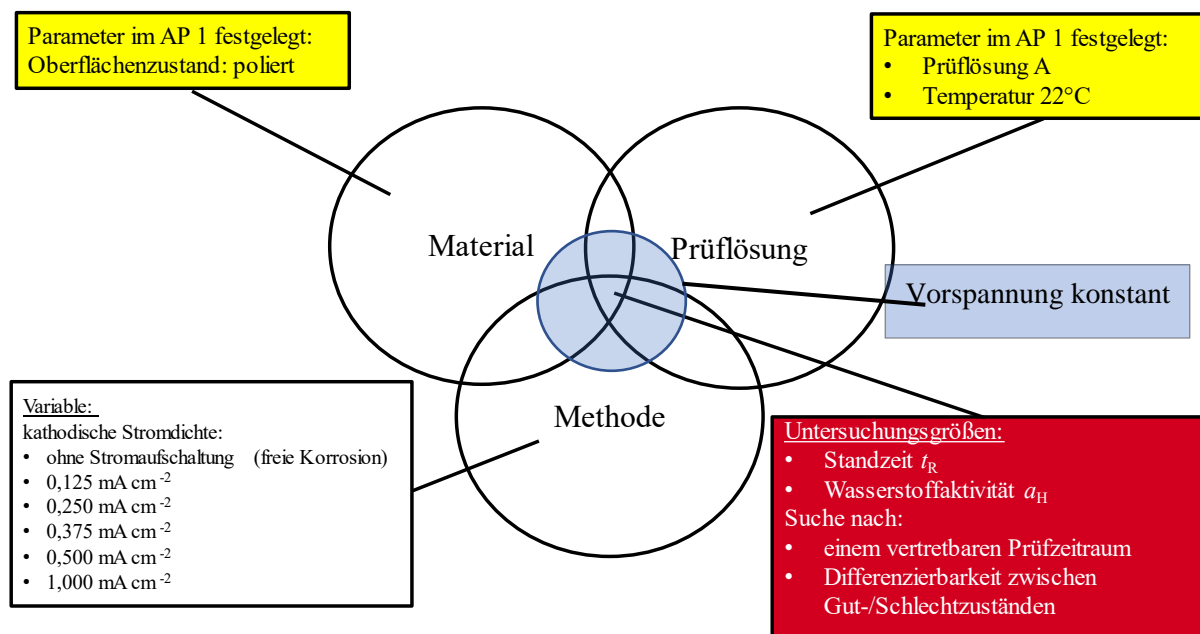


Abbildung 17: Die in AP 3 untersuchten Einflüsse auf die Prüfung.

Permeationsmessungen:

Um die Intensität der Wasserstoffbeladung durch die kathodische Polarisierung beurteilen zu können, wurden die Permeationsstromdichten i_p bei variierender, kathodischer Stromdichte in Permeationsmessungen bestimmt. In Abbildung 18 ist die pro Experiment maximal erreichte Permeationsstromdichte $i_{p,max}$ in Abhängigkeit von der kathodischen Stromdichte gezeigt.

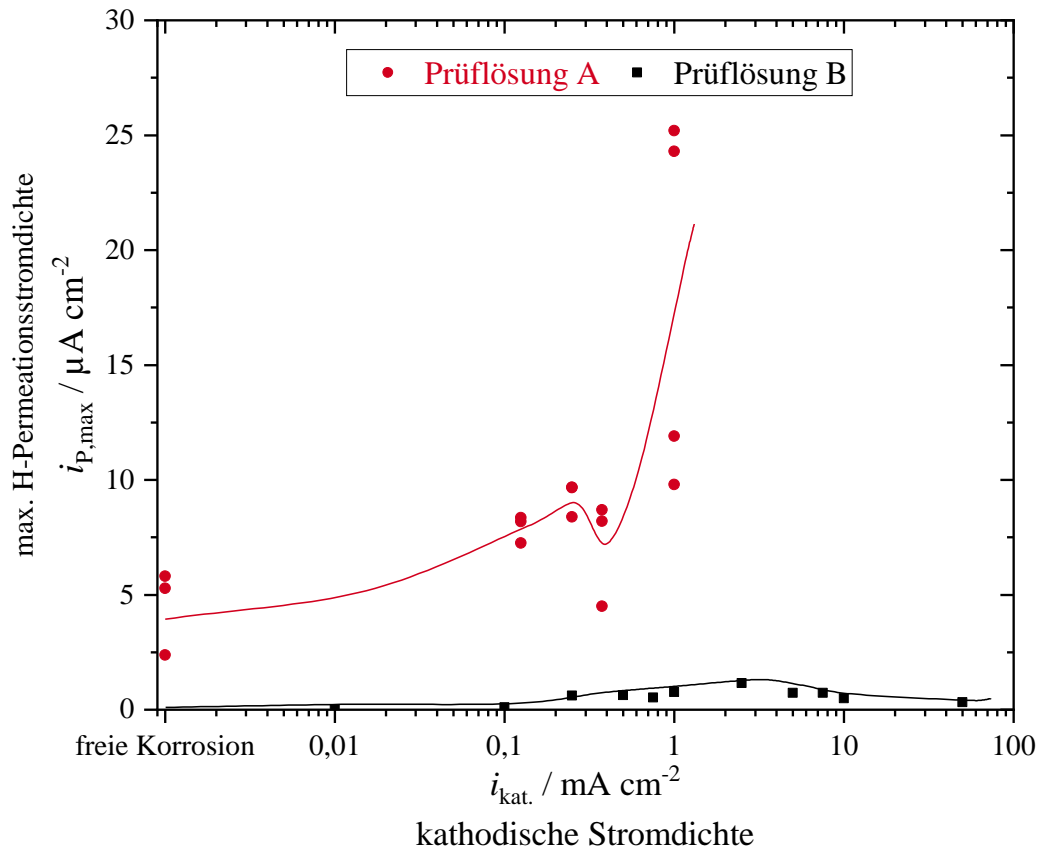


Abbildung 18: Darstellung der maximalen Wasserstoff-Permeationsstromdichte $i_{p,max}$ bei einzelnen Permeationsmessungen in Abhängigkeit zur kathodischen Stromdichte $i_{kat.}$ für die Suche nach geeigneten kathodischen Stromdichten bei Standzeitversuchen.

Mit Prüflösung A und Prüflösung B konnte $i_{p,max}$ durch die kathodische Polarisierung im Vergleich zur freien Korrosion signifikant erhöht werden. Der Vergleich der Experimente mit Prüflösung A mit Prüflösung B zeigt, dass bei den hier eingestellten, kathodischen Stromdichten die Intensität der Wasserstoffbeladung mit Prüflösung A höher liegt als mit Prüflösung B. Da auf weitere Untersuchungen der Prüflösung B aus den im AP 1 diskutierten Gründen verzichtet wurde, ist nun eine kathodische Stromdichte für Prüflösung A gesucht. Permeationsmessungen mit Prüflösung A wurden bei kathodischen Stromdichten $i_{kat.}$ von $1,000 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,375 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,250 \text{ mA cm}^{-2}$ und $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ sowie bei freier Korrosion durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Permeationsmessungen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Ergebnisse der Permeationsmessungen mit Prüflösung A bei 25°C bei verschiedenen kathodischen Stromdichten $i_{kat.}$ und freier Korrosion auf der Beladungsseite.

$i_{kat.}$	angebotene Ladungsmenge Q_i in Beladungszelle	Permeable Ladungsmenge Q_H gemessen in Messzelle	Q_H/Q_i	Wasserstoffaktivität a_H bei 20 h	Masse m des permeablen H nach Faraday
mA cm ⁻²	C	C			µg
1,000	81,43	(0,44±0,12)	(0,5±0,1)%	(30,7±7,4)	(4,6±1,3)
0,375	30,54	(0,29±0,10)	(0,9±0,3)%	(24,4±6,1)	(3,1±1,0)
0,250	20,36	(0,35±0,06)	(1,7±0,3)%	(28,9±5,2)	(3,7±0,6)
0,125	10,18	(0,33±0,04)	(3,2±0,4)%	(28,6±1,3)	(3,4±0,4)
freie Korrosion	unbekannt	(0,16±0,07)	unbekannt	(23,4±7,6)	(1,7±0,7)

Die angebotene Ladungsmenge Q_i wurde über einen Zeitraum von 20 h nach Gleichung 9 bestimmt.

$$Q_i = i_{kat.} A_{geo} t \quad (9)$$

Die permeable Ladungsmenge Q_H ist das Integral des gemessenen zeitabhängigen Wasserstoff-Permeationsstroms I_p über die Zeit nach Gleichung 10.

$$Q_H = \int_{t=0}^{t=20\text{ h}} I_p dt \quad (10)$$

Die Masse des permeablen Wasserstoffs, der innerhalb von 20 h die Membran durchtreten hatte, wurde mit dem Faraday'schen Gesetz berechnet, siehe Gleichung 11.

$$m = \frac{Q_H M_H}{z F} \quad (11)$$

Dabei ist M_H die Molare Masse des Wasserstoffatoms, die Ladungszahl z , welche gleich eins gesetzt wird und F die Faraday-Konstante. Die Wasserstoffaktivität bei 20 h wurde nach Gleichung 7 und Gleichung 8 berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass bei 1,000 mA cm⁻² die höchsten gemessenen Ladungsmengen und Wasserstoffaktivitäten erreicht werden. Tendenziell nehmen die Wasserstoffaktivitäten mit steigender kathodischer Stromdichte zu. Dagegen ist jedoch die Wasserstoff-Permeation bei geringeren kathodischen Stromdichten effizienter. Aus diesem Grund sind die Beladungsmengen bei 0,125 mA cm⁻², 0,250 mA cm⁻² und 0,375 mA cm⁻² ähnlich. Die Wahl einer kathodischen Stromdichte für Standzeitversuche unterhalb von 1,000 mA cm⁻² scheint sinnvoll, da sich bei hohen Stromdichten Probleme bezüglich der Wasserstoffbeladung ergeben können: Zum einen kann eine zu hohe kathodische Stromdichte die Rekombinationsreaktionen nach Gleichung 4 und Gleichung 5 begünstigen, was zu einer Effizienzminderung der Beladungsintensität durch die Hemmung der Wasserstoffaufnahme in

den Werkstoff führen kann. Zum anderen könnte eine zu hohe kathodische Stromdichte die Differenzierbarkeit zwischen Gut- und Schlechtzuständen vermindern. Da bei kathodischen Stromdichten von $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,250 \text{ mA cm}^{-2}$ und $0,375 \text{ mA cm}^{-2}$ eine um den Faktor 2 erhöhte Menge an Wasserstoff pro Zeiteinheit als bei freier Korrosion die Membran durchtreten, bestehen keine Hinweise auf eine Änderung des Schädigungsmechanismus bei SpRK. Betrachtet man den Ladungsumsatz bei $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ kathodischer Polarisationsstromdichte, so ist die effektive Wasserstoffbeladung, bezogen auf die jeweils kathodisch wirksame Fläche, als ähnlich zu bewerten.

Der entscheidende Parameter bei der Wasserstoffbeladung ist die kathodische Stromdichte bzw. das Verhältnis von Kathodenflächen zu Anodenflächen, dieses Verhältnis ist bei externer kathodischer Polarisierung klar definiert. Es beträgt 100% Flächenanteil der Kathode, da die Anodenfläche zu 100% an der Gegenelektrode verortet ist. In Tabelle 10 ist die Wasserstoffaktivität bei freier Korrosion für einen Flächenanteil der Kathode an der Gesamtoberfläche in Kontakt mit der Prüflösung A_{geo} von 50% berechnet worden. Da bei freier Korrosion einer heterogenen Mischelektrode ohne Lokalelement der Flächenanteil der Kathode, also die Fläche, auf der die Wasserstoffbeladung stattfindet, äquivalent zur Anodenfläche angenommen wird, ist folglich auch die Wasserstoffaktivität auf 50 % der Fläche zurückzuführen. In Tabelle 11 sind die berechneten Wasserstoffaktivitäten bei verschiedenen Flächenanteilen der Kathode an A_{geo} dargestellt.

Tabelle 11: Berechnete Wasserstoffaktivitäten a_H im „steady-state“ bei freier Korrosion in Prüflösung A bei 25°C , gerechnet mit verschiedenen Flächenanteilen der Kathode an der Gesamtfläche in Kontakt mit der Prüflösung.

Flächenanteil in %	80%	60%	50%	40%	20%
Effektive Wasserstoffaktivität	(14,6±4,7)	(19,4±6,3)	(23,3±7,6)	(29,2±9,5)	(58,3±19,0)

Da diese Flächenverhältnisse einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe der kathodischen Teilstromdichte und somit die Menge der Wasserstoffbeladung haben, ist die Wasserstoffbeladung unter freien Korrosionsbedingungen mehr oder weniger undefiniert und kann sich zusätzlich während des Standzeitversuchs ändern. Dies führt unweigerlich auch zu undefinierten Prüfbedingungen bei den bisherigen Spannungsrisskorrosionsversuchen unter

freier Korrosion und damit auch zu erwartbaren Ergebnisstreuungen. Bei Standzeitversuchen mit kathodischer Polarisierung kann aus diesem Grund die statistische Streuung der Standzeiten im Vergleich zu Versuchen unter freier Korrosion herabgesetzt werden.

Standzeitversuche:

Standzeitversuche auf dem Lastniveau von 80% R_m mit Prüflösung A bei 22°C wurden an polierten Oberflächenzuständen mit verschiedenen kathodischen Stromdichten $i_{kat.}$ am HENN-BRB und CDS-1670 durchgeführt. In Abbildung 19 sind die Ergebnisse dieser Standzeitversuche dargestellt.

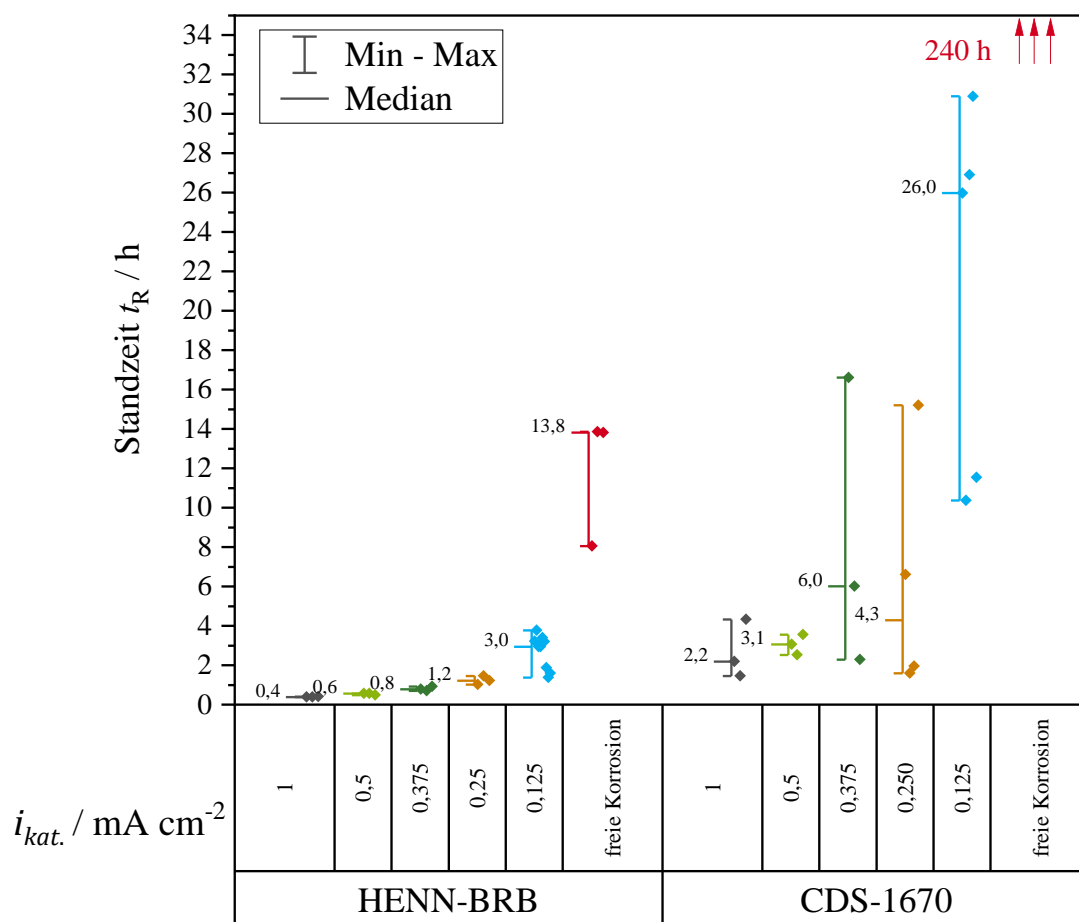


Abbildung 19: Standzeiten des HENN-BRB und CDS-1670 bei 80% R_m in Prüflösung A bei 22°C mit unterschiedlichen kathodischen Stromdichten im Vergleich zu Standzeitergebnissen mit freier Korrosion.

Abbildung 19 zeigt, dass die Standzeiten mit dem hoch-empfindlichen HENN-BRB mit steigender kathodischen Stromdichte im Vergleich zur freien Korrosion verkürzt werden.

Auffällig ist, dass mit größerer Stromdichte die Ergebnisstreueung bei HENN-BRB geringer wird. Dies ist ein Hinweis darauf, dass hoch-empfindliche Spannstähle mit kathodischer Polarisierung eindeutig identifiziert werden können. Die Ergebnisse mit dem zugelassenen CDS-1670 zeigen ebenfalls, dass die kathodische Polarisierung verglichen mit der freien Korrosion die Standzeit verkürzt. Die Standzeiten bei $0,250 \text{ mA cm}^{-2}$ sind hierbei auf dem Niveau der Standzeiten bei $0,375 \text{ mA cm}^{-2}$. Die Ergebnisstreueung wird tendenziell auch mit CDS-1670 bei höheren Stromdichten geringer.

Im Vergleich zum HENN-BRB zeigt sich jedoch, dass der CDS-1670 bei allen betrachteten kathodischen Stromdichten eine höhere Ergebnisstreueung besitzt. Dies ist ein Hinweis auf eine materialabhängige Ergebnisstreueung, welche sich an der Empfindlichkeit gegenüber SpRK orientiert.

Vorteilig für das Prüfverfahren ist, dass die Prüfzeiten an polierten Proben in Prüflösung A bei 22°C mit kathodischer Polarisierung im Vergleich zur freien Korrosion verkürzt werden können.

Darüber hinaus scheint bei jeder betrachteten Wasserstoffbeladungssituation der HENN-BRB vor dem CDS-1670 zu brechen, jedoch ist die zeitliche Differenzierung zwischen dieser Gut- und Schlechtzuständen bei $1,000 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,500 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,375 \text{ mA cm}^{-2}$ und $0,250 \text{ mA cm}^{-2}$ nur knapp gegeben.

Eine eindeutige Trennschärfe zwischen Gut- und Schlechtzuständen ist bei einer kathodischen Stromdichte von $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ vorhanden. Die eindeutige zeitliche Trennschärfe zwischen HENN-BRB und CDS-1670 könnte die Garantie bieten, einen eindeutigen Grenzwert als Konformitätskriterium dazwischen zu definieren.

Um die Trennschärfe zwischen Gut- und Schlechtzuständen zu bestätigen, wurden Standzeitversuche bei $i_{kat.} = 0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ mit dem hoch-empfindlichen NEPTUN und dem zugelassenen CDS-1770 ergänzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 dargestellt.

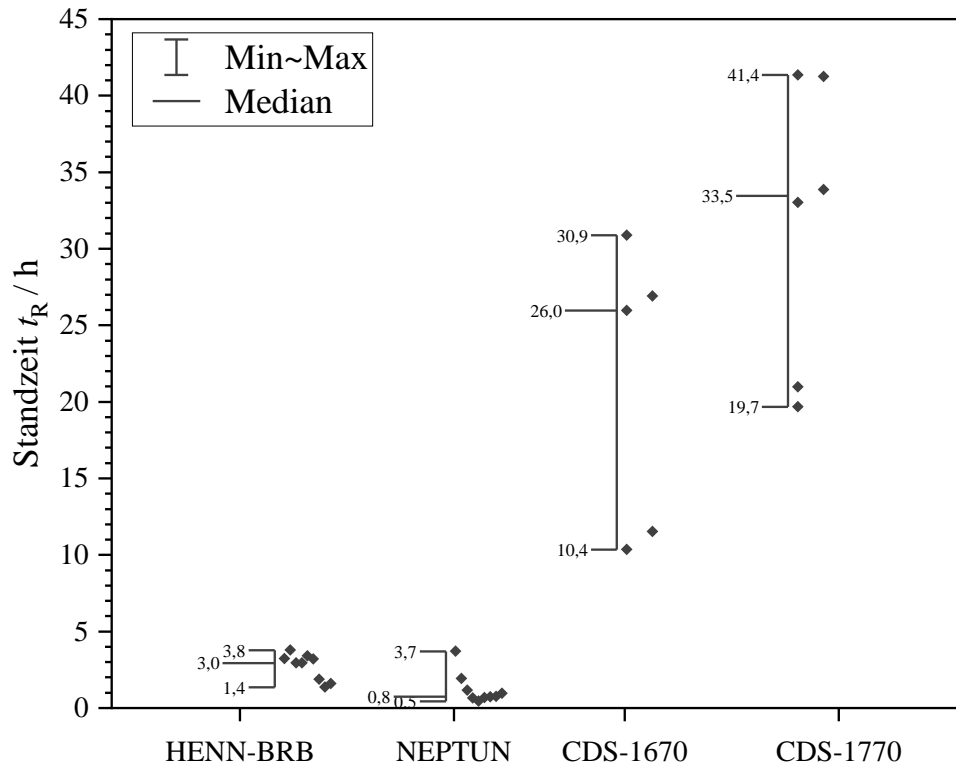


Abbildung 20: Standzeiten der im Projekt untersuchten Spannstahldrähte bei 80% R_m in Prüflösung A bei 22°C mit kathodischer Polarisation bei $i_{kat.} = 0,125 \text{ mA cm}^{-2}$.

Die Ergebnisse in Abbildung 20 bestätigen, dass mit den als hoch-empfindlich geltenden NEPTUN und den aktuell zugelassenen CDS-1670 ebenfalls die Trennschärfe in den Standzeiten bestehen bleibt. Ein Prüfverfahren mit kathodischer Polarisierung bei einer kathodischen Stromdichte $i_{kat.} = 0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ wird als geeignet für die neue Prüfmethode angesehen.

Eine Erweiterung der Ergebnisse auf weitere Spannstähle mit größeren Durchmessern wird in AP 4 durchgeführt. In AP 5 wird das neu entwickelte Prüfverfahren im Ringversuch auf Reproduzierbarkeit getestet und statistisch evaluiert. Im AP 6 soll neben der Formulierung eines Normentwurfs auch die Ergebnisse in einer Übersicht zusammengefasst werden, um einen Grenzwert bzw. ein Konformitätskriterium für das neue Prüfverfahren auf Basis der statistischen Auswertung vorzuschlagen.

Standzeitversuche mit Lieferoberfläche vs. polierter Oberfläche

In den vorherigen Berichtskapiteln im AP 1 wurde der Einfluss des Oberflächenzustands auf die Spannungsrissskorrosionsprüfung diskutiert. Zur Überprüfung der in AP 1 in

elektrochemischen Experimenten gewonnenen Erkenntnisse – dass die Oberflächen poliert werden sollten – wurden in einem direkten Vergleich Proben mit Lieferoberflächen vs. Proben mit polierten Oberflächenzustände in Standzeitversuchen untersucht. Die Standzeitversuche wurden jeweils mit Prüflösung A bei 80% R_m und $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ kathodische Stromdichte bei 22°C durchgeführt. Die Ergebnisse für den Vergleich bei CDS-1670 und CDS-1770, jeweils mit Lieferoberfläche und polierter Oberfläche, ist in Abbildung 21 gezeigt.

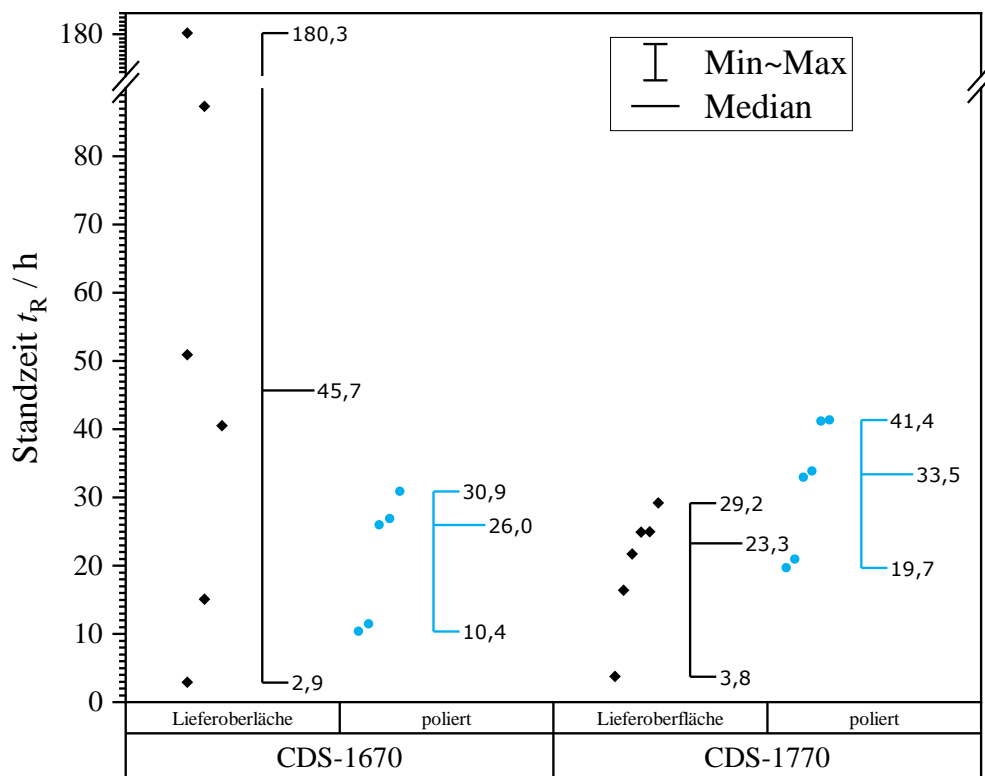


Abbildung 21: Standzeitversuche bei 80% R_m , Prüflösung A bei 22°C am CDS-1670 und CDS-1770. Verglichen wurden die Ergebnisstreuungen mit jeweils den Oberflächenzuständen: Lieferoberfläche vs. polierter Oberfläche. Nur Brüche wurden betrachtet.

Der Vergleich der Standzeiten mit Lieferoberfläche und polierte Oberfläche zeigt, dass bei polierter Oberfläche keine frühen Brüche weit unterhalb des Medians auftreten. Bei CDS-1670 (Lieferoberfläche) ist jedoch der Median bei 45,7 h und das Minimum bei 2,9 h, bei CDS-1770 (Lieferoberfläche) ist der Median bei 23,3 h und das Minimum bei 3,8 h. Dagegen ist die Differenz von minimaler Standzeit und Median bei polierten Drähten kleiner: Bei CDS-1670 (poliert) ist der Median bei 26,0 h und das Minimum bei 10,4 h (bzw. CDS-1770 (poliert):

Median 33,5 h, Minimum 19,7 h). Somit verkleinert sich die Streuung an polierten Drähten signifikant und führt zu weniger „verfrühten“ Brüchen weit unterhalb des Medians. Eine Politur der Oberfläche bietet aus prüftechnischer Sicht Vorteile, da zum einen die minimale Standzeit als Konformitätskriterium verwendet werden kann, wie dies auch nach prEN 10138, Teil 1-4 [3] geregelt ist, und zum anderen die Trennschärfe zu hoch-empfindlichen Spannstählen bestehen bleibt.

Nach Berücksichtigung aller Untersuchungen hinsichtlich des elektrochemischen Oberflächeneinflusses auf die Spannungsrisskorrosionsprüfung wurde geschlussfolgert, dass die Prüfung an Lieferoberflächen nicht sinnvoll ist, sondern die Prüfoberflächen mittels einer nicht-abrasiven Politur als Probenvorbereitung homogenisiert werden sollten.

Problematisch an Lieferoberflächen sind örtliche Beschädigungen infolge des Produktions- oder Transportprozesses vor der Prüfung. Die Artefakte (Kratzer oder Ritze) in der Ziehschicht können am technischen Produkt Spannstahl nicht ausgeschlossen werden.

Aus elektrochemischer Sicht konnte im AP 1 gezeigt werden, dass polierte Oberflächen ohne Ziehschichten einen kleineren Polarisationswiderstand mit geringerer Streuung besitzen als Lieferoberflächen. Somit können Oberflächen ohne Ziehschicht leichter und definierter kathodisch polarisiert werden.

Bei Versuchen mit kathodischer Polarisierung ist die Wasserstoffbeladung über die Aufschaltung eines Gleichstroms und einer definierten kathodische Stromdichte vorgegeben und startet direkt bei Aufschaltung des Gleichstroms. Bei Verwendung der Lieferoberfläche mit ihren Artefakten (Kratzer oder Ritze) in der Ziehschicht wird die Polarisierung effektiv gestört. Da sich der Strom den Weg des geringsten Widerstands sucht und bei Lieferoberflächen im Bereich der Kratzer geringere Polarisationswiderstände wirken als bei der restlichen umgebenden Ziehschicht, wird folglich nur die Fläche des Kratzers kathodisch polarisiert. Somit wird die Stromdichte in Abhängigkeit von der Anzahl, Verteilung und Größe der Artefakte auf der Ziehschicht verändert. Da die Wasserstoffbeladungsintensität abhängig von der Stromdichte ist, kommt es je nach Probe zu höchst unterschiedlichen Beladungsintensitäten, was die höhere Standzeitstreuung mit Lieferoberfläche begründet.

Gemeinsam mit dem Projektkonsortium wurde entschieden, das neu entwickelte Prüfverfahren mit polierten Oberflächen, Prüflösung A bei 22°C und einer kathodischen Polarisierung mit $i_{kat.} = 0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ im AP 4 und AP 5 zu evaluieren, siehe Abbildung 22.

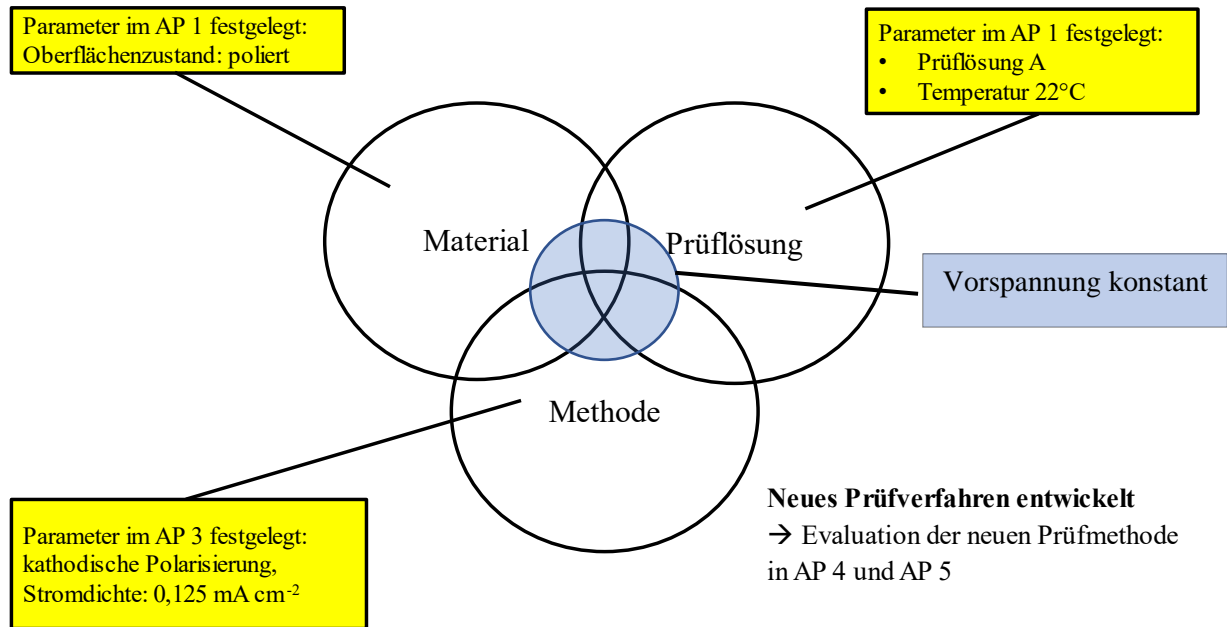


Abbildung 22: Parameterübersicht des neu entwickelten Prüfverfahrens.

2.5 Arbeitspaket 4: Implementierung des neuen Verfahrens

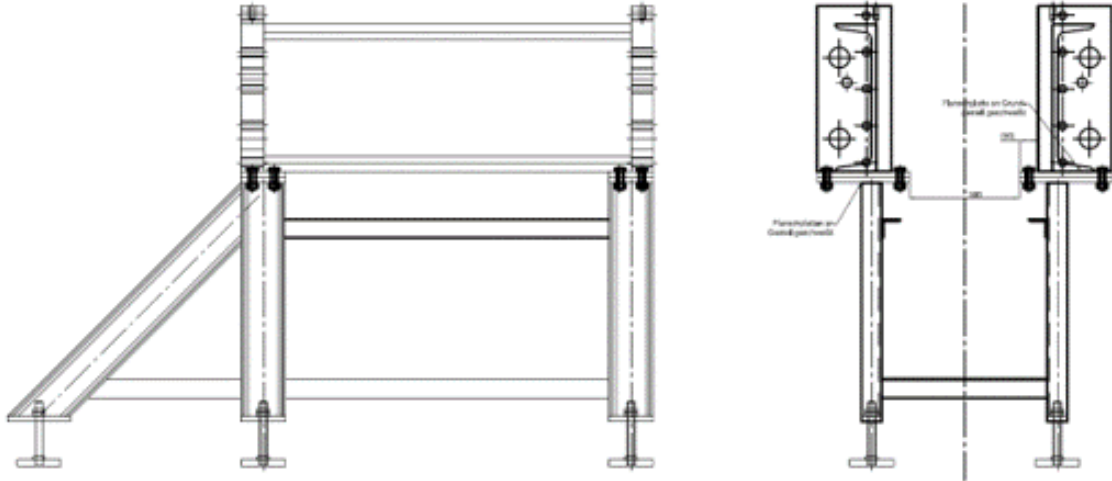
Nr.	Ziel
2.5.1.	Konstruktive Vorbereitung
2.5.2	Implementierung des neuen Prüfverfahrens
2.5.3	Versuchsserien nach dem neu entwickelten Prüfverfahren
2.5.4	Standzeitversuche unter Variation der Legierungsvariante, des Wärmebehandlungszustands und der kathodischen Stromdichte mit Design of Experiments (DOE) an 11 mm Rundzugproben:

Aufgabe des Arbeitspaketes 4 war die Inbetriebnahme eines neuen Prüfstandes für große Stabdurchmesser. Zu diesem Zweck erfolgte bereits vor Projektstart die konstruktive Vorbereitung und der Bau eines großen 3 MN Spannungskorrosionsprüfstandes. In weiterer Folge war die Arbeitspaketaufgabe das neue Prüfverfahren an den bei SAH vorhandenen Spannungsrisskorrosionsprüfständen zu installieren und Versuchsserien durchzuführen. Im Rahmen der Umsetzung sollten die Vorgaben der BAM – diese rühren aus den von der BAM durchgeführten Spanndraht- und Miniaturprobenversuchsserien – bestmöglich für die industriellen SAH-Spannungskorrosionsprüfstände umzusetzen.

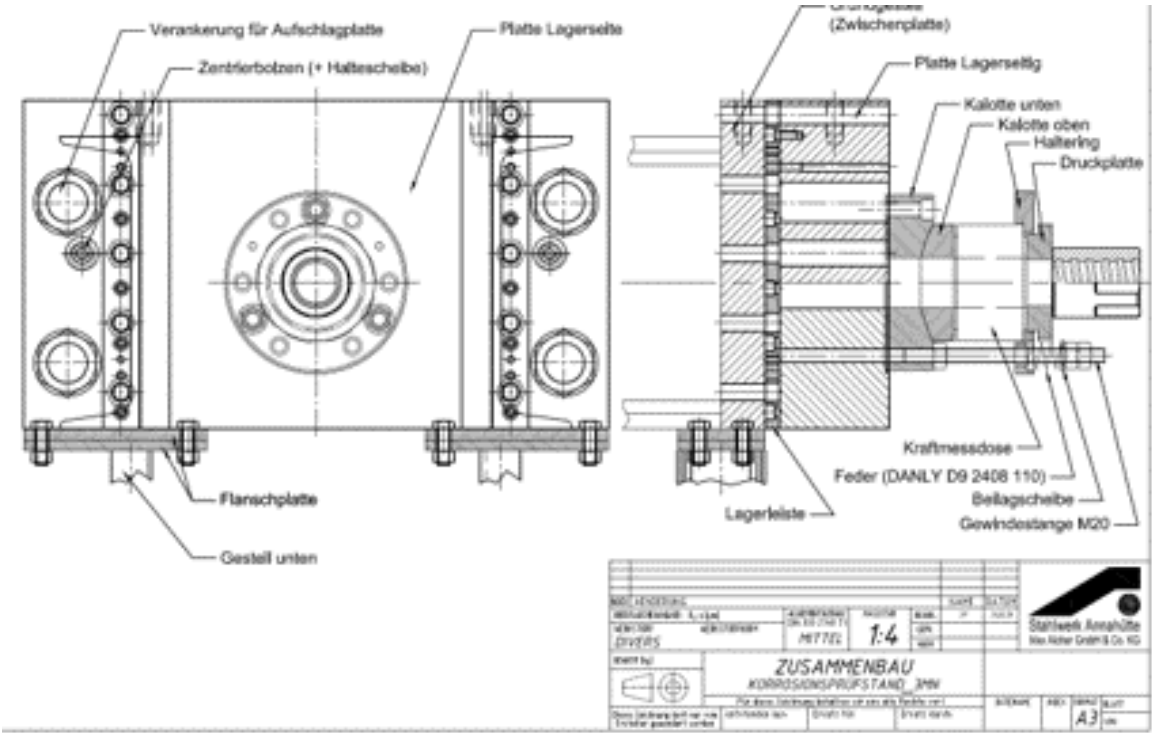
Eine Teilstudie mit dem durch die Annahütte hergestellten Probenmaterial wurde an der BAM durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Studie sind im Folgenden beschrieben:

2.5.1 Konstruktive Vorbereitung

Auf Basis der vor dem eigentlichen Projektstart stattgefundenen Vorabstimmungen wurde der Projektwunsch formuliert, Prüfmöglichkeiten zur wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion für große Spannstaht-Stabdurchmesser zu realisieren. Diesem Wunsch Rechnung tragend, wurde von Seite SAH eigens für das vorliegende Projekt ein 3 MN Spannungskorrosionsprüfstand, wie in SAH-Abbildung 7 und SAH-Abbildung 8 dargestellt, konstruiert.



SAH-Abbildung 7: Konstruktionszeichnung des von SAH für das Projekt konstruierten 3 MN Spannungskorrosionsprüfstand



SAH-Abbildung 8: Konstruktionszeichnung der von SAH für das Projekt konstruierten Versuchsstand-Kopfplatte inklusive Kugelkalotte und 3 MN Ringlastmesszelle

Der noch vor Projektstart aus SAH-Eigenmitteln neu gebaute 3 MN Spannungsrissskorrosionsprüfstand hat in der in realisierten Ausführung entsprechend SAH-Abbildung 9 und SAH-Abbildung 10 die Kapazität

- 3 MN Prüfkraft zu erzeugen und messtechnisch zu überwachen
- Stäbe mit einer Länge von 2.800 mm zu prüfen.

Die Aufzeichnung der Messwerte erfolgt mit dem in SAH-Abbildung 10 ersichtlichen Messschrank links hinten.



SAH-Abbildung 9: Neu gebauter 3 MN Spannungsrissskorrosionsprüfstand bei SAH nach Fertigstellung



SAH-Abbildung 10: Neue Spannungskorrosionsprüfstände im SAH Prüflabor

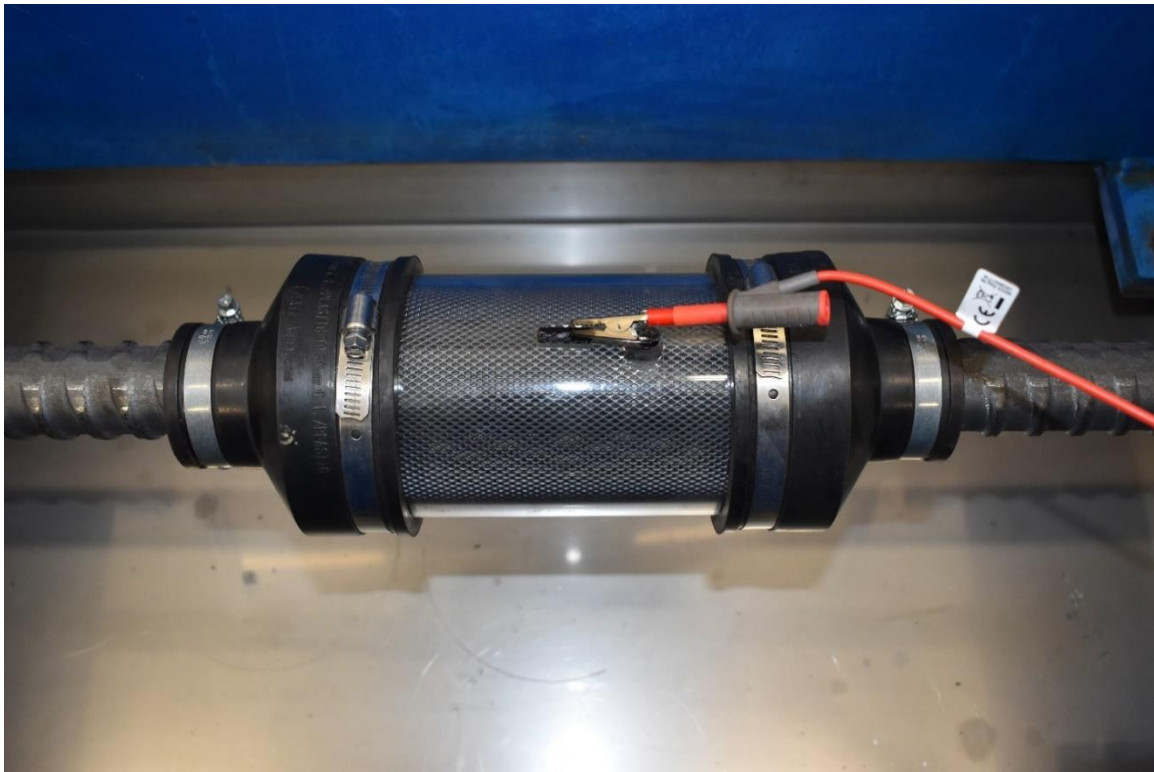
2.5.2 Implementierung des neuen Prüfverfahrens

Die Inbetriebnahmephase des neuen 3 MN Spannungskorrosionsprüfstandes war durch die Einbindung der klassische Kraft- Zeiterfassung gekennzeichnet. Darüber hinaus wurde das konventionelle Prüfgefäß (vgl. SAH-Abbildung 11) durch ein von der BAM neu entwickeltes und gefertigtes Prüfgefäß ersetzt und messtechnisch eingebunden. Vorgabe war es, den Spannstahl kathodisch d.h. elektrisch negativ, (-) und die entsprechende Gitter-Gegenelektrode elektrisch positiv, (+) zu polarisieren.

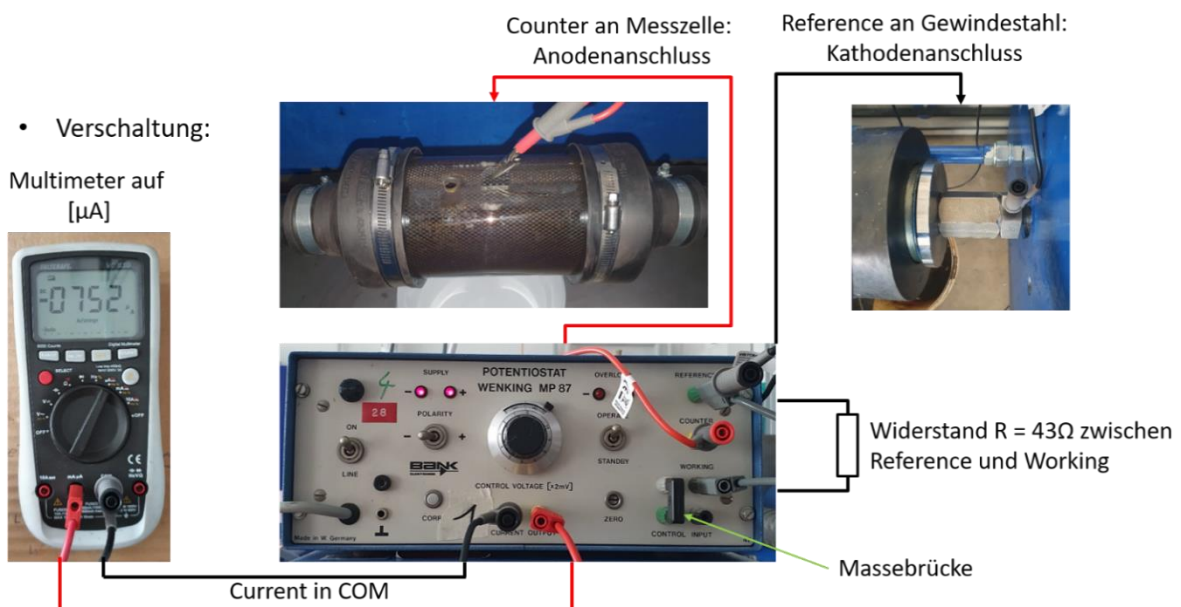


SAH-Abbildung 11: Konventionelles Prüfgefäß entsprechend DIN EN ISO 15630-3:2020-02 inkl. Heizschlauch

Das von der BAM entwickelte Prüfzellenkonzept ist in Abbildung 16 dargestellt. Diesem Konzept folgend zeigt SAH-Abbildung 12 die Konzeptumsetzung in Form einer von der BAM gefertigten Prüfzelle zum Prüfen von \varnothing 40 mm SAS 950/1050 Spannstahl. Der Spannstahl ist dabei als Kathode, elektrisch negativ (-), die Gitter-Gegenelektrode im mittels Gummimanschetten und Spannband eingedichtete Prüfgefäß hingegen anodisch, elektrisch positiv (+) gepolt. Die Prüflösungseinfüllöffnung sowie die Bestromung der Gitter-Gegenelektrode mittels Krokodilklemme ist ebenfalls in SAH-Abbildung 13 gut zu erkennen.



SAH-Abbildung 12: Neu entwickelte Prüfwelle für einen \varnothing 40 mm SAS 950/1050 Spannstahl im neuen 3 MN Spannungsrissskorrosionsprüfstand



SAH-Abbildung 13: Elektrischer Messaufbau zum neu entwickelten Prüfverfahren am 3MN Spannungsrissskorrosionsprüfstand

2.5.3 Versuchsserien nach dem neu entwickelten Prüfverfahren

Am Spannstahl \varnothing 18 mm SAS 950/1050 Spannstahl wurden mit dem neuen Prüfverfahren im Zuge des Projektes entsprechend an den in SAH-Abbildung 10 dargestellten Spannungsrisskorrosionsprüfständen (0,6 MN Prüfstand im Bild links vorne, der 1 MN Prüfstand in Bildmitte) 15 aktive Spannungsrisskorrosionsversuche nach dem neu entwickelten Prüfverfahren durchgeführt. Dabei betrug die akkumulierte Prüfzeit 10.480,8 h, das entspricht ca 437 Tagen. In der SAH-Tabelle 3 sind die

- Versuchs-Nr.
- Schmelze
- Spannkraftfaktor bezogen auf die Zugfestigkeit R_m
- auf die betroffenen Mantelfläche aufgeschaltete, bezogene Stromstärke in mA/mm^2
- (Versuchs-)Laufzeit in h
- Aussage Bruch ja/nein
- Streckkraft F_{eH}
- Streckgrenze R_{eH}
- maximal (ertragbare) Zugkraft F_m
- Zugfestigkeit R_m
- Bruchdehnung A_{10}
- Dehnung unter Höchstlast A_{gt} sowie die
- Brucheinschnürung Z

gelistet. An einem unbeladenen Referenzstab (gelb hinterlegt) wurden vorab die mechanisch technologischen Werte (vgl. obenstehende Auflistung) der zu Grunde liegenden Versuchsschmelze aufgenommen. Für die nicht gebrochenen Stäbe wurde bis auf eine Ausnahme nach dem Ausbau der Stäbe aus dem Spannungsrisskorrosionsprüfstand ein nachgeschalteter Zugversuch durchgeführt und erneut die gelisteten mechanisch technologischen Stahlkennwerte aufgenommen. Festzuhalten ist, dass lediglich 1 Versuch aus der \varnothing 18 mm SAS 950/1050 Spannstahlprobenserie nach 1345,8 Stunden (ca. 56 Tage) brach. Für die nicht gebrochenen Versuchsstäbe ist zum Teil ein leichter Abfall der mechanisch technologischen Kennwerte (Bruchdehnung A_{10} , Dehnung bei Höchstlast A_{gt} und Brucheinschnürung Z) zu beobachten.

SAH-Tabelle 3: Versuche an \varnothing 18 mm SAS 950/1050 Spannstahl mit dem neuen Prüfverfahren

Versuchs-Nr	Schmelze	Spannkraftfakt.	bez. Stromstärke	Laufzeit	Bruch während Vers.	F _{eH}	R _{eH}	F _m	R _m	A ₁₀	A _{gt}	Z
		x R _m	μA/mm ²	h	ja/nein	kN	N/mm ²	kN	N/mm ²	%	%	%
	624455					242	979	275	1112	9,6	7	29,6
0	VA489331	0,8	1,25	1148,3	nein	234	960	267	1095	4,1	6,3	14,5
1	624455	0,8	1,25	239,9	nein	238	959	273	1100	7,1	4,8	25,5
2	624455	0,8	1,25	239,5	nein	238	959	273	1100	9,4	7,3	30,3
3	624455	0,8	1,25	240,0	nein	237	962	267	1084	8,3	6,7	27,7
4	624455	0,8	1,25	240,0	nein	237	954	270	1087	8,8	7,7	25,0
5	624455	0,8	1,25	240,0	nein	243	986	276	1120	9,2	6,2	27,3
6	624455	0,8	1,25	240,0	nein	242	985	278	1131	8,7	5,9	26,7
7	624455	0,8	1,25	237,0	nein	238	970	266	1085	9,1	6,3	26,7
8	624455	0,8	1,25	236,5	nein	237	963	268	1089	9,2	7,1	26,2
9	624455	0,8	10	718,0	nein	241	940	267	1042	8,8	6,4	28,7
10	624455	0,8	10	718,0	nein	239	938	272	1067	9,2	6,9	27,4
11	624455	0,9	1,25	650,5	nein	240	980	268	1094	6,3	6,2	27,4
12	624455	0,9	1,25	650,5	nein	240	975	272	1105	8,1	5,4	17,3
13	624455	0,8	1,25	1345,8	Bruch im Gefäß							
14	624455	0,8	1,25	3336,8	nein							

Ebenso wurden am Spannstahl \varnothing 40 mm SAS 950/1050 sechs Spannungsrisskorrosionsversuche mit einer Gesamtprüfzeit von 1914,3 h, das entspricht in etwa 80 Tagen, am neu gebauten 3MN Spannungsrisskorrosionsprüfstand durchgeführt. Auch in dieser Versuchsserie traten am Produkt keine Brüche innerhalb der jeweils gewählten Prüfzeit auf. Der Abfall der mechanisch technologischen Werte in Bezug zum unbelasteten Versuch kann wiederum in SAH-Tabelle 4 abgelesen werden.

SAH-Tabelle 4: Versuche an \varnothing 40 mm SAS 950/1050 Spannstahl mit dem neuen Prüfverfahren

Versuchs-Nr	Schmelze	Spannkraftfakt.	bez. Stromstärke	Laufzeit	Bruch während Vers.	F _{eH}	R _{eH}	F _m	R _m	A ₁₀	A _{gt}	Z
		x R _m	μA/mm ²	h	ja/nein	kN	N/mm ²	kN	N/mm ²	%	%	%
	323625					1240	994	1375	1102	7,8	7	15,9
1	323625	0,8	1,25	239,8	nein	1239	995	1375	1104	5,0	4,7	10,9
2	323625	0,8	1,25	239,5	nein	1232	986	1377	1102	5,8	6,1	11,6
3	323625	0,8	1,25	240,0	nein	1240	991	1371	1096	5,9	5,3	11,7
4	323625	0,8	1,25	240,0	nein	1238	992	1382	1107	6,5	6,1	13,7
5	323625	0,8	1,25	237,0	nein	1238	988	1380	1101	6,7	6,1	9,0
6	323625	0,8	10	718,0	nein	1234	985	1382	1104	6,1	5,6	11,3

Auf Basis der Durchläuferergebnisse der in SAH-Tabelle 3 und in SAH-Tabelle 4 gelisteten Versuchsergebnisse an Realspannstahlproben³ wurden am 3 MN Spannungskorrosionsprüfstand noch die im Miniaturversuch (siehe Abschnitt 2.5.4) als empfindlich getesteten Proben der Variante 2 QT(Bainit) geprüft. Aufgrund der vorliegenden Probenabmessung (kurze Länge) mussten die Proben für den Einsatz im 3 MN

³ Lediglich beim Spannstahl SAS 950/1050, \varnothing 18 mm versagte die Probe 13 nach 1345,8 h, d.h. eine Probe von 14 Proben ein und derselben Schmelze.

Spannungskorrosionsprüfstand (erforderliche Probenlänge = 2.800 mm) gemufft werden. Zu diesem Zwecke wurde an den Probenenden (\varnothing 30 mm) metrische Gewinde aufgeschnitten und über Koppelmuffen und Verlängerungsstäbe für das Spannen im Versuchsstand angepasst. Die Versuchsstäbe 3 und 4 im Prüfbereich wurde zur Spannungsrisskorrosionsprüfung auf \varnothing 24 mm abgedreht und geprüft, siehe SAH-Tabelle 5. Beide Proben versagten erwartungsgemäß nach kurzen Prüfzeiten im vorgesehenen Messbereich Sa entsprechend Abbildung 16 und bestätigen somit die Empfindlichkeit dieser Probenvariante im Vergleich mit den bei der BAM getesteten Miniaturproben derselben Variante. (vgl. Abschnitt 2.5.4)

Versuchs-Nr	Schmelze	Spannkraftfakt.	bez. Stromstärke	Laufzeit	Bruch während Vers.	F_{eH}		F_m	R_m	A_{10}	A_{gt}	Z
						kN	N/mm ²					
		x Rm	$\mu A/mm^2$	h	ja/nein					%	%	%
	VA389835					603	860	874	1247	10,6		26,6
	VA389835								1270			
3 - \varnothing 24,0 mm	VA389835	0,8	1,25	0,5	Bruch im Gefäß							
4 - \varnothing 24,0 mm	VA389835	0,8	1,25	0,8	Bruch im Gefäß							

SAH-Tabelle 5: Versuche an mittels Wärmebehandlung empfindlich eingestellten Proben der Variante 2 QT(Bainit)

Die Empfindlichkeit der Variante 2 QT(Bainit) konnte somit auch für größere Durchmesser (\varnothing 24 mm) anhand von zwei Versuchen bestätigt werden.

2.5.4 Design of Experiments (DOE) an 11 mm Rundzugproben

Für Standzeitversuche mit größerem Durchmesser hatte das Stahlwerk Annahütte Proben für entsprechende Untersuchungen an der BAM hergestellt. Dabei wurde aus den gelieferten Spannstabmaterial mit 15 mm Durchmesser in der BAM Rundzugproben mit 11 mm Durchmesser hergestellt, um die Maximalkräfte der Prüfstände in der BAM von 100 kN nicht zu überschreiten. Die Rundzugproben sind im Längsschnitt in Abbildung 23 dargestellt.

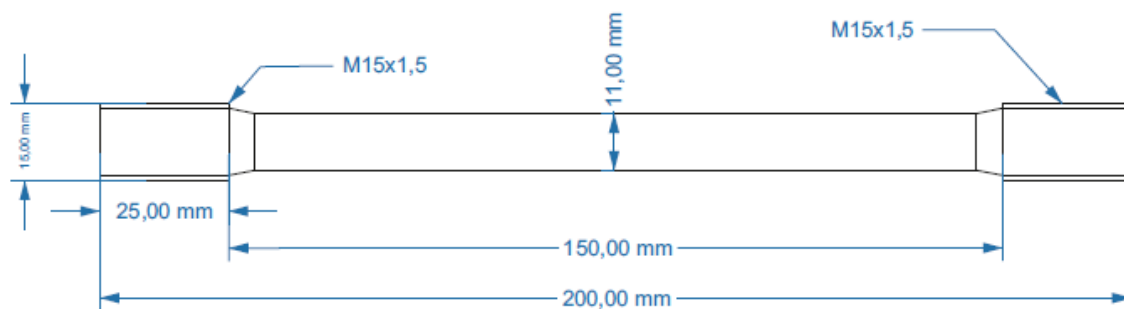


Abbildung 23: Maße der Rundzugproben mit Gewinde.

Es wurden die Varianten mit unterschiedlichen Ausgangsmaterialien bezogen auf die chemische Legierungszusammensetzung, welche anonymisiert zur Wahrung von Betriebsgeheimnissen des Stahlwerks Annahütte (SAH) nach Variante 1, Variante 2 und Variante 3 benannt wurden, verwendet. Jede der drei Varianten wurde in drei Wärmebehandlungszuständen hergestellt: normalisiert (+N), vergütet (+QT) sowie über die Bainitstufe vergütet (+QTB). Bei einer Versuchsreihe aus 42 Versuchen wurde der Einfluss der kathodischen Stromdichte bei Standzeitversuchen auf die Standzeit der 9 Probenvarianten untersucht. Die drei untersuchten kathodischen Stromdichten waren dabei $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,250 \text{ mA cm}^{-2}$ und $0,375 \text{ mA cm}^{-2}$. Versuchsplan und Auswertung wurden mit einer statistischen Versuchsplanungssoftware *DesignExpert Version 13 der Fa. Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA* erstellt und durchgeführt, um die Wechselwirkung zwischen den Einflussgrößen der Standzeit zu ermitteln und daraus statistische Modelle abzuleiten. Die Ergebnisse der einzelnen Standzeiten des sogenannten *Design of Experiments* (DOE) sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Standzeitergebnisse des Design of Experiments (DOE) bei 80% R_m mit Prüflösung A bei 22°C. (roter Pfeil ↑ = Durchläufer)

Run #	Kathodische Stromdichte i_{kat} mA cm ⁻²	Legierungsvariante	Wärmebehandlungszustand	Standzeit h
1	0,375	Variante 2	+N	0,47
2	0,250	Variante 3	+QTB	0,58
3	0,375	Variante 1	+QT	2,66
4	0,375	Variante 3	+N	1,27
5	0,375	Variante 2	+QT	0,52
6	0,250	Variante 1	+QT	2,02
7	0,125	Variante 1	+N	23,82
8	0,375	Variante 3	+N	0,42
9	0,125	Variante 2	+QTB	0,35
10	0,375	Variante 2	+N	1,07
11	0,250	Variante 1	+QTB	3,45
12	0,250	Variante 2	+QT	1,07
13	0,125	Variante 1	+QT	0,95
14	0,375	Variante 2	+QTB	0,19
15	0,375	Variante 2	+QT	1,17
16	0,125	Variante 1	+QTB	1,27
17	0,250	Variante 2	+N	3,83
18	0,125	Variante 2	+QT	2,42
19	0,250	Variante 3	+N	2,32
20	0,125	Variante 1	+QTB	1,08
21	0,125	Variante 2	+QTB	0,45
22	0,250	Variante 2	+QTB	0,25
23	0,125	Variante 3	+N	19,15
24	0,375	Variante 2	+QTB	0,17
25	0,125	Variante 1	+QT	1,10
26	0,375	Variante 1	+N	12,28
27	0,375	Variante 1	+QTB	1,23
28	0,375	Variante 1	+QTB	0,42
29	0,375	Variante 3	+QT	↑ 90,00
30	0,375	Variante 3	+QT	↑ 90,00
31	0,125	Variante 2	+N	1,43
32	0,125	Variante 3	+QT	31,78
33	0,125	Variante 1	+N	↑ 90,00
34	0,125	Variante 2	+QT	1,58
35	0,375	Variante 3	+QTB	0,14
36	0,125	Variante 1	+N	↑ 90,00
37	0,250	Variante 1	+N	13,97
38	0,125	Variante 3	+N	20,9
39	0,125	Variante 3	+QTB	1,58
40	0,125	Variante 3	+QT	↑ 90,00
41	0,250	Variante 3	+QT	↑ 90,00
42	0,375	Variante 3	+QTB	0,22

Ein reduziertes zwei-faktorielles Modell (2FI) mit Transformation durch eine dekadische Logarithmusfunktion wurde für die Modellbildung ausgewählt. Dabei sind die Hypothesentests ANOVA und Lack-of-Fit für den gewählten Modelltyp durchgeführt worden. Die berechneten Kenngrößen dieser Hypothesentests sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Kenngrößen der Hypothesentests ANOVA und Lack-of-Fit für das gewählte reduzierte zwei-faktorielle Modell (2FI) mit Transformation durch eine dekadische Logarithmusfunktion.

	Summe der Quadrate	df	Mittelwert der Quadrate	F-Wert	P-Wert
Modell	28,44	11	2,59	32,28	< 0.0001 signifikant
A-Kathodische Stromdichte	1,48	1	1,48	18,44	0,0002
B-Legierungsvariante	5,08	2	2,54	31,73	< 0.0001
C-Wärmebehandlungszust.	8,80	2	4,40	54,92	< 0.0001
AC	1,23	2	0,6161	7,69	0,0020
BC	8,35	4	2,09	26,06	< 0.0001
Residuen	2,40	30	0,0801		
Lack-of-Fit	1,68	15	0,1119	2,32	0,0569 nicht signifikant
reine Fehler	0,7233	15	0,0482		
Gesamtkorrelationen	30,84	41			

Der F-Wert des ausgewählten Modells beträgt 32,28 und impliziert ein signifikantes Modell. Es besteht nur eine 0,01% Chance, dass ein F-Wert dieser Größe aufgrund von Rauschen auftritt. P-Werte kleiner als 0,05 sind Hinweise auf signifikante Modellterme. Werte oberhalb von 0,10 weisen auf nicht signifikante Modellterme hin. Aus diesem Grund wurde das Modell um die Wechselwirkung AB reduziert; Hier lag ein P-Wert von größer 0,10 vor. A, B und C sowie die Wechselwirkungen AC und BC sind signifikante Modellterme. Der F-Wert von 2,32 des Lack-of-Fit impliziert eine 5,69%ige Chance, dass ein Lack-of-Fit F-Wert dieser Größe aufgrund von Rauschen auftritt. Das Lack-of-Fit ist nicht signifikant, somit scheinen keine Modellterme übergangen worden sein, welche relevanten Einfluss auf die Standzeit haben können.

Zur Beurteilung der Qualität des Modells ist das Bestimmtheitsmaß R^2 in der Statistik zum Fit des Modells in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14: Statistik zum Fit des Modells.

Mittelwert \bar{x}	0,462 h	R^2	0,922
StabW. σ	0,283 h	adjustiertes R^2	0,894
Variationskoef. S	69,66		

Der Wert für R^2 liegt zwischen 0 und 1, wobei größere Werte für genauere Modellanpassungen stehen, der Wert 0,922 steht für eine hohe Anpassungsgüte. Zusätzlich zum Bestimmtheitsmaß R^2 wird das adjustierte Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben, welches bei Hinzunahme nicht signifikanter Einflussfaktoren sinken kann. Das adjustierte Bestimmtheitsmaß R^2 liefert mit knapp 0,9 einen ebenfalls zufriedenstellenden Wert für die Anpassungsgüte.

Bei der Modelldiagnostik werden folgende Modellannahmen überprüft: (i) Die Residuen sind normalverteilt, (ii) die Residuen besitzen eine Homoskedastizität, (iii) die Einzelmessungen sind unabhängig voneinander. Zur Überprüfung der Normalverteilungsannahme wird der Normal-Quantil Plot betrachtet, siehe Abbildung 24.

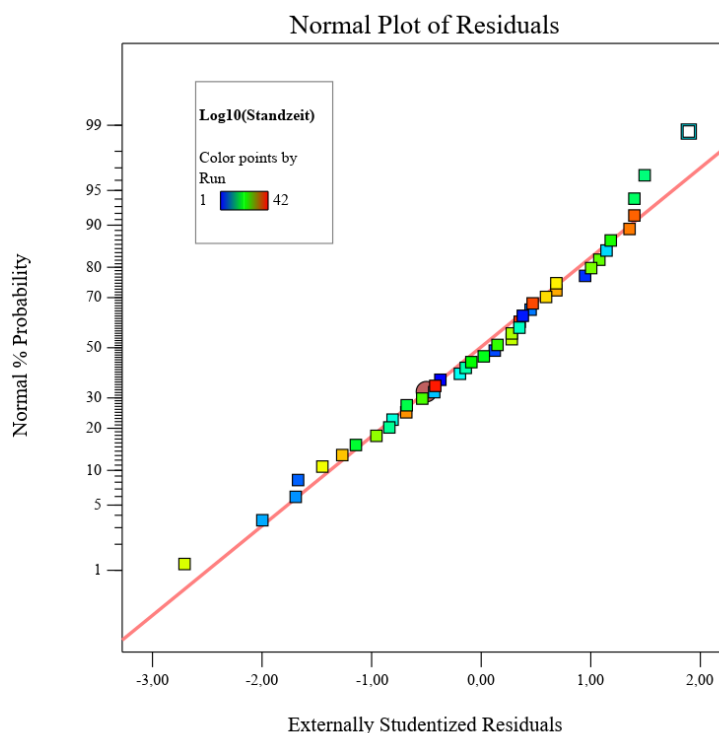


Abbildung 24: Normal-Quantil Plot für die Standzeiten des betrachteten *Design of Experiments* (DOE).

Im Normal-Quantil Plot sind die Mehrzahl der Residuen nahe der eingezeichneten Geraden und beschreiben eine symmetrische Form. Die Normalverteilungsannahme der Residuen ist korrekt.

Um die Annahme der Homoskedastizität zu überprüfen, also dass für alle möglichen Einstellungen der Einflussfaktoren die gleiche Streuung der zufälligen Fehler erwartet wird, wird der Residualplot (Abbildung 25) betrachtet.

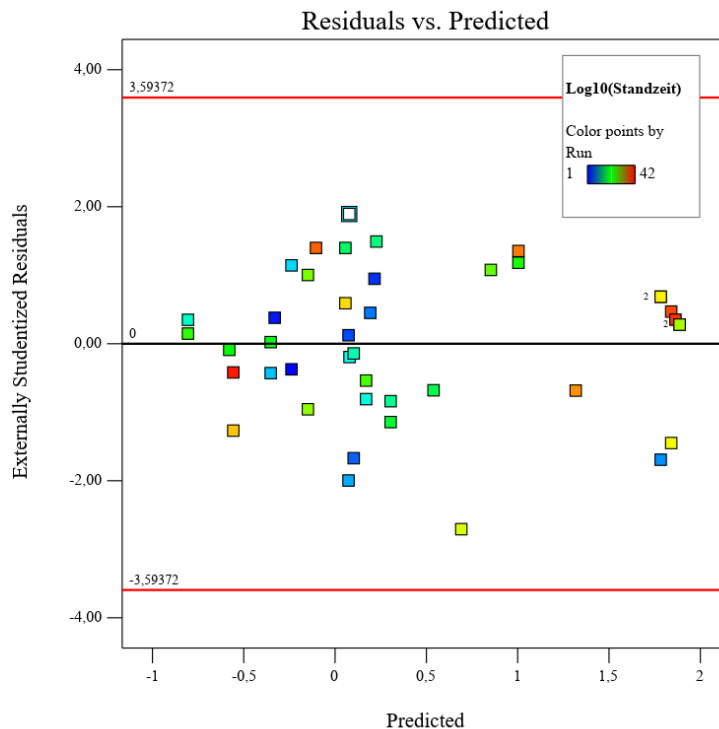


Abbildung 25: Residualplot für die Standzeiten des betrachteten *Design of Experiments* (DOE). Gemessene Residuen vs. vorhergesagte Residuen.

Die Streuung der Residuen über die Spannweite der vorhergesagten Residuen ist größtenteils konstant. Die Annahme der Homoskedastizität scheint erfüllt zu sein, auch wenn eine Struktur bei negativen Werten der vorhergesagten Residuen vorhanden ist. Dies könnte darauf hindeuten, dass höherwertigere (quadratische) Modellterme auf die Standzeit Einfluss nehmen können, welche in diesem Fall nicht modelliert wurden. In diesem Fall wurde sich auf ein reduziertes, zwei-faktorielles Modell beschränkt.

Um die zeitliche Unabhängigkeit der Residuen zu überprüfen, wurde die Zeitreihe der Residuen betrachtet, siehe Abbildung 26.

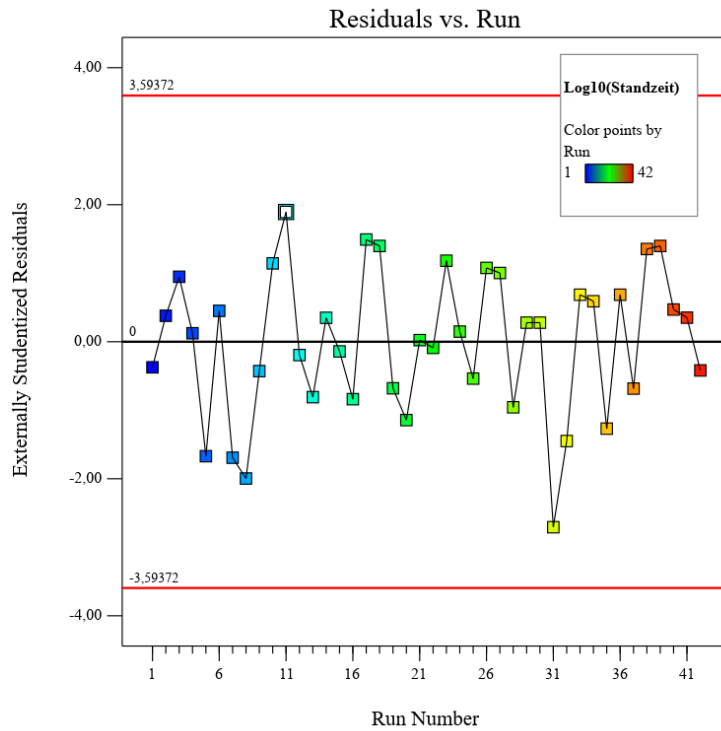


Abbildung 26: Zeitreihe der gemessenen Residuen.

In der Zeitreihe der Residuen sind keine klaren Strukturen zu erkennen. Die Annahme, dass die Einzelwerte zeitlich unabhängig voneinander sind, ist plausibel.

Mit dem nun diagnostizierten Modell sind die Standzeitergebnisse in Abhängigkeit der Stromdichte und verschiedenen Wärmebehandlungszuständen graphisch dargestellt:

- für Legierungsvariante 1 siehe Abbildung 27
- für Legierungsvariante 2 siehe Abbildung 28
- für Legierungsvariante 3 siehe Abbildung 29

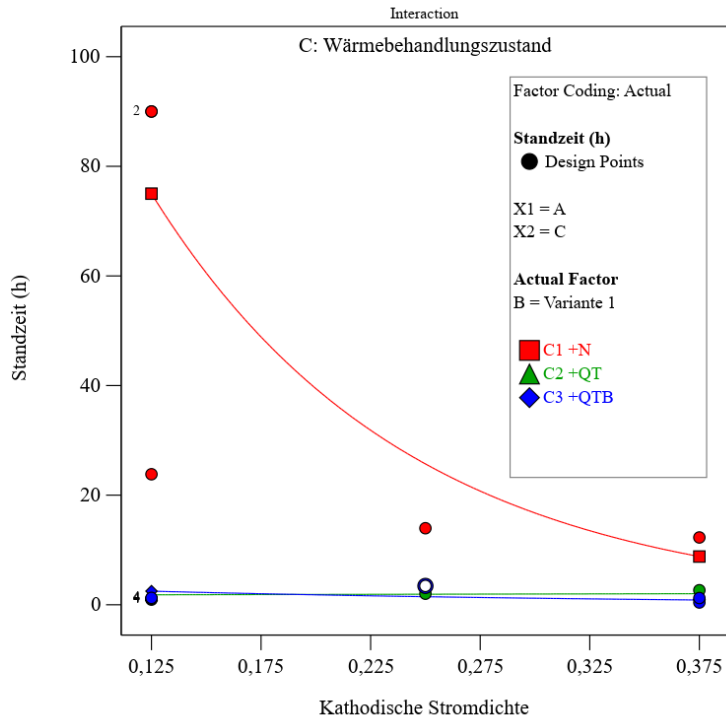


Abbildung 27: Standzeitmodell in Abhängigkeit der kathodischen Stromdichte i_{kat} in mA cm⁻² und dem Wärmebehandlungszustand für Legierungsvariante 1.

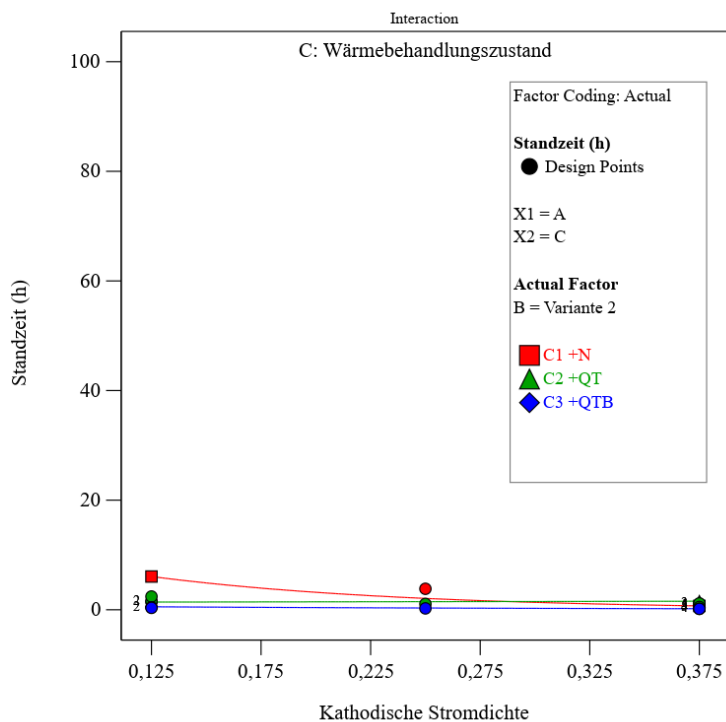


Abbildung 28: Standzeitmodell in Abhängigkeit der kathodischen Stromdichte i_{kat} in mA cm⁻² und dem Wärmebehandlungszustand für Legierungsvariante 2.

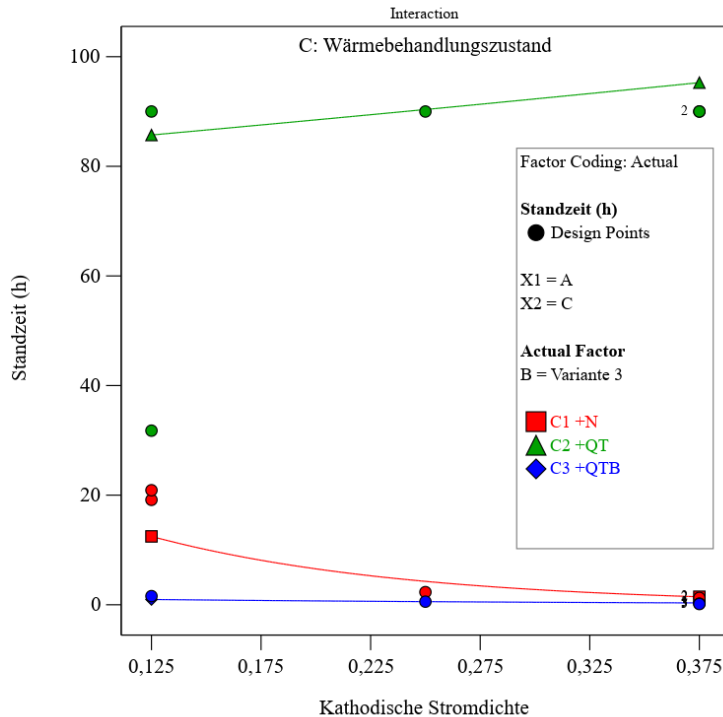


Abbildung 29: Standzeitmodell in Abhängigkeit der kathodischen Stromdichte i_{kat} in mA cm⁻² und dem Wärmebehandlungszustand für Legierungsvariante 3.

Bei Legierungsvariante 1 (Abbildung 27) zeigte sich, dass die Standzeit (im Bereich von ca. 0,4 h bis 3,5 h) des Wärmebehandlungszustands +QT und +QTB unabhängig von der kathodischen Stromdichte ist. Die Standzeit beim Wärmebehandlungszustand +N steigt mit geringerer Stromdichte.

Bei Legierungsvariante 2 (Abbildung 28) zeigte sich, dass die Standzeit jedes Wärmebehandlungszustands unabhängig von der kathodischen Stromdichte kurz ist.

Bei Legierungsvariante 3 (Abbildung 29) ist die Standzeit des Wärmebehandlungszustands +QTB unabhängig von der kathodischen Stromdichte auf niedrigem Niveau. Bei +N steigt die Standzeit mit bei einer kathodischen Stromdichte von 0,125 mA cm⁻² und bei +QT ist die Standzeit unabhängig von der kathodischen Stromdichte auf vergleichsweise hohem Niveau.

Das Standzeitmodell zeigt, dass höhere Stromdichten die Standzeit nicht signifikant verkürzen müssen, mit Ausnahme des Wärmebehandlungszustands +N der jeweiligen Legierungsvarianten 1 und 3. Die Ergebnisse aus den Standzeitversuchen können mit den Beobachtungen aus den Permeationsmessungen in AP 3 erklärt werden. In den Permeationsmessungen mit artgleichen Stahlmembranen lieferten die drei kathodischen

Stromdichten von $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$,

$0,250 \text{ mA cm}^{-2}$ und $0,375 \text{ mA cm}^{-2}$ ähnliche Mengen an permeablen Wasserstoff.

Bei einer Stromdichte von $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$, bei welcher die beste Differenzierbarkeit zwischen Gut- und Schlechtzuständen mit NEPTUN, HENN-BRB, CDS-1670 und CDS-1770 gegeben war, bietet sich der Vergleich mit dem DOE an.

Die untersuchten Rundzugproben haben einen mehr als doppelt so großen Querschnitt (bei 11 mm Durchmesser ca. 95 mm^2) als das in AP 3 untersuchte Drahtmaterial (von ca. 35 mm^2 bis ca. 40 mm^2) aufweisen, jedoch sind die Standzeiten der vermeintlichen Gut- und Schlechtmaterialien ähnlich. Positiv lässt sich daher schlussfolgern, dass die neue Prüfmethode (Prüflösung A, bei $80\% R_m$, 22°C) bei einer kathodische Stromdichte von $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ an Stab-ähnlichem Material ohne Zunderschicht bis zu ca. 100 mm^2 Querschnitt geeignet ist und zwischen Gut- und Schlechtzuständen signifikant differenzieren kann. Das untersuchte Probenmaterial mit größerem Querschnitt könnte somit, analog zum HENN-BRB und NEPTUN, als hoch-empfindlich oder als gering-empfindlich, wie CDS-1670 bzw. CDS-1770, klassifiziert werden.

Die geringe Anzahl an Versuchsergebnisse bei Modellpunkt $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ und das statistische Modell legen nahe, dass bei Variante 1 der normalisierte Wärmebehandlungszustand +N als gering-empfindlich einzuschätzen ist. Dagegen legen die Versuchsergebnisse nahe, dass der (über die Martensitstufe vergütete) Wärmebehandlungszustand +QT und der (über die Bainitstufe vergütete) Wärmebehandlungszustand +QTB als hoch-empfindlich einzustufen sind. Die geringe Anzahl an Einzelmessungen bei $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ und das statistische Modell legen nahe, dass die Legierungsvariante 2 in jeder der untersuchten Wärmebehandlungszuständen als hoch-empfindlich einzustufen ist. Bei der Legierungsvariante 3 im Fall von $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ kathodischer Stromdichte ist der Wärmebehandlungszustand +N als geringer-empfindlich einzustufen. Der Wärmebehandlungszustand +QT lieferte die längsten Standzeiten und kann als gering-empfindlich eingestuft werden. Der Wärmebehandlungszustand +QTB (über die Bainitstufe vergütet) ist unabhängig von der Legierungsvariante als hoch-empfindlich einzustufen und ist entschieden für den Einsatz im Spannbetonbau als ungeeignet anzusehen.

Die Einflüsse der verschiedenen Legierungsvarianten und Wärmebehandlungszustände auf das Standzeitergebnis wurden nicht detailliert untersucht. Probehalber wurde bei

Permeationsmessungen der Einfluss des Wasserstofftransports der verschiedenen Stahlvarianten und Wärmebehandlungszustände untersucht. Dazu wurden an unterschiedlich dicken Stahlmembranen der o.g. Stahlvarianten Permeationsmessungen durchgeführt und effektive Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten D_H angenähert, ein Maß für die integrale Wasserstoff-Transportgeschwindigkeit in einem Werkstoff. Die Werte für D_H liegen bei den untersuchten Stahlvarianten in der gleichen Größenordnung; von $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ein direkter Zusammenhang zwischen D_H und der Standzeit konnte daher nicht gefunden werden. Auch zwischen der Festigkeit und der Standzeit war in dieser Versuchsreihe kein Zusammenhang erkennbar. Die langen Standzeiten der Variante 3 +QT scheinen auf die chemische Zusammensetzung in Legierungsvariante 3 zurückzuführen zu sein. Die Variante 3 +QT scheint dabei aufgrund eines höheren Chrom- und/oder Vanadium-Gehaltes deutlich an Empfindlichkeit zu verlieren.

Die neue Prüfmethode bietet somit grundsätzlich die Möglichkeit, in der Produktentwicklung von Spannstählen eingesetzt zu werden. Dabei kann die Prüfmethode Proben bis 100 mm^2 Querschnitt in verschiedenen Legierungsvarianten und Wärmebehandlungszuständen bei $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ kathodischer Stromdichte anhand der Standzeit differenzieren.

2.6 Arbeitspaket 5: Ringversuch

Nr.	Ziel
2.6	Neues Verfahren an vorhandenen Prüfständen installieren
	Auswertung der Versuche mit neuem Prüfverfahren

Neue Verfahren installieren:

Im AP 5 wurde die neu entwickelte Prüfmethode an chargengleichen Abschnitten eines Spannstahldrahtproduktes auf ihre Reproduzierbarkeit getestet. Prüfgegenstand sind jeweils kalt-gezogene Spanndrähte einer Charge des St 1470/1670, Durchmesser 7 mm (rund, glatt) der *Fa. Nedri* mit aktueller bauaufsichtlicher Zulassung in Deutschland, die der BAM im Lieferzustand zur Verfügung gestellt wurden. Die neue Prüfmethode arbeitete bei 80% R_m mit polierten Oberflächen, welche unter kathodischer Polarisierung mit $i_{kat.} = 0,125 \text{ mA cm}^{-2}$ in Prüflösung A bei 22°C beladen wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit der Kräfte zwischen den Ringversuchsteilnehmern wurde ein konstantes Spannungsniveau von 80% der Nennzugfestigkeit R_m (1670 MPa) gefordert. Die vorherige Bestimmung der normativ geforderten Ist-Festigkeiten der Stichproben in Zugversuchen wurde bei diesem Ringversuch nicht gefordert, da es um die Fragestellung der Anwendbarkeit und Reproduzierbarkeit des neuen Prüfverfahrens ging und nicht um eine konkrete Neuzulassung dieses Spanndrahtproduktes.

Die neue Prüfmethode und der neue technischen Aufbau, der sich aus der Anwendung der kathodischen Polarisierung ergibt, wurden bei den teilnehmenden Prüfinstituten und Firmen mit werkseigener Produktionskontrolle implementiert. Durch eine entsprechende Dienstreise-Tätigkeit implementierte die BAM das neue Prüfverfahren bei den Ringversuchsteilnehmern. Darunter waren folgende Institute bzw. Firmen vertreten:

- cbm TU München, München, D
- Institut für Baustoffforschung RWTH Aachen (ibac), Aachen, D
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, D
- IBMB MPA TU Braunschweig, Braunschweig, D
- NEDRI Spanstaal B.V., Venlo, NL
- MPA Nordrhein-Westfalen, Dortmund, D
- Stahlwerk Annahütte (SAH), Ainring-Hammerau, D

Die Prüfinstitute wurden zur anonymisierten Darstellung im Weiteren alphabetisch durch Großbuchstaben ersetzt. Die Reihenfolge der Teilnehmeraflistung entspricht nicht der alphabetischen Reihenfolge. Bei der Implementierung des Prüfverfahrens wurde die neue Prüfzelle für stehende und liegende Versuchsstände adaptiert, beispielhaft ist der Versuchsaufbau in Abbildung 30 gezeigt.

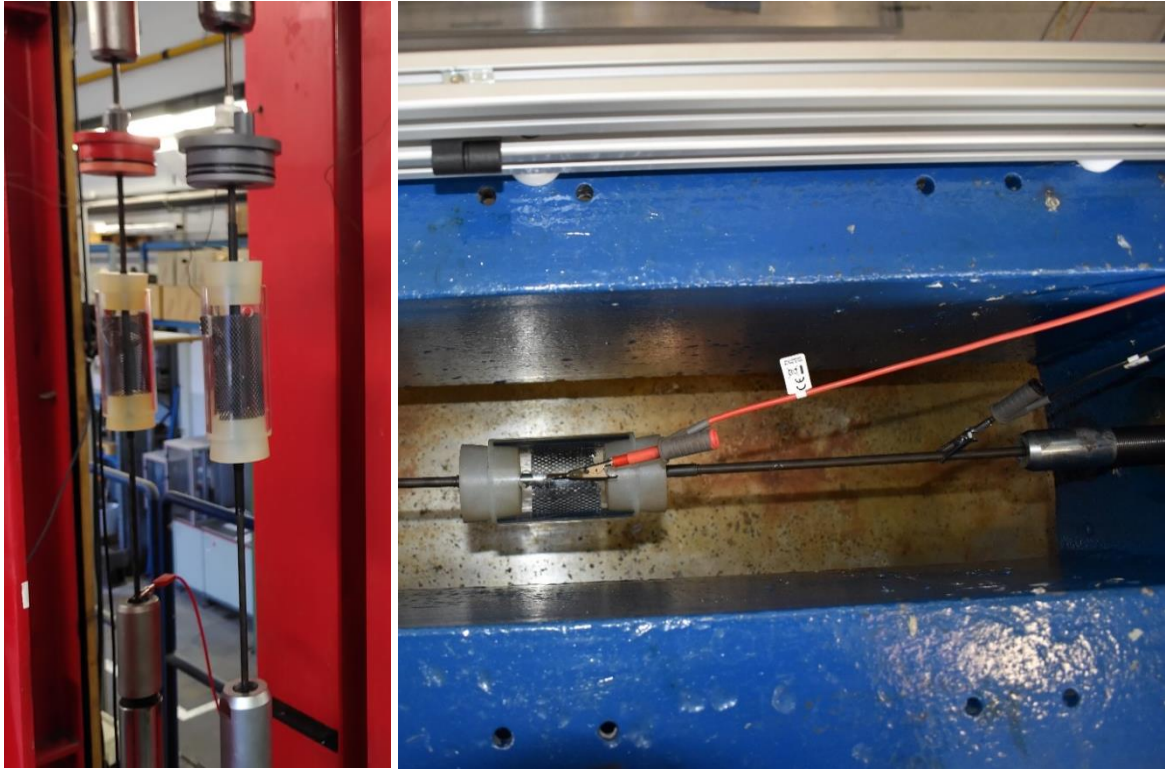


Abbildung 30: Versuchsaufbau für stehende (links) und liegende Prüfstände (rechts).

Für die Versuchsdurchführung wurde von der BAM eine detaillierte Prüfanleitung zur Probenvorbereitung, Versuchsaufbau und -durchführung erstellt und an die Teilnehmer übergeben. Die elektrische Kontaktierung erfolgte durch Klemmen an Spannstahl und Gegenelektrode über isolierte Messleitungen zu den Eingängen der für die Versuche bereitgestellten *Wenking MP-87* Potentiostaten/Galvanostaten der *Fa. Bank*, welche im galvanostatischen Betrieb geschaltet waren.

Bei den Vor-Ort-Terminen beriet die BAM die Prüfinstitute und Firmen beim Ansatz des jeweils ersten Versuchs. Häufige Fehlerquellen bei nicht korrekt durchgeführter Prüfung waren:

- unsachgemäßer Kontakt der Prüflösung mit eisenhaltigen Materialien beim Ansatz und während der Vortemperierung der Prüflösung
- ungenaue Bestimmung der Prüfoberfläche, welche während des Versuchs in Kontakt mit der Prüflösung ist. Daraus folgt eine fehlerhafte Stromeinstellung
- fehlerhaftes Handling des Potentiostaten/Galvanostaten
- Auslaufen der Prüflösung während des Versuchs durch unsachgemäße Abdichtung der Prüfzelle

Zur Prävention gegen diese groben Durchführungsfehler wurden entsprechende Texte und Notizen dem Normentwurf hinzugefügt.

Der pH-Wert und die spezifische Leitfähigkeit der Prüflösung A aus den jeweiligen Prüfinstituten/Firmen wurden bei gleicher Temperatur von 22°C in den Laboren der BAM mit portablen Messgeräten der *Fa. Knick* bestimmt. Die Messwerte sollen Hinweise darauf geben, ob die unterschiedlichen Ringversuchsteilnehmer die normative Prüflösung A korrekt ansetzten. Abbildung 31 zeigt die pH-Werte und Abbildung 32 zeigt die spezifische Leitfähigkeit der Prüflösungsproben der einzelnen Prüfinstitute.

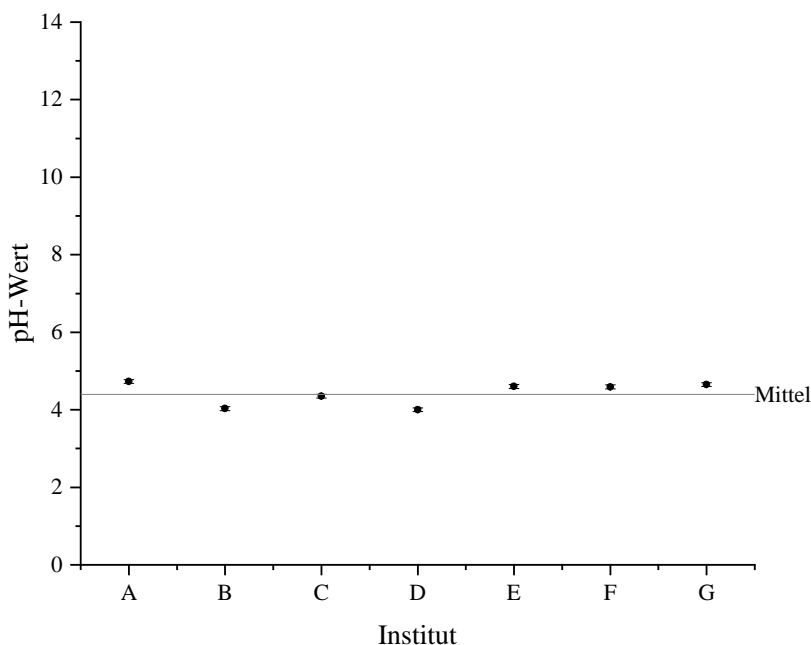


Abbildung 31: pH-Werte der Stichproben von Prüflösung A hergestellt in den jeweiligen Prüflaboratorien. Die pH-Werte wurden in den Laboren der BAM bei einer Temperatur von 22°C ermittelt.

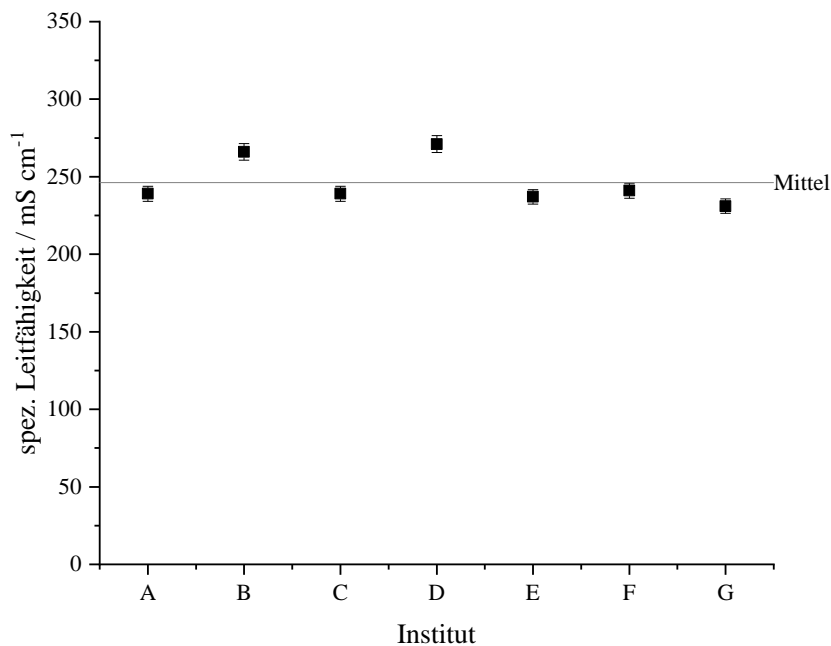


Abbildung 32: Spezifische Leitfähigkeiten der Stichproben von Prüflösung A hergestellt in den jeweiligen Prüflaboratorien. Die spez. Leitfähigkeit wurden in den Laboren der BAM bei einer Temperatur von 22°C ermittelt.

Beim pH-Wert sind Unterschiede messbar, welche jedoch, bezogen auf den Mittelwert, eine geringe Abweichung zeigen. Bei der spezifischen Leitfähigkeit sind ebenfalls Abweichungen zwischen den Instituten erkennbar. Bei gleicher Temperatur steigt die spezifische Leitfähigkeit mit fallenden pH-Wert in Prüflösung A. Generell sind die spezifischen Leitfähigkeiten in einem erhöhten Bereich, typisch für wässrige Elektrolyte mit hoher Konzentration an gelösten Salzen. Es ist davon auszugehen, dass die Prüflösung A bei jedem der Ringversuchsteilnehmer korrekt nach [1] angesetzt wurde. Ein Einfluss vom pH-Wert und der spezifischen Leitfähigkeit auf die Standzeiten im Ringversuch ist nicht erwartbar. Die mittlere Labortemperatur der einzelnen Prüflaboratorien des jeweils ersten Versuchs ist in Abbildung 33 dargestellt.

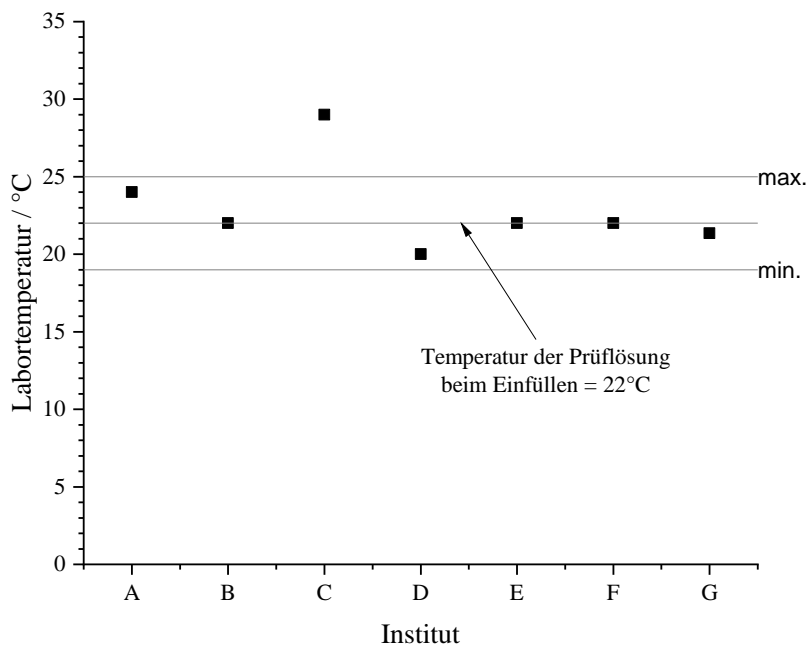


Abbildung 33: Labortemperatur in den jeweiligen Prüflaboratorien der Prüfinstitute und Firmen, gemessen beim Ansatz der ersten Versuche.

In der Prüfanleitung zum Ringversuch wurde ein Temperaturbereich von $22^{\circ}\text{C} \pm 3 \text{ K}$ gefordert. Stichproben A, B, D, E, F und G konnten in ihren Prüfräumlichkeiten die Grenzwerte einhalten, in Stichprobe C lag die gemessene Labortemperatur oberhalb des geforderten Bereichs. Zu Beginn der Experimente lag die Prüflösungstemperatur bei 22°C , die Labortemperaturen können jedoch über die Prüfzeit auch die Temperatur der Prüflösung verändern. Bei Prüflösung A können Temperaturänderungen die spezifische Leitfähigkeit und den pH-Wert beeinflussen. Aus der thermodynamischen Betrachtung in AP 1 ist bei einer Temperaturerhöhung bis ca. 50°C jedoch keine veränderte Tendenz zu anderen Grenzflächenreaktionen mit Prüflösung A wahrscheinlich. Darüber hinaus können aber Temperaturänderungen die Potentiallage und die Kinetik der Reaktionen an der Phasengrenze Stahl/Prüflösung ändern, so erhöht sich beispielweise der IR-Drop korrigierte Polarisationswiderstand, vgl. AP 1. Die Standzeitergebnisse sollten daher auf einen Einfluss des pH-Werts, der spezifische Leitfähigkeit und der Labortemperatur untersucht werden.

Auswertung des Ringversuchs:

Die Standzeitergebnisse des Ringversuchs sind als Rohdaten in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Standzeiten in Stunden (h) der Ringversuchscharge des CDS-1670 mit neu entwickelten Prüfverfahren bei den einzelnen anonymisierten Prüfinstituten und Firmen. (roter Pfeil ↑ = Durchläufer)

Institut/Firma	A	B	C	D	E	F	G
	28,7	1,6	58,4	2,8	1,3	22,7	44,6
	28,9	28,8	↑ 72,0	25,6	50,1	36,3	47,9
	29,8	35,4	↑ 72,0	28,5	56,8	47,2	53,8
	30,7	38,5	↑ 72,0	30,4	72,7	94,4	58,7
		49,7	↑ 72,0	32,7	83,5	113,7	60,5
		52,2	↑ 72,0	33,6	90,8	↑ 217,6	76,2
		53,6		44,1	91,9		
		55,2		50,6			

Abbildung 34 zeigt einen Boxplot der einzelnen Stichproben. Der Whisker ist die Spannweite zwischen Minimum- und Maximum und die Boxen zeigen den Bereich des Interquartilsabstands (Abstand vom 25% bis 75% Quantil) um den Median (das 50% Quantil).

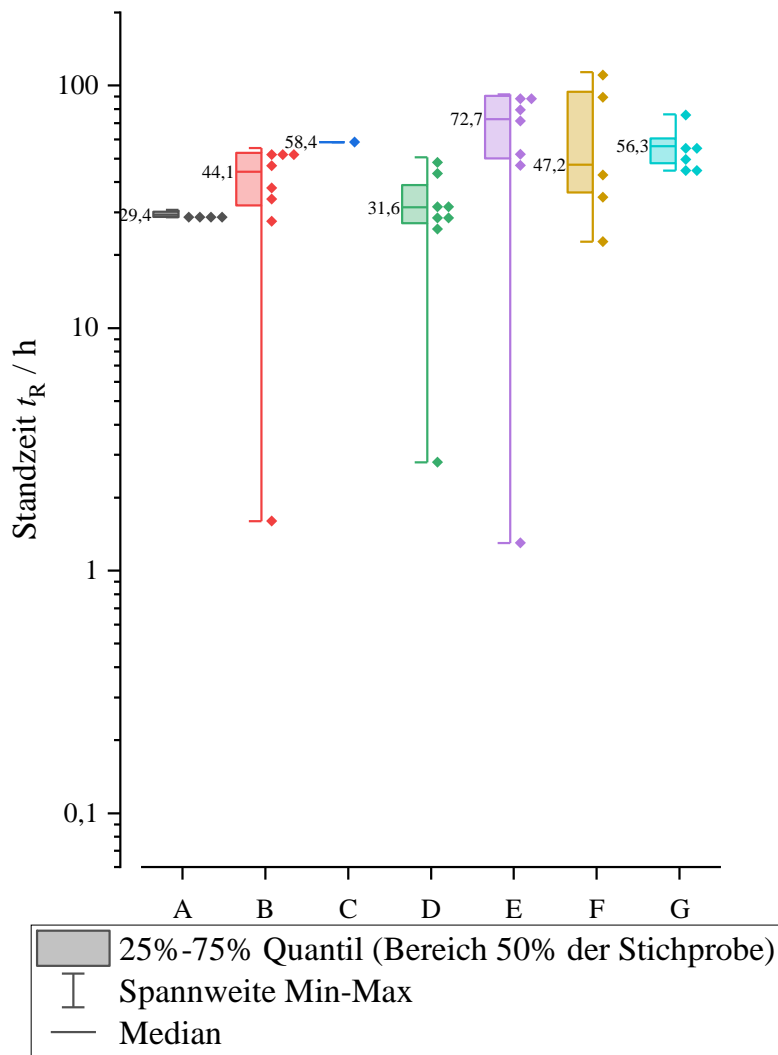


Abbildung 34: Boxplot zur deskriptiven Statistik der Ringversuchsergebnisse mit ausschließlich Drahtbrüchen.

Erwartungsgemäß sollten die Mediane einer Charge des CDS-1670 in jeder Stichprobe mit hoher Sicherheit über 10 h liegen; Das legen die Ergebnisse aus AP 3 nahe. In jeder Stichprobe, also bei den Testinstituten A-G, liegt der Median oberhalb von 20 h, der Interquartilsabstand vom 25% bis 75% Quantil kann bei den Stichproben A, B, D, E, F und G angegeben werden und liegt ebenfalls über 20 h Standzeit.

Eine Reproduzierbarkeit und Anwendbarkeit der neuen Prüfmethode scheint damit gegeben. Allerdings existieren in den Stichproben B, D und E auch frühe Brüche weit unterhalb der Mediane und des 25%-75% Quantilbereichs.

Um eine Bewertung dieser Ergebnisse zu ermöglichen, ist eine detailliertere statistische Auswertung zwingend erforderlich. Deskriptive Statistikkennwerte zu den einzelnen Stichproben sind in Tabelle 16 gezeigt.

Tabelle 16: Deskriptive Statistik der Ringversuchsergebnisse. Betrachtet wurden ausschließlich Drahtbrüche.

Institut/Firma	A	B	C	D	E	F	G
n	4	8	1	8	7	5	6
Median	29,4	44,1	58,4	31,6	72,7	47,2	56,3
Mittelwert \bar{x}	29,5	39,4	-	31,0	63,9	62,9	57,0
StabW. σ	0,9	18,0	-	14,1	32,0	39,2	11,2
Variationskoef. S	0,031	0,458	-	0,455	0,500	0,623	0,197
Minimum	28,7	1,6	-	2,8	1,3	22,7	44,6
Maximum	30,7	55,2	-	50,6	91,9	113,7	76,2

Als relatives Streumaß zum Stichprobenvergleich ist der Variationskoeffizient S geeignet, also der Quotient aus Standardabweichung und Mittelwert. Da die Standardabweichung bei jeder Stichprobe kleiner als der Mittelwert ist, wird $S < 1$. Stichprobe A hat die geringste Ergebnisstreuung und Stichprobe F die Größte. Das Prüfinstitut C kann hinsichtlich der weiteren deskriptiven Statistik nicht untersucht werden, da hier lediglich ein Standzeitergebnis neben 5 Durchläufern erzielt wurde und somit nur der Median bestimmt werden kann.

Um die Stichproben miteinander vergleichen zu können, muss zunächst geklärt werden, ob alle erhobenen Daten in die Auswertung Eingang finden sollen oder ob einige als Ausreißer vernachlässigt werden dürfen. Dazu wurde, mit Hilfe der Statistikfunktion der Software *Origin 2021* ein Grubbs-Test für jede Stichprobe durchgeführt, um hierbei Ausreißer zu identifizieren. Die Ergebnisse zum Ausreißer-Test sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Ausreißer Test Statistik (Grubbs-Test) der Standzeiten pro Stichprobe (nur Brüche, keine ausgebauten Drähte) auf 95% Sicherheitsniveau.

Institut/Firma	A	B	C	D	E	F	G
Wert mit größtem G	30,7	1,6	-	2,8	1,3	113,7	76,2
G Statistisch	1,280	2,093	-	1,999	1,958	1,297	1,714
kritischer G-Wert	1,481	2,127	-	2,127	2,020	1,715	1,887
geschätztes P	0,57	0,07	-	0,12	0,09	0,82	0,22
P-Grenzwert	0,05	0,05	-	0,05	0,05	0,05	0,05
Ausreißer?	nein	nein	-	nein	nein	nein	nein

Bei keiner der Stichproben konnte auf einem 95% Sicherheitsniveau ein Ausreißer identifiziert werden. Somit müssen alle gemessenen Standzeiten mit Bruch in die Bewertung des Ringversuchs einfließen. Als weitere Überprüfung der einzelnen Stichproben wurde statistisch

getestet, ob die Daten der Stichprobe aus einer normalverteilten Gesamtpopulation gezogen wurden. Dazu wurde ein Normalverteilungs-Test nach Kolmogorov und Smirnov durchgeführt und die Kennwerte in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Ergebnisse des Normalverteilungs-Tests nach Kolmogorov und Smirnov.

Institut/Firma	A	B	C	D	E	F	G
n	4	8	1	8	7	5	6
Kolmogorov/Smirnov-p-Wert	0,252	0,216		0,225	0,190	0,255	0,209
p Grenzwert	1	0,829		0,774	1	0,898	1
Population normalverteilt?	ja	ja		ja	ja	ja	ja

Mit 95%iger Sicherheit sind die Daten der Stichprobe aus einer normalverteilten Gesamtpopulation stammend. Dies ist für einen Ringversuch, bei der nur eine Spannstahlcharge untersucht wurde, erwartbar und ist ein weiterer Hinweis auf die Reproduzierbarkeit und Anwendbarkeit der neuen Prüfmethode. Dies ist auch ein Kriterium dafür, die einzelnen Stichproben gesammelt zu betrachten. Um dies zu legitimieren, wurde in mehreren t-Tests jeweils die Mittelwerte zweier Stichproben auf einem 95% Sicherheitsniveau verglichen. Zum einen im Fall gleicher Varianz und zum anderen im Fall bei dem eine gleiche Varianz nicht vorausgesetzt wurde. Der t-Test wurde an Stichprobenpaarungen durchgeführt, welche die größten Differenzen zwischen den Mittelwerten zeigten. Die Interpretation der t-Tests ist in Tabelle 19 festgehalten.

Tabelle 19: t-Teststatistik für den Vergleich zweier Stichproben. Fall 1: gleiche Varianz vorausgesetzt; Fall 2: gleiche Varianz nicht vorausgesetzt. Null Hypothese Mittelwert1-Mittelwert2 = 0.

Institut/Firma	Mittelwert1	Mittelwert2	signifikant unterschiedlich? im Fall 1	signifikant unterschiedlich? im Fall 2
A/B	29,5 h	39,4 h	nein	nein
B/D	39,4 h	31,0 h	nein	nein
D/E	31,0 h	63,9 h	nein	nein
E/F	63,9 h	62,9 h	nein	nein
F/G	62,9 h	57,0 h	nein	nein

Da die Vergleichbarkeit nach t-Test und die Normalverteilungsannahme der Stichproben untereinander gegeben ist, wird dadurch auch eine gemeinsame Betrachtung der Standzeiten valide.

Um die Wahrscheinlichkeitsverteilung der normalverteilten Population zu schätzen, wird die einseitige Student-t-Verteilung verwendet, um das 5% und 1% Quantil der Verteilung zu

bestimmen. Neben dem Median könnte das 5% oder das 1% Quantil der Ringversuchsergebnisse für ein Konformitätskriterium herangezogen werden. Zur Bestimmung der Quantile der Student-t-Verteilung wurde Gleichung 12 und Gleichung 13 verwendet.

$$t_{0,05/0,01} = \bar{x} - \left(k_{0,95/0,99} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right) \quad (12)$$

$$t_{0,95/0,99} = \bar{x} + \left(k_{0,95/0,99} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right) \quad (13)$$

Die t-Konstanten $k_{0,95/0,99}$ sind für die jeweiligen Sicherheitsniveaus und für die jeweilige Anzahl von Freiheitsgraden tabelliert. Die t-Verteilung erlaubt – insbesondere für kleine Stichprobenumfänge – die Berechnung der Verteilung der Differenz vom Mittelwert der Stichprobe zum wahren Mittelwert der Grundgesamtheit. Somit erlaubt der Student-t-Ansatz für die kleinen Stichprobenumfänge in diesem Ringversuch eine sichere Schätzung der Verteilung und der Quantile.

Für die Stichproben A, B, D, E, F und G wurden entsprechende $t_{0,05}$ und $t_{0,01}$ Quantile der Student-t-Verteilung ermittelt, welche eine Schätzung der Verteilung der unbekannt, normalverteilten Gesamtpopulation für frühe Bruchzeiten darstellen. Zu größeren Werten wurde das $t_{0,95}$ und das $t_{0,99}$ Quantil ermittelt. Der $t_{0,05}$ bedeutet, dass in 5 von 100 Fällen, also mit 95%iger Sicherheit, die Standzeiten unterhalb der entsprechenden Werte liegen. Auf dem nächsthöheren Konformitätsniveau bei $t_{0,01}$ bedeutet dies, dass in 1 von 100 Fällen, also mit 99%iger Sicherheit, Standzeiten unterhalb der entsprechenden Werte liegen. Die Angabe der unteren Quantile $t_{0,01}$ und $t_{0,05}$ können entscheidend für die Festlegung eines Grenzwertes sein. Wie bereits in AP 3 gezeigt wurde, handelt es sich beim CDS-1670 um ein Spannstahldrahtprodukt mit gering-einzuschätzender Empfindlichkeit gegenüber SpRK. Spannstahlprodukte, welche ähnliche Standzeiten wie der CDS-1670 erreichen, können ebenfalls als gering-empfindlich bewertet werden. Folglich kann zur Begrenzung der maximalen Versuchsdauer z.B. das $t_{0,95}$ oder $t_{0,99}$ Quantil des CDS-1670 als Orientierung genutzt werden. Versuche welche länger als das $t_{0,95}$ bzw. $t_{0,99}$ Quantil andauern, können als Durchläufer markiert und ausgebaut werden. Alle besprochenen Quantile der einzelnen Stichproben sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Schätzwerte, Quantile nach Student-t-Verteilung für den einseitigen Vertrauensbereich auf dem 95% bzw. 99% Sicherheitsniveau.

Institut/Firma	A	B	C	D	E	F	G
n	4	8	1	8	7	5	6
Mittelwert \bar{x}	29,5 h	39,4 h	-	31,0 h	63,9 h	62,9 h	57,0 h
StabW σ	0,9 h	18,0 h	-	14,1 h	32,0 h	39,2 h	11,2 h
Freiheitsgrad df = n-1	3	7	0	7	6	4	5
$k_{0,95}$	2,353	1,895	-	1,895	1,943	2,132	2,015
$t_{0,05}$	28,4 h	27,0 h	-	21,6 h	40,4 h	25,5 h	47,7 h
$t_{0,95}$	30,6 h	51,5 h	-	40,5 h	87,3 h	100,2 h	66,2 h
$k_{0,99}$	4,541	2,998	-	2,998	3,143	3,747	3,365
$t_{0,01}$	27,4 h	19,8 h	-	16,1 h	25,9 h	-2,8 h	41,5 h
$t_{0,99}$	31,6 h	58,7 h	-	46,0 h	101,8 h	128,5 h	72,4 h

Für die Auswertung der einzelnen Stichproben wird deutlich, dass bei jeder auswertbaren Stichprobe $t_{0,05}$ nicht unter 20 h liegt, somit liegen statistisch in 5 von 100 Fällen die Standzeiten unter den $t_{0,05}$ Quantilen, also mit 95%iger Sicherheit nicht unter 20 h. Dies relativiert statistisch die Existenz der frühen Brüche bei den Stichproben B, D und E. Der größte Wert aus dem Ringversuch für $t_{0,95}$ wird wiederum bei ca. 100 h Standzeit geschätzt. Bei Erhöhung der statistischen Sicherheit im Konfidenzintervall von $t_{0,01}$ bis $t_{0,99}$ ergeben sich breitere Intervalle, welche bei den Stichproben A, B, D, E und G von ca. 15 h Standzeit (für $t_{0,01}$) bis ca. 100 h (für $t_{0,99}$) reichen. In Stichprobe F werden jedoch negative $t_{0,01}$ Quantile berechnet. Negative Werte für $t_{0,01}$ sind prüftechnisch unmöglich und indizieren, dass der Stichprobenumfang bei F mit derer vergleichsweise hohen, relativen Streuung (Variationskoeffizient $S=0,623$) zu klein für die Angabe eines 99%igen Sicherheitsniveaus war. Da die Vergleichbarkeit und Normalverteilung der Stichproben untereinander gegeben ist, konnte statistisch geschlussfolgert werden, dass die Daten aus der gleichen Gesamtpopulation stammen. In Tabelle 21 sind die für die Schätzung nach Student-t-Verteilung die Quantile für den einseitigen Vertrauensbereich bei 95% bzw. 99% Sicherheitsniveau aller Standzeitergebnisse errechnet worden.

Tabelle 21: Die Quantile nach Student-t-Verteilung für den einseitigen Vertrauensbereich bei 95% bzw. 99% Sicherheitsniveau geschätzt für die gesamten Ringversuchsergebnisse (nur Spannstahlbrüche betrachtet).

	Gesamt
n	39
Mittelwert \bar{x}	47,2 h
StabW σ	25,3 h
Variationskoeffizient S	0,536
Freiheitsgrad df = n-1	38
$k_{0,95}$ für df=30	1,697
$t_{0,05}$ (Gesamt)	40,3 h
$t_{0,95}$ (Gesamt)	54,1 h
$k_{0,99}$ für df=30	2,457
$t_{0,01}$ (Gesamt)	37,3 h
$t_{0,99}$ (Gesamt)	57,2 h

Die Gesamtbetrachtung schätzt das $t_{0,01}$ (Gesamt) auf 37,3 h, der Variationskoeffizient liegt hier bei $S=0,536$. Das $t_{0,01}$ (Gesamt) ist jedoch als Grenzwert ungeeignet, da ein Konformitätskriterium auch für größere relative Streuungen, welche sich in den Einzelinstituten oder Firmen ergeben können, robust anwendbar sein muss und eine derart exakte Schätzung der Verteilung für kleine Stichprobenumfänge von ca. 6 Versuchen nur in Ausnahmefällen abbildbar ist.

Aus prüftechnischer Sicht wird ein praktischer Grenzwert angestrebt, der gegen die unterschiedlichen Ergebnisstreuungen der einzelnen Prüfinstitute robust ist. Als eine weitere Möglichkeit könnte aus den $t_{0,05}$ Quantil jeder Stichprobe ein übergeordnetes 5% Quantil dieser Werte bestimmt werden, sodass in 5 von 100 Fällen das $t_{0,05}$ nicht unterhalb eines Wertes liegen kann. Somit könnten die verschiedenen Streuungen der einzelnen Stichproben vernachlässigt werden. Mit den $t_{0,05}$ bzw. $t_{0,95}$ Quantilen aus Tabelle 20 wird das übergeordnete $t_{0,05}^*$ Quantil nach Gleichung 14 bzw. das übergeordnete $t_{0,95}^*$ Quantil nach Gleichung 15 berechnet:

$$t_{0,05}^* = \overline{t_{0,05}} - \left(k_{0,95/0,99} * \sigma_{0,05} \frac{1}{\sqrt{n}} \right) \quad (14)$$

$$t_{0,95}^* = \overline{t_{0,95}} + \left(k_{0,95/0,99} * \sigma_{0,95} \frac{1}{\sqrt{n}} \right) \quad (15)$$

Sowohl die Variablen für die Berechnung als auch die Ergebnisse für die übergeordneten Quantile $t_{0,05/0,95}^*$ sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Die Berechnung der übergeordneten Quantile nach Student-t-Verteilung für den einseitigen Vertrauensbereich bei 95% bzw. 99% Sicherheitsniveau geschätzt aus den $t_{0,05}$ und $t_{0,95}$ Quantilen der einzelnen Stichproben.

	für die $t_{0,05}$ Einzelwerte	für die $t_{0,95}$ Einzelwerte
Mittelwerte $\bar{t}_{0,05/0,95}$	$\bar{t}_{0,05} = 31,8$ h	$\bar{t}_{0,95} = 62,7$ h
Standardabweichung σ	$\sigma_{0,05} = 10,1$ h	$\sigma_{0,95} = 27,1$ h
für $k_{0,95}$ bei $df=5$	2,015	2,015
$t_{0,05}^*$ ($P=95\%$)	22,7 h	n.b.
$t_{0,95}^*$ ($P=95\%$)	n.b.	87,2 h
für $k_{0,99}$ bei $df=5$	3,365	3,365
$t_{0,05}^*$ ($P=99\%$)	16,6 h	n.b.
$t_{0,95}^*$ ($P=99\%$)	n.b.	103,5 h

Zur Interpretation der Ringversuchsergebnisse für das übergeordnete Quantil $t_{0,05}^*$ ($P=95\%$) = 22,7 h kann geschlussfolgert werden:

- In 5 von 100 Fällen schätzen Prüfinstitute ihre Stichprobe mit einem $t_{0,05}$ Quantil unterhalb von 22,7 h. Also liegt die Schätzung des $t_{0,05}$ mit 95%iger Sicherheit oberhalb von 22,7 h.
- $t_{0,05}^*$ ($P=99\%$) bedeutet: In 1 von 100 Fällen schätzen Prüfinstitute ihre Stichprobe mit einem $t_{0,05}$ Quantil unterhalb von 16,6 h ein. Das heißt mit 99%iger Sicherheit liegt die Schätzung des $t_{0,05}$ Quantils oberhalb von 16,6 h.
- $t_{0,95}^*$ ($P=95\%$) bedeutet: In 5 von 100 Fällen schätzen Prüfinstitute ihre Stichprobe mit einem $t_{0,95}$ Quantil oberhalb von 87,2 h ein. Das heißt mit 95%iger Sicherheit liegt die Schätzung des $t_{0,95}$ Quantils unterhalb von 87,2 h.
- $t_{0,95}^*$ ($P=99\%$) bedeutet: In 1 von 100 Fällen schätzen Prüfinstitute ihre Stichprobe mit einem $t_{0,95}$ Quantil oberhalb von 103,5 h ein. Das heißt mit 99%iger Sicherheit liegt die Schätzung des $t_{0,95}$ Quantils anhand der Ringversuchsergebnisse unterhalb von 103,5 h.

Die berechneten übergeordneten Quantile können in AP 6 für die Empfehlung von Grenzwerten (Konformitätskriterien) und der Festlegung einer maximalen Versuchsdauer Orientierung bieten.

Aus dem Vergleich der Ringversuchsergebnisse mit den gemessenen Unterschieden beim pH-Wert, der spezifischen Leitfähigkeit und den gemessenen Labortemperaturen konnten keine Rückschlüsse auf eine Beeinflussung der Prüfung gezogen werden. Somit scheint die neue Prüfmethode gegenüber derartigen „geringen“ Änderungen in den Prüfparameter robust zu sein.

Aus der Sichtung der Dokumente zur Kalibrierung der Kraftmessgeräte, bei denen u.a. die verwendeten Kraftmessgeräte in bestimmte Güteklassen von 0,5, 1, 2 und 3 eingeteilt wurden, und dem Vergleich dieser Angaben mit den jeweiligen Variationskoeffizienten S konnten keine Rückschlüsse gezogen werden.

2.7 Arbeitspaket 6: Auswertung und Entwurf einer neuen Prüfnorm

Nr.	Ziel
2.7	Zusammenstellung der Ergebnisse
	Ausarbeitung einer neuen Prüfnorm

Zusammenstellung der Ergebnisse:

Die Ergebnisse, welche an Spannstahldrähten erzielt wurden, sind in diesem AP 6 zusammengefasst. Die Ringversuchsergebnisse aus AP 5 am CDS-1670 wurden mit den Ergebnissen am CDS-1770, HENN-BRB und NEPTUN verglichen. Die Standzeitergebnisse dieser Drähte sind in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: Standzeiten in Stunden (h) der CDS-1770, HENN-BRB und NEPTUN mit neu entwickelten Prüfverfahren.

Spannstahldraht	CDS-1770	HENN-BRB	NEPTUN
Standzeiten in h	19,69	1,38	0,47
	20,99	1,61	0,66
	33,04	1,88	0,68
	33,88	2,96	0,73
	41,25	3,21	0,76
	41,36	3,23	0,98
		3,40	1,18
		3,79	1,95
			3,72

Analog zu der Ringversuchsauswertung in AP 5 wurden auch diese Drähte nach den gleichen statistischen Methoden ausgewertet. Die Kennwerte aus der statistischen Auswertung sind in Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 24: Kennwerte der statistischen Auswertung der Standzeitergebnisse des CDS-1770, HENN-BRB und NEPTUN.

Angaben zur Statistik	CDS-1770	HENN-BRB	NEPTUN
n	6	8	9
Median	33,46	3,09	0,76
Mittelwert \bar{x}	31,70	2,68	1,24
StabW σ	9,49	0,92	1,03
Variationskoeff S	0,299	0,34	0,83
Minimum	19,69	1,38	0,47
Maximum	41,36	3,79	3,72
Ausreißer-Test (Grubbs-Test) auf 95% Sicherheitsniveau			
Wert mit größtem G	19,69	1,38	3,72
G Statistisch	1,266	1,420	2,415
Kritischer G-Wert	1,887	2,127	2,215
Ausreißer?	nein	nein	ja
Normalverteilungs-Test nach Kolmogorov und Smirnov auf 95% Sicherheitsniveau (ohne Ausreißer)			
Kolmogorov/Smirnov-p-Wert	0,223	0,244	0,264
p Grenzwert	0,969	0,663	0,555
Population normalverteilt?	ja	ja	ja
Quantilwerte nach einseitiger Student-t-Verteilung (ohne Ausreißer)			
df=n-1	5	7	7
$k_{0,95}$	2,015	1,895	1,895
$t_{0,05}$	23,9	2,1	0,6
$t_{0,95}$	39,5	3,3	1,2

Ein Ausreißer-Test (Grubbs-Test) auf 95% Sicherheitsniveau zeigt keine signifikanten Ausreißer der Stichprobe von CDS-1770 und HENN-BRB. Bei NEPTUN ist das Standzeitergebnis mit 3,72 h Standzeit als Ausreißer identifiziert worden.

Der Normalverteilungs-Test nach Kolmogorov und Smirnov auf 95% Sicherheitsniveau, bei dem die Ausreißer eliminiert wurden, bestätigt, dass die Standzeiten von CDS-1770, HENN-BRB und NEPTUN aus einer normalverteilten Population stammen, sodass wie bei den Ringversuchsergebnissen mit CDS-1670 eine Normalverteilung angenommen werden kann.

Die Quantile $t_{0,05}$ und $t_{0,95}$ wurden nach einseitiger Student-t-Verteilung ermittelt. Zum Vergleich mit den Ringversuchsergebnissen bieten sich die ermittelten Quantile im Konfidenzintervall von $t_{0,05}$ bis $t_{0,95}$ an, somit wird mit 95%iger Aussagesicherheit geschätzt, dass die Werte des CDS-1770, HENN-BRB und NEPTUN zwischen $t_{0,05}$ bis $t_{0,95}$ brechen. Als ebenfalls kalt-gezogener Draht mit erwartbarer geringer Empfindlichkeit auf SpRK, ist das geschätzte $t_{0,05}$ Quantil des CDS-1770 bei 23,9 h. Somit ist der CDS-1770 trotz höherer

Nennfestigkeit vergleichbar gering-empfindlich wie der CDS-1670 in der niedrigeren Festigkeitsklasse. Die $t_{0,95}$ Quantile als obere Schätzwerte der als hoch-empfindlich geltenden HENN-BRB und NEPTUN Spanndrähte liegen bei 3,3 h bzw. 1,2 h. Beide Stahlsorten sind nunmehr statistisch abgesichert als hoch-empfindlich gegenüber SpRK einzuschätzen und müssen zwingend durch Setzung eines geeigneten Konformitätskriteriums die Prüfung nicht bestehen. Neue Spannstahldrähte, welche in Erst- oder Neuzulassungsprüfungen ähnliche Standzeiten wie HENN-BRB und NEPTUN erzielen, sind entschieden als ungeeignet für den Einsatz im Spannbetonbau zu bewerten. Die Prüfergebnisse der untersuchten Spannstahldrähte mit geschätzten Normalverteilungskurven sowie wichtige Quantile, ermittelt nach Student-t-Verteilung, sind in Abbildung 35 graphisch zusammengefasst.

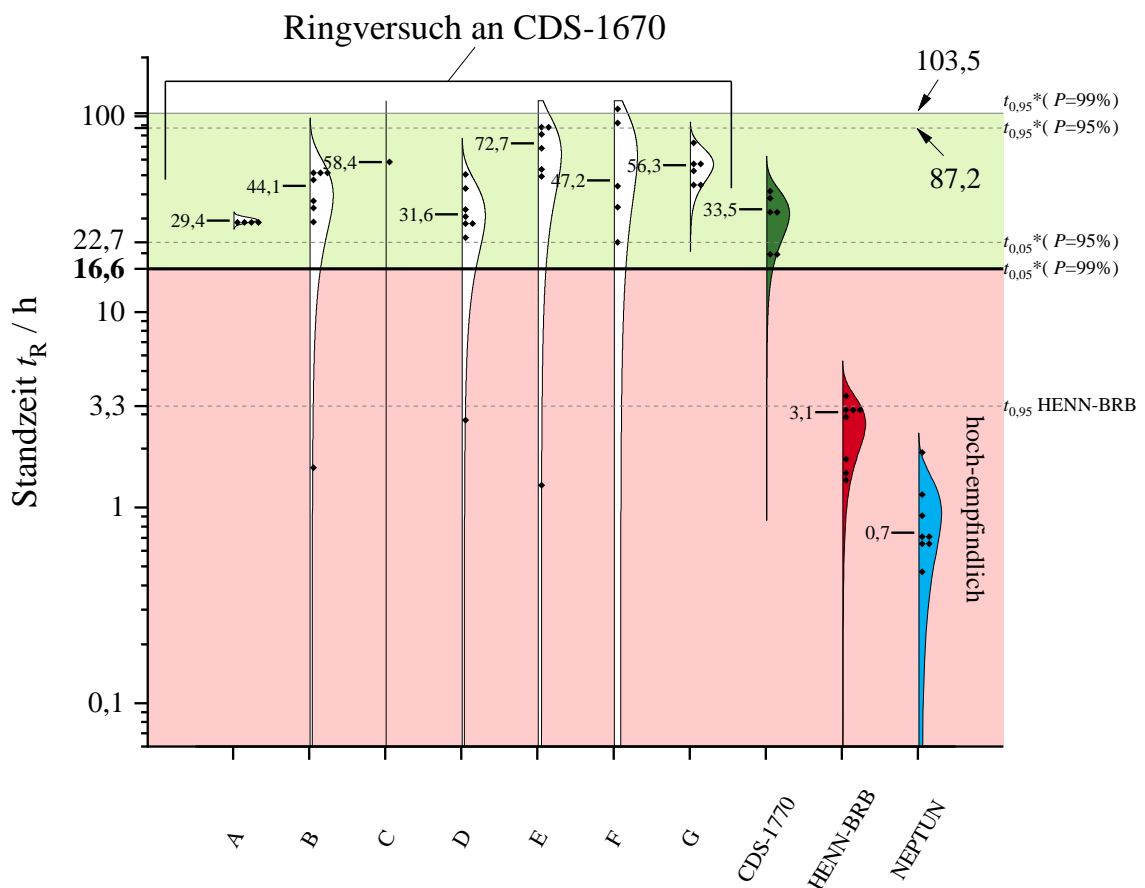


Abbildung 35: Vergleich der Ergebnisse an Spannstahldrähten im WIPANO-Projekt mit wichtigen Quantilen.

Als Konformitätskriterium sollte nach Empfehlung des Projektkonsortiums ein 16,6 h Grenzwert-Kriterium angewendet werden. Der Grenzwert von $t_{0,05}^*(P=99\%) = 16,6$ h liefert

eine gute Trennschärfe zwischen kalt-gezogenen Spannstahldrähten mit aktueller bauaufsichtlicher Zulassung und vergüteten Spannstahldrähten, welche als hochempfindlich gegenüber SpRK gelten. Dabei ist der Vergleich zwischen $t_{0,05}^*$ ($P=99\%$) = 16,6 h mit einer Aussagesicherheit von 99% als unterer Schätzwert und dem $t_{0,95} = 3,3$ h von HENN-BRB mit einer Aussagesicherheit von 95% als obere Schätzwert valide, weil der 16,6 h-Wert von $t_{0,05}^*$ ($P=99\%$) aus den einzelnen $t_{0,05}$ Stichprobenschätzungen berechnet wurde, diese Stichprobenschätzungen haben eine Aussagesicherheit von 95%. Folglich ist die Prüfung mit dem 16,6 h Grenzwert robust gegen Fehlschätzungen des $t_{0,05}$ Quantils auf 95% Sicherheitsniveau mit gering-empfindlichen Spannstählen, ermöglicht aber zusätzlich ein zwingend notwendiges Standzeitniveau unter das hoch-empfindliche Spannstähle statistisch versagen werden.

Für die Konformitätsprüfungen von Spanndrähten kann somit eine Vorgehensweise zur Bewertung der Konformität empfohlen werden, siehe Schema in Abbildung 36.

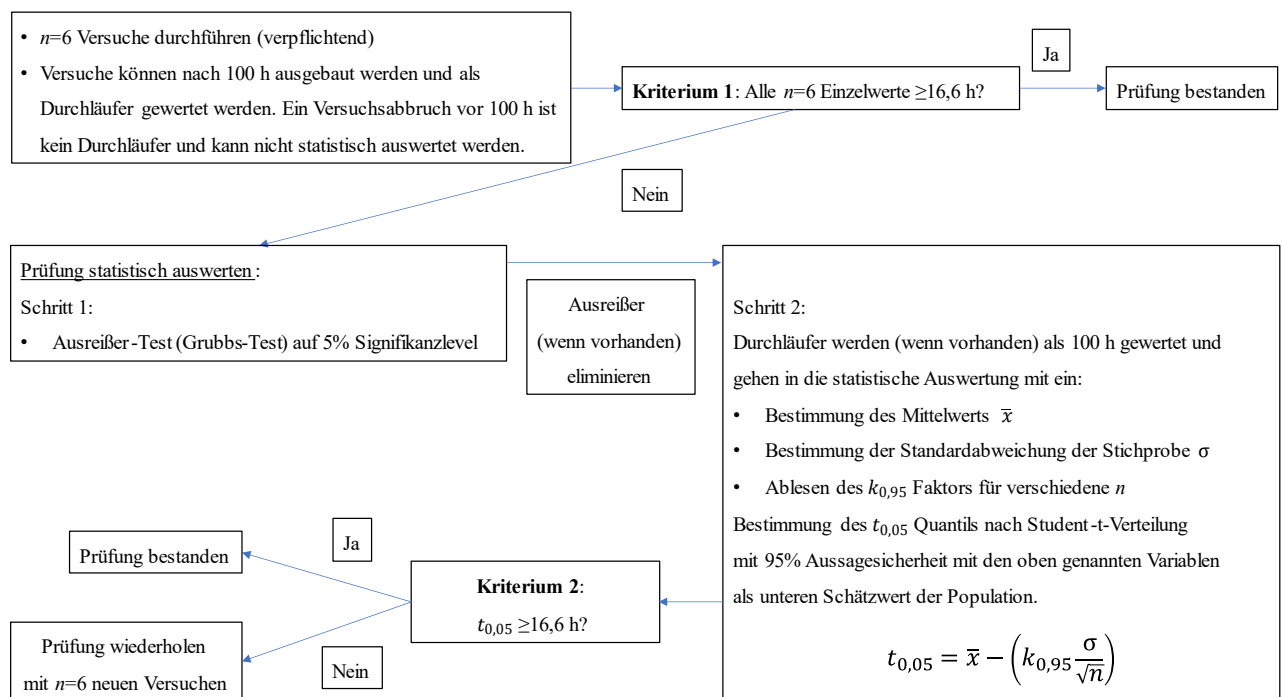


Abbildung 36: Schema für den empfohlenen Bewertungsablauf bei Konformitätsprüfungen von Spannstahldrähten mit neuer Prüfmethode.

Es sind sechs Standzeitversuche verpflichtend. Statistisch abgesichert können Einzelversuche ab 100 h Standzeit abgebrochen und als Durchläufer gewertet werden. Wenn alle der sechs Standzeit-Einzelwerte $\geq 16,6$ h liegen, gilt die Prüfung als bestanden (Kriterium 1). Sollten mindestens eine Standzeit unterhalb von 16,6 h liegen, muss zwingend eine statistische Auswertung mit einem Ausreißertest (Grubbs-Test) auf 95% Sicherheitsniveau durchgeführt werden. Werden Ausreißer identifiziert, so müssen diese für die Schätzung des $t_{0,05}$ Quantils (nach Gleichung 12) ignoriert werden. Dabei werden die Durchläufer (wenn vorhanden) als Einzelwerte von 100 h in der statistischen Auswertung berücksichtigt wie Brüche. Ein Versuchsabbruch vor 100 h ist kein Durchläufer und darf nicht statistisch ausgewertet werden. Die Bestimmung des Mittelwerts \bar{x} , der Standardabweichung σ und Stichprobengröße n der Daten ohne Ausreißer ist dafür zwingend notwendig. Die entsprechenden $k_{0,95}$ Faktoren der Student-t-Verteilung bei Stichprobengröße n können dabei Tabelle 25 entnommen werden.

Tabelle 25: $k_{0,95}$ Faktoren für 95%ige Aussagesicherheit nach Student-t-Verteilung in Abhängigkeit der Stichprobengröße n .

n	df= $n-1$	$k_{0,95}$
3	2	2,920
4	3	2,353
5	4	2,132
6	5	2,015

Liegt die Schätzung des 5% Quantils nach Student-t-Verteilung bei $t_{0,05} \geq 16,6$ h (Kriterium 2), ist die Prüfung bestanden, wenn $t_{0,05} < 16,6$ h ist, gilt die Stichprobe als nicht bestanden und müsste mit sechs neuen Versuchen wiederholt werden.

Die Berücksichtigung der Durchläufer mit 100 h Werten in der statistischen Auswertung ist diskutabel, da die Proben dadurch vermeintlich „schlechter“ bewertet werden und die Standardabweichung verkleinert wird. Für die Bewertung der Stichprobe wird dies jedoch in Kauf genommen, um hierbei überhaupt eine Statistik bei sechs Versuchen vornehmen zu können. Darüber hinaus bewertet die Prüfmethode in der statistischen Auswertung ausschließlich das $t_{0,05}$ Quantil als unteren Schätzwert (Kriterium 2), weshalb ein oberer Schätzwert praktisch vernachlässigbar ist. Die maximale Versuchsdauer von 100 h ermöglicht dennoch eine trennscharfe Differenzierung von Gut- und Schlechtzuständen.

Ausarbeitung einer neuen Prüfnorm:

In der letzten Projektphase wurde in der Zusammenarbeit von Max Aicher GmbH & Co. KG und Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) ein Normentwurf ausgearbeitet. Der Normentwurf wurde dem zuständigen ISO-Gremium präsentiert und zur Abstimmung übergeben.

Das Ziel, die Ergebnisse des Forschungsprojekts in die Normung einzubinden, ist erreicht worden. Das neue Prüfverfahren hat die Möglichkeit als informativer Anhang der ISO 15630-3 in Zukunft zur Verfügung zu stehen und kann von Produktnormen in Bezug genommen werden. Darüber hinaus kann die neue Prüfvorschrift durch die Aufnahme in ISO 15630-3 als Annex B weltweit angewendet werden. Es wird erwartet, dass die neue Prüfvorschrift breite Anwendung findet und die daraus resultierenden weiteren Ergebnisse eine Weiterentwicklung ermöglichen z.B. im Hinblick auf die Anwendung bei Litzen und Stäben.

Im Projekt wurde die neue Prüfmethode an Spannstahldrähten evaluiert und auch an Spannstahlstäben getestet. Für Spannstahllitzen besteht das prüftechnische Problem, dass aufgrund der Produktgeometrie mit verdrehten Einzeldrähten, die tatsächliche Kontaktfläche mit der Prüflösung nicht bekannt ist. Die geforderte kathodische Stromdichte für die Prüfung kann aufgrund des undefinierten Flächenbezugs bisher nicht sichergestellt werden. Eine technische Lösung für die Prüfung an Spannstahllitzen konnte im Rahmen der Projektlaufzeit nicht erarbeitet werden, jedoch Ideen für eine mögliche Umsetzung. Mögliche Lösungsansätze sollten daher in einem weiteren Forschungsvorhaben untersucht werden.