Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation

Bundesamt für Strassen

Forschungsauftrag AGB1994/018 (81/94)
auf Antrag der Arbeitsgruppe Brückenforschung

Chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton –
Einfluss von Temperatur und elektrischem Betonwiderstand

Corrosion des aciers dans le béton due aux chlorures -
Effet de la température et de la résistance électrique du béton

Chloride induced corrosion of steel in concrete –
Influence of temperature and electrical resistance of concrete

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich
Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion
Dr. S. Jäggi, dipl. Bauing. ETH
Dr. D. Bürchler, dipl. Bauing. ETH
Prof. Dr. B. Elsener, dipl. Werkstoffing. ETH
Prof. Dr. H. Böhni, dipl. Chem ETH

September 2005

589

Vorwort

Der vorliegende Bericht schliesst eine Serie von Forschungsprojekten ab, die in den Jahren 1994 – 2002 am Institut für Werkstoffchemie und Korrosion der ETH Zürich unter der Leitung von Prof. H. Böhni durchgeführt wurden. Auch hier steht die chloridinduzierte Korrosion der Bewehrung im Zentrum, jedoch nicht unter dem Aspekt der zerstörungsfreien Erfassung („Methoden zur Erfassung der Korrosion von Stahl in Beton", VSS Nr. 521) sondern im Hinblick auf Prognosen des Schadensverlaufs an Bauwerken. Solche Prognosen erfordern die Kenntnis des Korrosionsfortschritts an der Bewehrung die, wie die vorliegende Arbeit zeigt, von der Temperatur und vom elektrischen Widerstand des Betons abhängt. Diese beiden Argumente waren Gegenstand zweier Dissertationen von Dr. D. Bürchler und Dr. S. Jäggi. Zwei Aspekte seien speziell hervorgehoben:

Laborversuche zur chloridinduzierten Korrosion der Bewehrung werden meist an kleinen Probekörpern durchgeführt. Dies ist nicht nur wenig praxisnah sondern kann auch die Resultate verfälschen: so hat diese Arbeit mit Hilfe der numerischen Modellierung des Korrosionsprozesses im Makroelement gezeigt, dass die im Labor oft gefundene Kontrolle der Korrosionsgeschwindigkeit durch Sauerstoffmangel in Wirklichkeit ein Artefakt der Probendimension ist. Ein korrodierender Bereich der Bewehrung erhält in gut leitfähigem Beton noch kathodischen Strom aus einer Distanz von einigen Metern.

Der elektrische Betonwiderstand ist von der Betonfeuchtigkeit und der Porenverteilung abhängig. Die Versuche mit Zementstein und Mörtel bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit haben gezeigt, dass es selbst bei kleinen Probekörper Jahre dauert, bis ein nennenswerter Austrocknungseffekt eintritt. Dies ist im Hinblick auf Instandsetzungsmethoden, die auf ein „Austrocknen" des Betons abzielen, zu berücksichtigen.

Die Autoren danken an dieser Stelle allen Mitarbeitern des IBWK, der Begleitkommission B bestehend aus Dr. P. Schmalz (Vorsitz), Dr. F. Hunkeler, J.P. Joris und P. Wüst sowie dem Bundesamt für Strassen für die Unterstützung.

Zürich, im September 2005

Bernhard Elsener
Institut für Baustoffe, Gruppe Werkstoffchemie und Korrosion, ETH Zürich

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung 1

Résumé 2

Summary 3

Executive Summary 5

1. Einführung und Zielsetzung 13

1.1 Hintergrund 13

1.2 Schadensinitiierung 14

2. Literaturübersicht 17

2.1 Das Makroelement 17

2.2 Elektrischer Widerstand von zementösen Werkstoffen 19

Messtechnik 19

Parameter des elektrischen Widerstands 22

Zusammenfassung 31

2.3 Kinetik der elektrochemischen Teilreaktionen 32

2.4 Korrosionsfortschritt 37

3. Experimentelle Untersuchungen 41

3.1 Widerstandsmessung an Bauwerken 41

3.2 Geometrie des Laborprüfkörpers 44

3.3 Stromdichte-Potentialmessung in der IBWK Zelle 46

3.4 Stromdichte-Potentialmessung im Mörtel 47

3.5 Eindimensionales Makroelementmodell im Mörtelkörper 48

3.6 Zwei- und dreidimensionale Makroelementmodelle in Mörtelplatten 49

3.7 Makrozellversuch: Betonstahl - rostfreier Stahl 52

3.8 Modellierung von Makroelementen mit der Boundary Element Methode 53

4. Resultate 57

4.1 Betonwiderstand 57

4.2 Elektrochemische Reaktionen 65
4.3 Der Makroelementstrom 73
4,4 Resultate aus numerischer Modellierung 78

5. Diskussion 89
5.1 Temperatureinfluss im Makroelement 89
5.2 Der Einfluss der geometrischen Anordnung 98
5.3 Rostfreier Stahl im Makroelement 102
5.4 Temperatureinfluss auf die Widerstandsmessung 105
5.5 Einsatz der numerischen Modellierung 106

6. Anwendungen in der Praxis 109
6.1 Spezifischer Widerstand und Potentialfeldmessung 109
6.2 Einsatz der Widerstandsmessung 117

7. Symbole 125

8. Literaturverzeichnis 128

Zusammenfassung

Die Festlegung des Zeitpunkts von Instandsetzungsmassnahmen und verlässliche Angaben über die Restlebensdauer sind Voraussetzung für wirtschaftlich und betrieblich optimale Erhaltungsmassnahmen von Stahlbetontragwerken. Die dazu erforderliche Prognose der Schadenentwicklung beruht auf der Kenntnis des Korrosionsfortschritts. Das Forschungsprojekt hatte zum Ziel, die Abhängigkeit des elektrischen Betonwiderstands sowie der Korrosionsgeschwindigkeit der Bewehrung von klimatischen Faktoren (Temperatur, Feuchtigkeit) sowie von der Betonqualität zu erfassen und aufzuzeigen, innerhalb welcher Grenzen ein Zusammenhang zwischen Betonwiderstand und Korrosionsgeschwindigkeit gegeben ist. Dazu wurden Laborversuche mit aktiv/passiv Makroelementen (Simulation der chloridinduzierten Lochfrasskorrosion) in Lösung und in Mörtelprüfkörpern, ausgelagert bei verschiedenen Temperaturen, durchgeführt. Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von Temperatur und Feuchtigkeit wurde für Zementstein und Mörtel mit w/z 0.4 und w/z 0.7 in separaten Langzeitexperimenten erfasst.

Die Resultate zeigten, dass die Einstellung eines stationären Zustands bei tiefen Feuchtigkeiten (RH < 60%) selbst bei kleinen Probekörpern Jahre dauert. Der elektrische Widerstand steigt exponentiell mit sinkender Feuchtigkeit, er liegt für Zementstein deutlich tiefer als für Mörtel und sinkt mit steigender Temperatur. Die Abhängigkeit von der Feuchtigkeit und der Betonqualität (Porosität) kann mit dem Perkolationsmodell beschrieben werden, die Temperaturabhängigkeit folgt einem Arrheniusgesetz. Die Konstante der Arrheniusgleichung hängt von der Feuchtigkeit ab. Der im Makroelement fliessende Korrosionsstrom steigt mit höherer Temperatur exponentiell an. Dasselbe Resultat wurde für die kathodische Teilreaktion (Sauerstoffreduktion) und für die anodische Auflösung gefunden. Die Konstante in der Arrheniusgleichung wurde für Lösung und Mörtel zu 4200 ± 100 K gemessen, deutlich höher als die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Betonwiderstands.

Um die erhaltenen Resultate auch auf ihre Relevanz für grössere, praxisnahe Geometrien zu überprüfen wurde eine numerische Modellierung (Boundary Element Programm Beasy CP) der Makroelementkorrosion eingesetzt. Zur Modellierung wird die Makrozellkorrosion in ihre Teilschritte – Anode, Ionenfluss im Beton, Kathode – aufgeteilt. Die Daten der elektrochemischen Teilreaktionen und deren Temperaturabhängigkeit sowie die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes des Betons wurden aus dem experimentellen Teil übernommen und ins Modell eingegeben. Die aus der numerischen Modellierung erhaltenen Makrozellströme zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Die numerische Modellierung erlaubte auch die Erfassung der Stromausbreitung im Makroelement. Für eine zweilagig bewehrte Brückenplatte von ca. 30 cm Dicke wurden Stromausbreitungen von deutlich über 1m berechnet. Weiter kann gefolgert werden, dass der Einfluss des elektrischen Betonwiderstands auf die Temperaturabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit erst bei trockenem Beton relevant wird.

Résumé

Le choix du moment d'intervention et une estimation fiable de la durée de vie résiduelle sont déterminants pour des mesures de conservation économiquement et techniquement optimales. Pour cela, il faut un pronostic de l'évolution des dégâts, c'est-à-dire de la progression de la corrosion. Le but du projet de recherche était d'établir l'influence des facteurs climatiques (température, humidité) sur la résistance électrique du béton et sur la vitesse de corrosion de l'armature. Il s'agissait aussi de montrer dans quelle mesure il existe une relation entre la vitesse de corrosion et la résistance électrique du béton. A cet effet, des essais en laboratoire ont été effectués avec des macroéléments actifs / passifs (simulation de la corrosion localisée induite par chlorure) en solution et dans des éprouvettes de mortier (avec des rapports eau/ciment entre 0.4 et 0.7) entreposés à de différentes températures. Des essais de longue durée séparés ont permis d'établir la relation entre la résistance électrique et la température ainsi que l'humidité pour la matrice de ciment et pour du mortier avec un rapport E/C de 0.4 resp. de 0.7.

Les résultats ont montré que l'obtention d'un état stationnaire pour des humidités basses (RH < 60%), même pour des échantillons de petites dimensions, dure des années. La résistance électrique augmente exponentiellement quand l'humidité diminue. Elle est nettement plus basse pour la matrice de ciment que pour le mortier et elle diminue quand la température augmente. Le rapport entre l'humidité et la qualité du béton (porosité) peut être décrite avec le modèle de la percolation. La dépendance de la température suit la loi d'Arrhenius. La constante de l'équation d'Arrhenius est fonction de l'humidité. Le courant de corrosion dans le macroélément augmente exponentiellement avec la température. Le même résultat a été obtenu pour la réaction cathodique (réduction d'oxygène) et la dissolution anodique. La constante dans l'équation d'Arrhenius a été mesurée à 4200 ± 100 K pour le mortier ainsi que pour la solution, donc nettement plus élevée que l'effet de la température sur la résistance électrique du béton.

Afin de vérifier la pertinence des résultats obtenus pour des dimensions plus grandes et plus proches des applications pratiques, on a utilisé un modèle numérique (Boundary element program Beasy CP) de la corrosion du macroélément. Pour la modélisation, la corrosion macro cellulaire a été divisée en réaction anodique, migration d'ions dans le béton et réaction cathodique. Les données des réactions électrochimiques partielles et de leur dépendance de la température ainsi que la dépendance de la température de la résistance électrique du béton ont été reprises des essais en laboratoire. Les courants de corrosion dans les macroéléments obtenus par la modélisation numérique montrent une excellente corrélation avec les mesures. La modélisation numérique a aussi permis d'établir la propagation du courant dans le macroélément. Pour une dalle de pont d'environ 30 cm d'épaisseur comprenant deux couches d'armature, des distances de propagation du courant de plus d'un mètre ont été calculées. De plus, on peut conclure que l'influence de la résistance électrique du béton sur la vitesse de la corrosion n'a un effet notable que pour le béton sec.

Summary

Rational and cost effective repair or rehabilitation of reinforced concrete structures is possible only when the time of intervention and the residual service life of the structure (with and without rehabilitation) can be reliably defined. The necessary prediction of the progress of deterioration is closely related to the progress of reinforcement corrosion. The goal of this research project was to study the influence of climatic parameters (temperature, humidity) on the electrical resistance of concrete and on the corrosion rate of the reinforcement and to show within which limits a relation between concrete resistance and corrosion rate exists. Corrosion experiments on active / passive macro-cells (to simulate chloride induced localized corrosion) were performed in solution and on mortar samples with different w/c ratio exposed to different temperatures. The influence of temperature and exposure to constant relative humidity on the electrical resistance was studied in separate long term experiments using cement paste and mortar samples (w/c 0.4 and w/c 0.7).

The results have shown that even small cement paste or mortar samples need up to three years to reach a constant electrical resistance at low relative humidity (RH < 60%). The electrical resistance for a given w/c ratio increases exponentially with decreasing RH, its value is clearly lower for cement paste compared to mortar and decreases with increasing temperature. The influence of humidity and quality (porosity) of the samples on the electrical resistance can be exactly described with a percolation model, the temperature dependence follows Arrhenius law. It has to be noted that the constant in the Arrhenius equation depends on the humidity of the environment. The corrosion current flowing in the macro-cell increases exponentially with increasing temperature, the same dependence on temperature has been found for the cathodic (oxygen reduction) reaction and the anodic dissolution reaction. The constant in the Arrhenius equation of the corrosion reactions was found at 4200 ± 100 K both for solution and mortar, thus clearly higher than the temperature effect on the electrical resistance of cement based materials.

The results of the laboratory experiments were checked for their relevance for more practice like geometries and reinforced structures with numerical modelling of the macro-cell corrosion (boundary element program BEASY CP). In a first step the laboratory samples were modelled: the macro-cell corrosion process was divided in an anodic reaction, ion migration in concrete (concrete resistivity) and cathodic reaction. The input data for the anodic and cathodic reactions and their temperature dependence as well as the temperature dependence of the concrete resistance were taken as found in the laboratory results. Excellent agreement between the measured and modelled macro-cell currents was found. Modelling was performed on a large bridge slab approx. 30cm thick with two layers of reinforcement in order to study the current spread out of the macro-cell. The results showed that for humid concrete the cathodic current in the macro-cell can reach the anode for distances clearly higher than 1 m. The results further showed that the influence of the electrical resistance of concrete on the corrosion rate is relevant only for relatively dry concrete.

Executive Summary

Während den letzten Jahren verursachte die chloridinduzierte Korrosion der Bewehrung im Beton durch den Einsatz von Tausalzen im Winter schwerwiegende Schäden bei Betonbauwerken. Dadurch kann unter Umständen die Sicherheit bei Bauwerken nicht mehr garantiert werden. Die betroffenen Bauwerke müssen unterhalten und erneuert werden.
Die lokale Zerstörung des Passivfilmes der Bewehrung im Beton wird durch das Überschreiten des sogenannt kritischen Chloridgehalts ausgelöst. Dieser kritische Chloridgehalt ist dabei nicht ein fixer Wert sondern hängt vom pH-Wert des Elektrolyten ab [4]. Man nennt einen solchen lokalen Angriff auf Bewehrungsebene Lochfrasskorrosion. Dabei liegen kleine aktive Korrosionsstellen, die sogenannten Anoden, neben grösseren passiven Flächen und bilden ein kurzgeschlossenes galvanisches Element, das als Makroelement bezeichnet wird (Abbildung 1).

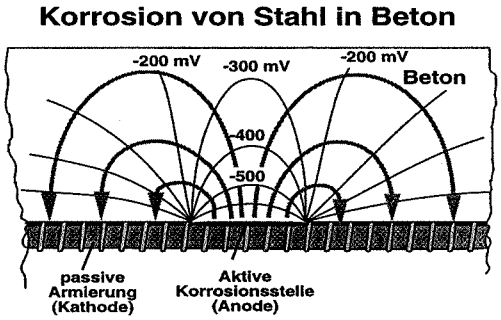

Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Makroelementes von Stahl in Beton

Dieses Makroelement mit den elektrochemischen Teilprozessen kann mit einer Art Batterie verglichen werden. Dabei weisen die lokalen Korrosionsstellen ein negativeres Potential auf als die passive Bewehrung, welche durch die hohe Alkalinität des Porenwassers im Beton geschützt wird. Durch die Potentialdifferenz zwischen der Anode und der Kathode entsteht eine Zellspannung ΔU, die als treibende Spannung des Makroelements wirkt. In der Literatur werden für diese Zellspannung Werte zwischen 250 mV und 400 mV angegeben. Der aus dieser Zellspannung resultierende Strom zwischen der Anode und der Kathode ist proportional zur Auflösungsrate des Eisens und damit ein direkter Indikator für die Korrosionsgeschwindigkeit. Der Stromfluss erfolgt dabei im Stahl elektro-

nisch durch den Transport von Elektronen von der Anode zur Kathode und elektrolytisch durch den Transport von Ionen im Porensystem des Betons. Dabei kann der fliessende Korrosionsstrom folgendermassen beschrieben werden:

$$I_{korr} = \frac{\Delta U}{R_{El} + R_A(i) + R_K(i) + R_{Me}} \qquad \textit{Gleichung 1}$$

ΔU: Zellspannung, R_{El}: Betonwiderstand, R_K: Widerstand der kathodischen Teilreaktion, R_A: Widerstand der anodischen Teilreaktion, R_{Me}: Widerstand des Metalls, I: Korrosionsstromdichte.

Als Folge des fliessenden Stromes entsteht ein Potentialfeld, welches auf der Betonoberfläche mit einer Referenzelektrode gemessen werden kann. Damit kann eine zerstörungsfreie Lokalisierung der aktiven Korrosionsstellen mit stark negativen Potentialen erfolgen.

Einfluss der Temperatur beschrieben durch die Gleichung von Arrhenius

Elektrochemische Prozesse werden normalerweise durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben. Der Einfluss der Temperatur auf die Korrosionsgeschwindigkeit kann dabei in ähnlicher Weise angegeben werden:

$$I_x = \frac{I_0}{e^{a \cdot \left(\frac{1}{T_x} - \frac{1}{T_0}\right)}} \qquad \textit{Gleichung 2}$$

Die Konstante a ist dabei ein Mass für die Temperaturabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit. In gleicher Weise kann auch die Temperaturabhängigkeit des Betonwiderstands angegeben werden:

$$\sigma_{T_1} = \sigma_{T_0} \cdot e^{b \cdot (T^{-1}_1 - T^{-1}_0)} \qquad \textit{Gleichung 3}$$

Laborversuche zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes

In einem ersten Schritt wurde die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Betonwiderstandes untersucht. Danach wurde der Temperatureinfluss der anodischen Teilreaktion wie auch der kathodischen Teilreaktion mit Hilfe von Stromdichte-Potentialmessungen untersucht.
Um den Einfluss der Temperatur auf den gesamten Makroelementstrom zu

untersuchen, wurde der Makroelementstrom bei verschiedenen Temperaturen in Lösungsversuchen und Mörtelversuchen durchgeführt. Bei den Mörtelversuchen handelte es sich dabei um ein elektrisch isoliertes segmentiertes Stahlkreuz, welches in einer Mörtelplatte eingebracht war (Abbildung 2). Damit war es möglich, sowohl den totalen Makroelementstrom wie auch die Stromausbreitung in Abhängigkeit der Temperatur zu messen.

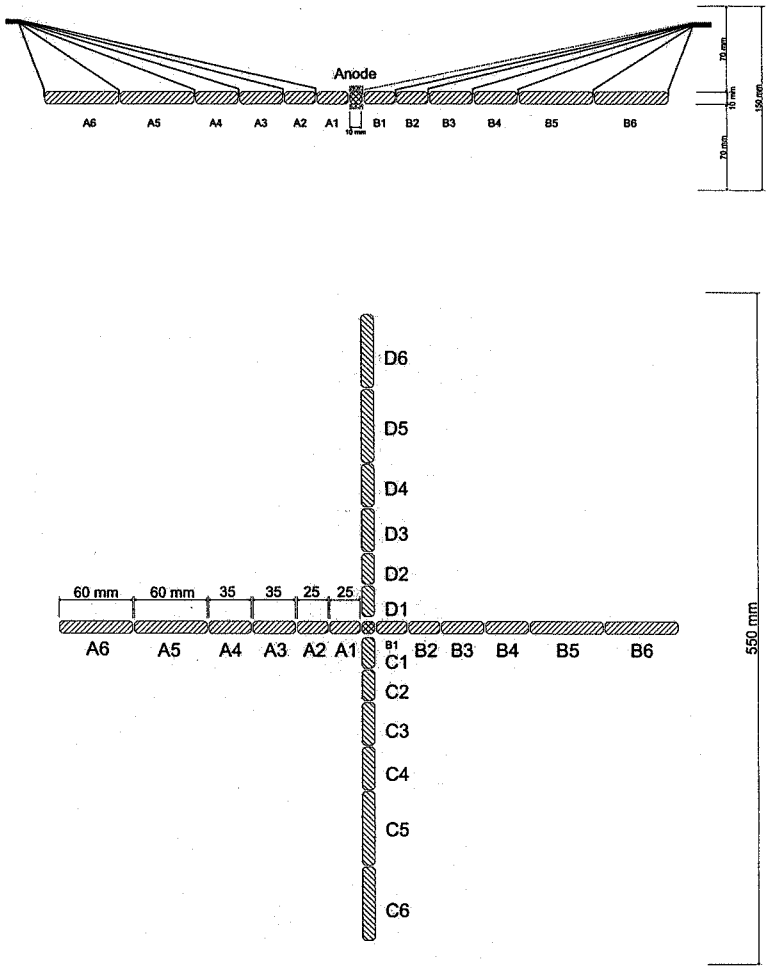

Abbildung 2: Grundriss und vertikaler Schnitt durch den in dieser Arbeit verwendeten Mörtelprobekörper mit segmentiertem Stahlkreuz

Um die gemessenen Laborwerte zu überprüfen, konnte abschliessend mit Hilfe der Daten aus der Untersuchung der einzelnen Teilreaktionen und bei Kenntnis des Betonwiderstandes die Laborversuche als digitales Datenmodell entwickelt und mit dem Boundary Element Programm BEASY CP berechnet werden.

Als wichtiger Aspekt neben der Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes wurden auch Untersuchungen durchgeführt, die zum Ziel hatten, den Einsatz von rostfreiem Stahl gegenüber dem Baustahl zu prüfen.

Resultate

Die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der einzelnen am Korrosionsprozess beteiligten Parameter (Anode, Kathode, Betonwiderstand) sind in Abbildung 3 dargestellt. Es kann allgemein festgestellt werden, dass bei höheren Temperaturen höhere Stromdichten und geringere Betonwiderstände gemessen werden können.

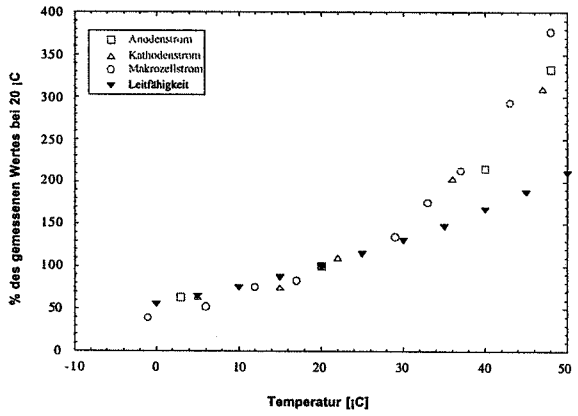

Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes, der beiden Teilprozesse sowie der Leitfähigkeit des Mörtel im Mörtelmakroelement

Die Resultate zur Erfassung der Temperaturabhängigkeit des Makrozellstromes sowohl in Lösung als auch in den Mörtelplatten zeigt Abbildung 4. Dabei ist der Korrosionsstrom in Prozenten bezogen auf den gemessenen Makroelementstrom bei 20°C dargestellt. Die Werte für die Konstante a aus Gleichung 2 für die gemessenen Versuche sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Messzyklus	a-Wert	σ_a
Alle Lösungsversuche	4350	80
Mörtel: Zyklus I	4015	156
Mörtel: Zyklus II	4374	111
Mörtel: Zyklus III	4148	60.8
Alle Versuche	4209	87.9

Tabelle 1: Werte für die Konstante a zur Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes aus Gleichung 2 für alle durchgeführten Mörtel- und Lösungsversuche

Mit Hilfe der Kenntnis der anodischen und kathodischen Polarisationskurven und dem Temperaturverhalten des Betonwiderstandes wurde mit dem Programm BEASY CP ebenfalls Berechnungen zur Temperaturabhängigkeit

für die Mörtelplattenversuche durchgeführt.

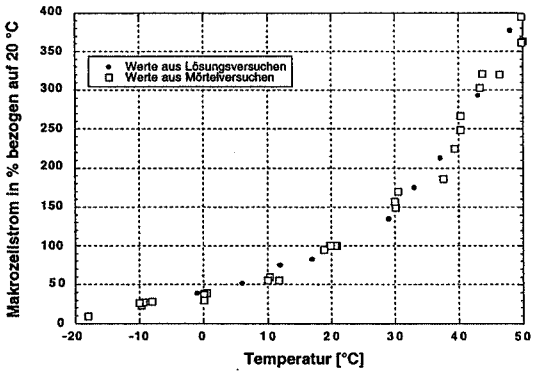

Abbildung 4: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes aus den Makrozellversuchen mit den Versuchen in der Mörtelplatte

Die Berechnungen erfolgten bei den Temperaturen von 5°C, 20 °C, 40 °C und 50 °C. Die erhaltenen Resultate sind in Abbildung 5 zu sehen.
Die Resultate aus dem Nebenexperiment sind in Abbildung 6 zu sehen und zeigen einen deutliche geringeren Korrosionsstrom bei Verwendung von rostfreiem Stahl als Kathode in einem Makroelement.

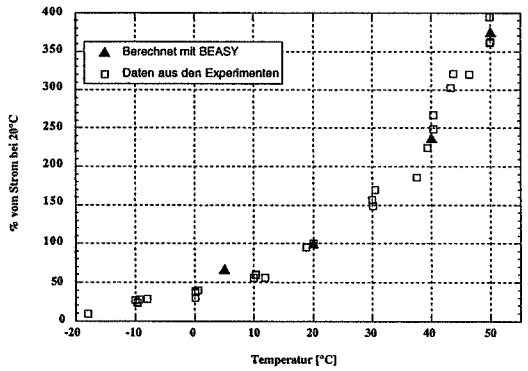

Abbildung 5: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes im Mörtel aus den Experimenten mit den Berechnungen mit Hilfe von BEASY

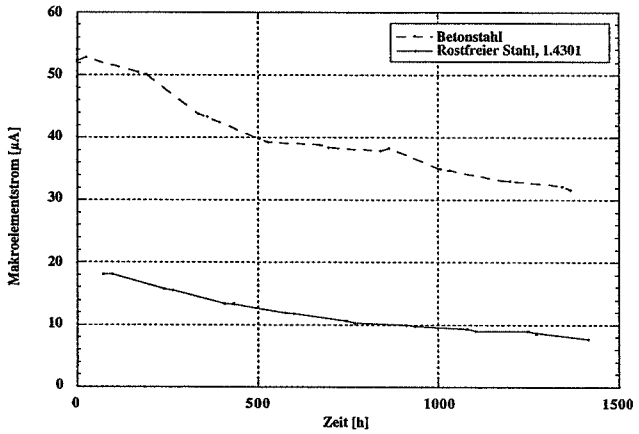

Abbildung 6: Makroelementstrom mit Betonstahl und rostfreiem Stahl in Mörtelkörpern

Diskussion

In all den Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Temperaturabhängigkeit für die Makrozellversuche in der Lösung und diejenige in der Mörtelplatte identisch ist, trotz der Tatsache, dass es sich dabei um unterschiedliche Geometrien und Elektrolyte handelt. Abbildung 7 zeigt zudem den Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Daten mit Daten aus der Literatur. Auch hier kann festgestellt werden, dass der Einfluss der Temperatur auf den Korrosionsstrom praktisch der gleiche ist trotz verschiedener geometrischer Anordnung und unterschiedlichen Betonrezepturen.

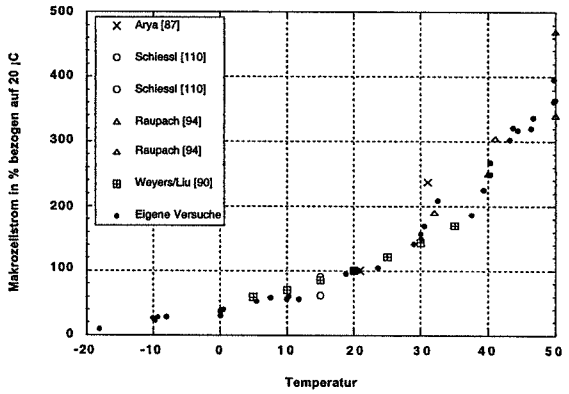

Abbildung 7: Vergleich der gemessenen Daten aus den Mörtelversuchen mit den Daten aus der Literatur

Aus Abbildung 3 ist ersichtlich, dass die Temperaturabhängigkeit der anodischen und kathodischen Teilreaktion identisch sind, während aber diejenige des Betonwiderstands, bei einer Feuchtigkeit von 85 % deutlich kleiner ist. Diese Differenz konnte aber nicht nur für die Feuchtigkeit von 85 % beobachtet werden, sondern auch an einem 88-jährigen Beton mit einer Feuchtigkeit von 66%. Dafür wurden b-Werte von 3533 K gefunden. Diese Tatsache und die oben erwähnte unterschiedliche geometrische Anordnung in den Experimenten lassen darauf schliessen, dass der Betonwiderstand in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit nur einen untergeordneten Einfluss auf den Korrosionsstrom ausübt. Dies wird auch durch Beobachtungen von Feldmessungen von Bindschedler und Hunkeler anlässlich der Untersuchung der Europabrücke in Zürich aus dem Jahr 1997 gestützt.
Diese aus den experimentellen Untersuchungen erhaltenen Resultate konnte mit den Berechnungen mit dem Boundary Element Programm verifiziert werden. Zusätzlich konnte mit Hilfe des Berechnungsprogramms auch die Feldausbreitung (für lineare Makroelemente bis maximal +/- 1.5 m von der Anode entfernt), und damit auch ein geometrischer Aspekt im Makroelement betrachtet werden. Es handelte sich dabei um Untersuchungen über die zwei-

und dreidimensionale Ausbreitung im Makroelement. Es wurde untersucht, wie sich der Korrosionsstrom verhält, wenn sich eine lokale Korrosionsstelle in einer Mörtelplatte in der oberen Armierungslage befindet und sich das elektrische Feld nur in derselben Ebene liegend ausbreiten kann. Danach wurden Berechnungen durchgeführt, indem angenommen wurde dass sich das Feld nur in einer Ebene parallel zur Korrosionsstelle (untere Bewehrungslage) ausbreiten kann. Abschliessend wurde dann noch die gesamte dreidimensionale Feldausbreitung berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Geometrische Anordnung der Kathoden	**Berechneter Makrozellstrom [A]**
Gleiche Ebene wie Anode	52.2 (51.1 μA gemessen)
Untere Kathodenlage	68.1
Beide Kathodenlagen	83.4

Tabelle 2: berechneter Makrozellstrom mit unterschiedlichen in den Korrosionsprozess involvierten Kathodenanordnungen für das dreidimensionale Makroelement in der Mörtelplatte

Es ist dabei zu sehen, dass ein höherer Korrosionsstrom fliesst, wenn sich das Feld zur parallelen Ebene ausbreiten kann. Damit ist also die Gefahr einer Korrosionsstelle in der oberen Bewehrungslage einer Brückenplatte grösser, wenn sich die Kathode auf der gut belüfteten Brückenunterseite befindet.
Dies kombiniert mit dem Resultat aus dem Nebenexperiment, dass der rostfreie Stahl als Kathode einen kleinerem Makroelementstrom (Faktor 2-3) aufweist, führt dazu, dass der Einsatz von rostfreiem Stahl für die äussere Bewehrungslage in Zukunft in Erwägung gezogen werden muss.

1 Einführung und Zielsetzung

1.1 Hintergrund

Im Bauwesen gewinnt die Erhaltung gegenüber dem Neubau immer mehr an Bedeutung. Dies trifft insbesondere auch auf den Strassenbau und den damit verbundenen Tiefbau zu. Das z.B. in der Schweiz vor Jahrzehnten geplante Strassennetz ist über weite Teile realisiert und das im Laufe der Zeit in Infrastrukturbauten investierte Kapital muss jetzt bewirtschaftet werden.
Nach einer 1989 von der OECD durchgeführten Untersuchung beträgt der durchschnittliche jährliche Aufwand für die Erhaltung von Brücken langfristig 2.1 % der investierten Mittel. In der Schweiz liegt dieser jährliche Aufwand 1995 nach einem kontinuierlichen Wachstum bereits bei über 1.9% [1] . Diese Grösse ist darauf zurückzuführen, dass zusätzlich zum normalen Unterhalt an den Bauwerken der 60er- und 70er-Jahre Schäden an der Tragstruktur behoben werden müssen. Bei Bauwerken aus Stahlbeton stellt die Korrosion der Bewehrung das Hauptproblem für die Dauerhaftigkeit und das Erreichen der planmässigen Lebensdauer dar.
Die Bauwerkserhaltung im Tiefbau ist eine anspruchsvolle Ingenieuraufgabe, die materialtechnologische Kenntnisse und ein vertieftes Wissen über die Faktoren verlangt, welche die Dauerhaftigkeit beeinflussen. In der Folge werden die Vorgänge, die bei der Korrosion von Stahl in Beton ablaufen, näher erläutert.
Die als Bewehrung verwendeten unlegierten Stähle bilden im alkalischen Milieu der Porenlösung des Betons auf der Oberfläche spontan eine dünne, nur wenige Atomlagen umfassende Schutzschicht, die Passivschicht genannt wird. Die Bewehrung wird durch diese Schicht vor Korrosion geschützt und liegt in passivem Zustand vor.
Die Stabilität des Passivfilms wird durch zwei Schadensmechanismen aufgehoben: Gelangt eine ausreichende Menge an Chlorid zur Stahloberfläche oder sinkt der pH-Wert der Porenlösung infolge der Karbonatisierung des Betons, so kommt es zur Zerstörung des schützenden Passivfilmes, der sogenannten Depassivierung. An den depassivierten Stellen besteht dadurch ein Korrosionsrisiko. Die eigentliche Korrosion setzt allerdings erst ein, wenn gleichzeitig auch Wasser und Sauerstoff an der Stahloberfläche vorliegen.
Die in Abbildung 1.1 dargestellten Phasen der Korrosion sollen nachstehend genauer beschrieben werden. Dabei sind die Transportvorgänge und die ih-

nen zugrunde liegenden Mechanismen, die für die Auslösung der Korrosion und ihren Fortschritt bestimmend sind in [2] erläutert .

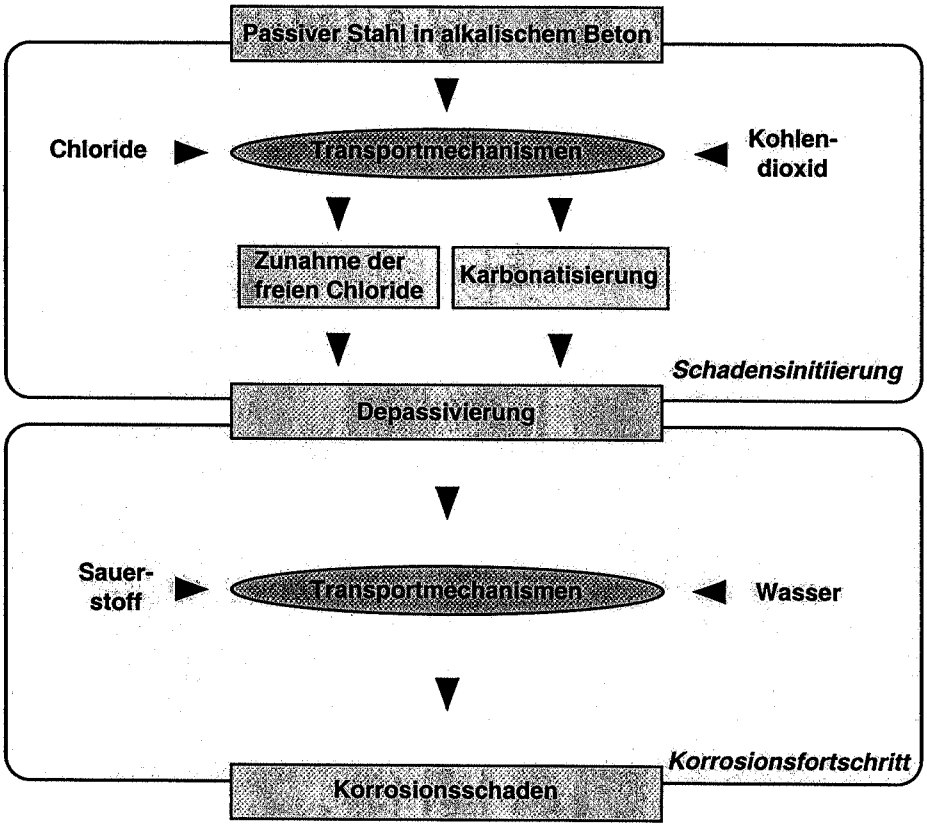

Abb. 1.1: Phasen der Korrosion von Stahl in Beton

1.2 Schadensinitiierung

Während der Initiierungsphase dringen aggressive Stoffe aus der Umgebung durch die Überdeckung des Betons bis zum Stahl vor. Die Dauer dieser Phase ist von der Betonüberdeckung, dem Angebot und der Eindringgeschwindigkeit der aggressiven Stoffe abhängig.
Die Betonüberdeckung ist in der Norm SIA 162 [3] festgelegt. Dem Einfluss dieses Parameters wurde in der aktuellen Ausgabe der Norm Rechnung getragen, indem im Vergleich zur alten Norm die Überdeckung im allgemeinen erhöht wurde.
Das Angebot an aggressiven Stoffen ist schwieriger zu quantifizieren. Mit einem Volumenanteil von 0.03 % in der Atmosphäre ist das für die Karbonatisierung notwendige Kohlendioxid reichlich vorhanden.
Die Chloride stammen hauptsächlich aus dem in grossen Mengen ausge-

brachten Streusalz, das vorwiegend aus Natriumchlorid und aus einem geringen Anteil von Kalium- oder Kalziumchlorid in wechselnder Zusammensetzung besteht. Hier wird deutlich, dass chloridinduzierte Korrosion vor allem ein Problem des Tiefbaus ist, während die Karbonatisierung den hauptsächlichen Schadensmechanismus bei Korrosion der Bewehrung im Hochbau darstellt.
Die Eindringgeschwindigkeit der jeweiligen Stoffe ist von der Leistungsfähigkeit der Transportvorgänge abhängig. Diese wird dominiert durch die Qualität der Überdeckung, die in Zielgrössen wie Permeabilität und Porosität ausgedrückt wird. Die wichtigsten Steuergrössen zur Erreichung der angestrebten Qualität sind der W/Z-Wert, die Zementdosierung pro Kubikmeter Frischbeton und die Menge und Art der verwendeten Zusatzmittel und Zusatzstoffe.
Bei der Karbonatisierung dringt das Kohlendioxid durch Diffusion in den Beton ein. Den Grund für diesen Stofftransport bildet ein Konzentrationsgefälle. Die Eindringgeschwindigkeit ist dann am grössten, wenn die Poren des Betons nicht mit Wasser gefüllt sind, da die Diffusion in der Gasphase um Zehnerpotenzen schneller ist als die Diffusion in Lösung. Die eigentliche Reaktion, die zu einer Herabsetzung des pH-Wertes führt, findet in der Porenlösung statt, was die Anwesenheit von Wasser voraussetzt. Bei dieser Reaktion werden die Alkalihydroxide in der Porenlösung in Alkalikarbonate und in einer zweiten Stufe in Alkalibikarbonate umgesetzt, was eine Erniedrigung des pH-Wertes der Porenlösung von über 13 auf unter 9 mit sich bringen kann. Die grösste Karbonatisierungsgeschwindigkeit wird somit bei nur teilweise gefüllten Poren erreicht, während bei trockenem oder vollständig gesättigtem Beton die Geschwindigkeit gering ist. Das Kohlendioxid muss bei fortschreitender Karbonatisierung immer längere Wege durch bereits karbonatisierten Beton zurücklegen, der bei direkter Bewitterung nach einer Wasseraufnahme nur langsam trocknet. Dies führt zu einer mit der Zeit abnehmenden Eindringgeschwindigkeit.
Die Chloride hingegen werden durch Diffusion (Transport der Chloride im Wasser) und kapillaren Wassertransport (Transport der Chloride mit dem Wasser) in das Porensystem des Betons eingetragen. Die Eindringgeschwindigkeit ist beim kapillaren Wassertransport am grössten. Dieser Transportmechanismus entfaltet seine volle Leistungsfähigkeit vor allem bei einer zyklischen Beaufschlagung der Betonoberfläche mit einer chloridhaltigen Lösung, die typisch ist für den Spritzwasserbereich an Bauteilen in unmittelbarer Nähe der Fahrbahn. Die Diffusion ermöglicht den Transport von Chloriden auch in dauernd mit Wasser gesättigtem Beton, die Eindring-

geschwindigkeit ist allerdings wesentlich geringer als beim kapillaren Wassertransport. Beide Transportmechanismen für Chloride treten zusammen mit Feuchtigkeit auf, was zur Folge hat, dass chloridhaltige Bauteile meistens keine namhafte Karbonatisierung aufweisen.
Am Ende der Initiierungsphase steht die Depassivierung. Die Konzentration der freien Chloride hat dann auf der Stahloberfläche einen kritischen Wert erreicht, oder die Karbonatisierung hat den pH-Wert der Porenlösung so weit abgesenkt, dass die Stabilität des Passivfilms nicht mehr gewährleistet ist.

2 Literaturübersicht

2.1 Das Makroelement

Die Zerstörung des Passivfilmes der Bewehrung im Stahlbeton durch Chloride erfolgt an lokalen Stellen, an denen der sogenannt kritische Chloridgehalt überschritten wurde. Es ist zu bemerken, dass dieser kritische Chloridgehalt keine feste Grösse ist, sondern sich je nach pH-Wert in der Bewehrungsumgebung ändert [4 - 6]. Dieser lokale Angriff der Bewehrung wird Lochfrass genannt. Dabei liegen die kleinen, aktiv korrodierenden Stellen unmittelbar neben den grösseren passiven Bereichen und bilden mit diesen zusammen ein kurzgeschlossenes galvanisches Element, das als Makroelement bezeichnet wird (Abbildung 2-1).

.

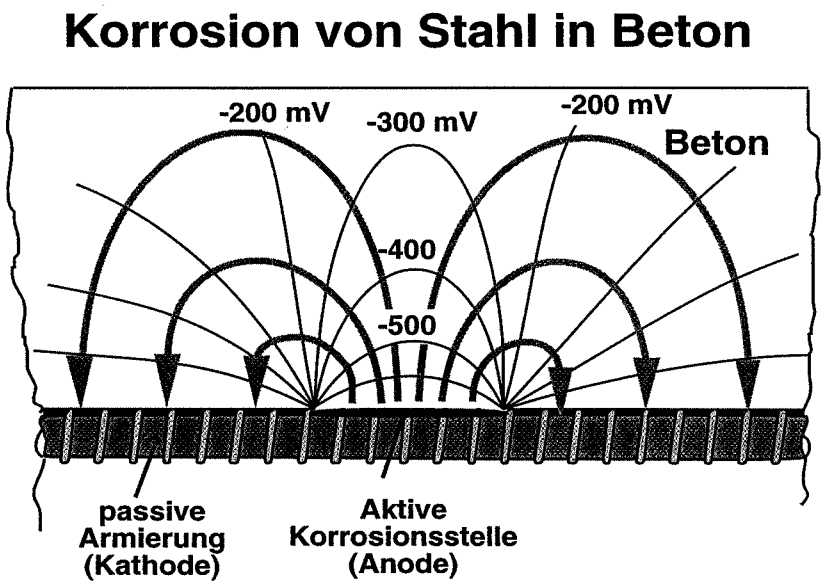

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung eines Makroelements von Stahl in Beton

Das Makroelement mit den sich dabei abspielenden elektrochemischen Prozessen kann mit einer Batterie verglichen werden. Die durch die Chloride lokal angegriffenen und aktiv korrodierenden Stellen werden Anoden ge-

nannt. Sie weisen ein deutlich negativeres Potential auf als die übrige, durch die hohe Alkalinität des Porenwassers im Beton geschützte passive Bewehrung, die als Kathode bezeichnet wird. Die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode ergibt die Zellspannung ΔU und wirkt als treibende Kraft des Makroelementes. In der Literatur wurden dafür Werte zwischen 250 mV und 400 mV gemessen [7 - 9]. Der durch diese Zellspannung fliessende Strom zwischen Anode und Kathode ist infolge der zugrundeliegenden Reaktionen proportional zur Geschwindigkeit des in Lösung gehenden Eisens und damit ein direktes Mass für die Korrosion. Dabei erfolgt der Stromfluss durch den Transport von Elektronen von der Anode zur Kathode im Stahl elektrisch und durch den Transport von Ionen im Porensystem des Betons elektrolytisch (Abbildung 2-2).

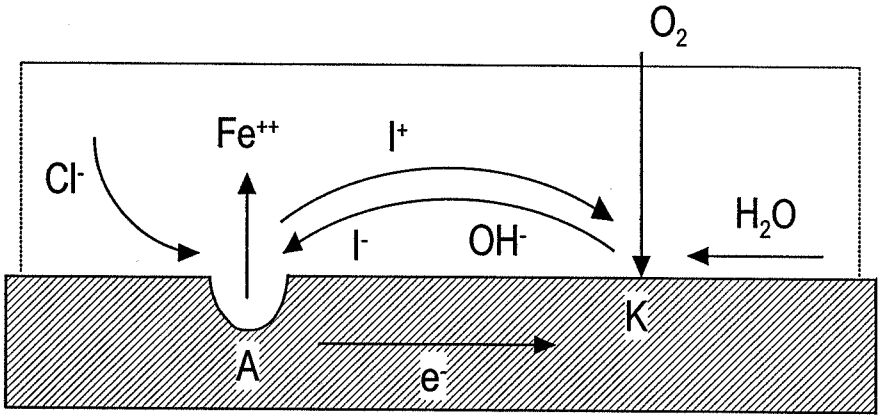

Abbildung 2-2: Vereinfachtes Modell der elektrochemischen Vorgänge bei chloridinduzierter Korrosion von Stahl in Beton [10]

Der im Makroelement fliessende Korrosionsstrom kann folgendermassen ermittelt werden:

$$I_{korr} = \frac{\Delta U}{R_{El} + R_A(i) + R_K(i) + R_{Me}} \qquad (2.1)$$

Dabei gelten:

ΔU:	Zellspannung	[V]
R_{El}:	elektrischer Betonwiderstand	[Ω]
R_K:	Widerstand der kathodischen Teilreaktion	[Ω]
R_A:	Widerstand der anodischen Teilreaktion	[Ω]
R_{Me}:	Widerstand des Metalls	[Ω]

Somit lässt sich der Korrosionsprozess, welcher sich in einem Makroelement abspielt, durch ein vereinfachtes elektronisches Ersatzsystem darstellen (Abbildung 2-3).

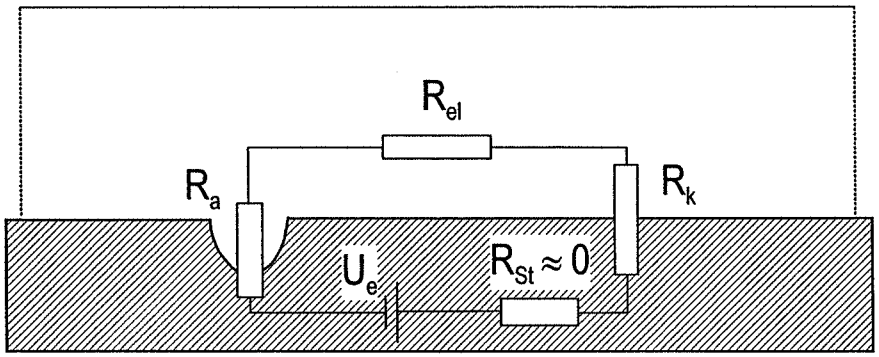

Abbildung 2-3: Vereinfachtes elektronisches Ersatzschaltbild zur Beschreibung der am Korrosionsprozess von Stahl in Beton mitwirkenden Teilwiderstände [10]

Als Folge des fliessenden Stromes breitet sich ein elektrisches Feld aus (Abbildung 2-1), welches mit Hilfe einer Referenzelektrode auf der Betonoberfläche gemessen werden kann und zur zerstörungsfreien Lokalisierung lokaler Anoden mit stark negativen Potentialen dient [2], [11].
Im weiteren soll näher auf die oben erwähnten Teilprozesse eingegangen werden, welche beim Makroelement von Stahl im Beton vorherrschen.

2.2 Elektrischer Widerstand von zement sen Werkstoffen

2.2.1 Messtechnik

Die Messung des elektrischen Widerstands, in der Elektrotechnik weit verbreitet, bereitet in zementösen Werkstoffen einige Schwierigkeiten. Bevor die in der Literatur untersuchten Parameter des elektrischen Widerstands vorgestellt werden, behandelt dieses Kapitel die Messtechnik und die mit ihr verbundenen Begriffe wie Gleichstromwiderstand, Impedanz und Impedanz-Spektroskopie.

Ohmscher Widerstand, Impedanz und Impedanz-Spektroskopie

Bei der Messung des elektrischen Widerstands können Gleich- und Wechselspannungen eingesetzt werden. Da der Stromfluss in den Elektroden über Elektronen, im Zementstein jedoch elektrolytisch erfolgt, baut sich beim Anlegen einer Gleichspannung an den Elektroden ein Polarisationspotential auf, das die abgelesene Grösse des Widerstands verfälscht. Deshalb ist diese Technik im Laufe der Zeit gegenüber der Impedanzmessung, der Bestimmung des elektrischen Widerstands mit einer Wechselspannung, in den Hintergrund getreten. Bei der Impedanzmessung verschwindet das Polarisationspotential, dafür ändern sich die Spannung und der Strom zeitlich und beim Auftreten von Kapazitäten mit einer Phasenverschiebung [12]. Deshalb wird die Impedanz dabei über einen ganzen Frequenzbereich gemessen, weshalb diese Technik auch Impedanz-Spektroskopie genannt wird. Diese Untersuchungsmethode ist vor allem in der Elektrotechnik und in der Korrosionsforschung verbreitet. Das Resultat einer Messung wird neben der Darstellung der Frequenz gegen Impedanz und Phasenverschiebung häufig in der komplexen Ebene präsentiert. Dabi existiert bei einem ohmschen Widerstand keine Phasenverschiebung, und der Imaginärteil verschwindet. Zusätzlich ist der ohmsche Widerstand nicht frequenzabhängig, was in der komplexen Darstellung dazu führt, dass alle gemessenen Punkte in einem Punkt auf der reellen Achse zusammenfallen. Abb. 2-4 zeigt, dass Zementstein und Mörtel diese Bedingung nicht erfüllen. Die Impedanz ist frequenzabhängig und führt in der komplexen Ebene zur typischen Form eines Halbkreises, dessen Mittelpunkt unter der reellen Achse liegt. Die Fortsetzung auf der rechten Seite des Halbkreises ist auf Prozesse an den Elektroden zurückzuführen.

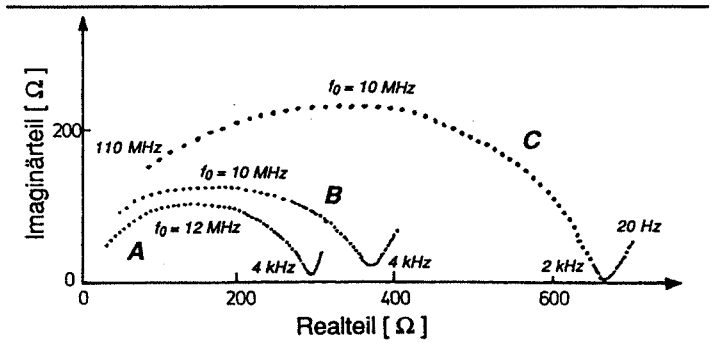

Abbildung 2-4: Impedanzspektren nach McCarter [13]
A: Zementstein nach 28 Tagen
B: Zementstein nach 100 Tagen
C: Mörtel nach 100 Tagen

Die Impedanz eines zementösen Werkstoffs zu:

$$Z = (Z_R^{-1} + Z_{CPE}^{-1})^{-1} \qquad (2.2)$$

mit			
	Z	Impedanz des Werkstoffs	[Ω]
	Z_R	Impedanz des ohmschen Widerstands	[Ω]
	Z_{CPE}	Impedanz des Constant Phase Element	[Ω]

In der Gleichung wird der Ausdruck der 'Impedanz des ohmschen Widerstands' verwendet. Diese Impedanz ist beim ohmschen Widerstand mit dem Gleichstromwiderstand identisch.

2.2.2 Parameter des elektrischen Widerstands

In diesem Kapitel werden die im Zusammenhang mit der Impedanz untersuchten Parameter behandelt. Ein Vergleich der in der Literatur vorzufindenden Werte gestaltet sich schwierig, da praktisch nie dieselben Zemente, Zusatzstoffe und Zusatzmittel verwendet werden. Der W/Z-Wert variiert bei Zementstein zwischen 0.4 und 0.6, bei Mörtel zwischen 0.5 und 0.8 und bei Beton zwischen 0.4 und 0.75. Die verwendeten Probengeometrien führen dazu, dass ein spezifischer Widerstand häufig nicht berechnet werden kann. Die Messtechnik ist nicht einheitlich, und die Hydration, die über Veränderungen der Porenstruktur auch die Menge der Porenlösung beeinflusst, führt zu zeitlich bedingten Abweichungen der Messgrössen.
Die durchgeführten Untersuchungen beschränken sich in der Regel auf die Beziehung zwischen der Impedanz und einem einzigen Parameter. Die Beziehungen sind nachstehend in der Reihenfolge der Häufigkeit ihres Auftretens in der Literatur beschrieben. Die meisten Arbeiten gehen auf den für die Korrosion wichtigen ohmschen Widerstand ein. Als Synonym taucht oft der Begriff 'Widerstand' in der Literatur auf. Hinter diesem Begriff steckt der Ansatz, die Polarisationserscheinungen im Elektrolyt bei einer Gleichstrommessung durch eine Messung mit Wechselstrom zu umgehen. Gemessen wird dann eine Impedanz, und wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben, ist diese Impedanz nur bei der 4-Punkt-Methode mit dem ohmschen Widerstand identisch.

W/Z-Wert

Der W/Z-Wert wird in der Literatur häufig als Parameter des Widerstands genannt [14, 15-17, 18, 19, 20, 21, 22, 23] , meistens im Zusammenhang mit Messungen an gesättigten Prüfkörpern. Als Steuergrösse bei der Herstellung eignet er sich allerdings nicht unbedingt dazu, in Zusammenhang mit Werten gebracht zu werden, die am hydratisierten Werkstoff ermittelt sind. Dies deshalb, weil die Zusammensetzung, Dosierung und Mahlfeinheit des Zements, die Siebkurven der verwendeten Zuschläge, die Form der Schalung, die zu benetzende Fläche, die Zeit und Art der Verdichtung sowie die Nachbehandlung nicht berücksichtigt werden. Hingegen bieten sich am Prüfkörper selbst ermittelte Zielgrössen als Parameter an, als wichtigste un-

ter ihnen seien die Gesamtporosität und die Porengrössenverteilung genannt. Diese Grössen sind in der Literatur nicht zu finden, da selten mehr als zwei Parameter im Zusammenhang mit dem Widerstand untersucht worden sind.
Der W/Z-Wert beeinflusst bei gesättigten Prüfkörpern direkt die Menge der Porenlösung, welche für die elektrolytische Leitung des Stroms zur Verfügung steht. Innerhalb einer Serie von Prüfkörpern wird in gesättigtem Zustand bei allen Untersuchungen ein Anstieg des Widerstands mit abnehmendem W/Z-Wert bei sonst gleichen Bedingungen festgestellt. Dieses Verhalten könnte auch mit dem in der Folge genannten Parameter, dem Wassergehalt, ausgedrückt werden.

Wassergehalt

Die Menge der Porenlösung kann auf verschiedene Arten charakterisiert werden. Die verwendeten Begriffe heissen:

- Wassergehalt (Quotient aus Gewicht des verdunstbaren Wassers und Trockengewicht des Prüfkörpers)
- Sättigungsgrad (Quotient aus effektiver Wassermenge und Sättigungswassermenge)
- Gleichgewichtsfeuchtigkeit (Als Gleichgewichtsfeuchte wird derjenige Wassergehalt bezeichnet, der sich in einem Klima mit konstanter relativer Luftfeuchtigkeit nach Abschluss der Sorption einstellt)
- Volumenanteil des verdunstbaren Wassers (Quotient aus dem Volumen des verdunstbaren Wassers und dem Volumen des Prüfkörpers)

Die unterschiedlichen Mengen an Porenlösung werden durch Trocknen oder Auslagern in einem Klima konstanter relativer Luftfeuchtigkeit erreicht und durch Trocknen und Wägung ermittelt.
In allen Untersuchungen wird eine Zunahme des Widerstands mit abnehmender Menge der Porenlösung festgestellt. In Abb. 2-5 sind die Resultate von Elkey [22] dargestellt. Sie zeigen, dass der spezifische Widerstand bei einem Sättigungsgrad von 30% stark ansteigt.

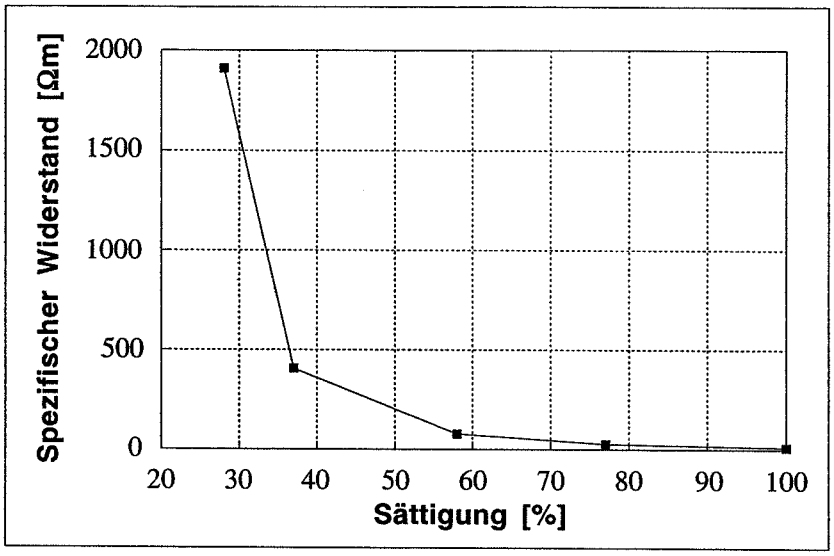

Abbildung 2-5: Einfluss des Sättigungsgrads auf den spezifischen Widerstand von Mörtel bei 16° C (W/Z-Wert von 0.6, Zementdosierung 350 kg/m³, Port-landzement) nach Elkey [22]. Durchschnittswerte von drei Proben mit einem Alter von über 8 Monaten

Denselben geknickten Verlauf zeigen auch die Werte von Hunkeler [20], die gegen die relative Luftfeuchtigkeit des Klimas aufgetragen sind, in welchem die Prüfkörper zwei Jahre lang gelagert wurden. Neben dem in Abb. 2-6 gezeigten Mörtel mit Portlandzement wurden im Rahmen dieser Arbeit noch weitere Mörtel, zum Teil kunststoffvergütet, und ein Beton mit einem W/Z-Wert von 0.45 untersucht. Dieser Beton, gelagert in einem Klima mit 65% relativer Luftfeuchtigkeit, zeigt bei einer Extrapolation der zeitlichen Entwicklung des Widerstands bis zum Gleichgewicht Werte von mehreren Kiloohm-Metern auf. Bei einer Lagerung bis zur Gleichgewichtsfeuchte mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% wirkt der Beton schliesslich mit einem spezifischem Widerstand von mehr als 10 kΩm als Isolator.

Der charakteristische Verlauf des Widerstands, der auch in den Arbeiten von Polder [16] und Niklasson [24] zu beobachten ist, deutet auf einen Schwellenwert des Wassergehalts, dessen Unterschreitung dazu führt, dass zuwenig Porenlösung vorhanden ist, um einen durchgehenden Stromfluss durch den Zementstein zu gewährleisten. Niklasson [24] erwähnt diesen Schwellenwert als erster, denn vor allem bei seinen Werten tritt der Sprung zwischen leitfähigem und isolierendem Verhalten der Prüfkörper bei einem bestimmten Sättigungsgrad markant auf. Dies hängt mit der von ihm ver-

wendeten Probengeometrie und der Einstellung der verschiedenen Sättigungsgrade mit einem schnellen, aber zu extremen Gradienten führenden Trocknungs-verfahren zusammen. Auf eine Darstellung der Werte dieser Arbeit wird deshalb verzichtet.

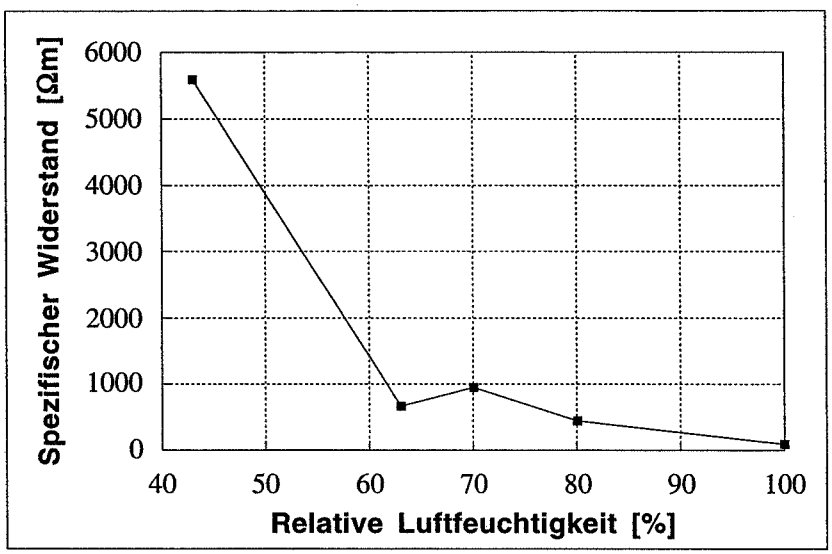

Abbildung 2-6: Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf den spe-zi-fischen Widerstand von Mörtel bei 20° C (W/Z-Wert von 0.4, Zementdosierung 450 kg/m3, Portlandzement, 1% Verflüssiger) nach Hunkeler [20]

Temperatur

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands einer Lösung von der Temperatur ist durch Gleichung 2.3 gegeben.

$$\sigma_{T_1} = \sigma_{T_0} \cdot e^{b \cdot (T^{-1}{}_1 - T^{-1}{}_0)} \qquad (2.3)$$

Diese Gleichung wird in der Literatur auch für das Verhalten des Zementsteins, Mörtels oder Betons herangezogen. Die dabei für den Exponenten b [K] publizierten Werte sind in Tabelle 2-1 aufgezählt. Eine starke Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur drückt sich in einem hohen Wert des Exponenten aus.

Literaturstelle	Material	W/Z-Wert	Exponent
Elkey [25]	Beton	0.4 / 0.6	2450 / 2300
Hope [26]	Beton	0.37 / 0.57	2889
Millard [14]	Beton	unbekannt	1965 - 2941
Monfore [27]	Zementstein	unbekannt	2200
Raupach [10]	Beton	0.6	2872 - 2971
Whittington [28]	Beton	unbekannt	2130
Weydert [29]	Beton	0.55 / 0.7	3000

Tabelle 2-1: Werte des Exponenten aus Gleichung 2.3 in der Literatur

Die Tabelle zeigt stark unterschiedliche Exponenten, die zwischen 2000 und 3000 variieren. Will man die spezifischen Widerstände aus zwei Literaturstellen vergleichen, bei denen mit unterschiedlichen Temperaturen gearbeitet wurde, so stellt sich die Frage nach dem 'richtigen' Exponenten. Nach Elkey [22] besteht zwischen dem Exponenten und dem Sättigungsgrad eine Beziehung, die den Einfluss der Temperatur erhöht, wenn dasselbe Material weniger Porenlösung aufweist (Abb. 2-7). Eine weiterführende Analyse dieser Daten ist in der Literatur nicht zu finden. Die meisten Autoren, die gezwungen sind, eine Temperaturkompensation vorzunehmen, greifen pragmatisch auf einen Wert von ungefähr 2400 als mittleren Wert zurück. Dies führt zu einer Korrektur der Werte um ungefähr 3% pro Grad Celsius im Bereich von 20° Celsius.

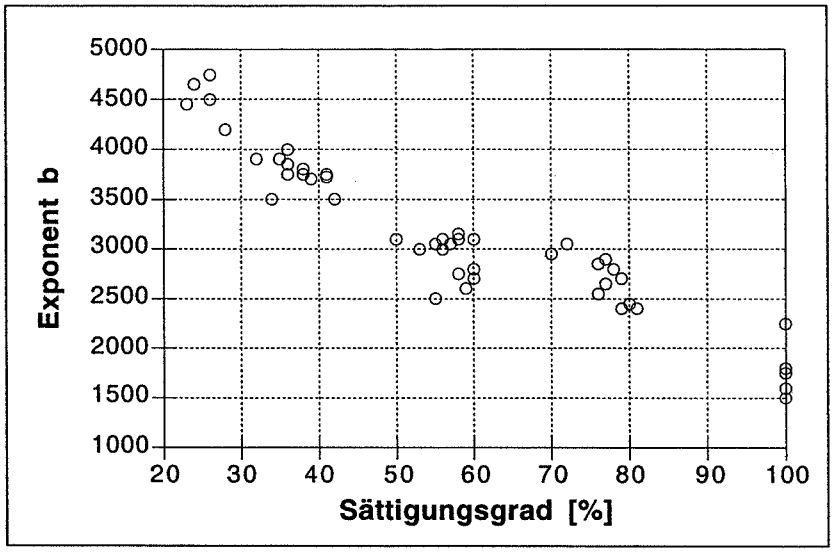

Abbildung 2-7: Einfluss des Sättigungsgrads auf den Exponenten der Gleichung 2.3 nach Elkey [22] (Beton, Zementdosierung unbekannt, Portlandzement)

Hydration

Die Hydration beeinflusst den Widerstand über mehrere Parameter. In der ersten Phase wird die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit verändert, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben. In der zweiten Phase nehmen die Zementkörner zur Bildung des Zementsteins noch nach Jahren Wasser auf, was die Menge der Porenlösung als leitende Komponente im Zementstein verändern kann. Durch die mit der Hydration verbundene Abnahme der Porosität wird die Kapazität der Transportmechanismen in der Porenflüssigkeit zusätzlich eingeschränkt. Polder [16] führt den in Abb. 2-8 gezeigten Anstieg des spezifischen Widerstands auf die Hydration zurück.

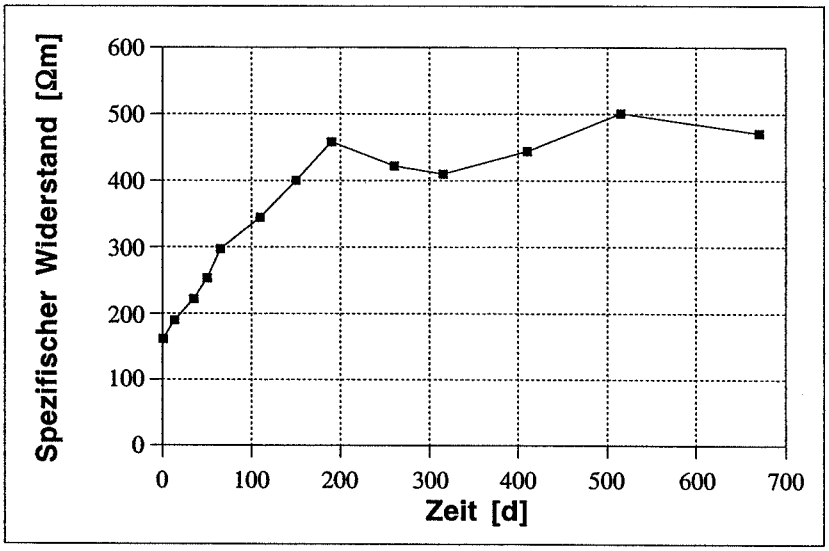

Abbildung 2-8: Zunahme des Widerstands von Beton bei 20° C (W/Z-Wert von 0.45, Zementdosierung 320 kg/m3, Portlandzement) infolge Hydration bei Lagerung in einem Klima mit 90% relativer Luftfeuchtigkeit nach Polder [16]

Welcher Anteil der Änderung des Widerstands hier der Hydration oder den grossen Abmessungen der Prüfkörper und dem damit verbundenen langsamen Erreichen der Gleichgewichtsfeuchte zuzuschreiben ist, kann nicht abgeschätzt werden. Messungen, die speziell auf den Verlauf der Hydration abzielen, zum Beispiel Quecksilber-Druck-Porosimetrie oder Kernresonanzspektroskopie, wurden in keiner Untersuchung parallel zu den Messungen des Widerstands durchgeführt. Die Auswirkungen der Hydration auf den Widerstand können aus den Daten, die in der Literatur zu finden sind, nur vermutet werden.

Zementsteinanteil

Das Volumen der Porenlösung ist neben dem W/Z-Wert auch vom Anteil des Zementsteins am Volumen des gesamten Prüfkörpers abhängig. Eine Gegenüberstellung des Widerstands und des Zementsteinanteils ist nur sinnvoll, wenn die Poren gesättigt sind und wenn Zuschläge verwendet werden, ansonsten besser mit dem Sättigungsgrad oder dem Wassergehalt gearbeitet wird. Eine Untersuchung von McCarter [18] besticht durch das konsistente Verhalten der eine Stunde nach dem Verdichten untersuchten 8 Mörtel- und

20 Betonmischungen. Trotz der stark unterschiedlichen W/Z-Werte (0.4 bis 0.6 bei den Mörteln und 0.4 bis 0.75 beim Beton) und Zementdosierungen (493 bis 918 kg/m3 bei den Mörteln und 270 bis 505 kg/m3 beim Beton) verhalten sich die Prüfkörper sehr einheitlich.

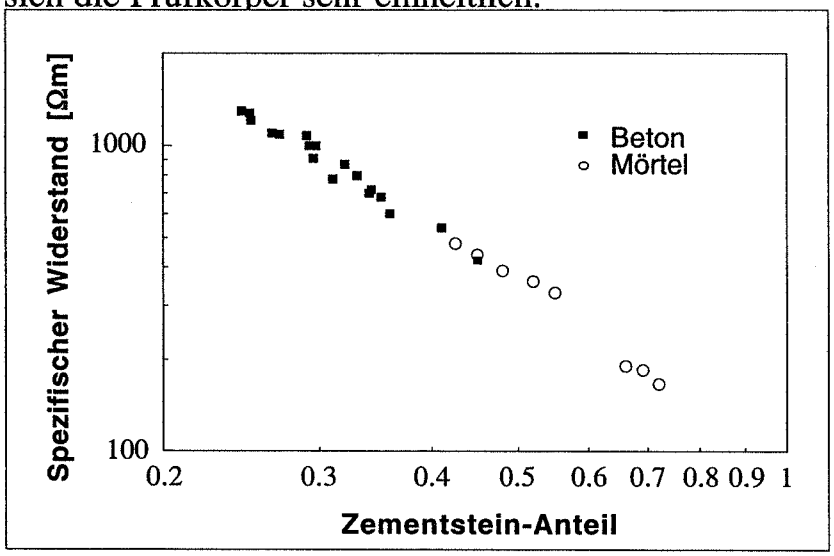

Abbildung 2-9: Spezifischer Widerstand und Volumenanteil des Zementsteins am gesamten Volumen des Prüfkörpers bei gesättigten Poren, eine Stunde nach dem Verdichten bei einer Temperatur von 20° C. Nach McCarter [18]

Die Arbeiten von Woelfl [23] , Hughes [31] und Tumidajski [32] zeigen jedoch recht deutlich, dass bei älteren Proben das Verhalten differenzierter ist, da mit zunehmender Hydration die sich ausbildende Porenstruktur vom W/Z-Wert abhängig ist. In Abb. 2-10 sind die Resultate von Hughes [31] dargestellt. Bei gesättigten Proben ist der Trend der Erniedrigung des spezifischen Widerstands bei einer Erhöhung des Zementsteinanteils auch hier ersichtlich. Elkey [22] erklärt diese Abhängigkeit damit, dass mit zunehmendem Volumenanteil des Zementsteins die Zahl der möglichen durchgehenden Leitungen im Prüfkörper erhöht wird und der Widerstand dadurch abfällt. Die Zuschläge reduzieren nicht nur den Anteil des leitenden Zementsteins, sondern verlängern auch die auftretenden Wege in den Poren, in denen die Leitung des elektrischen Stroms erfolgt.

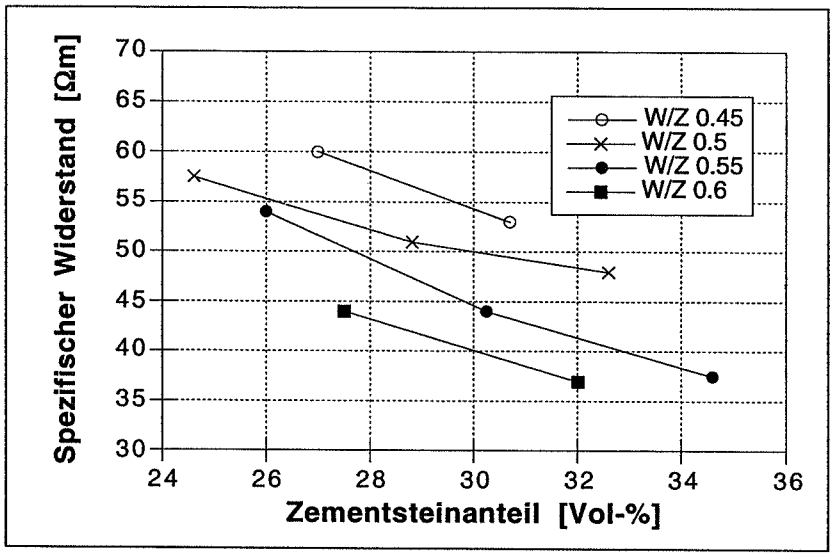

Abbildung 2-10: Spezifischer Widerstand und Volumenanteil des Zement-steins von Beton mit gesättigten Poren bei einer Temperatur von 23° Celsius (Zementdosierung zwischen 300 und 400 kg/m3, Portland-zement) nach Hughes [31]

Widerstand und spezifischer Widerstand der Porenlösung

Der Einfluss der Leitfähigkeit der Porenlösung auf den spezifischen Widerstand wurde von Buenfeld [33] an mit Wasser gesättigtem Mörtel untersucht. Ein Auszug aus den Resultaten dieser Arbeit ist in Tabelle 2-2 gegeben. Die Zusammensetzung der Porenlösung kann je nach verwendetem Zement, W/Z-Wert und Zuschlägen stark variieren. Damit ergeben sich damit unterschiedliche Leitfähigkeiten oder, als inverse Grösse ausgedrückt, unterschiedliche spezifische Widerstände. Puzzolanisch reagierende Stoffe wie Silicastaub oder Hochofenschlacke erniedrigen die Konzentration an Hydroxidionen in der Porenlösung [34, 35] , was zu einer Erhöhung des spezifischen Widerstands führt. In Tabelle 2-2 kommt dies vor allem bei der vierten Mischung zum Ausdruck. Damit ist gezeigt, dass die in der Literatur genannten Werte des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit des Wassergehalts nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können, denn mit der Menge der Porenlösung ist noch nichts über ihre Leitfähigkeit gesagt

Mörtelrezeptur		Gesamt-prosität [Vol.-%]	Spez. Wider-stand der Poren-lösung [Ωm]	Spez. Widerstand des Mörtels (28 d) [Ωm]
W/Z-Wert	Zement			
0.4	Portlandzement	12.3	0.25	26
0.6	Portlandzement	16.0	0.29	19
0.4	PC, 35 % Sili-castaub	14.4	0.27	29
0.4	PC, 70% Hoch-ofenschlacke	5.8	0.35	73
0.4	PC, Sulfatbeständig	14.5	0.26	19

Tabelle 2-2: Porosität, spezifischer Widerstand der Porenlösung und des gesättigten Mörtels bei 21° Celsius nach Buenfeld [33]. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus zwei Serien.

2.2.3 Zusammenfassung zu Bestimmung und zu Parametern des elektrischen Widerstands

Die Bestimmung des elektrischen Widerstands erfolgt durch Anlegen einer Spannung oder eines Stroms und Messung der jeweils sich einstellenden Grösse. Um ein Polarisationspotential zu vermeiden, werden Wechselspannungen und Wechselstrom eingesetzt. Die angelegte und die gemessene Grösse erlauben die Berechnung einer Impedanz.
In der Literatur wird der spezifische Widerstand von zementösen Werkstoffen im Zusammenhang mit dem W/Z-Wert, dem Wassergehalt, der Temperatur, der Hydration, dem Zementsteinanteil und dem spezifischen Widerstand der Porenlösung erwähnt. Die Untersuchungen haben einen qualitativen Charakter, denn es existiert kein Modell, das die sich überlagernden Parameter in ein quantitatives Modell mit relevanten Grössen integriert. Dieses Modell muss von der einzigen leitfähigen Phase im Zementstein, der Porenlösung, ausgehen. Die Menge der Porenlösung, ihre Leitfähigkeit und ihre Verteilung in der festen, nicht leitfähigen Phase sind die Schlüsselgrössen des spezifischen Widerstands. Weitere Einflussgrössen

können auf eine oder mehrere dieser Schlüsselgrössen einwirken: Die Temperatur beeinflusst den spezifischen Widerstand der Porenlösung; die Hydration, der W/Z-Wert und der Zementsteinanteil bestimmen Menge und Verteilung der Porenlösung in der festen Phase.

2.3 Kinetik der elektrochemischen Teilreaktionen

Nachdem im vorherigen Kapitel der in einem Makroelement vorhandene elektrolytische Widerstand beschrieben wurde, sollen hier die beiden elektrochemischen Teilreaktionen, welche ebenfalls im Makroelement ablaufen, näher untersucht werden. Dabei handelt es sich einerseits um die Teilreaktion auf Seiten der Anode und andererseits um diejenige auf der Kathodenseite.
Bei der anodischen Teilreaktion wird bei aktiver Bewehrung, hervorgerufen durch einen tiefen pH-Wert oder unter dem Einfluss von Chloriden, eine mit dem Potential exponentiell ansteigende Stromdichte gemessen. Diese Stromdichte ist ein direktes Mass für die Korrosionsgeschwindigkeit. Der Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem Potential kann nach der sogenannten Butler-Volmer-Gleichung berechnet werden (Gleichung 2.4) [36].

$$i_{Me} = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right) \right] \qquad (2.4)$$

Wobei gilt:
- i_0: Austauschstromdichte
- α: Durchtrittsfaktor
- n: Wertigkeit des Kations
- F: Faradykonstante
- η: Überspannung

Dabei hängt die Steilheit des Stromanstieges von den Grössen i_0 (Austauschstromdichte) und α (Durchtrittsfaktor) ab. Für α=0.5 sind der anodische und der kathodische Teil der Stromspannungskurve symmetrisch zueinander, während für α nahe 1 der anodische Teil steiler verläuft.
In der Nähe des Gleichgewichtspotentials, das heisst für geringe Überspannungen $|\eta| < 5$ mV, vereinfacht sich die Gleichung 2.4 zu:

$$i_{Me} = i_0 \cdot \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \qquad oder \qquad \eta = \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot i_0} \cdot i_{Me} \qquad (2.5)$$

Der Faktor $\frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot i_0}$ hat somit die Funktion eines Widerstandes, der Polarisationswiderstand genannt wird. Bei grösseren Überspannungen ist jedoch der zweite Term der Gleichung 2.4 vernachlässigbar klein und es kann näherungsweise geschrieben werden:

$$\eta = \beta \cdot log\left|\frac{i}{i_0}\right| \qquad (2.6)$$

Gleichung 2.6 ist allgemein als Tafelgleichung bekannt.

Die Kathodische Teilreaktion

Eine detaillierte Betrachtung der kathodischen Teilreaktion zeigt, dass die resultierende Stromdichte-Potentialbeziehung in vier Bereiche unterteilt werden kann (Abb. 2-11):

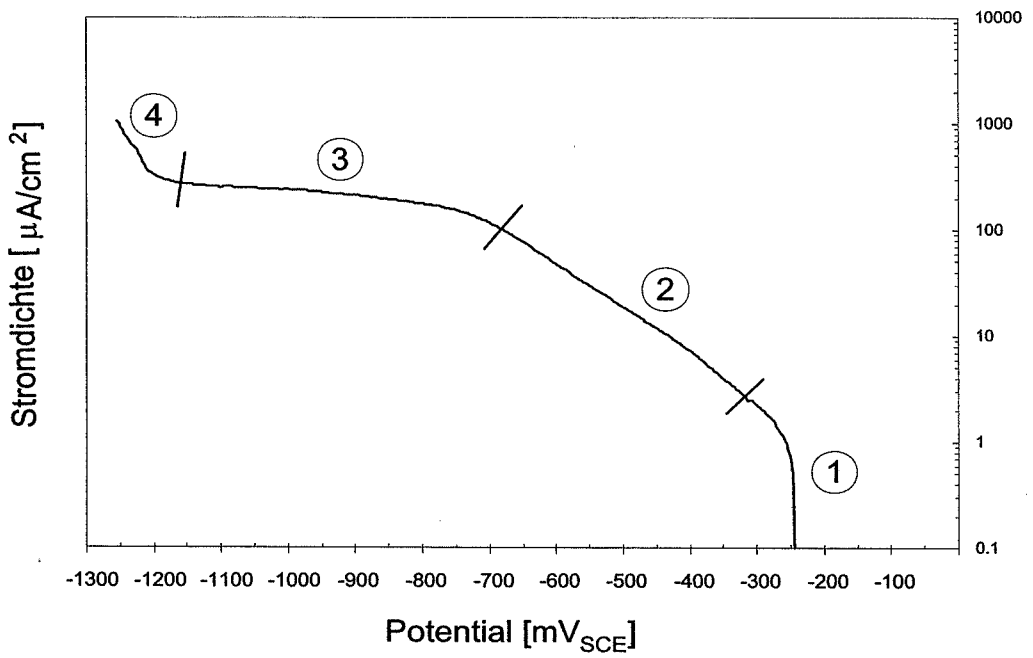

Abbildung 2-11: Bereiche der kathodischen Stromdichte-Potentialkurve

Bereich 1
Im Bereich um das Ruhepotential überlagern sich die kathodische Sauerstoffreduktion (Gleichung 2.7) und die anodische Reaktion (Gleichung 2.8).

Anodische Reaktion :

$$2Fe \longrightarrow 2Fe^{2+} + 4e^{-} \qquad (2.7)$$

Kathodische Sauerstoffreduktion:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \qquad (2.8)$$

Bereich 2
In diesem Potentialbereich findet ausschliesslich die Sauerstoffreduktion statt. Hier verläuft die Stromdichte-Potentialkurve in der halblogarithmischen Darstellung als Gerade welche Tafelgerade genannt wird und folgendermassen beschrieben werden kann:

$$i_{O_2} = i_{0,O_2} \cdot \exp[-(\eta_{O_2})/b_c]) \qquad (2.9)$$

Dabei bedeuten i_{0,O_2} die Austauschstromdichte bei E_{O_2} und b_c= RT/F(1-α) die kathodische Tafelsteigung. Für diese konnte bei Stahl in Beton eine Steigung von 160 mV [37] bis 190 mV [38], [39], [40], [41], [42] gemessen werden. In [42] ist zu sehen, dass diese Werte im Verlaufe der Zeit auch zunehmen können. Als Werte für den Durchtritsfaktor a und die Austauschstromdichte i_0 werden in der Literatur 0.67 und 0.01 μA/cm2 angegeben [10]. Die Geschwindigkeit des Ladungsübergangs vom Metall auf den Elektrolyten (Durchtrittsreaktion) bestimmt in diesem Bereich allein die Geschwindigkeit der kathodischen Reaktion, d.h weder der Stoffan- noch -abtransport hemmen die Reaktion.
Ein Metall mit einer Passivschicht kann sich deutlich anders verhalten als das Metall selber. Dies ist daran ersichtlich, dass die Doppelschicht nicht am blanken Metall beginnt, sondern an der Oberfläche des Oxidfilmes, dessen Verhalten anders ist als die Oberfläche des blanken Metalls. Damit wird aber auch die Potentialabnahme innerhalb der elektrischen Doppelschicht zwi-

schen dem Passivfilm und dem Elektrolyten verändert, was zu einer Veränderung im Symmetriefaktor führen kann. Zudem stellt der Passivfilm selbst ein Hindernis der Durchtrittsreaktion dar [43]. Frühe Untersuchungen der kathodischen Reaktion auf Passivfilmen stammen von [44]. Er beobachtete Tafelsteigungen an passivem Zirkon von mehr als 200 mV pro Dekade, wobei auch der Durchtrittsfaktor α grösser als 0.5 war. Da dies nicht der erwarteten symmetrischen Verteilung entsprach, nahm Meyer an, dass die Durchtrittsreaktion vom vorhandenen passiven Film beeinflusst wird. Er entwickelte das sogenannte "Dual Barrier Model" in der Annahme, dass die Durchtrittsreaktion sowohl vom Durchtritt durch die Doppelschicht wie auch durch den Passivfilm bestimmt wird. Damit konnte Meyer zeigen, dass an passiven Oberflächen eine grössere Tafelsteigung als auf blankem Metall gefunden wird. Meyers Theorie wurde in der Folge dazu verwendet, um ungewöhnlich grosse Steigungen der kathodischen Tafelgerade zu interpretieren [45].

Bereich 3

Der Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve weicht mit negativerem Potential immer mehr von der Geraden ab, bis eine Grenzstromdichte erreicht wird. Mit zunehmender Stromdichte steigt dabei die Hemmung der Sauerstoffdiffusion. Die Diffusionsstromdichte i in der Diffusionsschicht kann näherungsweise mit dem 1. Fick'schen Gesetz berechnet werden (Gleichung 2.10).

$$i = -n \cdot F \cdot D \cdot \frac{dc}{dx} \qquad (2.10)$$

n: Zahl der ausgetauschten Elektronen
F: Faradaykonstante
D: Diffusionskonstante
c: Konzentration des diffundierenden Stoffes

Bei Korrosionsvorgängen ist es hinreichend, ein lineares Konzentrationsgefälle des diffundierenden Stoffes zu betrachten. Damit vereinfacht sich Gleichung 2.10 zu

$$= -n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0 - c}{\delta} \qquad (2.11)$$

c_0: Konzentration im Elektrolyten
c: Konzentration an der Metalloberfläche
d: Schichtdicke

Verarmt die Lösung an der Metalloberfläche vollständig (c=0), so stellt sich die Grenzstromdichte ein

$$i_{gr} = -n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta} \qquad (2.12)$$

Beim Erreichen dieser Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte i_{gr} stellt sich unabhängig vom Potential ein stationärer Zustand ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist diffusionsgesteuert. Dies bedeutet, dass nur soviel Sauerstoff reduziert wird, wie zur Kathode diffundieren kann.

Es ist klar, dass der Sauerstoffdiffusionskoeffizient und damit auch die Sauerstoffkonzentration stark von der Betonfeuchtigkeit abhängt (Abbildung 2-12). Untersuchungen und Berechnungen von [38] und [46] zeigen jedoch, dass selbst bei sehr dichten Betonen mit niedrigen W/Z Werten die durch Diffusion zum Bewehrungsstahl transportierbaren Sauerstoffmengen noch weit über den unter maximaler kathodischer Polarisation reduzierten Sauerstoffmengen liegen. Nur bei sehr feuchten Betonen mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von über 95% wird die Sauerstoffdiffusion so stark behindert, dass nicht mehr genügend Sauerstoff zur Verfügung steht, um die elektrochemische Korrosionsreaktion aufrechtzuerhalten.

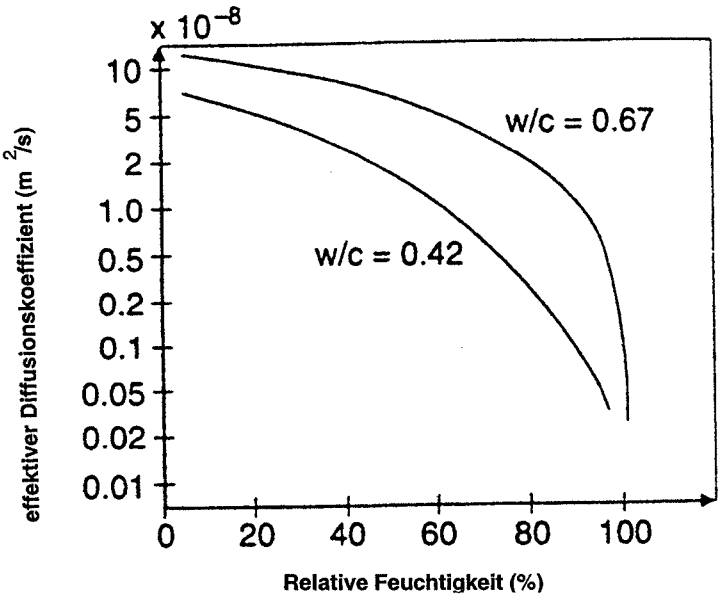

Abbildung 2-12: Abhängigkeit des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten von der relativen Feuchtigkeit bei Mörtelkörpern mit W/Z-Gehalten von 0.42 und 0.62 [47]

Bereich 4
Ab einem sehr negativem Potential tritt die Zersetzung des Wassers unter Wasserstoffentwicklung auf. Unterhalb dieses Potentials wird die Kurve der Sauerstoffreduktion mit derjenigen der Wasserstoffentwicklung überlagert.

2.4 Korrosionsfortschritt

Mit elektrochemischen Messmethoden ist es möglich, die Korrosion des Stahles im Beton zu erfassen und zu quantifizieren. Doch die erhaltenen Werte stellen nur Momentanwerte dar und können in Bezug auf den Verlauf der Korrosion über eine längere Zeit keine Aussagen machen. Die gemessenen Korrosionsgeschwindigkeiten sind Standaufnahmen, die nur für gewisse äussere Rahmenbedingungen, wie z.B die Temperatur oder die Feuchtigkeit, Gültigkeit haben. Wegen dem dynamischen Verhalten des Betons und den klimatischen äusseren Bedingungen hängt die Korrosionsgeschwindigkeit aber von mehreren Faktoren ab, wobei einer davon sicherlich die Temperatur ist.

Die Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der Temperatur kann analog derjenigen des elektrischen Widerstandes (Gleichung 2.3) beschrieben werden:

$$I_x = \frac{I_0}{e^{a \cdot \left(\frac{1}{T_x} - \frac{1}{T_0}\right)}} \qquad (2.13)$$

mit

I_e	Makrozellstrom bei der Temperatur T_x	[μA]
I_0	Makrozellstrom bei der Temperatur T_0	[μA]
T, T_x	Temperatur	[K]
a	Konstante	[K]

Die Konstante a ist dabei ein Mass für die Temperaturabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit. Ist die Konstante a gross, so ist die Korrosionsgeschwindigkeit stark temperaturabhängig.
In der Literatur findet sich häufig die Feststellung, dass bei erhöhten Temperaturen die elektrochemischen Prozesse schneller ablaufen. Während dieser qualitative Zusammenhang bekannt ist, existieren aber bezüglich des quantitativen Zusammenhangs zwischen der Temperatur und der Korrosionsgeschwindigkeit von Stahl im Beton keine systematischen Untersuchungen und Resultate. [48] konnte zwar Abhängigkeiten des Korrosionsstromes von der Temperatur messen, doch eine Korrelation der beiden Parametern wurde nicht gefunden, da die Niederschläge bei den Versuchen die Feuchtigkeit und damit auch die Leitfähigkeit des Betons veränderten. Die aus unterschiedlichen Literaturstellen entnommenen Werte der Konstanten a in Gleichung 2.13 in Tabelle 2-3 stellen eine Zusammenfassung der bis heute verfügbaren Untersuchungen dar.

Literaturstelle	Feuchtigkeit [%]	Konstante a
M. Raupach [10]	80	6955
	88	4835
	70	3879
Liu und Weyers [49]	Aussenlagerung	2283

Tabelle 2-3: Zusammenstellung der Werte der Konstanten a ür die Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes von Gleichung 2.13 aus der Literatur

Die Bestimmung der Konstanten a erfolgt dadurch, dass die gemessenen Stromwerte bei unterschiedlichen Temperaturen auf eine Referenztemperatur von 20 Grad bezogen werden. Dies führt zu einer Darstellung, wie sie Abbildung 2-13 zeigt. Mit den erhaltenen Daten wird nun durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Konstante a rechnerisch bestimmt. Bei einem Vergleich der Literaturwerte mit den Werten des Exponenten b aus Gleichung 2.3 (in Tabelle 2-1) fällt auf, dass die Werte des Exponenten b für den Widerstand kleiner sind als die Werte der Konstanten a beim Strom. Dies würde bedeuten, dass die Temperaturabhängigkeit des fliessenden Stromes und damit auch der Korrosion grösser ist als die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes im Beton und somit die vielfach verwendete vereinfachte Beziehung der Proportionalität von Strom und Betonwiderstand [50], [51], [52] nicht gegeben ist.

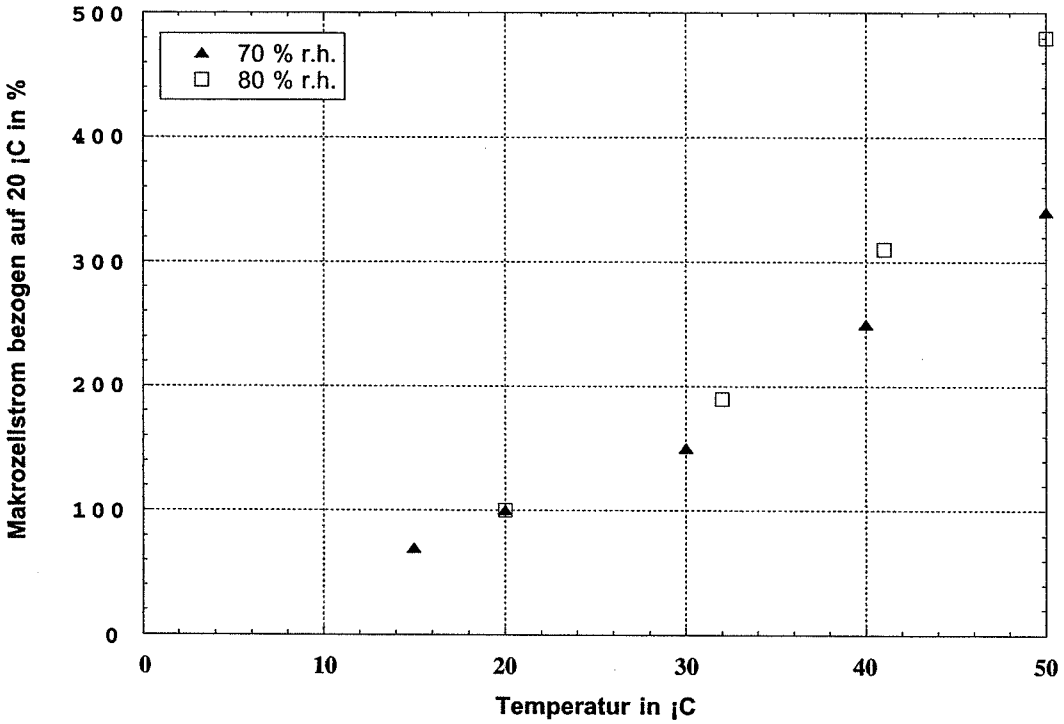

Abbildung 2-13: Einfluss der Temperatur auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Stahl in Beton [53]

Untersuchungen von [54] haben gezeigt, dass die kathodische Stromdichte der Sauerstoffreduktion um rund 100% zunimmt, wenn die Temperatur von 1 °C auf 30 °C erhöht wird. Somit ist es wichtig, nebst dem Betonwiderstand auch die Widerstände auf Seiten der Teilreaktionen zu untersuchen.

3 Experimentelles

3.1 Widerstandsmessung auf Bauwerken

Anordnung der Elektroden bei der 2-Punkt-Messung

Die Voraussetzung für eine störungsfreie Messung des elektrischen Widerstands über längere Zeit ist eine dauerhafte und stabile Kontaktierung des Prüfkörpers mit den Elektroden. Diese Kontaktierung kann erreicht werden, indem man die Elektroden in das sich erhärtende Material einbindet oder nach dem Abbinden des Zements mit leitfähigen Kunststoffen anklebt.
Bei der 2-Punkt-Messung wird die Spannung zwischen zwei Elektroden angelegt. An denselben Elektroden wird auch die Stromantwort des Prüfkörpers gemessen und daraus die Impedanz und die Phasenverschiebung berechnet. In der Stromantwort des Prüfkörpers steckt also auch die Stromantwort der Elektrodenprozesse [55] . Die Betrachtung der Resultate von McCarter und Bhargava zeigt, dass der Einfluss der Prozesse an den Elektroden die Impedanz des geprüften Materials bis zu Frequenzen von mehreren Kilohertz überlagern kann. Sollen reproduzierbare und quantitativ aussagekräftige Impedanzen gemessen werden, so ist bei der 2-Punkt-Messung die Erfassung eines Impedanzspektrums unumgänglich, denn nur so kann der Einfluss der Elektrodenprozesse berücksichtigt werden. Auch das Ausweichen auf eine einzelne, aber höhere Frequenz, wie es McCarter [56] vorschlägt, ist problematisch, denn bei höheren Frequenzen unterliegt die Impedanz gemäss Gleichung (2.23) dem Einfluss des kapazitiven Verhaltens.
Die Form der eingesetzten Elektroden bei der 2-Punkt-Messung umfasst Metallstäbe [15-17] , Platten oder Netze [57, 14, 58, 59, 18] , auf der gleichen Mittelachse sitzende Metallringe [19] , oder koaxiale Metallzylinder [60] . Werden andere Elektrodenanordnungen und Geometrien verwendet als die schon beschriebenen, sind die sich einstellenden elektrischen Felder komplex, und es existieren keine einfachen Formeln zur Berechnung eines spezifischen elektrischen Widerstands. Durch Eichen der Geometrie eines Versuchsaufbaus mit Lösungen bekannter Leitfähigkeit lassen sich hier

Zellkonstanten bestimmen, mit denen vom Widerstand auf den spezifischen Widerstand geschlossen werden kann.

Anordnung der Elektroden bei der 4-Punkt-Messung

Bei der 4-Punkt-Messung wird das äussere Elektrodenpaar dazu verwendet, einen Wechselstrom konstanter Stärke durch den Prüfkörper fliessen zu lassen. Am inneren Elektrodenpaar wird die sich infolge des Widerstands einstellende Spannung abgegriffen. Dadurch werden die Elektrodenprozesse von der Impedanz des Prüfkörpers entkoppelt, und eine Messung der Impedanz ist bei einer einzigen Frequenz im Bereich von zehn bis einigen hundert Hertz möglich. Die ursprünglich in der Geologie zur Suche von Schichtgrenzen verwendete Methode, nach ihrem Entdecker auch Wenner-Methode genannt, ist in der Abb. 3-1 aufgezeichnet.:

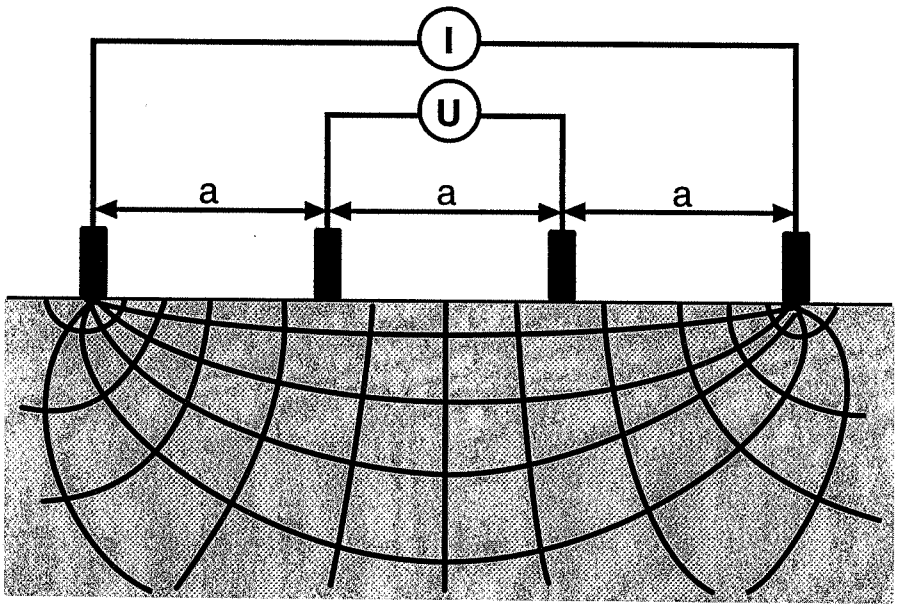

Abbildung 3-1: 4-Punkt-Impedanzmessung nach Wenner

In der Abb. 3-1 sind die wesentlichen Grössen zur Berechnung des spezifischen Widerstands ersichtlich. Die in der Folge vorgestellte Gleichung besitzt ihre Gültigkeit jedoch nur bei Annahme eines homogenen, isotropen Halbraumes. Treten Schichten unterschiedlicher Leitfähigkeit auf, so ist eine Lösung in geschlossener Form äusserst aufwendig [61] .

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot a \cdot U \cdot I^{-1} \qquad (3.1)$$

mit	ρ	Spez. elektrischer Widerstand	[Ω m]
	a	Abstand zwischen den Elektroden	[m]
	U	gemessene Spannung	[V]
	I	eingespeister Strom	[I]

Neben dem Vorteil der Entkoppelung der Elektrodenprozesse von der Impedanz des Prüfkörpers weist diese Methode noch einen weiteren Vorteil auf; die Messung kann mit einfachen Mitteln von der Oberfläche aus vorgenommen werden. Es existieren einige auf dem Markt erhältliche Geräte, die alle aus einer Stromquelle, einem hochohmigen Voltmeter und einem Messkopf mit vier Elektroden bestehen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen mit einer Standardabweichung zwischen 10 und 30 % ist für Feldmessungen ausreichend. Die Schwierigkeiten dieser Messmethode liegen bei der Kontaktierung der Elektroden mit der Oberfläche, die bei allen Geräten über feuchte Schwämmchen mit einer Fläche von ungefähr einem halben Quadrat-zentimeter erfolgt. Diese Form der Kontaktierung ist anfällig auf lokale Inhomogenitäten wie unmittelbar unter der Oberfläche liegende Zuschlagkörner, Bewehrungsstähle oder unterschiedlich leitfähige Schichten. Vor allem beim Auftreten von Feuchtegradienten sind die Bedingungen für die Gültigkeit der Gleichung 3.1 nicht mehr gegeben.
Werden die Elektroden in 4-Punkt-Anordnung auf einer gemeinsamen Achse liegend eingebettet, lassen sich die Vorteile der Entkoppelung der Elektrodenprozesse nutzen und die Nachteile der Kontaktierung entschärfen. Dieser Versuchsaufbau wurde in den Arbeiten von Müller und Holtzhauer [62] und von Hunkeler [63, 20] verwendet. Gegenüber der 2-Punkt-Messung weist die 4-Punkt-Messung den Nachteil einer grösseren Streuung bei gleicher Querschnittsfläche des Prüfkörpers auf. Die Elektroden, an denen bei der 4-Punkt-Messung die Spannung abgegriffen wird, können nicht die ganze Querschnittsfläche einnehmen, da der Stromfluss zwischen den äusseren Elektroden möglichst nicht gestört werden soll. Das effektiv ausgemessene Probenvolumen ist also im Vergleich zur Gesamtabmessung viel kleiner. Dies ist der Grund dafür, dass diese ansonsten elegante Methode nicht sehr häufig verwendet wird.
Die oben gemachten Aussagen lassen sich zu folgender Feststellung verdichten: die Bestimmung eines spezifischen elektrischen Widerstands ist an

einige Bedingungen gebunden, welche die Freiheit in der Wahl der Probengeometrie, der Frequenz, der Form, Kontaktierung und Anordnung der Elektroden einschränkt. Eine Messung der Impedanz bei einer einzigen Frequenz ist nur bei einer 4-Punkt-Anordnung der Elektroden konform. Bei Messungen mit 2-Punkt-Anordnung sind Impedanzspektren aufzunehmen, die es erlauben, den Einfluss der Elektrodenprozesse und das dielektrische Verhalten des Werkstoffs zu berücksichtigen.

3.2 Geometrie des Laborpr fk rpers

Die Anforderungen an die Geometrie des Laborprüfkörpers stellen zum Teil sich konkurrierende Ziele dar:

- Der Prüfkörper soll so gross wie möglich sein, um statistisch gesicherte Werte liefern zu können. Diese Anforderung hängt stark mit dem Grösstkorn der Zuschlagstoffe zusammen.
- Der Prüfkörper soll so klein wie möglich sein, um über die Desorption möglichst schnell ein Gleichgewicht mit der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung zu finden.
- Der Prüfkörper soll möglichst wenig Kanten und Oberfläche im Verhältnis zum Volumen aufweisen, um den Einfluss der Schalungs-Form und -Fläche gering zu halten.
- Der bei der Impedanz-Spektroskopie vom Strom durchflossene Querschnitt soll im Verhältnis zur durchflossenen Länge nicht zu klein sein, um die messtechnischen Grenzen nicht zu überschreiten.
- Der Prüfkörper soll eine zylindrische Form aufweisen, um die Berechnung eines spezifischen Widerstands zu gewährleisten.
- Die Probengrösse für die Quecksilber-Druck-Porosimetrie ist auf 20 mm in Höhe und Durchmesser beschränkt; der Prüfkörper soll in diesen Dimensionen keine Inhomogenitäten aufweisen

Unter Berücksichtigung dieser Anforderungen wird eine in den Vorversuchen ausgetestete, zylindrische Form mit 40 mm Durchmesser und Höhe gewählt. Damit verbunden ist die Entscheidung, keine Beton-Mischungen zu verwenden.

Prüfgarnitur

Die mit Elektroden ausgestatteten, für die Impedanzmessungen bestimmten Prüfkörper werden in Halterungen aus Kupferblech eingesetzt, die einen Feuchtigkeitsaustausch der Prüfkörper mit der Umgebung zulassen und die Elektroden am Prüfkörper fixieren. Damit entsteht eine Prüfgarnitur, bestehend aus dem Prüfkörper, den zwei Elektroden, der Halterung und einem elektrischen Anschluss, wie es in Abb. 3.1 dargestellt ist.
Der bei der Impedanz-messung fliessende, hochfrequente Strom wird symmetrisch um den Prüfkörper herum vom BNC-Stecker zur unteren Elektrode geleitet. Von dort fliesst der Strom durch den Prüfkörper und die obere Elektrode zum Innenleiter des BNC-Steckers zurück. Diese Art der Stromführung resultiert aus den in den Vorversuchen gemachten Erfahrungen, dass die hochfrequenten Impedanzmessungen sensibel auf einseitige Felder aus in benachbarten Leitern fliessendem Strom reagieren.

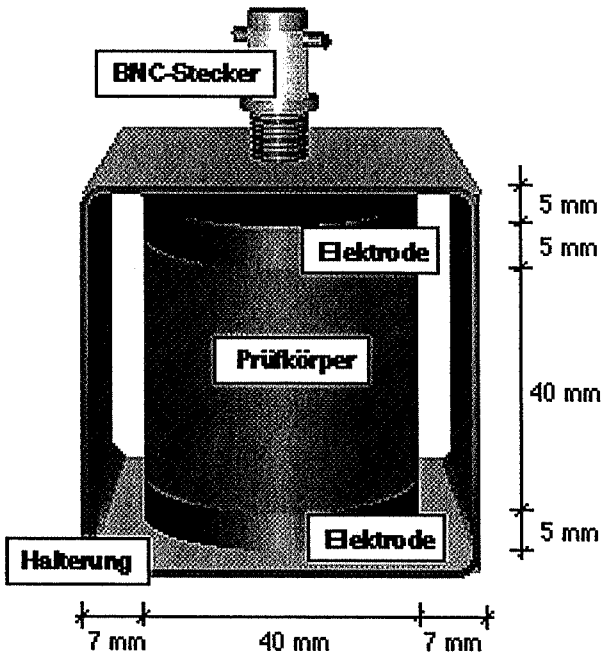

Abb. 3.1:Aufbau und Bestandteile einer Prüfgarnitur

3.3 Stromdichte-Potentialmessung in der IBWK Zelle

Die Untersuchungen des Temperaturverhaltens der anodischen Teilreaktion wurden in der sogenannten IBWK Zelle durchgeführt (Abbildung 3-2). Die Messzelle bestand aus einem oben offenen, zylindrischen Plexiglasbehälter, in welchem sich der Elektrolyt befand. Seitlich am Plexiglaszylinder war eine runde Öffnung mit einem Durchmesser von 10 mm. Mittels einer Spannvorrichtung wurde die Probe gemeinsam mit einem Kontaktstück aus Kupfer gegen diese Öffnung gepresst. Ein Gummi O-Ring verhinderte als Dichtung das Auslaufen des Elektrolyten. Allfällige Luftblasen auf der Probenoberfläche wurden vor dem Versuch entfernt. Ein Plexiglasdeckel mit Öffnungen, in welche die Referenz- und die Gegenelektrode (gesättigte Kalomelelektrode und Platindraht) eingesetzt wurden, wurde auf die Messzelle gelegt und mit zwei Klemmen befestigt.
Um eine definierte aktive Oberfläche zu erhalten, wurde eine flächenhafte Korrosion angestrebt, da bei Lochfrass die aktive Metalloberfläche oft nicht genau definiert ist. Als Elektrolyt wurde deshalb 0.1 M HCl verwendet.

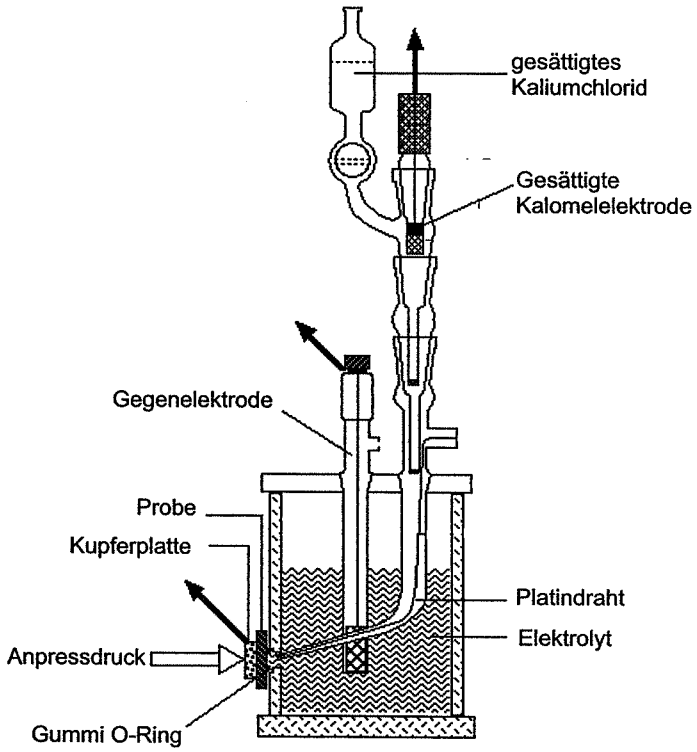

Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der IBWK-Zelle zur Aufnahme der anodischen Stromdichte-Potentialkurven

Für die Messung wurde die Probe während 2 Minuten beim Ruhepotential gehalten und das Potential danach mit einer Geschwindigkeit von 1 mV/s erhöht. Bei den Messungen wurde der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der anodischen Stromdichte-Potential Kurve untersucht.

3.4 Stromdichte-Potentialmessung im M rtel

Um die in der Lösung gefundenen Resultate auf die Makroelementexperimente zu übertragen, wurden in der Folge Messungen des kathodischen Verhaltens von Betonstahl in Mörtelkörper durchgeführt.
Ein gereinigter und entfetteter Betonstahl mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Länge von 65 mm wurde in einen Mörtelzylinder eingebettet. Konzentrisch um den Betonstahl herum diente ein rostfreies Stahlnetz als Gegenelektrode. Als Referenzelektrode wurde aktiviertes Titan, ähnlich wie bei [108], verwendet. Abbildung 3-3 zeigt die schematische Anordnung des Messaufbaus.
Nach einer dreissigtägigen Auslagerungszeit bei 80% relativer Luftfeuchtigkeit konnten mit diesen Proben Stromdichte-Potentialkurven mit denselben Parametern wie in der Lösung widerstandskompensiert gemessen und so die kathodische Reaktion von Betonstahl im Mörtel untersucht werden.

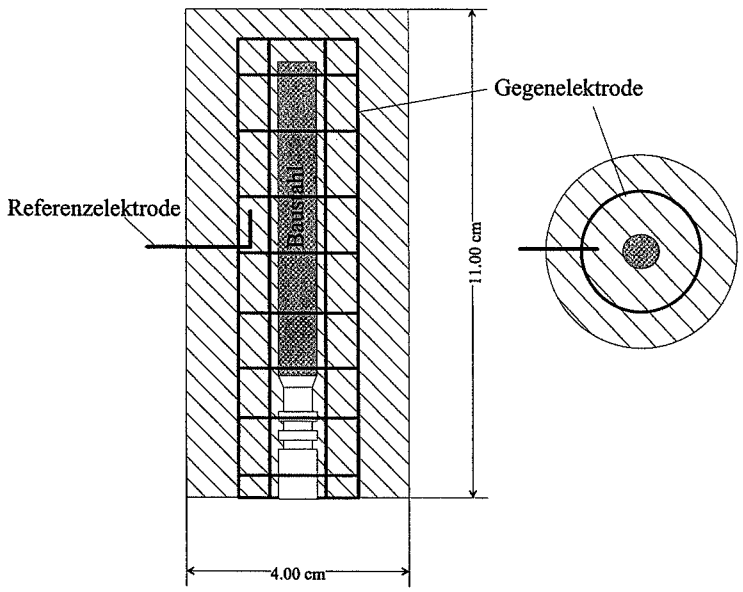

Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des Aufbaus der Mörtelkörper für die Messung der kathodischen Stromdichte-Potentialkurven

3.5 Eindimensionales Makroelementmodell im Mörtelkörper

Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse aus den Versuchen der Stromdichte-Potentialkurven und der Makrozellversuche wurde ein Versuchsaufbau entworfen, der es gestattete, die Makroelementkorrosion von Stahl in Mörtel- oder Betonkörpern zu untersuchen. Mit einer eigens dafür ausgelegten Messapparatur konnten der Makroelementstrom, die Teilströme, die Widerstände sowie die Potentiale erfasst werden. Damit war es möglich, das Verhalten der Bewehrung als Makroelement unter dem Einfluss der Temperatur, der Kathodenfläche und der Geometrie zu untersuchen. Im folgenden wird der Aufbau des Makroelements näher erläutert.
Als Kathodensegmente des Makroelements wurden Bewehrungsstäbe aus Betonstahl verwendet. In die einzelnen Segmente wurde seitlich jeweils ein Loch gebohrt. Pro Segment wurde ein teflonbeschichtetes Kabel angelötet und ein glasfaserverstärkter Kunststoffstab (GFK) aus Polyester mit Araldit eingeklebt. Das Kabel wurde durch ein in die GFK-Verbindung gebohrtes Loch geführt (Abbildung 3-4).

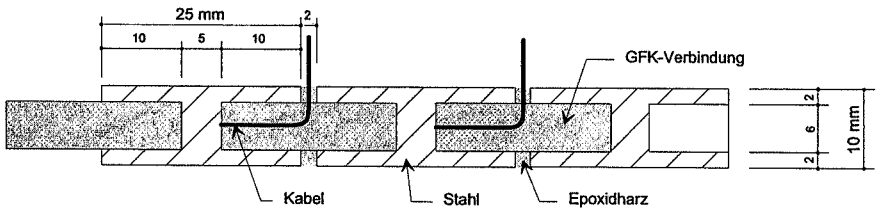

Abbildung 3-4: Schematische Darstellung zum Aufbau der Kathodensegmente

Danach wurden die Segmente sandgestrahlt und mittels den GFK-Verbindungen zu einem Stab zusammengeklebt, wobei zwischen den Segmenten ein 2 mm breiter Zwischenraum gelassen wurde, der die elektrische Trennung der einzelnen Segmenten garantierte. Dieser Zwischenraum wurde nachträglich ebenfalls mit Araldit gefüllt.
Als Anode wurde ein Bewehrungsstahl mit 10 mm Durchmesser verwendet, in welchen ein 6 mm-Loch gebohrt worden war. Im Loch wurde ein Kabel angelötet und ebenfalls ein GFK Stab angeklebt. Das Stahlstück wurde danach in gesättigte Natriumchloridlösung getaucht und anschliessend mit chloridversetztem Zement ummörtelt. Nach dem Erhärten wurde die Ze-

mentschicht um den Stahl auf eine Dicke von ca. 3 mm abgetragen, und die Anode im Zyklus getrocknet und in gesättigte Natriumchloridlösung getaucht. Danach wurde die Anode mit den Kathodensegmenten zu einem Stab zusammengeklebt.
In einem ersten Versuch wurde mit dem oben beschriebenen Modell das Verhalten eines eindimensionalen Makroelements untersucht. Dabei hatte der Prüfkörper eine Länge von 340 mm und eine Breite und Höhe von jeweils 30 mm. Der segmentierte Bewehrungsstab war aus zehn Kathodensegmenten mit einer Länge von jeweils 25 mm hergestellt worden.

3.6 Zwei- und dreidimensionale Makroelementmodelle in M rtelplatten

Nach den ersten eindimensionalen Makroelementversuchen, in denen der Modellaufbau überprüft werden konnte, wurden Versuche in Mörtelplatten durchgeführt. Die quadratischen Mörtelprüfkörper wiesen dabei die Aussenabmessungen von 550 mm in der Länge und Breite sowie von 150 mm in der Höhe auf. Auf mittlerer Höhe befand sich ein segmentiertes Stahlkreuz mit der Anode im Zentrum. Aus Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6 sind Geometrie, Lage und Bezeichnung der Segmente ersichtlich.

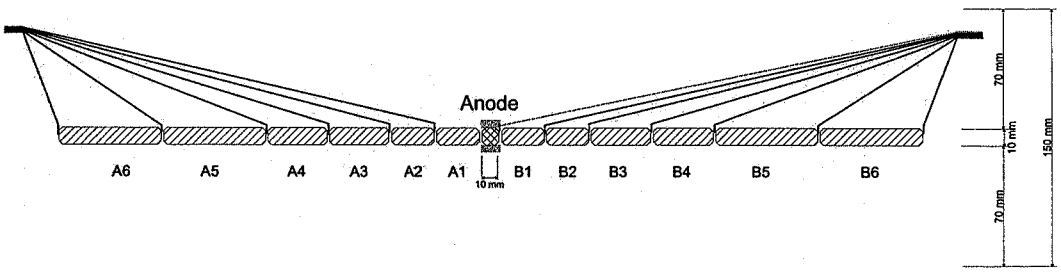

Abbildung 3-5: Vertikaler Schnitt durch die Probekörper

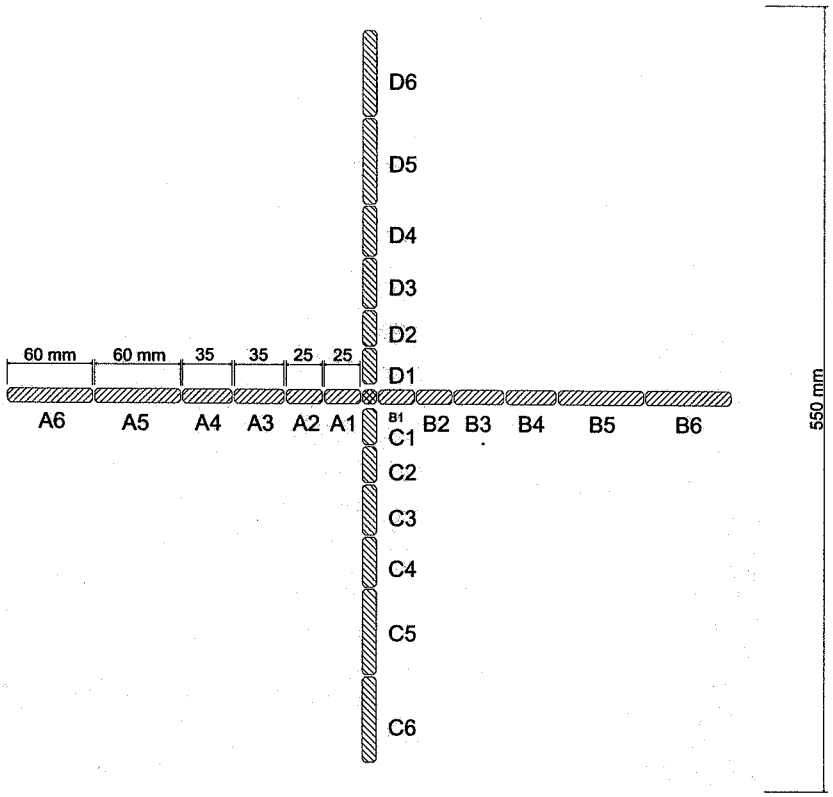

Abbildung 3-6: Grundriss der Probekörper

Daneben wurde ein Probekörper hergestellt, in welchem ein dreidimensionales Makroelement vorhanden war, indem zwei segmentierte Stahlkreuze übereinander eingemörtelt worden waren (Abbildung 3-7).

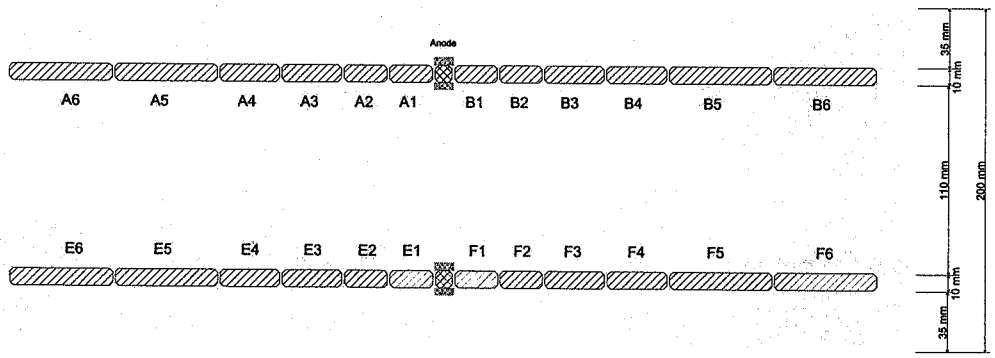

Abbildung 3-7: Vertikaler Schnitt durch ein dreidimensionales Makroelement

Mit einer Gesamthöhe von 200 mm und einer jeweiligen Überdeckung von 35 mm konnte somit ein praxisnahes Brückenplattenelement untersucht werden. Neben diesen Plattenelementen wurden auch eindimensionale Makroelemente hergestellt, um den Einfluss der Geometrie untersuchen zu können. Sämtliche geometrischen Abmessungen sowie die Grösse der Oberflächen der Anoden und Kathoden der einzelnen Prüfkörper sind in Tabelle 3-1 angegeben.

Pr fk rper	L nge [mm]	Breite [mm]	H he [mm]	Anodenfl - che [cm^2]	Kathoden- fl che [cm^2]
1 dimensional	550	80	150	3.14	150.8
1 dimensional	340	30	30	3.14	78.5
2 dimensional	550	550	150	3.14	301.6
3 dimensional	550	550	200	3.14	496.4

Tabelle 3-1: Abmessungen der verwendeten Prüfkörper

Für die Herstellung der Prüfkörper wurde die Mörtelrezeptur verwendet, wie sie in Tabelle angegeben ist.

Zement	Wasser	Sand 0-1	Sand 1-4
403	242	793	793

Tabelle 3-2: Rezeptur des verwendeten Mörtels [kg/m^3]

Vor dem Einbau in die Schalung wurden die einzelnen Segmente mit Ethanol gereinigt, um allfällige Fettschichten und damit mögliche inaktive Flächen zu beseitigen. Mit dem segmentierten Stahlkreuz wurden auch je 2 Temperatursensoren in die Platte eingebaut, um die Versuchstemperatur im Probekörper messen zu können. Nach dem Giessen wurden die Prüfkörper mit Kunststofffolie abgedeckt und im Feuchtraum bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80% sowie einer Temperatur von 20 °C gelagert. Nach dem Ausschalen wurden die Seitenflächen mit Epoxy beschichtet, um ein seitli-

ches Austrocknen der Prüfkörper zu verhindern.
Sämtliche Versuche wurden in einem Klimaschrank durchgeführt, in dem eine Luftfeuchtigkeit von ca. 85% herrschte und die Temperatur variiert werden konnte.

3.7 Makrozellversuch: Betonstahl - rostfreier Stahl

Um die Resultate aus den Stromdichte-Potentialmessungen in Bezug auf den Unterschied von rostfreiem Stahl und Betonstahl zu verifizieren, wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, der es gestattete, diesen Unterschied auch in Mörtelkörpern zu erfassen. Der Versuchsaufbau für die Makroelemente in den Mörtelkörpern ist in Abbildung 3-8 ersichtlich.
Dabei wurden in einen Mörtelkörper jeweils ein Betonstahl und ein rostfreier Stahl auf der gleichen Höhe eingebettet. In einem Abstand von 20 mm resp. 30 mm wurde ein Betonstahl in Mörtel mit 2% Natriumchloridbeigabe eingebettet. Dieser Stahl wurde durch das Natriumchlorid aktiv und diente als Anode, während die beiden im normalen Mörtel eingebetteten Stähle oberhalb als Kathode dienten. Die beiden Mörtellagen wurden praktisch in einem Arbeitsgang eingebracht, um den Effekt einer Trennschicht zu minimieren. Zur Nachbehandlung lagerten die Probekörper während 28 Tagen in einem Feuchtraum. Gemessen wurde nun der geflossene Korrosionsstrom zwischen jeweils einer Kathode und der untenliegenden Anode.
Durch den relativ einfachen Aufbau der Versuchskörper konnte mit dieser Versuchsanordnung der Unterschied in der kathodischen Leistung von Betonstahl und rostfreiem Stahl gemessen werden, wie er bereits zuvor in den Stromdichte-Potentialmessungen festgestellt werden konnte

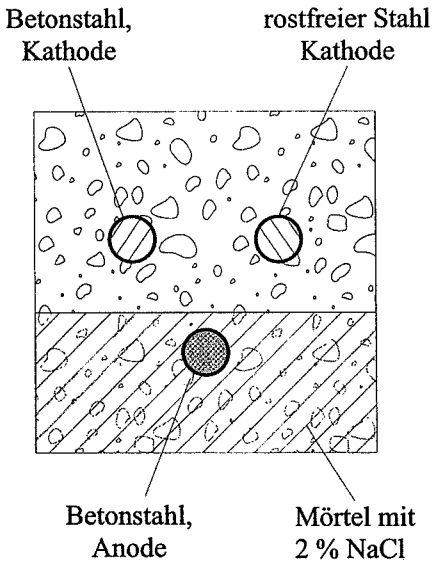

Abbildung 3-8: Schematische Darstellung des Makroelementaufbaus im Mörtel zur Untersuchung des Unterschiedes von Betonstahl und rostfreiem Stahl.

3.8 Modellierung von Makroelementen mit der Boundary Element Methode

In den späten 70er Jahre wurde eine numerische Methode, die Boundary Element Methode, entwickelt [64],[65] und für die Korrosion von Stahl in Beton angewandt [66]. Wie der Name sagt, werden bei dieser Methode Elemente verwendet. Dabei werden nur die Grenzlinien, respektive Oberflächen, von Metall und Elektrolyt mit einem Netzwerk versehen. Damit sprechen folgende Vorteile für diese neue Methode:

- Die generierten Elementnetze befinden sich nur auf den Oberflächen, sodass nur zweidimensionale Elemente benötigt werden. Damit können die automatischen Netzgeneratoren verwendet und die Modelle schnell entwikkelt werden.

- Die Boundary Element Methode ergibt Lösungen an den Grenzflächen und falls erwünscht auch an spezifischen Punkten im Elektrolyten. Da aber für die Problemlösung eigentlich nur die Potentiale und Ströme an den Stahloberflächen von Interesse sind, ist es im Gegensatz zur Methode der finiten Elemente, in denen die Resultate automatisch für alle Knoten geliefert werden, einfacher, die Resultate zu analysieren.

Mathematische Problembetrachtung

Für ein gleichmässiges, isotropisches Medium kann gezeigt werden, dass der Stromfluss der Laplace Gleichung (Gleichung 3.2) zusammen mit Gleichung 3.3 gehorcht.

$$k \cdot \nabla^2 E = 0 \qquad (3.2)$$

$$I_{x_j} = \frac{1}{k} \cdot \frac{\partial E}{\partial x_j} \qquad (3.3)$$

Wobei gilt

E = Potential
k= elektrische Leitfähigkeit
I_{x_j} = Stromdichtefluss in Richtung x_j

Die Lösung dieser Differentialgleichungen führt auf die Boundary Element Gleichungen, welche zu einem System linearere Gleichungen zusammengefasst werden könennen:

$$H \cdot E = G \cdot I \qquad (3.4)$$

Dabei sind H und G Matrizen, die von der Geometrie her stammen. E und I sind Potential- respektive Stromdichtevektoren.
Für jeden Knotenpunkt ist damit eine Gleichung, ein Potentialwert und eine

Stromdichte unbekannt. Für die Kinetik an den Elektroden kann geschrieben werden:

$$i_a = f_a(E_a) \qquad (3.5)$$

$$i_c = f_c(E_c) \qquad (3.6)$$

wobei:

i_a	Stromdichte der anodischen Teilreaktion
i_c	Stromdichte der kathodischen Teilreaktion
$E_{a/c}$	Elektrodenpotential der Anode resp. Kathode
$f_{a/c}$	Polarisationsfunktion der Anode resp. Kathode

Somit stehen genügend Gleichungen des Systems zur Verfügung und Gleichung 3.4 kann geschrieben werden als:

$$\begin{bmatrix} h_{aa} & h_{ac} \\ h_{ca} & h_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_a \\ E_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ac} \\ g_{ca} & g_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_a \\ i_c \end{bmatrix} \qquad (3.7)$$

und damit mit Gleichung 3.5 und Gleichung 3.6

$$\begin{bmatrix} h_{aa} & h_{ac} \\ h_{ca} & h_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_a \\ E_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ac} \\ g_{ca} & g_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_a(E_a) \\ f_c(E_c) \end{bmatrix} \qquad (3.8)$$

Nun kann das Gesamtsystem durch Iteration gelöst werden, woraus sich die Stromdichten i und die Potentiale E an allen Knoten der Anode und Kathode ergeben.
Die Lösung eines expliziten Problems mit Hilfe der Boundary Element Methode umfasst im wesentlichen folgende drei Schritte:

a) Modell-Generierung
In einem ersten Schritt wird die Geometrie der Problemstellung durch Unterteilung in begrenzte Grenzflächenelemente, welche durch sogenannte Knoten verbunden sind, beschrieben. Daneben werden die Polarisationsdaten der kathodischen und anodischen Flächenelementen durch die Zuweisung zu den Grenzflächenbedingungen definiert. Zuletzt müssen die Daten noch mit der elektrolytischen Leitfähigkeit ergänzt werden.

b) Simulation
Durch das zugrundeliegende Computermodell werden die Gleichungen der Grenzflächen und des Elektrolyten zusammengefasst und mit den Polarisationsdaten gekoppelt. Nun werden die Matrix-Gleichungen iterativ gelöst und die Werte der Stromdichten und Potentialen in den Knotenpunkten berechnet.

c) Überprüfung und Darstellung
Die Resultate der Berechnung beschreiben nun die Zustände der Oberflächen in Abhängigkeit des Potentials und der Stromdichte. Von diesen Werten kann nun auf die Korrosionsgeschwindigkeit geschlossen werden.

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten kommerziellen Boundary Element Programm "BEASY CP" der Firma Computational Mechanics ist es möglich, die Polarisationskurven der anodischen und kathodischen Teilreaktionen als Eingabeparameter zu verwenden. Dies im Gegensatz zu den vorher erwähnten Methoden der finiten Differenzen und finiten Elemente, in denen als Eingabeparameter das Ruhepotential sowie die Polarisationswiderstände bekannt sein müssen.

4 Resultate

4.1 Betonwiderstand

4.1.1 Der Wassergehalt

Die Änderung des Wassergehalts in einem Prüfkörper als Folge der Einstellung eines Gleichgewichts mit der Luftfeuchtigkeit der Umgebung verläuft bei allen durchgeführten Versuche ähnlich. In 4-1 ist das Verhalten der Versuche mit der grössten Streuung in der Porosität dargestellt (Mörtel mit einem W/Z-Wert von 0.5). Die gezeigten Kurven verbinden die Mittelwerte von jeweils drei Prüfkörpern, die identischen Bedingungen ausgesetzt sind. Die grösste auf den Mittelwert bezogene Standardabweichung von 1.9% tritt bei den zuletzt gemessenen Werten im trockensten Klima auf.
Das Wasser in den Poren verdunstet, wenn der Dampfdruck über der Porenlösung grösser als der Dampfdruck der Umgebung wird. Poren, die nur über kleinere Poren mit der Umgebung verbunden sind, bleiben solange gefüllt, wie die kleinen Poren gefüllt sind.

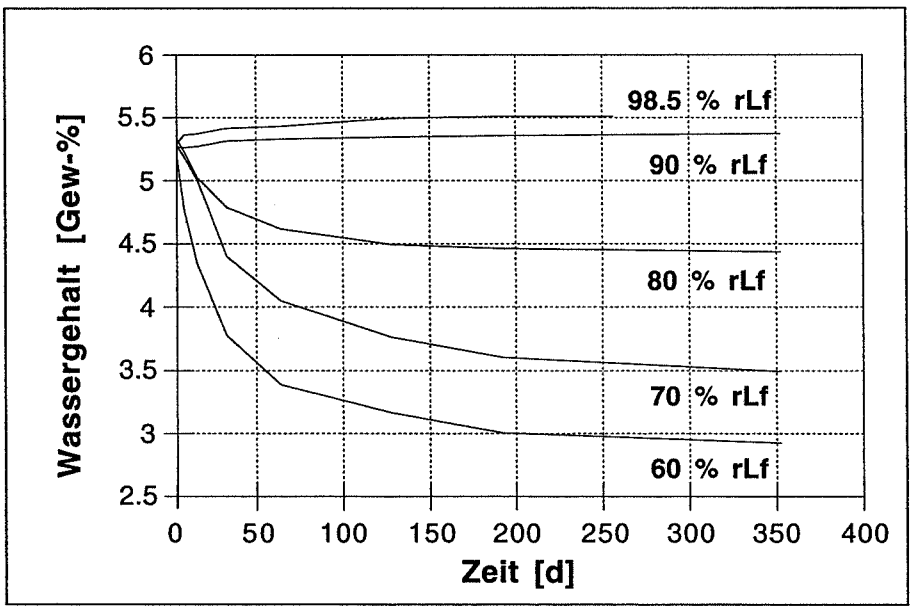

Abbildung 4-1: Veränderung des Wassergehalts von Mörtel (W/Z-Wert von 0.5) bei Lagerung in verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten

In 4-1 fällt die Zunahme des Wassergehalts in Prüfkörpern auf, die in relativen Luftfeuchtigkeiten von 90% und mehr gelagert werden. Da erst am Ende des Experiments das tatsächliche Trockengewicht der Prüfkörper festgestellt werden kann, ist eine Aussage über den Verlauf des der Hydration unterliegenden Trockengewichts nicht möglich. Die dargestellte Entwicklung des Wassergehalts ist somit nur im letzten Punkt exakt, in allen anderen Punkten wird der Wassergehalt mit einem Trockengewicht berechnet, das grösser als das zum entsprechenden Zeitpunkt vorliegende Trockengewicht ist. Dadurch wird der Wassergehalt junger Prüfkörper unterschätzt.

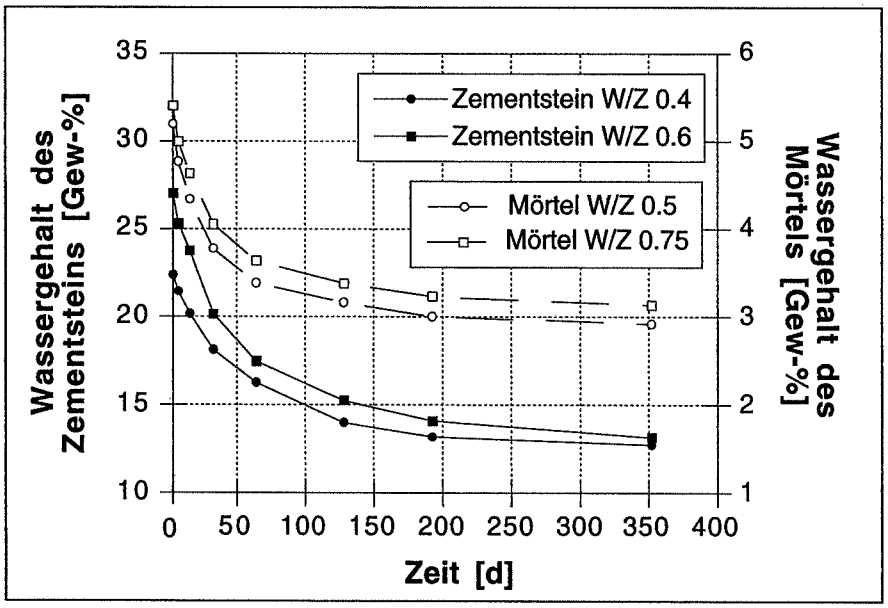

Abbildung 4-2: Veränderung des Wassergehalts von Zement-stein und Mörtel bei Lagerung in einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60%

Nach rund einem Jahr erreichen die meisten Prüfkörper das Gleichgewicht mit der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung. Der stärkste Gradient des Wassergehalts tritt bei den in 60% rLf gelagerten Prüfkörpern auf. Das Verhalten vier unterschiedlicher Rezepturen in diesem Klima ist in 4-2 wiedergegeben.

An den Mörteln stellt sich das Gleichgewicht etwas schneller ein. Die hohe Porosität des Zementsteins in den Mörtelprüfkörpern ermöglicht eine stärkere Diffusion des Wasserdampfs und fördert damit den Ausgleich zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit in den Poren und der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung.

4.1.2 Die Hydratation

Die zeitliche Entwicklung des spezifischen Widerstands (Abb. 4.15) verläuft bei Prüfkörpern, die in relativen Luftfeuchtigkeiten von 70% und mehr gelagert werden, ähnlich der in 4-1 gezeigten Entwicklung des Wassergehalts. Die bei 60% rLf gelagerten Prüfkörper zeigen alle ein diskontinuierliches Verhalten, das sich jedoch nicht in einem stark streuenden Mittelwert, sondern nur im Verlauf der Werte zwischen 100 und 300 Tagen äussert.

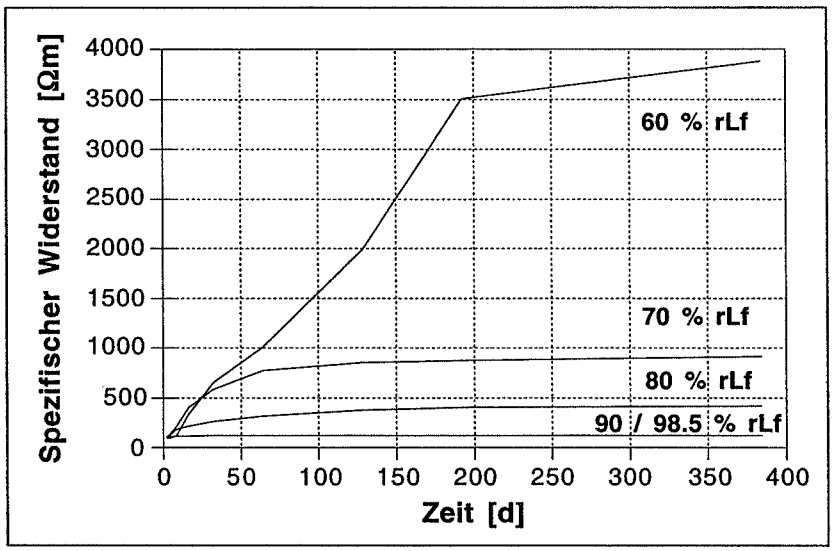

Abbildung 4-3: Zeitliche Entwicklung des spezifischen Widerstands an Mörtelprüfkörpern mit einem W/Z-Wert von 0.5 (22° C)

Die auf den Mittelwert bezogenen Standardabweichungen (von jeweils drei Prüfkörpern) erreichen für den in 4-3 dargestellten, am stärksten streuenden Mörtel mit einem W/Z-Wert von 0.5 die maximale Grösse von 5%. Das Verhalten von Prüfkörpern derselben Rezeptur, die identischen Bedingungen ausgesetzt sind, ist sehr einheitlich. Der Eindruck, der bei den Gewichts- und Porositätsmessungen gewonnen wird, bestätigt sich beim spezifischen Widerstand.

Die sich am Ende des Experiments einstellenden Werte sind in 4-4 in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit in den Lagerbehältern aufgetragen. Alle Prüfkörper zeigen im Bereich zwischen 60 und 70% rLf einen starken Anstieg des spezifischen Widerstands. Die Mörtel weisen rund dreimal höhere spezifische Widerstände auf, welche mit den in 2-5 gezeigten Resulta-

ten von Elkey [22] identisch sind. Die Differenz des spezifischen Widerstands bei einer bestimmten relativen Luftfeuchtigkeit ist sowohl bei den Zementsteinen als auch bei den Mörteln gering, der Einfluss des W/Z-Werts ist klein.

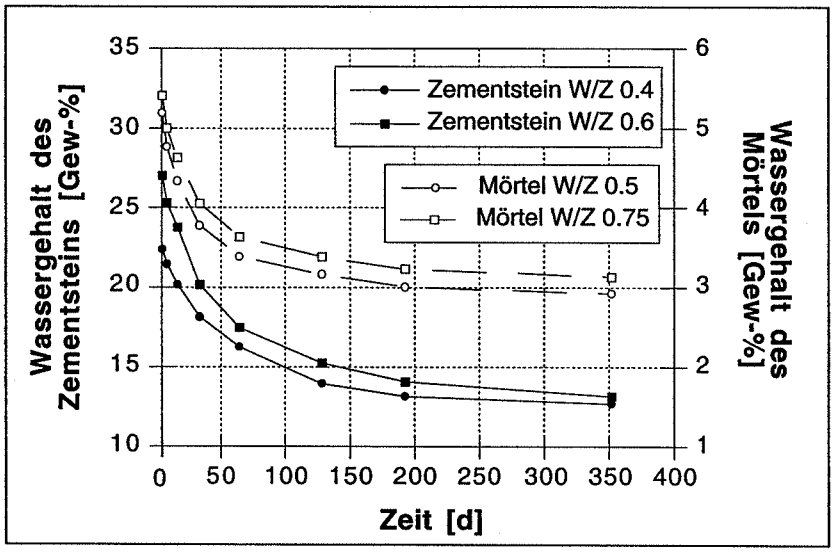

Abbildung 4-4: Spezifischer Widerstand der Prüfkörper nach 384 Tagen (22° C)

4.1.3 Die Temperatur

Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von Prüfkörpern

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands an den Prüfkörpern ist in 4-5 wiedergegeben. Der spezifische Widerstand wird bei dieser Messung aus experimentellen Gründen nicht mit Impedanz-Spektroskopie ermittelt, sondern als 2-Punkt-Messung bei einer Frequenz von 1 kHz gemessen. Damit tritt folgende Frage auf: Wie kann der Einfluss der Elektrodenprozesse abgeschätzt werden, und bei welcher Frequenz beginnt das dielektrische Verhalten des zementösen Werkstoffs die Bestimmung des spezifischen Widerstands zu beeinflussen? Die zusammengesetzten Impedanzspektren zeigen, dass für die Probengeometrie der Prüfkörper die Phase zwischen 1 kHz und 100 kHz praktisch auf null zurückgeht. Das bedeutet, dass in diesem Bereich weder Elektrodenprozesse noch kapazitives Verhal-

ten des Werkstoffs bestimmend sind. Die 2-Punkt-Messung bei einer einzelnen Frequenz wird also gezielt in dem Bereich ausgeführt, der nicht von kapazitiven Einflüssen überlagert ist.
Der Verlauf der Werte in 4-5 zeigt deutlich den starken Einfluss der Temperatur auf den spezifischen Widerstand. Mit einer Temperaturerhöhung von -3° auf 30° Celsius wird der spezifische Widerstand ungefähr halbiert. Den Messwerten sind die gerechneten Werte gegenübergestellt. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird der Exponent der Gleichung 2.3 ermittelt und dazu verwendet, zusammen mit dem gemessenen, spezifischen Widerstand bei 25° C die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands an den Prüfkörpern nachzubilden. Wie nach dem Studium der Literatur zu erwarten ist, stimmen die gerechneten Werte mit den gemessenen überein.

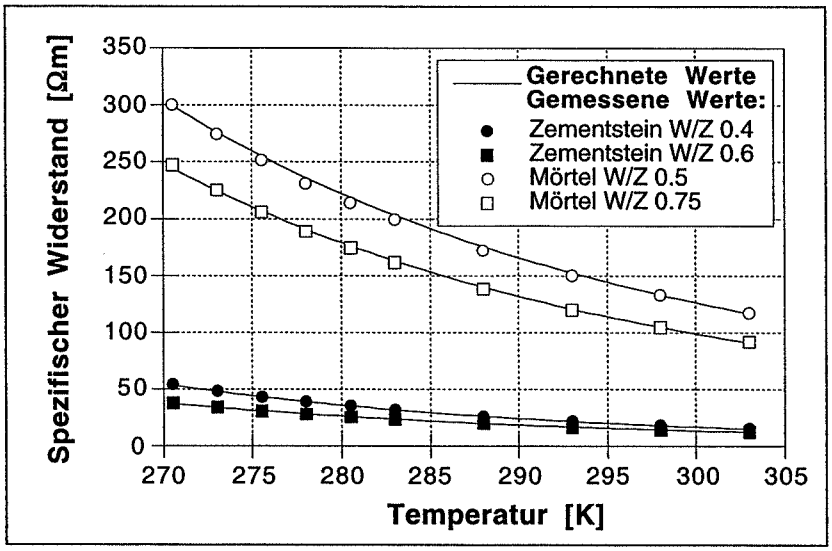

Abbildung 4-5: Gemessene und gerechnete Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands an Prüf-körpern (bei 98.5% rLf gelagert, nach rund 400 Tagen)

Alle ermittelten Exponenten der Gleichung 2.3 für die Prüfkörper sind in der Tabelle 4-1 festgehalten. Wie schon bei den Werten aus der Literatur festgestellt, variieren die berechneten Exponenten in ihrer Grösse beträchtlich.

Rezeptur (W/Z)	rLf [%]	b-Wert [K]
Zementstein 0.4	98.5	3126
Zementstein 0.4	80	3923
Zementstein 0.6	98.5	2723
Zementstein 0.6	80	3593
Mörtel 0.5	98.5	2371
Mörtel 0.5	80	2610
Mörtel 0.5	60	3763
Mörtel 0.75	98.5	2326
Mörtel 0.75	80	3077
Mörtel 0.75	60	3593

Tabelle 4-1: Werte des Exponenten b aus Gleichung (2.13) für Prüfkörper, die rund 400 Tage in verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten gelagert werden (Referenztemperatur 25° C).

4-6 zeigt, dass der Einfluss der Temperatur auf den spezifischen Widerstand umso stärker wird, je weniger Porenlösung in den Prüfkörpern vorliegt. Wird bei 98.5% rLf der Widerstand im untersuchten Temperaturbereich halbiert, so weist der bei 60% rLf gelagerte Prüfkörper einen Faktor von über vier zwischen dem Wert bei der tiefsten und der höchsten Temperatur auf.

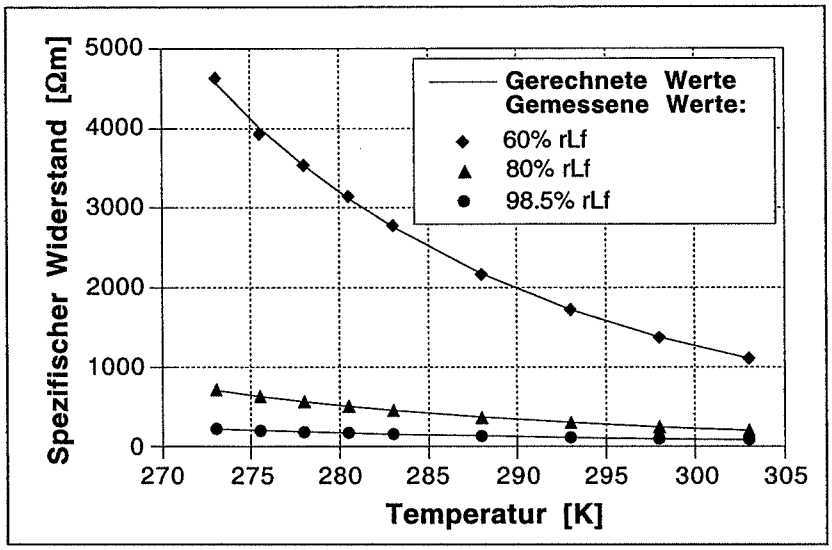

Abbildung 4-6: Gemessene und gerechnete Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands an Mörtelprüfkörpern der Rezeptur m 0.75 (bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten gelagert, nach rund 400 Tagen)

Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von synthetischen Porenlösungen

Die Leitung des elektrischen Stroms wird von der Porenlösung im Prüfkörper getragen. Die in 4-5 beobachtete Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands am Prüfkörper muss also auch bei der Porenlösung auftreten. 4-7 gibt das Verhalten der synthetisch hergestellten Lösungen wieder. Die Vermutung wird bestätigt; das Verhalten der Prüfkörper stimmt mit dem Verhalten der korrespondierenden synthetischen Porenlösung überein.

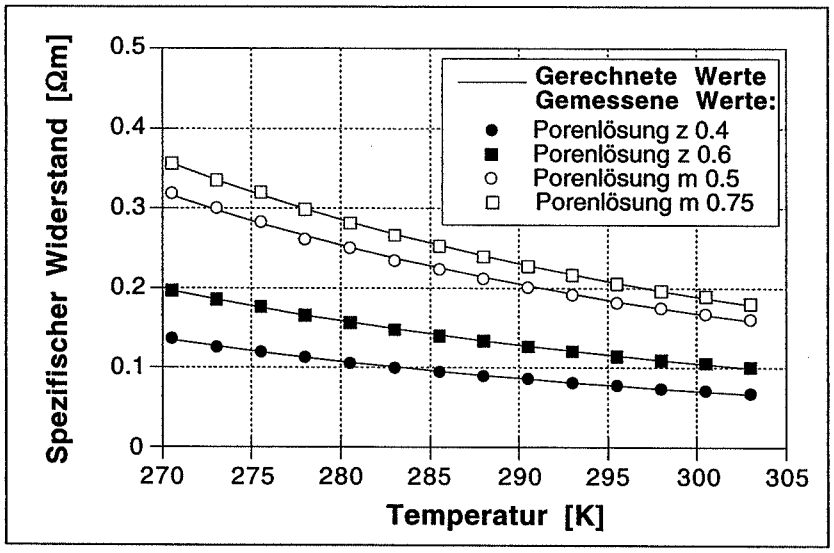

Abbildung 4-7: Gemessene und gerechnete Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands an synthetischen Porenlösungen

Die b-Werte der vier oben abgebildeten synthetischen Porenlösungen sind in Tabelle 4-2 aufgelistet. Die Werte unterscheiden sich untereinander nur marginal. Deutlich fällt hingegen der Unterschied zu den b-Werten der Prüfkörper aus. Die Temperatur beeinflusst den spezifischen Widerstand der syn-thetischen Porenlösungen weit weniger stark als denjenigen der korrespondierenden Prüfkörper. Das bedeutet, dass sich die Porenlösung im Porensystem der Prüfkörper gegenüber der Temperatur anders verhält als im Becherglas.

Porenlösung	PL z 0.4	PL z 0.6	PL m 0.5	PL m 0.75
b-Wert [K]	1757	1746	1740	1739

Tabelle 4-2: Werte des Exponenten b aus Gleichung (2.13) für synthetische Porenlösungen (Referenztemperatur 25° C)

4.2 Elektrochemische Reaktionen

4.2.1 Kathodische Teilreaktion

Die Temperaturabhängigkeit der kathodischen Polarisationskurve der Sauerstoffreduktion von Stahl in synthetischer Porenlösung wurde im Detail untersucht. Wie Abbildung 4-8 zeigt, bleibt bei zunehmender Temperatur die Diffusionsstromdichte praktisch konstant. Der Bereich der Tafelgeraden hingegen wird zu positiveren Potentialen verschoben, wobei die Steigung der Tafelgeraden mit steigender Temperatur leicht zunimmt.

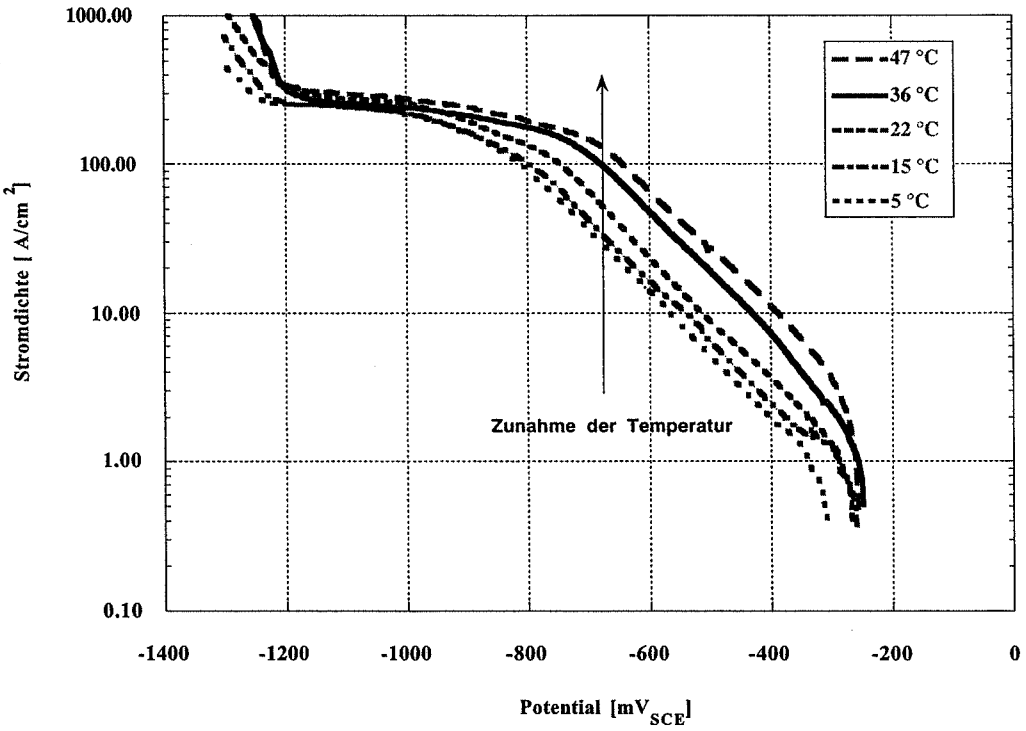

Abbildung 4-8: Temperatureinfluss auf die kathodische Polarisationskurve von Betonstahl in synthetischer Betonporenlösung, Durchflussgeschwindigkeit 0.1 ml/s, Lösung an der Luft.

Die Messungen zeigen wie erwartet eine Tafelgerade bei kleineren Überspannungen, einen Bereich der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte bei höheren Überspannungen, sowie den Beginn der Wasserstoffentwicklung bei sehr negativen Potentialen.
Bei einer Zunahme der Überspannung in kathodischer Richtung kann in-

folge der durchtrittskontrollierten Sauerstoffreduktion eine Tafelgerade gemessen werden. Dass die ablaufende Reaktion durchtrittskontrolliert ist, zeigt sich daran, dass sich die Stromdichte in diesem Bereich nicht ändert, wenn die Durchflussgeschwindigkeit des Elektrolyten in der Flow-cell geändert wird. In Versuchen mit einer rotierenden Elektrode [109] konnte dasselbe Verhalten beobachtet werden. Unter der Annahme, dass der Sauerstofftransport die Gesamtreaktion nicht beeinflusst, kann die kathodische Polarisationskurve in diesem Bereich mit Gleichung 4.1 beschrieben werden:

$$i_{O_2} = i_{0,O_2} \cdot \exp[-\eta_{O_2}/b_c] \qquad (4.1)$$

Wobei gilt:

η_{O_2}	Überspannung
b_c	= RT/F(1-α)
α	Ladungsdurchtrittskoeffizient
R	allg. Gaskonstante
T	Temperatur
F	Faradaykonstante

Tabelle 4-3 zeigt die mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den experimentell gemessenen Polarisationskurven (Abbildung 4-8) bestimmten Parameter von Gleichung 4.1.

Temperatur [°C]	**bc [mV/dec]**	**2.3 RT/F [mV]**	α	**i_0 [μA/cm^2]**
5	238	55.1	0.77 ± 0.01	0.006
15	222	57.1	0.74 ± 0.02	0.008
22	233	58.6	0.75 ± 0.003	0.011
36	235	61.2	0.74 ± 0.001	0.013
47	239	63.4	0.73 ± 0.02	0.016

Tabelle 4-3: Aus experimentellen Daten berechnete, kathodische Tafelsteigung b_c, Ladungsdurchtrittskoeffizienten α und Austauschstromdichte i_0 für die Sauerstoffreduktion von Betonstahl in synthetischer Betonporenlösungen bei verschiedenen Temperaturen

Der beobachtete Temperatureinfluss auf die Ladungsdurchtrittsreaktion kann mit dem Faktor RT/F der Tafelgeraden erklärt werden, wobei der Durchtrittskoeffizient α konstant bleibt. Es kann eine Zunahme der Austauschstromdichte um etwa den Faktor vier bei einer Temperaturerhöhung von 40 K festgestellt werden, wobei die berechnete Aktivierungsenergie 21.0 kJ/mol beträgt.
Um den Einfluss der Temperatur auf die kathodische Polarisationskurve zu beschreiben, können die gemessenen Stromdichten an einem konstanten Potential verglichen werden. Abbildung 4-9 zeigt die gemessenen Kathodenströme bei einem Potential von -500 mV_{SCE} bezogen auf 20 °C in Prozenten.

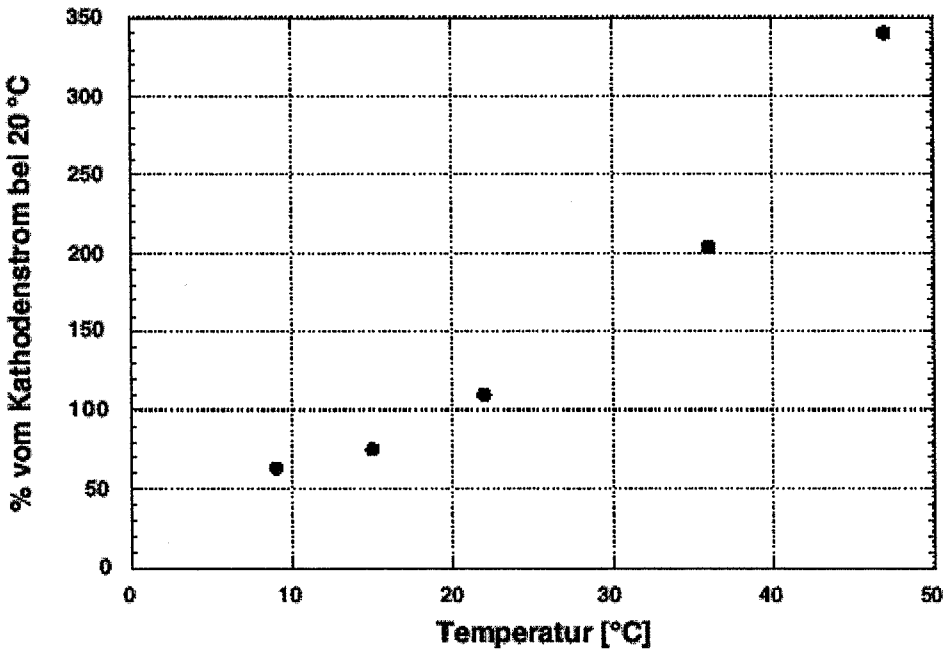

Abbildung 4-9: Einfluss der Temperatur auf die kathodische Stromdichte-Polarisationskurve von Stahl in synthetischer Porenlösung, gemessene Stromdichten bei einem Potential von -500 mV_{SCE} bezogen auf 20 °C in Prozenten.

Es ist deutlich sichtbar, dass die gemessenen Stromdichten bei höheren Temperaturen grösser sind.
Mit Hilfe von Gleichung 4.2 kann nun aus den experimentellen Daten die Konstante a bestimmt werden.

$$I_x = \frac{I_0}{e^{a \cdot (1/T - 1/T_0)}} \qquad (4.2)$$

Der Wert dieser Konstante a, welche ein direktes Mass für die Temperaturabhängigkeit ist, errechnet sich dann zu 4310 K.

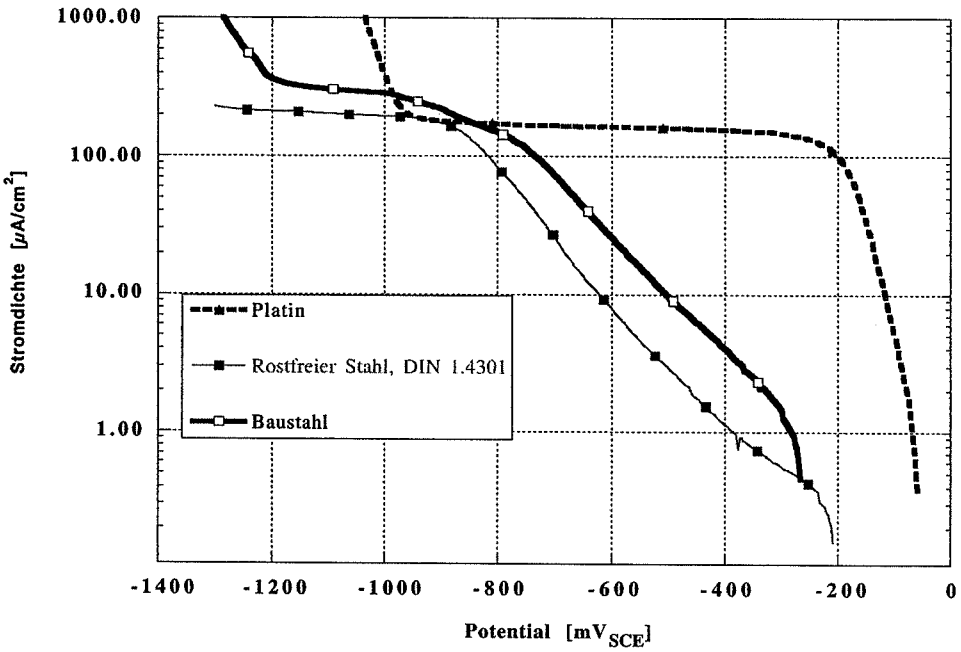

Abbildung 4-10: Kathodische Polarisationskurve von Betonstahl, rostfreie (DIN 1.4301) Stahl und Platin in synthetischer Betonporenlösung, Durchflussgeschwindigkeit 0.1 ml/s

Aus den Resultaten des Vergleichs von Betonstahl mit rostfreiem Stahl (DIN 1.4301) ist ersichtlich, dass auch das Material der untersuchten Elektrode einen wesentlichen Einfluss auf die kathodische Polarisationskurve hat. Unter gleichen Bedingungen ist die kathodische Stromdichte von rostfreiem Stahl nach DIN 1.4301 um ungefähr den Faktor 4 kleiner als beim normalen Betonstahl. Bei einem Referenzversuch mit Platin konnte eine praktisch ungehinderte Sauerstoffreduktion mit einer Tafelsteigung von ca. 60 mV gemessen werden (siehe Abbildung 4-10).

Versuche im Mörtel

Mit Hilfe der eigens für die Messungen von Stromdichte-Polarisationskurven im Mörtel entwickelten Versuchsanordnung (Abbildung 3-3) wurden Versuche bei den vier Temperaturen 5 °C, 20 °C, 40 °C und 50 °C durchgeführt. Das Resultat in Abbildung 4-11 lässt erkennen, dass auch hier bei zunehmender Temperatur generell höhere Stromdichten gemessen werden können.

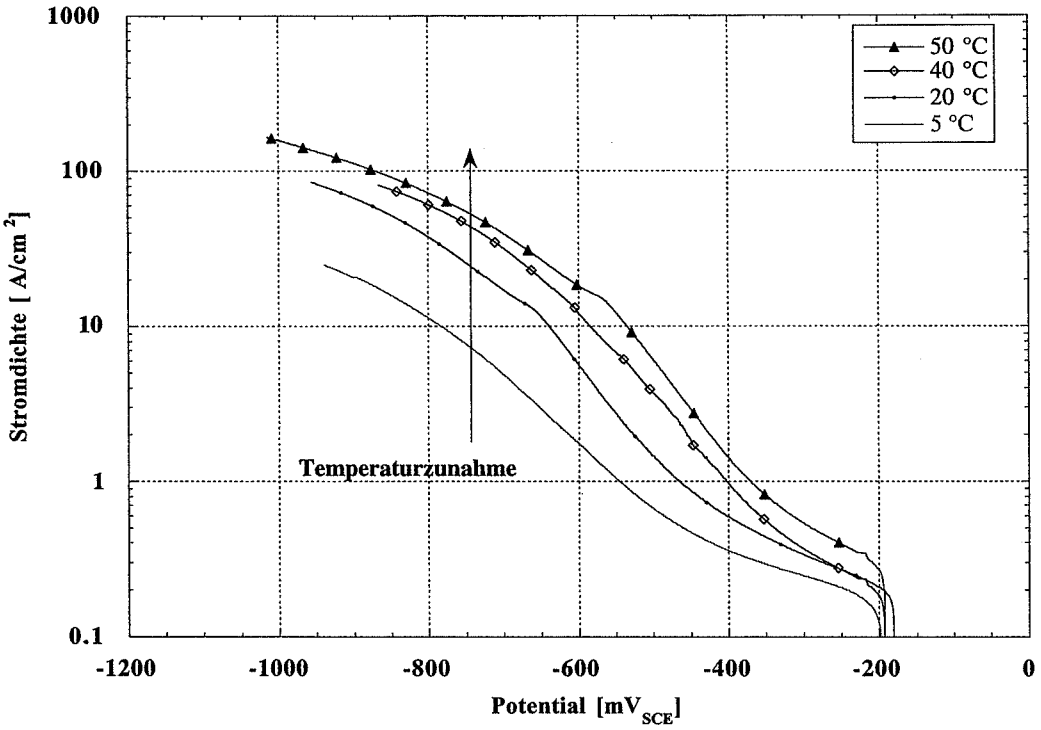

Abbildung 4-11: Temperatureinfluss auf die kathodische Polarisationskurve von Betonstahl im Mörtel

Dabei liegen die gemessenen Stromdichten tiefer als diejenigen aus den Lösungsversuchen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Stahlfläche, auf welcher die kathodische Reaktion stattfindet, im Mörtel infolge der sich auf der Stahloberfläche befindenden Zementpartikel um ein Vielfaches kleiner ist als in der Lösung. Der Vergleich der Resultate aus den Mörtelversuchen mit denjenigen der Lösungsversuchen in Abbildung 4-12 zeigt jedoch, dass die Temperaturabhängigkeit der kathodischen Reaktion weitgehend dieselbe ist.

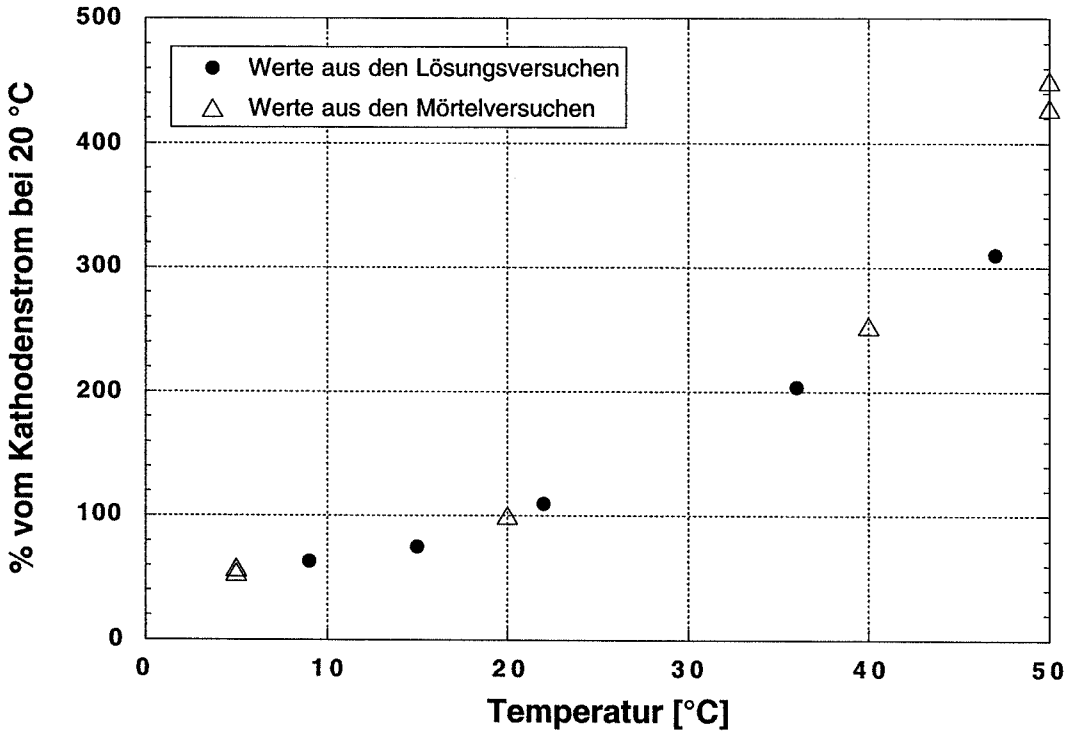

Abbildung 4-12: Vergleich des Temperatureinflusses auf die kathodische Stromdichte-Potentialkurve von Stahl in synthetischer Betonporenlösung und im Mörtel bezogen auf 20 °C in Prozenten

4.2.2 Anodische Teilreaktion

Die Untersuchung der anodischen Teilreaktion erfolgte dadurch, dass ausgehend vom Ruhepotential anodische Polarisationsmessungen des Stahls durchgeführt wurden. Als Versuchslösung wurde 0.1 M HCl gewählt, um eine flächenhafte Korrosion zu erhalten. Auf Versuche in Mörtel wurde verzichtet, da es kaum möglich ist, die korrodierende Fläche zu kennen und somit Rückschlüsse auf die gemessenen Stromdichten zu erhalten. Es wurde in der Folge die Temperaturabhängigkeit der anodischen Metallauflösung im Detail untersucht. Abbildung 4-13 zeigt die erhaltenen Resultate dieser Messungen. Die Steigung der anodischen Tafelgeraden beträgt bei 20 °C 75 mV pro Dekade, nimmt jedoch mit steigender Temperatur ab.

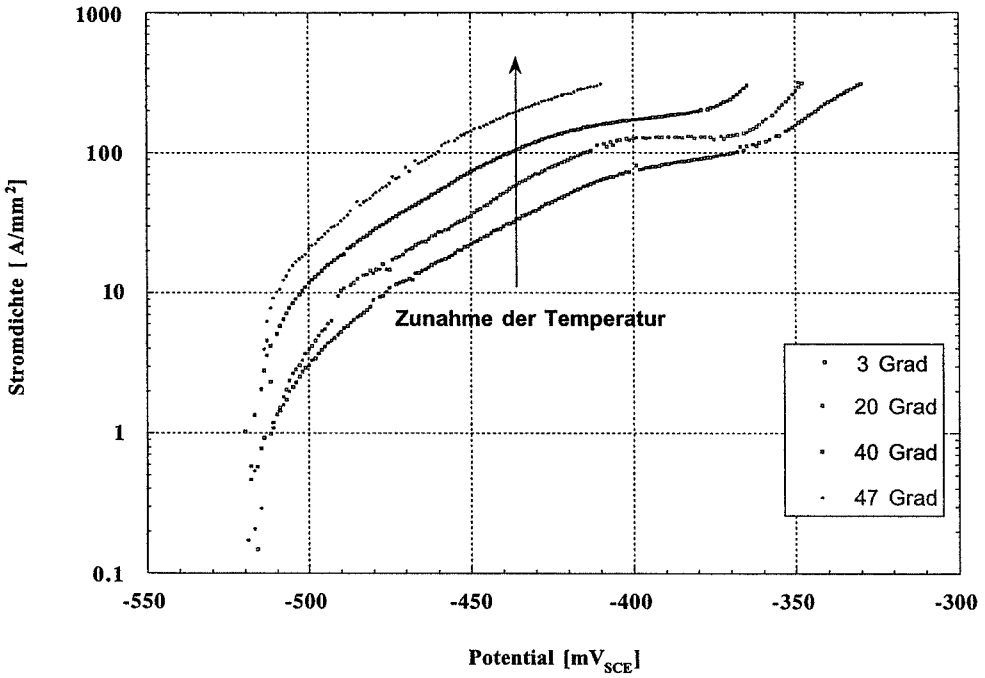

Abbildung 4-13: Temperatureinfluss auf die anodische Polarisationskurve von Betonstahl in 0.1 molarer HCl-Lösung, Lösung an der Luft

Ähnlich wie bei der kathodischen Teilreaktion zeigt Tabelle 4-4 die mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den experimentell gemessenen Polarisationskurven in Abbildung 4-13 bestimmten Parameter.

Temperatur [°C]	ba [mV/dec]	2.3 RT/F [mV]	α	i_0 [μA/cm²]
3	80	54.7	0.68	3.07
20	75	58	0.76	4.5
40	70	62	0.88	7.14
47	67	65.4	0.99	14.6

Tabelle 4-4: Aus experimentellen Daten berechnete anodische Tafelsteigung b_a, Ladungsdurchtrittskoeffizienten α und Austauschstromdichte i_0 für die Metallauflösung von Betonstahl in 0.1 M HCl bei verschiedenen Temperaturen

Um den Temperatureinfluss auf die anodische Teilreaktion zu beschreiben, wurden die gemessenen Stromdichten an einem konstanten Potential bei unterschiedlichen Temperaturen miteinander verglichen. Abbildung 4-14 zeigt diesen Vergleich in Prozenten bezogen auf 20 °C.

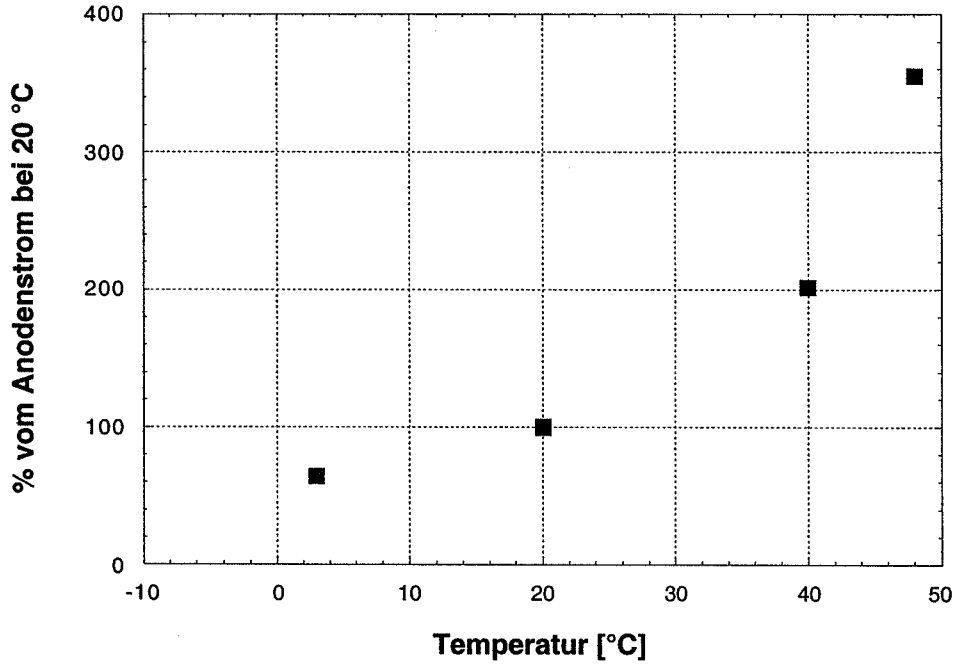

Abbildung 4-14: Einfluss der Temperatur auf die anodische Polarisationskurve von Stahl in 0.1 M HCl gemessene Stromdichte in Prozent bezogen auf 20 °C, Potential = -500 mV_{SCE}

Ähnlich den Resultaten der kathodischen Messungen ist auch hier deutlich, dass die gemessenen Stromdichten bei höheren Temperaturen grösser sind. Aus den Werten der Abbildung 4-14 kann der Wert der Konstanten a der Gleichung 4.2 mit Hilfe der kleinsten Fehlerquadrate im Bereich der Tafelgeraden berechnet werden. Er beträgt für die anodische Teilreaktion 4300 K und liegt damit in derselben Höhe, wie er bereits für die kathodische Teilreaktion ermittelt werden konnte.

4.3 Der Makroelementstrom

4.3.1 Temperaturabhängigkeit

Abbildung 4-15 zeigt den gemessenen Makrozellstrom in den Mörtelplattensowie den Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Zeit. Es ist ersichtlich, dass auch in diesem Fall bei höherer Temperatur ein grösserer Makrozellstrom gemessen werden kann. Interessant ist die Tatsache, dass bei Minustemperaturen immer noch ein Korrosionstrom gemessen werden kann, und die Korrosion nicht etwa zum Stillstand kommt.

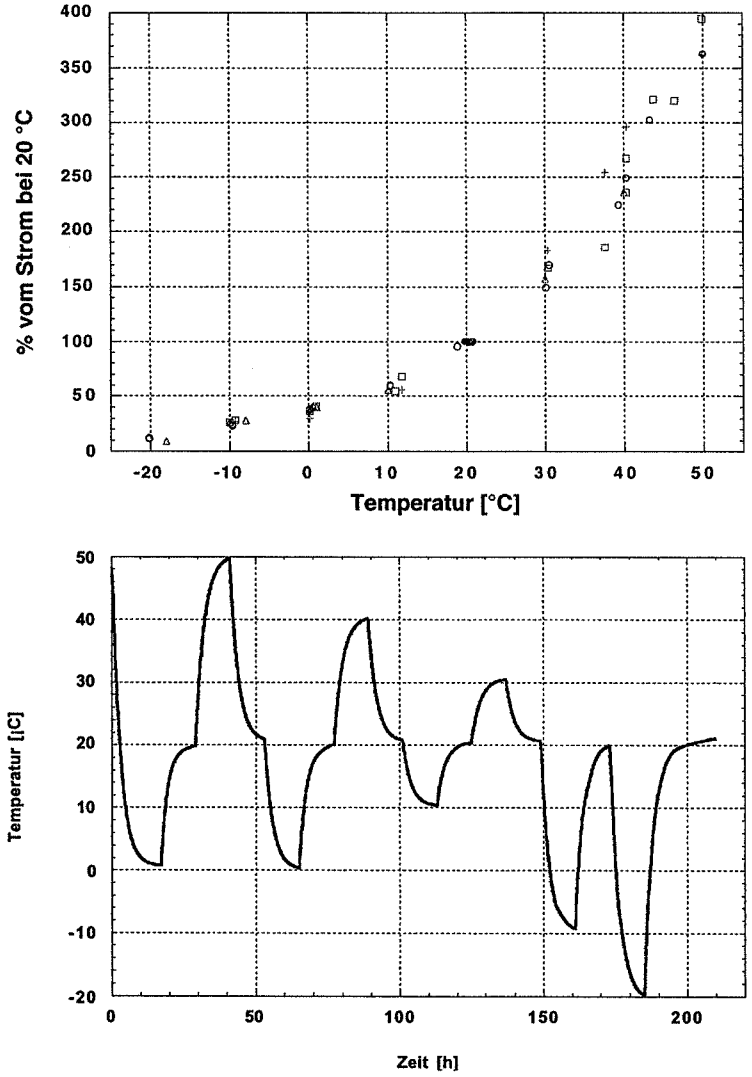

Abbildung 4-15:Makroelementstrom- und Temperaturverlauf von Versuchen mit dem zweidimensionalen Makroelementmodell in einer Mörtelplatte

Um den Einfluss der Temperatur auf den Makrozellstrom zu quantifizieren, kann auch für das Makroelementmodell in der Mörtelplatte der auf 20 °C normierte Korrosionsstrom gegen die Temperatur aufgetragen werden. Abbildung 4-16 zeigt diese Strom-Temperaturbeziehung.

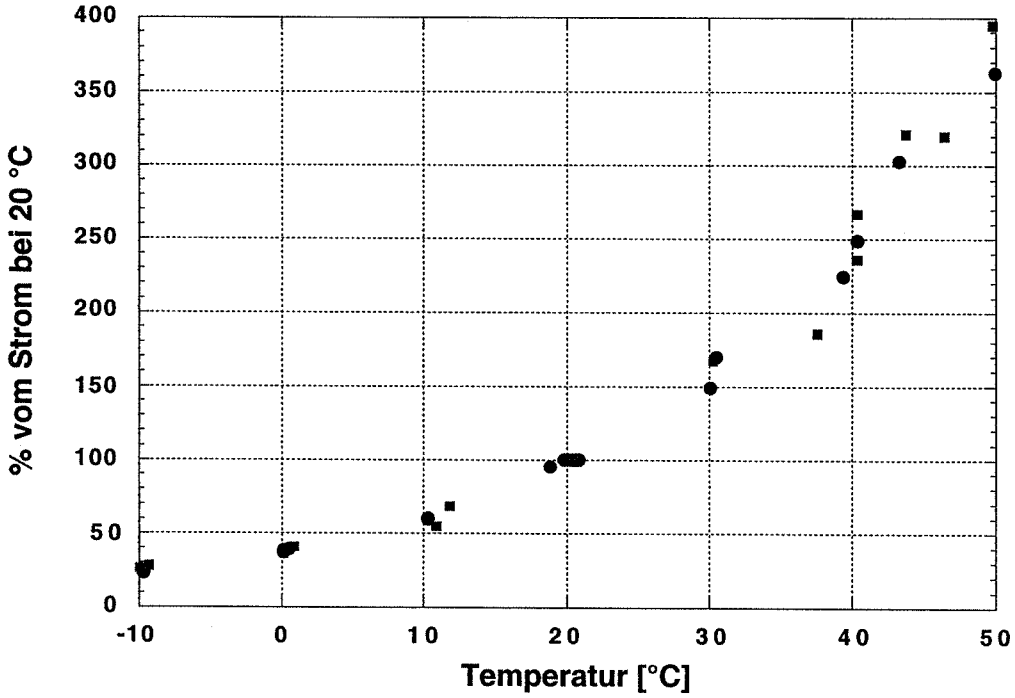

Abbildung 4-16: Temperatureinfluss auf den Makrozellstrom für das zweidimensionale Makroelementmodell im Mörtel in Prozent bezogen auf 20 °C

Die Werte der nach der Gleichung 4.2 berechneten Konstante a für alle durchgeführten Versuche sind in Tabelle 4-5 aufgeführt und liegen ebenfalls in der gleichen Höhe wie diejenigen der bisherigen Versuche.

Messzyklus	a-Wert	σ_a
I	4015	156
II	4374	111
III	4148	60.8
Alle Versuche 2-dimensional	4209	87.9

Tabelle 4-5: Aus den Versuchen mit dem Makroelementmodell im Mörtel ermittelte Werte der Konstanten a der Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes aus Gleichung 4.2 mit den entsprechenden Standardabweichungen

4.3.2 Einfluss der Flächenverhältnisses

Ein weiterer Aspekt, der mit dem Makroelement-Modell im Mörtel untersucht werden konnte, war derjenige der Grösse der Kathodenfläche. Dafür konnte, ausgehend von der Anode und einer kleinen Kathodenfläche, durch kontinuierliches Hinzuschalten weiterer Kathodensegmente der Makrozellstrom in Abhängigkeit der Kathodenfläche gemessen werden. Abbildung 4-17 zeigt die Darstellung des Korrosionsstromes in Abhängigkeit des Verhältnisses der Kathodenfläche (F_K) zur Anodenfläche (F_A).

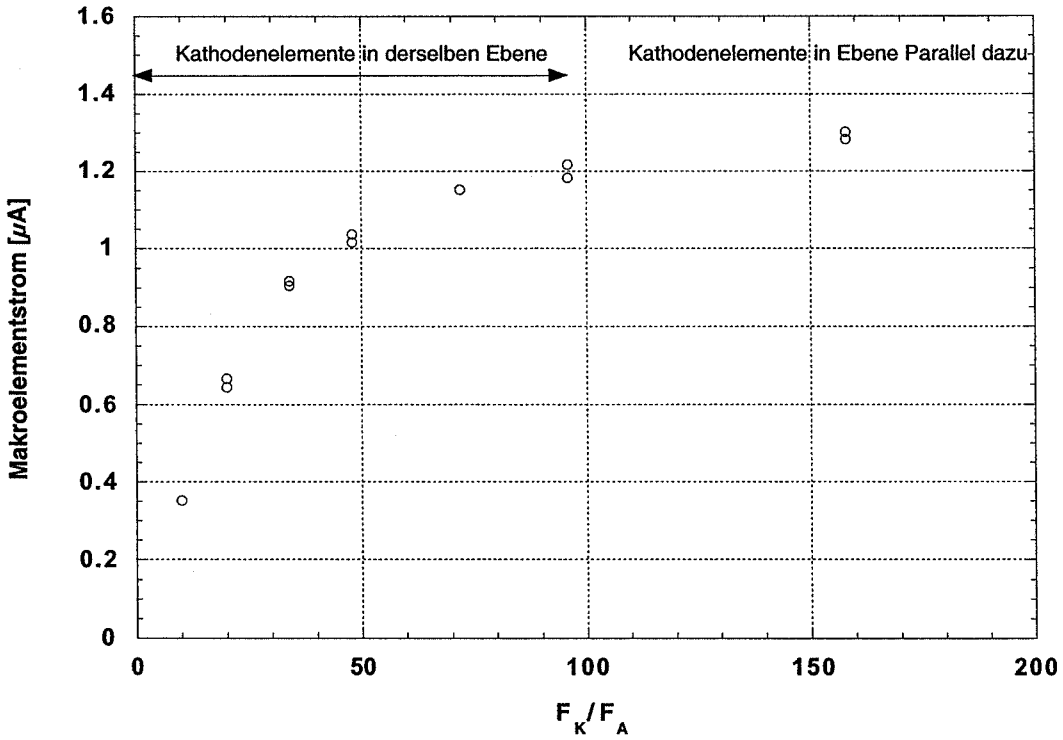

Abbildung 4-17: Einfluss der Kathodenfläche auf den gemessenen Gesamtstrom des zweidimensionalen Makroelementmodelles im Mörtel, Temperatur: 20 °C

Die Abhängigkeit des Makroelementstromes von der Kathodenfläche ist deutlich erkennbar, wobei diese Abhängigkeit nicht linear ist. Die maximale Stromstärke wird asymptotisch erreicht. Es gilt aber hier zu erwähnen, dass der letzte Punkt der Kurve bei einem Flächenverhältnis von F_A/F_K von 158 nicht als direkte Fortsetzung der Kurve betrachtet werden darf, da die dazugeschalteten Kathodenelemente nicht mehr in der gleichen Ebene, sondern in der dazu parallel verschobenen lagen (vgl. Abbildung 3-7) und die Di-

stanz zur darunterliegenden Anode grösser war. Dennoch ist deutlich sichtbar, dass ab einem Flächenverhältnis von ca. 50:1 der Einfluss der Fläche abnimmt.

Neben der Grösse der Kathodenfläche konnte im Falle des dreidimensionalen Makroelementes auch der Einfluss der geometrischen Lage der Kathode untersucht werden.
Im Prüfkörper wurden alle 24 Kathodensegmente der oberen Bewehrungslage sowie 16 Kathodensegmente der unteren Bewehrungslage der zwei übereinanderliegenden segmentierten Stahlkreuzen mit der sich in der oberen Bewehrungsebene befindenden Anode verbunden und der fliessende Makrozellstrom gemessen. Anschliessend wurden die 16 Kathodensegmente der unteren Bewehrungslage mit der darüberliegenden Anode gemessen, um dann diese später wieder zu entkoppeln und die entsprechenden 16 Kathodensegmente der oberen Bewehrungslage als Kathode zu messen. Als Kontrollmessung erfolgte am Schluss wieder die Messung mit allen 40 Kathodenelementen. Die dabei erzielten Resultate zeigt Abbildung 4-18.

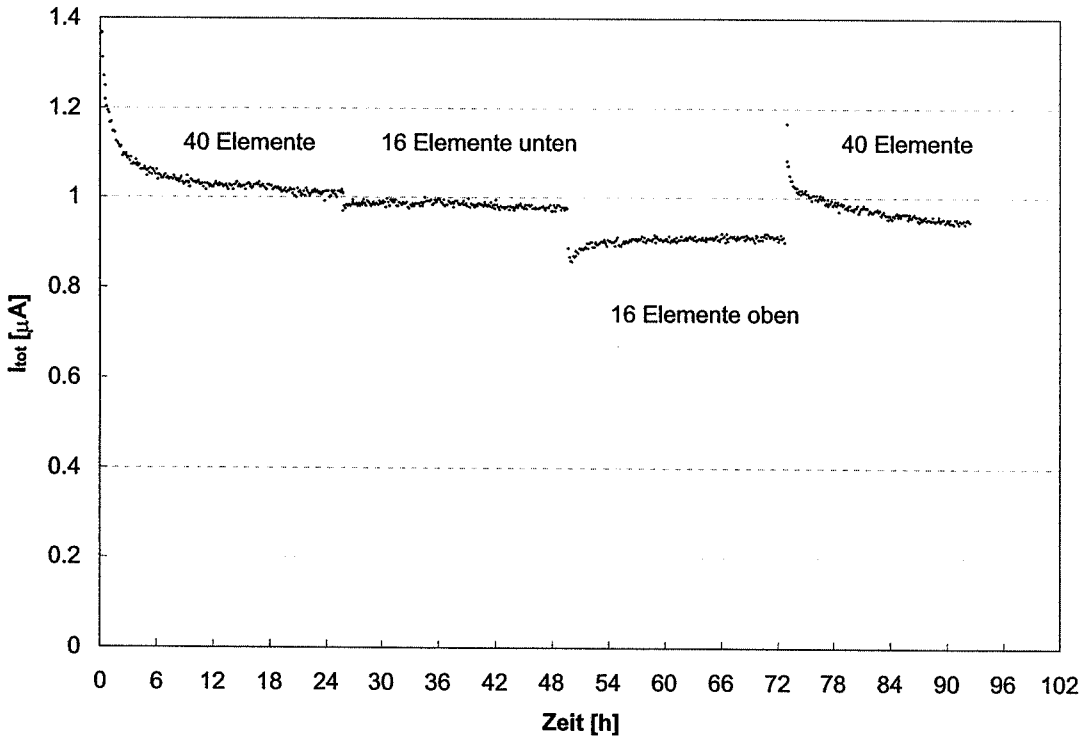

Abbildung 4-18: Gesamtstrom im dreidimensonalen Makroelementmodell im Mörtel bei unterschiedlicher Kathodenanordnung, Temperatur: 20 °C. Alter des Prüfkörpers: 5 Monate bei trockener Lagerung

Der Verlauf des Makroelementstromes zeigt einen leichten Abfall zwischen dem Strom, der gemessen werden kann, wenn alle 40 Kathodenelemente mit der Anode verbunden sind, und dem gemessenen Strom für den Fall, dass nur die 16 Kathodenelemente der unteren Bewehrungslage angeschlossen sind. Werden dann anstelle der Kathoden in der unteren Bewehrungslage diejenigen in der gleichen Ebene der Anode angeschlossen, sinkt der Strom erneut ab. Dies erstaunt insofern, als die oberen Elemente viel näher bei der Anode liegen als die unteren, da die Distanz zwischen der oberen und der unteren Ebene 110 mm beträgt. Der Abfall im Strom ist dabei grösser als derjenige zwischen den 40 Segmenten und den unteren 16 Segmenten.

4.3.3 Unterschied Betonstahl - rostfreier Stahl

Der mittels Stromdichte-Potentialmessungen gefundene Unterschied der kathodischen Leistung von Betonstahl und rostfreiem Stahl 1.4301 (Abbildung 4-10) konnte auch für die Messungen des Makrozellstromes im Makroelement gefunden werden. Abbildung 4-19 zeigt den Stromverlauf in einem solchen Makroelement einerseits mit einem Betonstahl und andererseits mit dem rostfreien Stahl als Kathode. Es ist ersichtlich, dass bei der Koppelung der Anode mit Betonstahl ein deutlich höherer Makrozellstrom gemessen werden kann, als wenn die Anode mit dem rostfreien Stahl kurzgeschlossen wird. Der Unterschied beträgt hier etwa einen Faktor 3.5 und ist damit vergleichbar mit dem in den Stromspannungsversuchen gemessenen Faktor von 4. Weiter fällt auf, dass mit zunehmender Messdauer die Ströme abnehmen, wobei aber das Verhältnis zwischen den beiden Kathoden erhalten bleibt.

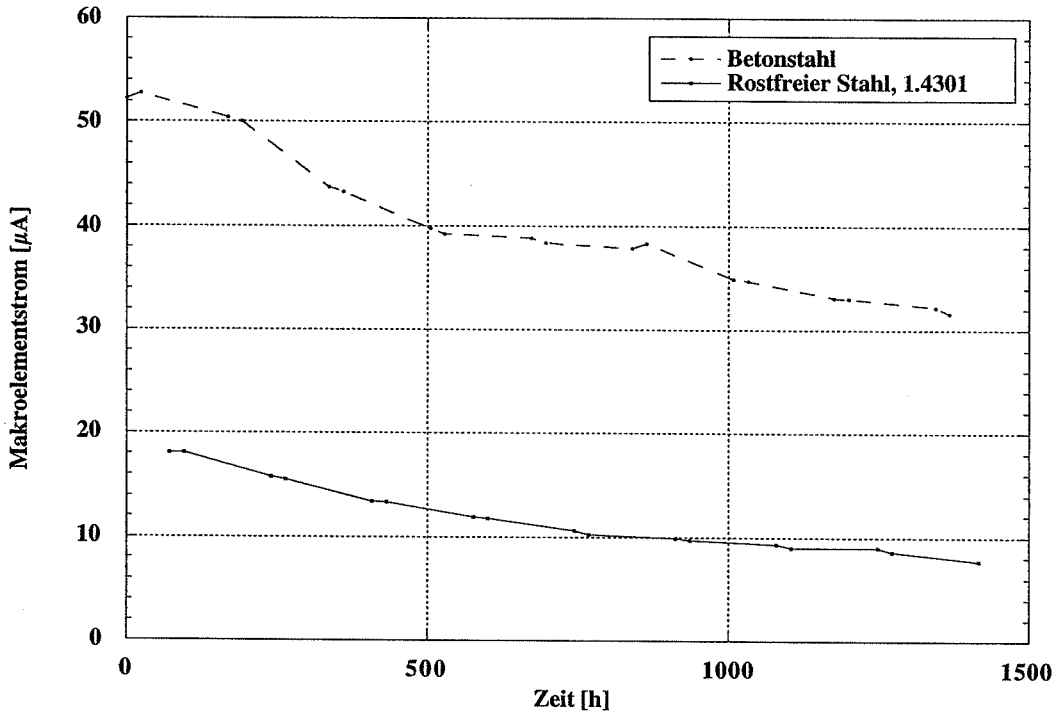

Abbildung 4-19: Makroelementstrom mit Betonstahl und rostfreiem Stahl 1.4301 in Mörtelkörpern gemessen, Flächenverhältnis von Anode zu Kathode: 1:2

4.4 Resultate aus numerischer Modellierung

In der Folge wurden numerische Berechnungen der in den experimentellen Versuchen verwendeten Makroelemente durchgeführt. Als Grundlage für die numerischen Berechnungen eines Makroelements mit der Boundary Element Methode dienten die experimentell erhaltenen Daten aus den Stromdichte-Potentialmessungen. Benötigt wurden für die Berechnungen die Daten aus den Untersuchungen der Anode einerseits (Abbildung 4-13) sowie die Resultate aus den Experimenten zur Untersuchung der kathodischen Teilreaktion im Mörtel (Abbildung 4-11) andererseits. Mit diesen kinetischen Daten sowie dem jeweiligen Widerstand im Mörtel war es möglich, das Verhalten des Makroelements im Mörtel numerisch zu berechnen. Die erhaltenen Resultate sollen in den folgenden Kapiteln kurz dargestellt werden. Im Sinne der Übersichtlichkeit wird auf eine intensive grafische Darstellung der Resultate verzichtet, und es werden nur exemplarische Abbildungen aufgeführt.

4.4.1 Temperaturabhängigkeit

Für die Berechnungen zur Temperaturabhängigkeit des Makroelements im Mörtel standen vier Datensätze aus den experimentellen Untersuchungen zur Verfügung. Es handelte sich dabei um die Temperaturen bei 5 °C, 20 °C, 40 °C und 50 °C. Damit wurden die Berechnungen durchgeführt. Es gilt dabei zu erwähnen, dass für die Temperaturabhängigkeit des Mörtelwiderstandes mit dem in den Experimenten gemessenen b-Wert von 3080 K gerechnet wurde. Die geometrische Anordnung des numerischen Makroelements entspricht der 2-dim. Mörtelplatte (Abbildung 3-6) aus der experimentellen Untersuchung. Abbildungen 4-20 und 4-21 zeigen den Vergleich der erhaltenen Resultate der Berechnungen bei 5 °C und 50 °C. Wie erwartet, wurden bei 50 °C höhere Stromdichten errechnet, als dies bei 5 °C der Fall war. Aus den Abbildungen geht hervor, dass die Ausbreitung des Makroelements bei 50 °C deutlich grösser ist als bei 5 °C. Dies ist daran zu erkennen, dass bei 50 °C der rote Bereich neben der lokalen Anode in der Mitte mit Stromdichten über 2.9 $\mu A/cm^2$ länger ist. Weiter fällt auf, dass die berechnete Stromdichte wie erwartet mit zunehmender Distanz von der Anode abnimmt, aber am Ende der Kathodenelemente wieder grösser wird.
Es konnte ebenfalls die Stromdichte-Verteilung über der Anode berechnet werden. Wie Abbildung 4-22 zeigt, ist diese nicht konstant, sondern an den Enden höher als in der Mitte.
In Tabelle 4-6 sind die berechneten Gesamtströme sowie die auf 20 °C normierten Werte aufgeführt, die in Abbildung 4-23 dargestellt werden. Erwartungsgemäss nimmt auch hier ähnlich wie bei den Resultaten aus den experimentellen Messungen der berechnete Makrozellstrom mit steigender Temperatur zu.

Temperatur	Makrozellstrom	Makrozellstrom normiert auf 20 ¡C
5	45.9	67.7
20	67.8	100
40	160.5	236.7
50	254.8	375.8

Tabelle 4-6: Mit dem Programm "BEASY" berechnete Makrozellströme bei unterschiedlichen Temperaturen in der 2-dim. Mörtelplatte

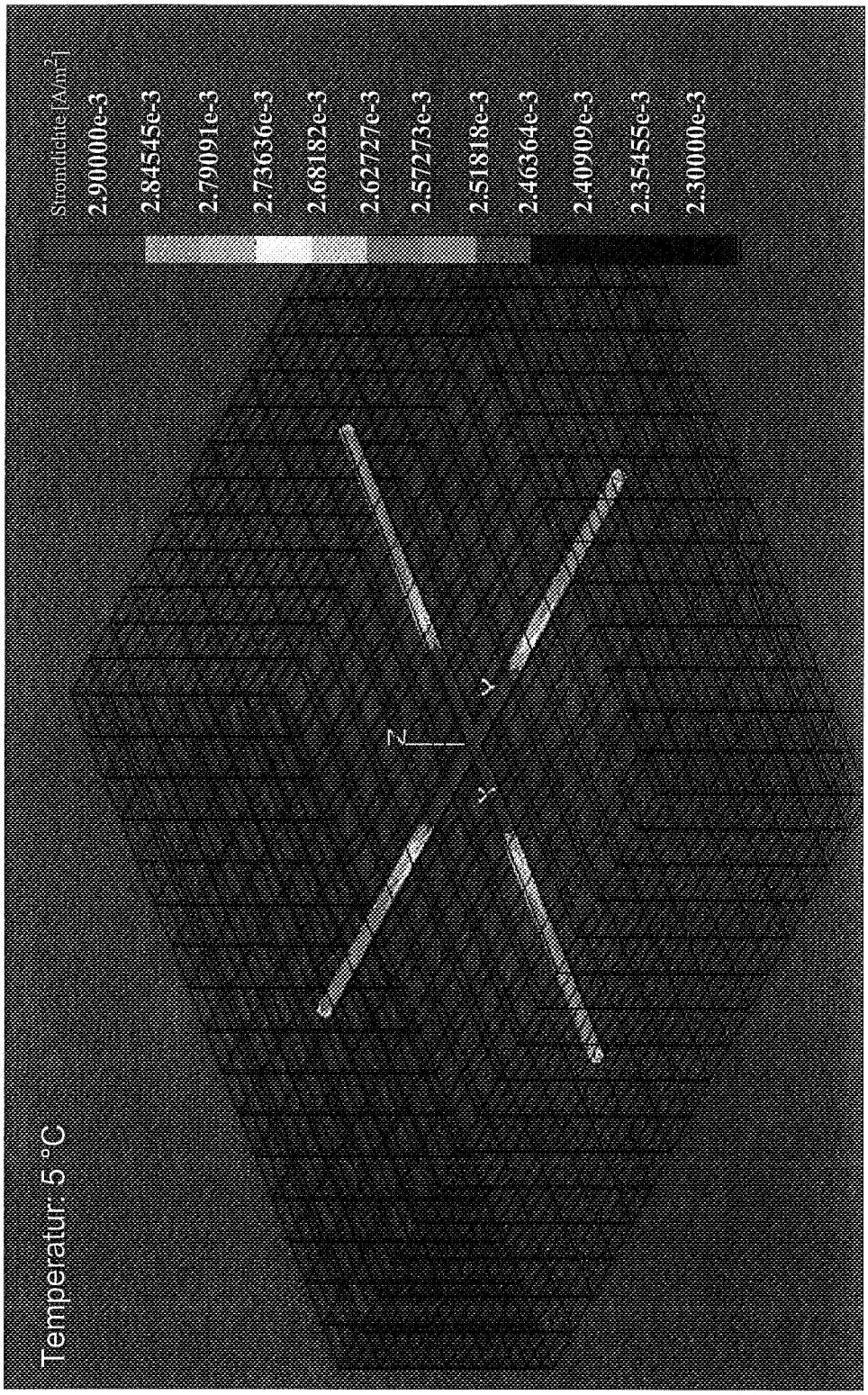

Abbildung 4-20: Stromdichte-Verteilung eines Makroelements in Mörtel bei einer Temperatur von 5 °C. Resultat der numerischen Berechnung mittels Boundary Element Programm "BEASY CP"

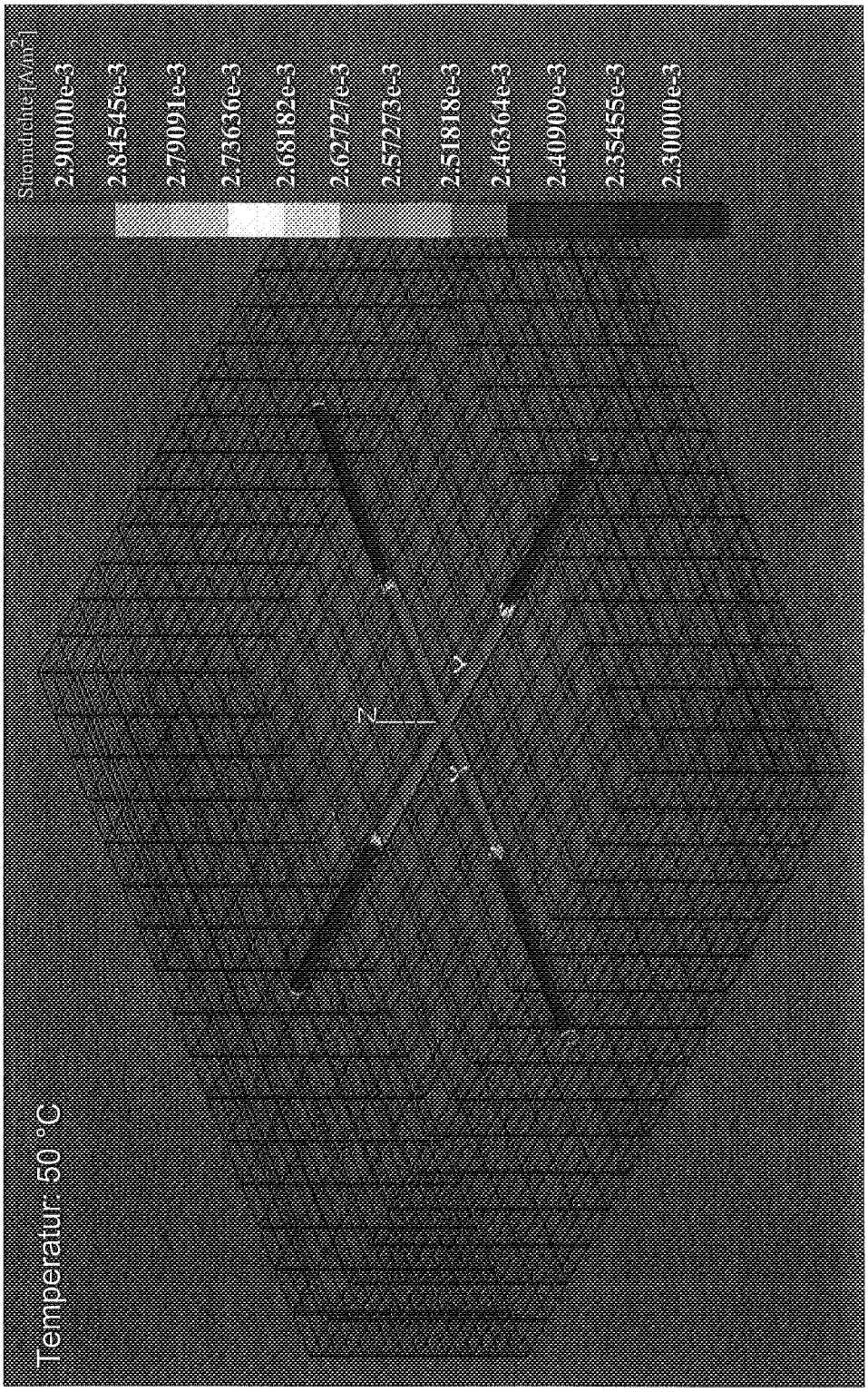

Abbildung 4-21: Stromdichte-Verteilung eines Makroelements in Mörtel bei einer Temperatur von 50°C. Resultat der numerischen Berechnung mittels Boundary Element Programm "BEASY CP"

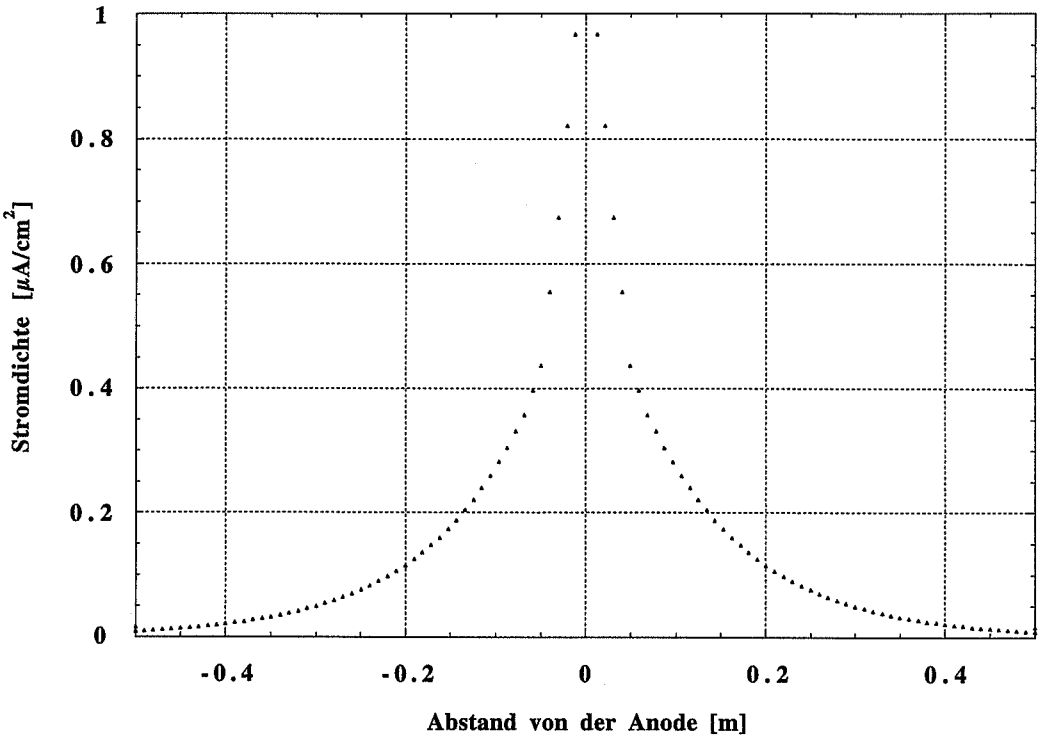

Abbildung 4-22: Verteilung der Stromdichte über die Länge der Anode, Resultat der numerischen Berechnung mittels Boundary Element Programm "BEASY CP"

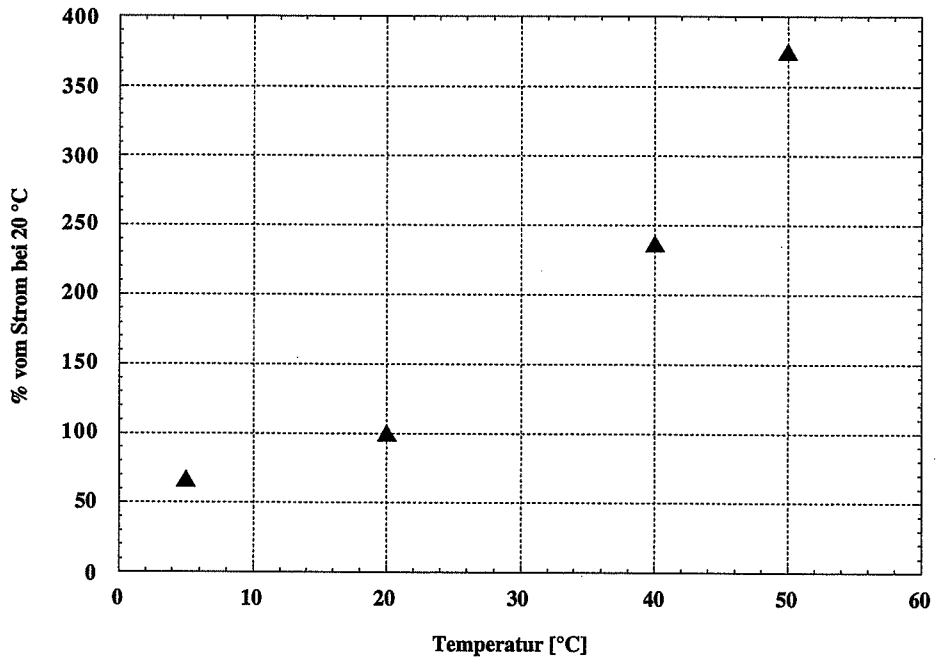

Abbildung 4-23: Numerisch berechneter Temperatureinfluss auf den Makrozellstrom eines Makroelementes im Mörtel, Makrozellstrom in Prozent bezogen auf 20 °C

4.4.2 Lage der Kathode

Um den Einfluss der geometrischen Anordnung im Makroelement zu untersuchen, wurde das experimentelle dreidimensionale Modell der Mörtelplatte mit den beiden übereinanderliegenden, kathodisch wirkenden Stahlkreuze als digitales Datenmodell entwickelt. Untersucht wurden in den numerischen Berechnungen drei unterschiedliche Anordnungen der Kathoden um die lokale Anode. Im ersten Versuch ging es darum, die Stromverteilung in der Anordnung zu berechnen, in der die Anode in der gleichen Ebene lag wie das sie umgebende Stahlkreuz. Dabei handelte es sich um die 3-dim. Mörtelplatte aus den experimentellen Versuchen. In Abbildung 4-24 ist gut ersichtlich, wie die Stromverteilung mit Zunahme der Entfernung von der Anode nach aussen hin zunächst abnimmt, um dann ganz aussen wieder anzusteigen. Der total fliessende Makrozellstrom errechnet sich zu 55.2 μA.
Demgegenüber wurde im zweiten Schritt berechnet, wie das unterhalb liegende Stahlkreuz auf eine Anode oberhalb wirkt. Abbildung 4-25 zeigt die Stromverteilung auf der Kathodenseite. Der total fliessende Makrozellstrom errechnet sich hier zu 68.1 μA und liegt dabei um 25% höher als dies bei der Kathodenlage in derselben Ebene der Fall ist. Dies ist erstaunlich, liegen doch die Kathodenelemente in derselben Ebene näher bei der Anode als hier, wo zwischen der Anode und den Kathoden noch eine Mörtelschicht vorhanden ist. Auffallend ist, dass die Stromdichten auf der Kathodenseite nicht so hoch sind wie im ersten Fall, dafür aber die Ausbreitung des Makroelements deutlich grösser ist, was zu einem grösseren Gesamtstrom führt. Dabei entspricht dieser Fall praktisch der planparallelen Anordnung von Anode und Kathode, obwohl die Anode punktförmig ist.
Schliesslich wurde in einem dritten Schritt die komplette zweilagige Anordnung berechnet. Dabei befindet sich die Anode in der oberen Bewehrungslage, während sich die Kathode sowohl in der gleichen Ebene als auch in der unteren Bewehrungslage befindet. Abbildung 4-26 zeigt das Resultat der numerischen Berechnung. Der Gesamtstrom errechnet sich hier zu 83.4 μA und liegt dabei höher, als wenn nur eine Kathodenlage mit der Anode verbunden wird. Das heisst, dass durch beide Kathodenlagen ein Strom fliesst.

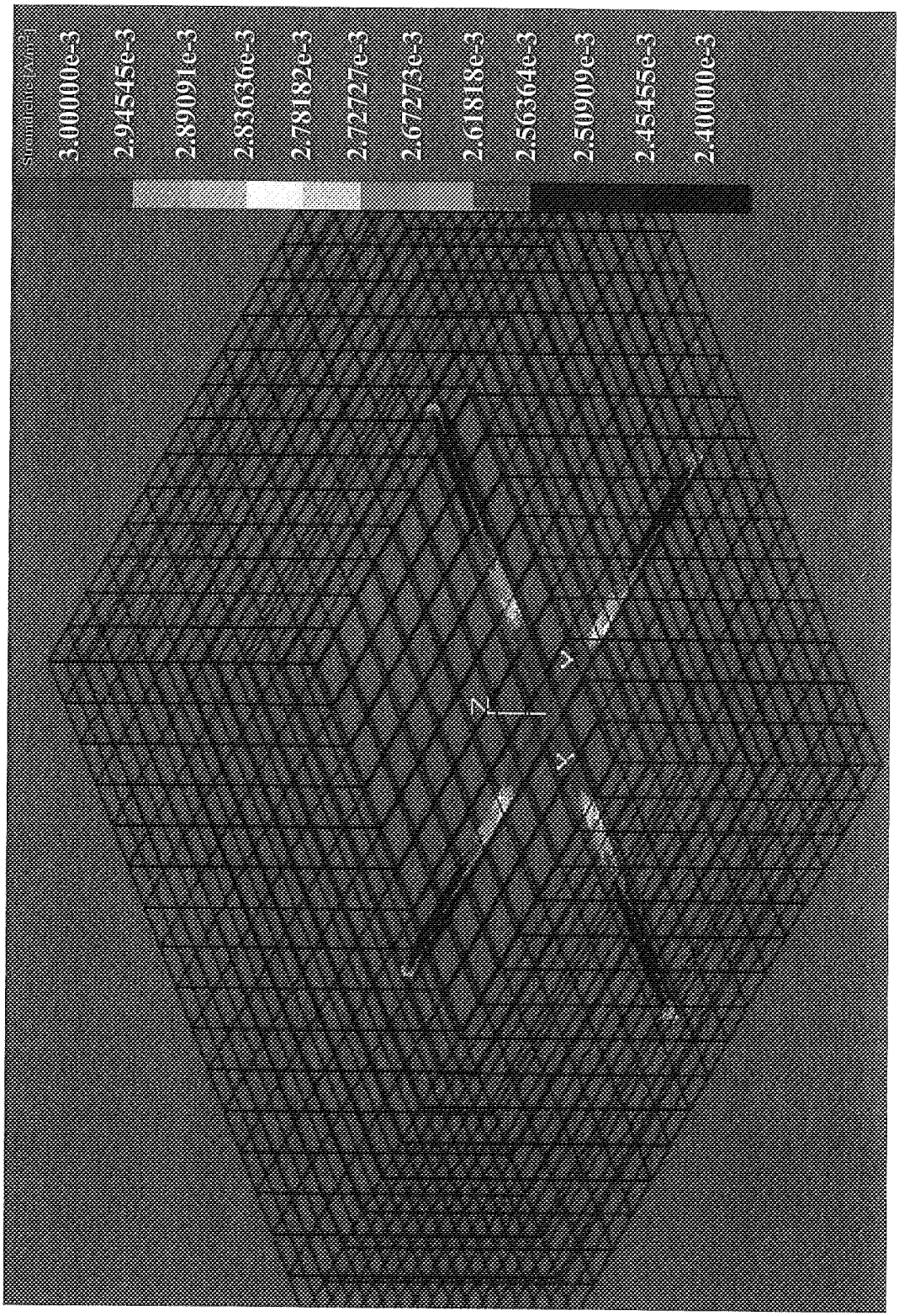

Abbildung 4-24: Numerische Berechnungen der Stromdichte in einem Makroelement bei einer Mörtelplatte mit einer Überdeckung von 35 mm, wobei sich die Anode und die Kathode in der gleichen Ebene befinden

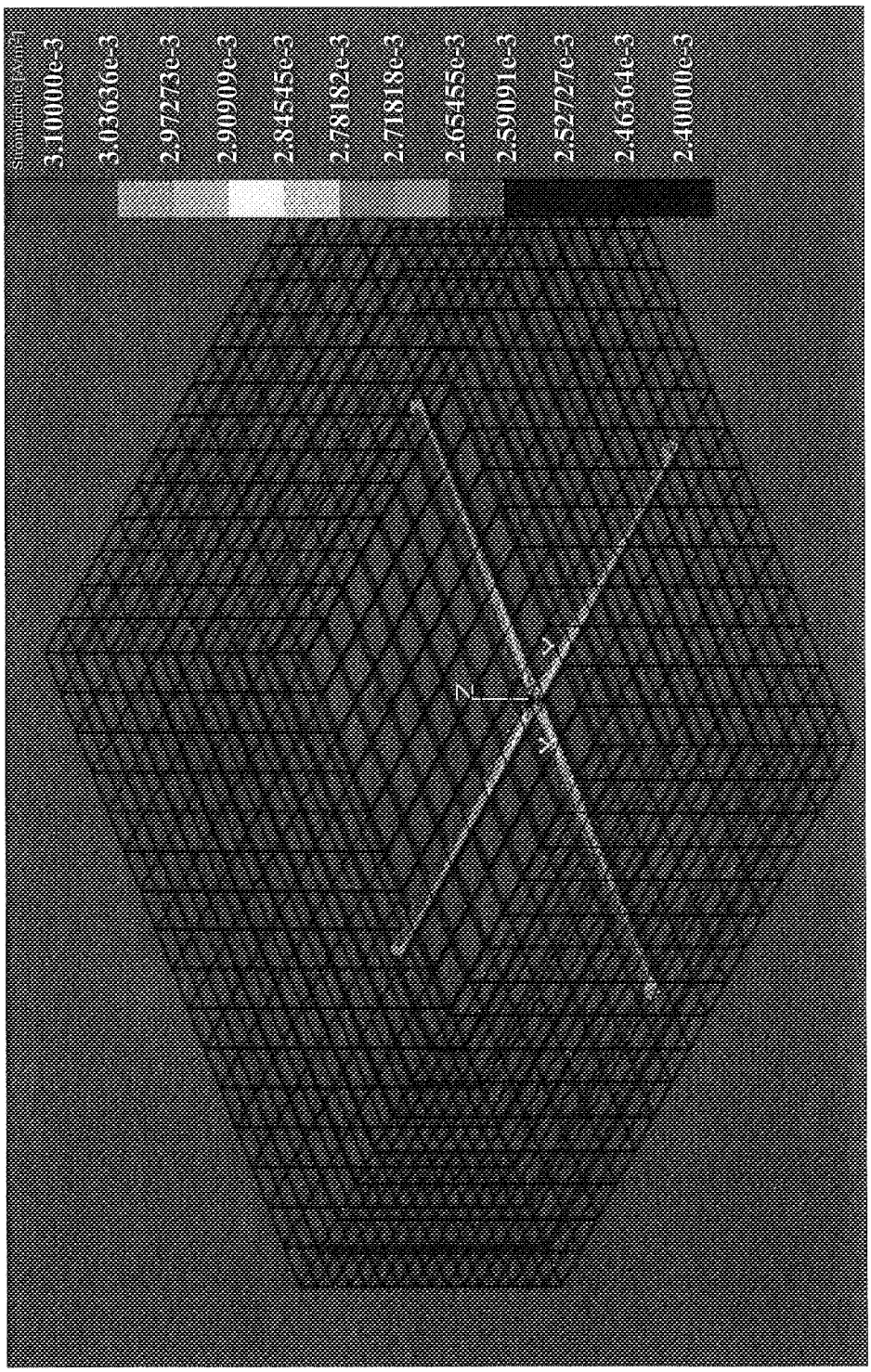

Abbildung 4-25: Numerische Berechnungen der Stromdichte in einem Makroelement bei einer Mörtelplatte mit einer Überdeckung von 35 mm, wobei sich die Anode und die Kathode nicht in der gleichen Ebene befinden und einen Abstand von 11 cm voneinander haben

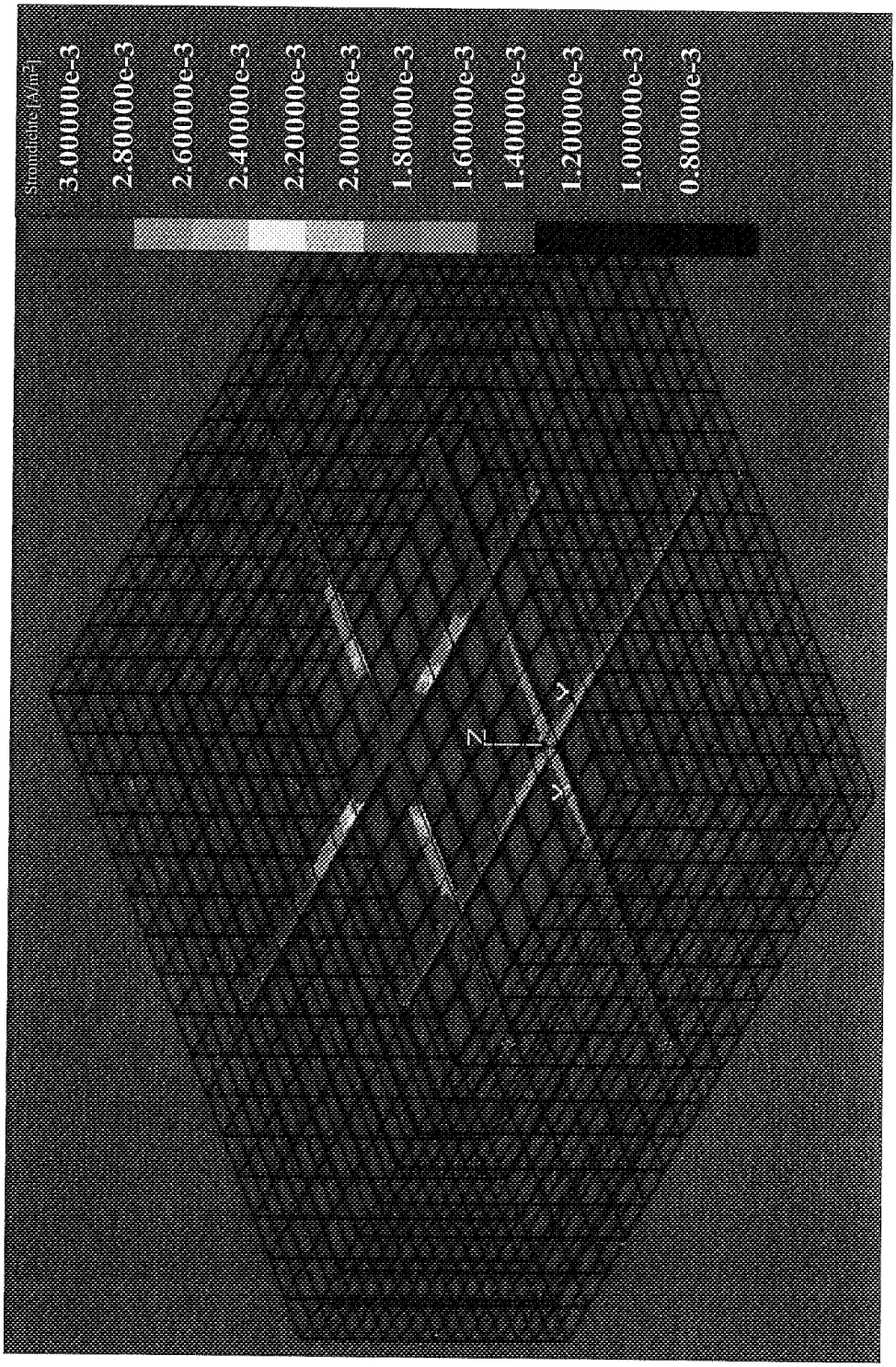

Abbildung 4-26: Numerische Berechnungen der Stromdichte in einem Makroelement bei einer Mörtelplatte mit einer Überdeckung von 35 mm, wobei sich die Anode und ein Teil der Kathodenfläche in der oberen Bewehrungslage befindet, während sich der andere Teil der Kathodenfläche in der unteren Bewehrungslage befindet

4.4.3 Einfluss der Kathodenfläche

Mit Hilfe des Boundary Element Programmes kann auch der Einfluss der Kathodengrösse auf den Korrosionsstrom berechnet werden. Dazu wurde die Kathodenfläche und der jeweilige Korrosionsstrom ermittelt. Abbildung 4-27 zeigt das Resultat dieser Berechnungsserie.

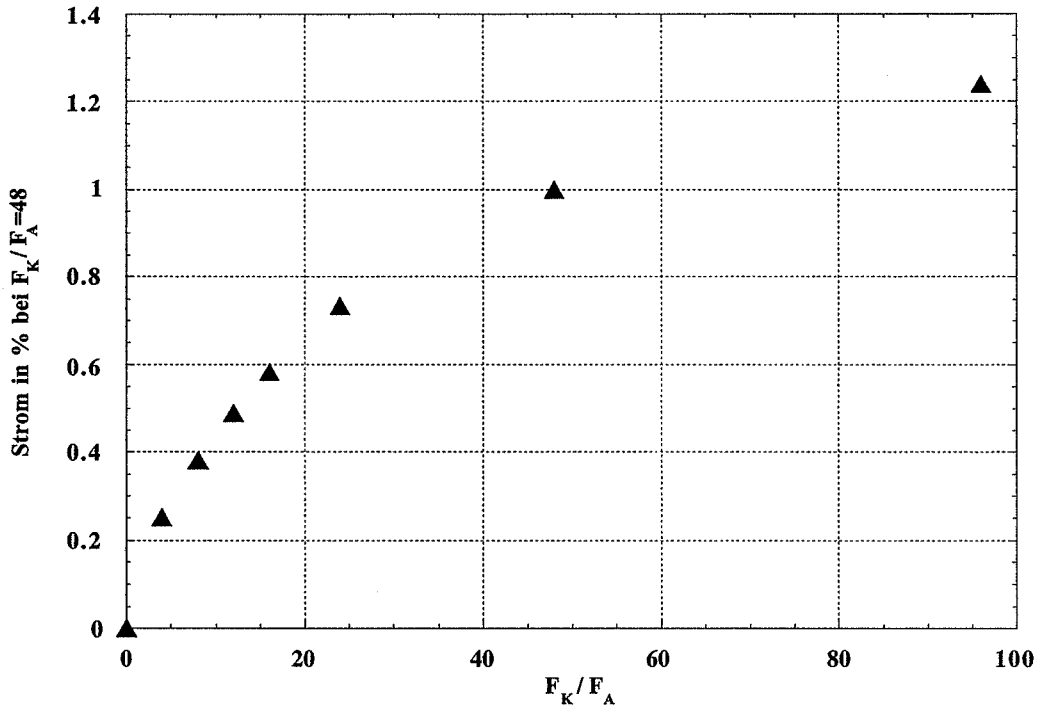

Abbildung 4-27: Mit Hilfe des Boundary Element Programms berechneter Einfluss des Verhältnisses der Kathodenfläche zur Anodenfläche auf den Korrosionsstrom, bezogen auf den Korrosionsstrom bei einem Verhältnis von 48:1 in Prozenten am 2-dim. Probekörper gemäss Abbildung 3-6

Deutlich erkennbar ist auch hier, dass die Zunahme des Korrosionsstromes mit zunehmender Kathodenfläche nicht linear ist, sondern dass die Kurve asymptotisch verläuft. Ein grösseres Verhältnis als 1:96 konnte nicht berechnet werden, da das Modell der experimentellen Versuchsanordnung entsprach.

4.4.4 Einfluss des Mörtelwiderstands

Mit der Änderung der spezifischen Leitfähigkeit in den Grunddaten kann mit Hilfe von BEASY der Einfluss des Mörtelwiderstandes auf den Korrosionsstrom berechnet werden. Das Resultat dieser Berechnungen zeigt Abbildung 4-28.

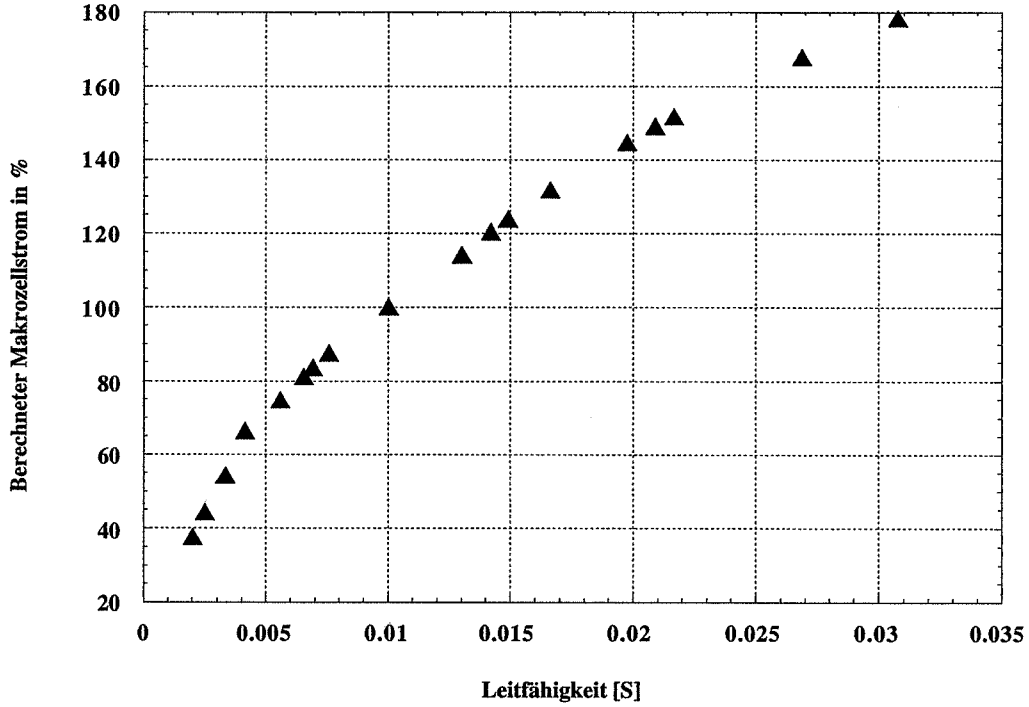

Abbildung 4-28: Einfluss der spezifischen Leitfähigkeit auf den berechneten Makrozellstrom dargestellt in Prozenten gegenüber dem Wert 0.01 Siemenss am Beispiel des 2-dimensionalen Probekörpers gemäss Abbildung 3-6

Wie aus den Messungen der Praxis zu erwarten war, zeigt sich, dass mit zunehmender Leitfähigkeit und damit sinkendem Mörtelwiderstand, der Makrozellstrom zunimmt. Die Zunahme scheint dabei in einem logarithmischen Massstab zu erfolgen.

5 Diskussion

5.1 Temperatureinfluss im Makroelement

5.1.1 Temperaturabhängigkeit des Gesamtstromes

Zu Beginn soll die Normierung des in den unterschiedlichen Experimenten gemessenen Makrozellstromes auf 20 °C diskutiert werden. Wie aus den experimentellen Versuchen mit der Makrozelle ersichtlich ist (Abbildung 5-1), liegen die gemessenen Makrozellströme der jeweils fünf gleichzeitig gemessenen Makroelemente nicht in der gleichen Grössenordnung. Dies trotz gleichem Versuchsaufbau und denselben äusseren Bedingungen wie Temperatur oder Feuchtigkeit. Während der geringste Zellstrom bei 20 °C ca. 5 μA betrug, lag der grösste der gemessenen Zellströme im gleichen Versuch bei ca. 40 μA. Der Grund dieser grossen Streuung liegt in der unterschiedlichen Lochgrösse auf der Anodenseite. Je grösser die korrodierende Fläche auf der Anodenseite ist, desto grösser ist der im Makroelement gemessene Strom. Eine nachträgliche Verifizierung dieser Tatsache, z.B. durch den Ausbau der Stähle und der Vermessung der aktiven Stelle, gestaltete sich jedoch schwierig. Dies darum, weil auf der Anodenseite nicht nur eine aktive Stelle zu beobachten war, sondern eher eine flächenhafte Korrosion, bei der die aktive Stelle nicht mehr lokalisiert werden konnte.
Um den Temperatureinfluss auf den Makrozellstrom dennoch untersuchen zu können, wird versucht, durch die Normierung auf 20 °C die einzelnen Zellströme miteinander zu vergleichen. Der bei 20 °C gemessene Makrozellstrom wird auf 100% gesetzt und die Temperaturabhängigkeit unabhängig vom jeweiligen Stromniveau verglichen. Abbildung 5-2 zeigt, dass für die unterschiedlichsten Stromniveaus das Temperaturverhalten sämtlicher gemessener Makrozellströme gleich ist.

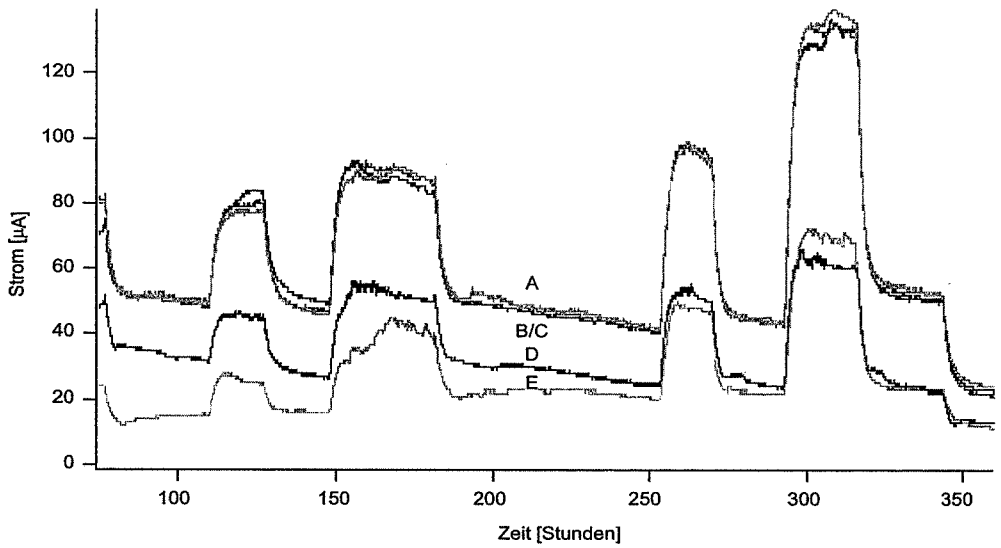

Abbildung 5-1: In der Makrozelle gemessener Makroelementstrom in Abhängigkeit der Temperatur.

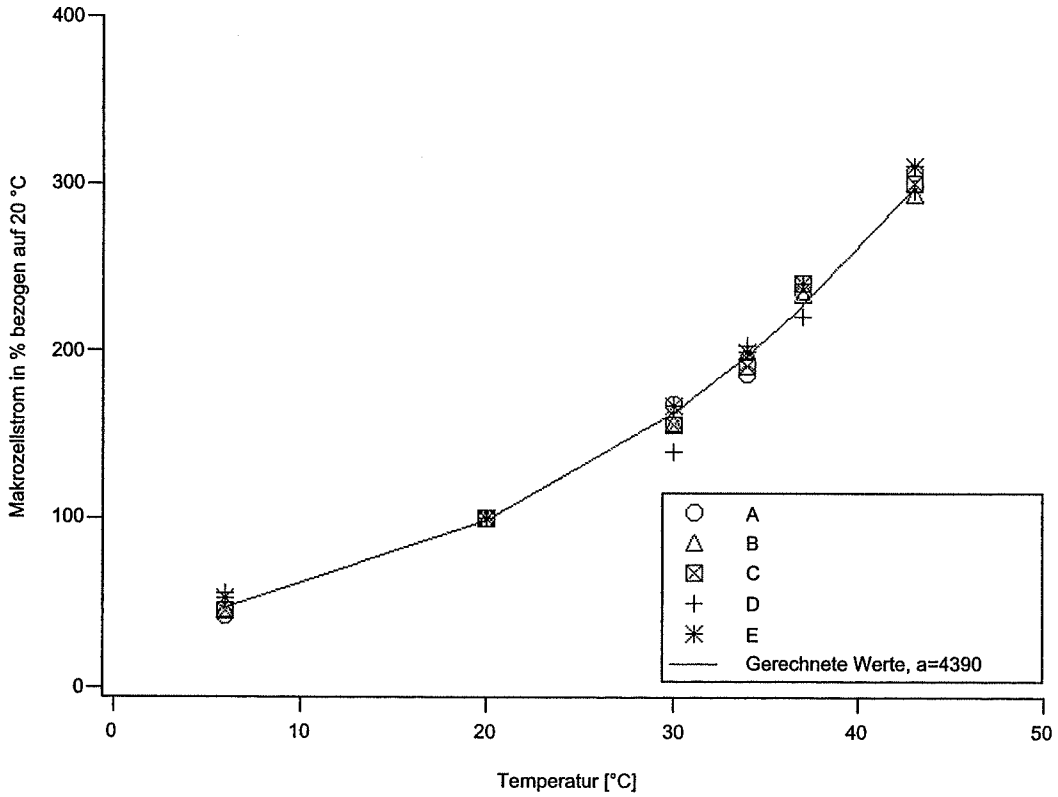

Abbildung 5-2: Temperatureinfluss auf den Makrozellstrom in der Makrozelle, gemessene und gerechnete Werte, a=4390 K, σ=149

Die Charakterisierung der Beziehung durch die Gleichung von Arrhenius (Gleichung 2.13) ergibt für den Faktor a 4390 K und die Standardabweichung von 149, also ca. 3%.
Da diese Versuche in der Lösung unter wassergesättigten Bedingungen durchgeführt wurden, müssen die erhaltenen Ergebnisse mit den Versuchen im experimentell modellierten Makroelement in der Mörtelplatte verglichen werden. Abbildung 5-3 zeigt den Vergleich des Temperatureinflusses aus den Makrozellversuchen mit denjenigen aus den Mörtelplatten.

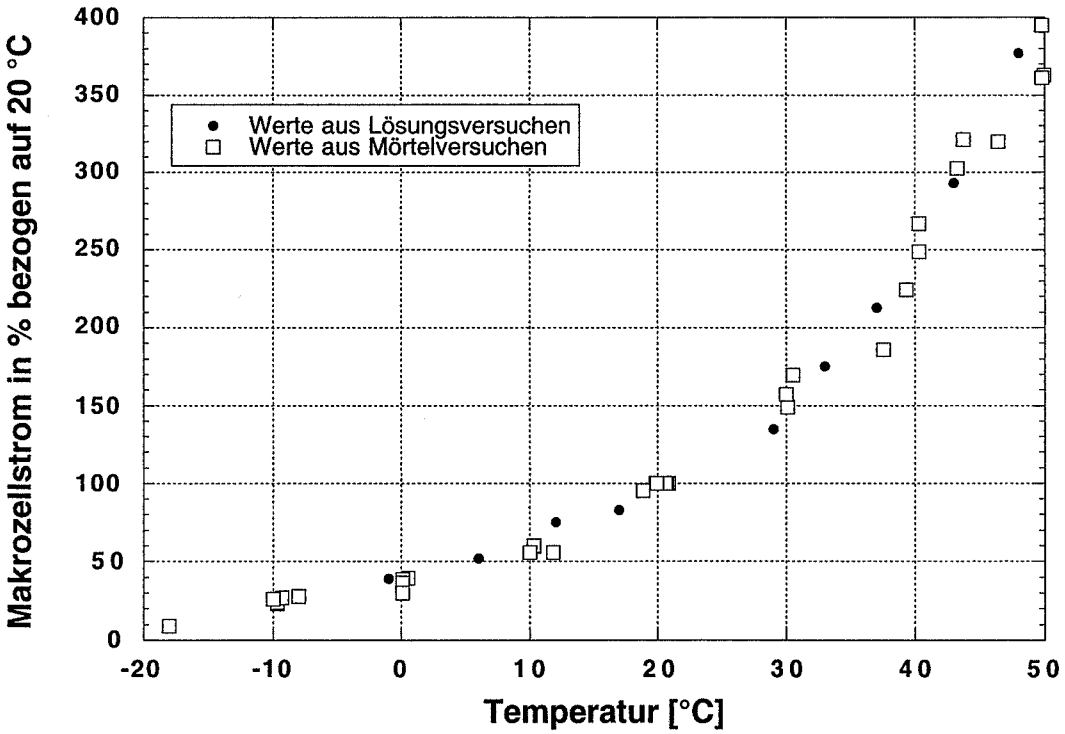

Abbildung 5-3: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes aus den Makrozellversuchen und den Versuchen in der Mörtelplatte

Wie zu sehen ist, zeigt sich bei beiden Versuchen eine nahezu identische Temperaturabhängigkeit des Makrozellstromes. Dies trotz der Tatsache, dass einerseits die geometrische Anordnung in den beiden Versuchen verschieden ist und andererseits auch unterschiedliche Feuchtigkeitsbedingungen vorliegen.
Einen Vergleich der erhaltenen Daten aus den Versuchen in der Makrozelle wie auch aus den Mörtelversuchen mit Werten aus der Literatur zeigt

Abbildung 5-4. Es ist gut ersichtlich, dass der Temperatureinfluss in allen Versuchen praktisch derselbe ist, ungeachtet der geometrischen Anordnung und der unterschiedlichen Betonrezepturen.

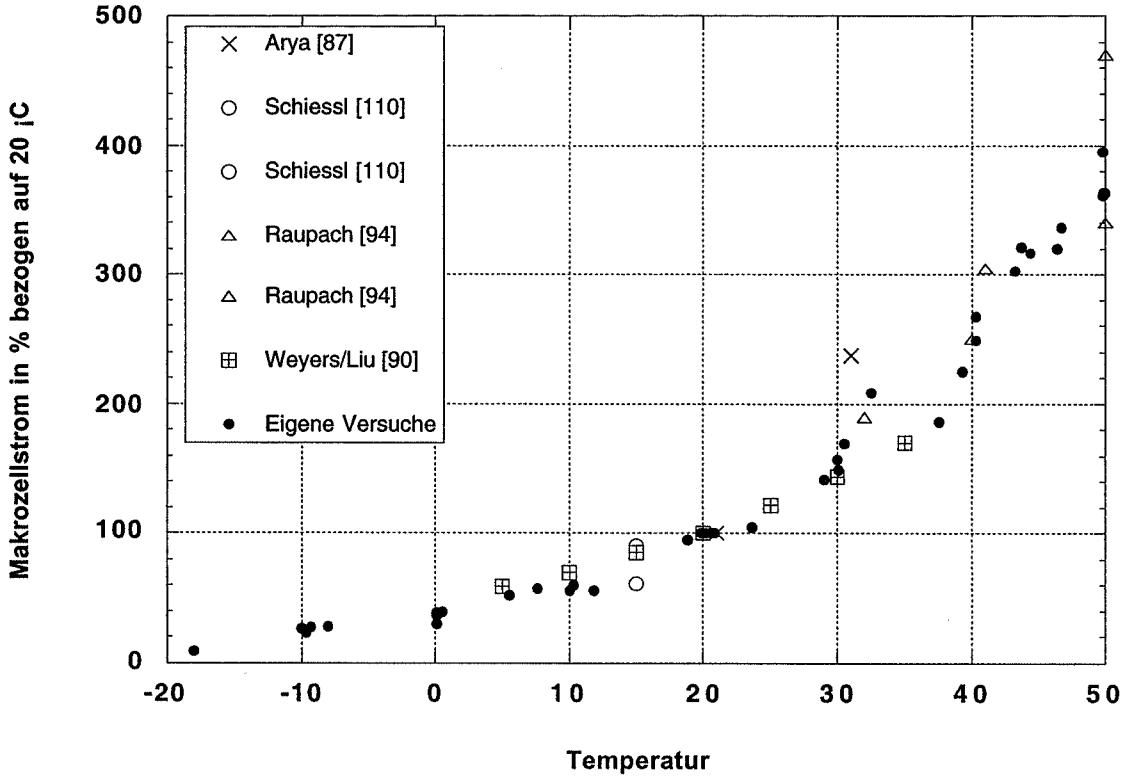

Abbildung 5-4: Vergleich der gemessenen Daten aus den Mörtelversuchen mit den Daten aus der Literatur [87, 90, 94, 110], a = 4279, σ = 116

Die Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes kann ebenfalls mit dem Boundary Element Programm "BEASY CP" berechnet werden. Als Eingangsparameter werden dazu die in den Versuchen gemessenen Stromdichte-Potentialkurven der anodischen und kathodischen Teilreaktionen sowie die Leitfähigkeit des Mörtels verwendet.

Abbildung 5-5 zeigt den Vergleich der mit BEASY berechneten Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes mit den aus den eigenen Experimenten erhaltenen Daten. Es ist ersichtlich, dass der Vergleich der gemessenen Daten mit den berechneten Daten gut übereinstimmt.

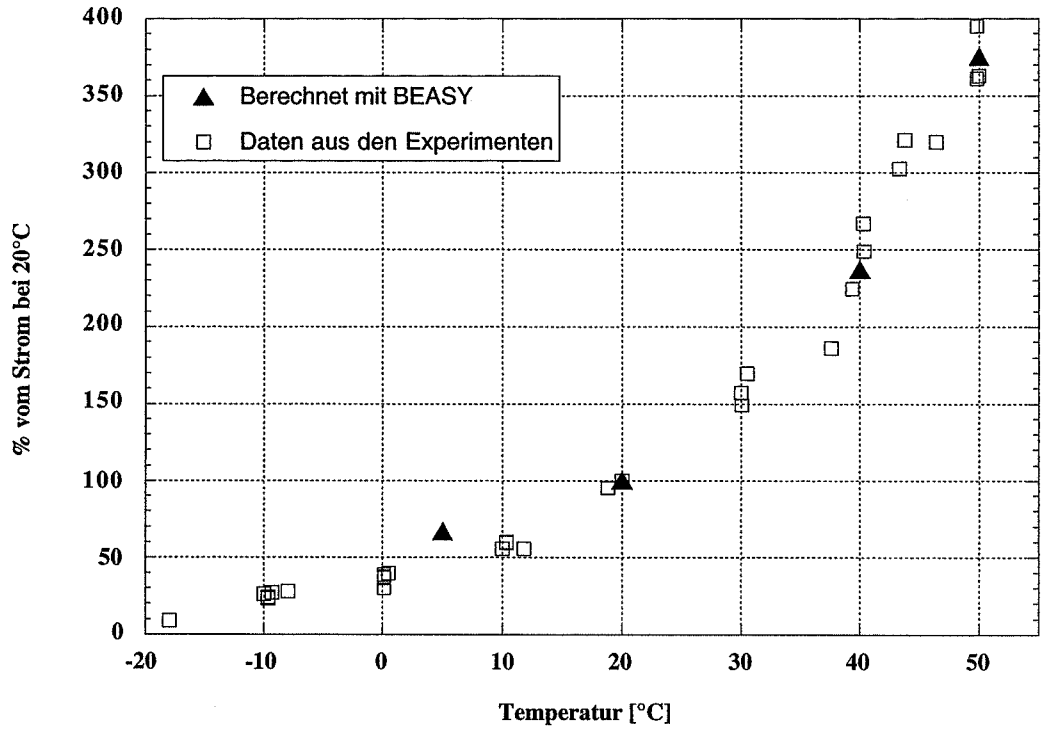

Abbildung 5-5: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes im Mörtel aus den Experimenten mit derjenigen aus den Berechnungen mit dem Boundary Element Programm BEASY

5.1.2 Temperaturabhängigkeit der einzelnen Teilprozesse

Abbildung 5-6 zeigt den Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Makrozellstromes, des anodischen Teilstromes, des kathodischen Teilstromes sowie des Widerstandes. Es ist zu sehen, dass sich die Temperaturabhängigkeiten des Makrozellstromes sowie der beiden Teilreaktionen gleich verhalten, während diejenige des Widerstandes bei einer Feuchtigkeit von ca. 85% deutlich geringer ist.

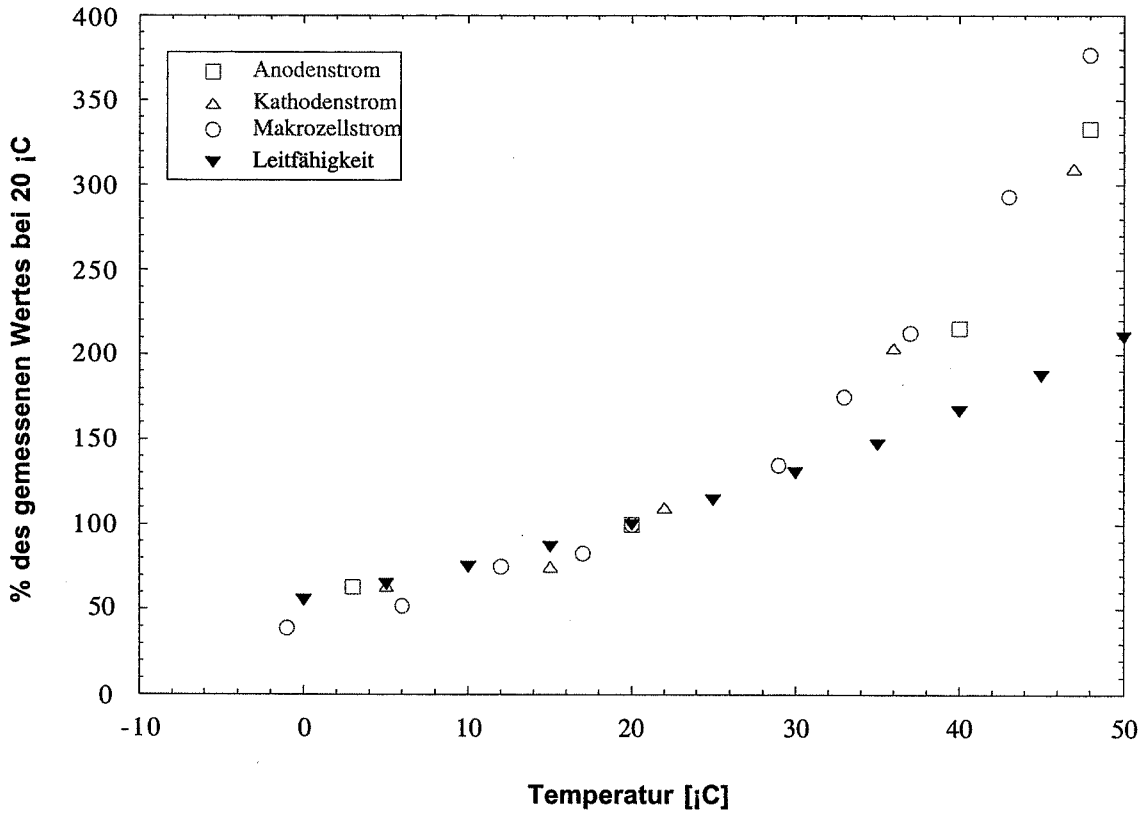

Abbildung 5-6: Temperaturabhängigkeit des Makroelementstromes, der beiden Teilprozesse sowie der Leitfähigkeit des Mörtels im Makroelement

Die geringere Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und damit des ohmschen Widerstandes gilt nicht nur für den im Experiment verwendeten Mörtel. Sie gilt auch für einen 88 Jahre alten Beton mit einer Feuchtigkeit von ca. 60%, der als Kontrollmessung diente und einen b-Wert von 3533 K aufweist, was wiederum in Einklang mit den Resultaten von [67] steht. Diese Tatsache und die oben erwähnte, unterschiedliche geometrische Anordnung in den Makroelementversuchen lassen darauf schliessen, dass der ohmsche Widerstand nur einen untergeordneten Einfluss auf das Temperaturverhalten des Makroelements hat. Dies steht auch im Einklang mit den Resultaten aus Feldversuchen, welche von Bindschedler und Hunkeler [68] anlässlich der Zustandsuntersuchung der Europabrücke in Zürich im Jahr 1997 gefunden wurden. Unterstützt wird diese Feststellung auch durch die Resultate der numerischen Berechnungen mit dem Boundary Element Programm BEASY. Abbildung 5-7 zeigt den Temperatureinfluss des berechneten Makrozellstromes in Prozenten bezogen auf 20 °C. Dabei wur-

den in den Berechnungen zwei Fälle unterschieden. Im ersten Fall wurde nur die Temperaturabhängigkeit des Mörtelwiderstandes berücksichtigt und die Kinetik der elektrochemischen Teilreaktionen über die gesamte Temperaturspanne hinweg als konstant (bei 20 °C) angenommen. Die Berechnungen wurden unter der Annahme von verschiedenen Mörtelfeuchtigkeiten durchgeführt, was sich in den zugrundeliegenden experimentellen b-Werten widerspiegelt. Diese betrugen 100% (b =2300 K); 85% (b =3080 K) und 60% (b =3500 K).
Die zweite Fallbetrachtung erfolgte unter Miteinbezug der kinetischen Teilreaktionen. Obwohl hier weniger Datensätze zur Verfügung standen, zeigt sich, ähnlich wie in den experimentellen Untersuchungen festgestellt werden konnte, dass der Temperatureinfluss auf den Makrozellstrom zum grössten Teil von den kinetischen Teilreaktionen abhängig ist. Während im ersten Fall bei einer Temperaturerhöhung von 20 °C auf 50 °C der Makrozellstrom um ca. 170% zunimmt, fällt die Zunahme mit beinahe 400% im zweiten Fall deutlich höher aus.

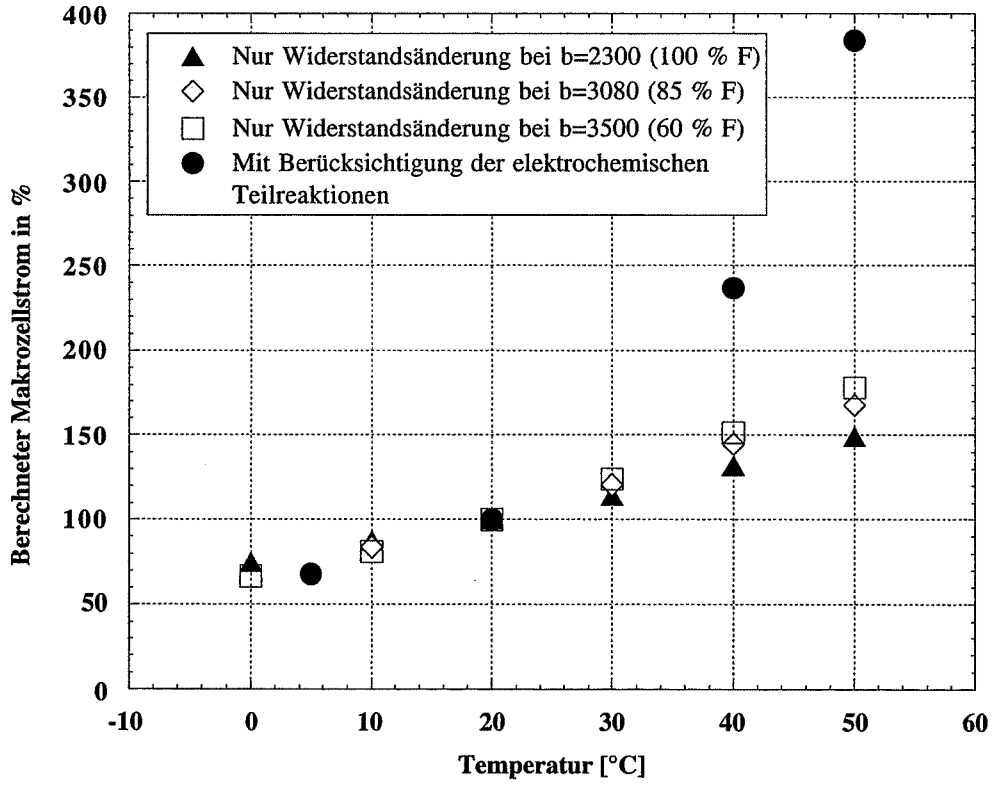

Abbildung 5-7: Berechneter Temperatureinfluss auf den Makrozellstrom unter der Berücksichtigung von:
- Temperaturabhängigkeit des Mörtelwiderstandes
- Temperaturabhängigkeit des Mörtelwiderstandes und der kinetischen Teilreaktionen

Damit ist die in der Literatur angegebene Proportionalität von Korrosionsstrom und Widerstand [69] a priori nicht gegeben. Zwar kann der Temperatureinfluss auf den Widerstand bei Raumtemperatur korrigiert werden, doch werden dabei die elektrochemischen Reaktionen nicht berücksichtigt. Aus Abbildung 5-6 geht ausserdem hervor, dass bei gleichbleibender Temperatur die angesprochene lineare Beziehung von Korrosionsstrom und Widerstand für jeweils einen kleinen Bereich gelten mag. Über einen grösseren Bereich hingegen muss eine logarithmische Beziehung verwendet werden.

Da die in den Experimenten gemessene Polarisation der Anode nur ca. 3 mV beträgt und diejenige der Kathode maximal 310 mV, können für die totale Spannungsdifferenz von 330 mV nach Gleichung 5.1 die Anteile der Widerstände berechnet werden, wenn für den Makrozellstrom der berechnete Wert von 79 μA eingesetzt wird.

$$\Delta U = I \cdot R_{\Omega} + I \cdot R_K + I \cdot R_A \qquad (5.1)$$

Die errechneten Werte dazu sind in Tabelle 5-1 ersichtlich.

	Anode	**Kathode**	**Mörtel**
Widerstandsanteil [Ω]	37	3924	215

Tabelle 5-1: Berechnung der Widerstandsanteile von Anode, Kathode und Mörtel nach Gleichung 5.1 im zweidimensionalen Makroelement

Es ist zu sehen, dass der Anteil der Kathode weitaus am grössten ist. Der Anteil des ohmschen Widerstandes vom Mörtel beträgt demgegenüber nur rund 5-6%. Dies steht im Einklang mit den gefundenen Werten von Gulikers [70]. Es gilt hier anzumerken, dass dies nur für die untersuchte Geometrie der Fall ist. Wie sich diese Verhältnisse bei anderen geometrischen Anordnungen, insbesondere grösseren Strukturen und geringeren Leitfähigkeiten verhalten, muss weiter geklärt werden. Es könnte sein, dass bei kleinen Kathodenflächen in einer grossen Entfernung von der Anode der Widerstand des Mörtel dominant wird. Es gilt weiter anzumerken, dass die Werte in Tabelle 5-1nur für die maximale Kathodenpolarisation direkt neben der An-

ode gelten. Für weiter von der Anode entfernte Kathodenelemente ist auch die Polarisation kleiner, da das Potential ansteigt. Deshalb ist diese Anordnung nicht geeignet, um den Widerstandsanteil der einzelnen Prozesse zu berechnen. Aus diesem Grunde wurde eine Modellrechnung durchgeführt, bei der die Anode planparallel zur Kathode angeordnet war. Durch die Variation des Mörtelwiderstandes konnte der jeweilige Widerstand des einzelnen Prozesses in Prozenten zum Gesamtwiderstand berechnet werden. Abbildung 5-8 zeigt die erhaltenen Resultate. Es ist deutlich sichtbar, dass mit Zunahme des elektrischen Widerstandes des Mörtels der Einfluss des ohmschen Widerstandes grösser wird und in den Bereich des Widerstandes der kathodischen Teilreaktion gelangt. Dies gilt aber nur für die gewählte planparallele geometrische Anordnung und muss für ausgedehntere Strukturen detaillierter untersucht werden.

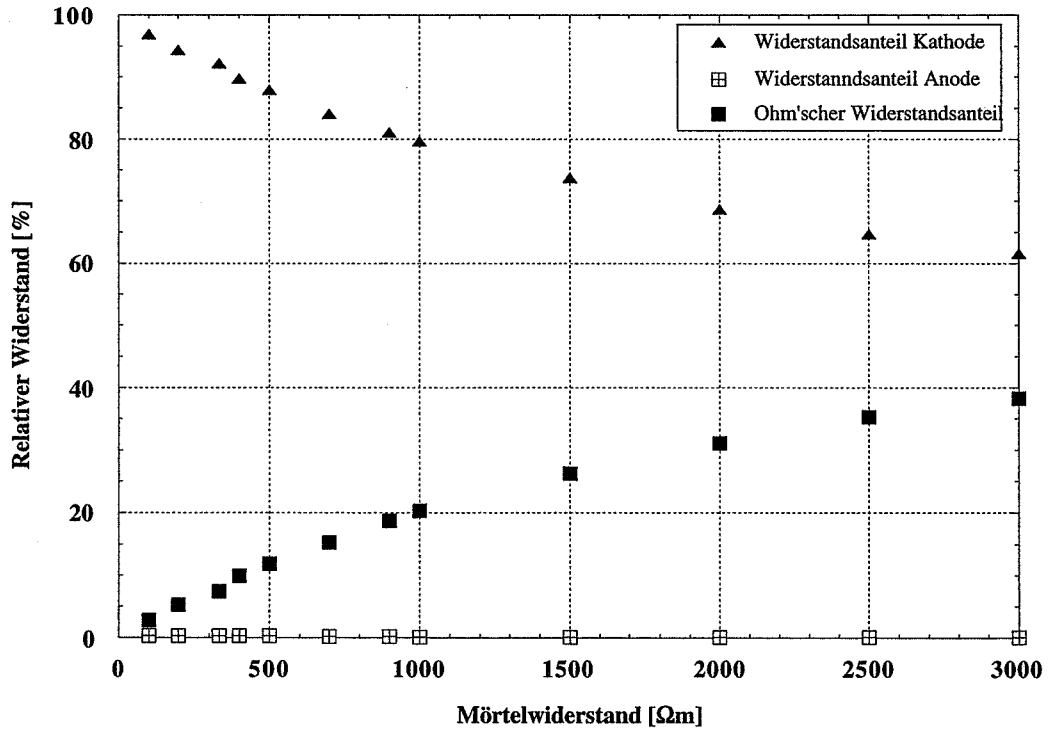

Abbildung 5-8: Berechnete relative Widerstandsanteile der elektrochemischen Teilreaktionen an der Anode und Kathode sowie des ohmschen Widerstandes nach Gleichung 5.1 in Abhängigkeit des spezifischen Mörtelwiderstandes für eine planparallele Anordnung, F_A:F_K = 1:6, Temperatur: 20 °C

5.2 Der Einfluss der geometrischen Anordnung

5.2.1 Relative Lage der Kathode zur Anode

Interessant ist die Fallbetrachtung zur geometrischen Anordnung von Anode und Kathode, wenn beide Kathodenlagen in den Korrosionsprozess involviert sind. Hier kann beobachtet werden, dass der grösste Teil des Korrosionsstromes von der Kathodenlage innerhalb derselben Ebene kommt. Dies, obwohl ein grösserer Strom errechnet wird, wenn nur die untere Kathodenlage mit der Anode oben verbunden wird, als wenn eine Kathodenlage in derselben Ebene liegt (Tabelle 5-2). Der Grund dafür liegt darin, dass innerhalb derselben Ebene eine schnelle Abnahme der Stromdichte nach aussen hin erfolgt, während die Stromdichte-Verteilung auf dem darunterliegenden Kathodenkreuz homogener und im Durchschnitt höher ist, weil die Geometrie praktisch einem planparallelen Feld entspricht.
Diese numerischen Berechnungen sowie auch die experimentell gemessenen Resultate zeigen, dass die relative Lage der Kathode gegenüber der Anode den Makroelementstrom wesentlich beeinflusst. Dieser Geometrieeffekt muss auch bei Bauwerken berücksichtigt werden. Dabei können nämlich bei einer Brückenplatte die Anoden unterhalb einer nicht mehr intakten Abdichtung liegen. Da in diesem Bereich eine grosse Feuchtigkeit zu verzeichnen ist, und damit durch den Sauerstoffmangel auch die kathodische Teilreaktion im Korrosionsprozess wesentlich gehemmt wird, könnte angenommen werden, dass praktisch keine Korrosion vorhanden sein müsste. Die Tatsache allerdings, dass gerade infolge der grossen Feuchtigkeit die Leitfähigkeit im Beton ebenfalls sehr gut ist, lässt aufgrund der numerischen Berechnungen vermuten, dass in diesem Fall die untere Bewehrungslage der Brückenplatte die Kathode darstellt. Zum einen ist damit die für den Korrosionsprozess bessere planparallele geometrische Anordnung gegeben, und zum anderen ist der Sauerstoffzutritt an der Brückenunterseite sicherlich gewährleistet. Damit wird auch die kathodische Teilreaktion an dieser Stelle ungehemmter ablaufen können.

Geometrische Anordnung der Kathoden	Berechneter Makrozellstrom [A]
Gleiche Ebene wie Anode	52.2 (51.1 μA gemessen)
Untere Kathodenlage	68.1
Beide Kathodenlagen	83.4

Tabelle 5-2: Berechneter Makrozellstrom mit unterschiedlichen in den Korrosionsprozess involvierten Kathodenanordnungen für das dreidimensionale Makroelement in der Mörtelplatte

5.2.2 Flächenverhältnis von Kathode zur Anode

Ein weiterer Aspekt, der bei der geometrischen Anordnung des Makroelements betrachtet werden muss, ist das Verhältnis der Kathodenfläche zur Anodenfläche. Wie aus den Resultaten der experimentellen Untersuchungen ersichtlich ist, nimmt bei einer Zunahme dieses Verhältnisses auch der gemessene Makroelementstrom zu. Auch dieser Aspekt kann mit der Modellierung am Computer untersucht werden. Abbildung 5-9 zeigt den Vergleich dieser Modellrechnungen mit den Resultaten aus den Experimenten sowie Daten aus der Literatur.
Es ist ersichtlich, dass die gemessenen Werte mit der Modellrechnung gut übereinstimmen. Während sich bei kleinen Werten eine lineare Beziehung zwischen Makroelementstrom und Flächenverhältnis zeigt, nimmt die Zunahme bei grösser werdendem Flächenverhältnis ab, bis ein Grenzwert erreicht wird. Dort ist die Kathodenfläche genügend gross, um den maximalen Strombedarf der Anode zu decken. Diese Beziehung zwischen dem Makroelementstrom und dem Flächenverhältnis von Kathode zu Anode konnten auch Alonso et al [71] und Arya [72, 73] beobachten.

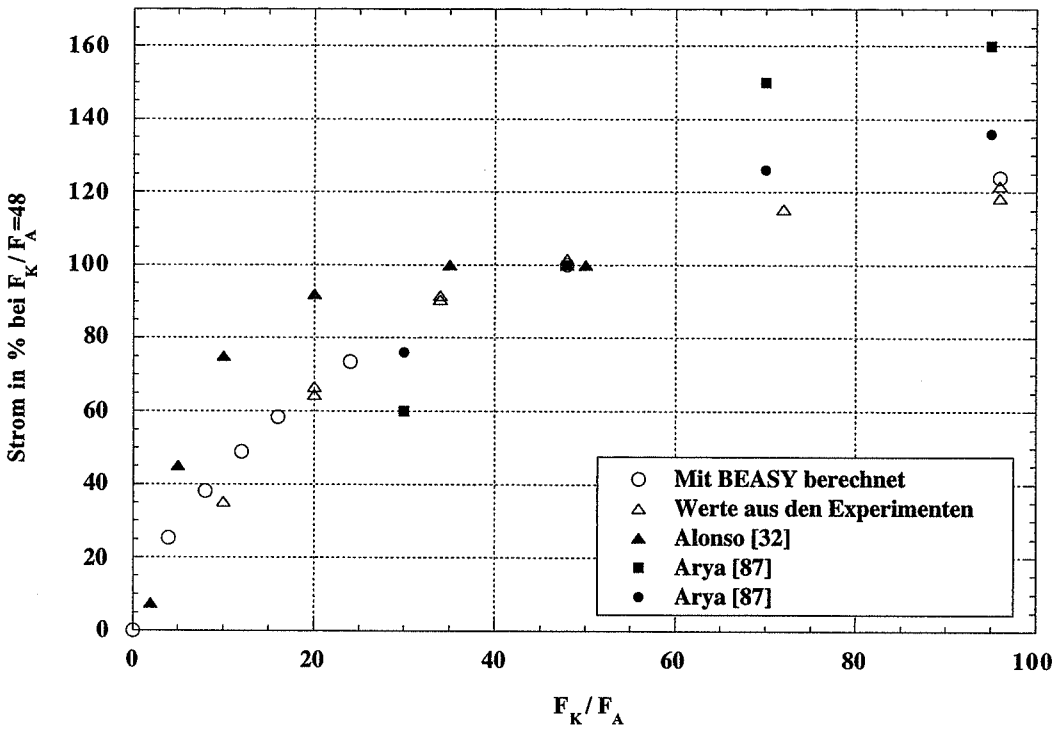

Abbildung 5-9: Vergleich des Einflusses der Kathodenfläche auf den gemessenen Gesamtstrom von gemessenen Daten aus den Experimenten mit den gerechneten Daten aus der Modellierung für das zweidimensionale Makroelement und Werten aus der Literatur, die von einer eindimensionalen Anordnung herrühren

Die Gründe für die Abweichungen der Werte aus der Literatur können verschiedener Art sein. Zum einen werden als Kathodensegmente rostfreier Stahl verwendet [74]. Ein weiterer Grund liegt in der unterschiedlichen geometrischen Anordnung des Makroelements. Hier spielen sowohl die Dimensionen der Probekörper wie auch die Anordnung des Makroelements eine grosse Rolle. Während in dieser Arbeit ein segmentiertes Stahlkreuz verwendet wurde, beruhen die Werte in der Literatur auf einem linearen Makroelement. Damit werden die Werte allgemein nach links verschoben, da von der Anode entferntere Kathodenelemente keinen Beitrag mehr leisten können. Ein weiterer Grund liegt auch in der unterschiedlichen Feuchtigkeit der Mörtelkörper.

5.2.3 Makroelementstromausbreitung

Die Ausbreitung des Makroelementstromes in der Ebene erfolgt so, dass direkt neben der Anode der grösste Strom gemessen wird, der sich mit zunehmendem Abstand verkleinert. Dieser anhand des eindimensionalen Makroelements gemessene Effekt kann auch mit der Modellrechnung verifiziert werden (Abbildung 5-10).

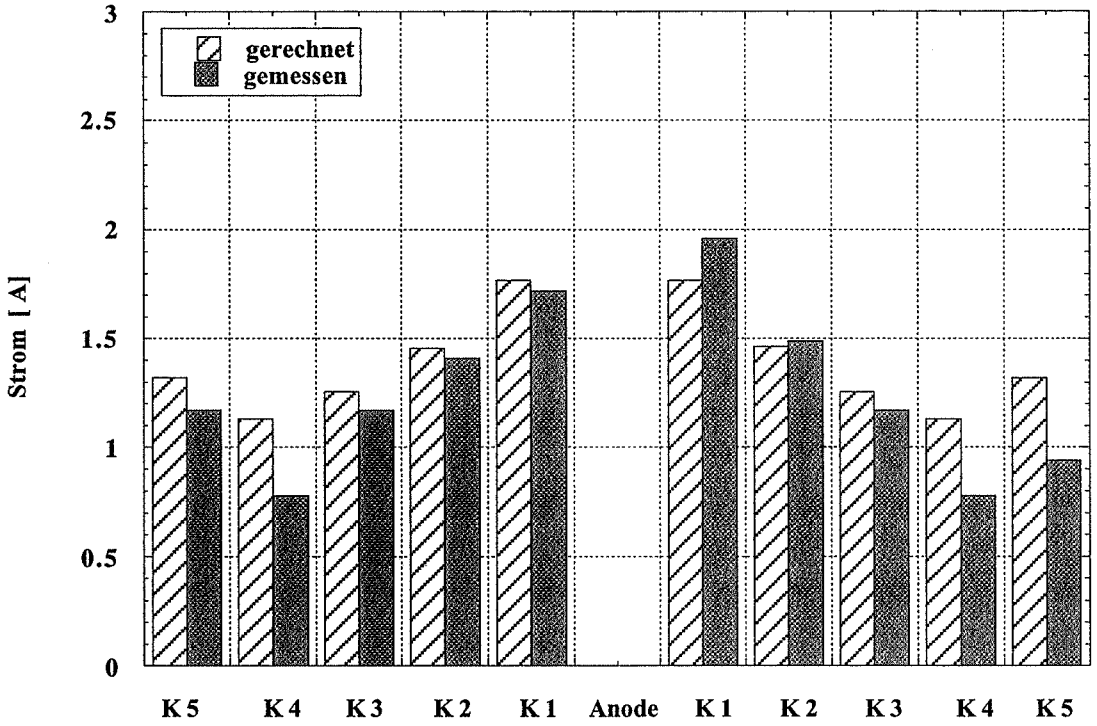

Abbildung 5-10: Vergleich der Stromverteilung auf der Kathodenoberfläche im eindimensionalen Mörtelversuch von gemessenen Daten aus den Experimenten mit den gerechneten Daten aus der Modellierung mit BEASY

Dies steht im Einklang mit den Daten aus der Literatur [74, 75, 76, 77]. Einzig beim jeweils letzten Kathodenelement ist eine Zunahme des Stromes zu beobachten, was aber auf das grössere Volumen, das diesem Kathodenelement für die Stromausbreitung zur Verfügung steht, zurückgeführt werden kann.
Obwohl die gemessenen Daten nicht genau symmetrisch bezüglich der Anode angeordnet sind, zeigt eine Mittelwertbildung des Makroelementstromes jeweils links resp. rechts der Anode den Wert 1.25 μA.

5.3 Rostfreier Stahl im Makroelement

Abbildung 5-11 zeigt den Vergleich der Ergebnisse der potentiodynamischen Stromdichte-Potentialkurven und den vorhandenen Literaturwerten.

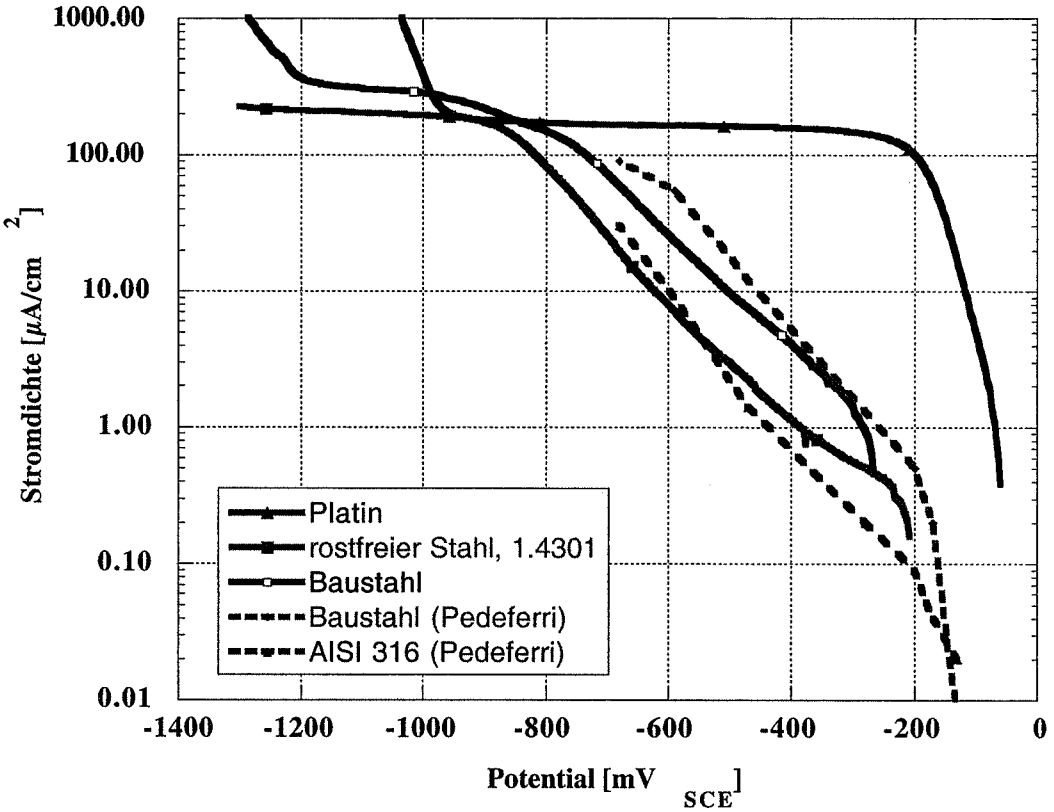

Abbildung 5-11: Vergleich der gemessenen Stromdichte-Potentialkurven von Platin, Betonstahl und rostfreiem Stahl mit Werten aus der Literatur [114]

Das Ergebnis, dass der rostfreie Stahl mit der kathodischen Leistungsfähigkeit deutlich tiefer liegt als der Betonstahl, stimmt mit den Untersuchungen von Pedeferri [78, 79] überein. Zwar fand er einen Faktor von ca. 10, doch ist der verwendete Stahl AISI 316, der einem Stahl 1.4401 entspricht, nicht derselbe Stahl wie 1.4301, der in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde. Auch die Messungen des Makrozellstromes (Abbildung 4-19) in der dafür eigens entwickelten Versuchsanordnung zeigte den in der Stromdichte-Potentialkurve gemessenen Faktor von 4. Dieses Resultat deckt sich mit den Untersuchungen in [80], in welchen für den Stahl 1.4401 ein Faktor von ca. 15 gemessen werden konnte. Die geeignete Versuchsanordnung erlaubte zudem, Messungen durchzuführen, die eine mögliche Makroelementbildung

von passivem Betonstahl mit rostfreiem Stahl im intakten Beton untersuchen sollten.
Durch Potentialmessungen mit einer auf die Betonoberfläche aufgesetzten Kalomelelektrode sowie der Messung des Makroelementstromes zwischen den beiden Stahlsorten im nicht chloridkontaminierten Mörtel kann gesagt werden, dass in Bezug auf die Makroelementkorrosion dieser unterschiedlichen Stahlsorten im intakten Mörtel keine Gefahr besteht. Dies stimmt mit den in der Literatur [80, 81, 82] gefundenen Aussagen ebenfalls überein. Diese Resultate zeigen, dass sich der rostfreie Stahl nicht nur in Bezug auf den Korrosionswiderstand gegenüber Chloridangriff, das heisst in der Initiierungsphase, günstig verhält. Auch in Bezug auf das Wachstum der Korrosionsstelle weist der rostfreie Stahl durch die geringere kathodische Teilreaktion in Verbindung mit einem Makroelement günstigere Eigenschaften auf als der üblicherweise eingesetzte Betonstahl.

Um dies zu überprüfen, wurde eine numerische Modellrechnung mit den beiden unterschiedlichen kathodischen Polarisationsdaten von Betonstahl und rostfreiem Stahl durchgeführt. Da die Daten für das Verhalten im Mörtel aber nur von Betonstahl vorlagen, wurden die Berechnungen mit den Daten aus den Betonporenlösungsversuchen durchgeführt.
Das Resultat war, dass bei gleicher geometrischer Anordnung der berechnete Makrozellstrom mit rostfreiem Stahl als Kathode 103 μA betrug. Demgegenüber steht ein Makrozellstrom mit Betonstahl als Kathode von 117.5 μA. Der erwartete Unterschied von einem Faktor 4 konnte nicht festgestellt werden, sondern lediglich eine Zunahme um 14%. Dafür könnten primär zwei Faktoren auschlaggebend sein.
Zum einen könnte die Anodenflächen zu klein sein im Vergleich zur Kathodenfläche, sodass der kinetische Unterschied in dieser Anordnung verschwindet. Um dies zu überprüfen, wurde eine Modellrechnung durchgeführt, in der das geometrische Datenmodell im wesentlichen den Mörtelversuchen aus Kapitel 3.6 entspricht. Nun ergab die Rechnung eine Zunahme des Makroelementstromes um 100%, was ebenfalls nicht dem gemessenen Faktor von 4 entspricht.
Der andere mögliche Grund liegt darin, dass die Polarisationsdaten aus den Messungen in der Lösung stammen. Diese liegen aber für den Betonstahl um etwa den Faktor 8 über denjenigen aus den Mörtelversuchen. Diese zu hohen Stromdichten auf der Kathodenseite könnten der Grund dafür sein, dass die Modellrechnungen nicht mit dem Experiment übereinstimmen.

Eine weitere numerische Berechnung wurde durchgeführt, indem die kathodische Stromspannungskurve vom rostfreien Stahl in der Lösung durch den Faktor 8 dividiert wurde. Dies erfolgte deshalb, weil beim Betonstahl ebenfalls der Faktor 8 zwischen den Messungen in der Lösung und den Messungen im Mörtel liegt. Mit der Annahme, dass die so erhaltene Stromdichte-Potentialkurve der Kurve für den rostfreien Stahl im Mörtel entspricht, wurde eine numerische Modellrechnung für das zweidimensionale Makroelement durchgeführt. Das Resultat zeigt hier einen um den Faktor 2 kleineren Makrozellstrom als bei den Kathoden aus Betonstahl. Der erwartete Faktor von 4 konnte nicht berechnet werden, was aber auf eine grössere Ausbreitung des Makroelements bei der Verwendung von rostfreiem Stahl als Kathode zurückzuführen ist.

Ein weiterer Punkt, dem Beachtung geschenkt werden muss, sind die in der Literatur üblichen Messungen zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Mörtel respektive Beton. Dabei wird mit einer kathodischen Polarisation bei einem konstanten Potential und dem Aufzeichnen des Sauerstoffreduktionsstromes die im Mörtel vorherrschende Sauerstoffmenge bestimmt. Das Resultat dieser Arbeit zeigt aber, dass sowohl die Wahl des Elektrodenmaterials (Betonstahl, rostfreier Stahl oder Platin) als auch die Wahl des Potentials die erhaltenen Resultate beeinflussen. Mit zunehmender Experimentdauer werden infolge des Alterns des Passivfilmes tiefere Sauerstoffreduktionsströme gemessen, obwohl die Sauerstoffkonzentration effektiv konstant bleibt. Nur bei Potentialen im Bereich der Sauerstoffdiffusion konnte kein Einfluss des Alters des Passivfilms beobachtet werden.
Weiter ist aus Abbildung 5-11 sowie aus den Messungen mit den Mörtelkörpern zu entnehmen, dass sich die kathodische Sauerstoffreduktion von Stahl in der Betonporenlösung bei einem für das Makroelement im Beton gemessenen Potential von -500 mV_{SCE} im durchtrittskontrollierten Bereich, d.h. im Bereich der Tafelgeraden, und nicht im diffusionskontrollierten Bereich befindet. Als Vergleich dazu sei hier noch auf die Messungen mit Platin hingewiesen, die zeigten, dass die kathodische Reaktion auf Platin in der Betonporenlösung praktisch unbehindert abläuft, was sich auch in der Steigung der Tafelgeraden von 69 mV pro Dekade zeigt. Zudem ist ersichtlich, dass die Grösse des gemessenen Stromes im Grenzstrombereich in der gleichen Höhe liegt, wie diejenige des Betonstahles respektive des rostfreien Stahles.

5.4 Temperatureinfluss auf die Widerstandsmessung

Die in Tabelle 4-1 aufgeführten Werte zeigen, dass das breite Spektrum von Exponenten der Gleichung 2.3 in der Literatur auch an Prüfkörpern mit identischer Rezeptur auftreten kann. Die von Elkey [22] entdeckte Beziehung, dass mit fallender Sättigung der b-Wert steigt, trifft auch auf die in dieser Arbeit ermittelten Werte zu. Der Grund für diese in Abb. 2-7 gezeigte Beziehung soll hier näher untersucht werden.
Wird die Feuchtigkeit im Prüfkörper reduziert, spielen sich in der Porenlösung zwei Veränderungen ab: einerseits verdunstet das Wasser in den grösseren Poren, wodurch die Ionenstärke der Porenlösung ansteigt, und andererseits verschiebt sich das Spektrum der gefüllten Poren zu kleineren Radien hin. In Abb. 5-12 ist der b-Wert von Prüfkörpern und synthetischer Porenlösung in Abhängigkeit der Ionenstärke aufgetragen. Die an den synthetischen Porenlösungen ermittelten Werte steigen zwar mit zunehmen-der Ionenstärke, die Veränderung fällt jedoch im Vergleich zur Veränderung der b-Werte von Prüfkörpern gering aus. Damit kann ein Einfluss der Ionenstärke auf den b-Wert ausgeschlossen werden.

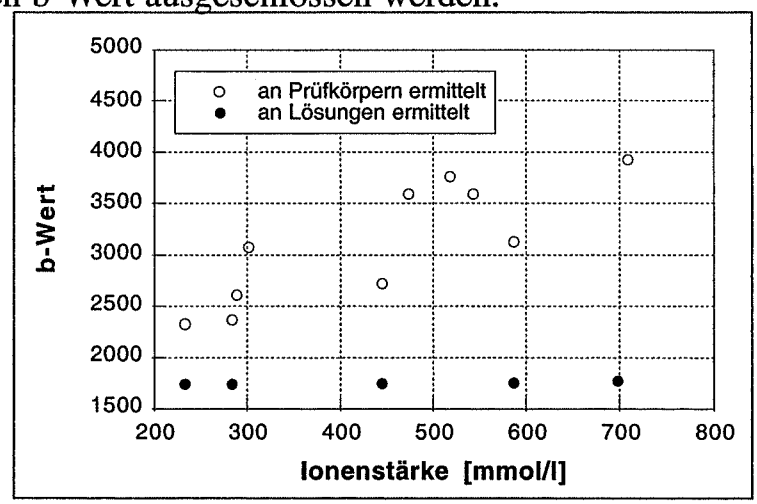

Abbildung 5-12: Aus den Tabellen 4.5 und 4.6 übernommene b-Werte, aufgetragen gegen die Ionenstärke der Porenlösung

Wenn sich die Porenlösung im Becherglas anders verhält als die Porenlösung in den Prüfkörpern, muss der Grund in der Verteilung der Lösung im Porensystem liegen. Diese Verteilung wird durch ein Austrocknen dahingehend beeinflusst, dass die Lösung in immer kleineren Poren vorliegt. Die Ionen weisen damit einen immer kleineren Abstand zu den Porenwänden auf.

Die Resultate zeigen, dass der b-Wert mit abnehmendem Abstand zunimmt. Die Aktivierungsenergie, welche nötig ist, um ein Ion zu verschieben, ist direkt proportional zum b-Wert, wie dies in der Gleichung 2.3 zum Ausdruck kommt. Eine Zunahme des b-Werts ist deshalb gleichbedeutend mit einer Zunahme der Aktivierungsenergie. Die in den Experimenten beobachtete Zunahme der Aktivierungsenergie bei abnehmendem Abstand der Ionen von der Porenwand kann mit der Existenz einer Doppelschicht erklärt werden: auf der Festkörperoberfläche wird bevorzugt eine Ionensorte adsorbiert, während die Gegenionen eine diffuse Doppelschicht bilden. In dieser Anordnung unterliegen die Ionen stärkeren Wechselwirkungen, was die Aktivierungsenergie erhöht und die Beweglichkeit vermindert [83]. Je grösser der Anteil des in der Doppelschicht fliessenden Stroms ist, desto grösser ist dann die mittlere Aktivierungsenergie der beteiligten Ionen: die Grösse des b-Wert nimmt zu.
Die Eigenschaft der Porenstruktur, die Temperaturabhängigkeit zu beeinflussen, verhindert das Auftreten eines einheitlichen b-Werts für verschiedene Rezepturen und Feuchtigkeiten und kompliziert die Berücksichtigung der Temperatur erheblich. Eine sogenannte Referenzleitfähigkeit, welche direkt von der Temperatur abhängt, ist damit ebenfalls von der Struktur (Porengrössenverteilung) und dem Volumenanteil des verdunstbaren Wassers abhängig.

5.5 Einsatz der numerischen Modellierung

Die gute Übereinstimmung der Resultate aus den durchgeführten Experimenten mit denjenigen aus der numerischen Modellierung (Abbildung 5-6, Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10) zeigt, dass mit Hilfe von BEASY CP die Modellierung der Makroelementkorrosion von Stahl in Beton möglich ist. Durch die Kenntnis der Polarisationsdaten der elektrochemischen Teilreaktionen sowie des Mörtelwiderstandes können somit, verglichen mit experimentellen Untersuchungen, mit kleinem Aufwand verschiedene Aspekte gezielt untersucht werden. Ob es sich dabei um geometrische, materialtechnologische oder widerstandsspezifische Aspekte handelt, ist nur von untergeordneter Bedeutung. Als Resultat der numerischen Modellierung kann in jedem Punkt des Berechnungsmodells das Potential sowie der Strom angegeben werden.

Es muss hier aber erwähnt werden, dass es nicht Aufgabe der numerischen Modellierung sein kann, gesamte Bauwerke aus der Praxis zu analysieren. Zu komplex sind dort die verschiedenen Einflussfaktoren der Temperatur und Feuchtigkeit. Die Modellierung ist nur sinnvoll für den gezielten Einsatz in Laborversuchen. Damit können Aufwand und Ressourcen sowie die Anzahl von Prüfkörpern erheblich reduziert und erhaltene Resultate auf deren Plausibilität geprüft werden.

6 Anwendungen in der Praxis

6.1 Spezifischer Widerstand und Potentialfeldmessung

Die Potentialfeldmessung als zerstörungsfreie Untersuchungsmethode wird bei der Zustandserfassung eingesetzt, um Stellen mit korrodierender Bewehrung zu identifizieren. Die Grundlagen der Messtechnik und die Interpretation einer Potentialfeldmessung, von Elsener und Hunkeler [84] eingehend beschrieben, werden in der Folge nur konzentriert zusammengefasst. Hingegen wird ausführlich auf die Beziehung zwischen den an der Betooberfläche gemessenen Potentialen und dem spezifischen Widerstand des Betons eingegangen, denn diese Beziehung wirkt sich wesentlich auf die Anwendung der Potentialfeldmessung aus.
Das elektrochemische Potential eines aktiven Stahls ist negativer als dasjenige eines passiven. Das Potential kann mit Hilfe einer Referenzelektrode, in der Regel eine Kupfer-Kupfersulfat-Elektrode (CSE), und eines hochohmigen Voltmeters, das mit der Bewehrung verbunden ist, gemessen werden. Der Messwert ist durch die Position der Referenzelektrode auf der Betonoberfläche lokalisiert. Ein kleiner lokaler Angriff der Bewehrung ist in der Lage, die umliegende passive Bewehrung zu negativeren Potentialen hin zu polarisieren. Dies erleichtert die Detektion der kleinen Korrosionsstellen und ermöglicht eine Grösse des quadratischen Messrasters von rund 0.2 Metern, ohne dass korrodierende Stellen übersehen werden. Die statistische Auswertung aller Messwerte auf der Basis von Histogrammen oder Summenhäufigkeiten erlaubt eine Zuordnung der Potentiale zur aktiven oder passiven Verteilung. Die Zuordnung wird anhand von Spitzstellen an der Bewehrung überprüft, und das mit einem Potential verbundene Schadensbild kann festgestellt werden.
In der Literatur werden die folgenden Faktoren aufgeführt, die eine nicht quantifizierbare Verschiebung der gemessenen Potentiale zu positiveren Werten hin bewirken: trockener Beton, hohe Überdeckung, karbonatisierte Deckschicht, kleiner Chloridgehalt und Beton mit geringer Porosität. Die aufgezählten Einflüsse deuten darauf hin, dass sich die Art der Schadensinitiierung auf das an der Betonoberfläche messbare Potentialfeld auswirkt. Diese Auswirkungen sollen nachstehend an der chloridinduzierten Korro-

sion und der Korrosion infolge Karbonatisierung untersucht werden. Dazu werden die Datensätze zweier Brücken im Kanton Graubünden (Lochtobel und Rüti) und der Fassade eines Gebäudes der ETH Hönggerberg in Zürich verwendet und auf den Grundlagen der vorangegangenen Kapitel aufbauend betrachtet.

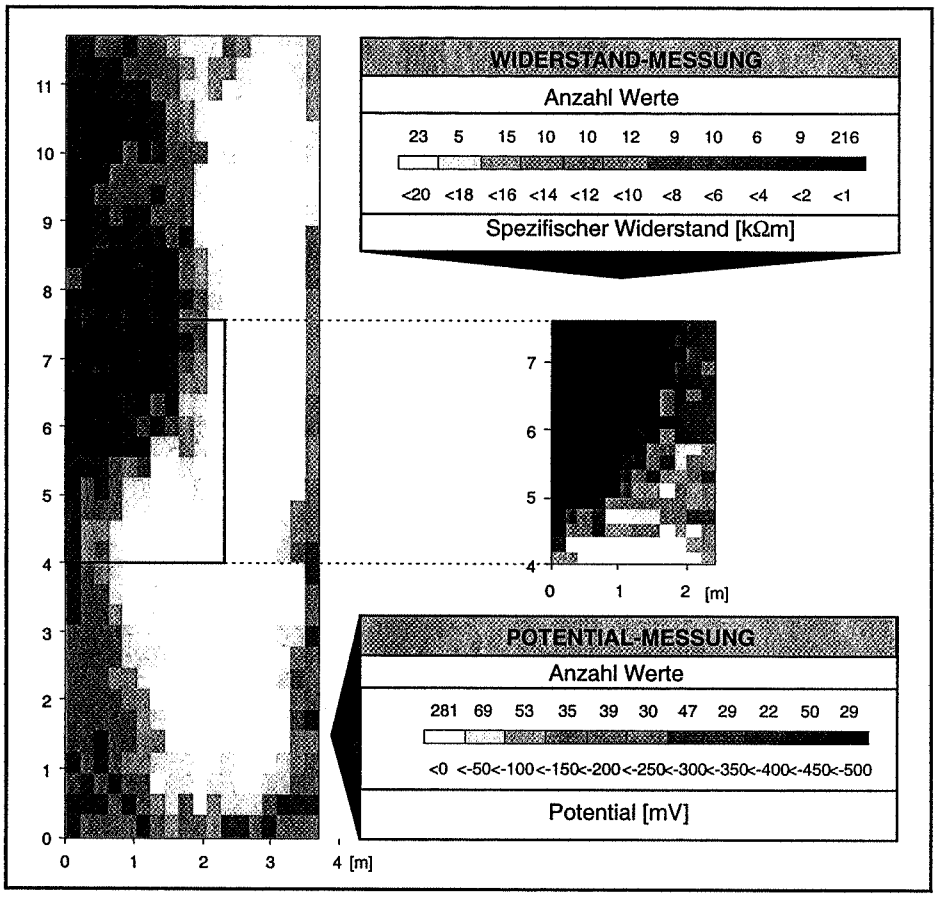

Abbildung 6-1: Potentialfeld und Widerstandsfeld an der Untersicht der Fahrbahnplatte mit wasserführenden Rissen, aufgenommen an der Brücke Lochtobel (Temperatur während der Messung 16° C)

In Abbildung 6.1 ist ein Potentialfeld der Lochtobelbrücke dargestellt, das an der Untersicht der Fahrbahnplatte vom Hohlkasten aus aufgenommen ist. Es zeigt scharf ausgeprägte Übergänge mit hohen Gradienten. Das Gefälle der Fahrbahn, eine undichte Fahrbahnabdichtung und Risse im Bereich der undichten Stellen haben zu einem deutlich ausgeprägten und begrenzten Schadensbild geführt. Im Übergangsbereich sind in einem kleineren Feld die spezifischen Widerstände mit der 4-Punkt-Methode nach Wenner gemessen. Die dargestellten Werte sind Mittelwerte aus jeweils zwei über

Kreuz ausgeführten Messungen innerhalb einer Masche der Bewehrung. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt vier Zentimeter. Der Übergang zwischen feuchtem und trockenem Beton ist sowohl beim Potentialfeld wie auch beim Widerstandsfeld sichtbar.

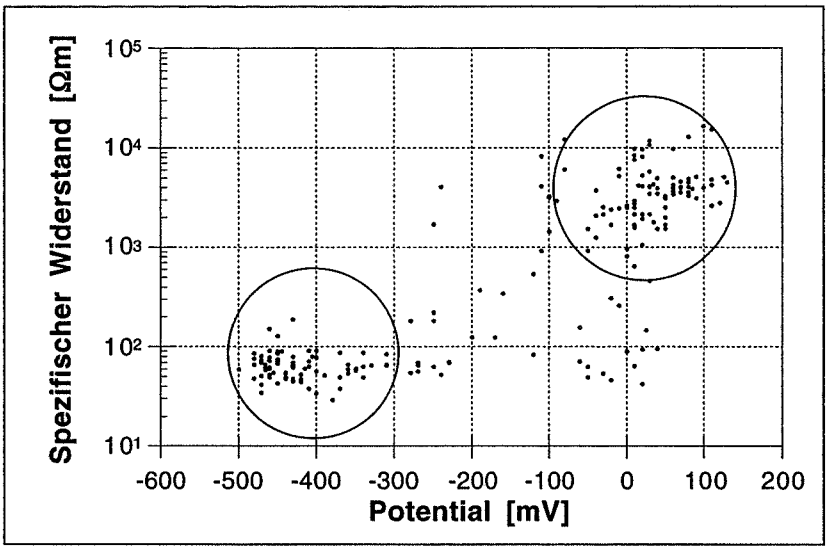

Abbildung 6-2: Korrelation von Potential und spezifischem Widerstand in einem Messfeld an der Untersicht der Fahrbahnplatte (Lochtobel, 16° C)

Basierend auf den in Abbildung 6.1 gezeigten Werten ist der Zusammenhang zwischen dem Potential und dem an derselben Stelle gemessenen spezifischen Widerstand in Abbildung 6.2 dargestellt. Die negativen Potentiale treten immer zusammen mit niederen spezifischen Widerständen auf, während bei höheren Potentialen auch höhere spezifische Widerstände vorliegen. Die entsprechenden Werte sind in der Abbildung durch zwei Kreise gekennzeichnet. Die Potentialdifferenz zwischen aktiven und passiven Werten beträgt rund 450 mV, während zwischen den entsprechenden spezifischen Widerständen annähernd zwei Zehnerpotenzen liegen.

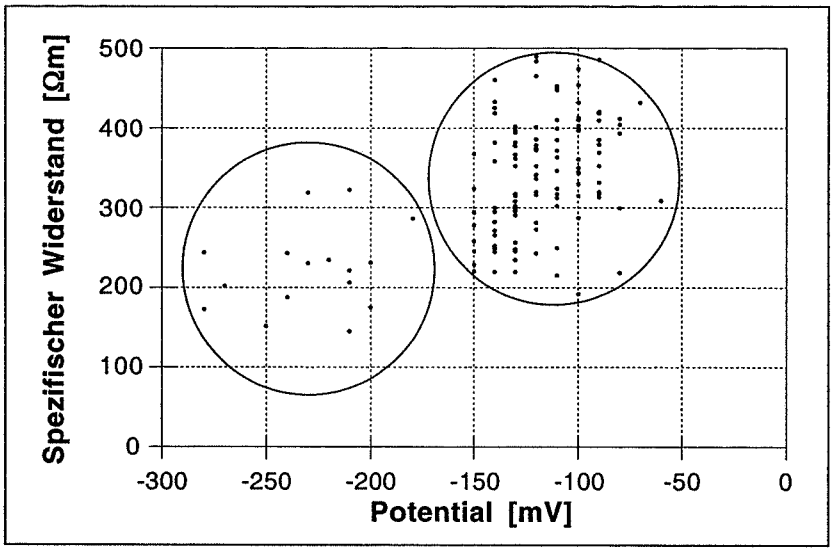

Abbildung 6-3: Korrelation von Potential und spezifischem Widerstand an der Oberseite der Fahrbahnplatte (Ruti, 16 °C)

Diesem Verhalten sollen die auf der Oberseite der Fahrbahnplatte erhobenen Werte der Brücke Rüti in Abbildung 6.3 gegenübergestellt werden. Auch hier ist der gleiche Zusammenhang zwischen Potential und spezifischem Widerstand feststellbar, die Art der Einwirkung hat jedoch im Gegensatz zur vorher beschriebenen Untersicht der Fahrbahnplatte zu einer ausgeglicheneren Verteilung der Widerstände geführt. Dem Unterschied zwischen den mittleren Potentialen von rund 120 mV entspricht eine Differenz der mittleren spezifischen Widerstände von 100 Ωm.
Das Zusammenspiel der Werte in den zwei vorgestellten Datensätzen kann mit dem Potentialabfall erklärt werden, der im Beton der Überdeckung stattfindet. Dieser Potentialabfall kann durch Anbohren der Überdeckung und Messung des Potentials auf mehreren Tiefenstufen erfasst werden. Der sich einstellende Potentialabfall ist nach dem Ohmschen Gesetz von der Überdeckung und dem spezifischen Widerstand abhängig. Wie bei den Versuchen mit synthetischer Porenlösung schon erwähnt, sinkt der spezifische Widerstand der Porenlösung mit zunehmender Chloridkonzentration markant. Der Transport der Chloride im Beton erfolgt mit oder im Wasser, womit angezeigt wird, dass chloridhaltiger Beton immer auch Beton mit zeitweise erhöhter Feuchtigkeit ist. Beide Eigenschaften führen nach Gleichung (5.2) zu einer Verminderung des spezifischen Widerstands. Wird die Bewehrung

lokal depassiviert und tritt Korrosion ein, so ist der spezifische Widerstand in der unmittelbaren Umgebung der korrodierenden Stelle tief, und der Abfall des am Stahl vorliegenden Korrosionspotentials bis zur Betonoberfläche fällt gering aus. Die positiveren Potentiale, welche an der passiven Bewehrung vorliegen, unterliegen dem grösseren Spannungsabfall des vorwiegend trockenen und chloridfreien Betons mit hohem spezifischem Widerstand. Dadurch ergibt sich über den Widerstand eine deutliche Trennung der aktiven und passiven Messwerte. Daneben gibt es aber auch Stellen, an denen passive Potentiale mit niederen spezifischen Widerständen und aktive Potentiale mit hohen spezifischen Widerständen vorliegen. Passive Potentiale mit niederen Widerständen können an Stellen auftreten, die zwar zeitweise erhöhte Feuchtig-keiten aufweisen, an denen es aber noch nicht zu einer Depassivierung gekommen ist. Aktive Potentiale mit hohen spezifischen Widerständen sind selten und sind zurückzuführen auf die verwendete Methode zur Messung der Widerstände, die anfällig auf Inhomogenitäten an der Betonoberfläche ist.
Die Interpretation einer Potentialfeldmessung basiert auf der Unterscheidbarkeit der aktiven und passiven Potentiale, die an der Betonoberfläche gemessen werden. Je grösser die Differenz zwischen den zu einem Zustand gehörenden Potentialen ist, desto leichter lassen sich korrodierende Stellen identifizieren. Bei der chloridinduzierten Korrosion wird die Zuordnung der Potentiale durch den Schadensmechanismus unterstützt. Diese Unterstützung wirkt sich vor allem bei einer inhomogenen Verteilung der Feuchtigkeit aus, was sich in Abbildung 6.4 am Beispiel der Werte zeigen lässt, die von der Unterseite der Fahrbahnplatte stammen.

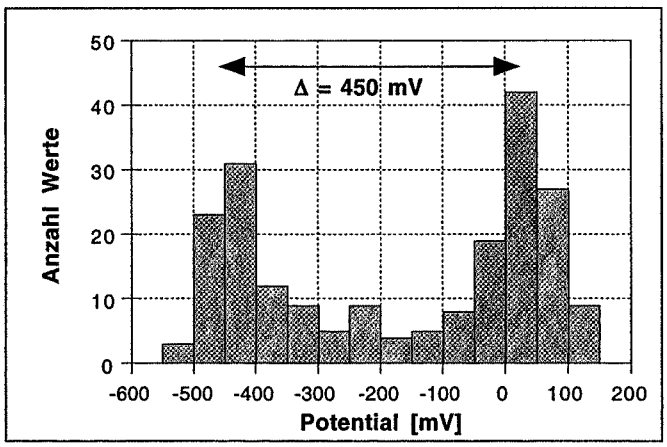

Abbildung 6-4: Histogramm der gemessenen Potentiale mit deutlich getrennter aktiver und passiver Verteilung der Potentiale (Lochtobel)

Die negativen Potentiale an der Unterseite der Fahrbahnplatte können an der Brücke über das Lochtobel infolge des geringen Potentialabfalls auch an der Oberseite gemessen werden und umgekehrt. Die Abbildung 7.5 zeigt das Histogramm des an der Oberseite gemessenen Potentialfelds. Die an der Unterseite gemessene, aktive Verteilung mit einem Mittelwert von rund -450 mV lässt sich auch im Histogramm dieser umfangreicheren Messung identifizieren. Dazu dient die Lage der stark negativen Werte im Potentialfeld auf Ober- und Unterseite, welche exakt übereinstimmt.

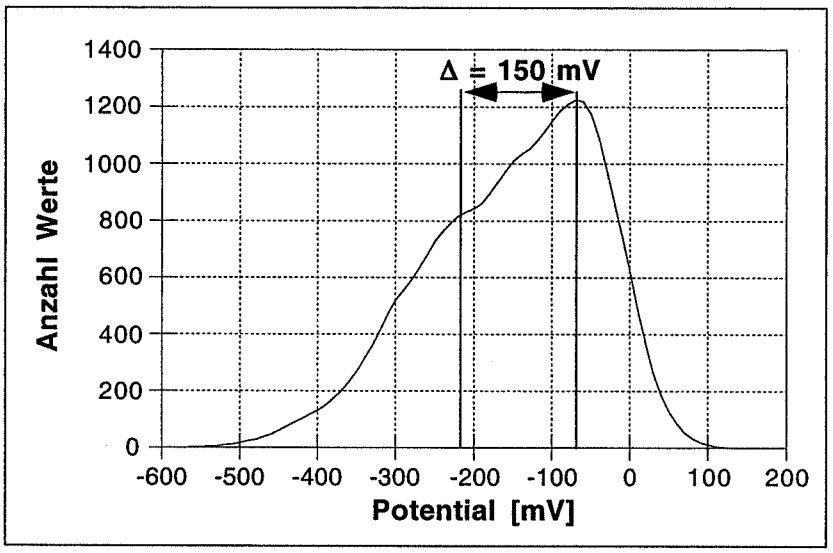

Abbildung 6-5: Histogramm der Potentialfeldmessung auf der Oberseite der Fahrbahnplatte (Lochtobel, ausgemessene Fläche rund 1000 m2, Messraster 0.15x 0.15 m)

Der Grossteil der an der Oberseite gemessenen Werte gehört jedoch zu zwei Verteilungen, die rund 150 mV auseinanderliegen. In einem Histogramm können also mehr als nur zwei Verteilungen auftreten. Der Umstand, dass verschiedene Expositionen auch zu verschiedenen Verteilungen der Potentiale führen können, kann die Interpretation einer Potentialfeldmessung erschweren und hebt die Bedeutung einer Zustandserfassung mit einem klaren Konzept hervor. Studium der Bauwerksakten, Begehung, zerstörungsfreie und gegebenenfalls auch zerstörende Untersuchungsmethoden sowie rechnerische Untersuchungen, zur entsprechenden Zeit im entsprechenden Umfang eingesetzt, müssen die zusätzlichen Informationen liefern, um die Resultate der Potentialfeldmessung zu beurteilen. Eine in diesem Zusammenhang oft durchgeführte Korrelation zwischen der Potentialfeldmessung

(flächendeckende, zerstörungsfreie Untersuchungsmethode) und der Bestimmung des totalen Chloridgehalts an Bohrkernen (punktuell, zerstörend) ist am Beispiel der auf der Oberseite der Fahrbahnplatte erhobenen Wertepaare in Abbildung 6.6 dargestellt. Mit abnehmendem Potential wird tendentiell eine Zunahme des totalen Chloridgehalts auf Höhe der Bewehrung verzeichnet. Auch für diesen empirischen Zusammenhang, welcher die Ausdehnung punktueller Erkenntnisse auf die gesamte Fläche des Potentialfelds ermöglicht, liefert der Potentialabfall im elektrolytisch leitenden Beton die Erklärung. Die an der Oberfläche gemessenen Potentiale unterliegen dem erwähnten Potentialabfall und hängen damit direkt von der Überdekkung und dem spezifischen Widerstand ab. Dieser sinkt mit zunehmender Chloridkonzentration der Porenlösung und führt zu negativeren Potentialen an der Betonoberfläche.

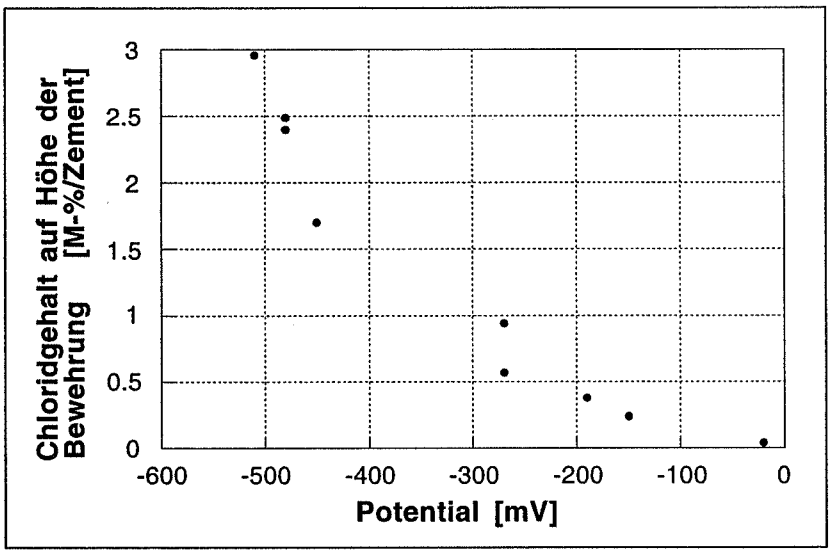

Abbildung 6-6: Korrelation von Potential und totalem Chloridgehalt auf Höhe der Bewehrung (Lochtobel, Oberseite der Fahrbahnplatte)

Während die Schadensinitiierung bei der chloridinduzierten Korrosion den spezifischen Widerstand so beeinflusst, dass die Interpretetion der Potentialfeldmessung unterstützt wird, ist bei der Korrosion infolge Karbonatisierung das Gegenteil der Fall. Die Versuche an synthetischer Porenlösung haben gezeigt, dass durch die bei der Karbonatisierung ablaufende Umwandlung der beweglichen Hydroxidionen in weniger bewegliche Karbonate der spezifische Widerstand der Porenlösung und damit auch des Betons steigt. Hinzu kommt die in der Einleitung besprochene Transportkapazität

für gasförmige Stoffe wie Kohlendioxid, welche in trockenem Beton am grössten ist und in feuchtem Beton stark abnimmt. Die Karbonatisierung tritt dadurch bevorzugt an vor direkter Bewitterung geschütztem Beton auf. Beide Eigenschaften führen dazu, dass der spezifische Widerstand im Bereich der karbonatisierten Zone hoch ist und der Spannungsabfall dementsprechend gross ausfällt. In Abbildung 7.7 sind Tiefenprofile von Potentialen über korrodierender Bewehrung aufgetragen. Die Überdeckung wird für diese Messungen angebohrt und das Potential auf verschiedenen Tiefenstufen gemessen. So wird die Überdeckung schrittweise vermindert, und der spezifische Widerstand kann am Gradienten abgelesen werden. In chloridhaltigem Beton fällt der Gradient flach aus, der spezifische Widerstand ist klein. In karbonatisiertem Beton zeigt sich in der 30 mm starken Überdekkung ein Potentialabfall von 100 bis 200 mV. Dieser starke Potentialabfall führt dazu, dass die Potentiale in karbonatisierten Strukturen bei der Messung an der Betonoberfläche stark in positive Richtung verschoben werden.

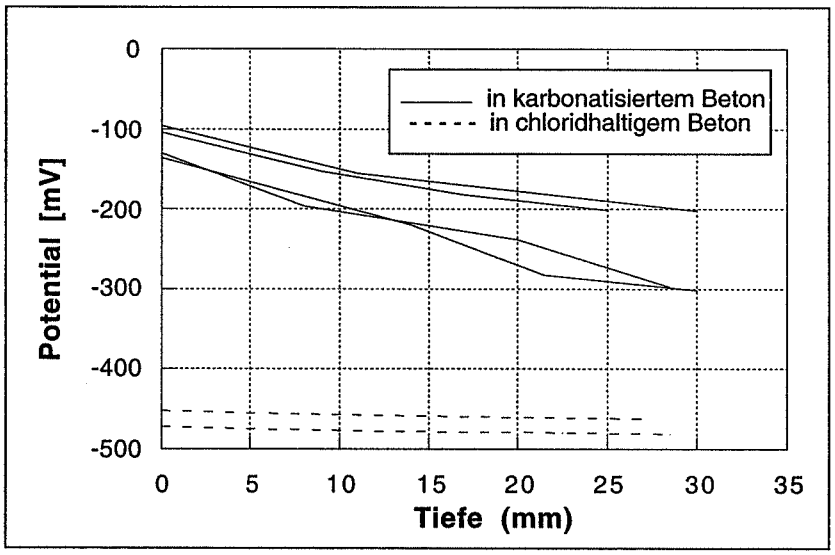

Abbildung 6-7: Tiefenprofile von Potentialen über korrodierender Bewehrung in chloridhaltigem Beton (Lochtobel) und in karbo-natisiertem Beton (Fassade Teilchenphysik /ETH Hönggerberg)

Treten an derselben Struktur neben aktiven Stellen auch passive Bereiche auf, die der Witterung ausgesetzt sind und an denen deshalb keine Karbonatisierung stattfindet, so ist eine Zuordnung der Potentiale zum Zustand der Bewehrung im Histogramm nicht mehr möglich. Im Gegensatz zur chloridinduzierten Korrosion, bei welcher die Identifikation der aktiven Potential-

werte durch den Schadensmechanismus unterstützt wird, wirkt die Karbonatisierung ausgleichend auf die an der Oberfläche gemessenen Potentiale.

6.2 Einsatz der Widerstandsmessung

Der spezifische Widerstand hängt neben den strukturellen Parametern wie der Perkolationsschwelle und dem Perkolationsexponenten vom mit verdunstbarem Wasser gefüllten Volumen und der Leitfähigkeit der Porenlösung ab. Zwischen den letzten zwei Parametern und dem Eintragen von Chloriden wie auch der Karbonatisierung des Betons bestehen Beziehungen, welche die Möglichkeit eröffnen, einen sich anbahnenden Schaden zu erfassen, bevor eine Depassivierung des Bewehrungsstahls stattfindet. Im Gegensatz zur Potentialmessung ist die Detektion der kritischen Stellen nicht an das Vorhandensein eines ausgeprägten Schadensbilds gebunden. Damit stellt sich die Frage, in welchem Rahmen die Widerstandsmessung bei der Zustandserfassung eingesetzt werden kann, um kritische Bereiche des Bauwerks zu identifizieren oder Materialkennwerte von Stellen zu beschaffen, die bei der visuellen Erfassung aufgefallen sind. Diese Frage kann nur im Zusammen-hang mit Betrachtungen zur Messtechnik und den zugehörigen Einflüssen auf die Messung beantwortet werden. Im Rahmen dieser Arbeit kommen drei verschiedene Techniken zur Anwendung, die nachfolgend diskutiert werden.

Die Voraussetzung zur Anwendung der Messtechnik von Wenner kann im Stahlbeton nicht uneingeschränkt als erfüllt betrachtet werden. Geht der Formalismus von einem homogenen, isotropen Halbraum aus, so liegen am Bauwerk im betrachteten Massstab Inhomogenitäten in Form von Zuschlägen, räumlich wechselnden Feuchtigkeitsverhältnissen und einer mehr oder weniger dichten Bewehrung vor, welche die Geometrie des sich bei der Messung aufbauenden elektrischen Feldes stark beeinflussen. Liegt der Abstand der Elektroden in der Grössenordnung des Grösstkorns, streuen die Messwerte auch ohne weitere Einflüsse. Wird der Abstand der Elektroden so gross gewählt, dass über eine oder mehrere Maschen der Bewehrung hinweg gemessen wird, fliesst der Strom von den äusseren Elektroden bis zur vermaschten Bewehrung, welche einen niederohmigen, parallelgeschalteten Leiter zum Beton darstellt. Der Stromanteil, der in der Bewehrung fliesst,

wird dabei um so grösser, je höher der spezifische Widerstand des Betons ist, und unterliegt damit stark dem Einfluss der Feuchtigkeit. Millard [78, 115, 116] hat den Einfluss der Bewehrung sowie die Auswirkungen von Grösstkorn, Überdeckung, Grösse der Elektroden und hoch- oder niederohmigen Deckschichten auf die Messung untersucht, allerdings nur an jungem und relativ feuchtem Laborbeton. Eigene Messungen an trockenem Beton (W/Z-Wert 0.5, Zementdosierung 350 kg/m3, 4 Jahre in Gebäudeklima gelagert) zeigen, dass weit über die Hälfte des bei der Messung fliessenden Stroms durch die Bewehrung fliessen kann, wenn die äusseren Elektroden bei der 4-Punkt-Messung in der Nähe der Bewehrung plaziert werden. Dabei wird der spezifische Widerstand so massiv unterschätzt, dass eine Messung nur innerhalb einer Masche der Bewehrung stattfinden kann, da sonst nicht der spezifische Widerstand des Betons, sondern der Bewehrungsgehalt massgebend wird. Die Abstände zwischen den Elektroden sind dadurch praktisch auf 3 bis 8 Zentimeter beschränkt, denn der Quotient aus dem Abstand zwischen äusserer Elektrode und der nächsten Bewehrung und dem Abstand zwischen den Elektroden sollte den Wert von 1.5 nicht unterschreiten. Dadurch liegt der Elektrodenabstand in der Nähe des Grösstkorndurchmessers, und die damit verbundene Streuung muss in Kauf genommen werden. Bewährt hat sich die Messung auf den zwei Diagonalen einer Masche und die Bildung eines Mittelwertes. Einschneidender als die Streuung ist die Tatsache, dass die Maschen erst mit Hilfe eines Bewehrungssuchgeräts angezeichnet werden müssen. Die Durchführung der Widerstandsmessung wird dadurch sehr aufwendig. Trotz dieses Nachteils kann die Anwendung der 4-Punkt-Technik nach Wenner in der Charakterisierung der Feuchtigkeit von grösseren Flächen liegen (vgl. Abb. 6.1). Wie bei der Potentialfeldmessung soll die Interpretation der Messwerte auf der statistischen Auswertung eines entsprechend grossen Datensatzes basieren. Die Einflüsse von Inhomogenitäten und der mit der Messung verbundenen Streuung können dadurch abgemindert werden. Einzelmessungen vor dem Hintergrund der Bestimmung des spezifischen Widerstands sollten unter Berücksichtigung der oben genannten Einflüsse auf die Messung nicht eingesetzt werden. Beim Vergleich von Messergebnissen, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten erhoben sind, ist der Einfluss der Temperatur zum Zeitpunkt der Messung unbedingt zu berücksichtigen.

Nebst der 4-Punkt-Technik wird auch der Einsatz der 2-Punkt-Technik untersucht. Interessant an der 2-Punkt-Technik ist die Möglichkeit, bei einer einzelnen, im Bereich von 100 Hz bis 1 kHz gewählten Frequenz die Bewehrung als Elektrode einzusetzten und mit einer beweglichen zweiten

Elektrode von der Oberfläche aus den Widerstand der Überdeckung auszumessen. Dieser Widerstand, der neben dem spezifischen Widerstand des Betons und der Geometrie auch von den Elektrodenprozessen beeinflusst wird, erreicht unmittelbar über der Bewehrung ein Minimum. Bei einer kontinuierlichen Messung können die Minima identifiziert und verglichen werden. Die Beeinflussung der Minima durch die Überdeckung der Bewehrung stellt einen willkommenen Nebeneffekt bei der Beurteilung eines Korrosionsrisikos dar. Die Probleme bei dieser Methode liegen in der Kontaktierung der beweglichen Elektrode. Wird diese über feuchte Schwämmchen oder leitfähige Pasten hergestellt, so ist der Kontaktwiderstand im Vergleich zur Zielgrösse so hoch, dass die Streuung des Kontaktwiderstands in der Grössenordnung des Widerstands der Überdeckung liegt. Andere Methoden, wie das Aufkleben von Kontaktbolzen, führen zu guten Messergebnissen, sind mit ihrer aufwendigen Erstellung aber für eine flächendeckende Messung ungeeignet. Das Problem der Kontaktierung kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gelöst werden. Die Idee sollte deshalb jedoch nicht aufgegeben werden.
Die dritte untersuchte Anwendung basiert ebenfalls auf der 2-Punkt-Technik. Die Idee besteht darin, über Messungen des Widerstands die Einwirkungen auf spezifische Bauteile oder die Folgen von Instandsetzungsmassnahmen zu erfassen. Dazu werden am bestehenden Bauwerk Bohrkerne mit einem minimalen Durchmesser von 8 Zentimetern gezogen. Die Bohrkerne werden wie in Abbildung 6.8 dargestellt im Abstand von 6 bis 12 mm mit 4 mm-Bohrungen versehen und mit leitfähigem Zweikomponenten-Epoxydklebstoff injiziert. Anschliessend werden die Injektionen mit den nötigen Kabeln versehen, und der Bohrkern wird wieder an der ursprünglichen Stelle eingesetzt.

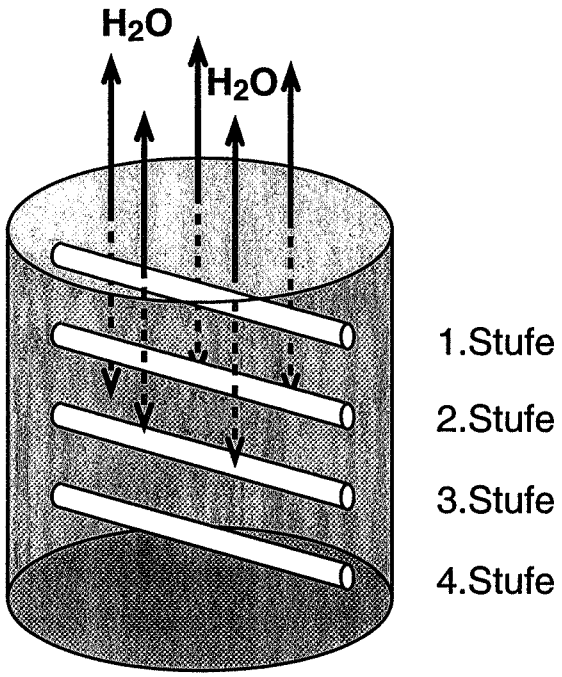

Abbildung 6-8: Ausgerüsteter Bohrkern

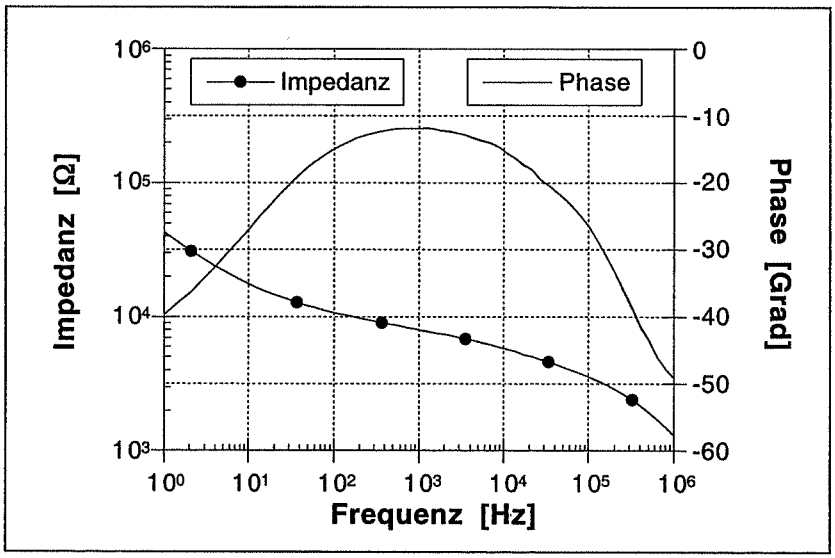

Abbildung 6-9: Impedanzspektrum zwischen zwei Stufen eines instrumentierten Bohrkerns

Der Widerstand kann so vor Ort über die verschiedenen Tiefenstufen erfasst werden. Wie aus Abbildung 7.9 hervorgeht, eignet sich dazu eine Frequenz

von 1 kHz am besten, denn die Phasenverschiebung erreicht bei dieser Frequenz ein Minimum. Die Umrechnung des Widerstands in einen spezifischen Widerstand ist bei üblichen Durchmessern der Bohrkerne zwischen 5 und 15 Zentimetern sinnlos, denn das ausgemessene Volumen steht in ungünstigem Verhältnis zum Grösstkorndurchmesser. Die zwischen zwei Stufen gemessenen Widerstände fallen auch bei homogener Verteilung der Feuchtigkeit unterschiedlich aus, denn der Zementsteinanteil und damit auch die Porosität zwischen den einzelnen Stufen variiert beträchtlich. Trotzdem lassen sich bei kontinuierlicher Erfassung des Widerstands die relativen Veränderungen in der Feuchtigkeit feststellen.
Abbildung 6.10 zeigt die Reaktion des Widerstands in verschiedenen Tiefenstufen auf das über die geschalte Oberfläche aufgenommene Wasser. Erreicht das vordringende Wasser die Poren zwischen zwei Stufen, so beginnt der Widerstand zu sinken. Während die Abnahme des Widerstands über die ersten zwei Stufen noch markant ausfällt, zeigt sich mit zunehmender Tiefe ein stetiger Übergang vom isolierenden zum leitfähigen Zustand. Eine mit zunehmender Eindringtiefe sich verästelnde Wasserfront, von Flückiger [85] modelliert, kann dieses Verhalten erklären. Damit ist gezeigt, dass die Messung empfindlich gegenüber Änderungen der Feuchtigkeit reagiert. Die gemäss Abbildung 6.8 ausgerüsteten Bohrkerne eröffnen die Möglichkeit der Überprüfung und Überwachung von Instandsetzungsmassnahmen, welche sich auf den Wassergehalt im Beton auswirken sollen. Dazu gehören die Oberflächenschutzmassnahmen (Imprägnierungen, Beschichtungen, Abdichtungen und Verkleidungen) oder konstruktive Massnahmen.
Im Gegensatz zu kommerziell angebotenen Monitoringsystemen [17] kann mit der vorgestellten Methode die Änderung in für das Bauteil repräsentativem Material verfolgt werden. Die Langzeitbeständigkeit ist einfach sicherzustellen, die problematischen Kondensationserscheinungen an eingebetteten Luftfeuchtigkeits-Fühlern können vermieden werden [86]. Bedingung für die kontinuierliche Erfassung des Widerstands ist eine kabelgestützte Datenerfassung von der Oberfläche aus, welche eine Messung der Temperatur im Bohrkerninnern über einen Temperatursensor einschliesst.

Die Temperaturkompensation der ermittelten Widerstände ist dabei nicht unproblematisch. Der Exponent ist vom mit Porenlösung gefüllten Volumenanteil abhängig. Eine Temperaturkompensation sollte deshalb mit aktuellen Werten des Exponenten durchgeführt werden, welche durch Ausnützung der Tagesganglinie der Temperatur bestimmt werden können.

Dazu ist die Betonoberfläche über dem ausgerüsteten Bohrkern mit einer Folie grossflächig abzudecken, so dass der Feuchtigkeitsaustausch zwischen Beton und Umgebung unterbunden wird. Der Verlauf des Widerstands ist dann nur noch von der Temperatur abhängig und kann angenähert werden. Dabei fällt der entsprechende Exponent an, mit dem in der nächsten Periode die Temperaturkompensation durchgeführt werden kann. Der Widerstand ist dann neben den an älteren Bauwerken konstanten strukturellen Parametern nur noch linear von der Leitfähigkeit und exponentiell vom mit verdunstbarem Wasser gefüllten Volumen abhängig.

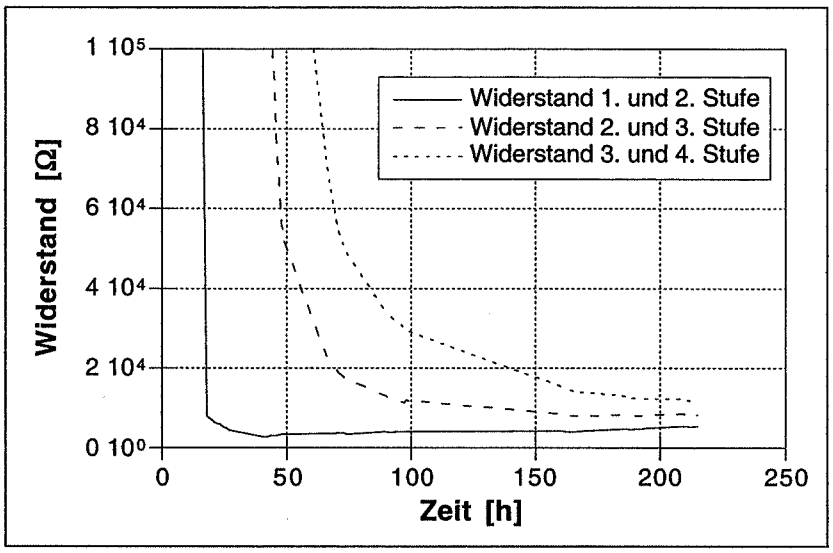

Abbildung 6-10: Verlauf des Widerstands zwischen jeweils zwei Stufen beim Aufsaugen von Wasser über die geschalte Oberfläche des Bohrkerns. Zwischen zwei Stufen liegen rund 10 mm (Durchmesser des Grösstkorns 32 mm, weitere Betonparameter unbekannt).

Die oben beschriebene 2-Punkt-Impedanzmessung an instrumentierten Bohrkernen wird in einer neuen Forschungsarbeit am Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion dazu eingesetzt, die Variationen des elektrischen Widerstands an Bauteilen von verschiedener Betonqualität und unterschiedlichen Expositionen zu erfassen [91, 92]. Auf der Basis der in dieser Arbeit bereitgestellten Grundlagen soll der Zusammenhang zwischen der momentanen Korrosionsgeschwindigkeit und dem Widerstand im Hinblick auf die Prognose der Schadensentwicklung untersucht werden. Diese Prognose, von den Bauherren bei der Erwägung von Instandsetzungsmassnahmen im Rahmen des Kostenvergleichs über den gesamten Lebenszyklus gewünscht [87], ist beim heutigen Wissensstand mit beträchtlichen Unsi-

cher-heiten behaftet. Momentane Korrosionsgeschwindigkeiten können abge-schätzt werden [55, 88, 89, 90] , aber der zeitliche Verlauf der Korrosion, aus dessen Integration sich das Schadensbild ergibt, ist weitgehend unbekannt. Damit ist ein weites Feld für die kommenden Forschungsarbeiten abgesteckt: das Verhalten der anodischen und kathodischen Teilreaktionen auf Einflüsse der Umgebung ist zu untersuchen, die Prozesse am Gesamtsystem aus Bewehrung und Beton sind zu modellieren und an Feldversuchen zu überprüfen.

Modellierung/rostfreier Stahl

Durch die gute Übereinstimmung der Resultate aus den Experimenten mit denjenigen der numerischen Berechnungen ist es möglich, in Zukunft Zeit, Aufwand und Ressourcen in der Forschung der Makroelementkorrosion einzusparen. Denn durch eine vorgängige numerische Berechnung können allfällige Versuchsanordnungen und Versuchskörper, welche zweifellos notwendig sind, gezielter ausgerichtet werden. Dadurch wird die Anzahl der Versuchskörper und damit der Aufwand für deren Herstellung deutlich sinken. Es muss hier nochmals erwähnt werden, dass es nicht die Aufgabe sein kann, mit den numerischen Berechnungen ganze Bauwerke zu berechnen und anschliessend Schadensprognosen zu erstellen.
Die Resultate der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und Berechnungen zeigen, dass der Makrozellstrom wesentlich von der kathodischen Teilreaktion abhängt. Da der Vergleich von rostfreiem Stahl und Betonstahl gezeigt hat, dass die Reaktion auf der Kathodenseite bei rostfreiem Stahl deutlich gehemmter abläuft, ist der Einsatz von rostfreiem Stahl in der Praxis zumindest als äussere Bewehrungslage zu prüfen. Es können auch andere Stahlsorten als DIN 1.4301 in Betracht gezogen werden. Dazu müssen jedoch die Polarisationsdaten im Mörtel bekannt sein.
Zunächst jedoch muss mit Hilfe der numerischen Berechnungen noch untersucht werden, ob bei grösseren Strukturen der Makrozellstrom immer noch von der Kathode gesteuert wird. Es könnte sein, dass bei grösseren geometrischen Abmessungen dem Betonwiderstand eine grössere Bedeutung in Bezug auf den Makrozellstrom zukommen kann, als dies bei den durchgeführten Messungen an den relativ kleinen Laborproben der Fall ist. In Zukunft können aber noch weitere Materialien, wie zum Beispiel verzinkter Stahl, für einen allfälligen Einsatz im Beton untersucht werden.
Ein weiterer Aspekt, der in diesem Zusammenhang untersucht werden

muss, ist das Verhalten des Makroelementes in Abhängigkeit der Zeit. In der vorliegenden Arbeit konnte nur eine kurze Zeitspanne betrachtet werden. Es wäre interessant, mit entsprechenden Untersuchungen das zeitliche Verhalten des Makroelementstromes in die numerischen Berechnungen miteinzubeziehen. Gleiches gilt es auch in Bezug auf den Widerstand zu bemerken. In dieser Arbeit konnte nur eine homogene Feuchtigkeitsverteilung untersucht werden. Es wäre interessant, in Modellrechnungen zu untersuchen, wie unterschiedliche Feuchtigkeitsprofile oder gar Materialschichten mit entsprechenden Widerständen auf ein Makroelement einwirken.
In Bezug auf den Einfluss der Temperatur auf das Makroelement konnte gezeigt werden, dass die beiden elektrochemischen Teilreaktionen im Korrosionsprozess nicht vernachlässigt werden dürfen. Um dieses Verhalten im Labor mit der Praxis zu vergleichen, ist eine detaillierte Untersuchung von Daten der in realen Bauwerken eingesetzten Multisensorkörper des Online-Monitoring nötig.

7 Symbole

A	Häufigkeitskonstante[-]	
α	Durchtrittsfaktor[-]	
a	Exponent	[K]
b	Exponent	[K]
B	Konstante	[-]
c	Stoffkonzentration[mol m^{-3}]	
d	Diffusionsschichtdicke[m]	
ΔU	Zellspannung [V]	
D	Diffusionskoeffizient[m^2 s^{-1}]	
E	Potential	[V]
E	Elektrische Feldstärke[V m^{-1}]	
ε_{korr}	Korrosionspotential[V]	
E_A	Aktivierungsenergie[J mol^{-1}]	
$E_{a/c}$	Elektroden Potential an der Anode / Kathode[V]	
F	Faradaykonstante[A s mol^{-1}]	
$\Phi_{1,2}$	Phasenlage	[Grad]
$\Phi_{(\omega)}$	Phasenverschiebung[Grad]	
G	Masse	[g]
I	elektrischer Strom[A]	
i	Stromdichte	[A/cm^2]

i_s	Scheitelwert des Stromes[A]
$\hat{i}$	Momemntanwert des Stromes[A]
i_0	Austauschstromdichte[A m^{-2}]
i_a	Anodische Teilstromkurve[-]
i_{gr}	Grenzstromdichte[A m^{-2}]
I_k	Kathodische Teilstromkurve[-]
I_{xj}	Stromdichtefluss in Richtung x_j[A m^{-2}]
$j_{a/c}$	Polarisationsfunktion der Anode / Kathode[-]
k	elektrische Leitfähigkeit[Ω m^{-1}]
M	Atommasse [g/Mol]
η	Viskosität [kg m^{-1} s^{-1}]
η	Überspannung[V]
R	allgemeine Gaskonstante[J K^{-1} mol^{-1}]
R	Widerstand [Ω]
R_A	Widerstand der anodischen Teilreaktion[Ω]
R_{El}	elektrischer Betonwiderstand[Ω]
r_i	Radius des Ions i[m]
R_K	Widerstand der kathodischen Teilreaktion[Ω]
R_{Me}	Widerstand des Metalls[Ω]
R_p	Polarisationswiderstand[Ω]
σ_T	Leitfähigkeit bei Temperatur T[Ω m^{-1}]
σ_i	Standardabweichung[-]
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]

$\hat{u}$	Momentanwert der Spannung[V]
u_s	Scheitelwert der Spannung[V]
v_i	Geschwindigkeit des Ions i[m s^{-1}]
ω	Kreisfrequenz[Grad s^{-1}]
z	Wertigkeit des Ions[-]
Z	Impedanz [Ω]

8 Literaturverzeichnis

[1] Donzel, M., "*Einführung zur Erhaltung von Brückenbauten. Erhaltung von Brückenbauten*": Aktuelle Forschungsergebnisse, 1996. SIA Dokumentation D009: p. 9-25.

[2] F. Hunkeler, "*Grundlagen der Korrosion und der Potentialmessung bei Stahlbetonbauten*", Bundesamt für Strassenbau, Heft Nr.510, 1994, Zürich.

[3]. Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein, Norm SIA 162, Betonbauten.1989. Zürich: SIA.

[4] L. Zimmermann, B. Elsener, H. Böhni, "*Critical Factors for the Initiation of Rebar Corrosion*", Proceeding of *Eurocorr '99*, 1999 on CD. Aachen: Dechema.

[5] G. K. Glass, N. R. Buenfeld, "*The Presentation of the Chloride Threshold Level for Corrosion of Steel in Concrete*", Corrosion Science. 39 (1997), p. 1001 - 1013.

[6] W. Breit, "*Untersuchungen zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt für Stahl in Beton*", Technisch-wissenschaftlicher Bericht des Instituts für Bauforschung der RWTH Aachen, 1997, Band 8.

[7] J. Gulikers, "*Development of a Galvanic Corrosion Probe to Assess the Corrosion Rate of Steel Reinforcement*", Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, C. L. Page, P. B. Bamforth, J. W. Figg, Eds., 1996. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, p. 327-336.

[8] D. A. Hausmann, "*Steel Corrosion in Concrete*", Materials Protection. 11 (1967), p. 19-23.

[9] P. Rodriguez, E. Ramirez, S. Feliu, J. A. Gonzalez, W. Lopez, "*Significance of Coplanar Macrocells to Corrosion in Concrete-embedded Steel*", Corrosion. 55 (1999), p. 319 - 325

[10] M. Raupach, "*Zur chloridinduzierten Makroelementkorrosion von Stahl in Beton*", Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, 1992, Heft Nr. 433.

[11] B. Elsener, H. Böhni, "*Half Cell Potential Measurements - From Theory to Condition Assessement of RC Structures*", Proceeding of the Conference on *Understanding Corrosion Mechanism of Steel in Concrete*, Boston, 1997.

[12] D. Bürchler, "*Der elektrische Widerstand von zementösen Werkstoffen*", Dissertation Nr. 11876, 1996. ETH Zürich.

[13] McCarter, W.J. and S. Garvin, "*Dependence of elecrical impedance of cement-based materials on their moisture condition*". J. Appl. Phys., 1989. 22: p. 1773-1776.

[14] Berg, A., G.A. Niklasson and K. Brantervik, *"Dielectric properties of cement mortar as a function of water content"*. J. Appl. Phys., 1992. 71: p. 5897-5903.

[15] Tritthart, J. and H. Geymeyer, "*Änderung des elektrischen Widerstandes in austrocknendem Beton*". Zement und Beton, 1985. 30: p. 23-28.

[16] Polder, R.B. and M.B.G. Ketelaars. *"Electrical resistance of blast furnace slag cement and ordinary portland cement concretes"*. Proc. Int. Conf. on Blended Cements in Constructionements. 1991. London: Elsevier Applied Science.

[17] Raupach, M., "*Korrosionsüberwachungssysteme für Betonbauwerke Funktionsweise und Anwendung*". Institut für Bauforschung der Technischen Hochschule Aachen, 1992. Aachen: IBAK. p. 1-8.

[18] McCarter, W.J., "*A parametric study of the impedance characteristics of cement-aggregate systems during early hydration*". Cement and Concrete Research, 1994. 24: p. 1097-1110.

[19] Weydert, R. and P. Schiessl, "*Limiting the water content in concrete as protection against corrosion*" in Durability of Building Materials and Components, C. Sjöström, editor,1996. London: E & FN Spon.p.532-541.

[20] Hunkeler, F., "*Elektrischer Widerstand von Mörteln und Beton*". Schweizer Ingenieur und Architekt, 1993. 43: p. 767-772.

[21] Andrade, C., C. Alonso and S. Goni, "*Possibilities for electrical resistivity to universally characterise mass transport processes in concrete*". Concrete 2000, R. K. Dhir and M. R. Jones, editors, 1993. London: Elsevier Applied Science. p. 1639-1652.

[22] Elkey, W. and E.J. Sellevold, "*Electrical resistivity of concrete*". Norwe gian Road Research Laboratory, 1995. Publication no. 80: p. 1-35.

[23] Woelfl, G.A. and K. Lauer, *"The electrical resistivity of concrete with em phasis on the use of electrical resistance for measuring moisture content"*. Cement, Concrete and Aggregates, 1979. 1: p. 64-67.

[24] Niklasson, G. A., K. A. Brantervik, Berg, B. Hedberg, et al., *"Percolation effects in the electrical conductivity of porous cement mortar"*. Europhysical Letters, 1990. 13: p. 549-554.

[25] Elkey, W. and E.J. Sellevold, *"Electrical resistivity of concrete"*. Norwegian Road Research Laboratory, 1995. Publication no. 80: p. 1-35.

[26] Hope, B., A.K. Ip and D.G. Manning, *"Corrosion and electrical impe dance in concrete"*. Cement and Concrete Research, 1985.15: p. 525-534.

[27] Millard, S.G., K.R. Gowers and J.H. Bungey, *"The influence of environ ment conditions upon the measurement of concrete resistivity for the assessment of corrosion durability"*. NDT in Civil Engineering, J. H. Bungey, editor, 1993. Northampton: The Britisch Institute of NDT. p. 633-657.

[28] Monfore, G.E., *"The electrical resistivity of concrete"*. Journal of the PCA Research and Development Laboratories, 1968: p. 35-48.

[29] Whittington, H.W., W.J. McCarter and M.C. Forde, *"The conduction of electricity through concrete"*. Magazine of Concrete Research, 1981. 33: p. 48-60.

[30] Weydert, R. and P. Schiessl, *"Limiting the water content in concrete as protection against corrosion in Durability of Building Materials and Components"*, C. Sjöström, editor, 1996. London: E & FN Spon.p. 532-541.

[31]. Hughes, B.P., A.O.K. Soliet and R.W. Brierley, *"A new technique for determining the electrical resistivity of concrete"*. Magazine of Concrete Research, 1985. 37: p. 243-248.

[32] Tumidayski, P.J., *"Electrical conductivity of portland cement mortars"*. Cement and Concrete Research, 1996. 26: p. 529-534.

[33] Buenfeld, N.R., J.B. Newman and C.L. Page, "*The resistivity of mortars immersed in sea-water*". Cement and Concrete Research, 1986.16: p. 511-524.

[34] Byfors, K., C.M. Hansson and J. Tritthart, *"Pore solution expression as a method to determinate the influence of mineral additives on chloride binding"*. Cement and Concrete Research, 1986. 16: p. 760-770.

[35] Diamond, S., "*Effects of two danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes*". Cement and Concrete Research, 1981. 11: p. 383-394.

[36] C. H. Hamann, W. Vielstich, "*Elektrochemie*", 1998, München: Wiley-VCH.

[37] S. C. Kranc, A. A. Sagues, "*Computation of Corrosion Macrocell Current Distribution and Electrochemical Impedance of Reinforcing Steel in Concrete*", Standard Technical Publication 1154, 1992, p. 95-112.

[38] M. Raupach, P. Schiessl, J. Gulikers, "*Investigations on Cathodic Control of Chloride-Induced Reinforcement Corrosion*", Proceeding of *Eurocorr '99*, 1999 on CD. Aachen: Dechema.

[39] A. Sagues, H. Perez-Duran, R. Powers, "*Corrosion Performance of Epoxy-Coated Reinforcing Steel in Marine Substructure Service*", Corrosion. 47 (1991), p. 884-893.

[40] J. Gulikers, A. d. Boer, "*Numerical Simulation of Macro Corrosion in Reinforced Concrete*", Proceeding of the Conference on *Understanding Corrosion Mechanisms in Concrete*, Cambridge, Massachusetts, 1997.

[41] F. E. Varela, Y. Kurata, N. Sanada, "*The Influence of Temperature on the Galvanic Corrosion of a Cast Iron-Stainless Steel Couple*", Corrosion Science. 39 (1997), p. 775-788.

[42] H. Yalcyn, M. Ergun, "*The Prediction of Corrosion Rates of Reinforcing Steels in Concrete*", Cement and Concrete Research. 26 (1996), p. 1593-1599.

[43] L. N. Lantropov, "*The Kinetics of the Oxygen Evolution Reaction*", Theoretical Electrochemistry, 1977. Moskau: MIR Publishers.

[44] R. E. Meyer, "*Cathodic Processes on Passive Zirconium*", Journal of the Electrochemical Society. 107 (1960), p. 847.853.

[45] J. O. Bockris, S. Srinivasan, "*Elucidation of the Mechnism of Electrolytic Hydrogen Evolution by the Use of H-T separation Factors*", Electrochimica Acta. 9 (1964), p. 31-44.

[46] H. Gräf, G. Thielen, "*Betontechnologische Einflüsse auf Beginn und Fortschritt von Stahlkorrosion im Beton*", Betontechnische Berichte. 9 (1995), p. 640 - 646.

[47] A. Bentur, S. Diamond, N. S. Berke, "*Steel Crrosion in Concrete*", 1997, London: SPON.

[48] C. Andrade, C. Alonso, J. Sarria, "*Dependence of Corrosion Rate of Rebars on Climatic Parameters in Outdoor Concrete Structures Contaminated with Chlorides*", Corrosion of Reinforcement in Concrete, J. Mietz, B. Elsener, and R. Polder, Eds., 1997. Trondheim: European Federation of Corrosion, p. 83-91.

[49] T. Liu, R. W. Weyers, "*Modeling the Dynamic Corrosion Process in Chloride Contaminated Concrete Structures*", Cement and Concrete Research. 28 (1998), p. 365 - 379.

[50] C. Alonso, C. Andrade, J. A. Gonzalez, "*Relation Between Concrete Resistivity and Corrosion Rate of the Reinforcements in Carbonated Mortar made with several Cement Types*", Cement and Concrete Research. 18 (1988), p. 687-698.

[51] L. Bertolini, R. B. Polder, "*Concrete Resistivity and Reinforcement Corrosion Rate as a Function of Temperature and Humidity of the Environment*", TNO - Report 97 - BT - R0574, 1997.

[52] F. Hunkeler, "*Grundlagen der Korrosion und der Potentialmessung bei Stahlbetonbauten*", Bundesamt für Strassenbau, Heft Nr.510, 1994, Zürich.

[53] P. Schiessl, M. Raupach, "*Influence of Temperature on the Corrosion Rate of Steel in Concrete containing Chlorides*", Proceeding of the First International Conference on *Reincorced Concrete Materials in hot Cimates*, vol. 2, M. Alshamsi, Ed., 1994. Alain: United Arab Emirates university, p. 537 - 549.

[54] O. Vennesland, "*Effect of Temperature on Oxygen Transport through Submerged Concrete*", Nordic Concrete Research. 10 (1991), p. 139-145.

[55] Newton, C.J. and J.M. Sykes, "*A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete*". Corrosion Science, 1988. 28: p. 1051-1074.

[56] McCarter, W.J., M. Emerson and H. Ezirim, "*Properties of concrete in the cover zone:developments in monitoring techniques*". Magazine of Concrete Research, 1995. 47: p. 243-251.

[57] McCarter, W.J. and S. Garvin, "*Dependence of elecrical impedance of cement-based materials on their moisture condition*". J. Appl. Phys., 1989. 22: p. 1773-1776.

[58] Niklasson, G.A., A. Berg, K. Brantervik, B. Hedberg, et al., "*Dielectric properties of porous cement mortar: fractal surface effects*". Solid State Communications, 1991. 79: p. 93-96.

[59] Gu, P., P. Xie, J.J. Beaudoin and R. Brousseau, *"A. C. impedance spectro scopy: a new equivalent circuit model for hydrated portland cement paste"*. Cement and Concrete Research, 1992. 22: p. 833-840.

[60] Camp, P.R. and S. Bilotta, "*Dielectric properties of portland cement paste as a function of time since mixing*". J. Appl. Phys., 1989. 66:p.6007-6013.

[61] Leupin, H.I., "*Eine Abschätzung des Wechselstromeinflusses bei der Wenner'schen Potentialanordnung im quasistationären Fall*", Diss. ETH Nr. 5177, 1973. Zürich: ETH Zürich.

[62] Müller, R.O. and K. Holtzhauer, "*Kathodischer Korrosionsschutz von Bewehrungs-stählen. Langzeitbeständigkeit von Anodenmaterialien und Mörteln*". Forschungsbericht des Eidgenössischen Verkehrs- und Energie wirtschaftsdepartements, 1992. Bern: Bundesamt für Strassenbau.

[63] Hunkeler, F., "*The resistivity of pore water solution-a decisive parameter of rebar corrosion and repair methods*". Construction and Building Materials, 1996. 10: p. 381-389.

[64] C. A. Brebbia, "*Boundary element methode for engineers*", 2 ed., 1980. London: Plymouth.

[65] D. J. Danson, M. A. Warne, "*Current Density/Voltage Calculations Using Boundary Element Techniques*", Proceeding of NACE. 1993, Los Angeles.

[66] F. E. Varela, Y. Kurata, N. Sanada, "*The Influence of Temperature on the Galvanic Corrosion of a Cast Iron-Stainless Steel Couple*", Corrosion Science. 39 (1997), p. 775-788.

[67] D. Bürchler, "*Der elektrische Widerstand von zementösen Werkstoffen*", Dissertation Nr. 11876, 1996. ETH Zürich.

[68] D. Bindschedler, F. Hunkeler, "*Europabrücke: Korrosionsuntersuchungen*", Schweizer Ingenieur und Architekt. 19 (1997), p. 28-32.

[69] F. Hunkeler, "*Grundlagen der Korrosion und der Potentialmessung bei Stahlbetonbauten*", Bundesamt für Strassenbau, Heft Nr.510, 1994, Zürich.

[70] J. Gulikers, "*Experimental Investigations on Macrocell Corrosion in Chloride-contaminated Concrete*", HERON. 41 (1996), p. 107 - 123

[71] M. C. Alonso, C. Andrade, J. Farina, F. Lopez, P. Merino, X. R. Novoa, "*Galvanic Corrosion of Steel in Concrete*", Materials Science Forum, vol. 192 - 194 (1995), p. 899 - 906.

[72] C. Arya, "*Influence of Cathode-to-Anode Area Ratio and Separation Distance on Galvanic Corrosion Currents of Steel in Concrete Containing Chlorides*", Cement and Concrete Research. 25 (1995), p. 989 - 998.

[73] C. Arya, P. R. W. Vassie, "*Effective Cathode to Anode Ratio and Reinforcement Corrosion in Concrete*", Corrosion of Reinforcement in Concrete Construcition, 1996. The Royal Society of Chemistry, p. 33 - 42.

[74] B. Elsener, A. Hug, D. Bürchler, H. Böhni, "*Evaluation of Localized Corrosion Rate on Steel in Concrete by Galvanostatic Pulse Technique*", Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, C. L. Page, P. S. Bamforth, J. W. Figg, Eds., 1996. Cambridge: SCI The Royal Society of Chemistry, p. 264-272

[75] B. Elsener, H. Böhni, "*Potential Mapping and Corrosion of Steel in Concrete*", Corrosion Rates of Steel in Concrete, N. S. Berke, V. Chaker, and D. Whiting, Eds., 1990. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, p. 143-156.

[76] F. E. Varela, Y. Kurata, N. Sanada, "*The Influence of Temperature on the Galvanic Corrosion of a Cast Iron-Stainless Steel Couple*", Corrosion Science. 39 (1997), p. 775-788.

[77] P. Schiessl and M. Raupach, "*Laboratory Studies and Calculations on the Influence of Crack Witdh on Chloride-Induced Corrosion of Steel in Concrete*", ACI Materials Journal. January - February 1997, p. 56 - 62.

[78] L. Bertolini, M. Gastadi, T. Pastore, M. P. Pedeferri, P. Pedeferri, "*Experiences on Stainless Steel Behaviour in Reinforced Concrete*", Proceeding of *EUROCORR'98*, Utrecht, Netherland, 1998.

[79] P. Pedeferri, "*Corrosion of Steel in Reinforced Concrete Structures*", Proceeding of the 1998 Workshop on *COST 521*, R. B. Polder, Ed.,1998. Utrecht , Netherland.

[80] A. Knudsen, F. M. Jensen, O. Klinghoffer, T. Skovsgaard, "*Cost-effective Enhancement of Durability of Concrete Structures by Intelligent Use of Stainless Steel Reinforcement*", Proceeding of Conference on *Corrosion and Rehabilitation of Reinforced Concrete Structures*, Florida, 1998.

[81] T. Skovsgaard, "*Stainless Steel Reinforcement "State-of-the-Art" Report*", Force Institut, Viborg 18. April, 1997.

[82] F. Hunkeler, "*Einsatz von nichtrostenden Bewehrungsstählen im Betonbau*",Bundesamt für Strassenbau. 1996, Heft Nr.543. Zürich, Mai 2000.

[83] K. Tuutti, "*Corrosion of Steel in Concrete*", 1982. Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institut.

[84] Elsener, B. and H. Böhni, Elektrochemical methods for the inspection of reinforcement corrosion in concrete structures. Materials Science Forum, 1992. 112: p. 635-646.

[86] Ernst Winkler und Partner AG, Jahresbericht 1995 der KKS-Anlage Intschi. Bericht zu Handen der am Projekt Beteiligten, 1996. Effretikon: EWP AG

[87] Vassie, P.R.W. and S. Rubakantha, A model for evaluating the whole life cost of concrete bridges in Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, C. L. Page, P. B. Bamforth and J. Figg, editors, 1996. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry. p. 157-165.

[88]. Hunkeler, F., Grundlagen der Korrosion und Potentialmessung bei Stahlbetonbauwerken. Forschungsbericht des Eidgenössischen Verkehrs- und Energiewirtschafts-departements, 1994. Bern: Bundesamt für Strassenbau.

[89] Gonzalez, J.A., S. Feliu, C. Andrade and I. Rodriguez, "*On-site detection of corrosion in reinforced concrete structures*". Materials and Structures, 1991. 24: p. 346-350.

[90] Glass, G.K., C.L. Page, N.R. Short and S.W. Yu, *"An investigation of galvanostatic transient methodes used to monitor the corrosion rate of steel in concrete"*. Corrosion Sciene, 1992: 35: p. 1585-1592

[91] L. Zimmermann, Y. Schiegg, B. Elsener, H. Böhni, "*Electrochemical techniques for monitoring the conditions of concrete bridge structures*", Conference of Repair of concrete structures, 1997, Svolaer, Norway. p. 213 - 222

[92] Y. Schiegg, H. Boehni, "Online-Monitoring der Korrosion ans Stahlbeton bauwerken", Beton- und Stahlbetonbau 95. 2 (2000), p. 92-103