

Makroelementbildung in hochfestem Beton
Formation of macrocells in high-strength concrete

von

Ingo Biembacher

Diplomarbeit im Fach Baustoffkunde für Bauingenieure

vorgelegt der

**Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen
der RWTH Aachen
im Oktober 1998**

angefertigt im

Institut für Baustoffkunde (ibac)

bei

Univ.-Prof. Dr.-Ing. H.R. Sasse

- communicated by Univ.-Prof. Dr.-Ing. H.R. Sasse -

Kurzfassung

Die Grundlagen der Korrosion der Metalle, und insbesondere von Stahl in Beton, werden dargestellt. Dabei wird verstärkt auf den Einfluss der Betoneigenschaften für die Bewehrungskorrosion eingegangen. Die wichtigste Eigenschaft des Betons ist dabei seine Porigkeit, da sie den Betonelektrolytwiderstand und die Sauerstoffdiffusion maßgeblich beeinflusst. Es werden Versuche beschrieben, die zur Untersuchung der Makroelementkorrosion im Beton durchgeführt wurden. Als Prüfkörper dienten Balken aus normalfestem, hochfestem sowie aus hochfestem Beton mit Silicastaub (Hochleistungsbeton). Es zeigte sich, dass die Makroelementkorrosion von der Festigkeitsklasse des Betons weitgehend unbeeinflusst bleibt. Die Zugabe von Silicastaub allerdings, führt zu sehr hohen Elektrolytwiderständen, durch die Makrokorrosion behindert wird. Durch die Aufnahme von Strom-Potential-Kurven wurde die Leistungsfähigkeit der Kathoden bestimmt. Dabei wurde eine geringere Leistungsfähigkeit der Kathoden im silicahaltigen Beton festgestellt.

Summary

The basics of corrosion of metals and especially steel in concrete are presented. Particular attention is paid to the influence of concrete properties on reinforcement corrosion. The most important property of concrete is its porosity, as it significantly influences the concrete electrolyte resistance and oxygen diffusion. Tests are described that were carried out to investigate macrocell corrosion in concrete. Beams made of normal-strength, high-strength and high-strength concrete with silica fume (high-performance concrete) served as test specimens. It was shown that macrocell corrosion remains largely unaffected by the strength class of the concrete. However, the addition of silica dust leads to very high electrolyte resistances, which hinders macrocorrosion. The performance of the cathodes was determined by recording current-potential curves. A lower performance of the cathodes in silica-containing concrete was found.

I. Theoretischer Teil

1. Grundlagen der Korrosion der Metalle	1
1.1. Ursachen	1
1.2. Unterscheidung der Korrosion nach ihren Mechanismen	1
1.2.1. Elektrochemische Korrosion	2
1.2.1.1. Grundlagen	2
1.2.1.2. Ausbildung von Korrosionselementen	3
1.2.1.3. Korrosionstypen	5
1.2.1.3.1. Wasserstoffkorrosion	5
1.2.1.3.2. Sauerstoffkorrosion	6
1.2.1.4. Ablauf der Gesamtreaktion	6
1.2.1.5. Korrosionsarten	7
1.2.1.5.1. Gleichmäßige Flächenkorrosion	7
1.2.1.5.2. Lochfraßkorrosion	8
2. Korrosion von Stahl in Beton	9
2.1. Korrosionsschutz des Stahls durch Passivierung	9
2.2. Voraussetzungen für die Korrosion von Stahl in Beton	11
2.2.1. Depassivierung des Stahls im Beton	12
2.2.1.1. Depassivierung durch Karbonatisierung	12
2.2.1.2. Depassivierung durch Chlorideindringung	13
2.2.1.3. Einfluß von Silicastaub (SF) auf die Passivität	14
2.2.1.4. Depassivierung im Rißbereich	15
2.2.2. Ablauf der kathodischen Reaktion im Beton	16
2.2.3. Stromschluß durch den Elektrolyten	16
3. Genauere Betrachtung des Betoneinflusses auf die Bewehrungskorrosion	17
3.1. Porosität des Betons	17
3.1.1. Porenarten	17
3.1.2. Einfluß des Wasserzementwertes	20
3.1.3. Einfluß des Zementgehalts	20
3.1.4. Einfluß der Nachbehandlung/der Hydratationsdauer	21
3.1.5. Einfluß der Zementart	21
3.1.6. Einfluß von Silicastaub (SF)	21
3.1.7. Folgerungen für die Porosität	22
3.2. Sauerstoffdiffusion	22
3.2.1. Einfluß des Wasserzementwertes	23
3.2.2. Einfluß des Zementgehalts	24
3.2.3. Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes	24
3.2.4. Einfluß der Nachbehandlung	25
3.2.5. Einfluß der Zementart	26
3.2.6. Einfluß von Silicastaub	26
3.2.7. Folgerungen für die Sauerstoffdiffusion	26
3.3. Elektrolytwiderstand	27
3.3.1. Einfluß des Wasserzementwertes	29
3.3.2. Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes	31
3.3.3. Einfluß der Temperatur	31
3.3.4. Einfluß der Zementart	33
3.3.5. Einfluß des Zementgehaltes	33
3.3.6. Einfluß des Betonalters bzw. der Hydratationsdauer	34

3.3.7. Einfluß von Silicastaub (SF)	34
3.3.8. Einfluß des Chloridgehalts	36
3.3.9. Folgerungen für den Elektrolytwiderstand	36
4. Elektrisches Modell für ein Makroelement	37
4.1. Eigenschaften einer Elektrode	38
4.1.1. Strom-Potential-Kurven	39
4.1.1.1. Anodische Teilstrom-Potential-Kurve	40
4.1.1.2. Kathodische Teilstrom-Potential-Kurve	41
4.1.1.3. Summenstrom-Potential-Kurve	43
4.1.2. Polarisationswiderstand	46
4.1.2.1. Anodischer Polarisationswiderstand	48
4.1.2.2. Kathodischer Polarisationswiderstand	48
4.2. Ausbildung verschiedener Makroelemente	49
4.2.1. Belüftungselement	50
4.2.2. Aktiv-/Passiv-Element	50
4.2.3. Kontaktelement	51
4.3. Berechnung von Makroelementen	52
4.3.1. Elementstrom	52
4.3.1.1. Zusammenhang zwischen Elementstrom und Eisenauflösung ..	57
4.3.2. Formel für die kathodische Durchtrittsreaktion	59
4.3.3. Formel für die kathodische Diffusionsreaktion	63
 II. Experimenteller Teil	
5. Prüfkörper	65
5.1. Grundlegende Überlegungen	65
5.2. Prüfkörperaufbau	65
5.3. Betonzusammensetzung	67
5.3.1. Frischbetoneigenschaften	68
5.3.2. Druckfestigkeitsprüfung	68
5.4. Herstellung der Prüfkörper	69
5.5. Beaufschlagung der Prüfkörper	70
6. Versuche	71
6.1. Bestimmung der Potentiale der Referenzelektroden	71
6.2. Elementstrommessungen	71
6.3. Elektrolytwiderstandsmessungen	74
6.4. Potentiostatische Messungen	76
6.4.1 Messung von Strom-Potential-Kurven	76
6.4.1.1. Strom-Potential-Kurven der Kathoden	78
6.4.1.2. Strom-Potential-Kurven der Anoden	80
6.4.1.3. Eliminierung des Spannungsabfalls im Elektrolyten	82
6.5. Galvanostatische Messungen	85
6.5.1. Ausschaltpotentialmessungen	85
6.5.2. Messung der Stromverteilung bei galvanostatischer Strombeauf-	
schlagung	87
7. Versuchsergebnisse	89
7.1. Potentiale der Referenzelektroden	89
7.2. Ruhepotentiale	90
7.2.1. Ruhepotentiale der Kathoden	90

7.2.2. Ruhepotentiale der Anoden.....	91
7.3. Elementstrommessungen.....	92
7.3.1. Korrosionsströme	93
7.3.2. Korrosionsstromverteilung.....	94
7.4. Elektrolytwiderstandsmessungen	95
7.5. Potentiostatische Messungen	97
7.5.1. Strom-Potential-Kurven der Kathoden.....	97
7.5.1.1. Gemessene und IR-korrigierte Strom-Potential-Kurven	97
7.5.1.2. Bestimmung der Parameter der Butler-Vollmer-Gleichung	103
7.5.2. Strom-Potential-Kurven der Anoden.....	106
7.6. Galvanostatische Messungen	108
7.6.1. Ausschaltpotentialmessungen.....	108
7.6.2. Messung der Stromverteilung bei galvanostatischer Strombe- aufschlagung	111
7.7. Zusammenfassung und Bewertung der Versuchsergebnisse	113
8. Fazit	125
9. Ausblick.....	127

III. Literaturverzeichnis

IV. Anhang

- Anhang A: Elektrolytwiderstandsmessungen
- Anhang B: Ruhepotentiale
- Anhang C: Strom-Potential-Kurven der Kathoden
- Anhang D: Bestimmung der Parameter der Butler-Vollmer-Gleichung
- Anhang E: Strom-Potential-Kurven der Anoden
- Anhang F: Galvanostatische Ausschaltpotentialmessungen
- Anhang G: Galvanostatische Messungen zur Stromverteilung
- Anhang H: Dauerelementstrommessungen
- Anhang I: Darstellung der Korrosionselemente

I. Theoretischer Teil

1. Grundlagen der Korrosion der Metalle

1.1. Ursachen

Metalle finden sich in der Natur in Form von Erzen (Metalloxide, -hydroxide, -carbonate, -sulfide). Bei der Metallgewinnung werden die oxidischen Erze mit beträchtlichem Energieaufwand reduziert. Beim Eisen geschieht dies im Hochofen. Dort wird dem Eisenoxid durch Kohlenmonoxid (CO) aus dem Verbrennungsprozeß des Kokes der Sauerstoff (O₂) entzogen (Reduktion). Durch die dazu notwendige hohe Energiezufuhr befindet sich das gewonnene Eisen in einem thermodynamisch instabilen Zustand, und hat daher das Bestreben in einen energieärmeren, und damit stabilen oxidischen Zustand zurückzukehren, d. h. es wird, falls weitere Voraussetzungen gegeben sind, korrodieren.

1.2. Unterscheidung der Korrosion nach ihren Mechanismen

Grundsätzlich lassen sich verschiedene Mechanismen von Korrosionsreaktionen unterscheiden:

- ⇒ chemische Korrosion (Reaktionen zwischen Metallen und heißen, trockenen Gasen)
- ⇒ physikalische Korrosion (z. B. der Angriff von Flüssigmetallen auf höher-schmelzende Metalle)
- ⇒ elektrochemische Korrosion (Prinzip der Mischelektroden und Korrosions-elemente)

⇒

Die im Bauwesen auftretenden Korrosionsvorgänge entsprechen fast ausschließlich der elektrochemischen Korrosion /W4/.

1.2.1. Elektrochemische Korrosion

1.2.1.1. Grundlagen

Metalle, die mit einem Elektrolyten (ionenleitendes Angriffsmittel) in Kontakt stehen, besitzen einen Lösungsdruck, der von der Bindeenergie der Atome im Metallgitter abhängt. Die Metallatome haben das Bestreben, sich aus dem Atomgitter des Metalls zu lösen, und als positiv geladene Ionen (Kationen) in den Elektrolyten überzugehen. Die Tendenz der Metallionen in den Elektrolyten überzutreten ist um so höher, je geringer die Konzentration von Metallionen im Elektrolyten ist. An der Phasengrenze Metall/Elektrolyt findet ein Stofftransport in Form von Metallionen (Me^{n+}), und ein Ladungsaustausch in Form der zurückbleibenden Elektronen (ne^-) statt.

Die zurückbleibenden Elektronen sorgen durch elektrische Anziehung dafür, daß sich die Metallionen nicht aus der Nachbarschaft der Oberfläche entfernen. An der Phasengrenze Metall/Elektrolyt bildet sich infolge dieser Ladungsverschiebung eine elektrochemische Helmholtz-Doppelschicht aus Ionen und Elektronen.

Die an der Grenzfläche entstandene elektrische Spannung wird als elektrochemisches Potential des Metalls bezeichnet. Das Potential ist demnach ein Maß für die Ionisierbarkeit des Metalls in einem bestimmten Elektrolyten, und damit für die Korrosionsneigung /N3/.

Neben der Art des Metalles und der Temperatur sind also auch die Eigenschaften des Elektrolyten für das Potential bestimmend.

Messen läßt sich das Potential nur indirekt über eine Referenzelektrode, so daß bei Werten für das Potential immer die Art der verwendeten Referenzelektrode angegeben sein muß.

Die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle tabelliert die sogenannten Standardpotentiale. Unter dem Standardpotential versteht man das Potential eines Metalls bei einer Temperatur von 25 °C und einem Luftdruck von 1 bar in 1-molaren Elektrolytlösungen (1 mol Eisen pro Liter Wasser) seines eigenen

Salzes. Als Nullpunkt dieser Reihe wurde willkürlich das Potential der Wasserstoffelektrode gewählt, weshalb die Werte der Spannungsreihe die Differenz zu dieser Elektrode sind.

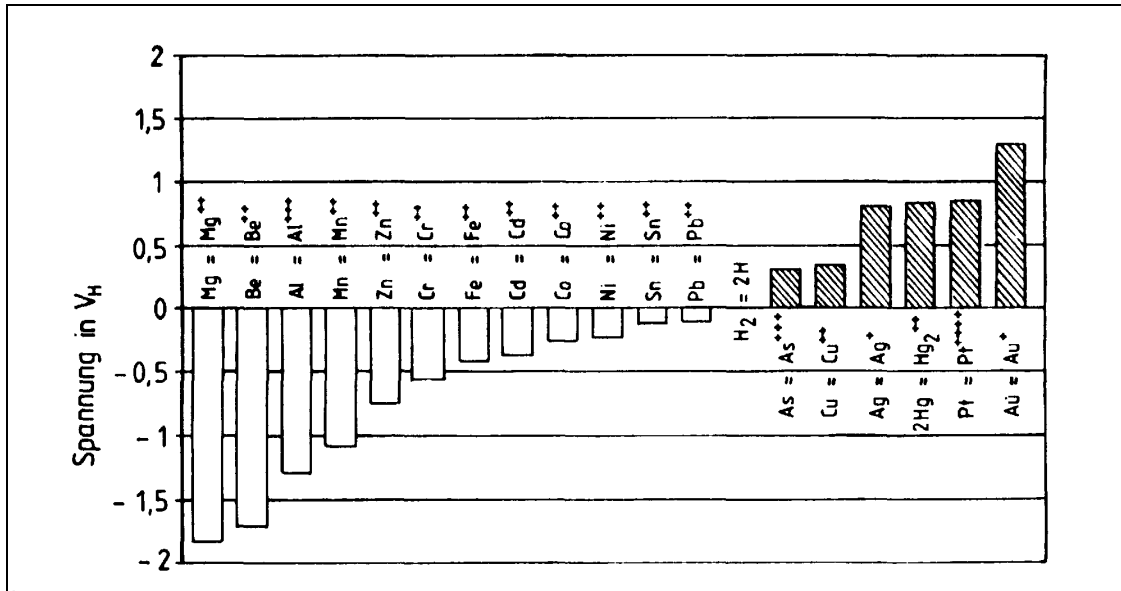


Abb. 1.1: Normalspannungsreihe der Metalle /N5/

Positivere Potentiale kennzeichnen das Metall in einem bestimmten Elektrolyten eher als korrosionsbeständig (d. h. edel), und entsprechend negativere Potentiale eher als unbeständig (d. h. unedel).

Potentialdifferenzen benachbarter Bereiche eines Metalles, oder eine elektrisch leitende Verbindung zweier Metalle unterschiedlichen Potentials in einem Elektrolyten, führen erst zur Ausbildung von Korrosionselementen.

1.2.1.2. Ausbildung von Korrosionselementen

Werden die beim Austritt der Metallionen aus dem Kristallgitter zurückbleibenden Elektronen verbraucht, läuft der materialzerstörende Prozeß der Metallauflösung kontinuierlich weiter.

Ein elektrochemisches Korrosionselement besteht daher aus einem anodischen

Bereich, wo das Metall oxidiert, d. h. durch die Abgabe von Elektronen einen positiveren Ladungszustand erhält, und einem kathodischen Bereich, wo Elektronen von einem Oxidationsmittel bei der Reduktion aufgenommen werden.

DIN 50900 Teil 2 nennt für die Bildung von Korrosionselementen drei Ursachen:

⇒ werkstoffseitig:

durch unterschiedliche Metalle (Kontaktelement), oder Inhomogenität innerhalb des Metalls (selektive Korrosion, Lochfraßkorrosion)

⇒ elektrolytseitig:

durch unterschiedliche Konzentration von Stoffen, welche die Metallauf-
lösung beeinflussen (Konzentrationselement, Belüftungselement)

⇒ werkstoffseitig und elektrolytseitig:

durch unterschiedliche Bedingungen, wie z. B. Temperatur

Sind zwei Bereiche eines Metalls mit unterschiedlichen Potentialen bzw. zwei unterschiedliche Metalle (mit ebenfalls unterschiedlichen Potentialen) sowohl elektrolytisch als auch elektrisch leitend miteinander verbunden, haben sie das Bestreben, ihre voneinander verschiedenen Potentiale, ähnlich dem Prinzip kommunizierender Röhren, auszugleichen.

Zwischen beiden Bereichen bildet sich ein Stromkreis aus, der im Elektrolyten aus einem Ionenstrom von der Kathode zur Anode, und im Metall aus einem Elektronenstrom von der Anode zur Kathode besteht. Die beiden Ströme sind, da sie einen geschlossenen Stromkreis bilden, gleich groß, besitzen jedoch unterschiedliche Vorzeichen.

Die anodische Reaktion, bei der ein Gleichstrom in die ionenleitende Phase austritt, kann dabei als positiver Teilstrom gedeutet werden. Dementsprechend ist die kathodische Reaktion, bei der ein Gleichstrom aus der ionenleitenden Phase in das Metall eintritt, der negative Teilstrom $/S_2/$.

1.2.1.3. Korrosionstypen

Anhand der kathodischen Reaktion lässt sich zwischen zwei Korrosionstypen unterscheiden:

⇒ Wasserstoffkorrosion

⇒ Sauerstoffkorrosion

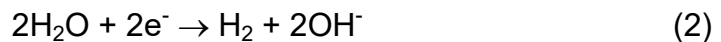
Grundsätzlich auch möglich ist die Aufnahme der Elektronen durch höherwertige Metallionen, oder der Ladungsaustausch zwischen Ionen eines edleren Metalls und Atomen eines unedleren.

Die anodische Reaktion besteht bei beiden Korrosionstypen aus der Metallionisierung:



1.2.1.3.1. Wasserstoffkorrosion

Als kathodische Reaktion tritt in sauerstoffarmen, neutralen bis alkalischen ($\text{pH} > 7$) Medien die Reduktion des wässrigen Oxidationsmittels auf, wobei Wasser zersetzt wird (Wasserzersetzung):



Herrscht saures ($\text{pH} < 7$), wasserstoffionenreiches Milieu vor, so kann der Verbrauch der Elektronen aus einer Entladung der Wasserstoffionen bestehen (Wasserstoffentladung):



Ein Teil des bei dieser Reaktion auftretenden adsorbierten Wasserstoffs kann in

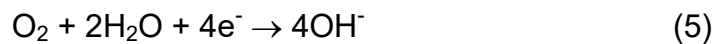
eine Reihe von Metallen (wie z. B. Eisen und Nickel) eindiffundieren (innere Korrosion), und zur sogenannten Wasserstoffversprödung führen (Spannstahl).

1.2.1.3.2. Sauerstoffkorrosion

In saurem ($\text{pH} < 7$), sauerstoffreichem Milieu erfolgt der kathodische Prozeß als Reduktion des Sauerstoffs zu Wasser:



Unter sauerstoffhaltigen, neutralen bis alkalischen ($\text{pH} > 7$) Umgebungsbedingungen besteht die kathodische Reaktion aus einer Sauerstoffreduktion, bei der Sauerstoff mit Wasser unter Aufnahme von Elektronen Hydroxidionen bildet, und der pH-Wert im oberflächennahen Bereich in alkalischere Bereiche verschoben wird:



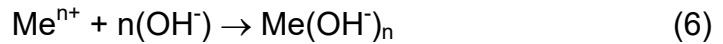
1.2.1.4. Ablauf der Gesamtreaktion

Die Sauerstoffkorrosion ist der unter normalen Bedingungen im Bauwesen vorherrschende Korrosionstyp /N5/, und wird daher im folgenden ausschließlich behandelt.

Die Gesamtreaktion der Metallkorrosion ist somit in zwei Teilreaktionen aufgeteilt, zum einen die anodische Metallauflösung, bei der das Metall ionisiert wird, zum anderen die Sauerstoffreduktion, bei der Sauerstoff mit Wasser unter Elektronenaufnahme Hydroxidionen bildet.

Die an der Anode freigesetzten Metallionen (Me^{n+}) wandern aufgrund ihrer positiven elektrischen Ladung in Richtung der negativen Kathode. Die an der Kathode gebildeten Hydroxidionen (nOH^-) streben wegen ihrer negativen elektri-

schen Ladung zur positiven Anode. Die bei dieser Diffusion aufeinander-treffenden Metall- und Hydroxidionen bilden zusammen Metallhydroxid:



Das Metallhydroxid bildet unter Sauerstoffaufnahme höherwertigere Metallhydroxide. Die Bildung dieser Korrosionsprodukte kann, falls sie in der Nähe der Anode entstehen, den Fortgang der Korrosion durch Deckschichtbildung behindern.

Die Tatsache, dass der pH-Wert des Elektrolyten für die Art der kathodischen Reaktion verantwortlich ist, zeigt erneut die Bedeutung der Elektrolyteigenschaften für die Metallkorrosion.

Wie schon weiter oben erwähnt, sind auch für die Metallauflösung an der Anode die Elektrolyteigenschaften maßgebend. So kann es etwa bei entsprechender Elektrolytzusammensetzung zur Deckschichtbildung kommen. Bei dieser Deckschicht handelt es sich um eine porenfreie, meist oxidische Schicht mit einer Dicke zwischen wenigen bis einigen hundert Nanometern, die den Durchtritt von Metallionen nicht zulässt /F2/. Dieser Zustand wird als Passivität des Metalls bezeichnet. Die kathodische Reaktion wird durch die Deckschicht jedoch nicht beeinträchtigt.

1.2.1.5. Korrosionsarten

Von den diversen Korrosionsarten nach DIN 50900 Teil 1 werden hier nur die gleichmäßige Flächenkorrosion und die Lochfraßkorrosion angesprochen.

1.2.1.5.1. Gleichmäßige Flächenkorrosion

Kennzeichnend für die Flächenkorrosion ist ein mehr oder weniger gleichmäßi-

ger Metallabtrag. Dieser rührt daher, daß sehr viele kleine Korrosionselemente mit mikroskopisch kleinen Abständen zwischen Anoden und Kathoden vorliegen, deren Lage sich außerdem häufig ändern kann (Mikroelemente). Anodische und kathodische Bereiche lassen sich dabei örtlich nicht voneinander trennen.

Auch bei im Verhältnis zur Kathodenfläche großer Anodenfläche kommt es, trotz örtlicher Trennung zwischen Anode und Kathode, zu weitgehend gleichmäßigem Metallabtrag. In annähernd neutralen Medien entstehen oftmals Deckschichten aus Korrosionsprodukten, die unter Umständen die weitere Metallauflösung hemmen können /N5/.

Bei der gleichmäßigen Flächenkorrosion lassen sich quantitative Angaben über den Korrosionsfortschritt machen, wie der flächenbezogene Massenverlust, die Dickenabnahme oder die Abtragungsgeschwindigkeit /W4/. Diese Werte können jedoch nur näherungsweise zur Abschätzung der Restlebensdauer eines metallischen Bauteils herangezogen werden, da sie starken Streuungen unterliegen.

1.2.1.5.2. Lochfraßkorrosion

Bildet sich, bei örtlich klar getrennten Anoden und Kathoden (Makroelement), ein im Verhältnis nur relativ kleiner anodischer Bereich, so spricht man von Lochfraßkorrosion. Es entstehen mit vergleichsweise hoher Geschwindigkeit kraterförmige, nadelstichartige oder auch die Oberfläche unterhöhende Vertiefungen.

Häufig entwickelt sich die Lochfraßkorrosion aus der lokalen Zerstörung einer passivierenden Deckschicht, wie etwa einer Oxidschicht durch Salzanreicherung, oder einer edleren, metallischen Schicht auf mechanischem Wege /K2/.

Auch durch unterschiedliche Belüftungsverhältnisse wird die Ausbildung von Makroelementen begünstigt, wobei dann in den schlecht belüfteten Bereichen relativ kleine Anoden vorliegen können, denen dann u. U. weitaus größere Ka-

thodenflächen gegenüberstehen, was zu sehr hohen Korrosionsraten führt.

2. Korrosion von Stahl in Beton

Der Erfolg der Stahlbetonbauweise beruht unter anderem auch auf der Dauerhaftigkeit dieses Systems. Speziell die Dauerhaftigkeit des Stahls wird dabei durch seinen Schutz in der Alkalität des Betons gewährleistet.

2.1. Korrosionsschutz des Stahls durch Passivierung

Ausgangsstoffe bei der Betonherstellung sind Zement, Zuschlag und Wasser, sowie eventuelle Zusatzstoffe oder Zusatzmittel, welche die Eigenschaften des Betons günstig beeinflussen.

Im erhärteten Zustand stellt Beton ein Zweistoffsystem dar. Eine Komponente ist dabei der Zuschlag, die andere die bei der Hydratation gebildete Zementsteinmatrix

Aus den beim Sintern im Zementklinker entstandenen Verbindungen Dicalciumsilikat (C_2S) und Tricalciumsilikat (C_3S) wird bei der Hydratation unter anderem Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) in größerer Menge gebildet, das jedoch nur schwer löslich ist, und daher nur zu einem geringen Teil im Porenwasser gelöst vorliegt. Die für die Passivierung des Betonstahls entscheidende hohe Alkalität resultiert aus der hohen Löslichkeit der Alkalihydroxide ($NaOH$, $KaOH$), die aus den ebenfalls im Zementklinker enthaltenden Natrium- und Kalisalzen bei der Hydratation entstehen, und die für einen pH-Wert der Porenlösung von bis zu 13,8 sorgen /G7/. Der pH-Wert einer gesättigten Calciumhydroxid-Lösung allein läge dagegen nur bei 12,6. Dadurch wird deutlich, daß $Ca(OH)_2$ nur einen Alkalipuffer gegen sauer reagierende Substanzen bildet. Durch den Kontakt des Betonstahls mit der hochalkalischen Porenlösung bildet sich auf der Stahloberfläche eine passivierende Schicht aus hydratisiertem Eisenoxid in einer

Dicke von 2 bis 20 nm. Durch die hohe Dichte und Porenfreiheit dieser, wenn auch extrem dünnen Schicht, ist der Übergang von Eisenionen (Fe^{2+}) in den Elektrolyten nicht mehr möglich. Auf die kathodische Reaktion mit dem Durchtritt von Elektronen bleibt die Passivschicht jedoch ohne Einfluß /K1/.

Die thermodynamisch möglichen Zustandsformen des Eisens in Wasser lassen sich in Abhängigkeit von Potential und pH-Wert in einem Diagramm nach Pourbaix darstellen (Abb. 2.1).

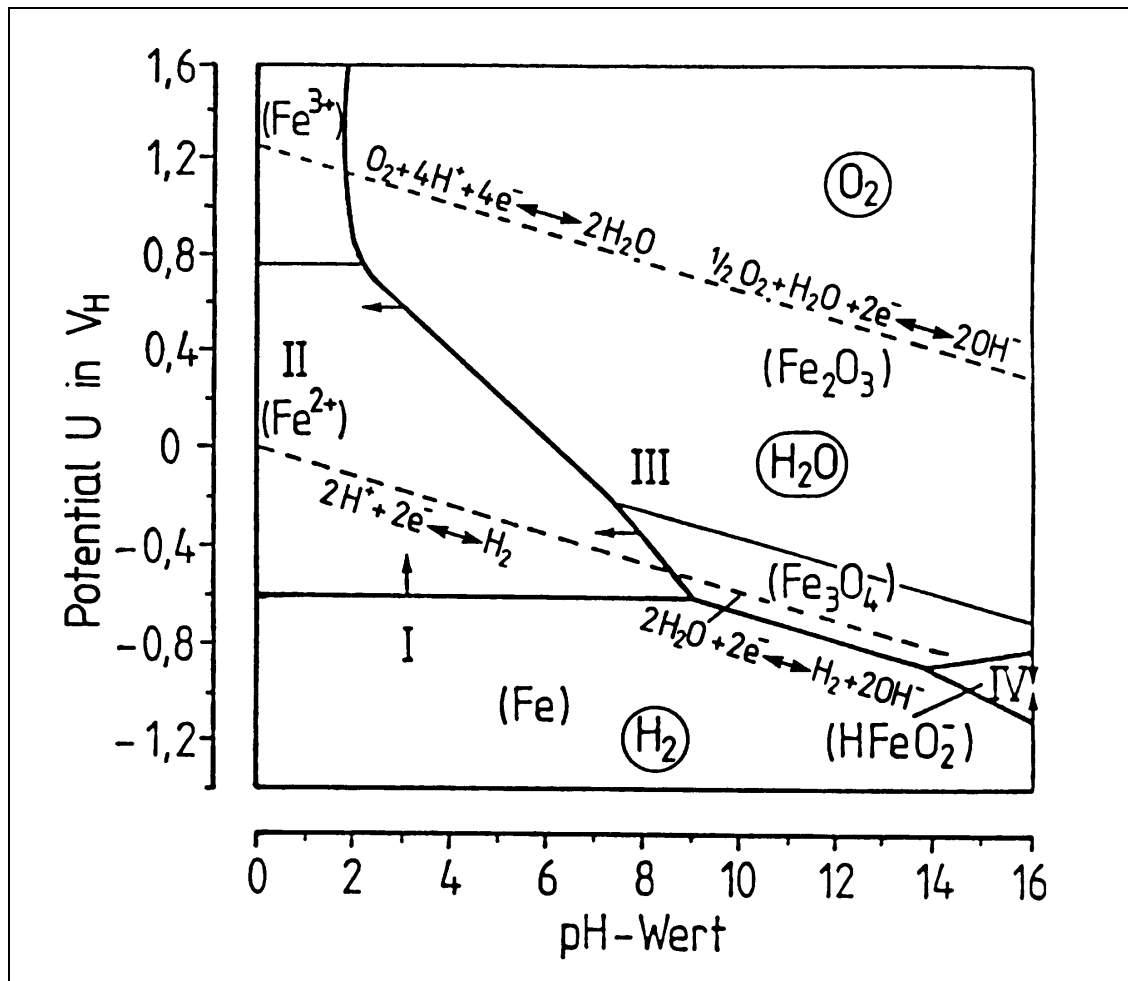


Abb. 2.1: Potential/pH-Diagramm nach Pourbaix für Eisen in Wasser bei 25 °C und einer Eisenionenkonzentration von 10^{-6} mol/l (aus /N5/)

Das Pourbaix-Diagramm gibt vier Zustandsbereiche für Eisen in Wasser an. In den Bereichen II und IV kommt es zur aktiven Korrosion. Im Bereich II werden

Eisenionen (Fe^{2+} , Fe^{3+}) gebildet, im Bereich IV Ferrate (HFeO_2^-). Im Bereich III ist das Eisen nach Bildung oxidischer Deckschichten (stahlseitig zu Fe_3O_4 , elektrolytseitig zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aufoxidiert) vor weiterer Korrosion geschützt (passiviert). Im Bereich I ist Eisen thermodynamisch stabil und gegen Korrosion immun (Bereich der Immunität).

2.2. Voraussetzungen für die Korrosion von Stahl in Beton

Korrosion des Bewehrungsstahls im Beton als Sauerstoffkorrosion kann nur dann auftreten, wenn drei grundlegende Bedingungen erfüllt sind /N3/:

- ⇒ Eisenauflösung an der Anode möglich (depassivierte Stahloberfläche)
- ⇒ Ablauf der kathodischen Reaktion möglich (ausreichendes Feuchtigkeits- und Sauerstoffangebot an der Kathode)
- ⇒ Vorhandensein eines wäßrigen Elektrolyten mit hoher Ionenleitfähigkeit (niedriger Elektrolytwiderstand)

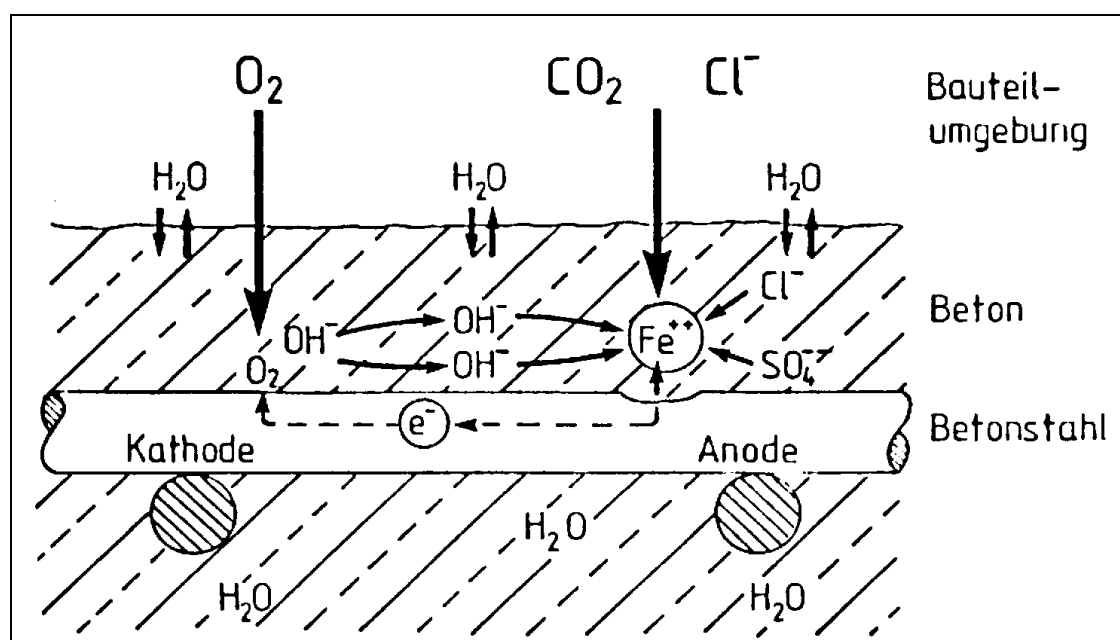


Abb. 2.2: Korrosionsmodell nach Evans (aus /N5/)

2.2.1. Depassivierung des Stahls im Beton

Sobald die Alkalität an der Betonstahloberfläche unter pH 11,5 absinkt, ist die vollständige Hemmung des anodischen Teilprozesses der Eisenauflösung nicht mehr gegeben. Allerdings ist erst unterhalb von pH 9,0 eine starke Korrosion zu erwarten /N5/.

Während der gesamten Lebensdauer eines Stahlbetonbauteils ist dieses vom Absinken des pH-Wertes durch das Eindringen von sauren Bestandteilen der Atmosphäre (in erster Linie Kohlendioxid) bedroht.

2.2.1.1. Depassivierung durch Karbonatisierung

Bei der Karbonatisierung des Betons diffundiert das in der Luft zu ca. 0,08 Vol-% enthaltene Kohlendioxid (CO_2) in das Porensystem des Betons. Im Porengefüge reagiert das Kohlendioxid mit dem an den Porenwänden befindlichen Wasser zu Kohlensäure (CO_3).



Die entstandene Kohlensäure reagiert dann mit dem als alkalischer Puffer wirkenden Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) zu Calciumcarbonat (CaCO_3), wodurch das Alkalidepot des Betons zerstört wird.



Für die Karbonatisierung ist also immer die Anwesenheit von Wasser erforderlich. Sind aber die Poren des Betons durch Wasser verschlossen, der Beton also eventuell wassergesättigt, ist das Eindiffundieren von Kohlendioxid nicht mehr möglich. Daher gilt, daß sowohl trockener als auch feuchter Beton nicht karbonatisiert. In ungerissenem Beton bildet sich von der Betonoberfläche her eine gleichmäßige Karbonatisierungsfront aus, deren Fortschritt vereinfacht

mit dem Wurzel/Zeit-Gesetz beschreibbar ist. Tatsächlich strebt die Karbonatisierungstiefe aber einem abschätzbaren Endwert entgegen /S7/.

Die Karbonatisierung ist damit in erster Linie von der Permeabilität des Betons, die bestimmt wird durch den Wasserzementwert und den Wassergehalt in den Kapillarporen, sowie vom Kohlendioxidgehalt der Atmosphäre und der Ausgangsalkalität des Betons (Alkalidepot) abhängig /N2/.

Zur Sicherstellung der Dauerhaftigkeit wird beim Entwurf von Stahlbetonbauteilen eine Mindestbetonüberdeckung der Bewehrung vorgesehen, so daß die Karbonatisierungsfront unter den gegebenen Umweltbedingungen die Betonstahlbewehrung während der gesamten Lebensdauer des Bauteils nicht erreicht.

2.2.1.2. Depassivierung durch Chlorideindringung

Chloride sind in der Lage die auf der Stahloberfläche im alkalischen Beton gebildete passive Deckschicht lokal zu zerstören, wobei der Ablauf im einzelnen noch nicht genau geklärt ist. Dadurch werden anodische Bereiche sehr kleiner Fläche erzeugt. Es kann sich ein Makroelement mit großen, noch passivierten Restflächen, die kathodisch wirken, und einer dazu relativ kleinen Anode ausbilden. Die dann ablaufende Lochfraßkorrosion kann zu sehr hohen Korrosionsraten führen.

Die in den Beton eindringenden Chloride reagieren mit den bei der Hydratation entstandenen Phasen Aluminatferrit (C_4AF) und Tricalciumaluminat (C_3A) des Zementsteins zu Friedel'schem Salz. Dabei geht man von einem Chloridbindevermögen von bis zu 0,4% Cl^- (bezogen auf die Zementmasse) aus /W4/. Auch den Calciumsilikathydrat-Phasen (CSH) wird die Fähigkeit zugeschrieben, merkliche Anteile von Chlorid fest zu binden. Nicht das gebundene, sondern nur freies Chlorid kann zur Depassivierung des Stahls führen. Allerdings muß davon ausgegangen werden, daß Chlorid nicht bis zu einem bestimmten Grenzwert nur gebunden vorliegt, sondern daß es sich in Abhängigkeit von mehreren Parametern in einem bestimmtem Verhältnis zwischen Hydraten und der Poren-

lösung verteilt. Selbst bei geringem Chloridgehalt bleibt immer ein kleiner Anteil in Lösung (freies Chlorid) /S3/.

Nach heutigem Wissensstand geht man davon aus, daß sich kein fester Wert als "kritischer Chloridgehalt" angeben läßt. Um eine Chloridkorrosionsgefahr abschätzen zu können, sind vielmehr Kenntnisse über die Zementart, die Porosität des Betons, die Betondeckung und die Umgebungsbedingungen des Bauteils erforderlich. Auch das Verhältnis von Chlorionen zu Hydroxidionen (Cl^-/OH^-), und damit zum pH-Wert, sowie die Art des Chlorids haben einen Einfluß auf den für die Bewehrungskorrosion erforderlichen Chloridgehalt /N2/. Hohe pH-Werte erweisen sich dabei als günstig, d. h. sie ermöglichen einen höheren Chloridgehalt, ohne daß Korrosion auftritt. Nach /S3/ liegt der kritische Chloridgehalt je nach Zement und Chloridsalz zwischen 0,6 und 1,0 % des Zementgewichts, und damit deutlich über dem durch das Friedel'sche Salz gebundenen Gehalt.

2.2.1.3. Einfluß von Silicastaub (SF) auf die Passivität

Durch die Zugabe von SF zur Betonmischung kommt es zu einer Reaktion des im SF enthaltenen amorphen Siliciumdioxids (SiO_2) mit dem bei der Zementhydratation entstehenden Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), wobei weitere festigkeitsbildende Calciumsilikat-Phasen entstehen. Dabei wäre es denkbar, daß das Alkalidepot des Betons abgebaut wird, und damit der alkalische Schutz des Stahls verlorengeht. Untersuchungen in /G2/ belegen, daß der Calciumhydroxid-Bestand, und damit auch die Alkalität der Porenlösung, zurückgeht, allerdings wird selbst bei einer SF-Zugabe von 30 Gew.-% noch immer ein pH-Wert von 12 gemessen (Abb. 2.3). Auch in /S5/ werden Versuche beschrieben, wonach bereits nach 50 Tagen die Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion durch Diffusionsprozesse stark gebremst wird, und demnach auf lange Sicht kein vollständiger Abbau des Alkalipuffers zu befürchten ist.

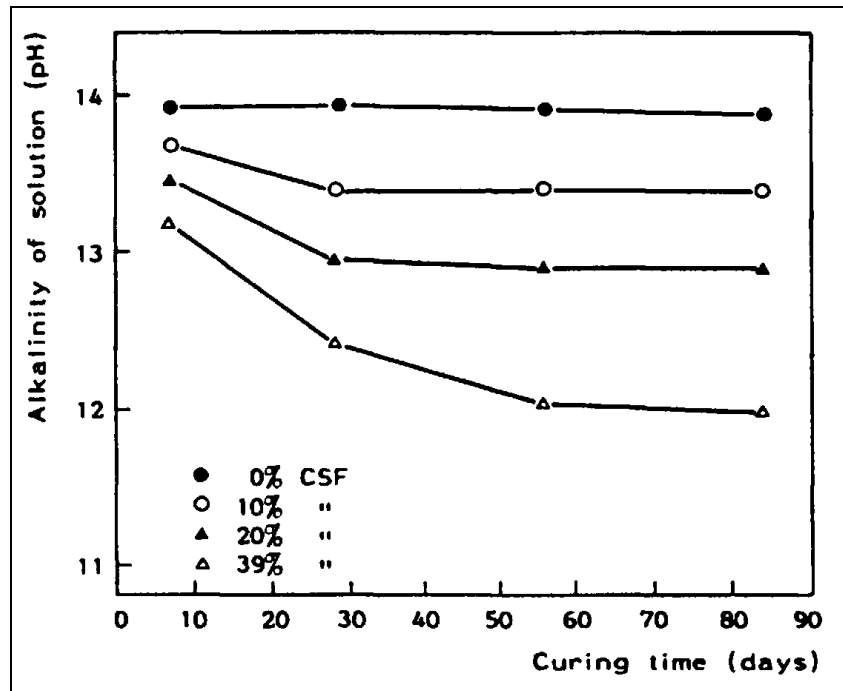


Abb. 2.3: Einfluß der Silica(CSF)-Zugabe auf die Alkalität der Porenlösung (aus /G2/)

2.2.1.4. Depassivierung im Rißbereich

Der im Riß freiliegende Bewehrungsstahl ist nicht mehr direkt durch die Alkalität des Betons geschützt, wodurch bei Vorhandensein von Feuchtigkeit und Sauerstoff Eigenkorrosion (Mikrokorrosion) auftreten kann.

Im Bereich von Rissen ist der Zutritt von Chloriden zum Bewehrungsstahl auf direktem Wege, ohne die Diffusion möglich. Zudem kann bei Trennrissen ein ständiger Nachschub der Chloride erfolgen. Auch eine starke Chloridanreicherung durch Verdunstung des Wassers, in dem das Chlorid gelöst ist, kann im Rißbereich auftreten. Allgemein ist also eine örtlich begrenzte Depassivierung von Bewehrungsstahl im Rißbereich durch Chloride sehr leicht möglich. Es kann dann zur Makroelementbildung mit dem noch durch den Beton vor Depassivierung geschützten Stahl neben dem Rißbereich kommen. Die dabei herrschenden Flächenverhältnisse (kleine Anode, große Kathode) können zu hohen Korrosionsraten führen.

Auch der Zutritt von Kohlendioxid kann im Rißbereich ohne den Umweg der

Diffusion erfolgen, und eine Karbonatisierung der Rißflanken bewirken.

2.2.2. Ablauf der kathodischen Reaktion im Beton

Die nach erfolgter Depassivierung der Stahloberfläche an der Anode zurückbleibenden Elektronen müssen an der Kathode durch Reduktion des als Oxidationsmittel wirkenden Sauerstoffs unter Mitwirkung von Wasser verbraucht werden, damit der Korrosionsprozeß weiterlaufen kann. Dazu muß natürlich außerhalb des Betonbauteils Sauerstoff vorhanden sein, der dann durch das Porensystem des Betons bis zur kathodisch wirkenden Stahloberfläche gelangt. Dies geschieht vornehmlich durch Diffusion.

Kann zur Kathodenoberfläche nicht soviel Sauerstoff diffundieren, wie eigentlich durch die vorhandenen Elektronen reduziert werden könnte, bremst dies auch die Elektronenabgabe der Anode (d. h. die Eisenauflösung), und man spricht von einem kathodisch kontrollierten Korrosionselement. So besteht beispielsweise bei Bauteilen, die sich ständig unter Wasser befinden, infolge Sauerstoffmangels keine Sauerstoffkorrosionsgefahr.

2.2.3. Stromschluß durch den Elektrolyten

Wenn die Eisenauflösung an der Anode und die Sauerstoffreduktion an der Kathode möglich sind, ist für den Korrosionsablauf noch erforderlich, daß der Stromkreis des Korrosionselementes über den Elektrolyten geschlossen wird.

Der Ladungstransport im Bewehrungsstahl erfolgt dadurch, daß die an der Anode freigewordenen Elektronen von der Anode im Stahl zur Kathode wandern, wo sie den Sauerstoff zu Hydroxidionen reduzieren. Im Elektrolyten erfolgt der Ladungstransport dann durch Ionen von der Kathode zur Anode. Somit wird ersichtlich, daß dieser Ladungstransport durch die elektrolytische Leitfähigkeit des Betons bestimmt ist. Kehrwert der elektrolytischen Leitfähigkeit ist der direkt meßbare Elektrolytwiderstand.

Untersuchungen /H4/ haben gezeigt, daß der Elektrolytwiderstand des Betons wesentlich vom Wasserzementwert, dem Feuchtigkeitsgehalt und der Temperatur abhängt. Ist der Widerstand so hoch, daß er zum bestimmenden Faktor für den Korrosionsfortschritt wird, so ist das Korrosionselement elektrolytisch kontrolliert.

3. Genauere Betrachtung des Betoneinflusses auf die Bewehrungskorrosion

Die in Kap. 2. beschriebenen Zusammenhänge machen deutlich, daß die Porosität des Betons die für das Entstehen von Korrosionselementen entscheidende Betoneigenschaft ist, da sie sowohl den Chlorid- und Kohlendioxidtransport, die Sauerstoffdiffusion als auch die elektrolytische Leitfähigkeit in starkem Maße bestimmt.

3.1. Porosität des Betons

3.1.1. Porenarten

Beton wird aus den drei wesentlichen Bestandteilen Zement, Zuschlag und Wasser hergestellt. Während der Hydratation bilden Wasser und Zement die Zementmatrix, durch die der Zuschlag verkittet wird. Die Porosität des natürlichen Zuschlags kann gegenüber der Porosität der Zementsteinmatrix vernachlässigt werden. Somit geht die Porigkeit des Betons hauptsächlich aus der Porigkeit der Zementmatrix hervor. Dabei unterscheidet man zwischen verschiedenen Porenarten /W2/:

- ⇒ Gelporen (Porenradius 10^{-6} bis 10^{-5} mm)
- ⇒ Kapillarporen (Porenradius 10^{-5} bis 10^{-1} mm)
- ⇒ Luftporen (Porenradius 10^{-1} bis 10 mm)

Für die von der Porosität abhängigen Festbetoneigenschaften ist nicht so sehr der Gesamtporenraum, sondern vielmehr die Porengrößenverteilung entscheidend.

Auch das Entstehen von Mikrorissen im Beton beeinflusst die Porosität.

Die Betrachtung des Betons als Zweikomponentensystem aus Zuschlag und Zementstein stimmt nach Ansicht von /J1/ nicht mit den tatsächlichen Gegebenheiten überein (Abb. 3.1). Demnach bildet sich an der Oberfläche der Zuschlagkörner ein als Kontaktzone bezeichneter Bereich dadurch aus, daß die Hydratationsprodukte zwischen den Zementkörnern und den inerten Zuschlagsoberflächen einen mindestens doppelt so großen Raum ausfüllen müssen, wie zwischen den Zementkörnern. Die Porosität der Kontaktzone wird mit 50 Vol-% angegeben. Das Porensystem der Kontaktzone ist neben den Kapillarporen des Zementsteins für die Gas- und Flüssigkeitsdurchlässigkeit maßgebend /L1/.

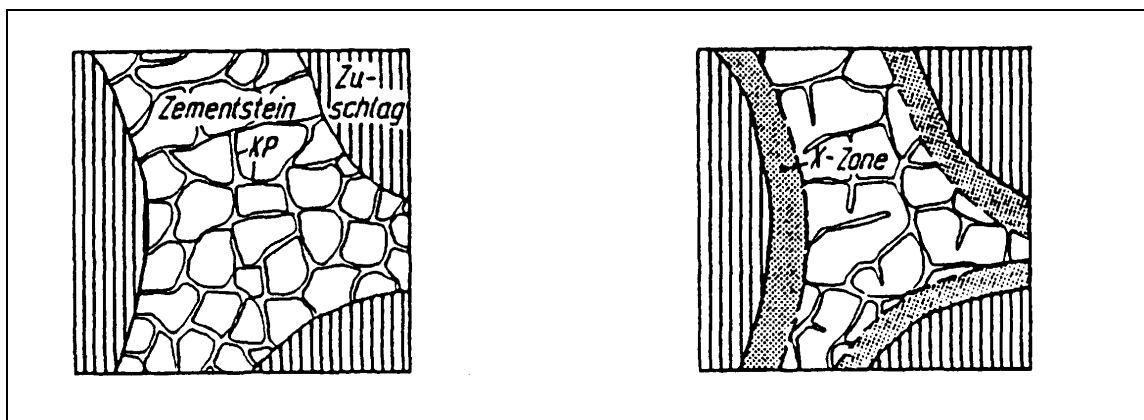


Abb. 3.1: Betongefüge nach unterschiedlicher Modellvorstellung (aus /J1/)

Luftporen:

Die Luftporen entstehen durch Lufteinschlüsse beim Mischvorgang, oder sind unter Umständen sogar gezielt durch die Verwendung von Luftporenbildnern (LP) erzeugt worden, um den Frost- und Taumittelwiderstand zu erhöhen und die Verarbeitbarkeit des Frischbetons zu verbessern. Mit ihrem relativ großen

Porenradius können sie die Kapillarporen wirkungsvoll unterbrechen, und so die kapillare Saugfähigkeit abschwächen.

Gelporen:

Die mikroskopisch kleinen Zementkörner im Zementleim werden von einer Wasserhülle umgeben. Während der Hydratation findet zunächst an der Oberfläche der Zementkörner eine Umwandlung in die Hydratationsprodukte statt, deren Größe im submikroskopischen Bereich liegt, und nur mit dem Elektronenmikroskop sichtbar wird. Die für die Festigkeit verantwortlichen CSH-Phasen haben dabei die Form von Nadeln oder Leisten, zwischen denen sich noch nicht an der Hydratation beteiligte Wassermoleküle anlagern können. Das als Zementgel bezeichnete Gefüge aus Hydratationsprodukten und Wassermolekülen umschließt zunächst nur das Zementkorn, das aber im weiteren Verlauf vollständig in Zementgel umgewandelt werden kann. Dabei wächst das Zementkorn auf etwa das doppelte seines Ausgangsvolumens an. Diese Volumensteigerung beruht jedoch lediglich auf der Porigkeit des gebildeten Zementgels, da das Feststoffvolumen im Vergleich zum Zementkorn und chemisch gebundenen Wasser sogar noch abgenommen hat. Das in den Gelporen durch Oberflächenkräfte physikalisch gebundene Wasser kann durch Erhitzen auf 105 °C ausgetrieben werden. Es ist für eine vollständige Hydratation unbedingt erforderlich. Unter normalen Bedingungen sind die Gelporen stets mit Porenlösung gefüllt, und für Gase und Flüssigkeiten praktisch undurchlässig /R2/.

Kapillarporen:

Aus Gründen der besseren Verarbeitbarkeit, ist der Wassergehalt der Betonmischung in der Regel höher als zur Hydratation eigentlich benötigt. Für die vollständige Hydratation ist ein Wasserzementwert von 0,36 (also etwa 0,4) erforderlich /R2/. Ein Teil des dann vorhandenen Wassers wird in den Gelporen physikalisch, der andere Teil von den Hydratationsprodukten chemisch gebunden.

Ist der Wasserzementwert geringer, bleiben im Zementgel unhydratisierte Teile

der Zementkörner bestehen, die dann wie Zuschlag wirken. Bei Wasserzementwerten über 0,4 bleibt nach vollständiger Hydratation der Zementkörner überschüssiges Wasser im Zementstein verteilt. Der Raum, den dieses freie Wasser beansprucht, ist der Kapillarporenraum. Mit zunehmendem Hydratationsgrad nimmt der Kapillarporenraum durch das Hineinwachsen der Hydratationsprodukte ab, und der Gelporenraum nimmt zu.

Das Kapillarwasser kann beim Austrocknen des Betons verdampfen, aber auch bei erneuter Durchfeuchtung wieder angelagert werden.

Die Kapillarporen haben den entscheidenden Einfluß auf die Dichtigkeit und auch die Festigkeit des Betons.

3.1.2. Einfluß des Wasserzementwertes

Im wesentlichen wird die Porosität des Festbetons vom Wasserzementwert und der Nachbehandlung bestimmt /G5/. Ein höherer Wasserzementwert führt dabei zu einem höheren Gehalt an Kapillarporen. Bei Wasserzementwerten $> 0,7$ kommt es zu einer direkten Vernetzung der Kapillarporen, die ansonsten durch Gelporen unterbrochen sind /R2/.

Auch bei einem niedrigen Wasserzementwert ($< 0,4$) kann, falls der Zementstein vorzeitig austrocknet, Kapillarporenraum verbleiben.

3.1.3. Einfluß des Zementgehalts

Da die Porigkeit des Betons überwiegend durch die Zementsteinporosität hervorgerufen wird, geht mit der Erhöhung des Zementgehalts zunächst auch einmal eine Erhöhung des Gesamtporenvolumens einher. Unter Umständen geschieht dies aber nur durch einen höheren Gelporengehalt.

3.1.4. Einfluß der Nachbehandlung/der Hydratationsdauer

Durch geeignete, intensive Nachbehandlung kann insbesondere die Porigkeit der durch Austrocknung bedrohte Betonoberfläche beeinflusst werden. Dadurch, daß das zur vollständigen Hydratation erforderliche Wasser dann auch zur Verfügung steht, wird eine Verringerung des Kapillarporenraumes zugunsten des Gelporenraumes erreicht.

Allgemein ist der Gesamtporenraum von der Hydratationsdauer abhängig, und strebt auf einen Endwert bei vollständiger Hydratation zu. Da die Hydratation an der Oberfläche der Zementkörner beginnt, und im weiteren Verlauf ein Teil der Hydratationsprodukte durch das Zementgel dringt, werden dabei Teile des Kapillarporenraumes in Gelporenraum umgewandelt.

3.1.5. Einfluß der Zementart

Gegenüber Portlandzement hat der Zementstein aus Hochofenzement einen größeren Anteil an Gelporen und einen entsprechend geringeren an Kapillarporen. Bei gleicher Gesamtporigkeit steigt der Gelporenanteil mit steigendem Hüttensandgehalt.

Schnell erhärtende Zemente können bei Austrocknungsgefahr rascher eine dichtere Porenstruktur aufbauen.

3.1.6. Einfluß von Silicastaub (SF)

Durch die Zugabe von SF kann die Porigkeit zum einen durch den Füllereffekt verringert werden, da die Größe der Silicastaubkörner so gering ist, daß sie die Zwischenräume der Zementkörner ausfüllen können. Im wesentlichen jedoch verdichten die Reaktionsprodukte der puzzolanischen SF mit dem Calciumhydroxid des Betons das Porengefüge. Außerdem wirken die SF-Partikel als Hydratationskeim, und beschleunigen so die Ausbildung von Hydratations-

produkten des Zements.

In /G2/ wird auf eine Verfeinerung der Porenstruktur sowohl im Zementstein, als auch in der Kontaktzone zwischen Zementstein und Zuschlag hingewiesen.

Nach /D1/ führt eine Zugabe von SF im Beton praktisch zum Verschwinden von Poren mit Radien zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ mm (Microkapillarporen), und einhergehend zu einer Zunahme des Anteils von Poren mit einem Radius zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ mm (Gelporen).

Auch eine andere Studie /Y1/ kommt zu dem Ergebnis, daß durch Zugabe von SF das Volumen der Poren mit einem Radius zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ mm verringert wird, und das Volumen von Poren mit einem Radius $< 2 \cdot 10^{-5}$ mm im selben Maße erhöht wird. Ebenso können Poren mit einem Radius zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-4} mm nahezu völlig durch SF-Zugabe verschwinden.

3.1.7. Folgerungen für die Porosität

Die Porigkeit des Betons nimmt ab mit

- ⇒ sinkendem Wasserzementwert
- ⇒ geeigneter Nachbehandlung
- ⇒ Zusatz von Silicastaub
- ⇒ der Hydratationsdauer

3.2. Sauerstoffdiffusion

Grundsätzlich ist das Eindringen von Sauerstoff in den Beton entweder auf ein absolutes Druckgefälle (Permeabilitätskoeffizient K [m^2]) oder auf ein Partialdruckgefälle infolge unterschiedlicher Konzentration (Diffusionskoeffizient D [m^2/s]) zurückzuführen.

Da die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten sehr aufwendig ist, und eine

festen Beziehung zwischen dem Diffusions- und dem Permeabilitätskoeffizienten besteht [G5], wird häufig nur der letztere bestimmt oder angegeben. Auch das Maximum der differentiellen Porenverteilung M [m] wird zur Charakterisierung des Betons verwendet.

Im Falle des Sauerstofftransports zur Kathode handelt es sich um einen Volumendiffusionsvorgang. Der Sauerstoff diffundiert als Gas in das Porensystem des Betons. Da der Sauerstoff an der Stahloberfläche verbraucht wird, stellt sich ein Konzentrationsgefälle zwischen dem Betoninnern und der Betonoberfläche ein. Nach dem 1. Fick'schen Gesetz, ist die in einen Querschnitt q eindiffundierte Gasmenge s pro Zeiteinheit t proportional zum Konzentrationsgefälle dc/dx [L1]:

$$\frac{ds}{dt} = D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \quad (9)$$

Tatsächlich wird die Volumendiffusion aber noch durch weitere Diffusionsarten überlagert (je nach Verhältnis Porengröße/Gasmolekülgröße). Da beim Beton außerdem weder die Querschnittsfläche q des durchdringbaren Porensystems bekannt ist, und darüber hinaus auch die Länge x des Diffusionsweges zwischen zwei Punkten nicht mit deren direktem Abstand l übereinstimmt, benutzt man zur Beschreibung einen effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} [m²/s]:

$$\frac{ds}{dt} = -D_{\text{eff}} \cdot A \cdot \frac{dc}{dl} \quad (10)$$

Dabei ist:

A	Betonquerschnittsfläche
l	Dicke des Betonkörpers

3.2.1. Einfluß des Wasserzementwertes

Ein hoher Wasserzementwert führt zu einem erhöhten Kapillarporengehalt, der

wiederum die Gasdurchlässigkeit begünstigt.

In /G6/ wird über Untersuchungen zur Gasdurchlässigkeit berichtet. Demnach steigt die Gasdurchlässigkeit des Festbetons, je höher der Wasserzementwert gewählt wird.

In /H8/ wird auf einen in etwa linearen Zusammenhang zwischen Wasserzementwert und Diffusionskoeffizient hingewiesen.

Andere Versuche /H5/ lieferten bei reinem Zementstein mit konstanter Feuchte einen exponentiellen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Porosität, die ja maßgeblich durch den Wasserzementwert bestimmt wird.

3.2.2. Einfluß des Zementgehalts

Die Gesamtporosität des Betons wird durch die Zementsteinporosität bestimmt. Eine Erhöhung des Zementgehalts führt zu einer Vergrößerung des Zementsteinanteils, und dementsprechend zu einer Erhöhung der Sauerstoffpermeabilität.

Zwischen Zementgehalt und Diffusionskoeffizientem ergab sich nach /H8/ bei gleichem Wasserzementwert ein ungefähr linearer Zusammenhang.

3.2.3. Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes

Der jeweilige Feuchtigkeitsgehalt des Betons beeinflusst die Gaspermeabilität, da die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in Wasser etwa um vier Zehnerpotenzen niedriger ist als in Luft /H7/. In einem wassergesättigten Beton ist die Sauerstoffdiffusion daher zu vernachlässigen. In /H7/ wird auch eine empirische Gleichung angegeben, die zur Abschätzung des Einflusses der Betonfeuchtigkeit auf die Sauerstoffdurchlässigkeit dienen soll.

Der Einfluß der Austrocknung wird in /H8/ auf einen Zeitraum von ca. drei Jahren beschränkt, und weitere Veränderungen der Durchlässigkeit auf die noch

fortschreitende Karbonatisierung zurückgeführt.

In /K3/ wurde festgestellt, daß der Sauerstoffdiffusionskoeffizient bei einem Sättigungsgrad des Betons von 40 % ca. 15mal größer ist, als bei einem Sättigungsgrad von 80 %.

3.2.4. Einfluß der Nachbehandlung

Gerade im oberflächennahen Bereich kommt es zu einem beschleunigten Austrocknen. Dadurch steht u. U. nicht ausreichend Wasser für eine voll-ständige Hydratation zur Verfügung, und es kommt dort zu hoher Porosität, weil die Hydratationsprodukte nicht in den Kapillarporenraum hereinwachsen. Das macht deutlich, wie entscheidend eine geeignete und sorgfältige Nachbehandlung die Gaspermeabilität beschränken kann. Dies gilt insbesondere für dünnere Bauteile, die im Gegensatz zu dickeren keine größere Feuchtigkeitsreserve besitzen. Auch langsamer erhärtende Zemente erfordern eine besonders sorgfältige Nachbehandlung.

In /K3/ zeigt der Vergleich der Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff an verschiedenen Betonen mit 28tägiger und 7tägiger Wasserlagerung für die Betone mit 7tägiger Wasserlagerung durchschnittlich doppelt so hohe Werte. Wurde auf eine Wasserlagerung völlig verzichtet, waren die Diffusionskoeffizienten noch weitaus höher, wobei sich der Einfluß der Zementart deutlich bemerkbar machte.

Der generelle Einfluß der Qualität der Betonrandzone auf die Sauerstoffpermeabilität wird in /G1/ verdeutlicht. Es werden Ergebnisse von Permeabilitätsversuchen an geschalten und gesägten Prüfkörpern verglichen, wobei die Permeabilität an den geschalten Prüfkörpern nur 1/10 der Permeabilität der gesägten beträgt.

3.2.5. Einfluß der Zementart

In den Untersuchungen von /K3/ wird der Einfluß der Zementart erst dann deutlich, wenn statt einer Wasserlagerung eine Lagerung an der Luft erfolgte. Für Zemente mit niedriger Hydratationswärmeentwicklung und Zemente mit hohem Sulfatwiderstand war der Diffusionskoeffizient am höchsten. Der Diffusionskoeffizient von Zement mit früher Festigkeitsentwicklung war am niedrigsten. Er konnte anscheinend eine dichtere Struktur aufbauen, bevor durch die Austrocknung Wasser für die Hydratation fehlte.

3.2.6. Einfluß von Silicastaub

Durch die Verfeinerung der Porenstruktur insbesondere im Bereich der Kontaktzone zwischen Zuschlag und Zementstein nimmt die Gaspermeabilität ab. In /K5/ wird berichtet, daß durch die Zugabe von SF eine deutliche Verringerung der Sauerstoffdiffusion erreichbar ist.

Die Bestimmung der Sauerstoffpermeabilität in /G8/ ergab nicht die erwartete Reduzierung der Werte der hochfesten Betone mit Silicastaubzusatz ($K=5 \cdot 10^{-17}$ bis 10^{-16} m^2) gegenüber den konventionellen Betonen ($K=10^{-16} \text{ m}^2$). Zurückgeführt wird dies auf die Entstehung von Mikrorissen in der Oberfläche der Betone mit Breiten bis ca. $25 \mu\text{m}$, die als Transportkanäle wirken. Es wird darauf hingewiesen, daß die Mikrorißbildung die Permeabilitätskoeffizienten so stark beeinflussen, daß darin die ansonsten äußerst dichte Struktur der hochfesten, silicastaubhaltigen Betone nicht ihren Ausdruck findet.

3.2.7. Folgerungen für die Sauerstoffdiffusion

Die Sauerstoffdurchlässigkeit nimmt ab mit

⇒ niedrigerem Wasserzementwert

- ⇒ geringerem Zementgehalt
- ⇒ steigendem Feuchtigkeitsgehalt des Betons
- ⇒ fehlender Nachbehandlung
- ⇒ Zugabe von Silicastaub

3.3. Elektrolytwiderstand

In einem elektrolytischen Leiter, wie dem Beton, erfolgt der Ladungstransport durch Ionenmigration. Unter dem Druck einer angelegten Spannung (Elektrolyse) oder einer Potentialdifferenz (galvanisches Element), wandern die positiv geladenen Kationen zur negativen Kathode, die negativ geladenen Anionen zur positiven Anode. Die positive bzw. negative Ladung der Ionen hängt davon ab, ob nach der Ionisierung eines Atoms, dieses einen Elektronenüberschuß (negativ) oder -mangel (positiv) aufweist. Die Elektronen nutzen also die Ionen als Träger, im Gegensatz zur reinen Elektronenleitung bei metallischen Leitern. Im Beton erfolgt der Ladungstransport über die wäßrige Phase des Zementsteins. Der Zuschlag weist i. d. R. so hohe spezifische Widerstände auf, daß er annähernd als Isolator angesehen werden kann (z. B. Kalkstein: $\rho=10^{-7}$ bis $10^{-9} \Omega\text{m}$). Somit findet die Ionenmigration in der Porenlösung der Zementmatrix statt.

Die Leitfähigkeit der Porenlösung erklärt sich durch die darin enthaltenen gelösten Bestandteile. Die in der Porenlösung vorkommenden Ionen sind in erster Linie Kalium (K^+)-, Natrium (Na^+)- und Calcium (Ca^{2+})-Kationen sowie Hydroxid (OH^-)- und Sulfat (SO_4^{2-})-Anionen [W5]. Welche Ionen dabei einen bestimmten Teil des Gesamtstroms transportieren, hängt von ihrer Konzentration im Porenwasser und ihrer Beweglichkeit ab. Die Beweglichkeit wird bestimmt durch die Größe und die Ladung eines Ions. Hydroxid (OH^-)-Ionen besitzen in wäßrigen Medien eine um ca. eine Größenordnung höhere Beweglichkeit als die anderen Ionen [E4].

Da die Leitfähigkeit des Betons aus der Ionenwanderung zur Kathode bzw. Anode resultiert, müssen die Ionen sich durch die mit Wasser gefüllten Poren

bewegen. Dabei können sie nur die durchgehenden oder untereinander verbundenen Poren nutzen. Die geschlossenen bzw. nicht durchgehenden Poren lassen eine Ionenmigration nicht zu, und bewirken lediglich einen Kondensatoreffekt /E4/.

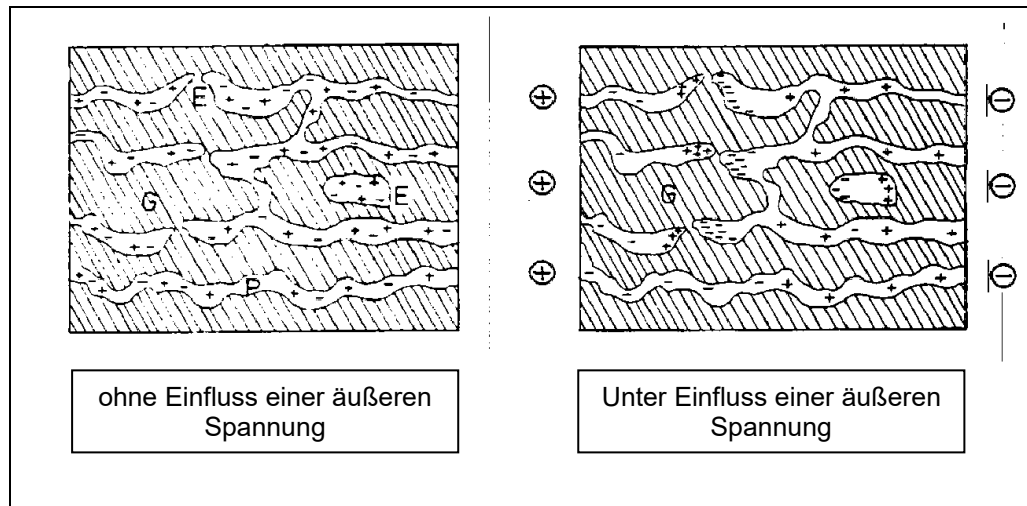


Abb. 3.2: Verteilung der Ionen im Porenraum (aus /E4/)

Der Widerstand ist der Kehrwert der elektrischen Leitfähigkeit. Sind die Ausmaße des Stromfeldes im metallischen oder elektrolytischen Leiter bekannt, lässt sich sein Widerstand mit Hilfe des spezifischen Widerstands berechnen:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (11)$$

mit

R Widerstand [Ω]

l Strömungslänge [m]

A Stromdurchflossener Querschnitt [m^2]

ρ spezifischer Widerstand [Ωm]

Beim Beton ist der spezifische Widerstand kein fester Wert wie etwa beim Stahl. Daher gilt es häufig, ihn zur Vergleichbarkeit mit anderen Betonen erst zu

bestimmen. Das Strömungsfeld zwischen zwei beliebigen Elektroden im Beton, ist i. d. R. so komplex, falls es nicht gerade planparallele Platten sind, daß eine Berechnung mit der oben genannten Formel ohne weiteres nicht möglich ist. Daher wurden spezielle Meßgeräte oder Verfahren entwickelt, die in der Lage sind, durch bekannte Geometrie den spezifischen Widerstand zu erfassen (Wenner-Vier-Punkt-Methode /E1/; künstliche Makroelemente, elektrisch isolierte Bewehrungsstäbe /H7/).

Falls alle anderen Bedingungen eingehalten sind (Eisenauflösung möglich, Sauerstoffreduktion möglich), wird der Elektrolytwiderstand zum entscheidenden Faktor für die Korrosionsgeschwindigkeit. In zahlreichen Studien wurde versucht, einen Grenzwert oder Grenzbereich für den spezifischen Betonwiderstand zu finden, bei dessen Überschreitung mit so geringen Korrosionsraten zu rechnen ist, daß diese für die Baupraxis nicht mehr relevant sind.

In /G2, G3/ wird ein spezifischer Widerstand von $1000 \Omega\text{m}$ als Grenze genannt, bei dessen Überschreitung praktisch keine Korrosion mehr auftritt. Bei Unterschreitung eines Wertes von 500 bis $700 \Omega\text{m}$ ist demnach mit Korrosionserscheinungen zu rechnen.

Nach dem Vergleich verschiedener Ergebnisse kommt /H7/ zu dem Schluß, daß unterhalb von 1000 bis $10000 \Omega\text{m}$ die dann auftretenden Korrosionsströme zu Abtragungsraten von 1,2 bis $0,12 \mu\text{m/a}$ führen, die als unbedenklich gelten können.

Andere /N5, H4/ nennen als allgemeine Grenze für das Auftreten von baupraktisch bedeutsamer Stahlkorrosion in Beton einen Bereich von 100 bis $150 \Omega\text{m}$, wobei 100 Ωm von /H4/ als "konservativer" Wert bezeichnet wird.

3.3.1. Einfluß des Wasserzementwertes

Der Wasserzementwert bildet den wesentlichen Parameter für die Porosität. Da sich die Leitfähigkeit des Betons überwiegend auf die Migration der Ionen in den Poren zurückzuführen läßt, ist der Einfluß des Wasserzementwertes erwar-

tungsgemäß hoch. Mit zunehmendem Wasserzementwert steigt der spezifische Widerstand. Eine Absenkung des Wasserzementwertes durch die Zugabe von Fließmittel, führt daher auch zu einem Anstieg des Widerstands.

In /E2/ wird auf verschiedene Versuche verwiesen, bei denen ein Anstieg des Wasserzementwertes bei unterschiedlichen, wassergesättigten Betonen zu einer linearen Abnahme des spezifischen Widerstands um durchschnittlich 22 Ωm je Hundertstel des Wasserzementwertes führte.

Nach /H6/ ergaben Versuche mit Betonen unterschiedlicher Zementgehalte bei jeweiliger Variation der Wasserzementwerte eine deutliche Staffelung der Elektrolytwiderstände. Die Betone mit den höchsten Wasserzementwerten, und dementsprechend höchstem Anmachwassergehalt, wiesen die niedrigsten Elektrolytwiderstände auf. Es zeigte sich ein annähernd umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen Elektrolytwiderstand und Wasserzementwert bei gleichem Zementgehalt des Betons. In /S1/ wird über Versuche mit Betonen, die sich nur durch den Wasserzementwert unterschieden, berichtet. Es zeigte sich auch hier, daß die Elektrolytwiderstände für Betone mit abnehmendem Wasserzementwert deutlich anstiegen.

Nach den Ergebnissen von /W5/ entsprach der Zusammenhang zwischen dem Volumenverhältnis von Anmachwasser zu Beton und dem elektrolytischen Widerstand des Festbetons in etwa der Formel von Maxwell, auf die auch in /F3/ und /M1/ hingewiesen wird.

Vereinfachte Formel von Maxwell für Suspensionen von festen Teilchen in einem Elektrolyten mit hohem spezifischem Widerstand der Teilchen:

$$\rho = \rho_L \cdot \frac{3 - V_L}{2 \cdot V_L} \quad (12)$$

mit

- ρ spezifischer Widerstand der Suspension (hier Beton)
- ρ_L spezifischer Widerstand des Elektrolyten (hier Porenlösung)
- V_L Volumenanteil des Elektrolyten (hier Porenlösung)

3.3.2. Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes

Da sich die für die Leitfähigkeit verantwortlichen Ionen im Porenwasser bewegen, wirkt sich ein höherer Wassergehalt steigernd auf die Leitfähigkeit aus. Dementsprechend steigt bei Austrocknung des Betons der Widerstand stark an. Allerdings nimmt bei erneuter Wasseraufnahme der Widerstand auch wieder ab. Die Änderung des Feuchtegehalts kann durch die relative Luftfeuchtigkeit (Sorptionsthermen) oder durch direkten Kontakt mit Wasser zustande kommen. In /H7/ wird festgestellt, daß der spezifische Widerstand von Beton erst bei relativen Luftfeuchten $> 80 \%$ merklich abnimmt, und dadurch das Adsorptionsverhalten der Betone wiedergegeben wird.

In /W5/ wird über Versuche berichtet, bei denen Prüfkörper aus Betonen mit verschiedenen Wasserzementwerten jeweils solange konstanten relativen Luftfeuchten ausgesetzt wurden bis ihr Gewicht und die gemessenen Widerstände sich nicht mehr veränderten (Ausgleichsfeuchte). Anschließend wurden die Sättigungsgrade des Porenvolumens der Prüfkörper bestimmt. Es zeigte sich, daß bis zum Sättigungsgrad von ca. 80% die Abnahme der Widerstände sehr stark ist, und bei weiterer Wassersättigung bis auf 100% nur noch eine geringere Abnahme erfolgt.

Auch in /E2/ wird beobachtet, daß der ein starker Abfall des Widerstands bei Sättigungsgraden bis ca. 60% erfolgt, und ab ca. 80% Sättigungsgrad die Abnahme des spezifischen Widerstandes bei weiterer Sättigung nur noch relativ gering ist. Bei diesen Versuchen wurde ein Teil der Prüfkörper aus einem wassergesättigten Zustand schrittweise getrocknet (Desorption), der andere Teil nach Ofentrocknung bei 50°C auf die planmäßigen Sättigungsgrade eingestellt (Absorption).

3.3.3. Einfluß der Temperatur

Wie auch bei metallischen Leitern, ist die Temperatur für die Leitfähigkeit von Elektrolyten mitentscheidend. Bei höheren Temperaturen des Porenwassers ist die Löslichkeit der Ionen größer, und die Ionenkonzentration steigt, wodurch der

spezifische Widerstand kleiner wird.

In /W5/ wird auf ein Diagramm verwiesen, mit dessen Hilfe sich bei beliebiger Temperatur gemessene Betonwiderstände auf die Werte bei 21 °C (70 °F) umrechnen lassen. Zusätzlich wird diese Kurve mit eigenen Daten und Werten aus anderen unabhängigen Untersuchungen verglichen, und ihre Anwendbarkeit für einen weiten Bereich und unterschiedliche Betonzusammensetzungen festgestellt.

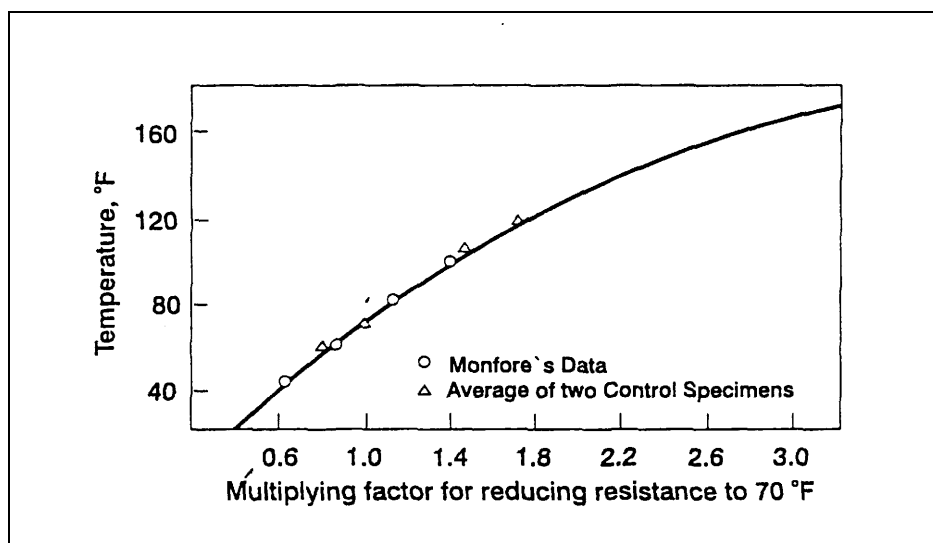


Abb. 3.3: Umrechnungskurve für den Betonwiderstand nach Spencer im Vergleich mit anderen Ergebnissen (aus /E2/)

In /E2/ und /H4/ wird darauf hingewiesen, daß sich der Einfluß der Temperatur auf den Widerstand durch das Hinrichson-Rasch-Gesetz beschreiben läßt:

$$\rho_1 = \rho_2 \cdot e^{a \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (13)$$

Dabei ist

ρ_i spezif. Widerstand bei abs. Temperatur T_i ($i=1 \dots 2$) [Ωm]

T_i absolute Temperatur [K] ($=T [^{\circ}\text{C}]+273,16 \text{ K}$)

α Konstante, auch bezeichnet als Aktivierungsenergie [K]

Die Werte für α schwanken dabei in verschiedenen Versuchen zwischen 2000 und 5000, liegen jedoch meist um 3000 [E2]. Dies bedeutet, daß der Widerstand infolge einer Temperaturerhöhung von 20 auf 25 °C auf ca. 85 % des Wertes bei 20 °C abfällt.

3.3.4. Einfluß der Zementart

Die Leitfähigkeit bzw. der Widerstand des Betons wird durch die im Porenwasser gelösten Ionen wesentlich bestimmt. Dadurch hat auch der Gehalt etwa der im Zement enthaltenen Alkalisalze entsprechenden Einfluß auf die Leitfähigkeit. In [F3] wurden die spezifischen Widerstände, Calciumhydroxid- und Alkali-gehalte von Zementleimen aus unterschiedlichen Zementen bei gleichem Wasserzementwert bestimmt. Dabei wurde festgestellt, daß der Anteil des Calciumhydroxid an der Leitfähigkeit aufgrund seiner geringen Löslichkeit relativ klein ist. Es ergab sich jedoch ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Gehalt an wasserlöslichen Alkalien und dem spezifischen Widerstand.

Vergleichende Untersuchungen [H1] zwischen Betonen aus Portland- und Tonerdezement, ergaben für den letzteren unter allen Bedingungen höhere spezifische Widerstände, was auf die unterschiedliche chemische Zusammensetzung zurückgeführt wird.

3.3.5. Einfluß des Zementgehaltes

Mit der Steigerung des Zementgehalts in der Betonmischung, erhöht sich auch der Anteil des durch die Hydratation gebildeten Zementsteins am Festbeton. Da dessen Porenlösung für die Leitfähigkeit verantwortlich ist, muß bei gleichem Wasserzementwert mit steigendem Zementgehalt auch die Leitfähigkeit des

Betons steigen, bzw. sein Widerstand abnehmen.

Nach /F3/ gilt die Feststellung, daß zur Erzielung hoher Leitfähigkeit von Beton stets ein hoher Zementgehalt erforderlich ist, was im Umkehrschluß dazu führt, daß der spezifische Widerstand mit sinkendem Zementgehalt abnimmt.

Andere Versuche /H6/ an Betonen mit verschiedenen Zementgehalten bei gleichem Wasserzementwert ergaben ebenfalls, daß eine Abnahme des Zementgehalts stets mit einem Anstieg des spezifischen Widerstands verbunden ist.

3.3.6. Einfluß des Betonalters bzw. der Hydrationsdauer

Mit fortschreitender Hydratation kommt es solange zu einer Umwandlung von Kapillarporenraum in Gelporenraum und der chemischen Bindung von Wasser bis der Zement vollständig hydratisiert ist, oder aber kein Wasser mehr für die Hydratation zur Verfügung steht. Hierdurch nimmt der Widerstand des Betons mit der Zeit zu.

An wassergelagerten Prüfkörpern zeigte sich nach /H6/, daß der Widerstand in den ersten Stunden nur allmählich zunimmt, es danach aber zu einem raschen Anstieg kommt. Der stärkste Anstieg erfolgt während der ersten sieben Tage, und ist für Portlandzemente nach ca. 14 Tagen nur noch gering.

3.3.7. Einfluß von Silicastaub (SF)

Durch die Verfeinerung der Porenstruktur infolge Silicastaubzugabe nimmt die Leitfähigkeit stark ab. Insbesondere die mit 50 % hohe Porigkeit der Kontaktzone zwischen Zuschlag und Zementstein wird dabei verringert /L1/. Der puzzolanische Silicastaub reagiert mit dem Calciumhydroxid im Beton zu festigkeitssteigernden und verdichtenden Hydrationsprodukten. Durch die dabei eintretende Reduzierung des alkalischen Puffers, folgt eine Abnahme der freien Ladungsträger im Porenwasser, und damit ebenfalls ein Anstieg des Betonwi-

derstands (Abb. 3.4)

In /H2/ werden Versuche zur Widerstandsbestimmung beschrieben. Die dabei verwendeten Betonprüfkörper aus Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand unter Zusatz von 20 % SF zeigten über einen Zeitraum bis 100 Tage nach Fertigstellung einen stetigen Anstieg des spezifischen Widerstands. Erst danach wird der Anstieg immer geringer. Die Größenordnung des Widerstands liegt dabei doppelt bis dreifach über Beton ohne Silicastaubzugabe.

Andere Versuche /G3/ ergaben eine besonders ausgeprägte Zunahme des Widerstands bei SF-Zugabe an Betonen mit hohem Zementgehalt. So nahm der spezifische Widerstand an einem Beton mit einem Zementgehalt von 100 kg/m^3 bei Silicastaubzusatz von 20 % bezogen auf das Zementgewicht um den Faktor 1,9, der eines Betons mit 250 kg/m^3 um den Faktor 6 und der für einen Beton mit 400 kg/m^3 gar um den Faktor 16 gegenüber der Nullmischung zu.

Bei hohem Zementgehalt stehen dem amorphen Siliciumdioxid des Silicastaubes auch mehr Reaktionspartner (Alkali- und Calciumhydroxide) gegenüber.

Nach /E2/ wird bei höherem SF-Gehalt der Einfluß des Wasserzementwertes auf den Widerstand besonders deutlich.

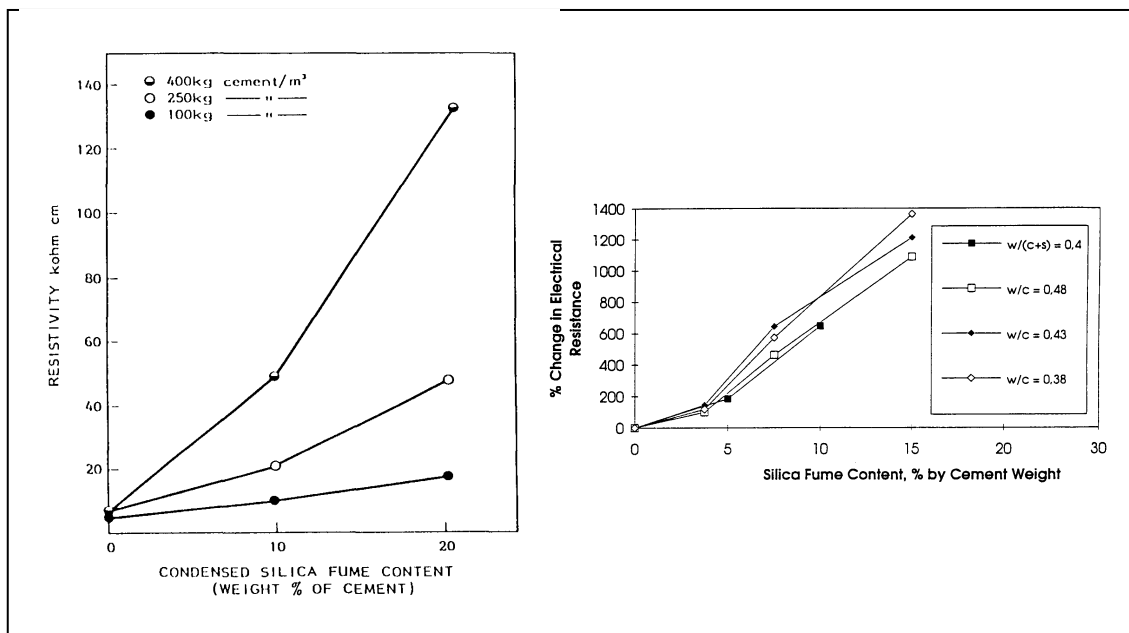


Abb. 3.4: Einfluß von SF-Zusatz auf den spezif. Widerstand von Beton (aus /G3/ und /E2/)

3.3.8. Einfluß des Chloridgehalts

Chloride reagieren bis zu einer gewissen Menge zunächst unter Bildung von Friedel'schem Salz mit den Zementsteinphasen Aluminatferrit (C_4AF) und Tricalciumaluminat (C_3A). Wird die Menge an Chlorid überschritten, die der Zementstein zu binden in der Lage ist, liegt das Chlorid in Form von freien Chloridionen im Porenwasser vor.

In /G4/ wird beobachtet, daß geringe Chloridmengen (bis 1 % $CaCl_2$ bezogen auf das Zementgewicht) zu einem leichten Anstieg des Elektrolytwiderstand führen, da das Friedel'sche Salz schwer löslich ist, und dadurch der Porenraum in gewisser Weise verdichtet wird. Höhere Chloridgehalte (bis 8 %) führten zur Reduzierung des Widerstands um bis zu 50 % infolge des Angebots an freien Chloridionen, die zum Ladungstransport beitragen.

Andere Versuche /S1/ an Prüfkörpern mit untenliegender chloridhaltiger (1 % bezogen auf das Zementgewicht) und darüberliegender chloridfreier Betonschicht mit jeweils zwei eingebetteten Kupferelektroden zeigten deutlich, daß der Elektrolytwiderstand des Betons von der chloridhaltigen zur chloridfreien Schicht zunahm. Allerdings bleibt der Einfluß dieser geringen Chloridmenge auf die Größenordnung der Widerstände eher gering.

3.3.9. Folgerungen für den Elektrolytwiderstand

Der Elektrolytwiderstand des Betons steigt mit

- ⇒ sinkendem Wasserzementwert
- ⇒ geringerem Feuchtigkeitsgehalt
- ⇒ fallender Temperatur
- ⇒ niedrigerem Alkaligehalt des Zements
- ⇒ niedrigerem Zementgehalt
- ⇒ der Hydratationsdauer
- ⇒ Zusatz von Silicastaub

⇒ nur geringem Chloridgehalt im Vergleich zu hohen Chloridgehalten

4. Elektrisches Modell für ein Makroelement

Die bei Makroelementen vorliegende klare örtliche Trennung von Anode und Kathode macht die Beschreibung mittels eines elektrischen Schaltbildes möglich. Dabei können die den Korrosionsablauf hemmenden Einflüsse als elektrische Widerstände dargestellt werden. Die auftretenden elektrischen Abläufe sind:

- ⇒ Gleichstrom tritt aus dem Stahl in den Elektrolyten ein (anodischer Strom)
- ⇒ Gleichstrom tritt aus dem Elektrolyten in den Stahl ein (kathodischer Strom)
- ⇒ Stromfluß im Elektrolyten
- ⇒ Stromfluß im Stahl

Jeder der oben genannten Ströme ist mit einem elektrischen Widerstand behaftet, so daß sich daraus, bei Vernachlässigung ebenfalls wirksamer Kapazitäten (Kondensatoren), folgender vereinfachter Schaltkreis ergibt (Abb. 4.1):

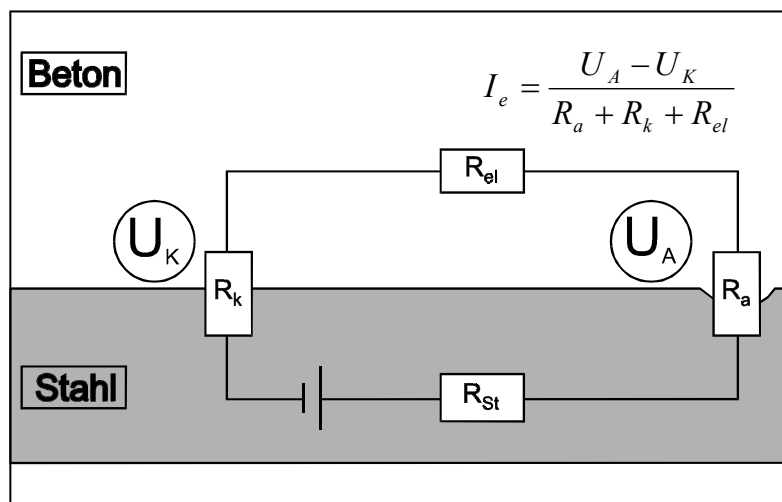


Abb. 4.1: Ersatzschaltbild für ein Makroelement

Darin bezeichnet:

R_{el}	Elektrolytwiderstand des Betons
R_a	anodischer Polarisationswiderstand
R_k	kathodischer Polarisationswiderstand
R_{St}	elektrischer Widerstand des Betonstahls
U_e	Elementspannung

Nach /N1/ kann der Elektrolytwiderstand des Betons in drei lokale ohm'sche Teilwiderstände aufgeteilt werden:

$$R_{el} = R_{el,An} + R_{el,AK} + R_{el,Ka} \quad (14)$$

mit

R_{el}	Elektrolytwiderstand des Betons
$R_{el,An}$	anodischer Ausbreitungswiderstand
$R_{el,AK}$	reiner Elektrolytwiderstand zwischen Anode und Kathode
$R_{el,Ka}$	kathodischer Ausbreitungswiderstand

Die Ausbreitungswiderstände entstehen in unmittelbarer Nähe der anodisch oder kathodisch wirkenden Stahloberfläche durch lokale Bündelung der Stromlinien. In /N1/ wird dementsprechend darauf hingewiesen, daß an Makroelementen mit kleinen Anoden- und großen Kathodenflächen der kathodische Ausbreitungswiderstand im Gegensatz zum anodischen Ausbreitungswiderstand vernachlässigt werden kann.

4.1. Eigenschaften einer Elektrode

Als Elektrode wird nach DIN 50900 Teil 2 ein elektronenleitender Werkstoff (z. B. Stahl) in einer ionenleitenden Phase (z. B. Beton) bezeichnet. Eine Einfa-

chelektrode liegt vor, wenn an der Elektrode nur eine einzige Reaktion abläuft. Läuft mehr als eine Reaktion an der Elektrode ab, spricht man von einer Mischelektrode oder Mehrfachelektrode.

Befindet sich ein Metall in einem Elektrolyten, so nimmt es durch die in Kap 1 beschriebenen Vorgänge ein bestimmtes, gegen eine Bezugselektrode meßbares Potential ein. Das gemessene Potential ist in der Regel der Mittelwert eines Mischpotentials, da auf der Metalloberfläche durch örtlich unterschiedliche Potentiale sowohl eine anodische Metall/Metallionen-Reaktion (Anodenpotential), als auch eine kathodische Redoxreaktion (Kathodenpotential) abläuft. Dieser Zustand wird auch als Eigenkorrosion bezeichnet, und das sich einstellende, gegen eine Bezugselektrode meßbare Potential ist das freie Korrosionspotential oder Ruhepotential der Mischelektrode. Beim Ruhepotential ist der Betrag des anodischen und kathodischen Teilstroms gleich groß und die Summe der Ströme aufgrund des unterschiedlichen Vorzeichens Null.

4.1.1. Strom-Potential-Kurven

Die Reaktionen an einer Elektrode lassen sich durch Strom- oder Stromdichte-Potential-Kurven darstellen. Es handelt sich um Funktionen des Stromes bzw. der Stromdichte in Abhängigkeit vom Potential, d. h. einer Spannung:

$$I = f(U) \quad \text{bzw.} \quad i = \frac{I}{A} = f(U) \quad (15)$$

Dabei dient die anodische Teilstrom-Potential-Kurve zur Beschreibung der anodischen Reaktion, die der kathodischen Strom-Potential-Kurve zur Beschreibung der kathodischen Reaktion. Beide Kurven sind nicht direkt meßbar, jedoch kann die aus ihrer Addition entstehende Summenstrom-Potential-Kurve gemessen werden, die gewissermaßen die "elektrische Kennlinie" für die Elektrode darstellt /N5/.

4.1.1.1. Anodische Teilstrom-Potential-Kurve

Die anodische Teilstrom-Potential-Kurve kennzeichnet die anodische Reaktion einer Elektrode. Da sie für jeden metallischen Werkstoff in einem Elektrolyten unterschiedlich ist, läßt sie eine Beurteilung der Korrosionseigenschaften von Metallen zu. Beim Gleichgewichtspotential der anodischen Reaktion (U_G^A) steht diese im Gleichgewicht, und die Ströme der Reaktionen, bei gleichem Flächenverhältnis auch die Stromdichten (Austauschstromdichte $i_{0,Me}$), kompensieren sich durch unterschiedliche Vorzeichen:



$$\left| \vec{i}_{Me,Ox} \right| = \vec{i}_{Me,Red} = i_{0,Me} \quad (17)$$

$$i(U_G^A) = \vec{i}_{Me,Ox} + \vec{i}_{Me,Red} = 0 \quad (18)$$

Das Gleichgewichtspotential der anodischen Reaktion läßt sich mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung berechnen /B3, N5/.

Bei einem niedrigerem Potential als dem Gleichgewichtspotential kommt es zur Metallabscheidung (Reduktion, Elektronenaufnahme), es fließt ein kathodischer, d. h. negativer Strom:



$$i_{K,Me} = \vec{i}_{Me,Red} \quad (20)$$

Bei einem höheren Potential als dem Gleichgewichtspotential kommt es zur Metallauflösung (Oxidation, Elektronenabgabe), und es fließt ein anodischer, d. h. positiver Strom:



$$i_{A,Me} = \vec{i}_{Me,Ox} \quad (22)$$

Negativere Gleichgewichtspotentiale kennzeichnen ein Metall in einem Elektro-

lyten eher als korrosionsanfällig (unedel), positivere Gleichgewichts-potentiale als eher korrosionsbeständig (edel).

Der Verlauf der anodischen Teilstrom-Potential-Kurve wird durch das Verhalten des Metalls im Elektrolyten charakterisiert (s. Abb. 4.2.). Verhält sich der Stahl passiv, so verläuft der Ast für positive (d. h. anodische) Ströme mit steigendem Potential asymptotisch auf eine konstante, relativ niedrige Stromstärke, oder flächenbezogene Stromdichte zu. Aktives Verhalten sorgt für einen sehr starken Anstieg des Astes für positive Ströme mit steigendem Potential.

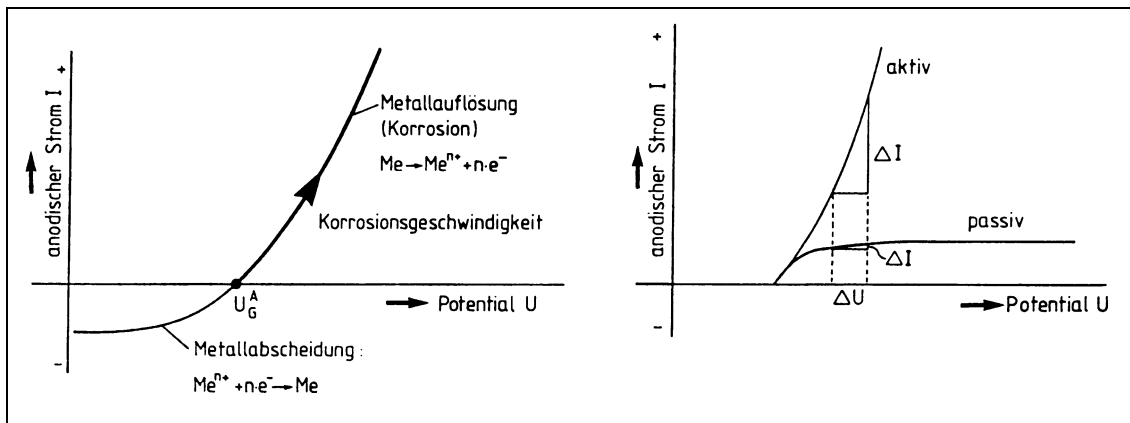
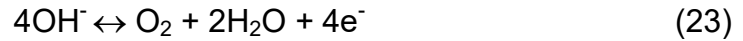


Abb. 4.2: Anodische Teilstrom-Potential-Kurve (aus /N5/)

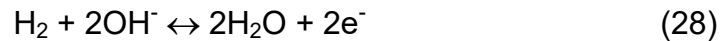
4.1.1.2. Kathodische Teilstrom-Potential-Kurve

Die kathodische Teilstrom-Potential-Kurve beschreibt den Ablauf der kathodischen Reaktion an der Elektrode. Daher ist der Verlauf zunächst einmal durch die Art der kathodischen Reaktion geprägt. Wie bei der anodischen ist auch bei der kathodischen Teilstrom-Potential-Kurve im Gleichgewichtspotential die Reaktion im Gleichgewicht, wobei sich die dem Betrag nach gleichen Teilströme bzw. Stromdichten (bei gleichem Flächenverhältnis) kompensieren (Austauschstromdichte i_0):

Sauerstoffreduktion:

$$\vec{i}_{\text{O}_2, \text{Ox}} = \left| \vec{i}_{\text{O}_2, \text{Red}} \right| = i_0 \quad (25)$$

$$i(U_G^K) = \vec{i}_{\text{O}_2, \text{Ox}} + \vec{i}_{\text{O}_2, \text{Red}} = 0 \quad (26)$$

Wasserstoffabscheidung:

$$\vec{i}_{\text{H}_2, \text{Ox}} = \left| \vec{i}_{\text{H}_2, \text{Red}} \right| = i_0 \quad (29)$$

$$i(U_G^K) = \vec{i}_{\text{H}_2, \text{Ox}} + \vec{i}_{\text{H}_2, \text{Red}} = 0 \quad (30)$$

Die Gleichgewichtspotentiale für die kathodische Reaktion lassen sich ebenfalls nach der Nernst'schen Gleichung berechnen /B3, N5/.

Die Gleichgewichtspotentiale für die Sauerstoffreduktion und die Wasserstoffabscheidung sind abhängig vom pH-Wert und werden mit steigendem pH-Wert negativer. Das Gleichgewichtspotential für die Wasserstoffabscheidung liegt immer etwa 1,2 mV niedriger als das Gleichgewichtspotential der Sauerstoffreduktion. Der Bereich zwischen dem Gleichgewichtspotential der Sauerstoffreduktion und dem der Wasserstoffabscheidung ist der thermodynamische Existenzbereich des Wassers. Oberhalb des Bereichs beginnt die Sauerstoffentwicklung, und unterhalb die Wasserstoffentwicklung (s. a. Pourbaix-Diagramm in Kap. 2.1.).

Wird das Potential negativer als das Gleichgewichtspotential, so kommt es zur Reduktion, und damit zu einem negativen (d. h. kathodischen) Stromfluß. Bei

der Sauerstoffreduktion nimmt der kathodische Strom mit abnehmendem Potential zunächst zu, und erreicht dann einen Grenzwert, dessen Höhe von der zur Reduktion zu Verfügung stehenden Menge an Sauerstoff abhängt. Dieser Grenzwert des Stromes wird mit zunehmendem Sauerstoffangebot größer.

Bei der Wasserstoffentladung ist der Verlauf der Teilstrom-Potential-Kurve ähnlich wie bei der Sauerstoffreduktion, allerdings ist der Grenzwert für den kathodischen Strom durch die Menge der zur Entladung zu Verfügung stehenden Wasserstoffionen bestimmt. Mit zunehmender Wasserstoffionen-konzentration (d. h. fallendem pH-Wert) nimmt der Grenzstrom zu (s. Abb. 4.3.).

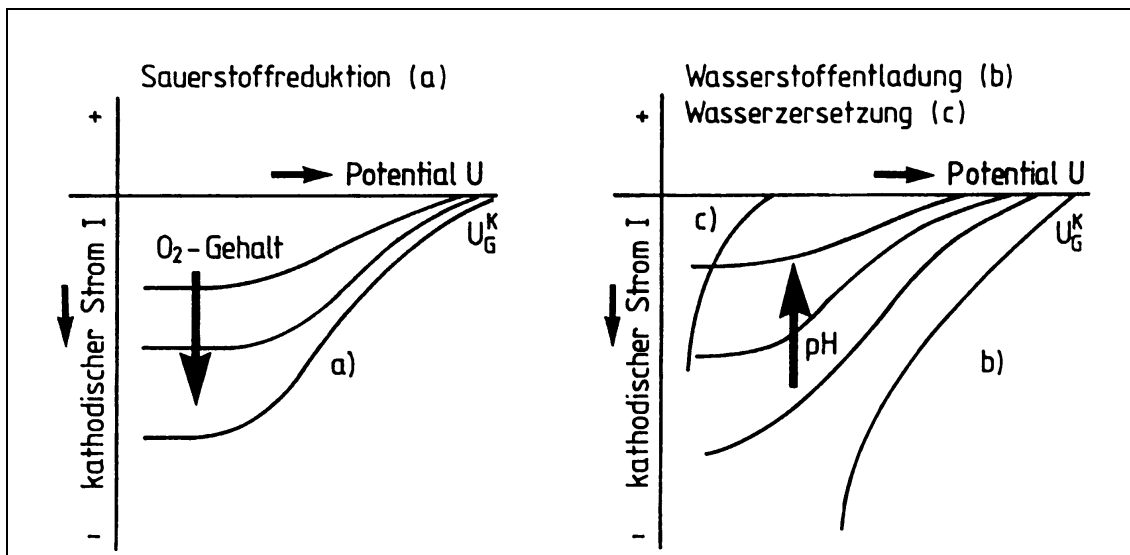


Abb. 4.3: Kathodische Teilstrom-Potential-Kurve für unterschiedliche Reaktionen bei Potentialen kleiner dem Gleichgewichtspotential (aus /N5/)

4.1.1.3. Summenstrom-Potential-Kurve

Bei einer korrodierenden Elektrode treten sowohl eine anodische Metallauflösung (Oxidation), als auch eine kathodische Reaktion (Reduktion) auf. Wie oben beschrieben, hat jede Reaktion ihre eigene Austauschstrom-dichte. Das Ruhepotential an einer solchen Elektrode wird sich dort einstellen, wo die gesamte Oxidationsrate mit der gesamten Reduktionsrate im Gleichgewicht steht

/S4/.

Beispielhaft gilt für die Wasserstoffkorrosion dann:

$$\vec{i}_{Me,Ox} + \vec{i}_{H_2,Ox} = \vec{i}_{Me,Red} + \vec{i}_{H_2,Red} \quad (31)$$

Liegt das Ruhepotential weit genug von den Gleichgewichtspotentialen der anodischen und der kathodischen Reaktion entfernt, sind die Stromdichten der Metallabscheidung $\vec{i}_{Me,Red}$ und der Wasserstoffionisation $\vec{i}_{H_2,Ox}$ zu vernachlässigen.

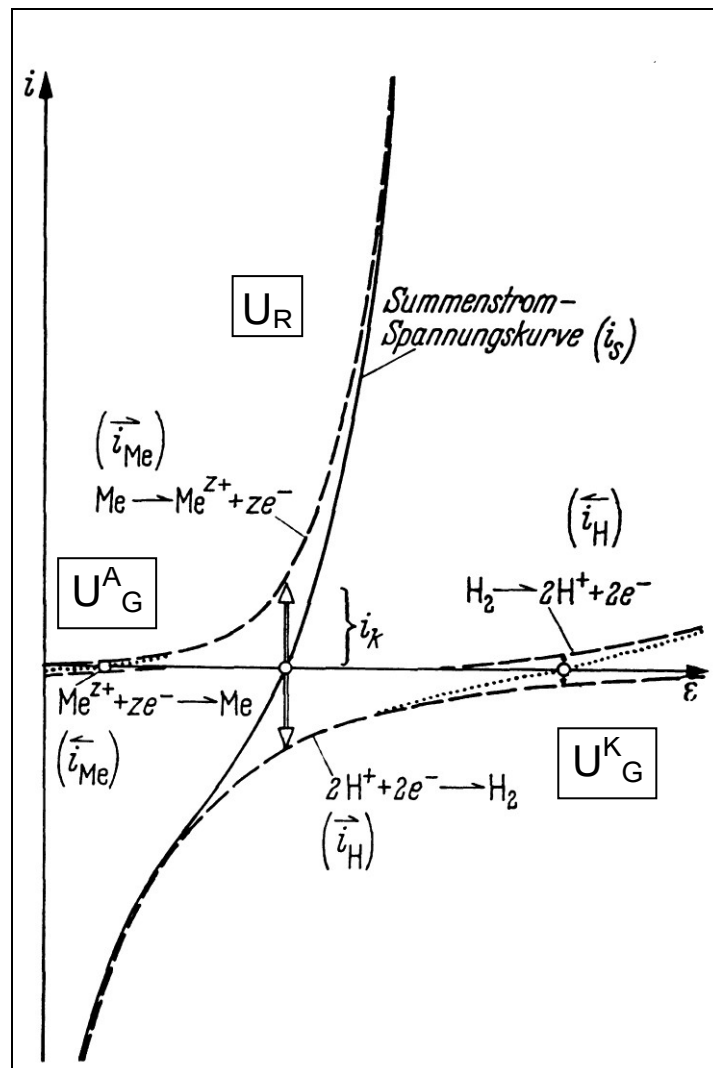


Abb. 4.4: Vollständiges Strom-Spannungs-Diagramm bei Wasserstoffkorrosion (aus /K2/)

Damit gilt für die Korrosionsstromdichte im Ruhepotential:

$$i_k(U_R) = \vec{i}_{Me,Ox} + \vec{i}_{H_2,Red} = i_A + i_K = 0 \quad (32)$$

Durch Addition der Teilstrom-Potential-Kurven ergibt sich die Summenstrom-Potential-Kurve, die auch, im Gegensatz zu den Teilstrom-Potential-Kurven, durch direkte Messungen gewonnen werden kann (Abb. 4.4 und 4.5.).

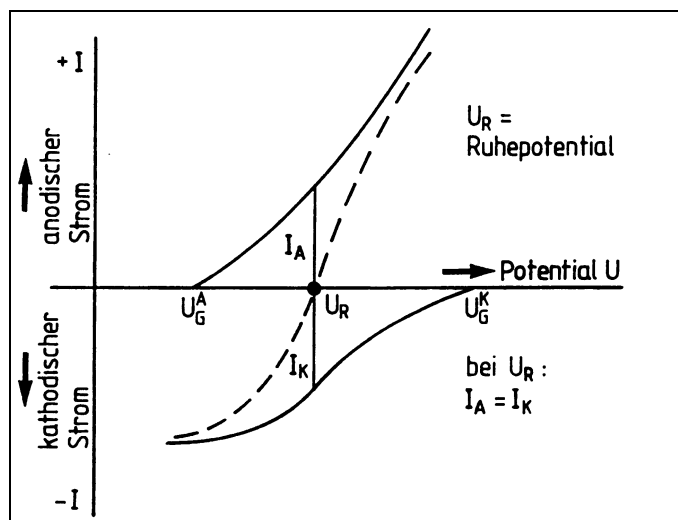


Abb. 4.5: Schematische Summenstrom-Potential-Kurve für eine aktive Anode (aus /N5/)

Im allgemeinen muß bei Korrosionsvorgängen das Korrosionspotential immer positiver sein als das Gleichgewichtspotential des anodischen Bereichs.

Ein von außen aufgeprägter Strom bewirkt eine Auslenkung der Elektrode vom Ruhepotential (Polarisation). Ein negativer äußerer Strom führt dabei zu negativeren Potentialen (Anode). Ein positiver Strom lenkt die Elektrode dementsprechend in Richtung positiverer Potentiale aus (Kathode). Die Polarisation erfolgt soweit, bis der Summenstrom der Elektrode dem äußeren Strom entspricht. Die Elektrode hat dann eine eindeutige Funktion entweder als Kathode oder als Anode. Die Abweichung vom Ruhepotential wird als Überspannung bezeichnet. Beim kathodischen Korrosionsschutz wird z. B. eine Elektrode durch einen

äußeren Strom so polarisiert, daß ihr Potential niedriger als das Gleichgewichtspotential der Metallauflösung bzw. -abscheidung liegt, und somit keine Metallauflösung eintreten kann. Die Elektrode wirkt dann ausschließlich kathodisch /B1/.

4.1.2. Polarisationswiderstand

Der Polarisationswiderstand ist ein Maß für die Polarisierbarkeit einer Elektrode, d. h. der Auslenkbarkeit von einem bestimmten Potential.

Die Dimension des Polarisationswiderstand ist bei Verwendung von absoluten Stromgrößen $[\Omega]$, bei Verwendung von Stromdichten ergibt sich der spezifische Polarisationswiderstand mit der Dimension $[\Omega\text{cm}^2]$.

Je nach Untersuchungszweck kann der Polarisationswiderstand auf unterschiedliche Weise bestimmt werden /K2/:

$$\text{differentieller Polarisationswiderstand: } R_p \equiv \left(\frac{dU}{d|I|} \right)_{I_1} \quad (33)$$

$$\text{integraler Polarisationswiderstand: } R_p \equiv \frac{U_{I=I_1} - U_{I=0}}{|I_1|} \quad (34)$$

In einem engen Bereich (± 10 mV) um das Potential im stromlosen Zustand, sind die Strom-Potential-Kurven linear /R1/. Dort kann der lineare Polarisationswiderstand bestimmt werden. Bei einer Einfachelektrode ist der stromlose Zustand das Gleichgewichtspotential, und bei einer Mischelektrode das Ruhepotential. Dort ist der lineare, differentielle Polarisationswiderstand definiert als:

$$R_p \equiv \lim_{I \rightarrow 0} \left(\frac{dU}{d|I|} \right) \quad (35)$$

Er entspricht damit der dem Kehrwert der Neigung der Strom-Potential-Kurve im Gleichgewichts- bzw. Ruhepotential.

Ein Zusammenhang zwischen dem linearen Polarisationswiderstand Ruhepotential, d. h. der Neigung der Summenstrom-Potential-Kurve und der Korrosionsgeschwindigkeit wird erstmals in [W6] aufgezeigt

Bei der durch den Polarisationswiderstand gehemmten Reaktion (Polarisation) unterscheidet man allgemein in F1, O1/:

⇒ Durchtrittspolarisation (Durchtrittsüberspannung)

Der Durchtritt der Ladungsträger durch die elektrochemische Doppelschicht ist gehemmt.

⇒ Diffusionspolarisation (Diffusionsüberspannung)

Der Stofftransport eines Reaktionsteilnehmers an die elektrochemische Doppelschicht oder von ihr weg ist gehemmt.

⇒ Reaktionspolarisation (Reaktionsüberspannung)

Eine an der Bruttoreaktion beteiligte chemische Teilreaktion ist gehemmt.

⇒ Kristallisationspolarisation (Kristallisationsüberspannung)

Der Ein- oder Ausbau der Metallionen bzw. -atome in oder aus dem Kristallgitter ist gehemmt.

⇒ (Widerstandspolarisation)

Potentialabfall im Elektrolyten oder infolge von Deckschichten außerhalb der elektrochemischen Doppelschicht ohne Einfluß auf die elektrochemischen Vorgänge.

Reaktionspolarisation und Diffusionspolarisation werden häufig zusammengefaßt, und dann als Konzentrationspolarisation (Konzentrationsüberspannung) bezeichnet.

Je nachdem ob eine Elektrode als Kathode oder als Anode wirkt (Elementbildung) bzw. ob eine anodische oder kathodische Polarisation der Elektrode er-

folgt, kann auch der Polarisationswiderstand als anodischer oder kathodischer Polarisationswiderstand gedeutet werden.

4.1.2.1. Anodischer Polarisationswiderstand

Für Punkte auf dem anodischen Teilast der Summenstrom-Potential-Kurve einer Mischelektrode bzw. auf dem anodischen Teilast der Strom-Potential-Kurve einer Einfachelektrode läßt sich ein integraler anodischer Polarisationswiderstand bestimmen. Bei der Mischelektrode ist die anodische Reaktion die Eisenauflösung. Je positiver das Potential dabei im Vergleich zum Ruhepotential wird, desto mehr nähert sich die Summenstrom-Potential-Kurve der Kurve der Eisenauflösung an.

Nach /R1/ besteht der integrale anodische Polarisationswiderstand bei der Eisenkorrosion im wesentlichen aus dem Durchtrittswiderstand und dem Widerstand des Stoffan- und Stoffabtransportes (Chloride, Korrosionsprodukte). Der Durchtrittswiderstand bei der Metallauflösung ist der Widerstand der beim Durchtritt der Metallionen durch die elektrochemische Doppelschicht überwunden werden muß. Bei passivem Verhalten von Stahl ist eben diese Durchtrittsreaktion aufgrund der passivierenden Deckschicht nahezu ausgeschlossen, d. h. der Durchtrittswiderstand wird sehr groß, die Steigung der Strom-Potential-Kurve minimal. Ist der Stahl erst depassiviert, sinkt der Durchtrittswiderstand stark ab, die Strom-Potential-Kurve hat dann eine starke Steigung.

4.1.2.2. Kathodischer Polarisationswiderstand

Da die Betonstahlkorrosion in der Regel eine Sauerstoffkorrosion ist, schmiegt sich bei negativeren Potentialen als dem Ruhepotential der kathodische Ast der Summenstrom-Potential-Kurve einer Mischelektrode an die Kurve der Sauerstoffreduktion an. Für Punkte auf dem kathodischen Teilast der Summenstrom-Potential-Kurve läßt sich der integrale kathodische Polarisationswiderstand angeben.

Nach /R1/ besteht der Polarisationswiderstand der Sauerstoffreduktion aus dem Durchtrittswiderstand, dem Sauerstoffdiffusionswiderstand des Betons und Widerständen die den Hydroxidabtransport behindern oder durch fehlendes Wasserangebot entstehen, und dadurch die kathodische Reaktion hemmen.

Durch den Sauerstoffdiffusionswiderstand kommt es dazu, daß der kathodische Teilstrom der Summenstrom-Potential-Kurve auf einen Grenzstrom zuläuft, d. h. daß die Steigung der Kurve gegen Null geht, und damit der integrale Polarisationswiderstand maximal.

4.2. Ausbildung verschiedener Makroelemente

Durch inhomogene Verhältnisse im Beton kann es nach der Depassivierung des Stahls zur Ausbildung von Makroelementen kommen, da der Betonstahl örtlich ein unterschiedliches Potential aufweist. Stahloberflächen mit negativerem Ruhepotential wirken bei solch einem galvanischen Kurzschlüsselement dann als Anoden, Stahloberflächen mit einem positiveren Ruhepotential als Kathoden. Dabei entsteht ein Stromkreis, der im Metall aus einem Elektronen- und im Elektrolyten aus einem Ionenstrom besteht.

Allerdings sind die anodischen und kathodischen Teilströme nicht mehr für die jeweiligen Einzelelektroden gleich groß, sondern nur noch für das gesamte Element (Elementstrom). Anoden und Kathoden werden durch den Elementstrom polarisiert, die Anode in Richtung positiverer Potentiale (Anodenpotential), die Kathode in Richtung negativerer Potentiale (Kathodenpotential) als ihre jeweiligen Ruhepotentiale. Nach der Ursache der Potentialdifferenz von Stahloberflächen unterscheidet man:

- ⇒ Belüftungselement
- ⇒ Aktiv-/Passiv-Element
- ⇒ Kontaktelement

Auch die Kombination verschiedener Elementtypen ist möglich.

4.2.1. Belüftungselement

Die Strom-Potential-Kurve für die Sauerstoffreduktion verläuft aufgrund des unterschiedlichen Sauerstoffangebots für stärker belüftete Bereiche viel steiler als für schwächer belüftete (s. Abb. 4.6.). Die Strom-Potential-Kurve der Eisenauflösung ist für beide Bereiche gleich. Der schwächer belüftete Bereich nimmt ein negativeres Ruhepotential ein als der stärker belüftete. Die Eisenauflösung ist in beiden Bereichen möglich.

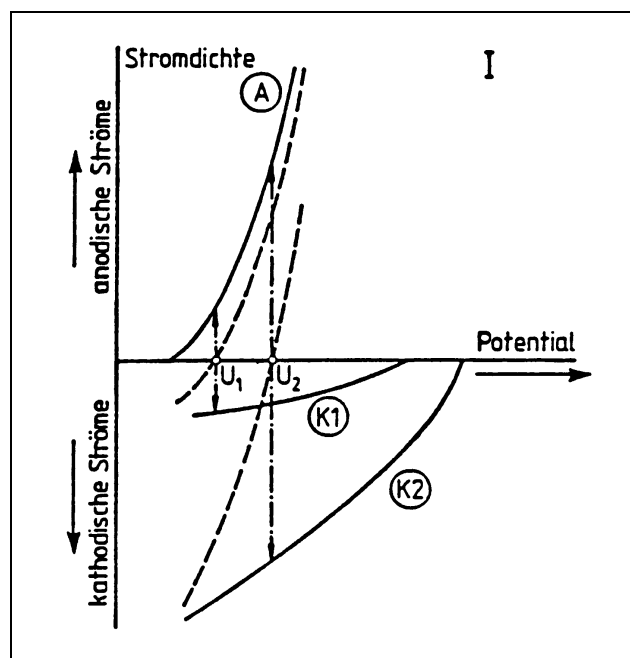


Abb. 4.6: Strom-Potential-Kurven für ein Belüftungselement (aus /N5/)

4.2.2. Aktiv-/Passiv-Element

Für passivierten Stahl verläuft die Strom-Potential-Kurve der Eisenauflösung sehr flach und asymptotisch auf einen relativ niedrigen Strom zu (s. Abb. 4.7.).

Da bei aktivem Stahl die Eisenauflösung unbehindert abläuft, ist die entsprechende Strom-Potential-Kurve dort relativ steil. Bei gleichen Belüftungszuständen ist die Strom-Potential-Kurve der Sauerstoffreduktion für beide Bereiche gleich.

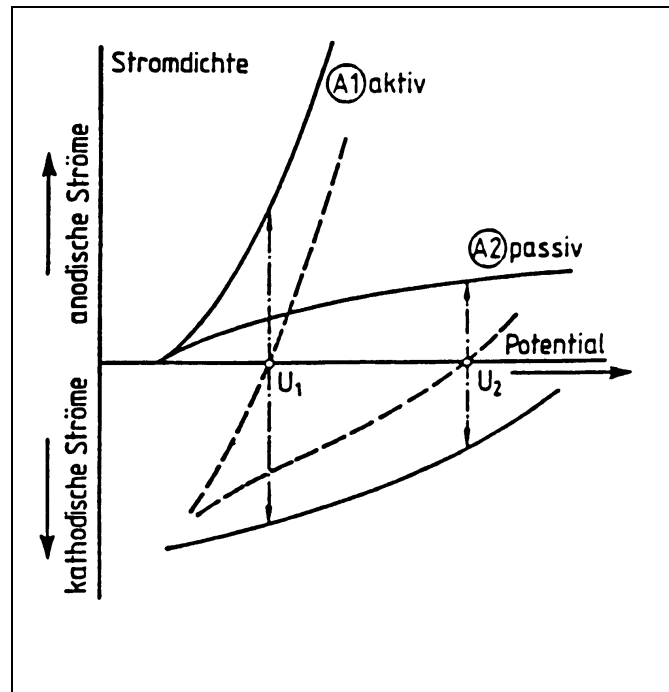


Abb. 4.7: Strom-Potential-Kurven für ein Aktiv-/Passiv-Element (aus /N5/)

4.2.3. Kontaktelement

Zwei Metalle mit gleichen Belüftungseigenschaften aber unterschiedlichen Standardpotentialen sind elektrolytisch und elektrisch (durch direkten Kontakt) leitend verbunden. Das edlere Metall (mit positiverem Standardpotential) nimmt infolge des geringeren Lösungsdrucks seiner Atome ein positiveres Ruhepotential ein als das unedlere Metall (s. Abb. 4.8). Korrosion findet so gut wie ausschließlich am unedleren Metall statt (Vgl. Opferanode), da das edlere Metall als Kathode wirkt.

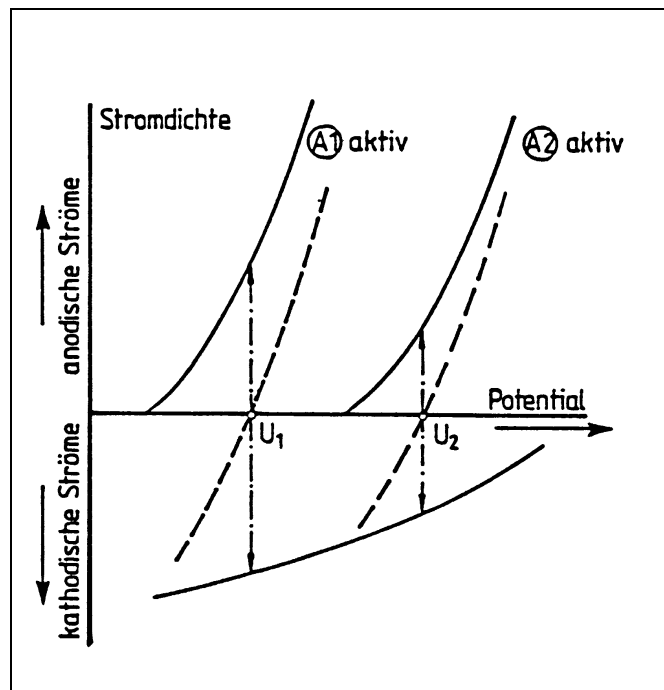


Abb. 4.8: Strom-Potential-Kurven für ein Kontaktelement
(aus /N5/)

4.3. Berechnung von Makroelementen

Anhand der dargestellten Zusammenhänge ist es möglich, den sich bei Makroelementen einstellenden Elementstrom mathematisch zu beschreiben.

4.3.1. Elementstrom

Abb. 4.9 zeigt beispielhaft die Strom-Potential-Beziehungen für Kontaktkorrosion. Dargestellt sind die Summenstrom-Potential-Kurven ($I_a(U)$ und $I_k(U)$) zweier, voneinander entfernter, homogener Mischelektroden, die durch eine äußere elektrische Verbindung kurzgeschlossen sind. Aufgrund ihres negativeren Ruhepotentials ist die eine Elektrode im Element die Anode, die positivere andere die Kathode. Zusätzlich sind noch die Teilstrom-Potential-Kurven der Metallauflösung für beide Elektroden eingezeichnet ($I_{A,a}(U)$ und $I_{A,k}(U)$). Auf

die kathodischen Teilstrom-Potential-Kurven wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

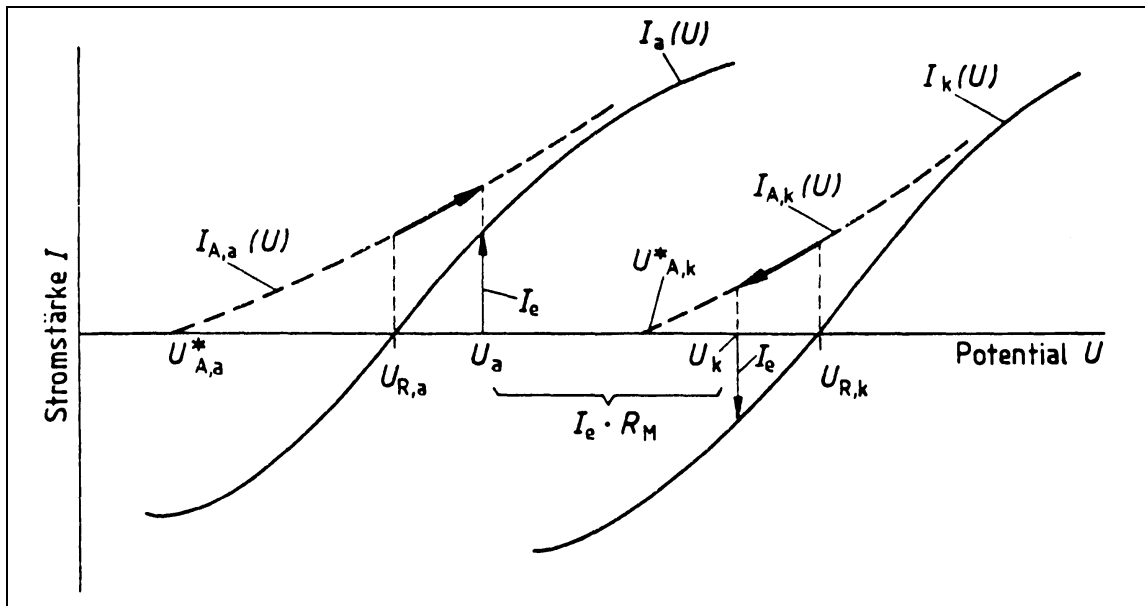


Abb. 4.9: Strom-Potential-Beziehungen bei Kontaktkorrosion (aus DIN 50919)

Aufgrund der unterschiedlichen Ruhepotentiale fließt bei elektrisch (hier durch direkten Kontakt) und elektrolytisch leitender Verbindung beider Elektroden zu einem Element der Elementstrom I_e . Die Differenz der Ruhepotentiale ($= U_{R,k} - U_{R,a}$) wird dabei auch als Treibspannung bezeichnet. Der Elementstrom tritt an der Anode als ein anodischer Strom, an der Kathode als ein kathodischer Strom auf. Vom Betrage her haben beide Ströme wie bei einer Einzelelektrode die gleiche Größe. Infolge des Elementstroms werden sowohl die Kathode als auch Anode polarisiert, und die jeweiligen Korrosionspotentiale wandern aufeinander zu. Ein Teil der Treibspannung wird jedoch zur Überwindung des Elektrolytwiderstandes verbraucht ($U_\Omega = I_e \cdot R_M$). Der Widerstand der elektrischen Verbindung der Elektroden ist demgegenüber in der Regel zu vernachlässigen.

Die kurzgeschlossenen Elektroden nehmen unterschiedliche Potentiale an (U_A und U_k), wobei das der Anode positiver, und das der Kathode negativer als das jeweilige Ruhepotential ist. Wäre der Elektrolytwiderstand gleich Null, hätten beide Elektroden ein gleiches Potential.

Es ist zu erkennen, daß an der Anode der zum Potential U_A gehörige, durch die Teilstrom-Potential-Kurve der Eisenauflösung gegebene, anodische Teilstrom $I_{A,a}(U_A)$ größer ist als der anodische Teilstrom im Ruhepotential. Ebenso ist an der Kathode der anodische Teilstrom $I_{A,k}(U_K)$ kleiner als derjenige im Ruhepotential.

Der anodische Teilstrom an der Anode besteht für das Potential U_A aus dem Korrosionsstrom im Ruhepotential (Eigenkorrosion) und einer Erhöhung infolge der Polarisierung durch den Elementstrom. Je positiver das Potential wird, desto mehr nähert sich die Größe des Elementstroms der Größe des anodischen Teilstroms an.

Der anodische Teilstrom an der Kathode besteht im Potential U_K aus dem Korrosionsstrom im Ruhepotential (Eigenkorrosion) und einer Verringerung infolge der Polarisierung durch den Elementstrom. Er verschwindet gänzlich, sobald das Potential der Elektrode infolge Polarisierung negativer als das Gleichgewichtspotential der Metallauflösung der Kathode $U_{A,k}^*$ wird. An der Kathode findet dann ausschließlich eine kathodische Reaktion statt (Sauerstoffreduktion). Die formelmäßige Berechnung des Elements ergibt sich wie folgend /DIN 50919, H3, R1/:

Für die Treib-/Elementspannung gilt:

$$U_e = U_{R,k} - U_{R,a} = (U_a - U_{R,a}) + (U_{R,k} - U_k) + U_\Omega \quad (36)$$

Da das Element einer Reihenschaltung entspricht, gilt:

$$I_e = I_a = I_k = I_\Omega \quad (37)$$

Damit folgt:

$$\frac{U_e}{I_e} = \frac{(U_{R,k} - U_{R,a})}{I_e} = \frac{(U_a - U_{R,a})}{I_a} + \frac{(U_{R,k} - U_k)}{I_k} + \frac{U_\Omega}{I_\Omega} \quad (38)$$

mit

$$R_a \quad \text{anodischer Polarisationswiderstand} \quad \frac{(U_a - U_{R,a})}{I_a} = R_a \quad (39)$$

$$R_k \quad \text{kathodischer Polarisationswiderstand} \quad \frac{(U_{R,k} - U_k)}{I_k} = R_k \quad (40)$$

$$R_\Omega \quad \text{Elektrolytwiderstand} \quad \frac{U_\Omega}{I_\Omega} = R_\Omega \quad (41)$$

ergibt sich:

$$I_e = \frac{U_{R,k} - U_{R,a}}{R_a + R_k + R_\Omega} \quad (42)$$

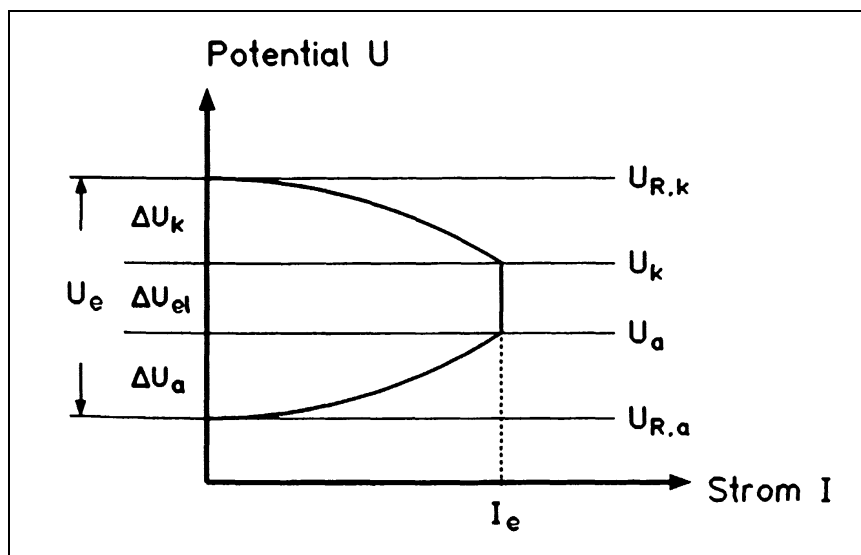


Abb. 4.10: Zusammenhang zwischen Strom und Potential bei einem Korrosionselement (aus [R1/])

Weiterhin lassen sich spezifische Widerstände einführen:

spezif. anodischer Polarisationswiderstand: $r_a = R_a \cdot A_a$ (43)

spezif. kathodischer Polarisationswiderstand: $r_k = R_k \cdot A_k$ (44)

spezif. elektrolytischer Polarisationswiderstand: $\rho_\Omega = R_\Omega \cdot \frac{A}{l} = R_\Omega \cdot k$ (45)

mit

A_k Kathodenfläche

A_a Anodenfläche

k Zellkonstante

Mit der Näherung $I_e \approx I_a$ und $i_a = \frac{I_a}{A_a}$

(Mit I_a ist hier der anodische Teilstrom im Ruhepotential zuzüglich des Anteils infolge Polarisierung der Anode durch den Elementstrom gemeint. I_e nähert sich um so mehr I_a an, je positiver das Potential wird.)

lassen sich drei Grenzfälle vereinfachen:

anodische Kontrolle ($R_a \gg R_k + R_\Omega$): $i_a = \frac{U_{R,k} - U_{R,a}}{r_a}$ (46)

kathodische Kontrolle ($R_k \gg R_a + R_\Omega$): $i_a = \frac{U_{R,k} - U_{R,a}}{r_k} \cdot \frac{A_k}{A_a}$ (47)

elektrolytische Kontrolle ($R_\Omega \gg R_a + R_k$): $i_a = \frac{U_{R,k} - U_{R,a}}{\rho_\Omega} \cdot \frac{k}{A_a}$ (48)

Die Gleichung für die kathodische Kontrolle ist die sogenannte Flächenregel, da

das Flächenverhältnis von Kathode zu Anode eingeht. Hier führt eine Zunahme der Kathodenfläche direkt zu einem Anstieg der anodischen Stromdichte, und damit der Korrosionsgeschwindigkeit.

4.3.1.1. Zusammenhang zwischen Elementstrom und Eisenauflösung

Der Durchtritt der Metallionen durch die elektrochemische Doppelschicht an der Anode führt zur Auflösung des Metalls. Also ist der anodische Teilstrom mit einem Metallabtrag pro Zeit verbunden:

$$I_A \sim \frac{dm}{dt} \quad (49)$$

Das aus diesem Zusammenhang von Faraday ermittelte Gesetz lautet:

$$\Delta m = \frac{u}{F \cdot z} \cdot \int I_A dt \quad (50)$$

Unter Zuhilfenahme der anodischen Stromdichte

$$i_A = \frac{I_A}{A_A} \quad (51)$$

ergibt sich:

$$v = \frac{\Delta m}{A_A \cdot t} = \frac{u}{F \cdot z} \cdot i_A \quad (52)$$

$$w = \frac{v}{\rho_{Me}} \quad (53)$$

mit

Δm	Massenverlust [kg]
u	Atommasse des Metalls (für Fe = 0,055847 kg/mol)
F	Faradaykonstante (96487 As/mol)
z	Ladungszahl des Metallkations (für Fe ²⁺ = 2)
A_A	Anodenoberfläche [m ²]
t	Reaktionsdauer [s]
I_A	anodischer Strom [A]
i_A	anodische Stromdichte [A/m ²]
v	flächenbezogene Massenverlustrate [kg/m ² s]
w	Abtragsrate [m/s]
ρ_{Me}	spezifisches Gewicht des Metalls (= 7,85 g/cm ³ für Fe)

Für Betonstahl ergibt sich mit dem Strom I_A [μA]:

$$\Delta m \approx 2,894 \cdot 10^{-10} \cdot I_A \cdot t \quad [\text{mg}] \quad (54)$$

bzw. mit der Stromdichte i_A [μA/cm²] :

$$v \approx 9126,57 \cdot i_A \quad [\text{g/cm}^2\text{a}] \quad (55)$$

$$w \approx 11626,2 \cdot i_A \quad [\text{mm/a}] \quad (56)$$

Tab. 4.1: Beispielwerte für die flächenbezogene Massenverlustrate und die Abtragsrate bei verschiedenen Stromdichten

I_A	A	i_A	v	w
[μA]	[cm ²]	[μA/cm ²]	[mg/cm ² a]	[mm/a]
100	1	100	913	1,163
100	5	20	183	0,233
100	10	10	91	0,116
100	50	2	18	0,023
100	100	1	9	0,012

4.3.2. Formel für die kathodische Durchtrittsreaktion

Der Verlauf einer kathodischen Strom-Potential-Kurve läßt sich entsprechend folgender Abbildung mit logarithmischer Auftragung der Stromdichte in vier Bereiche einteilen.

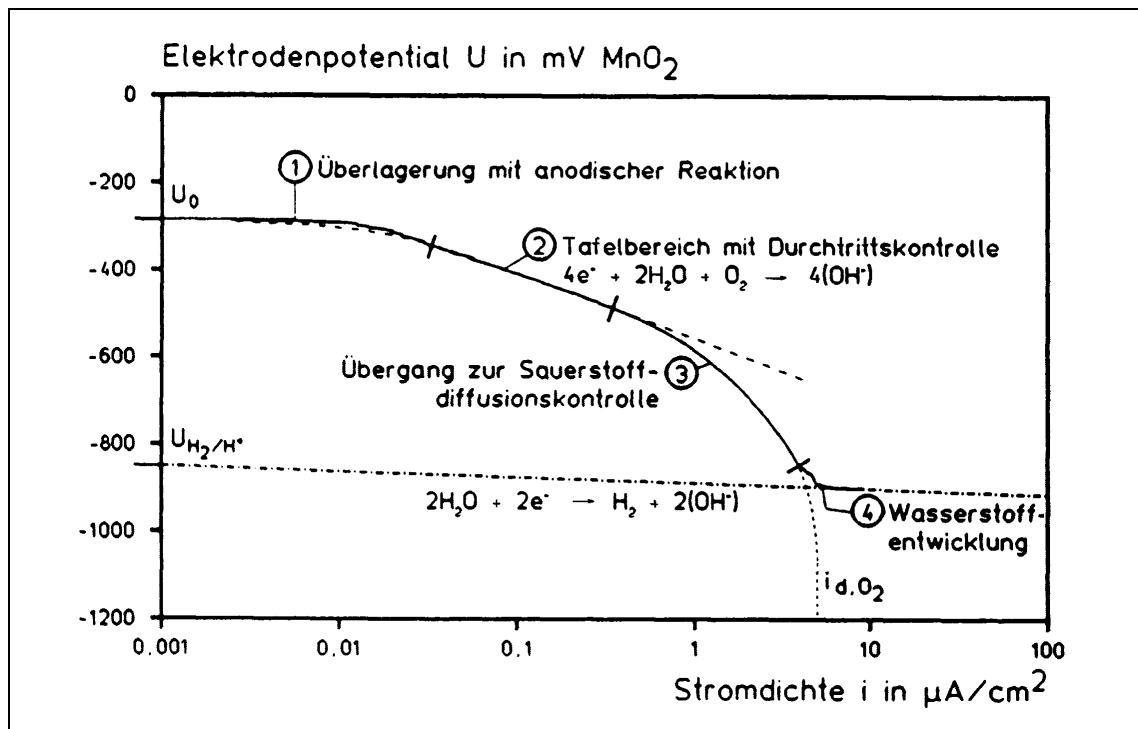


Abb. 4.11: Einteilung des Verlaufs kathodischer Strom-Potential-Kurven (aus /R1/)

⇒ Bereich 1:

Vom Ruhepotential bis zum Gleichgewichtspotential der anodischen Reaktion (Übergang vom rechtsgekrümmten Verlauf zur Geraden). Neben der Sauerstoffreduktion findet auch noch eine Metallauflösung statt.

⇒ Bereich 2:

Bereich mit geradem Kurvenverlauf (Tafelgerade). Es findet lediglich die Sauerstoffreduktion statt, die hier ausschließlich durch den Durchtrittswiderstand gehemmt ist.

⇒ Bereich 3:

Die Sauerstoffreduktion ist nicht mehr nur durchtrittsgehemmt, sondern es macht sich zunehmend die Hemmung der Sauerstoffdiffusion bemerkbar. Die Stromdichte strebt dann auf einen Wert zu, der durch den maximal zur Stahloberfläche diffundierenden Sauerstoff gegeben ist (Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte).

⇒ Bereich 4:

Vor Erreichen der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte wird das Grenzpotential der Wasserstoffentwicklung unterschritten, welche die Sauerstoffreduktion als kathodische Reaktion ablöst, und bei kleinerer Polarisierung zu größeren Stromdichten führt.

Ist die Sauerstoffreduktion an der Kathode lediglich durch den Ladungsdurchtritt gehemmt (Bereich 1+2 nach obenstehender Einteilung), so gilt für den Zusammenhang zwischen Strom(dichte) und Potential die Butler-Vollmer-Gleichung /B3, F2, R1/:

$$i(U) = i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \Delta U_D} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \Delta U_D} \right] \quad (57)$$

mit

$$\Delta U_D = U - U_0 \quad (58)$$

Dabei ist

i_0	Austauschstromdichte
α	Durchtrittsfaktor [-]
F	Faradaykonstante (96487 As/mol)
z	Wertigkeit der Elektrodenreaktion [-] (=1 für Sauerstoffreduktion)
R	Allgemeine Gaskonstante (8,3144 J/molK)
T	Absolute Temperatur (=273,16 + T [°C]) [K]
ΔU_D	Durchtrittsüberspannung [V]

U_0 Kathodenruhepotential bzw. Mischpotential [V]

U Kathodenpotential [V]

Bei einer hinreichend großen Polarisation ($|\Delta U_D| \gg RT / |z| F$) kann jeweils der erste oder zweite Summand der Gleichung vernachlässigt werden. Damit gilt für den kathodischen Teilast der Summenstrom-Potential-Kurve:

$$i(U) \cong -i_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta U_D} \quad (59)$$

Daraus folgt:

$$\ln\left(\frac{|i|}{i_0}\right) = -\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta U_D \quad (60)$$

bzw.

$$\log\left(\frac{|i|}{i_0}\right) = -\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot \Delta U_D \quad (61)$$

$$\Delta U_D = -\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot (\log|i| - \log(i_0)) \quad (62)$$

$$\Delta U_D = b \cdot (\log|i| - \log(i_0)) = -b \cdot \log(i_0) + b \cdot \log|i| \quad (63)$$

$$\boxed{\Rightarrow \Delta U_D = a + b \cdot \log|i|} \quad (64)$$

mit

$$a \equiv -b \cdot \log(i_0) \quad (65)$$

$$b \equiv -\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \quad (66)$$

Gleichung 64 entspricht einer Tafel-Gleichung /T1/. Ihre grafische Darstellung ergibt in halblogarithmischem Maßstab eine Gerade (Tafel-Gerade, Bereich 2

nach obenstehender Einteilung) mit der Steigung b im halblogarithmischen Maßstab (Tafel-Neigung). Die Steigung ist bei konstanter Temperatur vom Durchtrittsfaktor α bestimmt.

Für eine Temperatur von 20 °C und $z=1$ (Sauerstoffkorrosion) gilt:

$$b = \frac{58,19}{1 - \alpha} \quad [1/\text{mV}] \quad (67)$$

Bei konstantem Durchtrittsfaktor ändert sich die Durchtrittsüberspannung mit dem Logarithmus der Stromdichte. Üblicherweise liegt der Durchtrittsfaktor zwischen 0,4 und 0,7 /R1/, d. h. die Steigung der Tafelgeraden zwischen ca. 97 und 194 mV/Stromdekade.

Wird die Temperatur zu konstant 20 °C angenommen, vereinfacht sich die Butler-Vollmer-Gleichung für $z=1$ und U in mV zu:

$$i(U) = i_0 \cdot \left(e^{\alpha \cdot 39,585 \cdot (U_0 - U)} - e^{-(1-\alpha) \cdot 39,585 \cdot (U_0 - U)} \right) \quad (68)$$

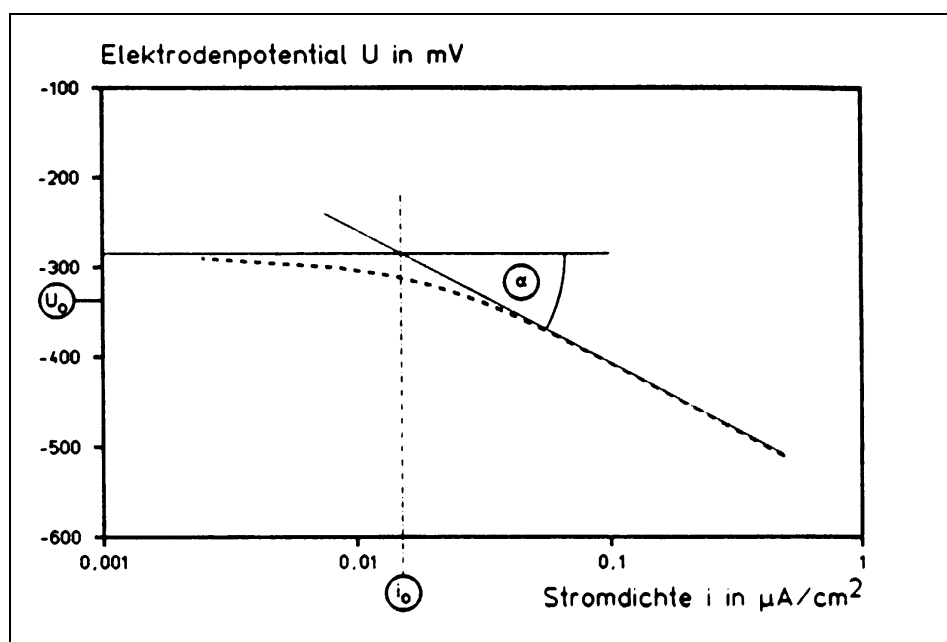


Abb. 4.12: Parameter zur Beschreibung der kathodischen Stromdichte-Potential-Kurve für die Sauerstoffreduktion (aus /R1/)

Zur Charakterisierung des Verlaufs der durchtrittsbestimmten, kathodischen Stromdichte-Potential-Kurve dienen dann letztlich folgende Parameter (Abb. 4.12):

⇒ Austauschstromdichte i_0

⇒ Ruhepotential der Mischelektrode bzw. freies Korrosionspotential U_0

⇒ Durchtrittsfaktor α

4.3.3. Formel für die kathodische Diffusionsreaktion

Wie schon in Kap. 4.1.1.2. und 4.1.2. beschrieben, kann die Sauerstoffreduktion an der Kathode durch die Menge an Sauerstoff, die zur Kathodenoberfläche diffundiert gehemmt werden (Diffusionspolarisation). Der kathodische Ast der Summenstrom-Potential-Kurve strebt dann auf einen Grenzstrom bzw. eine Grenzstromdichte zu, so daß zunächst bei weiterer Potentialabsenkung keine deutliche Stromzunahme mehr auftritt. Erst wenn das Potential so niedrig wird, daß es statt zur Sauerstoffreduktion zur Wasserstoffabscheidung kommt, nimmt der Strom wieder stark zu.

Die Diffusionsgrenzstromdichte ist proportional zum Sauerstoffdiffusionskoeffizienten für den Beton, zur Sauerstoffkonzentration und zum reziproken Wert der Diffusionsgrenzschichtdicke (siehe auch Kap. 3.2.) /E5/.

Nach /F2, G1, H5/ ergibt sich für die Grenzstromdichte, bei welcher der gesamte zur Kathodenoberfläche diffundierende Sauerstoff sofort reduziert wird (d. h. die Sauerstoffkonzentration ist dort gleich Null):

$$i_{gr,O_2} = -z \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot \frac{\Delta c_{O_2}}{\delta} \quad (69)$$

$$\Delta c_{O_2} = c_{O_2,I} - c_{O_2,II} = c_{O_2,I} - 0 = c_{O_2,I} \quad (70)$$

mit

i_{gr,O_2} Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte [A/cm²]

D_{O_2}	Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in Beton [cm^2/s]
δ	Diffusionsgrenzschichtdicke (ungefähr die Betondeckung) [cm]
Δc_{O_2}	Sauerstoffkonzentrationsunterschied [mol/cm^3]
$c_{O_2,I}$	Sauerstoffkonzentration außerhalb des Betons [mol/cm^3]
$c_{O_2,II}$	Sauerstoffkonzentration an der Kathodenoberfläche [mol/cm^3]
F	Faradaykonstante (96487 As/mol)
z	Ladungszahl der Elektrodenreaktion (=1 f. d. Sauerstoffreduktion)

Die Gleichung für den Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Diffusionsüberspannung lautet nach /F2/:

$$\Delta U(i) = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_{gr,O_2}} \right) \quad (71)$$

mit

R	allgemeine Gaskonstante (8,3144 J/molK)
T	absolute Temperatur [K] (=T [°C]+273,16)
F	Faradaykonstante (96487 As/mol)
z	Ladungszahl der Elektrodenreaktion (=1 bei Sauerstoffreduktion)
i_{gr,O_2}	Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte [A/cm^2]
i	Stromdichte [A/cm^2]
ΔU	Diffusionüberspannung [V]

Die Diffusionüberspannung ist die Potentialabweichung von der Tafel-Geraden der durchtrittsgehemmten Reaktion, die zu einer Reduzierung der Stromdichte führt /R1/.

II. Experimenteller Teil

5. Prüfkörper

5.1. Grundlegende Überlegungen

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens werden am Institut für Bauforschung (ibac) die Korrosionsmechanismen im Bereich von Rissen in hochfestem Beton untersucht.

Für diese Untersuchung mußte zunächst ein geeigneter Prüfkörperaufbau gefunden werden. Ziel war die Ausbildung eines Makroelementes im Prüfkörper mit kleinem, lokal konzentriertem Anodenbereich und einem großflächigen Kathodenbereich.

Gewählt wurden vorgerissene Stahlbetonbalken, die über 3-Punkt-Biegung gegen Stahlträger gespannt wurden, um eine definierte Rißbreite einstellen zu können.

Um Elementströme und Elektrolytwiderstände zwischen Anode und Kathode meßtechnisch erfassen zu können, war eine elektrische Trennung von anodisch und kathodisch wirkendem Stahl nötig. Um zusätzlich noch den Einfluß von verschiedenen Kathodenflächen, unterschiedlichen Betondeckungen und Abständen vom anodischen Bereich untersuchen zu können, mußten auch die kathodischen Oberflächen untereinander elektrisch getrennt werden.

5.2. Prüfkörperaufbau

Die Stahlbetonbalken haben eine Länge von 700 mm und einen quadratischen Querschnitt mit 150 mm Kantenlänge.

Als Anoden wurden zwei Bewehrungstähe (BSt 500 S, $l = 600$ mm, $\varnothing = 12$ mm) eingelegt, die bis auf einen ca. 30 mm langen Abschnitt in der Mitte mit Epoxidharz beschichtet wurden, der elektrisch isolierend wirkt. Der unbeschichtete Bereich der Bewehrungsstäbe befand sich nach dem Einbau in der

Mitte des Balkens, wo auch der Biegeriß mit einer definierten Rißweite erzeugt werden sollte (Abb. 5.1). Die maximale Anodenfläche beträgt jeweils ca. 11 cm² bei einer Betondeckung der Anoden von 35 mm.

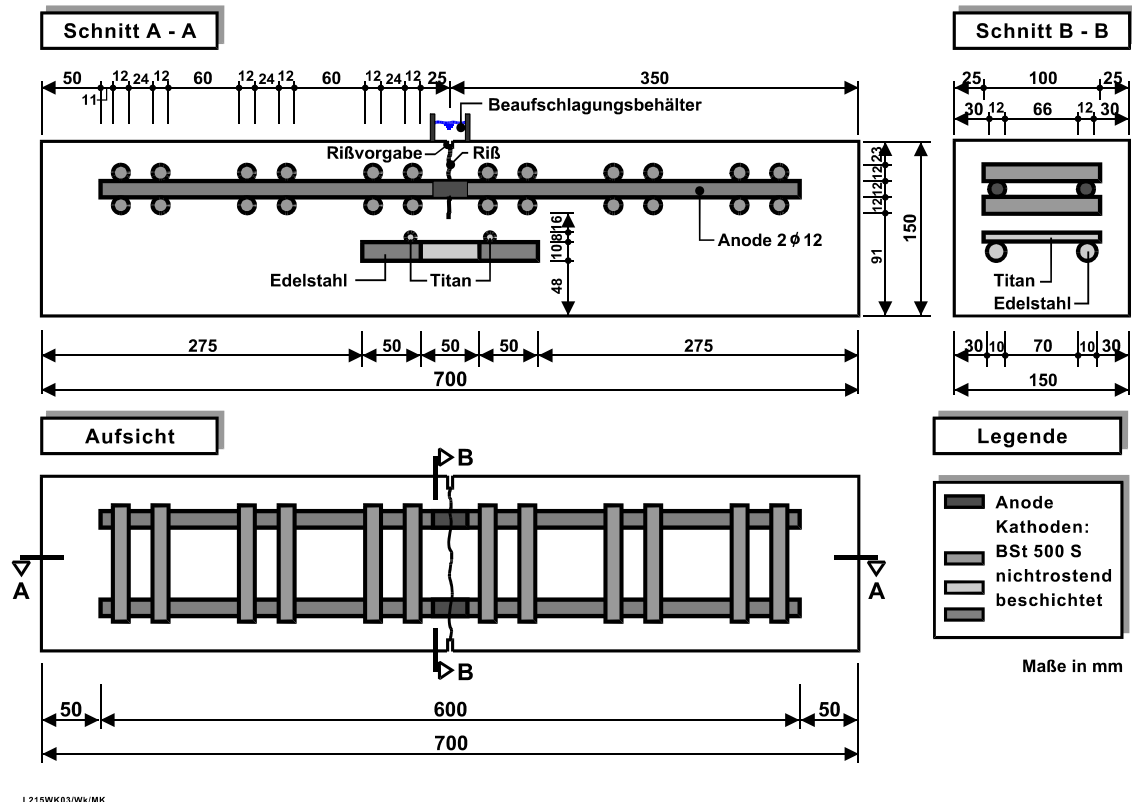


Abb. 5.1: Darstellung des Prüfkörperaufbaus mit Bemaßung

Als Kathoden wurden insgesamt 24 Bewehrungsstäbe (BSt 500 S, $l = 100$ mm, $\varnothing = 12$ mm) im rißfreien Bereich quer zur Längsachse des Balkens angeordnet. Jeweils 6 befinden sich auf der Ober- und Unterseite der Längsstäbe zu beiden Seiten des Risses. Die Betondeckung der oberen Kathodenlage beträgt ca. 25 mm, die der unteren ca. 50 mm. Durch die Abstände der Kathoden zum Riß (25, 60, 130, 165, 240, 275 mm) entstehen quasi 3 Kathodenpaare je Seite oben und unten. Jede Kathode erhielt, ebenso wie die beiden Längsstäbe (Anoden), einen eigenen elektrischen Anschluß. Die Fläche einer Kathode beträgt ca. 40,0 cm².

Unterhalb der Kathoden bzw. Anoden wurden im Rißbereich noch zwei Edelmetallelektroden (nichtrostender Stahl 1.4571, $l = 15 \text{ cm}$, $\varnothing = 16 \text{ mm}$) senkrecht zum Riß eingelegt, die bei Bedarf zur Erhöhung der kathodischen Fläche genutzt werden können. Außerdem wurde zu beiden Seiten des Risses parallel dazu jeweils eine platiniierte Titanelektrode ($l = 100 \text{ mm}$, $\varnothing = 8 \text{ mm}$) angeordnet, die als Referenzelektrode für die Potentialmessungen bzw. als Gegenelektrode dienen. Jede dieser zusätzlichen Elektroden besitzt ebenfalls einen eigenen elektrischen Anschluß.

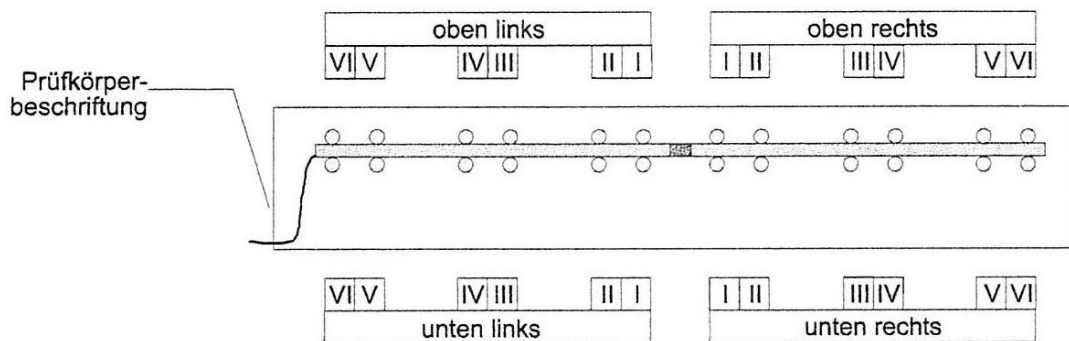


Abb. 5.2: Bezeichnung der Kathoden(paare)

5.3. Betonzusammensetzung

Die Herstellung der Balken erfolgte aus zwei hochfesten Betonen der Festigkeitsklassen B65 und B85, einem hochfesten Beton mit Silicastaubzusatz der Festigkeitsklasse B85, sowie einem Referenzbeton der Festigkeitsklasse B35. Als Zuschlag diente Rheinsand und Rheinkies der Sieblinie A16/B16 nach DIN 1045. Die Mischungszusammensetzung ist in Tab. 5.1 wiedergegeben.

Tab. 5.1: Mischungszusammensetzung der Betone

Beton- mischung	Zementart	Zement- gehalt (z)	Silicastaub- gehalt (sf)	Wasser- gehalt (w)	w/(z+sf)- Wert	Fließmittel- gehalt
		[kg/m³]	[kg/m³]	[kg/m³]	[-]	[%]
35-0	CEM I 32,5 R	300	-	150	0,5	1,7
65-0	CEM I 42,5 R	450	-	160	0,36	2,7
85-0	CEM I 52,5 R	500	-	150	0,30	3,1
85-S	CEM I 42,5 R	455	30	160	0,33	2,4

5.3.1. Frischbetoneigenschaften

Für jede Mischung wurde der Luftporengehalt und das Ausbreitmaß ca. 15 min nach der Wasserzugabe bestimmt.

Tab. 5.2: Frischbetoneigenschaften

Beton- mischung	Wasser- Zement-Wert	Fließmittel- gehalt	Frischbeton- rohdichte	Luftporen- gehalt	Ausbreitmaß
	[-]	[%]	[kg/m³]	[%]	[cm]
35 – 0	0,50	1,7	2316	2,9	45
65 – 0	0,36	2,7	2311	3,4	46
85 – 0	0,30	3,1	2329	3,6	58
85 – S	0,33	2,4	2354	2,9	43

5.3.2. Druckfestigkeitsprüfung

Die Druckfestigkeiten wurden an Würfeln mit einer Kantenlänge von 100 mm bestimmt. Nach der DAfStb-Richtlinie für hochfesten Beton /D2/ können die so

ermittelten Festigkeiten mit einem Beiwert von 0,92 in die Druckfestigkeiten von Würfeln mit einer Kantenlänge von 200 mm umgerechnet werden.

Tab. 5.3: Druckfestigkeiten der verwendeten Betone

Beton- mischung	Würfeldruckfestigkeit β_{W100} [N/mm ²]					
	7d Einzel- werte	7d Mittel- wert	28d Ein- zelwerte	28d Mit- telwert	91d Ein- zelwerte	91d Mittel- wert
35 – 0	36,1/35,0/ 37,1	36,1	43,3/42,0/ 43,6/38,3/ 41,3/43,0	42,0	56,6/51,4/ 53,5/43,7/ 41,6/44,2	48,5
65 – 0	59,2/55,7/ 59,0	58,0	68,6/72,1/ 65,4	68,7	74,5/75,5/ 78,2	76,1
85 – 0	69,3/68,7/ 69,9	69,3	83,6/84,9/ 83,8/89,8/ 98,2/86,5	87,7	100,5/91,2/ 93,6/94,5/ 86,3/89,6	92,6
85 – S	67,0/67,4/ 66,9	67,1	89,9/95,3/ 89,6	91,6		

5.4. Herstellung der Prüfkörper

Die Balken wurden in Stahlschalungen betoniert, und nach zwei Tagen ausgeschalt. Danach folgte eine siebentägige Lagerung im Feuchtraum (20 °C, 80 % r. F.). Nach 28 Tagen wurden die Balken durch 3-Punkt-Biegung in einer lastgeregelten Prüfmaschine vorgerissen, danach gegen Stahlträger gespannt und die gewünschte Rißbreite eingestellt. Die erforderliche Lage der Risse in Balkenmitte wurde durch eine 5 mm breite und 7 mm tiefe gesägte Rißvorgabe erreicht.

Zur Simulation eines größeren Bauteilquerschnitts, wurden die Seitenflächen und die Unterseite der Balken mit einer Epoxidharzbeschichtung versiegelt. Damit entsprachen die Feuchtigkeitsverhältnisse denen in großen Bauteilen, da ein zu schnelles Austrocknen der im Vergleich zu üblichen Bauteilen relativ kleinen Balken verhindert. wurde

Außerdem konnte der bei der Korrosion an den Kathodenflächen reduzierte

Sauerstoff dadurch nur über die Prüfkörperoberseite eindiffundieren. Ansonsten wären Untersuchungen zum Einfluß der Betondeckung nicht möglich, da auch durch die Seitenflächen Sauerstoff zu den Kathoden gelangen könnte.

Damit an den Prüfkörperseiten kein Epoxidharz in den Riß eindringen konnte, wurde der unmittelbare Rißbereich bei der Beschichtung ausgespart. Statt dessen wurde der Riß mit einer Silikondichtungsmasse abgedichtet, so daß während der Beaufschlagung keine Chloridlösung austreten konnte.

Die Bezeichnungen der Prüfkörper ergeben sich aus der Betonfestigkeitsklasse, einem "S" bei silicastaubhaltigem Beton bzw. einer "0" bei silicastaubfreiem Beton, und einer Ziffer, welche die eingestellte Rißbreite des Prüfkörpers beschreibt.

Tab. 5.4: Prüfkörperbezeichnungen

Betonfestigkeitsklasse	Rißbreite 0,10 mm	Rißbreite 0,25 mm	Rißbreite 0,50 mm
B35	35 – 0 – 1	35 – 0 – 2	35 – 0 – 3
B65	65 – 0 – 1	65 – 0 – 2	65 – 0 – 3
B85	85 – 0 – 1	85 – 0 – 2	85 – 0 – 3
B85 (mit SF)	85 – S – 1	85 – S – 2	85 – S – 3

5.5. Beaufschlagung der Prüfkörper

Zur Initiierung des Korrosionsprozesses wurden die Prüfkörper im Rißbereich mit Chlorid beaufschlagt. Dazu wurden die Risse an den beiden Seiten mit Silikondichtungsmasse abgedichtet, und auf der Prüfkörperoberseite durch ca. 20 mm hohe Aufsatzkästen umschlossen, die ebenfalls mit Silikondichtungsmasse gegen den Prüfkörper abgedichtet wurden.

Zur Beaufschlagung wurde 1 %-tige Chloridlösung (282 mmol NaCl auf 1 l Wasser), in Anlehnung an Ergebnisse aus Untersuchungen im Spritzwasserbereich an Autobahnen /S6/, in die Aufsatzkästen, und damit in die Risse ge-

füllt.

Die Beaufschlagung begann im Prüfkörperalter von 28 Tagen. Der Beaufschlagungszyklus bestand aus 24 Stunden Beaufschlagung, und anschließend sechs Tage trockenem Zustand (Wochenzyklus). Für jeden Prüfkörper waren mindestens 32 Beaufschlagungszyklen vorgesehen.

6. Versuche

6.1. Bestimmung der Potentiale der Referenzelektroden

Das Potential der bei allen Potentialmessungen als Referenz dienenden Titan-elektroden (Titan1) wurde an allen Prüfkörpern gegen eine Kupfer/Kupfer-sulfat (Cu/CuSO_4)-Elektrode bestimmt. Aufgrund der einfachen Herstellung und Robustheit dieser Elektrode, wird sie im Bauwesen und in der Korrosionsschutztechnik häufig eingesetzt. Es handelt sich dabei um eine Halbzelle, bei der Kupfer in eine an Kupferionen gesättigte Kupfersulfatlösung eingetaucht ist. Damit gilt diese Elektrode als unpolarisierbar. Die Kupfersulfatlösung ist durch ein Diaphragma abgeschlossen, das eine elektrolytisch leitende Verbindung zum Beton ermöglicht /B2/.

Das Potential der Kupfer/Kupfersulfat-Elektrode gegen die Standardwasserstoff-Elektrode kann aus der Literatur entnommen werden, und beträgt bei einer Temperatur von 20 °C und einem Luftdruck von 1 bar +320 mV.

Damit lassen sich alle gegen die Referenzelektroden gemessenen Potentiale auf die Kupfer/Kupfersulfat-Elektrode oder die Standardwasserstoff-Elektrode beziehen, und sind somit untereinander vergleichbar.

6.2. Elementstrommessungen

Bei Korrosionselementen fließt ein elektrischer Strom (Korrosionsstrom), Elekt-

ronen streben von der Anode in Richtung der Kathode, wo sie verbraucht werden.

Ist die planmäßige Anode (unbeschichteter Bewehrungsstahl im Rißbereich), wie in den Prüfkörpern, elektrisch von den restlichen Stahlelektroden (Kathoden) isoliert, kann sich zunächst kein Makroelement ausbilden. Da jedoch jeder einzelne Bewehrungsstab, über einen elektrischen Anschluß mittels eines nach außen geführten Kabels verfügt, lassen sich die Stäbe beliebig elektrisch leitend verbinden (kurzschließen). Damit ist dann eine Makroelementbildung möglich, und es kann ein Elementstrom fließen. Wird in diesen Kurzschluß ein niederohmiges Amperemeter eingebracht, können die im Element fließenden Ströme ohne eine wesentliche Beeinflussung gemessen werden.

Die Stäbe, die als Anoden bzw. die als Kathoden wirken sollten, waren durch die Prüfkörperausbildung klar vorgegeben. Die den Riß kreuzenden und durch die Beaufschlagung zur Depassivierung neigenden Längsstäbe mit ihrer kleinen, genau im Rißbereich liegenden unbeschichteten Oberfläche dienen als Anode. Die passive Bewehrung wird durch die parallel zum Riß in festen Abständen liegenden Querstäbe simuliert.

Um den Einfluß der Betondeckung genauer untersuchen zu können, wurden die oberen und die unteren Kathoden jeweils gegen eine Anode kurzgeschlossen. Zu Beginn der Beaufschlagung waren die Anoden noch weitgehend passiviert. Dementsprechend war noch nicht mit hohen Korrosionsströmen zu rechnen. Daher wurde anfangs nur der Strom zwischen allen oberen bzw. allen unteren Kathoden und der zugehörigen Anode gemessen. Erst wenn sich bei einem Prüfkörper deutliche Korrosionsströme über $10\text{ }\mu\text{A}$ einstellten, wurde die Schaltung verändert. Um in diesem Fall den Einfluß des Abstandes der kathodischen Fläche von der Anode untersuchen zu können, wurden die Kathodenpaare links und rechts des Risses, die den gleichen Abstand von der Symmetrieachse (Riß) haben, zusammengefaßt, und der zwischen ihnen und der jeweiligen Anode fließende Strom gemessen.

Somit standen dann Kathodenflächen von jeweils ca. 160 cm^2 ($2\times 2\times 40\text{ cm}^2$) mit mittleren Abständen von ca. 50 mm, 150 mm und 250 mm vom Riß, und einer Betondeckung von ca. 25 mm und 50 mm zur Verfügung.

Die Messung der Ströme geschah automatisch mit einem im Institut für Bau-
forschung (ibac) entwickelten Gerät. Dabei steuerte ein Kleinrechner einen
Meßwertaufnehmer, und speicherte die Werte sofort ab, die so einer weiteren
Datenverarbeitung zur Verfügung standen. Die Strommessung erfolgte indirekt
über den Spannungsabfall an einem ohm'schen Widerstand von $10\ \Omega$, der im
Vergleich zu den Widerständen im Prüfkörper so niedrig war, daß der Stromfluß
nicht beeinflußt wurde. Der gemessene Spannungsabfall wurde nach dem
ohm'schen Gesetz sofort in den Elementstrom umgerechnet.

Die kleinste Meßeinheit des Gerätes war $1\ \mu\text{A}$. Außerdem ergaben Kon-
trollmessungen einen gerätespezifischen ständigen Meßfehler von $+2\ \mu\text{A}$, so
daß die Meßwerte um diesen korrigiert werden mußten.

Tab. 6.1: Meßstellenbezeichnung bei der Dauerelementstrommessung

Meßstelle	Kathoden	Betondeckung [mm]	mittlerer Abstand von der Symmetrieachse [mm]
s11	alle unteren	47	–
s12	alle oberen	23	–
s01	unten links I+II/unten rechts I+II	47	50
s02	unten links III+IV/unten rechts III+IV	47	150
s03	unten links V+VI/unten rechts V+VI	47	250
s04	oben links I+II/oben rechts I+II	23	50
s05	oben links III+IV/oben rechts III+IV	23	150
s06	oben links V+VI/oben rechts V+VI	23	250

Die zu den jeweiligen Elementen aus oberen und unteren Kathoden mit den
Anoden gehörenden Korrosionspotentiale wurden von Hand mit einem han-
delsüblichen hochohmigen Multimeter gegen die als Referenzelektrode dienen-
de, platinierete Titanelektrode (Titan 1) gemessen. Durch seinen hohen Innenwi-
derstand war ein Stromfluß über das Multimeter, und dadurch eine Beeinflus-
sung des Meßergebnisses, ausgeschlossen.

Zu beachten ist, daß das als Korrosionspotential gemessene Potential aufgrund
des ohm'schen Widerstandes im Beton zwischen der Anode und den Kathoden

von der Lage der Referenzelektrode abhängt, und einem Wert zwischen dem Korrosionspotential der Anode und den Korrosionspotentialen der Kathoden entspricht. Wäre der Elektrolytwiderstand gleich Null, hätten Anode und Kathoden ein und dasselbe Korrosionspotential. Da die Lage der Referenzelektrode zu den übrigen Elektroden konstant und in allen Prüfkörpern gleich ist, läßt sich der gemessene Wert für Vergleiche nutzen.

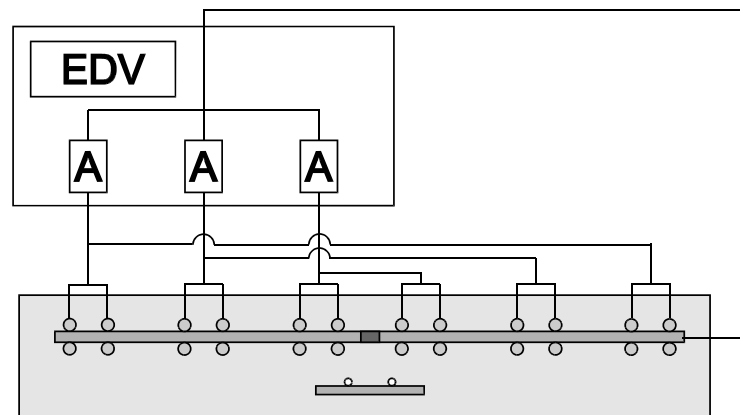


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Elementstrommessung (hier für die oberen Kathoden)

6.3. Elektrolytwiderstandsmessungen

An allen Prüfkörpern wurden Elektrolytwiderstandsmessungen zwischen den Kathodenpaaren (z.B. oben links I+II) und denjenigen Anoden, mit denen sie in der Dauerelementstrommessung kurzgeschlossen waren, sowie zwischen den Kathodenpaaren und den Referenzelektroden (platinierter Titanelektroden) vorgenommen.

Im Beton ist für die elektrische Leitfähigkeit die Porenflüssigkeit bzw. die darin enthaltenen Ionen als Ladungsträger verantwortlich. Würde der Widerstand zwischen zwei Elektroden im Beton mit einem Widerstandsmeßgerät, welches mit Gleichstrom arbeitet, gemessen, käme es daher zu Polarisationserscheinungen und zum Aufbau eines Potentials an den Elektroden, das dem von außen angelegten entgegenwirkt /H6, W5/. Es würde dann quasi ein Elekt-

rolyseelement entstehen. Zur Messung des Elektrolytwiderstands von Beton empfiehlt sich daher die Benutzung von Widerstandsmeßgeräten, die mit kleinen Wechselströmen arbeiten. Durch kleine Ströme kommt es nicht zur Gasbildung an den Elektroden, der Wechsel der Stromrichtung sorgt dafür, daß die Ionenverteilung im Elektrolyten nahezu unverändert bleibt, und die elektrochemische Doppelschicht der Elektroden ständig umgeladen wird /H6/.

Allerdings wird daher nicht etwa ein reiner ohm'scher Widerstand gemessen, sondern der Wechselstromwiderstand, also die frequenzabhängige Impedanz $Z(\omega)$ (Abb. 6.2). Für die Korrosion ist jedoch der Gleichstromwiderstand maßgeblich /E4/.

In /M1/ wird das Verhalten von Beton unter dem Einfluß eines Wechselstroms mit der Parallelschaltung eines Kondensators und eines ohm'schen Widerstandes verglichen. Der kapazitive Anteil rührt dabei aus der Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht der Elektroden und der kapazitiven Wirkung von nicht durchgehenden, aber wasserhaltigen Betonporen. Es zeigte sich, daß die Impedanz fast ausschließlich durch den ohm'schen Widerstand bestimmt wird, und die auftretenden kapazitiven Widerstände verschwindend gering sind. Mit zunehmender Frequenz (100, 1000, 1000 Hz) wurden die gemessenen Widerstände kleiner, eine Erhöhung der Spannungsamplitude von 2 auf 8 V wirkte sich kaum aus.

In /R1/ wird als Ersatzschaltbild für zwei Elektroden in Beton jeweils eine Parallelschaltung aus Kondensator (Doppelschichtkapazität) und ohm'schem (Durchtrittswiderstand) Widerstand für die Elektroden in Reihe mit dem ohm'schen Widerstand des Betons verwendet, und darauf hingewiesen, daß der Einfluß sowohl des kapazitiven, als auch des ohm'schen Widerstandsanteils der Elektroden bei ausreichend hoher Wechselstromfrequenz vernachlässigbar gering wird. Wird die Frequenz jedoch zu hoch, führt die Kapazität der Meßkabel zu einem Impedanzabfall. Daher wurden Versuche zum Einfluß der Frequenz auf die Impedanz vorgenommen. Es zeigte sich, daß bei einer Frequenz von 120 Hz der Widerstand um ca. 5 % zu hoch gemessen wurde.

Für die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Widerstandsmessungen, stand ein am Institut für Bauforschung (ibac) entwickeltes Wechselstromwiderstandsmeßgerät zur Verfügung. Es arbeitet mit einer Meßfrequenz von 108 Hz

und einer Spannungsamplitude von ca. 1,4 V.

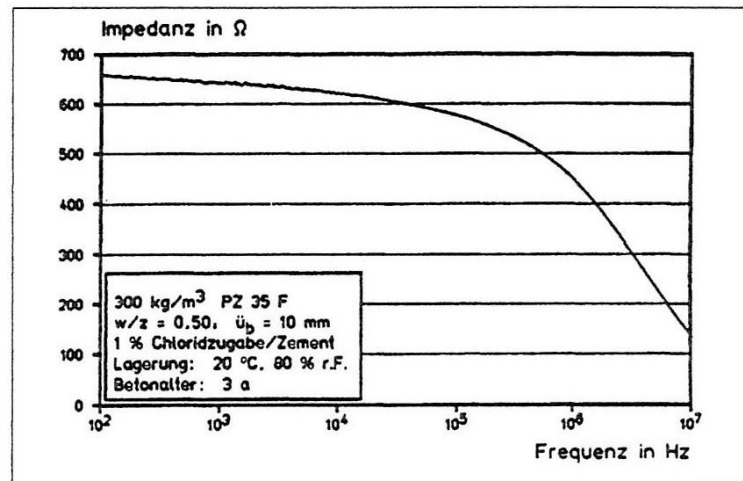


Abb. 6.2: Frequenzabhängigkeit der Impedanz zwischen Anode und Kathode einer Korrosionszelle (aus /R1/)

Um eine Veränderung des Elektrolytwiderstands über einen längeren Zeitraum erkennen zu können, wurden an einigen Prüfkörpern Messungen in unterschiedlichen zeitlichen Abständen durchgeführt.

Im Rahmen des ibac-Forschungsvorhabens wurden außerdem noch Dauer-messungen des Elektrolytwiderstands mit Hilfe von in einigen Prüfkörpern eingebauten Multi-Ring-Elektroden vorgenommen, die jedoch in dieser Arbeit unberücksichtigt bleiben.

6.4. Potentiostatische Messungen

6.4.1 Messung von Strom-Potential-Kurven

Sind die Elektroden untereinander nicht elektrisch verbunden (kurzgeschlossen), nehmen sie ein stabiles Potential ein, das als freies Korrosionspotential oder als Ruhepotential bezeichnet wird.

Eine Verschiebung in Richtung negativerer Potentiale ist mit einem katho-

dischen Stromfluß (negative Ströme) verbunden, eine Verschiebung in Richtung positiverer Potentiale führt zu einem anodischen Stromfluß (positive Ströme). Dementsprechend läßt sich eine Verschiebung des Elektrodenpotentials (Polarisation) durch eine Fremdstrombeaufschlagung der Elektrode erreichen. Werden mehrere Potentiale mit den dazugehörigen Strömen aufgenommen, läßt sich daraus die Strom-Potential-Kurve einer Elektrode graphisch darstellen.

Da in den Prüfkörpern die Rolle des Bewehrungsstahls als Anode oder Kathode klar vorgegeben ist, interessiert für die Anoden nur der anodische Teilast, und für die Kathoden nur der kathodische Teilast der Summenstrom-Potential-Kurve.

Die Strom-Potential-Kurven sind generell auf zwei verschiedene Weisen ermittelbar. Entweder es werden konstante Elektrodenpotentiale vorgegeben (potentiostatische Polarisation), und der sich einstellende Strom gemessen, oder es erfolgt die Vorgabe eines konstanten Stromes (galvanostatische Polarisation), mit der Messung des sich einstellenden Potentials. In beiden Fällen stellt sich mehr oder weniger schnell ein stationärer Zustand für die Meßgröße ein (stationäre Strom-Potential-Kurve).

Bei den hier durchgeführten potentiostatischen Halteversuchen nach DIN 50918 wird das Potential einer Arbeitselektrode mittels eines Potentiostaten auf ein eingestelltes Sollpotential gegen eine Referenzelektrode eingeregelt. Das erreicht der Potentiostat durch einen Strom zwischen der Arbeitselektrode und einer Gegenelektrode. Verwendet wurden Potentiostaten des Modells "Wenking LB 81 H" der Firma Bank.

Zu Beginn der Polarisation ist der Polarisationsstrom zunächst sehr hoch, fällt dann rasch ab um nach einer gewissen Zeit einen stationären Wert zu erreichen (Abb. 6.3) /F1/. Der hohe Anfangsstrom wird damit begründet, daß die elektrochemische Doppelschicht der Elektrode, ähnlich einem Kondensator, erst aufgeladen werden muß, ehe es zur Elektrodenreaktion kommt /H2, H6/. Die Entstehung von Deckschichten führt zu einem allmählichen Abfall des Polarisationsstroms /K2/. Nach /K4/ kann es in einigen Fällen nur Bruchteile von Sekunden, in anderen mehrere Tage dauern bis stationäre Werte erreicht werden.

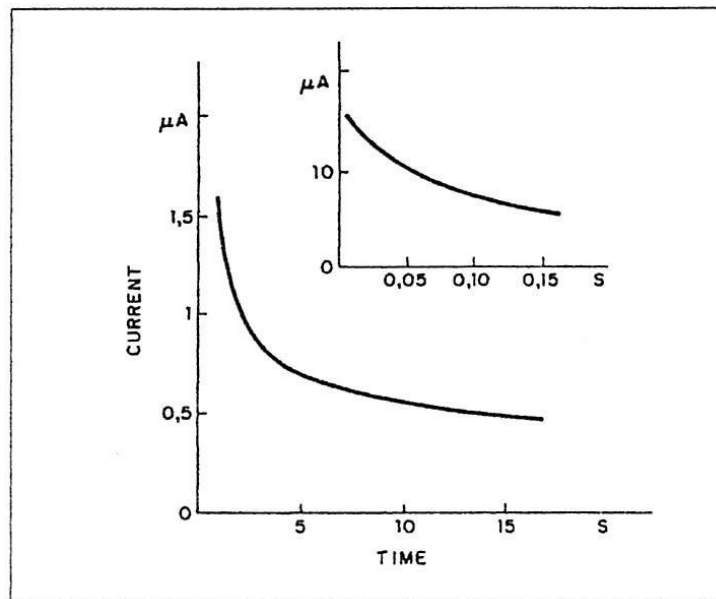


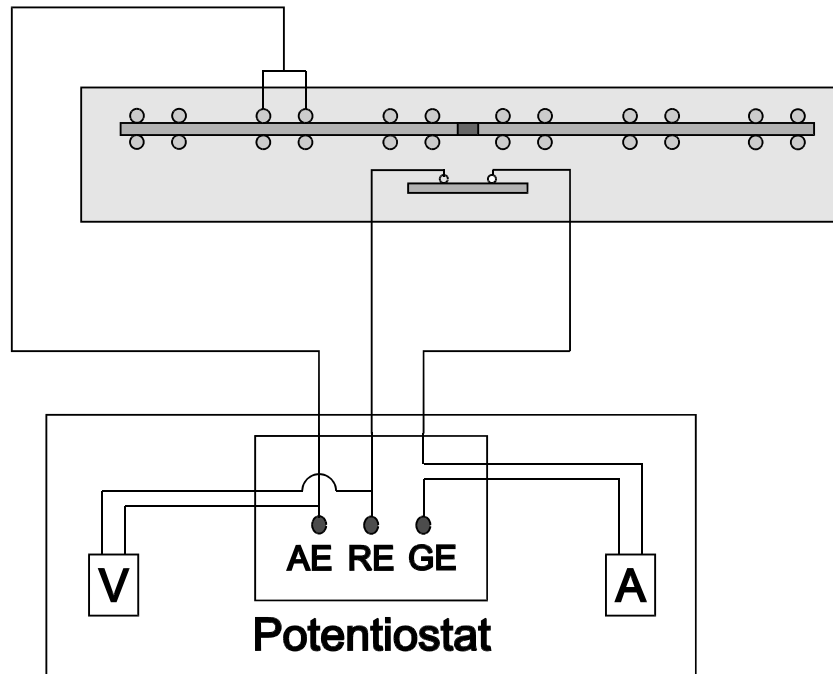
Abb. 6.3: Strom-Zeit-Reaktion eines Bewehrungsstahls in Beton bei einer Polarisation von ca. 10 mV (aus /F1/)

6.4.1.1. Strom-Potential-Kurven der Kathoden

Zunächst mußte der für die Dauerelementstrommessung hergestellte elektrische Kontakt zwischen Anoden und Kathoden getrennt werden, damit alle Elektroden ihr Ruhepotential einnehmen konnten. Dazu genügte ein Zeit-raum von etwa 24 Stunden /R1/. Das Ruhepotential der Kathoden konnte anschließend mit einem hochohmigen Multimeter gegen die Titan-Referenzelektrode (Titan 1) gemessen werden.

Die Kathoden sollten potentiostatisch polarisiert werden, d. h. sie sollten ein vorgegebenes, konstantes Potential annehmen, und der dabei vom Potentiostaten durch das Element aus Arbeitselektrode und Gegenelektrode geschickte Strom gemessen werden.

Als Arbeitselektrode wurde jeweils ein Kathodenpaar angeschlossen (z. B. unten links III+IV). Als Referenzelektrode wurde wiederum die plattinierte Titanelektrode mit der Bezeichnung Titan 1 genutzt. Die zweite plattinierte Titanelektrode (Titan 2) diente als Gegenelektrode (Abb. 6.4).



AE = Arbeitselektrode (Kathoden)
RE = Referenzelektrode (Titan 1)
GE = Gegenelektrode (Titan 2)

Abb. 6.4: Schaltung zur Bestimmung der Strom-Potential-Kurve an den Kathoden (schematisch)

Zur Kontrolle, ab welcher Polarisationsdauer der Strom einen stationären Wert erreicht, wurden Vorversuche durchgeführt. Es zeigte sich, daß sich nach ca. 15minütiger Polarisation relativ stationäre, reproduzierbare Werte einstellten. Später zur weiteren Kontrolle vorgenommene Vergleiche zwischen den Stromwerten nach 15 min und Werten nach ca. 15stündiger Polarisation ergaben, daß die 15-Minuten-Werte im Durchschnitt 90 % der als stationär angesehenen 15-Stunden-Werte erreichten (Abb. 6.5).

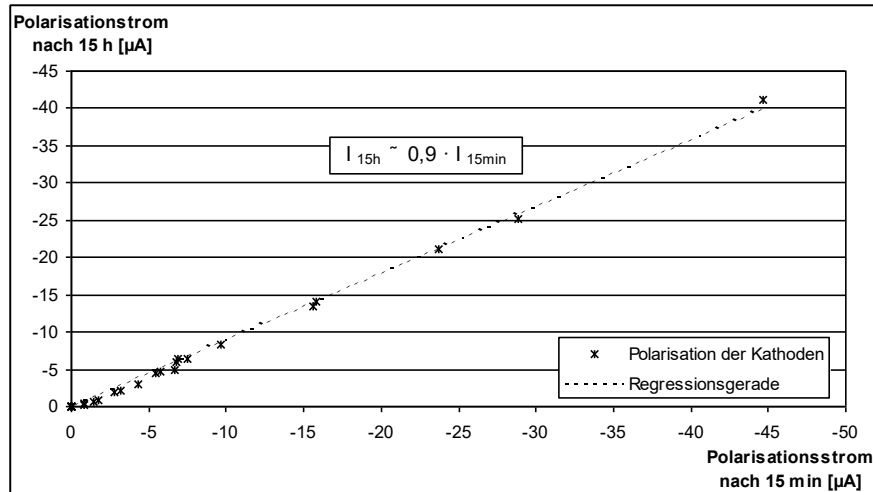


Abb. 6.5: Zusammenhang zwischen den Polarisationsströmen nach 15 min und quasi-stationären Werten nach 15 h bei der Polarisation der Kathoden

Anhand der Ruhepotentiale der Kathoden wurde ein "mittleres Ruhepotential" gewählt, von dem aus alle Kathoden polarisiert werden sollten, um dadurch die Auswertung der gewonnenen Daten zu erleichtern.

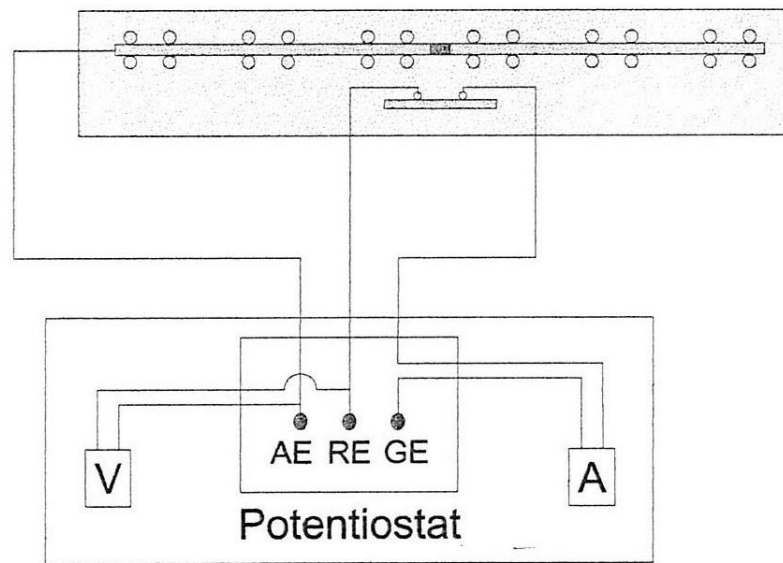
Die maximale Polarisation, bezogen auf das "mittlere Ruhepotential", wurde zu 100 bis 200 mV unter dem während der Dauerelementstrommessung zuletzt bestimmten Korrosionspotential gewählt.

Als Polarisationsschrittweite eignete sich bei einer Polarisationsdauer von ca. 15 min und einer maximalen Polarisation von ca. -200 mV bis -400 mV ein Wert von -50 mV. Das bedeutete einen zeitlichen Aufwand von 1 h bis 2 h je Kathodenpaar.

6.4.1.2. Strom-Potential-Kurven der Anoden

Auch für die Polarisierung der Anoden mußten zunächst wieder der Kurzschluß zwischen Anoden und Kathoden für ca. 24 Stunden unterbrochen werden. Anschließend konnten die Ruhepotentiale der Anoden gegen die Referenzelektrode (platinierter Titanelektrode) mit einem hochohmigen Multimeter gemessen werden.

Die Meßschaltung entsprach im wesentlichen derjenigen bei der Polarisation der Kathoden. Als Referenzelektrode diente wiederum eine platierte Titanelektrode (Titan1). Die andere Titanelektrode (Titan 2) fungierte abermals als Gegenelektrode. Als Arbeitselektrode wurde die jeweils zu polarisierende Anode angeschlossen (Abb. 6.6).



AE = Arbeitselektrode (Anode)
 RE = Referenzelektrode (Titan 1)
 GE = Gegenelektrode (Titan 2)

Abb. 6.6: Schaltung zur Bestimmung der Strom-Potential-Kurve an den Anoden (schematisch)

Im Unterschied zur Polarisation der Kathoden sind Zustand und Eigenschaften der Anoden abhängig davon, ob der Riß, und damit die darin liegende Anode, gerade mit der Chloridlösung beaufschlagt wird, oder nicht. Aus diesem Grund wurden Strom-Potential-Kurven an den Anoden sowohl während der Beaufschlagung als auch im unbeaufschlagten Zustand aufgenommen.

Aufgrund des größeren Einflusses von Deckschichten bei der Anodenpolarisation, wurde eine Polarisationsdauer von 1 h gewählt (Abb. 6.7).

Wie auch bei den Kathoden wurde der zeitliche Abfall des Polarisationstroms kontrolliert. Es zeigte sich ein durchschnittlicher Abfall um fast 30 % nach ca. 25 h

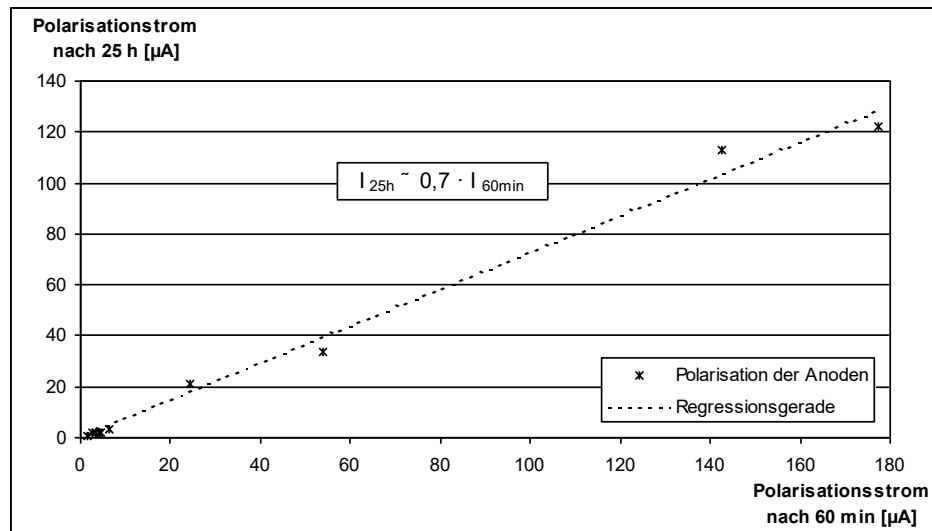


Abb. 6.7: Zusammenhang zwischen den Polarisationsströmen nach 60 min und quasi-stationären Werten nach 25 h bei der Polarisation der Anoden

Wie bei den Kathoden wurde auch bei den Anoden die maximale Polarisation von dem während der Dauerelementstrommessung zuletzt gemessenen Korrosionspotential abhängig gemacht. Um die Korrosion der Anoden nicht zu sehr zu beschleunigen, wurden sie allerdings nur bis ca. 50 bis 100 mV über das Korrosionspotential hinaus polarisiert. Die Polarisationsschrittweite betrug wie bei den Kathoden +50 mV. Für die durchzuführenden Polarisationen zwischen +100 bis +300 mV ergab sich so ein zeitlicher Aufwand von 2 bis 6 h je Anode.

6.4.1.3. Eliminierung des Spannungsabfalls im Elektrolyten

Nach DIN 50918 ist bei der Potentialmessung unter Laborbedingungen an stromdurchflossenen (z. B. polarisierten) Elektroden in einem Flüssigkeitselek-

trollyten die Bezugselektrode mit einer Kapillare zu versehen, die möglichst dicht an die Elektrodenoberfläche herangeführt wird, ohne diese elektrisch abzuschirmen (Abb. 6.8). Diese sogenannte Haber-Luggin-Kapillare hat dabei die Funktion, den ohm'schen Spannungsabfall im Elektrolyten zwischen der zu messenden Elektrode und der Bezugselektrode zu minimieren.

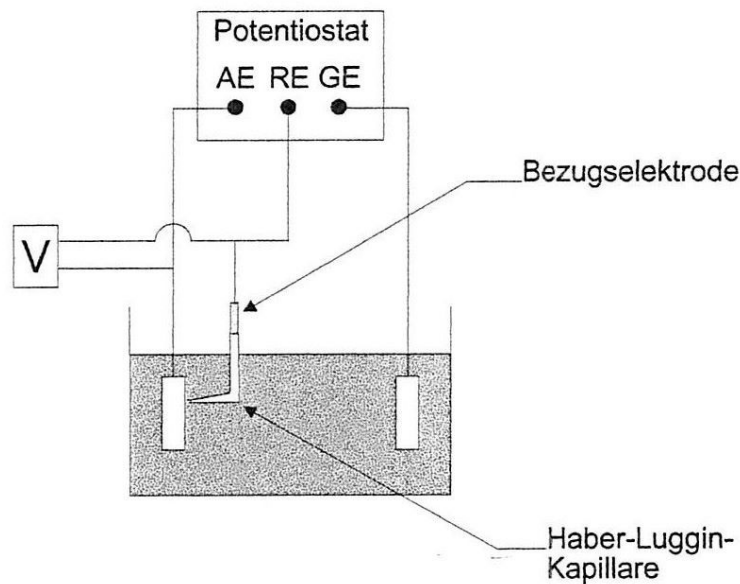


Abb. 6.8: Anordnung zur Messung von Potentialen bei stromdurchflossenen Elektroden nach DIN 50918

Hintergrund des Problems ist, daß je nach der Position der Bezugselektrode im Potentialfeld zwischen Meßelektrode und Gegenelektrode, aufgrund des zwischen beiden Elektroden fließenden Stromes, verschiedene Potentiale gemessen werden.

Der Unterschied zwischen dem tatsächlichen Potential an der Elektrodenoberfläche und dem gegen die Bezugselektrode gemessenen Potential ist der Spannungsabfall im Elektrolyten, der auch als IR-Drop bezeichnet wird [B2].

Ist der Elektrolytwiderstand zwischen der Meßelektrode und der Bezugselektrode bekannt, läßt sich mit dem zwischen der Meßelektrode und der Ge-

genelektrode fließenden Strom der Spannungsabfall nach dem ohm'schen Gesetz berechnen /K2/:

$$U_{IR} = I \cdot R_{\Omega} \quad (72)$$

mit

U_{IR} Spannungsabfall im Elektrolyten [mV]

I zwischen Meßelektrode (Arbeitselektrode) und Gegenelektrode fließender Strom [μ A]

R_{Ω} Elektrolytwiderstand zwischen Meßelektrode (Arbeitselektrode) und Bezugslektrode (Referenzelektrode) [Ω]

Außerdem läßt sich der ohm'sche Spannungsabfall durch Ausschaltmessungen bestimmen, bei denen die Tatsache ausgenutzt wird, daß unmittelbar nach Ausschalten des Polarisationsstroms das gemessene Potential auf das wirkliche Elektrodenpotential absinkt, welches selbst wesentlich langsamer abklingt /B1/.

In /E3/ wird darauf hingewiesen, daß selbst bei der Benutzung einer Haber-Luggin-Kapillare noch immer ein, wenn auch minimierter, ohm'scher Spannungsabfall bestehen bleibt, der die Messung von stationären Strom-Potential-Kurven verfälscht. Das gemessene Potential U_{ist} besteht immer aus dem wirklichen Elektrodenpotential U_E und dem ohm'schen Spannungsabfall im Elektrolyten U_{IR} :

$$U_{ist} = U_E + U_{IR} \quad (73)$$

Der Potentiostat regelt dieses gemessene Potential auf das gewählte Sollpotential U_{soll} ein:

$$U_{ist} = U_{soll} \quad (74)$$

Daher gilt:

$$U_E = U_{soll} - U_{IR} = U_{soll} - I \cdot R_{\Omega} \quad (75)$$

Dabei ist der Elementstrom die einzig variable Größe, da er vom Elektrodenpotential und der Polarisationsdauer abhängt. Damit ist strenggenommen, ohne eine kontinuierliche Kompensation des IR-Drops, gar keine wirklich potentiostatische Polarisation möglich.

Bei den in dieser Arbeit ermittelten Strom-Potential-Kurven konnte aufgrund des vorher bestimmten Elektrolytwiderstands zwischen Referenzelektroden (Titan 1) und der Arbeitselektrode (Kathodenpaare bzw. Anode) der IR-Drop für jede Polarisationsstufe nach dem ohm'schen Gesetz berechnet werden, und daß gemessene Potential so korrigiert werden. Dabei war zu beachten, daß das gemessene Potential bei den Kathoden in Richtung positiverer Potentiale, bei den Anoden in Richtung negativerer Potentiale verändert wird.

6.5. Galvanostatische Messungen

6.5.1. Ausschaltpotentialmessungen

Um kontrollieren zu können, ob der ohm'sche Spannungsabfall im Elektrolyten bei der Aufnahme der Strom-Potential-Kurven mit den potentiostatischen Halteversuchen durch Abzug des Produktes aus Strom und Widerstand korrekt erfaßt wurde, wurde an je einem Prüfkörper jeder Mischung, an jeweils drei Elektrodenpaaren galvanostatische Ausschaltpotentialmessungen durchgeführt. Dabei wurde als Stromquelle der Potentiostat genutzt, und als Referenz die Spannung an einer Widerstandsdekade abgegriffen. Der Potentiostat sorgte somit für einen wählbaren, konstanten Spannungsabfall an einem frei einstellbarem ohm'schen Widerstand. Das Produkt aus Spannungsabfall und Widerstand ergibt den gewünschten, konstanten Strom (z.B. $\Delta U = 200 \text{ mV}$, $R = 40000 \text{ } \Omega \rightarrow I = 5 \text{ } \mu\text{A}$), der zwischen Arbeitselektrode (Kathoden) und Ge-

genelektrode (Titan2) fließt (Abb. 6.9).

Tab. 6.2: Ausgewählte Prüfkörper für die galvanostatische Ausschaltpotentialmessung

Prüfkörper	Kathoden	Strom
35 - 0 - 1	oben links I+II, III+IV, V+VI	5 μ A, 10 μ A, 25 μ A
65 - 0 - 1	oben links I+II, III+IV, V+VI	
85 - 0 - 1	oben rechts I+II, III+IV, V+VI	
85 - S - 1	oben links I+II, III+IV, V+VI	

Das Potential der Arbeitselektrode (Kathoden) gegen die Referenzelektrode (Titan1) wurde durch einen Data-Logger gemessen, und die gemessenen Werte gespeichert. Als Meßintervall wurde das für den Data-Logger kleinstmögliche Intervall von 1 s gewählt.

Zu Beginn der Strombeaufschlagung waren die Kathoden schon mindestens 24 h nicht mehr mit den Anoden im Rahmen der Dauerelementstrommessung verbunden, und befanden sich demnach in ihrem Ruhepotential.

Während der Dauer der galvanostatischen Strombeaufschlagung von 250 bis 700 s wurde der Strom mehrmals für ca. 10 s unterbrochen, was dazu führte, daß der als IR-Drop bezeichnete Spannungsabfall im Betonelektrolyten schlagartig verschwindet, und der Data-Logger dann nur noch das tatsächliche, langsamere abfallende Kathodenpotential mißt. Sobald der Strom wieder eingeschaltet wird, springt das Kathodenpotential wieder auf das scheinbare Potential, da durch den nun wieder fließenden Strom erneut ein Spannungsabfall im Elektrolyten entsteht /E3, R1/.

Da die ausgewählten Kathodenpaare jeweils nacheinander mit drei Stromstärken beaufschlagt wurden (Tab. 6.2), befanden sie sich nur vor der ersten Strom-beaufschlagung im Ruhepotential.

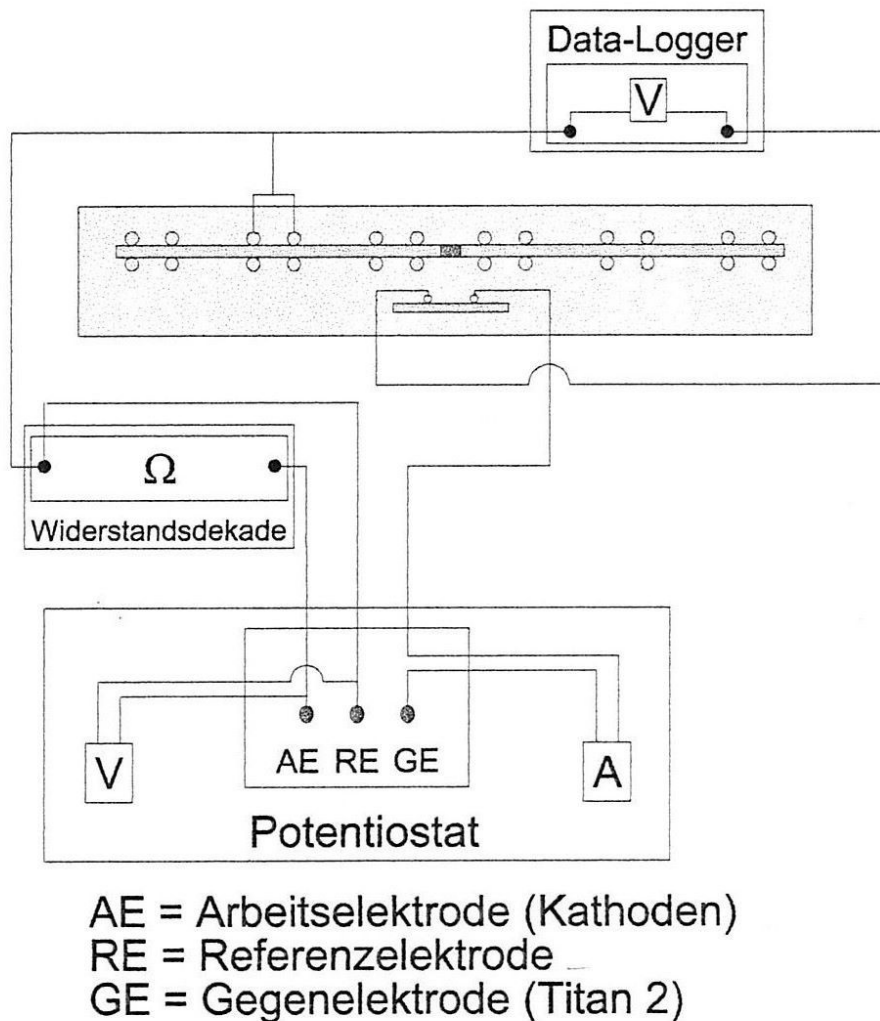


Abb. 6.9: Schaltung für die galvanostatische Ausschaltpotentialmessung (schematisch)

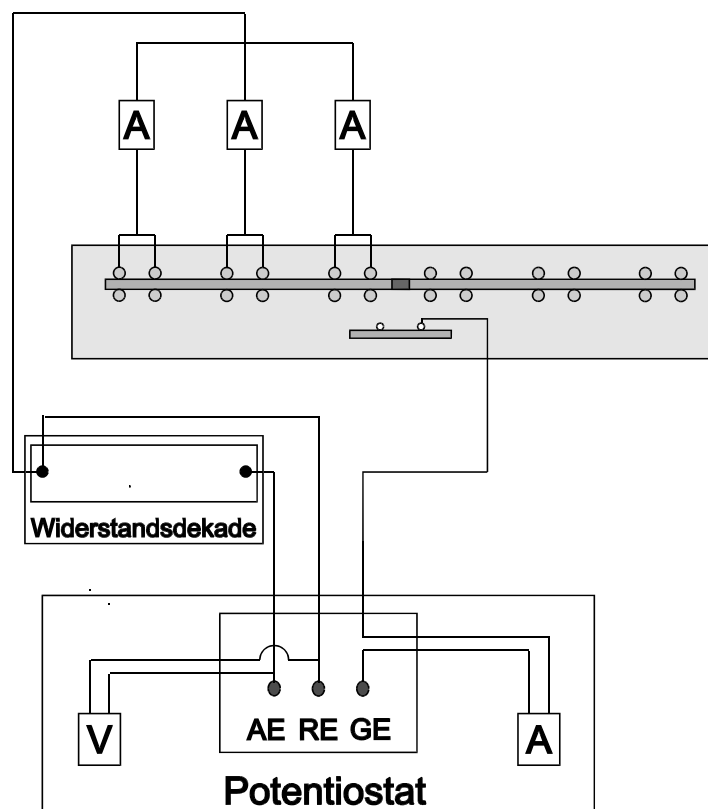
6.5.2. Messung der Stromverteilung bei galvanostatischer Strombeaufschlagung

Zur Untersuchung wie sich der Strom in Abhängigkeit vom Kathodenabstand zur Anode verteilt, wurden jeweils drei Kathodenpaare in je einem Prüfkörper jeder Mischung gleichzeitig mit konstanten Strömen beaufschlagt (Tab. 6.3). Die galvanostatische Stromquelle lieferte, wie bei den Ausschaltpotentialmessungen, der Potentiostat in Verbindung mit einer Widerstandsdekade. Vor der Strombeaufschlagung waren die Kathoden mindestens 24 h von den Anoden,

mit denen sie während der Dauerelementstrommessung verbunden waren, getrennt.

Tab. 6.3: Ausgewählte Prüfkörper für die galvanostatische Stromverteilungsmessung

Prüfkörper	Kathoden	Strom
35 - 0 - 1	oben links I+II, III+IV, V+VI	2,5 μA
65 - 0 - 1	oben links I+II, III+IV, V+VI	5,0 μA
85 - 0 - 1	oben rechts I+II, III+IV, V+VI	10,0 μA
85 - S - 1	oben links I+II, III+IV, V+VI	25,0 μA
		50,0 μA



AE = Arbeits elektrode (Kathoden)
RE = Referenzelektrode
GE = Gegenelektrode (Titan 2)

Abb. 6.10: Schaltbild für die galvanostatische Stromverteilungsmessung (schematisch)

Die Stromstärke wurde wieder durch Kombination von Dekadenwiderstand und der am Potentiostaten vorgewählten Spannung eingestellt (Abb. 6.10). Zur Messung des zu jedem Kathodenpaar fließenden Stroms geschah mit einem niederohmigen Multimeter. In Vorversuchen zeigte sich, daß sich schon nach sehr kurzer Strombeaufschlagung eine konstante Verteilung der Ströme auf die einzelnen Kathodenpaare einstellte.

7. Versuchsergebnisse

7.1. Potentiale der Referenzelektroden

Die Potentiale der in den Prüfkörpern als Referenzelektroden dienenden platierten Titanelektroden (Titan1) wurden gegen die Kupfer/Kupfersulfatelektrode bestimmt. Das Potential dieser Bezugselektrode gegen die Standardwasserstoffelektrode findet sich in der Literatur zu +320 mV /B1/. Das Potential der Titanelektroden in den jeweiligen Prüfkörpern gegen die Kupfer/Kupfersulfatelektrode blieb im Untersuchungszeitraum in etwa konstant.

Tab. 7.1: Potentiale der Referenzelektroden (Titan 1) der Prüfkörper gegen Standardelektroden zum Zeitpunkt der Aufnahme der Strom-Potential-Kurven

Prüfkörper	Potential gegen Cu/CuSO ₄ - Elektrode [V]	Potential gegen H ₂ - Elektrode [V]
35 - 0 - 1	-0,095	+0,225
35 - 0 - 2	-0,063	+0,257
35 - 0 - 3	-0,083	+0,237
65 - 0 - 1	-0,068	+0,252
65 - 0 - 2	-0,117	+0,203
65 - 0 - 3	-0,086	+0,234
85 - 0 - 1	-0,105	+0,215
85 - 0 - 2	-0,114	+0,206
85 - 0 - 3	-0,123	+0,197
85 - S - 1	-0,020	+0,300
85 - S - 2	-0,058	+0,262
85 - S - 3	-0,059	+0,261

7.2. Ruhepotentiale

7.2.1. Ruhepotentiale der Kathoden

(Die zugehörigen Diagramme befinden sich im Anhang B)

Zu Beginn der Aufnahme der Strom-Potential-Kurven der Kathoden wurde deren Ruhepotential nach 24stündiger Stromlosigkeit bestimmt.

Mischung 35 - 0:

Bei den Prüfkörpern 35 - 0 - 1 und 35 - 0 - 2 ist das Ruhepotential der Kathoden relativ einheitlich zwischen -150 und -200 mV [Cu/CuSO₄]. Bei den Kathodenruhepotentialen des Prüfkörpers 35 - 0 - 3 fallen insbesondere an den Kathodenpaaren I+II deutlich negativere Potentiale als im Durchschnitt auf. Dies deutet darauf hin, daß hier wahrscheinlich die Erzeugung der relativ großen Rißweite von 0,5 mm dazu geführt hat, die nah am Rißbereich liegenden Kathoden durch die Chloridbeaufschlagung beeinflusst werden. Das durchschnittliche Ruhepotential aller Kathoden in der Mischung 35 - 0 lag bei -184 mV [Cu/CuSO₄].

Mischung 65 - 0:

Die Ruhepotentiale der Kathoden in den Prüfkörpern 65 - 0 - 1 sind nahezu identisch mit denen im Prüfkörper 65 - 0 - 3 und schwanken zwischen ca. -120 und -140 mV [Cu/CuSO₄], wobei die Höchstwerte bei den Kathodenpaaren I+II zu finden sind. Beim Prüfkörper 65 - 0 - 2 sind die Ruhepotentiale etwas negativer, schwanken aber nur leicht um -150 mV [Cu/CuSO₄], wobei ebenfalls die Kathodenpaare I+II am negativsten sind. Insgesamt liegt das durchschnittliche Ruhepotential der Kathoden in den Prüfkörpern der Mischung 65 - 0 bei -131 mV [Cu/CuSO₄].

Mischung 85 - 0:

Die Ruhepotentiale der Prüfkörper 85 - 0 - 1 und 85 - 0 - 2 schwanken ohne erkennbare Tendenz um den Durchschnittswert von -166 mV [Cu/CuSO₄], wobei die Potentiale des Prüfkörpers 85 - 0 - 2 etwas negativer liegen als die des Prüfkörpers 85 - 0 - 1. Der Prüfkörper 85 - 0 - 3 stand noch nicht zur Verfügung.

Mischung 85 - S:

Die Ruhepotentiale der Kathoden im Prüfkörper 85 - S - 1 schwanken in einem engen Rahmen um ca. -130 mV [Cu/CuSO₄], und sind damit deutlich negativer als die der Kathoden im Prüfkörper 85 - S - 2, die ebenfalls relativ eng um ca. -180 mV [Cu/CuSO₄] schwanken. Der Prüfkörper 85 - S - 3 stand noch nicht zur Verfügung. Als Durchschnittswert für die Mischung 85 - S ergibt sich -163 mV [Cu/CuSO₄].

Zeitlicher Verlauf des Ruhepotentials der Kathoden:

Zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufs des Ruhepotentials der Kathoden wurden ausgewählte Kathodenpaare in den Prüfkörpern mit der Rißweite 0,1 mm über einen Zeitraum von ca. 70 Tagen betrachtet. Dabei änderten sich die Ruhepotentiale lediglich um ca. +/-10 mV. Lediglich beim Prüfkörper 85 - 0 - 1 stieg das Ruhepotential um fast 40 mV.

7.2.2. Ruhepotentiale der Anoden

(Die zugehörigen Diagramme befinden sich im Anhang B)

Vor der Bestimmung der Strom-Potential-Kurven an den Anoden wurden die Ruhepotentiale in beaufschlagtem und unbeaufschlagtem Zustand gemessen.

Mischung 35 - 0:

Die Ruhepotentiale fast aller Anoden der Prüfkörper liegen im beaufschlagten Zustand deutlich über -500 mV [Cu/CuSO₄], und steigen mit zunehmender Rißbreite leicht an. Alle Anoden können als vollständig depassiviert angesehen werden.

Mischung 65 - 0:

Die Ruhepotentiale der Anoden liegt zwischen ca. -250 mV [Cu/CuSO₄] bei den Prüfkörpern der Rißbreite 0,1 mm und ca. -300 bis -400 mV [Cu/CuSO₄] bei den beiden anderen Prüfkörpern, was auf eine noch nicht vollständige Depas-

sivierung hinweist. Auch die Beaufschlagung übt daher nur einen geringen Einfluß aus. Lediglich das Ruhepotential der Anode 1 am Prüfkörper 65 - 0 - 3 ist negativer als -400 mV [Cu/CuSO₄].

Mischung 85 - 0:

Außer bei der Anode 2 im Prüfkörper 85 - 0 - 2 mit einem Ruhepotential von ca. -425 mV [Cu/CuSO₄], liegen die Ruhepotentiale zwischen -200 und -300 mV [Cu/CuSO₄], wodurch deutlich wird, daß sie noch nicht vollständig depassiviert sind. Das Potential im beaufschlagten Zustand liegt um ca. -50 mV [Cu/CuSO₄] negativer als im unbeaufschlagten Zustand.

Mischung 85 - S:

Alle Anodenruhepotentiale liegen zwischen ca. -225 und -375 mV [Cu/CuSO₄], und sind noch nicht vollständig depassiviert. Der Unterschied zwischen beaufschlagtem und unbeaufschlagtem Zustand ist gering.

7.3. Elementstrommessungen

(Die zugehörigen Diagramme befinden sich im Anhang H)

Die Dauerelementstrommessung begann bei den Prüfkörpern 28 Tage nach der Herstellung. Zunächst wurde nur der Summenstrom zwischen allen oberen bzw. allen unteren Kathoden und den zugehörigen Anoden gemessen. Wenn an einem Prüfkörper dieser Elementstrom deutlich über 10 µA anstieg, wurde eine differenziertere Schaltung gewählt, bei der die Kathoden mit gleichem Abstand zur Anode zusammengefaßt wurden (z.B. o.l. I+II und o.r. I+II), so daß der Elementstrom durch drei Teilströme erfaßt wurde.

Während der Dauerelementstrommessung mußte der Kurzschluß zwischen den Kathoden und Anoden mehrfach zur Durchführung der anderen Messungen unterbrochen werden.

Nur an den Prüfkörpern der Mischung 35 - 0 und den Prüfkörpern mit der Rißweite 0,5 mm der anderen Betonmischungen kam es während des Unter-

suchungszeitraumes zu deutlich meßbaren Elementströmen.

7.3.1. Korrosionsströme

(Die zugehörigen Diagramme befinden sich im Anhang H)

Prüfkörper 35 - 0 - 1:

Nach der zweiten Beaufschlagung stellte sich an beiden Makroelementen ein meßbarer Korrosionsstrom ein. Der Elementstrom zwischen den oberen Kathoden und Anode 1 war dabei höher als der zwischen den unteren Kathoden und Anode 2. Auch dem Beaufschlagungszyklus folgte er deutlicher, wohingegen der Strom am unteren Makroelement auf einem relativ gleichen Niveau blieb.

Prüfkörper 35 - 0 - 2:

Die Depassivierung von Anode 2, die mit den unteren Kathoden ein Makroelement bildet erfolgte bereits nach der zweiten Beaufschlagung. Der sich einstellende Elementstrom folgt sehr deutlich dem Beaufschlagungszyklus. Die unmittelbar während der Beaufschlagung sehr hohen Ströme fallen bei der anschließenden Austrocknung stark ab. Die Depassivierung der Anode 1 war erst nach der dritten Beaufschlagung erreicht. Der Elementstromverlauf folgte nach der fünften Beaufschlagung dem Beaufschlagungszyklus, wobei der Strom geringer blieb als der an Anode 2. Nach ca. neun Beaufschlagungen waren die Ströme an beiden Anoden in etwa gleich hoch.

Prüfkörper 35 - 0 - 3:

Schon nach der ersten Beaufschlagung war die Depassivierung an beiden Anoden erreicht, und nach der zweiten folgen die Elementstromverläufe dem Beaufschlagungszyklus. Zunächst ist der Strom im Makroelement aus Anode 1 und oberen Kathoden etwas höher, jedoch nähert sich der Verlauf dem Strom im Korrosionselement aus unteren Kathoden und Anode 2 an.

Prüfkörper 65 - 0 - 3:

Erst nach der ca. 13. Beaufschlagung kam es zu einem meßbaren Elementstrom zwischen oberen Kathoden und Anode 2, dessen Verlauf dem Beaufschlagungszyklus folgte. Im Makroelement aus unteren Kathoden und Anode 1 floß erst nach der ca. 15. Beaufschlagung ein Korrosionsstrom. Sein Verlauf war vom Beaufschlagungszyklus relativ unabhängig.

Prüfkörper 85 - 0 - 3:

Nach der dritten Beaufschlagung kam es an beiden Anoden zu einem beginnenden Elementstrom. Der Strom am Makroelement aus unteren Kathoden und Anode 2 war etwas höher als an dem Element aus oberen Kathoden und Anode 1, beide folgten jedoch deutlich dem Beaufschlagungsrhythmus.

Prüfkörper 85 - S - 3:

Nach der dritten Beaufschlagung zeigten beide Makroelemente einen, wenn auch relativ geringen, Korrosionsstrom. Der Größe nach waren beide Ströme in etwa gleich. Der Verlauf der Ströme folgte nur anfänglich deutlich dem Beaufschlagungszyklus.

7.3.2. Korrosionsstromverteilung

(Die zugehörigen Diagramme befinden sich im Anhang H)

Prüfkörper 35 - 0 - 1 oben:

Es zeigte sich eine relativ gleichmäßige Stromverteilung von durchschnittlich 43 % auf die Kathoden I+II, sowie ca. 32 % und 25 % auf die Kathoden III+IV und V+VI.

Prüfkörper 35 - 0 - 2 oben:

Der Teilstrom zwischen den Kathoden I+II und der Anode war mit einem Anteil von im Mittel 68 % am Elementstrom deutlich am höchsten. Auch die Abstufung unter den Kathoden III+IV und V+VI mit 21 % bzw. 11 % ist sehr klar.

Prüfkörper 35 - 0 - 3 oben:

Es war zu beobachten, daß die Anteile am Gesamtstrom bei den Kathoden leichten Schwankungen unterworfen war. Im Mittel lag der Anteil der Kathoden I+II bei 46 %, bei den Kathoden III+IV bei 35 %, teilweise waren die Anteile infolge der Schwankungen jedoch gleich hoch. Der Anteil der Kathode V+VI lag durchschnittlich bei 19 %.

Prüfkörper 65 - 0 - 3 unten:

Die Kathoden I+II hatten einen Anteil von durchschnittlich 58 %. Der Anteil der Kathoden III+IV und V+VI waren gleich hoch bei ca. 21 %

Prüfkörper 85 - 0 - 3 oben:

Es war eine klare Abstufung in den Teilströmen zu beobachten, wobei die Kathoden I+II durchschnittlich einen Anteil von 56 %, die Kathoden III+IV von ca. 25 % und die Kathoden V+VI von ca. 19 % am Gesamtelementstrom haben.

Prüfkörper 85 - S - 3 oben:

Der Anteil der Kathoden I+II am Gesamtstrom lag im Mittel bei ca. 46 %. dagegen lag der Anteil der Kathoden III+IV bei ca. 34 % und derjenige der Kathoden V+VI bei ca. 20 %.

7.4. Elektrolytwiderstandsmessungen

(Die zugehörigen Diagramme befinden sich im Anhang A)

Gemessen wurden die Elektrolytwiderstände zwischen den Kathodenpaaren (z. B. oben links I+II) und den Anoden, mit denen die jeweiligen Kathoden während der Elementstromdauer messung kurzgeschlossen waren. In der Regel waren dies die Anode1 für die oberen Kathoden bzw. die Anode2 für die unteren Kathoden.

Außerdem wurden noch die Widerstände zwischen den Referenzelektroden und den Kathodenpaaren und Anoden bestimmt, die für die Kompensation des

ohm'schen Spannungsabfalls bei der Aufnahme der Strom-Potential-Kurven benötigt wurden.

Prüfkörper der Mischung 35 - 0:

Für die Prüfkörper der Mischung 35 - 0 liegt die Größe der Widerstände zwischen ca. 500 Ω für die nahe am Riß/Anode gelegenen Kathodenpaare I+II und bis zu 4000 Ω für die außenliegenden Kathodenpaare V+VI. Die Widerstände der unteren Kathoden sind dabei durchweg niedriger als die der oberen, was durch die größere Betondeckung, und daraus resultierender höherer Feuchtigkeit zu erklären ist. Die niedrigsten Widerstände wurden am Prüfkörper 35 - 0 - 2 gemessen. Allgemein steigen die Widerstände mit größerem Abstand zur Anode/Riß überproportional an.

Prüfkörper der Mischung 65 - 0:

Die Größenordnung der Widerstände an den Prüfkörpern der Mischung 65 - 0 liegt zwischen ca. 500 Ω für die Kathodenpaare I+II und maximal 4000 Ω für die Kathoden V+VI. Auch hier sind die Widerstände der unteren Kathoden niedriger als die der oberen. Die niedrigsten Widerstände wurden am Prüfkörper 65 - 0 - 1 gemessen. Beim Prüfkörper 65 - 0 - 3 führt der größere Abstand der Kathodenpaare V+VI gegenüber den Kathodenpaaren III+IV nur zu einer geringen Zunahme der Widerstände.

Prüfkörper der Mischung 85 - 0:

Bei den Prüfkörpern der Mischung 85 - 0 bewegen sich die Widerstände zwischen ca. 500 Ω (Kathodenpaare I+II) und maximal 2500 Ω (Kathodenpaare V+VI). Das sind die niedrigsten Widerstände aller Prüfkörper im Feld. Die Widerstände der unteren Kathoden sind wiederum niedriger als die der oberen. Beim Prüfkörper 85 - 0 - 3 zeigt sich ein sehr linearer Zusammenhang zwischen Widerstand und Abstand zum Riß.

Prüfkörper der Mischung 85 - S:

Bei der silicastaubhaltigen Mischung 85 -S ist die Größenordnung der Widerstände weitaus höher als bei den Mischungen ohne Silicastaub. Die Kathoden-

paare I+II liegen bei ca. 4000 Ω , die Kathodenpaare V+VI bei bis zu ca. 19000 Ω . Wie bei den Prüfkörpern der übrigen Mischungen sind auch hier die Widerstände der unteren Kathoden geringer als die der oberen. Für die Prüfkörper 85 - S - 1 und 85 - S - 3 ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Abstand vom Riß und Widerstand. Die niedrigsten Widerstände liefert der Prüfkörper 85 - S - 2.

Zeitliche Änderung der Elektrolytwiderstände

Zur Untersuchung der zeitlichen Änderung der Elektrolytwiderstände wurden an den Prüfkörpern mit der Rißbreite 0,1 mm an den oberen Kathoden einer Seite die Widerstände zu den Referenzelektroden (Titan1) zusätzlich nach 48 bzw. 68 Tagen bestimmt. Dabei zeigte sich bei allen Prüfkörpern ein Anstieg der Widerstände, der auf Austrocknung zurückzuführen ist. Bei den Prüfkörpern 35 - 0 - 1 und 65 - 0 - 1 stiegen die Widerstände um durchschnittlich 20 %, beim Prüfkörper 85 - S - 1 um ca. 35 % und beim Prüfkörper 85 - 0 - 1 um fast 100 %, wobei dieser zu Beginn der Messung auch die niedrigsten Widerstände aufwies.

7.5. Potentiostatische Messungen

7.5.1. Strom-Potential-Kurven der Kathoden

7.5.1.1. Gemessene und IR-korrigierte Strom-Potential-Kurven

(Die zugehörigen Diagramme befinden sich im Anhang C)

Zur Aufnahme der Strom-Potential-Kurven der Kathoden wurden diese paarweise potentiostatisch auf Potentiale negativer als ihr Ruhepotential ausgelenkt und der sich einstellende Strom gemessen.

Da das am Potentiostaten eingestellte Sollpotential bei Stromfluß aufgrund des Abstandes zwischen Kathodenpaar und Referenzelektrode nicht dem tatsächlichen, zum fließenden Strom gehörenden Potential an der Oberfläche der Kathoden entspricht, muß dieser Unterschied (ohm'scher Spannungsabfall) bei

der Auswertung berücksichtigt werden. Dazu wurde das Potential durch Subtraktion des Faktors aus Strom und Elektrolytwiderstand zwischen Referenzelektrode und Kathoden in Richtung positiverer Potentiale korrigiert (IR-Drop). Da die Kathoden alle aus demselben Stahl (BSt 500 S) bestehen, wurde erwartet, daß sich durch die Korrektur des Potentials ein identischer Verlauf der Strom-Potential-Kurven aller Kathoden, zumindest aber in den Prüfkörpern der jeweiligen Betonmischungen ergibt.

Prüfkörper 35 - 0 - 1:

Die Polarisierung der Kathoden erfolgte bis auf ein Potential von ca. -470mV [Cu/CuSO₄] bei einem Strom bis ca. -42 µA.

Bei den oberen Kathoden ergab sich eine klare Staffelung der Leistungsfähigkeit, d.h. der Höhe des fließenden Stromes, entsprechend ihrer Lage zur Gegenelektrode. Die Kathodenpaare I+II wiesen den höchsten Strom auf. Durch die IR-Korrektur rückten die Kurven deutlich zusammen.

Auch bei den unteren Kathoden läßt sich eine Staffelung gemäß des Abstandes zur Gegenelektrode erkennen, jedoch fällt die Kathode u.r. I+II durch den geringsten Stromfluß auf. Die IR-Korrektur ergibt ebenfalls eine Annäherung der Kurven, bis auf die der Kathode u.r. I+II.

Die unteren und oberen Kathoden weisen eine in etwa gleich große Leistungsfähigkeit auf.

Prüfkörper 32 - 0 - 2:

Die oberen Kathoden wurden auf ca. -500 mV, die unteren auf ca. -450 mV [Cu/CuSO₄] ausgelenkt. Der resultierende Strom lag bei fast -80 µA.

Die oberen Kathoden zeigten nur auf der rechten Seite eine klare Staffelung entsprechend ihres Abstands zur Gegenelektrode. Durch die IR-Korrektur kam es zu einem klaren Aneinanderrücken der Kurven.

Die Polarisierung der unteren Kathoden war zu gering, so daß sich eine erwartete Staffelung nicht einstellte. Dennoch führte die IR-Korrektur zur weiteren Annäherung der Kurven.

Der Vergleich zwischen unteren und oberen Kathoden läßt die Kathode o.r. I+II als ungewöhnlich Leistungsfähig erscheinen.

Prüfkörper 35 - 0 - 3:

Die Auslenkung der Kathoden erfolgte bis auf ca. -550 mV [Cu/CuSO₄] bei Strömen bis zu ca. -45 µA.

Bei den oberen Kathoden stellte sich eine klare Staffelung der Leistungsfähigkeit nach dem Abstand zur Gegenelektrode ein. Durch die IR-Korrektur rückten die Strom-Potential-Kurven fast exakt aufeinander.

Die unteren Kathoden weisen auf der rechten Seite die erwartete Staffelung auf. Durch die IR-Korrektur kommt es zu einer leichten Annäherung der Kurven, wodurch zumindest keine Staffelung mehr erkennbar ist.

Es zeigen sich insgesamt keine relevanten Unterschiede der Leistungsfähigkeit der unteren und oberen Kathoden.

Prüfkörper 65 - 0 - 1:

Die Auslenkung der Kathoden erfolgte bis auf ca. -325 mV [Cu/CuSO₄], was im nachhinein als zu gering angesehen werden kann. Der sich einstellende Strom lag bei bis zu -14 µA.

Es zeigte sich an den oberen Kathoden eine klare Staffelung der Kathodenleistung nach dem Abstand zur Gegenelektrode. Die IR-Korrektur führte zu einer mäßigen Annäherung der Kurven.

Bei den unteren Kathoden ergab sich ebenfalls die erwartete Staffelung, wobei aber Kathode u.I. V+VI durch eine Leistungsfähigkeit ähnlich den Kathoden I+II dieses Ergebnis stört. Die IR-Korrektur führt ebenfalls zu einer mäßigen Annäherung der Kurven.

Der Vergleich der unteren und oberen Kathoden läßt die oberen als etwas leistungsfähiger erscheinen, was auch noch bei den korrigierten Kurven auffällt.

Prüfkörper 65 - 0 - 2:

Die Kathoden wurden bis auf -400 mV [Cu/CuSO₄] polarisiert, wobei sich Ströme bis zu ca. -27 µA einstellten.

An den oberen Kathoden zeigen die Strom-Potential-Kurven eine sehr deutliche Staffelung nach dem Abstand zur Gegenelektrode. Durch die IR-Korrektur rücken die Kurven klar aneinander.

Auch die unteren Kathoden lassen eine deutliche Staffelung erkennen, und rücken ebenfalls durch die Korrektur näher zusammen.

Die oberen und unteren Kathoden sind in ihrer Leistungsfähigkeit entsprechend ihrem Abstand zur Gegenelektrode fast identisch.

Prüfkörper 65 - 0 - 3:

Die Polarisation erfolgte bis auf einen, im nachhinein als zu gering angesehenen, Wert von ca. -325 mV [Cu/CuSO₄], bei Strömen bis ca. -11 µA.

Bei nur geringen Stromstärken streut die Leistungsfähigkeit der oberen Kathoden ohne klare Tendenz. Die IR-Korrektur der Kurven ergibt nur eine sehr geringe Annäherung.

Bei den unteren Kathoden zeigen sich zumindest die Kathoden I+II als die leistungsfähigsten. Durch die IR-Korrektur wird eine gute Annäherung der Kurven erreicht.

Der Vergleich der unteren und oberen Kathoden weist die unteren als klar leistungsfähiger aus. Allerdings wird dieser Unterschied auch durch die IR-Korrektur nicht eliminiert.

Prüfkörper 85 - 0 - 1:

Bis auf die Kathoden oben rechts, die nur auf ca. -350 mV [Cu/CuSO₄] polarisiert wurden, wurden alle Kathoden bis ca. -500 mV [Cu/CuSO₄] ausgelenkt. Die dabei auftretenden Ströme erreichen bis zu ca. -115 µA.

Die oberen Kathoden haben einen fast identischen Verlauf, einzig die etwas höhere Leistungsfähigkeit der Kathoden I+II fällt auf. Die IR-Korrektur hat nur eine geringe Annäherung der Kurven zur Folge.

Bei den unteren Kathoden tritt eine sehr starke Staffelung der Leistungsfähigkeit gemäß den Abständen zur Gegenelektrode auf. Dabei fließt bei der Kathode u.l. I+II der mit Abstand höchste Strom. Die IR-Korrektur hat nur einen sehr geringen Einfluß auf die Staffelung der Kurven.

Bei dem Vergleich der unteren mit den oberen Kathoden fällt die weitaus höhere Leistungsfähigkeit der unteren Kathoden ins Auge. Zu einer merkbaren Annäherung der Kurven durch die IR-Korrektur kommt es nicht.

Prüfkörper 85 - 0 - 2:

Im Unterschied zu den Kathoden o.l. III+IV und o.l. V+VI, die nur auf ca. -420 mV [Cu/CuSO₄] ausgelenkt wurden, erfolgte die Polarisierung der Kathoden bis auf ca. -525 mV [Cu/CuSO₄]. Die daraus resultierenden Ströme lagen bei bis zu -65 µA.

Bei den oberen Kathoden zeigt sich auf der linken Seite die erwartete Staffelung der Leistungsfähigkeit gemäß den Abständen zur Gegenelektrode. Die Kurven der Kathoden I+II sind nahezu gleich. Durch die IR-Korrektur streben die Kurven etwas näher zusammen.

An den unteren Kathoden zeigt sich wiederum eine klare Staffelung der Leistungsfähigkeit. Die Kurven der Kathoden I+II verlaufen in etwa identisch. Infolge der IR-Korrektur der Strom-Potential-Kurven rücken diese näher zusammen, ohne daß jedoch die deutliche Staffelung aufgehoben wird.

Insgesamt gesehen sind die unteren Kathoden, und dabei besonders die Kathoden I+II klar leistungsfähiger als die oberen. Dieser Zustand bleibt auch nach der IR-Korrektur bestehen.

Prüfkörper 85 - 0 - 3:

An diesem Prüfkörper wurden aus Gründen der Verzögerung der Herstellung nur die Strom-Potential-Kurven der Kathoden oben rechts aufgenommen. Die Polarisation erfolgte bis auf ca. -525 mV [Cu/CuSO₄] bei Strömen bis fast -45 µA.

Die Kathode I+II geht als die deutlich leistungsfähigste hervor. Durch die IR-Korrektur kommt es zu einer gewissen Annäherung der Kurven.

Prüfkörper 85 - S - 1:

Die Kathoden wurden bis auf das Potential von ca. -425 mV [Cu/CuSO₄] ausgelenkt, was in Strömen bis zu -16 µA resultierte.

Bei den oberen Kathoden zeigte sich eine sehr deutliche Staffelung in der Leistungsfähigkeit. Diese Staffelung entsprechend den Abständen zur Gegenelektrode bleibt auch nach der IR-Korrektur weitgehend erhalten, wobei die Kurven etwas näher aneinanderrücken.

Auch bei den unteren Kathoden ist eine Staffelung wie bei den oberen zu be-

obachten, allerdings kommt es zu einer etwas größeren Annäherung durch die IR-Korrektur als bei den oberen Kathoden.

Im weiteren Vergleich der unteren und oberen Kathoden erweisen sich beide als in etwa gleich leistungsfähig.

Prüfkörper 85 - S - 2:

Die Kathodenpolarisation erfolgte bis auf ca. -475 mV [Cu/CuSO₄], bei einem Stromfluß von bis zu ca. -30 µA.

Bei den oberen Kathoden ergibt sich ein deutlicher Leistungsvorsprung der Kathoden I+II gegenüber den restlichen, fast gleich leistungsfähigen Kathoden. Durch die IR-Korrektur kommt es zu keiner wesentlichen Annäherung der Kurven.

Die unteren Kathoden weisen untereinander einen sehr ähnlichen Verlauf der Strom-Potential-Kurven auf, wobei jedoch die Kathode u.r. I+II aus diesem Verhalten durch eine viel größere Leistungsfähigkeit ausreißt. Die Lage der Kurven zueinander änderte sich durch die IR-Korrektur nicht wesentlich.

Im Vergleich zwischen unteren und oberen Kathoden zeigte sich, daß die Verläufe der Strom-Potential-Kurven relativ ähnlich waren, wobei jetzt eher die Kathode u.l. I+II durch relativ geringe Leistungsfähigkeit auffiel.

Prüfkörper 85 - S - 3:

Aus Gründen der verzögerten Herstellung wurden nur die Strom-Potential-Kurven der Kathoden oben links aufgenommen. Die Polarisation erfolgte bis auf ca. -450 mV [Cu/CuSO₄] bei Strömen bis ca. -20 µA.

Die Kurven zeigten sich klar nach ihrer Leistungsfähigkeit entsprechend dem Abstand zur Gegenelektrode gestaffelt, mit einer deutlich höheren Leistungsfähigkeit der Kathode I+II gegenüber den anderen. Durch die IR-Korrektur rückten die Kurven etwas näher zusammen.

7.5.1.2. Bestimmung der Parameter der Butler-Vollmer-Gleichung

(Die zugehörigen Diagramme befinden sich im Anhang D)

Der Verlauf der durchtrittskontrollierten Strom-Potential-Kurven läßt sich durch die Butler-Vollmer-Gleichung beschreiben [R1]:

$$i(U) = i_0 \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot (U - U_R)} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot (U - U_R)} \right) \quad (76)$$

mit

i_0	Austauschstromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
α	Durchtrittsfaktor [-]
F	Faradaykonstante (96487 As/mol)
z	Wertigkeit der Elektrodenreaktion [-] (=1 für Sauerstoffreduktion)
R	Allgemeine Gaskonstante (8,3144 J/molK)
T	Absolute Temperatur [K] (=273,16+°C)
$(U - U_R)$	Durchtrittsüberspannung [V]
U_R	Elektrodenruhepotential [V]

Für den kathodischen Teilast kann der erste Summand vernachlässigt werden, so daß sich die Gleichung bei einer Temperatur von 20 °C vereinfacht zu:

$$i(U) = i_0 \cdot \left(-e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot (U - U_R)} \right) \quad (77)$$

Zur Bestimmung der Parameter i_0, α, U_R wurde bei den Wertepaaren der gemessenen Strom-Potential-Kurven das Potential um den IR-Drop korrigiert, und die Stromwerte auf die Kathodenfläche von ca. 80 cm² bezogen. Die so erhaltenen Stromdichte-Potential-Kurven wurden in Diagrammen mit logarithmischer Stromachse und dekadischer Potentialachse aufgetragen. Dabei zeigte

sich, daß die so erhaltenen Kurven in diesem halblogarithmischen Maßstab annähernd Geraden entsprechen. Es wurden für alle Kurven natürlich-logarithmische Regressionsgeraden bestimmt, die zur weiteren Berechnung genutzt wurden, und als Tafel-Geraden angesehen werden konnten /T1/. Die Regressionsgeraden gehorchten der Funktion:

$$U = a + b \cdot \ln | i | \quad (78)$$

Ihr Bestimmtheitsmaß lag im Mittel bei $R^2 = 0,996$ bei einem Kleinstwert von 0,965. Aus der Steigung der Regressionsgeraden b im halblogarithmischen Diagramm wurde der Durchtrittsfaktor α berechnet (siehe auch Kap. 4.3.2.):

$$\alpha = 1 - \left(\frac{25,262}{b} \right) \quad (88)$$

Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit einer zur Stromdichteachse parallelen Gerade durch das (gemessene) Ruhepotential der Kathode U_R lieferte die jeweilige Austauschstromdichte i_0 .

Der Mittelwert der Austauschstromdichte aller Kathoden liegt bei $0,005 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und stimmt in seiner Größenordnung mit den Werten der Literaturzusammenstellung in /N1/ überein. Der Durchtrittsfaktor bestimmt sich im Mittel zu 0,585 (Tab. 7.2). Nach /R1/ liegen übliche Durchtrittsfaktoren zwischen 0,4 und 0,7.

Tab. 7.2: Zusammenstellung der gemittelten Parameter der Butler-Vollmer-Gleichung (das Ruhepotential ist dabei auf Cu/CuSO₄ bezogen)

	U_R [mV]	i₀ [μA/cm ²]	α [-]	U_R [mV]	i₀ [μA/cm ²]	α [-]	U_R [mV]	i₀ [μA/cm ²]	α [-]	U_R [mV]	i₀ [μA/cm ²]	α [-]
	35 - 0 - 1			35 - 0 - 2			35 - 0 - 3			Mischung 35 - 0		
oben	-158	0,002	0,531	-143	0,003	0,581	-214	0,006	0,601	-172	0,004	0,571
unten	-169	0,003	0,549	-165	0,005	0,592	-201	0,006	0,621	-177	0,005	0,585
∅	-163	0,003	0,540	-154	0,004	0,586	-208	0,006	0,610	-174	0,004	0,578
	65 - 0 - 1			65 - 0 - 2			65 - 0 - 3			Mischung 65 - 0		
oben	-110	0,003	0,513	-139	0,003	0,520	-117	0,003	0,543	-122	0,003	0,526
unten	-120	0,002	0,516	-148	0,003	0,523	-125	0,004	0,545	-131	0,003	0,528
∅	-115	0,003	0,515	-143	0,003	0,522	-121	0,004	0,544	-126	0,003	0,527
	85 - 0 - 1			85 - 0 - 2			85 - 0 - 3			Mischung 85 - 0		
oben	-150	0,004	0,615	-175	0,005	0,610	-258	0,018	0,622	-182	0,007	0,615
unten	-163	0,006	0,549	-173	0,005	0,598	–	–	–	-168	0,006	0,574
∅	-157	0,005	0,582	-174	0,005	0,604	-258	0,018	0,622	-176	0,006	0,596
	85 - S - 1			85 - S - 2			85 - S - 3			Mischung 85 - S		
oben	-135	0,004	0,613	-129	0,006	0,703	-167	0,011	0,670	-139	0,006	0,660
unten	-135	0,006	0,663	-136	0,006	0,661	–	–	–	-136	0,006	0,662
∅	-135	0,005	0,638	-131	0,006	0,682	-167	0,011	0,670	-138	0,006	0,661
	Rißbreite 0,10 mm			Rißbreite 0,25 mm			Rißbreite 0,50 mm			alle Prüfkörper		
∅	-143	0,004	0,569	-151	0,004	0,599	-173	0,007	0,590	-153	0,005	0,585

Die Steigung der Tafel-Geraden im halblogarithmischen Diagramm ist mit dem Durchtrittsfaktor bei Umwandlung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus durch folgenden Ausdruck verknüpft:

$$B = 2,303 \cdot \frac{25,262}{(1 - \alpha)} \quad (79)$$

Der Wert B gibt an welche Potentialänderung für die verzehnfachung des Stromes erforderlich ist. Der mittlere Durchtrittsfaktor von 0,585 bedeutet demnach eine Tafel-Neigung von ca. -140 mV/Stromdekade.

Tab. 7.3: Mittlere Tafel-Neigungen nach Kathodenpaaren für die verschiedenen Betonmischungen [mV/Stromdekade]

	Mischung 35 - 0	Mischung 65 - 0	Mischung 85 - 0	Mischung 85 - S
Kathoden I+II	-134	-118	-142	-151
Kathoden III+IV	-140	-128	-145	-175
Kathoden V+VI	-139	-126	-145	-195

Beim Vergleich der gemittelten Durchtrittsfaktoren für die einzelnen Prüfkörper fällt ein Anstieg mit steigender Rißbreite der Prüfkörper einer Betonmischung auf (Tab. 7.2). Bei den Prüfkörpern der Mischung 35 - 0 ist der Durchtrittsfaktor der unteren Kathoden stets höher als derjenige der oberen, bei den Prüfkörpern der Mischung 65 - 0 treten dabei kaum Unterschiede auf.

Die gemittelten Durchtrittsfaktoren für die jeweiligen Betonmischungen sind bei der Mischung 85 - S am höchsten, bei der Mischung 65 - 0 am niedrigsten. Betrachtet man die gemittelten Werte der Neigung der Tafel-Geraden für die Kathoden jeder Betonmischung, zeigt sich, daß bei den Mischungen 35 - 0, 65 - 0 und 85 - 0 der Unterschied nur gering ist, bei der Mischung 85 - S jedoch eine klare Steigerung in Richtung der äußeren Kathoden auftritt (Tab. 7.3).

7.5.2. Strom-Potential-Kurven der Anoden

(Die zugehörigen Diagramme befinden sich im Anhang E)

An den Prüfkörpern wurden die Anoden 1 (bei den Prüfkörpern 85 - 0 - 2 und 85 - S - 1 die Anode 2) im beaufschlagten und im unbeaufschlagten Zustand potentiostatisch polarisiert, und der sich einstellende Strom gemessen.

Prüfkörper 35 - 0 - 1:

Anode 1 wurde bis auf ca. -350 mV [Cu/CuSO₄] ausgelenkt, wobei sich im beaufschlagten Zustand ein Strom von ca. +55 µA und im unbeaufschlagten Zustand von ca. +35 µA einstellte. Damit ist das Verhalten der Anode eindeutig

aktiv. Durch die IR-Korrektur stiegen die Kurven noch etwas steiler an.

Prüfkörper 35 - 0 - 2:

Die Anode 1 wurde bis auf ca. -350 mV [Cu/CuSO₄] polarisiert, was in Strömen von ca. +140 µA im beaufschlagten, und ca. +95 µA im unbeaufschlagten Zustand resultierte, und einem aktiven Verhalten der Anode entspricht. Durch die IR-Korrektur wurde der Verlauf der Kurven deutlich steiler.

Prüfkörper 35 - 0 - 3:

Die Polarisation der Anode 1 erfolgte bis auf ca. -375 mV [Cu/CuSO₄]. Im beaufschlagten Zustand floß dabei ein Strom von ca. +180 µA, im unbeaufschlagten Zustand von ca. +120 µA. Somit ist die Anode eindeutig depassiviert. Die IR-Korrektur führt zu steileren Kurven.

Prüfkörper 65 - 0 - 1:

Die Anode 1 wurde bis auf ca. -150 mV [Cu/CuSO₄] ausgelenkt. Dafür, daß die Anoden noch passives Verhalten zeigen, spricht der nur geringe maximale Strom von ca. +1,4 µA relativ unabhängig von der Beaufschlagung. Die Wirkung der IR-Korrektur auf den Verlauf der Kurven bleibt gering.

Prüfkörper 65 - 0 - 2:

Die Auslenkung der Anode 1 geschah bis auf ca. -175 mV [Cu/CuSO₄]. Der Stromfluß erreichte unabhängig von der Beaufschlagung nur maximal ca. +2,5 µA. Damit kann die Anode als passiv gelten. Die IR-Korrektur ändert den Verlauf der Kurven nicht.

Prüfkörper 65 - 0 - 3:

Die Anode 1 wurde bis auf ca. -150 mV [Cu/CuSO₄] polarisiert. Der Strom erreichte im beaufschlagten Zustand maximal +25 µA, im unbeaufschlagten Zustand ca. +10 µA. Bei dieser Anode hat demnach die Depassivierung eingesetzt. Die IR-Korrektur führte zu einem geringfügig steileren Verlauf der Kurve im beaufschlagten Zustand.

Prüfkörper 85 - 0 - 1:

Die Anode 1 wurde bis auf ca. -150 mV [Cu/CuSO₄] ausgelenkt. Die Stromstärke erreichte im beaufschlagten Zustand maximal ca. +5 µA, im unbeaufschlagten Zustand ca. +2 µA. Die Anode kann noch als passiv gelten. Der Einfluß der IR-Korrektur auf den Kurvenverlauf blieb minimal.

Prüfkörper 85 - 0 - 2:

Die Stromstärke bei der Polarisierung der Anode 2 bis auf ca. -250 [Cu/CuSO₄] erreichte im beaufschlagten Zustand maximal ca. +7 µA, im unbeaufschlagten Zustand ca. +5 µA. Das Verhalten der Anode ist damit noch passiv. Die IR-Korrektur wirkte sich kaum auf den Verlauf der Kurven aus.

Prüfkörper 85 - S - 1:

Die Polarisierung der Anode 2 reichte bis auf ca. -150 mV [Cu/CuSO₄]. Der Stromfluß unterschied sich nach beaufschlagtem und unbeaufschlagtem Zustand kaum, und lag maximal bei ca. +5 µA. Die IR-Korrektur änderte die Kurven so gut wie gar nicht.

Prüfkörper 85 - S - 1:

Die Auslenkung der Anode 2 erfolgte bis auf ca. -200 mV [Cu/CuSO₄]. Der Strom erreichte im beaufschlagten wie auch im unbeaufschlagten Zustand einen Maximalwert von ca. +3 µA. Das zeigt ein passives Verhalten der Anode. Die IR-Korrektur bleibt ohne Einfluß auf den Kurvenverlauf.

7.6. Galvanostatische Messungen

7.6.1. Ausschaltpotentialmessungen

(Die zugehörigen Diagramme befinden sich im Anhang F)

Zur Überprüfung ob bei der IR-Korrektur der potentiostatisch gemessenen Strom-Potential-Kurven der ohm'sche Spannungsabfall in seiner Höhe richtig erfaßt wurde, sind zusätzlich Ausschaltpotentialmessungen an den Kathoden

oben links der Prüfkörper 35 - 0 - 1, 65 - 0 - 1 und 85 - S - 1, bzw. an den Kathoden oben rechts des Prüfkörpers 85 - 0 - 1 durchgeführt worden.

Der galvanostatische Polarisationsstrom sorgte an den Kathoden für ein negativer werdendes Potential. Unmittelbar nach dem Ausschalten des Stromes sprang das Potential auf positivere Werte, um dann im weiterhin außenstromlosen Zustand langsam noch positiver zu werden. Dies ist auf die unterschiedlichen Zeitkonstanten der elektrochemischen Polarisation und des ohm'schen Spannungsabfalls zurückzuführen /B1/. Da der ohm'sche Spannungsabfall (auch IR-Drop) vom Strom und vom Elektrolytwiderstand abhängt, wurde er mit zunehmendem galvanostatischem Strom größer, und war an den äußeren Kathoden größer als an den inneren. Bei einer konstanten Stromstärke zeigte sich keine Abhängigkeit von der momentanen Höhe des Potentials.

Prüfkörper 35 - 0 - 1:

Die Höhe des IR-Drops reichte von kaum meßbar bei kleinem galvanostatischem Strom an den inneren Kathoden bis zu fast 100 mV bei der höchsten Stromstufe an den äußeren Kathoden.

Prüfkörper 65 - 0 - 1:

Auch hier war der Spannungsabfall durch das Ausschalten des Stromes an den Kathoden I+II bei niedrigem Strom kaum meßbar. Der höchste Spannungsabfall betrug ca. 60 mV an den Kathoden V+VI beim höchsten Strom.

Prüfkörper 85 - 0 - 1:

Die höchsten Spannungsabfälle traten beim größten Strom an den Kathoden III+IV und V+VI mit ca. 90 mV auf. Bei niedrigem Strom war der Spannungsabfall an den Kathoden I+II nur gering.

Prüfkörper 85 - S - 1:

Auch bei niedrigem Strom lag der IR-Drop an den Kathoden I+II schon bei ca. 20 mV. Der höchste Spannungsabfall lag bei ca. 450 mV beim höchsten Strom an den Kathoden V+VI.

Berechnung der Elektrolytwiderstände aus dem ohm'schen Spannungsabfall:

Da der ohm'sche Spannungsabfall aus dem fließenden Strom und dem Widerstand der Kathoden zur Referenzelektrode resultiert, und nach dem ohm'schen Gesetz der Gleichung

$$\Delta U = I \cdot R \quad (80)$$

gehört, läßt sich der Elektrolytwiderstand aus dem gemessenen Potentialabfall und der galvanostatischen Stromstärke berechnen.

Bei der Berechnung der Elektrolytwiderstände zwischen den Kathodenpaaren und der Referenzelektrode Titan 1 wurde für jede der drei galvanostatischen Stromstärken die bei den Ausschaltungen der Ströme gemessenen Spannungsabfälle gemittelt (aufgrund des kleinsten Meßintervalls der Data-Logger von 1 s, war der gemessene Spannungsabfall bei derselben Stromstärke leicht unterschiedlich). Somit ließen sich für jedes der untersuchten Kathodenpaare entsprechend den drei Stromstärken auch drei Werte für den Elektrolytwiderstand berechnen. Aus diesen Werten, die nur in geringem Maße unterschiedlich waren, wurde wiederum ein Mittelwert gebildet.

Beim Vergleich der gemessenen und berechneten Elektrolytwiderstände fällt auf, daß die größten Abweichungen bei allen Prüfkörpern an den Kathoden I+II zu beobachten ist (Tab. 7.4). Allerdings sind diese Widerstände, mit Ausnahme des Prüfkörpers 85 - S - 1, sowieso sehr gering, so daß der Einfluß der Meßgenauigkeit besonders hoch wird. Insgesamt wurden die Widerstände der Kathoden I+II stets zu niedrig berechnet. Die Widerstände der übrigen Kathoden wurden fast alle zu hoch berechnet. Die geringste Abweichung ergab sich bei den Kathoden III+IV und V+VI des Prüfkörpers 85 - S - 1, was vermutlich auf die sehr hohen Widerstände und den damit schwachen Einfluß der Meßgenauigkeit zurückzuführen ist. Beim Vergleich der berechneten und gemessenen Widerstände muß noch darauf hingewiesen werden, daß die gemessenen Werte mit einem Wechselstromwiderstandsmeßgerät ermittelt wurden, und damit der Impedanz entsprechen, wohingegen die berechneten Werte aus

der mit Gleichstrom durchgeführten Ausschaltpotentialmessung stammen (siehe auch Kap 6.3.).

Tab 7.4: Vergleich der gemessenen und aus der Ausschaltmessung berechneten Elektrolytwiderstände zwischen der Referenzelektrode Titan 1 und den Kathodenpaaren

Kathodenpaar	gemessener Elektrolytwiderstand [Ohm]	berechneter Elektrolytwiderstand [Ohm]
35 - 0 - 1 oben links I+II	680	427
35 - 0 - 1 oben links III+IV	1994	2093
35 - 0 - 1 oben links V+VI	3802	4043
65 - 0 - 1 oben links I+II	825	717
65 - 0 - 1 oben links III+IV	1682	1883
65 - 0 - 1 oben links V+VI	2569	2793
85 - 0 - 1 oben rechts I+II	1508	1276
85 - 0 - 1 oben rechts III+IV	2560	2703
85 - 0 - 1 oben rechts V+VI	3172	3747
85 - S - 1 oben links I+II	5176	4031
85 - S - 1 oben links III+IV	10518	10337
85 - S - 1 oben links V+VI	16218	16736

Die Ausschaltpotentialmessung zeigt, daß der ohm'sche Spannungsabfall im Elektrolyten bei der Aufnahme der Strom-Potential-Kurven durch die erfolgte IR-Korrektur auf geeignete Weise nachträglich eliminiert werden kann, da die aus dem Potentialabfall bei der Ausschaltmessung berechneten Widerstände in etwa den gemessenen Werten entsprechen.

7.6.2. Messung der Stromverteilung bei galvanostatischer Strombeaufschlagung

(Die zugehörigen Diagramme befinden sich im Anhang G)

Die Kathoden oben links I+II der Prüfkörper 35 - 0 - 1, 65 - 0 - 1 und 85 - S - 1 sowie die Kathoden oben rechts des Prüfkörpers 85 - 0 - 1 wurden in fünf Stu-

fen mit galvanostatischen Strömen bis ca. $-50\text{ }\mu\text{A}$ beaufschlagt, und die Verteilung des Stroms auf die drei Kathodenpaare gemessen.

Prüfkörper 35 - 0 - 1:

Schon bei der kleinsten Stromstärke von $-2,5\text{ }\mu\text{A}$ fließen fast 40 % des Gesamtstroms über das Kathodenpaar I+II, der restliche Strom fließt mit einem etwas höheren Anteil der Kathoden III+IV über die beiden anderen Kathodenpaare. Bis zur Verzehnfachung des Stromes auf $-25\text{ }\mu\text{A}$ steigt der Anteil der Kathoden I+II nur gering auf ca. 43 %, und die Anteile der beiden anderen Kathodenpaare sinken in etwa gleichem Maße. Bei einer weiteren Stromsteigerung auf $-50\text{ }\mu\text{A}$ steigt der Anteil des Stromflusses über das Kathodenpaar I+II in starker Weise auf fast 50 %, wohingegen besonders der Anteil der äußeren Kathoden übermäßig stark abfällt.

Prüfkörper 65 - 0 - 1:

Bei geringer Strombeaufschlagung von $-2,5\text{ }\mu\text{A}$ liegt der Anteil der Kathoden I+II schon bei einem Wert von fast 50 % am Gesamtstrom. Die beiden anderen Kathodenpaare liegen in etwa gleichauf bei ca. 25 %. Bis zur Stromstärke von $-25\text{ }\mu\text{A}$ fällt der Anteil der Kathoden I+II zunächst geringfügig und steigt dann wieder leicht auf ca. 50 %. Die Anteile der beiden anderen Kathoden steigen dementsprechend zunächst leicht an, und sinken dann wieder auf ca. 25 %. Bei der weiteren Stromerhöhung auf $-50\text{ }\mu\text{A}$ steigt der Anteil des Kathodenpaares I+II auf über 50 %

Prüfkörper 85 - 0 - 1:

Bei Beginn der Beaufschlagung mit der geringen Stromstärke von $-2,5\text{ }\mu\text{A}$ verteilt sich der Strom relativ gleichmäßig auf die drei Kathodenpaare. Mit steigender Stromstärke nimmt der Anteil des Kathodenpaares I+II immer stärker zu, und liegt schließlich bei ca. 45 %. Dementsprechend sinkt der Anteil der übrigen Kathodenpaare, wobei die Abnahme am Kathodenpaar V+VI etwas höher ist als am Kathodenpaar III+IV, so daß das äußere Paar letztlich den geringsten Stromanteil von ca. 25 % hat.

Prüfkörper 85 - S - 1:

Bei diesem Prüfkörper verteilt sich der Strom zunächst zu etwa 50 % auf das Kathodenpaar I+II und zu je ca. 25 % auf die beiden anderen Kathodenpaare. Bis zur Stromerhöhung auf $-10\ \mu\text{A}$ ändert sich diese Verteilung nur minimal zugunsten des Kathodenpaares I+II. Bei weiterer Stromsteigerung bis auf $-50\ \mu\text{A}$ nimmt der Anteil dieser Kathoden auf bis zu 65 % sehr stark zu. Folgerichtig nehmen die Anteile der beiden anderen Kathodenpaare ab, wobei der Anteil der Kathoden V+VI deutlich unter den der Kathoden III+IV sinkt und nur noch ca. 15 % beträgt.

Der Vergleich der Stromanteile der Kathoden eines Prüfkörpers bei der galvanostatischen Strombeaufschlagung mit den aus den Widerständen zwischen Kathoden und Gegenelektrode als Kehrwert berechneten Leitfähigkeiten zeigt, daß die Aufteilung des Stromes maßgeblich durch die Elektrolytwiderstände bestimmt wird. Bei allen Prüfkörpern sinkt mit steigendem Gesamtstrom der Anteil der Kathodenpaare III+IV und V+VI, und der Anteil der Kathoden I+II steigt teilweise stark an.

7.7. Zusammenfassung und Bewertung der Versuchsergebnisse

Elektrolytwiderstand des Betons

Es zeigte sich, daß die Höhe des Elektrolytwiderstands weitgehend unabhängig von der Festigkeitsklasse des Betons war (s. Anhang A). Die Elektrolytwiderstände zwischen Anoden bzw. Referenzelektroden und Kathoden in den Betonen aus den Mischungen 35 - 0, 65 - 0 und 85 - 0 bewegten sich jeweils abstandsabhängig alle in derselben Größenordnung zwischen ca. 500 (Kathoden I+II) und 4500 Ohm (Kathoden V+VI).

Allerdings hatte der Einfluß der Silicastaubzugabe zum Beton bei Verringerung des Zementgehalts einen sehr großen Einfluß auf die Größe der Elektrolytwiderstände (Abb. 7.1, 7.2).

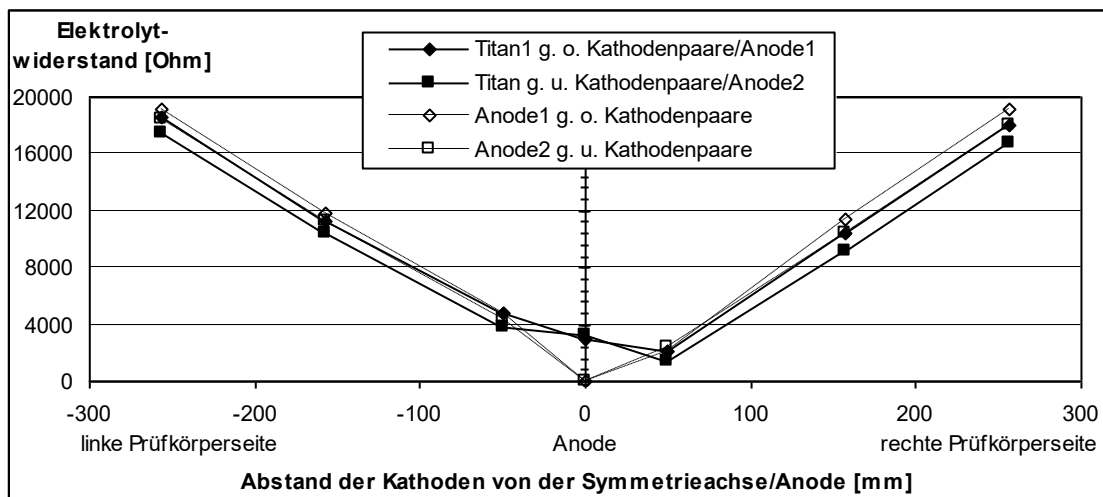


Abb. 7.1: Gemessene Widerstände am Prüfkörper 85 - S - 3

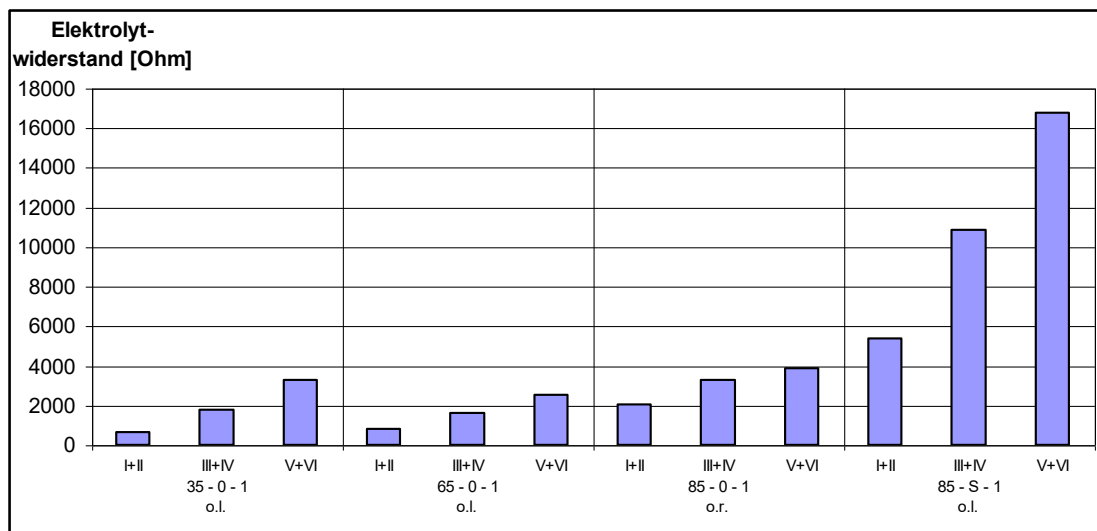


Abb. 7.2: Elektrolytwiderstände zwischen Referenzelektrode und Kathoden an Prüfkörpern im Alter von ca. 130 Tagen

Die Widerstände der Prüfkörper der Mischungen 85 - S liegen durchschnittlich fünfmal höher als die der anderen Mischungen. Die Erhöhung des Elektrolytwiderstandes hat seine Ursache in der Verfeinerung der Porenstruktur durch die puzzolanische Wirkung des Silicastaubes /G3/.

Bei allen Kathoden waren die Widerstände zwischen den Anoden bzw. Referenzelektroden und den oberen Kathoden höher als zwischen den Anoden bzw. Referenzelektroden und den unteren Kathoden. Der Grund dafür liegt da-rin, daß die oberen Kathoden näher an der Betonoberfläche und damit in der durch

Austrocknung stärker betroffenen Betonrandzone liegen.

Strom-Potential-Kurven der Kathoden

Durch die Aufnahme von Strom-Potential-Kurven an den Kathoden sollte untersucht werden, wie hoch die Leistungsfähigkeit der Kathoden beim Verbrauch der bei einer anodischen Reaktion freiwerdenden Elektronen war. Das für den Elektronenverbrauch zur Verfügung stehende Oxidationsmittel ist Sauerstoff, der unter Mitwirkung von Wasser an der Kathodenoberfläche zu Hydroxidionen reduziert wird. Die Kathoden unterschieden sich gemäß dem Prüfkörperaufbau durch den Abstand zur Anode bzw. Referenzelektrode sowie durch eine unterschiedliche Betondeckung.

Bei fast allen gemessenen Strom-Potential-Kurven der Kathoden in den Prüfkörpern war eine klare Staffelung in der Leistungsfähigkeit zu beobachten (s. Anhang C). Dabei zeigten die Kathodenpaare bei gleicher Polarisierung mit zunehmendem Abstand geringere Ströme. Diese erwartete Staffelung liegt darin begründet, daß ein Teil der zwischen Anode und Kathode bestehenden Potentialdifferenz zur Überwindung des Elektrolytwiderstandes zwischen Anode (bzw. Arbeitselektrode) und Kathode verbraucht wird. Dies wird auch als ohm'scher Spannungsabfall bezeichnet, da die Größe dieses Spannungsabfalls proportional zum Verhältnis von Widerstand und Strom ist. Nur der restliche Teil der Treibspannung steht zur Polarisierung der Kathode tatsächlich zur Verfügung. Da der Elektrolytwiderstand mit zunehmendem Abstand zunimmt, wurden die entfernteren Kathoden nicht so stark polarisiert, und dementsprechend geringere Strombeträge gemessen.

Es wurde erwartet, daß sich durch die vorgenommene Potentialkorrektur um den ohm'schen Spannungsabfall (IR-Drop) ein gemeinsamer Verlauf der Strom-Potential-Kurven zumindest der Kathoden desselben Prüfkörpers ergibt. Dies wurde jedoch nur bei den Kathoden in den Prüfkörpern der Mischungen 35 - 0 (Abb. 7.3a,b) und 65 - 0 mit z. T. größeren Streuungen erreicht (s. Anhang C). Bei den übrigen Prüfkörpern kam es zwar immer zu einer gewissen Annäherung der Kurven, doch waren die Abweichungen auch nach der

Korrektur erheblich.

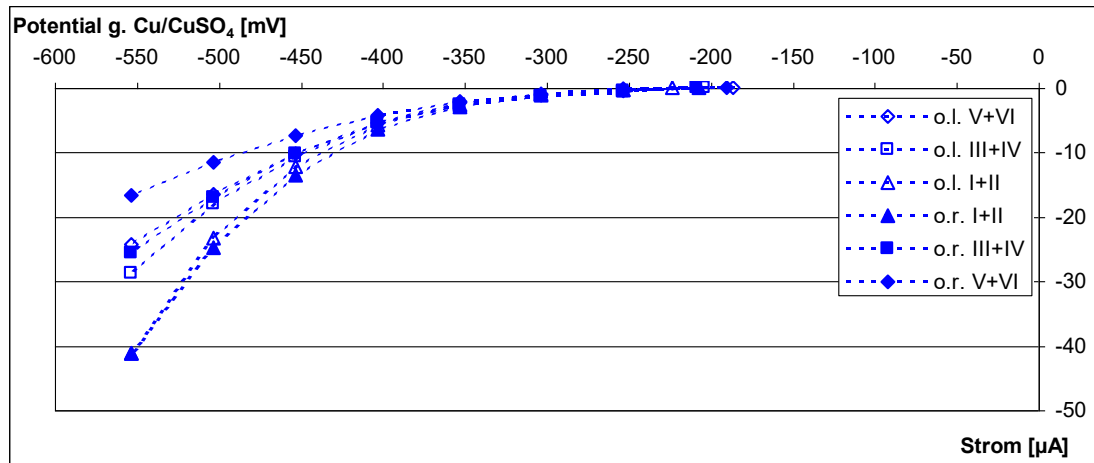


Abb. 7.3a: Gemessene Strom-Potential-Kurven für den Prüfkörper 35 - 0 - 3 oben

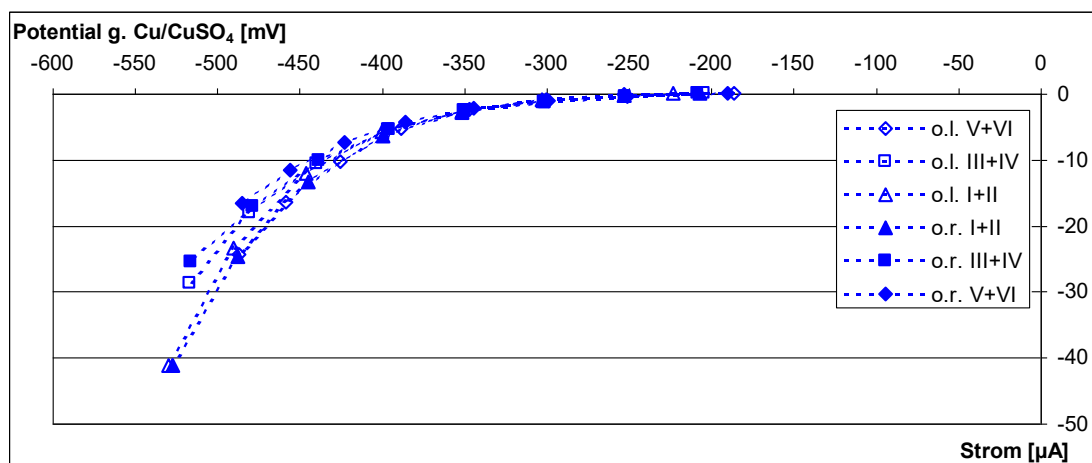


Abb. 7.3b: IR-korrigierte Strom-Potential-Kurven für den Prüfkörper 35 - 0 - 3 oben

Betrachtete man die korrigierten Strom-Potential-Kurven sämtlicher Kathoden einer Betonmischung, so konnte bei den Mischungen 35 - 0 und 65 - 0 festgestellt werden, daß ihre Verläufe bzw. Krümmungen relativ ähnlich waren, so daß man sie aufeinanderschieben könnte. Bei den Mischungen 85 - 0 und 85 - S war es so, daß auch nach der IR-Korrektur des Potentials die Kurven der Kathoden I+II immer noch die stärksten Krümmungen, d. h. die größte Leistungsfähigkeit besaßen. Das deutet darauf hin, daß die Polarisationswiderstände der nah am Riß gelegenen Kathoden bei diesen Mischungen niedriger

waren als die der übrigen Kathoden.

Zur weiteren Untersuchung wurde versucht, den Verlauf der korrigierten Strom-Potential-Kurven der Kathoden durch die Butler-Vollmer-Gleichung zu beschreiben /B3, R1/. Zunächst wurden die bei der Aufnahme der Strom-Potential-Kurven gemessenen Stromebeträge auf die Kathodenflächen von ca. 80 cm² bezogen (Stromdichte). Die Wertepaare aus Potential und Stromdichte wurden dann in Diagramme mit logarithmischer Stromdichte-Achse und linearer Potentialachse eingetragen (s. Anhang D). Bei allen Kurven ergab sich in dieser halblogarithmischen Darstellung ein überwiegend sehr exakter Tafel-Bereich.

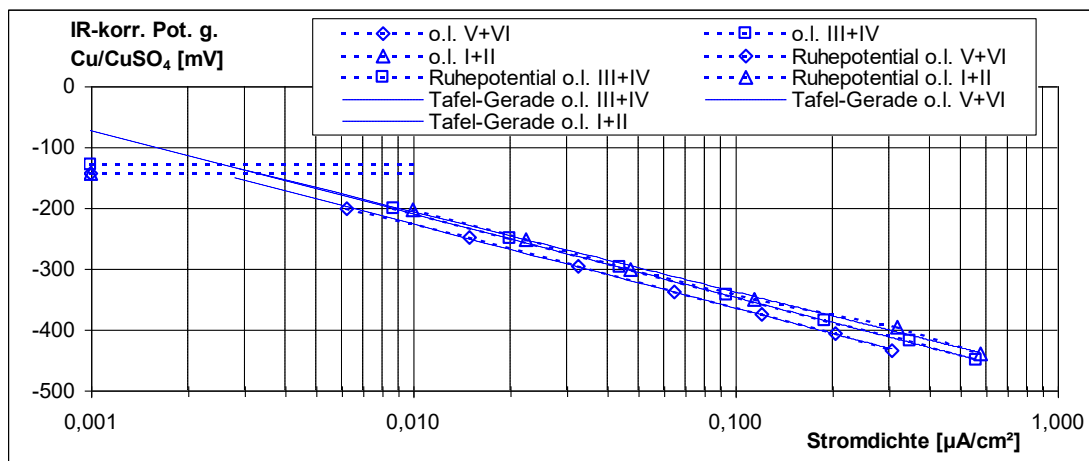


Abb. 7.4: Halblogarithmische Darstellung der IR-korrigierten Stromdichte-Potential-Kurven mit Tafel-Geraden für den Prüfkörper 35 - 0 - 2 oben links

Die Tafel-Geraden wurden dann durch natürlich-logarithmische Regressionsgeraden (durchschnittliches Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,996$) bestimmt /R1, T1/ (Abb. 7.4.). Mit dem gemessenen Ruhepotential der Kathoden und den aus den Tafel-Geraden berechneten Größen Austauschstromdichte und Durchtrittsfaktor (s. Kap. 4.3.2.) standen anschließend drei Parameter zur Beschreibung des Kurvenverlaufs durch die Butler-Vollmer-Gleichung zur Verfügung. Die Gültigkeit der Butler-Vollmer-Gleichung muß auf den Potentialbereich beschränkt bleiben, in dem die Parameter bestimmt wurden. Bei negativeren Potentialen müssen die Strom-Potential-Kurven nicht mehr zwingend den Tafel-Geraden folgen, da die Tafel-Geraden nur der durchtrittsbestimmten Kathodenreaktion

entsprechen.

Tab. 7.5: Mittlere Tafel-Neigungen nach Kathodenpaaren für die verschiedenen Betonmischungen [mV/Stromdekade]

Kathodenpaare	Mischung 35 - 0	Mischung 65 - 0	Mischung 85 - 0	Mischung 85 - S
I+II	-134	-118	-142	-151
III+IV	-140	-128	-145	-175
V+VI	-139	-126	-145	-195
alle Kathoden	-138	-123	-144	-172

Nützlich für den Vergleich des Kurvenverlaufs ist die aus dem Durchtrittsfaktor berechnete Tafel-Neigung, die angibt, wie stark eine Kathode polarisiert werden mußte, um eine verzehnfachung des Stromes zu erreichen (Tab 7.5.).

Der Vergleich der für die Kathoden I+II, III+IV und V+VI gemittelten Werte ließ erkennen, daß die Tafel-Neigungen für die Mischungen ohne Silicastaub bei allen Kathoden relativ nah beieinanderliegen. Bei der silicastaubhaltigen Mischung 85 - S waren die Unterschiede der Werte deutlich größer. Demnach hatten die Kathoden I+II trotz der IR-Korrektur durchschnittlich eine höhere Leistungsfähigkeit als die äußeren Kathoden. Bei den unkorrigierten Kurven war dieser Effekt erwartet worden. Durch die IR-Korrektur hätte er eigentlich, wie bei den anderen Mischungen verschwinden müssen. Die höhere Leistungsfähigkeit deutet auf einen geringeren Polarisationswiderstand dieser Kathoden hin, der u. U. durch eine vom Riß her erfolgte Durchfeuchtung des Betons im Bereich der Kathoden I+II zurückzuführen ist.

Zur Kontrolle, ob der ohm'sche Spannungsabfall durch die IR-Korrektur korrekt erfaßt wurde, wurden Ausschaltpotentialmessungen an je einem Prüfkörper jeder Mischung durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die gemessenen Widerstände in den Prüfkörpern mit den aus dem Potentialsprung und dem zugehörigen galvanostatischen Strom bei der Ausschaltmessung berechneten Widerständen übereinstimmten (s. Anhang F).

Bei der Mittelung der Tafel-Neigungen aller Kathoden einer Mischung fällt auf, daß die Kathoden der Mischung 85 - S die stärkste Polarisierung zur Steigerung

des Stromes erforderten, was u. U. auf eine Beeinflussung (Erhöhung) des Polarisationswiderstandes durch den Silicastaubgehalt hindeutet.

Elementströme

Nur bei den Prüfkörpern der Mischung 35 - 0 sowie den Prüfkörpern mit der Rißweite 0,5 mm der anderen Mischungen kam es zu deutlich meßbaren Korrosionsströmen (Anhang H). An den übrigen Prüfkörpern war anscheinend eine Depassivierung der Anoden während des Untersuchungszeitraums noch nicht erreicht.

Tab 7.6. zeigt die gemessenen Korrosionspotentiale der Makroelemente aus Anoden und unteren bzw. oberen Kathoden nach ca. 100 Tagen Beaufschlagungszyklus (Abweichungen infolge späterer Prüfkörperherstellung)

Tab. 7.6: Korrosionspotentiale nach ca. 100 Tagen Beaufschlagung

Prüfkörper	Korrosionspotential g. Cu/CuSO ₄ [mV]		Beaufschlagungsdauer [d]
	Anode 1	Anode2	
35 - 0 - 1	-393	-403	99
35 - 0 - 2	-420	-439	99
35 - 0 - 3	-480	-503	99
65 - 0 - 1	-137	-141	89
65 - 0 - 2	-188	-178	89
65 - 0 - 3	-275	-219	89
85 - 0 - 1	-127	-118	95
85 - 0 - 2	-183	-287	95
85 - 0 - 3	-478	-475	76
85 - S - 1	-170	-230	95
85 - S - 2	-235	-182	95
85 - S - 3	-366	-420	57

Die höchsten Ströme stellten sich an den Prüfkörpern 35 - 0 - 2 und 35 - 0 - 3 ein (Abb. 7.5.). Die gemessenen Ströme zwischen ca. 50 (unbeaufschlagt) und

120 μA (beaufschlagt) bewirken, wenn unterstellt wird, daß die maximal zur Verfügung stehende Anodenfläche von ca. 11 cm^2 vollständig korrigieren, Stromdichten zwischen ca. 5 und 11 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und damit Abtragungsraten zwischen ca. 0,05 und 0,13 mm/a . Es ist jedoch davon auszugehen, daß nur Teilbereiche der Anode korrodieren, und sich dort deutlich höhere Abtragsraten ergeben. Das Flächenverhältnis zwischen kurzgeschlossenen Kathoden und Anoden lag bei allen Elementen bei ca. $A_K/A_A = 44$. Die starken Elementstromspitzen während der Rißbeaufschlagung mit Chloridlösung sind auf das Absinken des Anodenpotentials durch den Chlorideinfluß und die Verringerung des anodischen Polarisationswiderstandes zurückzuführen. So war bei der Aufnahme der Strom-Potential-Kurven der Anoden an den bereits depassivierten Anoden der Prüfkörper der Mischung 35 - 0 eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit der beaufschlagten Anoden und ihr um bis zu ca. 100 mV negativeres Ruhepotential als das der unbeaufschlagten Anoden zu bemerken.

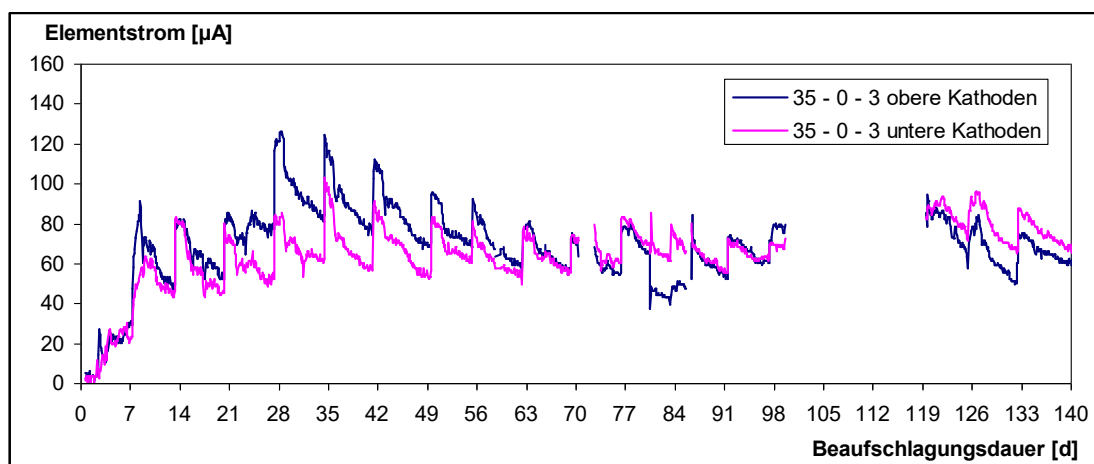


Abb. 7.5: Dauerelementstrommessung am Prüfkörper 35 - 0 - 3

Die anfänglichen Unterschiede im Elementstrom zwischen den Makroelementen mit unteren bzw. oberen Kathoden lagen in den Unterschieden an den jeweiligen Anoden, da sich dort der Korrosionsprozeß erst entwickeln muß. Dabei spielen mehrere Faktoren wie der Rißverlauf, die freiliegende Stahloberfläche und die jeweiligen Umgebungsbedingungen im Beton eine Rolle. Beim Prüfkörper 35 - 0 - 1 liefert zunächst das Makroelement mit den unteren

Kathoden höhere Elementströme, beim Prüfkörper 35 - 0 - 3 das Makroelement mit den oberen Kathoden. Im weiteren Verlauf stellten sich bei beiden Makroelementen eines Prüfkörpers gleich hohe Ströme ein. Daher konnte ein den Korrosionsprozeß verlangsamernder Einfluß der Sauerstoffdiffusion auf die Leistungsfähigkeit der Kathoden nicht gefunden werden. Bei den Prüfkörpern mit der Rißbreite 0,5 mm der hochfesten Betone ohne Silicastaubgehalt (65 - 0 - 3 und 85 - 0 - 3) lagen die gemessenen Elementströme zwischen ca. 20 (unbeaufschlagt) bis 60 μA (beaufschlagt) beim 65 - 0 - 3 und 50 (unbeaufschlagt) bis 100 μA (beaufschlagt) beim 85 - 0 - 3, was bei Korrosion der gesamten Anodenfläche zu Stromdichten von ca. 2 bis 9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und Abtragungsraten von ca. 0,02 bis 0,11 mm/a führt.

Bei dem Prüfkörper 85 - S - 3 aus hochfestem Beton mit Silicastaubgehalt lagen die gemessenen Elementströme nur zwischen ca. 10 und 30 μA , was zu Stromdichten von ca. 1 bis 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ und Abtragungsraten von 0,01 bis 0,03 mm/a, wiederum bei vollständig korrodierender Anodenfläche, bewirkt. Der Grund für den deutlich niedrigeren Elementstrom als bei den anderen Mischungen kann in erster Linie in den sehr hohen Elektrolytwiderständen gesehen werden. Auch die u. U. durch einen im Vergleich zu den silicastaubfreien Mischungen höheren Polarisationswiderstand größeren Tafel-Neigung der Stromdichte-Potential-Kurven der Kathoden in der Mischung 85 - S können für geringere Elementströme verantwortlich sein.

Stromverteilung

Durch die galvanostatische Strombeaufschlagung der Kathoden in je einem Prüfkörper einer jeden Betonmischung wurde deutlich, daß sich der Gesamtstrom in etwa entsprechend der elektrolytischen Leitfähigkeit bzw. des Widerstands zwischen Kathoden und Gegenelektrode auf die jeweiligen Kathoden verteilt (Anhang G). Dabei konnte beobachtet werden, daß es mit steigendem Gesamtstrom bei allen Prüfkörpern zu einem Anstieg des Anteils der am nächsten zur Gegenelektrode gelegenen Kathoden I+II kam. Besonders stark war diese Änderung beim silicastaubhaltigen Prüfkörper 85 - S - 1 ausgeprägt, bei

dem der Anteil des Kathodenpaares bei einem Gesamtstrom von $-2,5 \mu\text{A}$ bei ca. 50 % lag, und bei Steigerung des Stroms auf $-50 \mu\text{A}$ auf ca. 66 % zunahm.

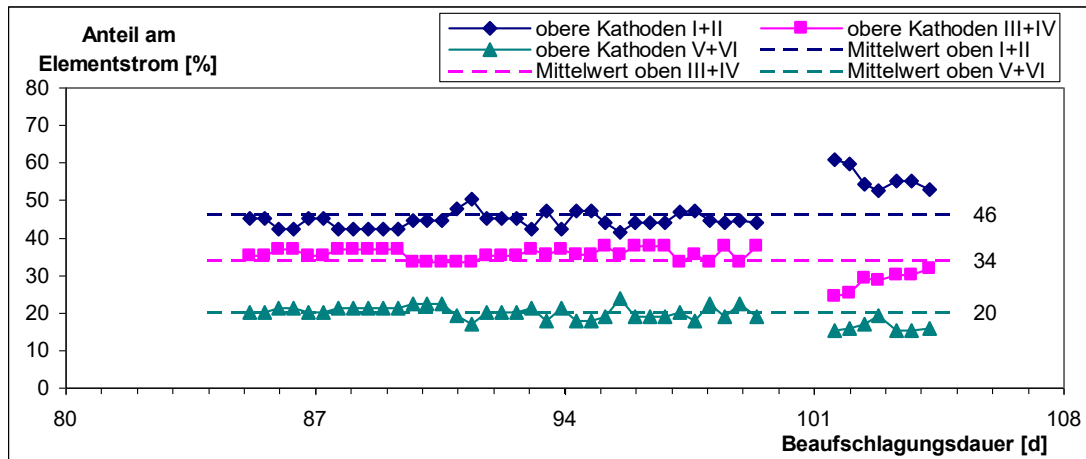


Abb. 7.6: Stromverteilung bei der Dauerelementstrommessung am Prüfkörper 85 - S - 3 oben

Beim Vergleich mit den bei der Dauerelementstrommessung gemessenen Werten zeigt sich dieses Verhalten auch am Korrosionselement im Prüfkörper 85 - S - 3 (Abb. 7.6.). Als nach ca. einwöchiger Unterbrechung der Kurzschluß zwischen Kathoden und Anode wiederhergestellt wurde, und deshalb unmittelbar danach ein überdurchschnittlich hoher Elementstrom floß, war der Anteil der Kathoden I+II ca. 15 % höher als bei niedrigeren Elementströmen. Dies läßt sich auf die höhere Leistungsfähigkeit der Kathoden I+II zurückführen, die sich auch bei der Aufnahme der Strom-Potential-Kurven an den Kathoden in der Mischung 85 - S ergab. Bei den Prüfkörpern der silicastaubfreien Mischungen zeigten sich i. d. R. Steigerungen des Stromanteils der Kathoden I+II um nur ca. 5 % bei höheren Gesamtströmen.

Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit durch Überlagerung der Strom-

Potential-Kurven für die Anoden und Kathoden

Um auf den sich einstellenden Elementstrom schließen zu können, wurden die gemessenen Strom-Potential-Kurven der Anoden und Kathoden, die bei der Dauerelementstrommessung in einem Prüfkörper ein Makroelement bilden sollten gemeinsam in ein Diagramm gezeichnet (Abb. 7.7). Da die Kathoden alle in denselben Stufen polarisiert wurden, ließen sich die Stromwerte bei demselben Potential addieren, so daß für die Kathoden *eine* Strom-Potential-Kurve zur Verfügung stand.

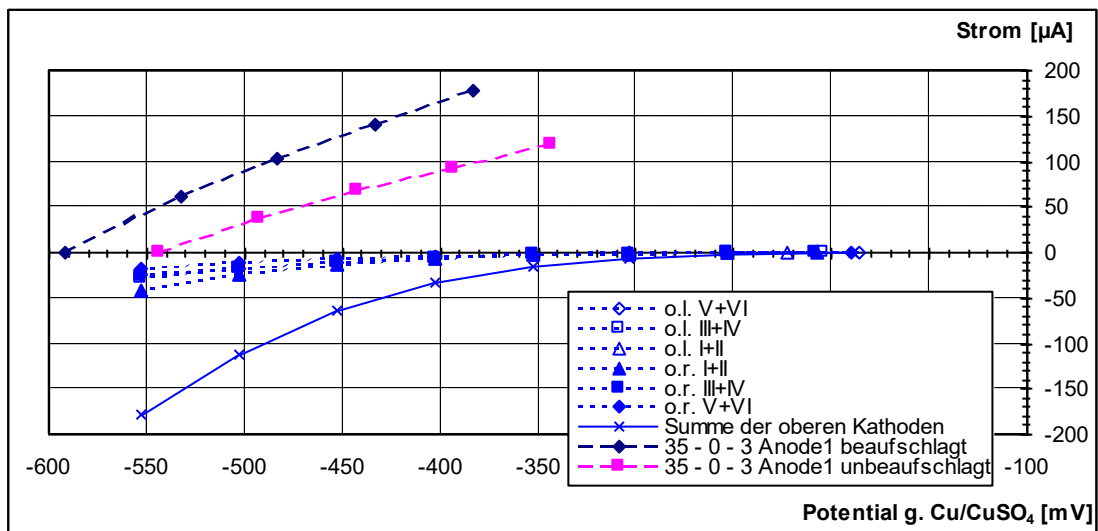


Abb. 7.7: Gemeinsame Darstellung von anodischer und kathodischen Strom-Potential-Kurven für das Makroelement aus oberen Kathoden und Anode1 im Prüfkörper 35 - 0 - 3

Der sich einstellende Elementstrom konnte dort abgelesen werden, wo kathodischer und anodischer Strom dem Betrag nach gleich waren. Das Potential an dieser Stelle entsprach aber weder dem anodischen noch dem kathodischen Korrosionspotential, sondern einem Wert zwischen beiden. Wurden statt den gemessenen Kurven allerdings die IR-korrigierten Kurven verwendet, konnte das anodische Korrosionspotential sowie ein mittleres kathodisches Korrosionspotential für den Elementstrom abgelesen werden. Da die Wertepaare für die Strom-Potential-Kurven der Kathoden nach der IR-Korrektur nicht mehr

einheitliche Potentialstufen aufwiesen, mußten für die Addition die Stromwerte in bestimmten Potentialen mit Hilfe der Butler-Vollmer-Gleichungen für die Kathoden berechnet werden. Die Potentialdifferenz zwischen anodischem und kathodischem Korrosionspotential entspricht dem ohm'schen Spannungsabfall im Elektrolyten, d. h. dem Produkt aus Elementstrom und einem Elektrolytwiderstand zwischen Anode und Kathoden.

Da zum Zeitpunkt der Aufnahme der Strom-Potential-Kurven nur die Anoden in den Prüfkörpern der Mischung 35 - 0 aktives Verhalten zeigten, konnten nur für diese die Elementströme graphisch konstruiert bzw. berechnet werden (s. Anhang I).

Tab. 7.7: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Elementströmen

Prüfkörper/ Kathoden	Zustand der Anode	I_{korr} berechnet [μA]	I_{korr} gemessen [μA]	ohm'scher Span- nungsabfall (be- rechnet)
35 - 0 - 1 oben	beaufschlagt	50	55	1060
	unbeaufschlagt	33	30	1242
35 - 0 - 2 oben	beaufschlagt	115	110	713
	unbeaufschlagt	80	65	812
35 - 0 - 3 oben	beaufschlagt	98	80	984
	unbeaufschlagt	65	55	959

Der Vergleich zwischen berechneten und im entsprechenden Zeitraum gemessenen Elementströmen (Tab. 7.7.) zeigt eine gute Übereinstimmung, so daß die Vorhersage des Elementstroms anhand der Überlagerung der Strom-Potential-Kurven der Anoden und Kathoden in guter Näherung möglich ist.

Einfluß des Elektrolytwiderstands auf die Korrosionsgeschwindigkeit

Der große Einfluß des Elektrolytwiderstands des Betons auf die Korrosion wird in Abb. 7.8. erkennbar. Dargestellt sind die Strom-Potential-Kurven jeweils als Summen der oberen bzw. unteren Kathoden eines Prüfkörpers. Auf der Po-

tentialachse ist die am Potentiostaten eingestellte Sollabweichung vom Ruhepotential aufgetragen. Diese Sollabweichung entspricht der Summe aus der tatsächlichen Polarisation und dem ohm'schen Spannungsabfall im Betonelektrolyten. Es ist erkennbar, daß bei der silicastaubhaltigen Betonmischung der Großteil einer Treibspannung zwischen Anode und Kathoden durch die Überwindung des sehr großen Elektrolytwiderstandes verbraucht wird.

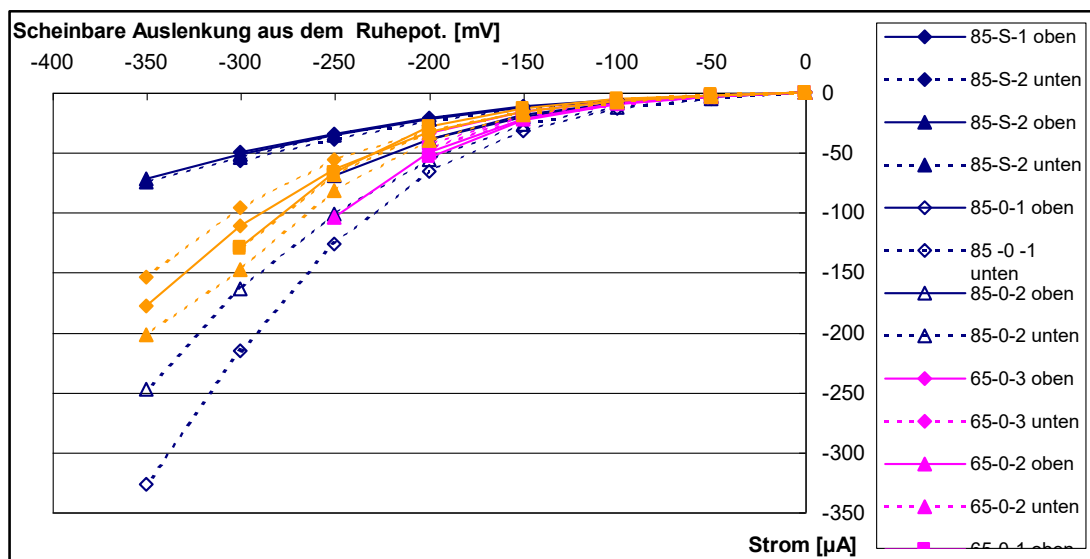


Abb. 7.8: Addierte Strom-Potential-Kurven der Kathoden der Makroelemente

Dementsprechend sind die Ströme bei scheinbar gleicher Auslenkung (tatsächliche Auslenkung plus ohm'scher Spannungsabfall) aus dem Ruhepotential weitaus niedriger als bei den Kathoden in den silicastaubfreien Betonen.

Die teilweise hohen Ströme für die Mischungen 85 - 0 resultieren aus den zum Zeitpunkt der Aufnahme der Strom-Potential-Kurven infolge geringen Betonalters noch sehr niedrigen Elektrolytwiderständen.

8. Fazit

Aufgrund der geringen Prüfkörperanzahl lassen sich durch die durchgeführten Versuche keine statistisch gesicherten Aussagen zur Makroelementkorrosion in hochfestem Beton machen.

Die aus den Versuchen erhaltenen Ergebnisse lassen vermuten, daß bei erfolgter Depassivierung des Stahls das Korrosionsverhalten nicht merklich von der Betonfestigkeitsklasse allein bestimmt wird, da sich die Elektrolytwiderstände der Betone nicht wesentlich unterscheiden, und auch die Leistungsfähigkeiten der Kathoden ähnlich sind. Erst die Zugabe von ca. 6 % Silicastaub bezogen auf den Zementgehalt führt zu gegenüber den silicastaubfreien Mischungen bis zu fünffach höheren Elektrolytwiderständen. Dadurch wird ein großer Anteil der Treibspannung zwischen Anode und Kathoden zur Überwindung des Elektrolytwiderstandes als ohm'scher Spannungsabfall verbraucht, und steht zur Polarisierung von Anode und Kathoden nicht zur Verfügung. Außerdem haben die Kathoden in den Prüfkörpern der silicastaubhaltigen Mischung durchschnittlich eine geringere Leistungsfähigkeit als die in den silicastaubfreien Mischungen, was u. U. auf höhere Polarisationswiderstände zurückzuführen ist.

Während des Untersuchungszeitraums kam es bei den hochfesten Betonen nur bei den Prüfkörpern mit der Rißbreite 0,5 mm zur Depassivierung der Anoden. Dabei betrugen die Elementströme bei der silicastaubhaltigen Betonmischung nur etwa ein Drittel der Elementströme der silicastaubfreien Mischung derselben Festigkeitsklasse, und ca. ein Fünftel der Elementströme beim Prüfkörper der Referenzmischung 35 - 0 mit derselben Rißbreite.

Weder bei der Elementstrommessung noch bei der Aufnahme der Strom-Potential-Kurven der Kathoden ist ein Einfluß der Betondeckung auf die Sauerstoffdiffusion und damit auf die Korrosionsgeschwindigkeit erkennbar.

Die Bedeutung des Kathodenabstandes von der Anode und damit des Elektrolytwiderstandes wurde in den Elementstrommessungen und in der Staf-felung der Strom-Potential-Kurven deutlich. Aufgrund des ohm'schen Spannungsabfalls geht ein Teil der Treibspannung für die Polarisation verloren.

Während nach der IR-Korrektur bei den silicastaubfreien Betonmischungen die Strom-Potential-Kurven der Kathoden durchschnittlich in etwa die gleichen Tafel-Neigungen besitzen, steigt die Tafel-Neigung bei den Prüfkörpern der Mischung 85 - S mit dem Abstand der Kathoden vom Riß, was u. U. auf unter-

schiedliche Polarisationswiderstände hindeutet.

Durch die Überlagerung der gemessenen bzw. IR-korrigierten Strom-Potential-Kurven von Anode und Kathoden ließen sich die Elementströme bei den Prüfkörpern der Mischung 35 - 0 in guter Näherung zu den tatsächlichen Werten berechnen.

9. Ausblick

Zur Klärung des Einflusses von Silicastaub auf den kathodischen Polarisationswiderstand sind weitere Untersuchungen erforderlich. Die Ergebnisse der Versuche dieser Arbeit lassen vermuten, daß die Zugabe von Silicastaub zu einer Steigerung des Polarisationswiderstands führt.

Die Aufnahme von Strom-Potential-Kurven an Anoden und Kathoden nach dem angewendeten Verfahren macht es möglich, die sich im Makroelement einstellenden Strom- und Potentialverhältnisse nachzubilden. Wenn sich die elektrochemischen Verhältnisse an den Kathoden nicht ändern, lassen sich damit für beliebige Anoden mit bekannten anodischen Strom-Potential-Kurven die Korrosionsgeschwindigkeiten bzw. Korrosionsgefährdung abschätzen.

Es hat sich bestätigt, daß durch die hohen Elektrolytwiderstände in silica-haltigem Beton eine geringere Korrosionsgefährdung durch Makroelementbildung besteht.

Im weiteren Verlauf des ibac-Forschungsvorhabens werden noch Ergebnisse der Elementstrommessungen für Prüfkörper der Betonmischungen 115 - 0 und 115 - S erwartet, die zum Zeitpunkt der Untersuchungen für diese Arbeit noch nicht hergestellt waren.

III. Literaturverzeichnis

- B1 Baeckmann von, W. ; Schwenk, W. ; Prinz, W.: Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes. 3. Aufl. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft, 1989.
- B2 Baeckmann von, W.: Meßtechnik beim kathodischen Korrosionsschutz. 2. Aufl. Ehningen : expert. - In: Kontakt und Studium (1989), Nr. 93
- B3 Butler, J.A.V.: Studies in Heterogenous Equilibria. Part I: Conditions at the Boundary Surface of Crystalline Solids and Liquids and the Application of Statistical Mechanics. Part II: The Kinetic Interpretation of the Nernst Theory of Electromotive Force Part III: A Kinetic Theory of Reversible Oxidation Potentials at Inert Electrodes. In: Transactions of the Faraday Society 19 (1923), S. 659-665, 729-733, 734-739
- D1 Delage, P. ; Aitcin, P.-C.: Influence of Condensed Silica Fume on the Pore-Size Distribution of Concretes. In: Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development 22 (1983), S. 286-290
- D2 Deutscher Ausschluß für Stahlbeton ; DAfStb: Richtlinie für hochfesten Beton. Ergänzung zu DIN 1045/07.88 für die Festigkeitsklassen B 65 bis B 115. August 1995.
- E1 Egenhofer, M.: Verfahren zur Messung des elektrischen Widerstands von Beton. In: Bauingenieur 66 (1991), Nr. 9, S. 435-436
- E2 Elkey, W. ; Sellevold, E.J. ; Norwegian Road Research Laboratory: Electrical resistivity of concrete. Oslo : Norwegian Public Roads Administration, Norwegian Road Research Laboratory, 1995. - Publication No. 80
- E3 Elsener, B. ; Boehni, H.: Untersuchungen zum aktiv/passiv-Übergang von nichtrostenden Chromnickelstählen in organisch wässrigen Medien - Teil 1: Computerunterstützte Unterbrechertechnik zur Erfassung des Ohmschen Spannungsabfalls. In: Werkstoffe und Korrosion 33 (1982), S. 207-212
- E4 Elsener, B.: Ionenmigration und elektrische Leitfähigkeit im Beton. Zürich : Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein, 1990 - In: Korrosion und Korrosionsschutz. TI 5: Elektrochemische Schutzverfahren für Stahlbetonbauwerke, Studientagung 15. November 1990, S. 51-59
- E5 Elsener, B. ; Flückiger, D. ; Wojtas, H. ; Böhni, H.: Methoden zur Erfassung der Korrosion von Stahl in Beton. Zürich : Eidgenössische Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement, 1996. - Forschungsbericht 85/88
- F1 Feliu, S. ; Gonzalez, J.A. ; Andrade, C. ; Feliu, V.: The Determination of the Corrosion Rate of Steel in Concrete by a Nonstationary Method. In: Corrosion Science 26 (1986), Nr. 11, S. 961-970
- F2 Forker, W.: Elektrochemische Kinetik. 2. Aufl. Berlin : Akademie Verlag, 1989
- F3 Forschungsinstitut des Vereins der Österreichischen Zementfabrikanten: Der elektrische Widerstand des Betons. Wien : Forschungsinstitut des Vereins der österreichischen Zementfabrikanten.- In: Mitteilungen des Vereins der österreichischen Zementfabrikanten (1973), Nr. 24
- G1 GjØrv, O.E. ; Vennesland, O. ; El-Busaidy, A.H.S. ; Corrosion '76 ; NACE: Diffusion of Dissolved Oxygen Through Concrete. In: NACE Corrosion '76, 22-26 March 1976, Houston, Texas, Paper 17

- G2 Gjørv, O.E.: Norwegian Experience with Condensed Silica Fume in Concrete. Berlin : Ernst & Sohn, 1990. - In: Baustofftechnische Einflüsse auf Konstruktionen. Zum 60. Geburtstag von Prof. Dr.-Ing. Hubert K. Hilsdorf, (Kropp, J. (Ed.)), S. 423-437
- G3 Gjørv, O.E.: Effect of Condensed Silica Fume on the Electrolytic Conditions in Concrete. Stockholm : Swedish Council for Building Research, 1988. - In: Durability of Concrete Aspects of Admixtures and Industrial By-Products, International Seminar, April 1986, S. 85-104
- G4 Gjørv, O.E.; Vennesland, O. ;El-Busaidy,A.H.S.;Offshore Technology Conference: Electrical Resistivity of Concrete in the Oceans. In: Proceedings Annual Offshore Technology Conference, Dallas, Texas, (1977), S. 581-588 - OTC Papers 2803
- G5 Gräf, H. ; Bonzel, J.: Über den Einfluß der Porosität des erhärteten Betons auf seine Gebrauchseigenschaften. In: Beton 40 (1990), Nr. 7, S. 297-302, Nr. 8, S. 336-341
- G6 Gräf, H. ; Grube, H.: Einfluß der Zusammensetzung und der Nachbehandlung des Betons auf seine Gasdurchlässigkeit. In: Beton 36 (1986), Nr. 11, S. 426-429, Nr. 12, S. 473-476
- G7 Gunkel, P.: Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente. In: Beton-Information 23 (1983), Nr. 1, S. 3-8
- G8 Guse, U.: Dauerhaftigkeit von hochfestem Beton. Berlin : Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, 1996. - In: Beiträge zum 32. Forschungskolloquium am 21. und 22. März 1996 in Karlsruhe, S. 99-106
- H1 Hammond, E. ; Robson, T.D.: Comparison of Electrical Properties of Various Cements and Concretes. In: Engineer 199 (1955), S. 114-115
- H2 Hansson, I.L.H. ; Hansson, C.M.: Electrical Resistivity Measurements of Portland Cement Based Materials. In: Cement and Concrete Research 13 (1983), Nr. 5, S. 675-683
- H3 Hildebrand, H. ; Schwenk, W.: Potential- und Polarisationsmessungen an Korrosionselementen. In: Werkstoffe und Korrosion 23 (1972), Nr. 5, S. 364-370
- H4 Hope, B.B. ; Alan, K. ; Manning, D.G.: Corrosion and Electrical Empedance in Concrete. In: Cement and Concrete Research 15 (1985), Nr. 3, S. 525-534
- H5 Houst, Y.F. ; Wittmann, F.H.: Influence of Porosity and Water Content on the Diffusivity of CO₂ and O₂ Through Hydrated Cement Paste. In: Cement and Concrete Research 24 (1994), Nr. 6, S. 1165-1176
- H6 Hughes, B.P. ; Soleit, A.K.O. ; Brierley, R.W.: New Technique for Determining the Electrical Resistivity of Concrete. In: Magazine of Concrete Research 37 (1985), Nr. 133, S. 243-248
- H7 Hunkeler, F.: Elektrischer Betonwiderstand : Mittel zur Überwachung und Erfolgskontrolle von Instandsetzungen an Stahlbetonbauten. In: Schweizer Ingenieur und Architekt 115 (1997), Nr. 5, S. 82-88
- H8 Hurling, H.: Gasdurchlässigkeit von Beton. Berlin : Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, DAfStb, 1988. - In: Beiträge zum 21. Forschungskolloquium des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton am 6. und 7. Oktober 1988 an der Universität Hannover, S. 109-112
- J1 Junggunst, J.: Auswirkungen der Mikrostruktur auf die Eigenschaften des Betons. Berlin : Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, DAfStb, 1993. - In: Beiträge zum 28. Forschungskolloquium am 5. und 6. Oktober 1993 an der TU München, S. 103-108
- K1 Kaesche, H.: Untersuchungen über die Korrosion unlegierter Stähle in Kalziumhydroxydlösung und in feuchtem Beton. In: Archiv für das Eisenhüttenwesen 36 (1965), Nr. 12, S. 911-922
- K2 Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle. 3. Aufl. Berlin : Springer, 1990

- K3 Kobayashi, K. ; Shuttoh, K.: Oxygen Diffusivity of Various Cementitious Materials. In: Cement and Concrete Research 21 (1991), Nr. 2/3, S. 273-284
- K4 Kortüm, G.: Lehrbuch der Elektrochemie. Weinheim : Verlag Chemie, 1971
- K5 König, G.; Bergner, H.; Grimm, R.; Held, M.; Rimmel, G.; Simsch, G.: Hochfester Beton, Sachstandsbericht. Teil 2: Bemessung und Konstruktion. Berlin : Beuth. - In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, DAfStb, (1994), Nr. 438, S. 43-61
- L1 Locher, Ch.H. ; Ludwig, U.: Messung der Sauerstoffdiffusion zur Bewertung der offenen Porosität von Mörtel und Beton. In: Betonwerk und Fertigteil-Technik 53 (1987), Nr. 3, S. 177-182
- M1 Monfore, G.E.: The Electrical Resistivity of Concrete. In: Journal of the PCA Research and Development Laboratories 10 (1968), Nr. 2, S. 35-48
- N1 Nöggerath, J.: Zur Makroelementkorrosion von Stahl in Beton : Potential- und Stromverteilung in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen. Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule, Diss., 1990
- N2 Nürnberger, U. ; Menzel, K. ; Löhr, A. ; Frey, R.: Korrosion von Stahl in Beton (einschließlich Spannbeton). Berlin : Beuth. - In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, DAfStb, (1988), Nr. 393, S. 61-109
- N3 Nürnberger, U.: Korrosion infolge Elementbildung im Konstruktiven Ingenieurbau (Teile 1-3). In: Bautenschutz und Bausanierung 13 (1990), Nr. 4, S. 65-67, Nr. 5, S. 88-92, 14 (1991), Nr. 1, S. 120-124
- N4 Nürnberger, U.: Korrosion und Korrosionsschutz der Bewehrung im Massivbau - neuere Forschungsergebnisse - Folgerungen für die Praxis - Hinweise für das Regelwerk. Berlin : Beuth, 1990. - In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, DAfStb, (1990), Nr. 405
- N5 Nürnberger, U.: Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen. Band 1: Grundlagen, Betonbau. Band 2: Metallbau, Korrosionsprüfung. Wiesbaden; Berlin : Bauverlag, 1995
- O1 Orth, H.: Korrosion und Korrosionsschutz. Stuttgart : Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1974
- P1 Prazak, M.: The Polarization Resistance Method for Corrosion Testing. In: Werkstoffe und Korrosion 25 (1974), Nr. 2, S. 104-112
- R1 Raupach, M.: Zur chloridinduzierten Makroelementkorrosion von Stahl in Beton. Berlin : Beuth. - In: Schriftenreihe des deutschen Ausschusses für Stahlbeton, DAfStb, (1992), Nr. 433
- R2 Romberg, H.: Zementsteinporen und Betoneigenschaften. In: Betoninformationen 18 (1978), Nr. 5, S. 50-55
- S1 Schießl, P. ; Raupach, M.: Chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton. In: Beton-Informationen (1988), Nr. 3/4, S. 33-45
- S2 Schwenk, W.: Prinzipien des korrosionschemischen Verhaltens von Baustahl. In: Betonwerk und Fertigteil-Technik 51 (1985), Nr. 4, S. 216-223
- S3 Smolczyk, H.-G.: Flüssigkeit in den Poren des Betons - Zusammensetzung und Transportvorgänge in der flüssigen Phase des Zementsteins. In: Beton-Information 24 (1984), Nr. 1, S. 3-11
- S4 Stern, M. ; Geary, A.L.: Electrochemical Polarization; I: A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. In: Journal of the Electrochemical Society 104 (1957), Nr. 1, S. 56-63

- S5 Stich, R. ; Ettel, W.-P.: Puzzolanische Reaktion und Stofftransport in hochfestem Beton mit Mikrosilicazusatz. In: Zement-Kalk-Gips 50 (1997), Nr. 4, S. 222-231
- S6 Schulz, R.-R. ; Weber, J.: Zum Eindringen von Chloriden in Normalbeton bei praxisnaher Lagerung und Beaufschlagung. Aachen : Institut für Bauforschung, 1986. Zwischenbericht zu den Forschungsvorhaben F 199, F 227, F 244
- S7 Schießl, P.: Zur Frage der zulässigen Rißbreite und der erforderlichen Betondeckung im Stahlbetonbau unter besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierung des Betons. Berlin : Ernst & Sohn. - In : Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, DAfStb, (1976), Nr. 255
- T1 Tafel, J.: Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. In: Zeitschrift für physikalische Chemie 50 (1905), S. 641-712
- W1 Weber, J.W. ; Raupach, M.: Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Instandsetzungen bei Betonen mit hohem Chloridgehalt. Aachen : Institut für Bauforschung, 1993. - Forschungsbericht Nr. F 261
- W2 Weigler, H. ; Karl, S. ; Kupfer, H.: Handbuch für Beton-, Stahlbeton- und Spannbetonbau ; Beton : Arten - Herstellung - Eigenschaften. Berlin : Ernst & Sohn, 1989
- W3 Wesche, K.: Baustoffe für tragende Bauteile. Bd. 2: Beton, Mauerwerk. 3. Aufl. Wiesbaden : Bauverlag, 1993
- W4 Wesche, K.: Baustoffe für tragende Bauteile. Bd. 3: Stahl, Aluminium. 2. Aufl. Wiesbaden : Bauverlag, 1985
- W5 Woelfl, G.A. ; Lauer, K.: The Electrical Resistivity of Concrete With Emphasis on the Use of Electrical Resistance for Measuring Moisture Content. In: Cement, Concrete and Aggregates 1 (1979), Nr. 2, S. 64-67
- W6 Wagner, C. ; Traud, W.: Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden. In: Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie 44 (1938), S. 391-402
- Y1 Yogendran, V. ; Langan, B.W. ; Ward, M.A.: Utilization of Silica Fume in High Strength Concrete. Trondheim : Tapir, 1987. - In: Utilization of High Strength Concrete-Proceedings Symposium in Stavanger, Norway, June 15 -18, 1987, (Holand, I. ; Helland, St. ; Jakobsen, B. ; Lenschow, R. (Ed.)), S. 85-97

Technisches Regelwerk

- | | |
|--------------------------|--|
| DIN 1045 07.88. | Beton und Stahlbeton; Bemessung und Ausführung |
| DIN 50 900 Teil 1 04.82. | Korrosion der Metalle; Begriffe; Allgemeine Begriffe |
| DIN 50 900 Teil 2 01.84. | Korrosion der Metalle; Begriffe; Elektrochemische Begriffe |
| DIN 50 918 06.78. | Korrosion der Metalle; Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen |
| DIN 50919 02.84. | Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen der Kontaktkorrosion in Elektrolytlösungen |