

Zu den sekundären Schutzmechanismen beim kathodischen Korrosionsschutz von Stahl in alkalischen Medien

Von der Fakultät für Bauingenieurwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen
Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Thorsten Eichler

Berichter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Michael Raupach
 Professor Dr.-Ing. Bernd Isecke
 Universitätsprofessor Dr.-Ing. Wolfgang Breit

Tag der mündlichen Prüfung: 13.06.2012

Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich 6.1 „Korrosion im Bauwesen“ der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung in Berlin. Die überwiegende Anzahl der gezeigten Ergebnisse stammen aus einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Forschungsvorhaben mit dem Titel: „Schutzmechanismen bei kathodischer Langzeitpolarisation von Stahl in Beton, Rückseitiger kathodischer Korrosionsschutz von Stahl in Beton“. Beiden Institutionen möchte ich für ihre Unterstützung danken.

Bei allen Mitarbeitern der ehemaligen Fachgruppe 6.1 möchte ich mich für ihre Unterstützung bedanken, ohne die ich sicherlich nicht in der Lage gewesen wäre, diese Dissertationsschrift in der vorliegenden Art anzufertigen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Andreas Burkert und Herrn Dr.-Ing. Jürgen Mietz für wertvolle fachliche Diskussionen und ihre Unterstützung auf der Zielgeraden.

Frau Dr. rer. nat. Oleksandra Yevtushenko möchte ich dafür danken, dass sie mir durch so manche Fragestellung wertvolle Anregungen zur Behandlung nichttrivialer Problemstellungen gegeben hat.

Frau Kathleen Weidauer und Herrn Dipl.-Ing. Armin Faulhaber gilt mein Dank für Ihre hervorragende Unterstützung und wertvolle Hilfe, welche einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Für eine ausnehmend gute interdisziplinäre Zusammenarbeit möchte ich Herrn Dipl.-Phys. Gerd Wilsch danken, dessen Engagement einen Teil der gezeigten Untersuchungen ermöglichte.

Herrn Univ. Prof. Dr.-Ing. Michael Raupach und Herrn Univ. Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Breit möchte ich für ihr Interesse an dieser Arbeit und ihre Beiträge zum Gelingen danken.

Ich möchte mich ganz besonders bei Herrn Professor Dr.-Ing. Bernd Isecke für seine fachliche Unterstützung und vor allem dafür, dass er es mir ermöglicht hat diese Arbeit anzufertigen, bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken: bei meinen Eltern für ihre fortwährende und bedingungslose Unterstützung, bei meiner Frau Bianca, ohne deren selbstlosen Einsatz, ich diese Arbeit nicht hätte beenden können und bei meinen Kindern Matilda Charlotte, Greta Sophie und Jonte Enno, die mir Ansporn und Inspiration sind.

Verwendete Abkürzungen und Symbole

E_x^0	Normalpotential der x-Elektrode gegenüber der Wasserstoffelektrode (V)
U_i^0	Gleichgewichtsspannung der Zelle Pt/Me/Me ^{z+} -Lösung ($a_{Me^{z+}} = 10^{-6}$ mol/l)/H ⁺ -Lösung ($a_{H^+} = 10^{-7}$ mol/l)/H ₂ , Pt bzw. /Luft, Pt (V)
ΔG^0	Änderung der freien Standardreaktionsenthalpie (kJ·mol ⁻¹)
ΔG_{298}^0	Änderung der freien Standardreaktionsenthalpie bei T = 298 K (kJ·mol ⁻¹)
G_i^0	Freie Standardbildungsenthalpie der i-ten chemischen Verbindung (kJ·mol ⁻¹)
ν_i	Stöchiometrischer Faktor der an der chemischen Reaktion beteiligten Stoffe i (-)
n	Wertigkeit der Reaktion (-)
F	Faraday-Konstante (1F = 96485 As·mol ⁻¹)
SHE	Standardwasserstoffelektrode mit einem Potential von 0 V per Definition
R	Allgemeine Gaskonstante (8,314472 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
T	Temperatur (K)
$a_i^{\nu_i}$	Aktivität der Spezies i und zugehöriger stöchiometrischer Faktor ν_i
<i>Ox</i>	Oxidationsmittel
<i>Red</i>	Reduktionsmittel
η	Überspannung (V)
π	Polarisation (V)
D_i	Diffusionskoeffizient der Spezies i (m ² ·s ⁻¹)
N_i	Massenflussvektor (mol·m ⁻² ·s ⁻¹)
c_i	Konzentration der Spezies i (mol·m ⁻³)
$u_{m,i}$	Mobilität der Spezies i (s·mol·kg ⁻¹)
V	Das elektrische Potential (V)
u	Die Geschwindigkeit (m·s ⁻¹)
∇	Nabla-Operator
t_{Cl}	Überführungszahl für Chlorid (-)
z_i	Die Valenz der Ionenspezies i (-)

E_{corr}	Das Freie Korrosionspotential (V)
i_{corr}	Die Korrosionsstromdichte ($A \cdot m^{-2}$)
Δm	Massendifferenz (g)
M	Die molare Masse eines Stoffs ($g \cdot mol^{-1}$)
I	Der elektrische Strom (A)
i_d^+	Anodische Diffusionsgrenzstromdichte (A/m^2)
i_d^-	Kathodische Diffusionsgrenzstromdichte (A/m^2)
i_s, i_{Schutz}	Schutzstromdichte ($A \cdot m^{-2}$)
i_0	Austauschstromdichte ($A \cdot m^{-2}$)
E	Polarisationspotential, welches sich bei Stromfluss durch die Elektrode einstellt (V)
E_0	Gleichgewichtspotential (V)
E_S, E_{Schutz}	Schutzpotential (V)
E_{Fl}	Flade-Potential (V)
E_{ref}	Potential der Referenzelektrode gegenüber SHE (V)
$Z(\omega)$	Impedanz (Ω)
ω	Kreisfrequenz mit $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ und f der Erregerfrequenz (Hz)
φ	Phasenverschiebung ($^\circ$)
j	Aus der Rechenvorschrift für das Rechnen mit komplexen Zahlen $j^2 = -1$
C	Kapazität (C)
R	Ohmscher Widerstand (Ω)
CPE	Constant Phase Element ($S \cdot s^\alpha$)
Y_0	Koeffizient zur Beschreibung des CPE (abhängig von α)
σ_{diff}	Warburgkoeffizient ($\Omega \cdot cm^2 \cdot s^{-1/2}$)
R_p	Polarisationswiderstand ($\Delta E / \Delta i$) (Ωcm^2)
$R_{p,diff}$	Differentieller Polarisationswiderstand ($\Delta E / \Delta i$) in einem bestimmten Bereich der SPK
U_{Treib}	Treibspannung bzw. Klemmspannung am Gleichrichterausgang (V)

I	EINLEITUNG	3
II	LITERATUR UND STAND DER FORSCHUNG	5
II.1	Grundlagen und Ursache der Korrosion	5
II.2	Korrosion von Stahl in Beton	8
II.2.1	Korrosion durch Karbonatisierung	10
II.2.2	Chloridinduzierte Korrosion	11
II.3	Elektrochemische Schutzverfahren	14
II.3.1	Elektrochemische Realkalisierung	15
II.3.2	Elektrochemischer Chloridentzug	17
II.3.3	Kathodischer Korrosionsschutz	20
II.4	Zum Begriff der Passivität	28
III	PRÄZISIERUNG DER AUFGABENSTELLUNG	30
IV	EXPERIMENTELLES	32
IV.1	Untersuchte Werkstoffe und Versuchsmedien	32
IV.2	Untersuchungen in künstlicher Betonporenlösung	37
IV.2.1	Untersuchungsmethoden und Versuchsparameter	38
IV.2.1.1	Galvanostatische Halteversuche	38
IV.2.1.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	40
IV.2.1.3	Stromdichte-Potential-Kurven	45
IV.2.1.4	Galvanische Korrosionsversuche (GK)	45
IV.2.2	Ergebnisse aus den Untersuchungen in künstlichen Betonporenlösungen	47
IV.2.2.1	Verringerung der Chloridionenkonzentration der Versuchslösung	47
IV.2.2.1.1	Anodische galvanostatische Halteversuche	47
IV.2.2.1.2	Impedanzspektroskopie nach anodischer galvanostatischer Polarisation	51
IV.2.2.1.3	Stromdichte-Potential-Kurven nach anodischer galvanostatischer Polarisation	65
IV.2.2.1.4	Galvanische Korrosionsversuche	73
IV.2.2.1.5	Kathodische galvanostatische Halteversuche	78
IV.2.2.1.6	Impedanzspektroskopie nach kathodischer galvanostatischer Polarisation	81
IV.2.2.1.7	Stromdichte-Potential-Kurven nach kathodischer galvanostatischer Polarisation	87
IV.2.2.2	Erhöhung der Hydroxidionenkonzentration der Versuchslösung	94
IV.2.2.2.1	Anodische galvanostatische Halteversuche	94
IV.2.2.2.2	Impedanzspektroskopie nach anodischer galvanostatischer Polarisation	95
IV.2.2.2.2	Stromdichte-Potential-Kurven nach anodischer galvanostatischer Polarisation	97
IV.3	Untersuchungen an Mörtelprobekörpern	99
IV.3.1	Untersuchungsmethoden und Versuchsparameter	99
IV.3.1.1	Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)	101
IV.3.2	Darstellung der Messergebnisse – Mörtelprobekörper	102
IV.3.2.1	Ergebnisse der Untersuchungen zum Migrationskoeffizienten	102

IV.3.2.2	Ergebnisse der Untersuchungen zur Ionenmigration in Lollipopprobekörpern	116
IV.3.2.3	Änderung des Korrosionszustandes der Stahlproben in Lollipopkörpern durch kathodische Polarisierung	120
IV.3.2.3.1	Ermittlung des Ausgangszustandes der Lollipopproben	120
IV.3.2.3.2	Veränderungen der Korrosionszustände der Lollipopproben	123
V	DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	142
V.1	Versuche in künstlicher Betonporenlösung	142
V.1.1	Veränderung des Korrosionszustandes der Proben durch Verringerung der Chloridionenkonzentration des Elektrolyten	142
V.1.2	Veränderung des Korrosionszustandes der Proben durch Erhöhung der Hydroxidionenkonzentration in Lösung	149
V.2	Versuche in Mörtelprobekörpern	152
V.2.1	Ermittlung des Migrationskoeffizienten an Mörtelplatten	152
V.2.2	Simulation und Messung der Veränderung Chloridverteilung durch kathodische Polarisierung	154
V.2.3	Veränderung des Korrosionszustandes der Proben aufgrund sekundärer Schutzeffekte	155
VI	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	159
VII	LITERATUR	165

I Einleitung

Die Korrosion der Bewehrung von Stahlbetonbauwerken und -bauteilen verursacht jährlich weltweit einen volkswirtschaftlichen Schaden von mehreren Milliarden Euro. Broomfield [1] beziffert den Schaden allein an Parkhäusern in den Vereinigten Staaten aufgrund des Einwirkens von Tausalzen mit 50 bis 150 Millionen Dollar pro Jahr. In Deutschland zeigt sich die volkswirtschaftliche Relevanz korrosionsbedingter Bauwerksschäden unter anderem durch die steigende Zahl der Instandsetzungsmaßnahmen an chloridbelasteten Parkhäusern, Tiefgaragen und Brücken, welche zunehmend mittels innovativer Instandsetzungsverfahren wie kathodischem Korrosionsschutz ertüchtigt werden.

Die Wahrnehmung des kathodischen Korrosionsschutzes im Stahlbetonbau (KKS) als innovatives Verfahren ist weniger durch die Neuartigkeit der Methode begründet, sondern eher durch den in vielen Bereichen immer noch geringen Bekanntheitsgrad. Weltweit wird kathodischer Korrosionsschutz seit Anfang der 70er Jahre erfolgreich im Rahmen der Instandsetzung korrosionsgefährdeter bzw. durch Korrosion geschädigter Bauwerke eingesetzt. Bereits Ende der 50er Jahre wurden stahlbewehrte Betonbauwerke versuchsweise kathodisch geschützt. Aufgrund des Mangels an geeigneten Anodenmaterialien wurde die Methode jedoch zunächst nicht weiterverfolgt. Im Jahre 1974 ging aufgrund der steigenden Zahl von Instandsetzungsbedürftigen Bauteilen und dem Mangel an Methoden adäquater Dauerhaftigkeit die erste KKS Maßnahme mit leitfähigem Asphalt als Anodenmaterial in Betrieb [2]. Zwölf Jahre später, 1986, wurde die erste KKS-Anlage in Deutschland im Rahmen eines 1985 initiierten, internationalen Forschungsvorhabens, des BRITE-Projektes [3], in Betrieb genommen [4] und schützte 15 Jahre lang die durch Korrosion geschädigte Bewehrung einer Stützwand des Berliner Autobahnringes vor weiteren Querschnittsverlusten, bevor die Anlage wegen erforderlicher Umbaumaßnahmen im Jahr 2001 rückgebaut wurde. Die Entwicklung neuer und dauerhafter Anodenmaterialien führte in den letzten 10 bis 15 Jahren dazu, dass der KKS zusehends in den Fokus des Interesses von Bauherren und sachkundigen Planern bei der Instandsetzung, vorwiegend chloridgeschädigter Bauwerke, rückt.

Die Korrosionsschutzwirkung durch kathodische Polarisation für das System Stahl/Beton wurde mittlerweile hinreichend nachgewiesen und vielfach publiziert. Seit 1999 existiert die DIN EN 12696 [5], welche die Leistungsanforderungen an KKS-Systeme regelt. Trotz der, aus technischer Sicht, ausreichenden geklärten Fragestellung, ob kathodischer Korrosionsschutz ein geeignetes Mittel zum Schutz der Bewehrung von Stahlbetonbauteilen vor Korrosion ist, existieren hinsichtlich der Wirkmechanismen beim KKS bis heute nicht ausreichend geklärte Fragestellungen.

In der jüngeren Fachliteratur tauchen immer wieder Begriffe wie „kathodische Passivierung“, welche aus thermodynamischer Sicht zweifelsohne, jedoch aus Sicht der elektrochemischen Kinetik nicht erklärbar ist, oder Ausführungen über die im Verhältnis zur Korrosionsstromdichte geringen erforderlichen Schutzstromdichten beim KKS auf. Letztere werden für gewöhnlich durch die Wirkung der sogenannten sekundären Schutzmechanismen, namentlich der Chloridmigration und der Erhöhung der OH⁻-Ionenkonzentration an der Phasengrenze Stahl/Beton erklärt, ohne eine Quantifizierung der Effekte im Hinblick auf chemische Veränderungen im System vorzunehmen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass das Verhältnis zwischen Chlorid und Hydroxidionenkonzentration entscheidend für die Entstehung chloridinduzierter Lochkorrosion an Stahl in alkalischen Elektrolyten ist. Hinsichtlich möglicher Repassivierungsvorgänge bei Veränderung des Konzentrationsverhältnisses

$[Cl^-]/[OH^-]$ existieren lediglich wenige Literaturstellen, welche zudem überwiegend die Bestimmung des Repassivierungspotentials bei sonst konstanten Bedingungen behandeln. Die Interpretation des Repassivierungspotentials als kathodisches Schutzpotential erscheint in den meisten der zuvor genannten Fälle notwendig, da bei der Repassivierung die Stromdichte-Potential-Kurve im anodischen verbleiben müsste, sie aber in der Regel auf Höhe des sog. Repassivierungspotentials einen Nulldurchgang erfährt und zum kathodischen wechselt. Es ist daher sinnvoll, nicht nur die Begriffe Passivität und Repassivierung, sondern weiterhin den Einfluss der sekundären Schutzmechanismen auf das Korrosionsverhalten und die im System verbleibende Korrosionsrate hin zu untersuchen.

Aus den zuvor genannten Gründen stehen die Effekte, welche durch die sekundären Schutzmechanismen beim kathodischen Korrosionsschutz von Stahl in Beton hervorgerufen werden, hinsichtlich des Korrosionsverhaltens von Bewehrungsstahl in chloridhaltigen alkalischen Medien im Fokus dieser Arbeit. Ausgehend von Untersuchungen in künstlicher Betonporenlösung, welche die getrennte Quantifizierung der Effekte aus Chloridmigration und Erhöhung der OH^- -Ionenkonzentration ermöglichen, wird mittels weiterführender Experimente an Stahl in Mörtelprobekörpern ein Modell zur Beschreibung der Auswirkungen und Wirkungsweise der sekundären Schutzeffekte, mit Fokus auf der Chloridmigration, beim KKS entwickelt. Die Verifikation des Modells wird anhand numerischer Simulation der Transportprozesse sowie dem Beschreiben der Veränderung der Kinetik der kathodischen Teilreaktion vorgenommen.

Die Ziele dieser Arbeit sind dementsprechend die Klärung der Begriffe Passivität und Repassivierung beim KKS auf Grundlage elektrochemischer Versuche am System Stahl/Beton bzw. Stahl/alkalischer Elektrolyt, sowie die Quantifizierung der Veränderungen der chemischen Umgebung des Stahls, welche durch kathodische Polarisation hervorgerufen werden und deren Einfluss auf die im System verbleibende Korrosionsrate, wenn keine externe Polarisation mehr erfolgt.

II Literatur und Stand der Forschung

II.1 Grundlagen und Ursache der Korrosion

Metalle werden für gewöhnlich durch Verhüttung aus ihren oxydischen Erzen gewonnen. Durch Zufuhr großer Energiemengen werden die in der Natur vorkommenden Oxyde in ihre metallische Form umgewandelt. Nach dieser Umwandlung besitzen die Metalle gegenüber dem oxydischen Zustand ein vergleichsweise hohes Energieniveau, das umso höher ist, je mehr Energie bei der Umwandlung aufgebracht werden muss. Die Erzeugung von Stahl auf Erzbasis bedarf beispielsweise einer Energiemenge je erzeugtem Kilogramm von 16 MJ - 27 MJ. Zum Vergleich dazu benötigt die Erzeugung von Aluminium aus Bauxit in etwa die 10-fache Energiemenge je Kilogramm, zwischen 160 MJ und 240 MJ. Da jeder Stoff naturgemäß den Zustand des geringsten Energieniveaus anstrebt, befinden sich die Metalle nach ihrer Umwandlung in einem thermodynamisch instabilen, weil energiereichen, Zustand und haben je nach Höhe des Energieniveaus im Vergleich zum energiearmen, oxydischen Zustand, verschieden starke Korrosionsneigungen.

Die sog. „Spannungsreihe der Metalle“, bzw. deren erweiterte Darstellung bei Kaesche [6], ermöglicht Abschätzungen zur Korrosionsbereitschaft verschiedener Metalle anhand ihres Normalpotentials E_x^0 bzw. der Gleichgewichtsspannung U_i^0 bei abweichender Metall- und Wasserstoffionenaktivität ($a_{Me^{z+}} = 10^{-6}$ mol/l und $a_{H^+} = 10^{-7}$ mol/l) mit und ohne Sauerstoff. Das Normalpotential E_x^0 lässt sich nach Gleichung 2 aus der Änderung der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 (1) und der zugehörigen Elektrodenreaktion unter Standardbedingungen berechnen; mit: ΔG_{298}^0 der Änderung der freien Standardreaktionsenthalpie bei 298 K, ν_i der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Ionen der Spezies i , G_i^0 der freien Standardbildungsenthalpie der i -ten chemischen Verbindung, n der Wertigkeit der Reaktion und F der Faraday-Konstanten ($F = 96485 \text{ As}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$\Delta G_{298}^0 = \sum_i \nu_i G_i^0 = -n \cdot F \cdot E_x^0 \quad (1)$$

$$E_x^0 = -\frac{\Delta G_{298}^0}{n \cdot F} \quad (2)$$

Thermodynamische Berechnungen dieser Art bilden ebenfalls die Grundlage für die Erstellung von Potential-pH-Wert-Diagrammen, den sog. Pourbaix-Diagrammen [7]. Pourbaix errechnete anhand der Nernst-Gleichung (3) die Gleichgewichtspotentiale bezüglich der Standardwasserstoffelektrode (SHE) verschiedener Elektrodenreaktionen für eine angenommene Metallionenaktivität von $a_{Me^{z+}} = 10^{-6}$ mol/l und pH-Werte zwischen -2 und 16.

$$E_0 = \frac{\Delta G^0}{n \cdot F} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \prod a_i^{\nu_i} \quad (3)$$

Das Ergebnis derartiger Berechnungen sind pH-Wert abhängige Potentialbereiche, in denen die jeweils betrachteten Spezies thermodynamisch stabil sind. Abbildung 1 zeigt beispielhaft das Pourbaix-Diagramm für Eisen in sauerstofffreiem Medium.

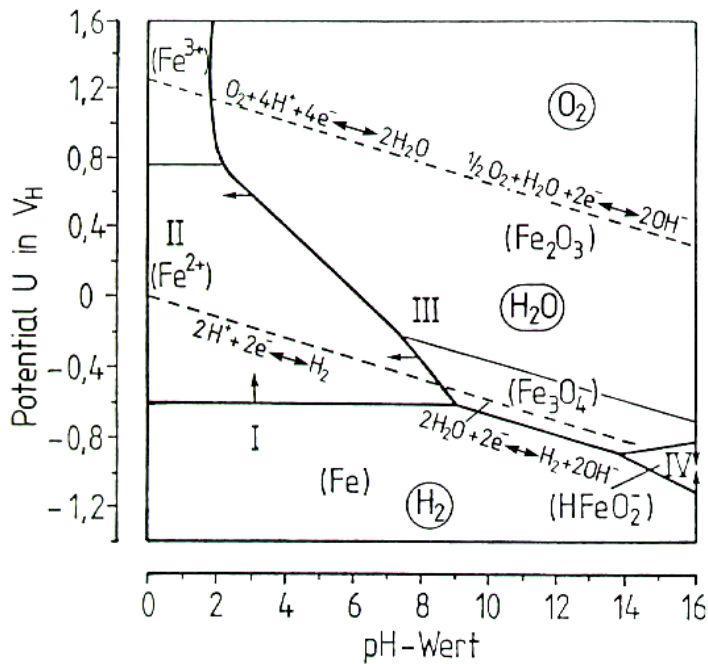


Abbildung 1: Potential-pH-Diagramm für Eisen in wässriger Lösung mit $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}$ mol/l aus [8]

Man erkennt neben den Bereichen I-IV, in denen Eisen sowie die Oxyde Fe_3O_4 bzw. Fe_2O_3 stabil sind (I und III), Eisen als Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} (II) oder unter der Bildung von Ferraten in Lösung geht (IV), als gestrichelte Linien die Gleichgewichtspotentiale der Wasserstoff- und der Sauerstoffelektrode. Solche Zustandsdiagramme geben wertvolle Informationen bezüglich möglicher Reaktionen und Bereiche, in denen die jeweils betrachteten Reaktionen stattfinden können. Sie geben jedoch keinen Aufschluss über die Reaktionskinetik, d.h. die Geschwindigkeit mit der die Reaktionen an den betreffenden Elektroden ablaufen.

Die Reaktionsrate, d.h. die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion an einer Elektrode, hängt üblicherweise von der Aktivierungsenergie der langsamsten Teilreaktion ab, wobei sich die Gesamtreaktion aus einer Sequenz von n-Teilschritten zusammensetzen kann. Jeder dieser Teilprozesse trägt dabei mit der für ihn spezifischen Überspannung η_i zur Gesamtüberspannung $\eta = \sum_i \eta_i$ bei, wobei die Überspannung selbst definiert ist als: $\eta = E - E_0$, der Differenz zwischen dem Gleichgewichtspotential der Elektrode und dem Potential, welches sich bei Stromfluss durch die Elektrode einstellt. Aufgrund der Bedingung, dass sich an der Elektrode ein Gleichgewichtspotential bei Außenstromlosigkeit einstellt, kann der Begriff Überspannung streng genommen nur für Elektroden verwendet werden an denen lediglich eine Reaktion abläuft, also entweder für Redoxelektroden oder Metallelektroden, vgl. [9]. Im Normalfall ist dann einer der Teilprozesse geschwindigkeitsbestimmend und somit für die Gesamtüberspannung η maßgebend. Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der möglichen Teilprozesse des gesamten Elektrodenprozesses mit den jeweils zugehörigen Überspannungen.

Tabelle 1: Elementare Reaktionsschritte eines Elektrodenprozesses mit zugehörigen Überspannungen nach [10]

Teilprozess	Zugehörige Überspannung η_i
Diffusion reagierender Spezies zur Elektrode	Diffusionsüberspannung η_D
Vorgelagerte Reaktion	Reaktionsüberspannung η_r
Adsorption	-
Durchtrittsreaktion	Durchtrittsüberspannung η_d
Desorption	-
Nachgelagerte Reaktion	Reaktionsüberspannung η_r
Diffusion der Reaktionsprodukte	Diffusionsüberspannung η_D
$\eta = \eta_D + \eta_r + \eta_d$	

Trägt man die zur Polarisation der Elektrode benötigte Stromdichte i in Abhängigkeit von der Überspannung auf, so erhält man einen exponentiellen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Überspannung, welcher sich durch die Butler-Vollmer-Gleichung beschreiben lässt. Bei Berücksichtigung der Transporthemmung bei großen Überspannungen ergibt sich folgender formelmäßiger Zusammenhang:

$$i = \frac{i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right]}{1 + \frac{i_0}{i_d^+} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \frac{i_0}{i_d^-} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right)} \quad (4)$$

Mit i der Stromdichte (A/m²), i_0 der Austauschstromdichte (A/m²) bei $\eta = 0$, i_d^+ der anodischen Diffusionsgrenzstromdichte (A/m²), i_d^- der kathodischen Diffusionsgrenzstromdichte (A/m²), dem Durchtrittsfaktor α (-), der Temperatur T (K), der Faraday-Konstanten F (As/mol) und der allg. Gaskonstanten R (J/(mol·K)).

Im Falle elektrochemischer Korrosionsvorgänge, welche grundsätzlich aus einem anodischen (5) und einem kathodischen (6) Teilprozess bestehen, gelten die o.g. dargestellten Überlegungen analog, vgl. [10].



Da technisch relevante Korrosionsvorgänge im Allgemeinen nicht in redoxsystemfreien Elektrolyten stattfinden, sondern beispielsweise in sauerstoffhaltigen korrosiven Medien, stellt sich bei

Außenstromlosigkeit anstelle des Gleichgewichtspotentials ein Mischpotential zumindest zweier Elektroden ein. Wie in [10] dargelegt führt die Betrachtung solcher Mischelektroden wiederum zu einer Butler-Volmer-Gleichung der Form (4). Definitionsgemäß muss nun jedoch an Stelle der Überspannung η die Polarisation $\pi = E - E_{corr}$ in die Gleichung aufgenommen werden.

Weiterführende Grundlagen zur elektrochemischen Thermodynamik, zur elektrochemischen Kinetik und zur Elektrochemie lassen sich unter Anderem in den Literaturstellen [6, 9, 11-13] finden.

II.2 Korrosion von Stahl in Beton

Im Normalfall ist Stahl im Beton durch die hohe Alkalität der Betonporenlösung, bei pH-Werten zwischen 12,5 und 14, vor Korrosion geschützt [14, 15]. Unter diesen Bedingungen bildet sich eine wenige nm dicke Oxydschicht, die sog. Passivschicht, auf der Stahloberfläche aus, welche die weitere Eisenauflösung so stark hemmt, dass sie technisch vernachlässigbar ist. Zum Aufbau und zur Art von Passivschichten existiert eine Fülle von Literaturstellen, ebenso ist der Begriff Passivität an sich nicht trivial, daher soll auf seine Bedeutung für Eisen bzw. Stahl in wässrigen Medien und in Beton im Kapitel II.4 genauer eingegangen werden.

Die Porenräume des Betons sind je nach Umgebungsbedingungen gänzlich oder teilweise mit Porenwasser gefüllt. Hunkeler zeigt in [16] den Zusammenhang zwischen relativer Feuchte und Wassergehalt des Betons als Sorptionsisotherme, vgl. Abbildung 2.

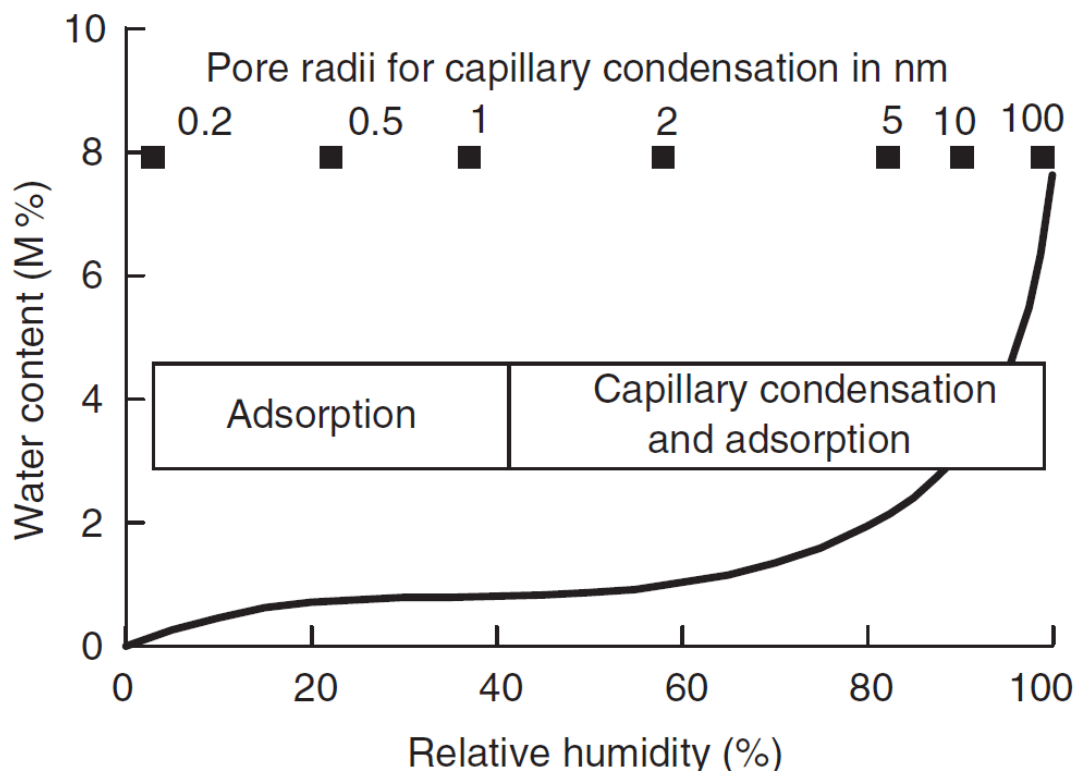


Abbildung 2: Typische Sorptionsisotherme für Beton aus Hunkeler [16]

Für elektrochemische Korrosionsvorgänge im Beton ist von entscheidender Bedeutung, dass anodische und kathodische Bereiche der Stahloberfläche sowohl elektrisch als auch elektrolytisch in Kontakt stehen. Es ist daher leicht verständlich, dass der Porensättigungsgrad des Betons und damit

entsprechend der Abbildung 2 ebenso die Umgebungsbedingungen einen entscheidenden Einfluss auf die Korrosion von Stahl in Beton haben. Neben dem Porensättigungsgrad ist die Verfügbarkeit von Sauerstoff eine entscheidende Größe für Korrosionsvorgänge im Beton. Der für das System Stahl in Beton bei örtlicher Korrosion ebenso wie bei gleichmäßiger Flächenkorrosion wesentliche kathodische Teilprozess ist die Sauerstoffreduktion nach Gleichung 6a:



In Abbildung 3 ist schematisch der Zusammenhang zwischen relativer Feuchte und Sauerstoffdiffusionskoeffizient $D(O_2,C)$ im Beton dargestellt.

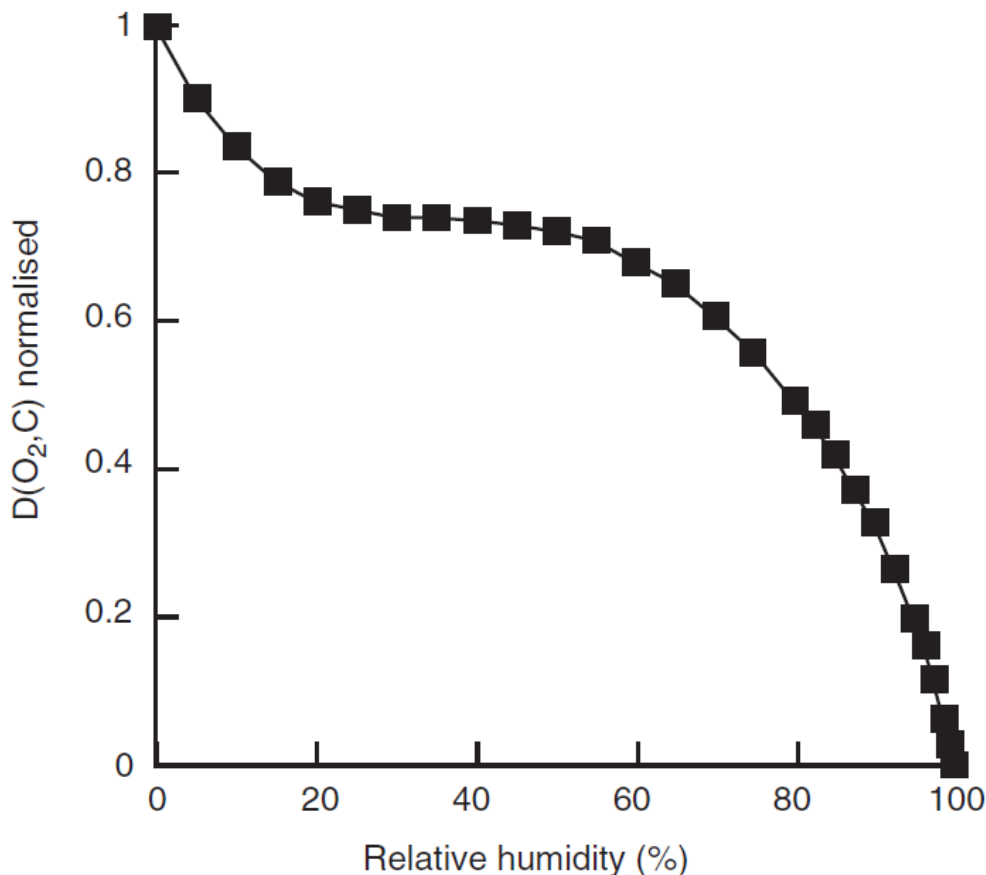


Abbildung 3: Normalisierter Diffusionskoeffizient $D(O_2,C)$ als Funktion der relativen Umgebungsfeuchte aus [16]

Aus den o.g. Betrachtungen wird deutlich, dass Stahl im Beton nur dann signifikant korrodieren kann, wenn nicht nur ausreichend Feuchtigkeit im Beton zur Verfügung steht sondern ebenfalls genügend Sauerstoff im System vorhanden ist.

Neben den Umgebungsbedingungen haben noch eine Reihe anderer Faktoren, wie z.B. die verwendete Zementart und ggf. Zusatzstoffe wie Flugasche oder Silikastaub etc., Einfluss auf die Korrosion von Stahl in Beton.

Damit Stahl im Beton überhaupt korrodieren kann, ist die wesentlichste Voraussetzung jedoch die Veränderung der chemischen Umgebung des Stahls derart, dass die schützende Passivschicht instabil wird und Eisen verstärkt in Lösung gehen kann. Eine solche Depassivierung kann im Prinzip aufgrund

zweier unterschiedlicher Mechanismen stattfinden, welche in den folgenden zwei Kapiteln kurz erläutert werden.

II.2.1 Korrosion durch Karbonatisierung

Wenn Kohlenstoffdioxid (CO_2) aus der Luft in den Beton eindringt, sinkt der pH-Wert der Betonporenlösung von 12,5 bis 14 auf Werte zwischen 6 und 9 ab. Dabei bleibt der pH-Wert solange im Bereich von 12,5 bis sämtliches $\text{Ca}(\text{OH})_2$, welches den Alkalitätspuffer der Betonporenlösung bildet, umgesetzt wurde. Mit Hilfe der Gleichungen 7 - 9c werden die wesentlichen, bei der Karbonatisierung stattfindenden, Reaktionsschritte dargestellt.



Wie Koelliker in [17, 18] darlegt, ist, aufgrund von Gleichung 8, die Wahrscheinlichkeit, dass NaOH und KOH karbonatisieren solange noch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Verfügung steht, gering. Die Reaktionsschritte 9a und 9b werden daher erst dann wahrscheinlich, wenn das vorhandene $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu CaCO_3 umgesetzt wurde und aufgrund seiner geringen Löslichkeit größtenteils ausgefallen ist.



Für die Karbonatisierung und damit für die Absenkung des pH-Wertes der Betonporenlösung ist das Gleichgewicht zwischen Karbonat und Bi-Karbonat, vgl. Gleichungen 9a - 9c, ebenfalls von entscheidender Bedeutung, da das gleichzeitige Vorhandensein von CO_3^{2-} und HCO_3^- Ionen als pH-Puffer wirkt. Für das Fortschreiten der Karbonatisierung ist folglich wiederum der CO_2 Gehalt der Umgebungsluft, sowie das Vorhandensein von Wasser im Beton entscheidend.



Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, dass bei pH-Werten kleiner 9 der Bereich der Passivität (III) verlassen wird und Eisen als Fe^{2+} in Lösung gehen kann (Bereich II). Wie bereits weiter oben beschrieben, werden bei dieser Darstellung keine kinetischen Faktoren, wie z.B. die korrosionshemmende Wirkung von Deckschichten oder Transporthemmung, berücksichtigt. Aufgrund der Tatsache, dass es sich im Falle der Karbonatisierung um einen überwiegend flächigen Korrosionsvorgang handelt, der sich zudem durch das Aufwachsen von Korrosionsprodukten selbst hemmt, ist, anders als bei der im folgenden Kapitel beschriebenen Lochkorrosion, mit vergleichsweise geringen Korrosionsraten zu rechnen. Aufgrund des, gegenüber dem Stahl, deutlich größeren Volumens der Korrosionsprodukte, verlieren karbonatisierte Stahlbetonbauteile ihre Integrität normalerweise eher durch Querschnittsverluste des Betons, als durch Verminderung des Stahlquerschnitts.

II.2.2 Chloridinduzierte Korrosion

In der DIN EN ISO 8044 [19] wird der Begriff Lochkorrosion als „örtliche Korrosion ..., die zu Löchern führt, d.h. zu Hohlräumen, die sich von der Oberfläche in das Metallinnere ausdehnen“ beschrieben. Dabei beschränkt sich der Begriff Lochkorrosion nicht ausschließlich auf chloridinduzierte Korrosion, sondern auf alle Korrosionsarten mit dem zuvor beschriebenen Erscheinungsbild. Nach o.g. Definition wäre die Passivität eines Metalls bzw. einer Legierung keine Voraussetzung für das Auftreten von Lochkorrosion. Kaesche stellt in [6] fest: „... Die eigentlich wichtigen Fälle sind die des Lochfraßes passiver Metalle,...“, was letztlich auch für Stahl in Beton gilt. Für die Initiierung der Lochkorrosion an passiven bzw. passivierten metallischen Werkstoffen bilden die Halogenide die wichtigste Gruppe von Anionen, von denen wiederum das Chlorid für das System Stahl in Beton hauptsächlich für Lochkorrosionsschäden verantwortlich ist.

Eine wesentliche Voraussetzung zur Initiierung und Stabilisierung der Lochkorrosion passiver Metalle ist das Überschreiten des sog. Lochkorrosionspotentials E_L . Kaesche beschreibt in [6]: „...das Lochfraßpotential ε_L ... hängt, ..., vom pH-Wert der Lösung nicht ab ... Typisch ist, daß ε_L mit zunehmender Cl-Konzentration negativer wird.“. Das bei Kaesche beschriebene Lochfraßpotential ε_L ist mit dem hier verwendeten Begriff Lochkorrosionspotential identisch und nach [19] definiert als: „niedrigster Wert des Korrosionspotentials ..., bei dem in einem bestimmten Korrosionsmedium Löcher auf einer passiven Oberfläche entstehen können“. Im Falle der Existenz von E_L ist Passivität definitionsgemäß eine notwendige Voraussetzung. Eine weitere Erscheinungsform der örtlichen Korrosion ist die sog. Muldenkorrosion. Diese Form der örtlichen Korrosion wird zwar in [19] nicht explizit beschrieben, kann aber in der Praxis häufig beobachtet werden.

In der Literatur wird der Begriff Lochkorrosion oftmals nicht deutlich genug vom allgemeinen Phänomen der örtlichen Korrosion abgegrenzt. Daher soll im Folgenden der Begriff Lochkorrosion ausschließlich für örtliche Korrosionserscheinungen an sonst passiven Metallen verwendet werden, d.h. die Existenz von E_L wird vorausgesetzt. In allen anderen Fällen wird der Elektrodenzustand vor der Entstehung örtlicher Korrosionserscheinungen diskutiert werden.

Über die Lochkorrosion passiver Metalle und Legierungen existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen, wobei der Mechanismus in Gänze bislang nicht erschlossen wurde. Die gängigsten Theorien zu den Startvorgängen der Lochkorrosion sind der Penetrationsmechanismus, der Adsorptionsmechanismus und der Schichtrissmechanismus, welche ausführlich unter anderem in [6, 20] dargestellt werden.

Marcus et. al. entwerfen in [21] ein Modell zur Initiierung der Lochkorrosion, welches den kristallinen Charakter der Passivschicht und die damit verbundenen Inhomogenitäten an den Korngrenzen des Passivoxids in den Vordergrund der Betrachtungen stellt. Es wird herausgestellt, dass sog. „Nanopits“ bereits ohne das Einwirken von Chloriden oder anderen Halogeniden im Passivoxid entstehen. Sind Chloride gar nicht bzw. nicht in ausreichender Konzentration im Elektrolyten vorhanden, repassivieren derartige „Nanopits“ direkt nach ihrer Entstehung wieder. Bei ausreichender Konzentration stehen Cl^- und OH^- bzw. O^{2-} in Konkurrenz zueinander, wobei je nach Art und Weise der Entstehung des vorangehenden „Nanopits“ den drei zuvor genannten Mechanismen (Adsorption, Schichtriss und Penetration) Rechnung getragen wird. Die Beobachtungen von Marcus et. al. stehen in guter Übereinstimmung zu den bei Klapper in [22] beschriebenen Untersuchungen von Göllner. Es ist daher wahrscheinlich, dass

lochkorrosionsauslösende Halogenide, wie Chloride, eher die Repassivierung verhindern als dass sie Passivschichtdurchbrüche aktiv hervorrufen.

In verschiedenen Publikationen, unter anderem auch in [6] wird auf die inhibierende Wirkung von OH⁻-Ionen eingegangen. Für 18 8-CrNi-Stahl wurde diesbezüglich von Leckie und Uhlig [23] der folgende formelmäßige Zusammenhang (10) gefunden.

$$\log(a_{Cl^-}) = 1,62 \cdot \log(a_{OH^-})_{krit} + 1,84 \quad (10)$$

Andere Autoren beschreiben ähnliche für das Auslösen der Lochkorrosion kritische Zusammenhänge zwischen Chlorid- und Hydroxidionen für Stahl in Beton und in künstlicher Betonporenlösung. Breit gibt in [24] folgendes an,

$$\log(c_{Cl^-})_{krit} = 1,5 \cdot \log(c_{OH^-}) - 0,245 \quad (10a)$$

während Angst et. al. in [25] eine Übersicht über die in der Literatur angegebenen kritischen Verhältniswerte von $[Cl^-]/[OH^-]$ angeben und die teilweise drastischen Unterschiede (0,09 – 45) in Relation zu Parametern wie Versuchsaufbau, Testmethode, Art der Chloridquelle und des Chlorideindringens in das jeweils betrachtete Medium, sowie dem Medium selbst etc. setzen.

Die Ermittlung von Lochkorrosionspotentialen steht bei den meisten der Untersuchungen zur kritischen lochkorrosionsauslösenden Chloridkonzentration nicht im Vordergrund, was nach Kaesche [6] auch nicht notwendig ist, da das Lochkorrosionspotential, wie auch von Vetter und Strehblow [26] gezeigt wurde, lediglich von der Chloridionenkonzentration abhängig ist, jedoch nicht vom pH-Wert des Mediums. Die o.g. Autoren konnten in [26] weiterhin feststellen, dass mit steigendem pH-Wert der Lösung auch die Lochkorrosionsneigung abnimmt, weswegen die dort vorgenommenen Untersuchungen zum Lochkorrosionspotential im alkalischen Elektrolyten nach starker kathodischer Vorpolarisation, d.h. an kathodisch aktivierten Proben, durchgeführt wurden.

Berücksichtigt man, dass E_L mit steigender Chloridkonzentration negativer wird, erscheint vor dem Hintergrund der Gleichungen 10 und 10a, die belegen, dass mit steigender OH⁻-Ionenkonzentration auch die kritische Chloridkonzentration steigt, die Aussage, dass E_L unabhängig vom pH-Wert sei als unwahrscheinlich. Leckie und Uhlig zeigen in [23] dass das Lochkorrosionspotential von 18 8-CrNi-Stahl im pH-Wertebereich zwischen 0 und ca. 6 zwar weitgehend unabhängig vom pH-Wert ist, dieser jedoch bei Werten größer 7 einen starken Einfluss hat und E_L von etwa 0,4 V bei pH = 8 auf fast 1 V bei pH = 10 ansteigt.

Alonso et. al. [27] geben für Stahl in Beton E_L in Abhängigkeit von $\lg[Cl^-]/[OH^-]$ an, vgl. (10b):

$$E_L = -465 \cdot \lg \frac{(c_{Cl^-})}{(c_{OH^-})} - 24 \quad (10b)$$

und kommen zu dem Schluss, dass diese Beziehung für Potentiale kleiner -200 mV gegenüber der gesättigten Kalomelektrode (SCE) gilt. Bei positiveren Werten als -200 mV_{SCE} ist das kritische Verhältnis von $[Cl^-]/[OH^-] = 1,76 \pm 0,03$.

Frankel gibt in [28] eine Übersicht über die kritischen Faktoren bei der Lochkorrosion und beschreibt den Zusammenbruch der Passivschicht, welcher der initiierende Schritt zur Lochkorrosion ist, als den wahrscheinlich am wenigsten verstandenen Aspekt bezüglich des Phänomens Lochkorrosion. Für das System Stahl in Beton bzw. in alkalischen Elektrolyten wird die Gültigkeit dieser Aussage allein durch

die Fülle der Veröffentlichungen über korrosionsauslösende Chloridkonzentrationen und den zum Teil sehr unterschiedlichen Ergebnissen deutlich.

Hinsichtlich der Wachstumskinetik bei stabiler Lochkorrosion existieren ebenfalls unterschiedliche Auffassungen über die geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse. Böhni erläutert in [29] verschiedene Theorien zur Wachstumskinetik bei stabiler Lochkorrosion. Ausgehend von einer anfänglich sehr hohen Wachstumsgeschwindigkeit, die sich durch Stromdichten von einigen A/cm² auszeichnet, wird die fortschreitende Lochkorrosion durch eine diffusions-, bzw. widerstandskontrollierte Wachstumsrate beschrieben. Während bei diffusionskontrolliertem Wachstum die Ausbildung einer Salzschrift auf dem Lochgrund verantwortlich für die Diffusionskontrolle der Metallauflösung ist, wird bei Ohmscher Kontrolle die Entwicklung großer Mengen an Wasserstoff im Loch beobachtet, wodurch ein hoher Ohmscher Spannungsabfall im Lochelektrolyten erklärt wird. Auffällig ist im Hinblick auf die beschriebenen Kontrollmechanismen, dass die Theorie zur Salzschriftbildung überwiegend auf Grundlage von Untersuchungen an Eisenwerkstoffen mit elektrisch gut leitfähigen Passivoxiden entstanden sind, während das widerstandskontrollierte Lochwachstum z.B. an Aluminium- und Titanwerkstoffen, mit elektrisch sehr schlecht leitendem Passivoxid beobachtet werden konnte.

Kaesche erläutert in [6] ebenfalls verschiedene Theorien zur Wachstumskinetik der Lochkorrosion und merkt an, dass in den meisten Untersuchungen zur Lochkorrosion eine Betrachtung der Leitfähigkeit des Passivoxids, welches an den nichtaktiven Stellen der Elektrode unzweifelhaft vorhanden ist, fehlt. Die Berücksichtigung der Eigenschaften der Passivschichten erscheint sinnvoll, da die Korrosionsrate im Loch wesentlich durch die Elementwirkung zwischen aktiven und passiven Oberflächenbereichen der Elektrode und damit durch die kathodischen Eigenschaften der Passivschicht, beeinflusst wird. Für die Lochkorrosion von Eisen in schwach alkalischer, chloridhaltiger Lösung kann das in Abbildung 4 dargestellte Reaktionsschema angenommen werden.

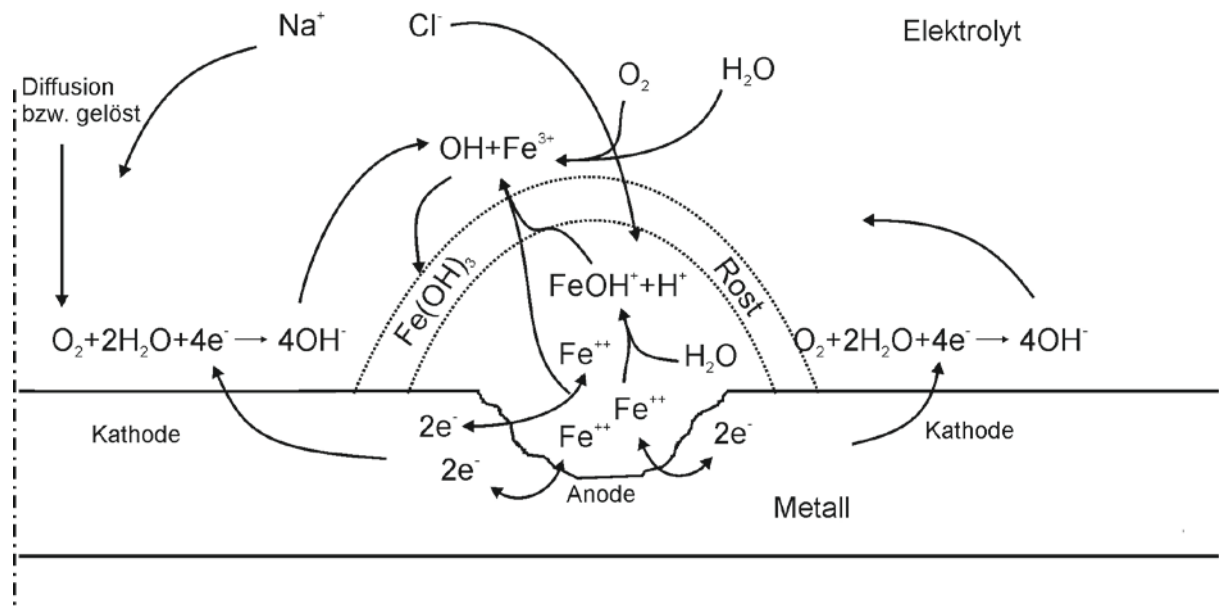


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Mechanismus der Lochkorrosion in Anlehnung an Kaesche [6]

Nach der Initiierungsphase kommt es im Loch durch Hydrolyse des Kations, vgl. (11a) und (11b) zur Ansäuerung des Lochelektrolyten:



Nach ausreichender Ansäuerung kann im Loch ein zusätzlicher kathodischer Teilprozess nach Gleichung 11b stattfinden:



Die Chloride wirken bei den o.g. Reaktionen als Katalysator und verhindern, wiederum unter der Voraussetzung ausreichender Konzentration, die Repassivierung des Loches. Die Potentialdifferenz zwischen lokaler Anode und umgebenden Kathoden bewirkt bei diesem Prozess die Migration der Chloride in den Lochelektrolyten, vorausgesetzt dass die Deckschicht aus Korrosionsprodukten über dem Loch offenporig genug ist, um diese nicht zu unterbinden. Beck [30] bezeichnet den Anteil des Korrosionsstromes der durch die Hydrolyse im Loch hervorgerufen wird als Eigenkorrosion und beziffert diesen für das System Stahl in Beton mit 10% - 50% der Gesamtkorrosion. Anhand von Abbildung 4 wird deutlich, dass folgende Faktoren für das Fortschreiten und die Stabilität der Lochkorrosion von Eisen in schwach alkalischen Elektrolyten wesentlich sind:

- Ein ausreichendes Angebot an Sauerstoff muss im umgebenden Medium vorhanden sein, damit die kathodische Teilreaktion außerhalb des Loches stattfinden kann.
- Chloride müssen in ausreichendem Maß in das Loch transportiert werden können.
- Wasser muss in ausreichendem Maß zur Verfügung stehen.
- Der Abtransport der Korrosionsprodukte aus dem Lochelektrolyten muss möglich sein.

Ist eine der o.g. Voraussetzungen nicht, oder nur zum Teil erfüllt, wirkt sich das als zusätzlicher Widerstand im Korrosionssystem aus, der beim Fortschreiten der Korrosionserscheinung überwunden werden muss.

Aus den bisher betrachteten Mechanismen zur Korrosion sowie im speziellen zur Korrosion von Stahl in Beton wird deutlich, dass jeder einzelne Teilprozess, ob nun anodischer oder kathodischer Natur oder auch Transportprozess Anteil an der Reaktionskinetik hat. Will man daher das System vor dem Fortschreiten oder vor der Initiierung der Korrosion schützen, kann es sinnvoll sein, einzelne oder mehrere Teilprozesse derart zu beeinflussen, dass der Gesamtwiderstand der Reaktion erhöht wird, um so die im System verbleibende restliche Korrosionsrate auf technisch vernachlässigbare Werte abzusenken. Eine Möglichkeit zur Beeinflussung einzelner Teilprozesse bilden die elektrochemischen Schutzverfahren, welche im Folgenden erläutert werden.

II.3 Elektrochemische Schutzverfahren

Als elektrochemische Schutzverfahren für Stahl in Beton kommen in der Praxis ausschließlich solche Verfahren vor, bei denen die Bewehrung kathodisch polarisiert wird. Anodischer Korrosionsschutz ist zwar prinzipiell im Fall von karbonatisierungsinduzierter Korrosion denkbar, vgl. Abbildung 1, würde jedoch bei gleichzeitiger, wenn auch geringer, Chloridbelastung zu einer erheblichen Erhöhung des Korrosionsrisikos führen. Die für das System Stahl in Beton relevanten elektrochemischen Schutzverfahren sind daher die elektrochemische Realkalisierung, der elektrochemische Chloridentzug und der kathodische Korrosionsschutz. Die beiden erstgenannten Verfahren können aufgrund der vergleichsweise hohen erforderlichen Treibspannungen ausschließlich mit Hilfe von Fremdstromsystemen angewendet werden, während im letzteren Fall auch galvanische Systeme in Frage kommen.

II.3.1 Elektrochemische Realkalisierung

Das Prinzip der elektrochemischen Realkalisierung beruht im Wesentlichen auf zwei grundlegenden Vorgängen. Zum einen wird durch die starke kathodische Polarisierung der Bewehrung die OH^- -Ionenkonzentration in der näheren Umgebung des Stahl derart erhöht, dass sich nach ausreichend langer Betriebsdauer (im Normalfall einige Tage bis Wochen) ein pH-Wert zwischen 13 und 14 [31] einstellt, wodurch der Stahl wieder in den Zustand der Passivität versetzt werden soll. Die kathodischen Teilprozesse, welche bei der Realkalisierung in Frage kommen, sind dabei die Sauerstoffreduktion nach Gleichung 6a und aufgrund der hohen Treibspannungen die Wasserersetzung nach Gleichung 12



Beide Reaktionen führen zur Erhöhung der Hydroxidionenkonzentration auf der Stahloberfläche, wobei die OH^- -Ionen aufgrund des elektrischen Feldes zwischen Anode und Kathode zur Anode migrieren und aufgrund der chemischen Potentialdifferenz, bzw. des Konzentrationsgefälles, ebenfalls von der Stahloberfläche in den karbonatisierten Beton diffundieren. Zum Anderen wird der Beton mit einer alkalischen Lösung, zumeist Na_2CO_3 -Lösung (in manchen Fällen auch K_2CO_3 oder Li_2CO_3) beaufschlagt, sodass die Alkalimetalle migrieren, diffundieren und aufgrund kapillarer Transportvorgänge zur Kathode wandern können, während die Karbonate vorwiegend aufgrund von Diffusion und kapillarem Saugen in den Beton eindringen können. Die Karbonate dienen dabei weniger zur Erhöhung des pH-Wertes, da der Gleichgewichts-pH-Wert der $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Lösung unter atmosphärischen Bedingungen zwischen 10 und 11 liegt, was nicht zwangsläufig für eine vollständige Repassivierung der Stahloberfläche ausreichend ist, sondern in der Verhinderung weiterer Karbonatisierung. Die Karbonatlösung liefert entsprechend der Gleichung 9a eine sog. CO_2 -Falle, wodurch das weitere Vordringen der Karbonatisierungsfront behindert wird. Entscheidend für die Nachhaltigkeit der Maßnahme ist jedoch, in welchem Maß die Alkalimetalle zur Kathode migrieren und dort für die Stabilisierung des durch die kathodische Teilreaktion stark erhöhten pH-Wertes sorgen können.

Mietz beschreibt die zuvor genannten Mechanismen ausführlich in [31, 32] und stellt die Ergebnisse einer umfangreichen Forschungsarbeit auf dem Gebiet der elektrochemischen Realkalisierung dar. Ziel dieser Forschungsarbeit war die Klärung der relevanten Mechanismen sowie des Einflusses verschiedener Parameter, wie applizierte Stromdichte und Versuchsdauer, auf die Dauerhaftigkeit und die Wirksamkeit der Maßnahme. Als wesentliche Erkenntnisse der o.g. Forschungsarbeit wurde festgehalten, dass die repassivierende Wirkung der elektrochemischen Realkalisierung durch anodische Polarisierungstests nachgewiesen werden konnte, der Erfolg maßgeblich durch die elektrochemischen Reaktionen an der Stahloberfläche bedingt wird und das Eindringen des alkalischen Elektrolyten in den Beton im Wesentlichen durch Diffusion und Absorption hervorgerufen wird. Weiterhin hat sich gezeigt, dass der häufig verwendete Phenolphthalein-Test nicht geeignet ist, um eine eventuelle Repassivierung nachzuweisen und dass die Repassivierung zumindest bei einem Teil der Probekörper unter bestimmten Bedingungen nicht dauerhaft war.

Banfill befasst sich in einer Forschungsarbeit [33] mit den Auswirkungen der elektrochemischen Realkalisierung auf die Betoneigenschaften und kommt zu dem Schluss, dass alle relevanten Betoneigenschaften durch die Realkalisierung positiv beeinflusst werden und sogar eine eventuell vorkommende Alkali-Silika-Reaktion positiv beeinflusst wird.

González et. al. [34] widmen sich ebenfalls der Effektivität der elektrochemischen Realkalisierung unter besonderer Berücksichtigung von Korrosionsprodukten, welche durch Karbonatisierung auf der Stahloberfläche gebildet wurden. Zu diesem Zweck wurden aus einem 29 Jahre alten, durch Karbonatisierung geschädigten Bauwerk, korrodierte Betonstähle entnommen und vergleichend in gebeiztem, metallisch blankem Zustand und in korrodiertem Zustand in gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung und nicht-karbonatisiertem Mörtel untersucht. González et. al. kommen zu dem Schluss, dass die elektrochemische Realkalisierung zwar nicht als Ende der Instandsetzung angesehen werden kann, jedoch ein möglicher Weg zur Repassivierung der Bewehrung karbonatisierungsgeschädigter Bauwerke ist. Wesentlich für den erneuten Schutz der Bewehrung ist dabei der Vorschädigungsgrad. Es konnte festgestellt werden, dass lediglich leicht vorgeschädigte Bewehrung repassiviert werden kann, stark vorkorrodierte Stähle jedoch, auch nach erfolgter Realkalisierung, aktiv bleiben. Daraus folgernd wird der präventive Charakter des Schutzverfahrens herausgestellt.

Yeih und Chang befassen sich in [35] mit der Wirksamkeit der elektrochemischen Realkalisierung. Im Fokus der Arbeit stehen neben der Realkalisierungstiefe, dem pH-Wert in der Umgebung des Stahls und Korrosionsratenmessungen auch verschiedene mechanische Eigenschaften des Betons bzw. der Einfluss der Realkalisierung auf diese Eigenschaften. Im Gegensatz zu Banfill [33] stellten Yeih und Chang fest, dass durch die starke kathodische Polarisation sowohl die Druckfestigkeit als auch der E-Modul und die Stahl/Beton Verbundfestigkeit sanken wobei alle Werte auch nach der Realkalisierung noch über denen nicht-karbonatisierter Kontrollprobekörper lagen. Die korrosionsrelevanten Parameter wie Wasseraufnahme und elektrischer Widerstand konnten ebenso wie der pH-Wert der Betonporenlösung günstig beeinflusst werden. Es konnten jedoch keine pH-Werte größer als 11,6 ermittelt werden.

Mietz hat in [31, 32] darauf hingewiesen, dass elektroosmotische Effekte bei der Realkalisierung karbonatisierter Stahlbetonbauteile von geringerer Bedeutung hinsichtlich des Eindringens der Karbonate in den Beton sind. Andrade et. al. stellen demgegenüber in [36, 37] die elektroosmotischen Vorgänge bei der Realkalisierung in den Vordergrund Ihrer Untersuchungen und konnten den Transport von CO_3^{2-} -Ionen durch Elektroosmose zeigen. Die von Andrade et. al. verwendete Treibspannung bzw. die aus der Treibspannung resultierende Feldstärke betrug 72 V bei den Untersuchungen in [37] und 830 V/m in [36].

Bertolini et. al. [38] haben in einer Feldstudie die Anwendbarkeit der elektrochemischen Realkalisierung im Rahmen der Restauration historischer Gebäude erfolgreich demonstriert. Ziel der Studie war es, den Glockenturm der S. Antonio Kirche in Valmadera vor dem Fortschreiten der durch Karbonatisierung hervorgerufenen Korrosionserscheinungen zu schützen. Als Ergebnis konnten die Autoren festhalten, dass zwar in einem Bereich von ca. 10 mm um die Bewehrung herum der pH-Wert des Betons soweit erhöht werden konnte, dass der Phenolphthalein-Test einen Farbumschlag im besagten Bereich um die Bewehrung herum anzeigte, die Eindringtiefe der Karbonate jedoch lediglich einige Millimeter betrug, so dass die Notwendigkeit weiterer Realkalisierungsmaßnahmen nach erneuter Karbonatisierung wahrscheinlich sei.

Aus der verfügbaren Literatur zur elektrochemischen Realkalisierung lässt sich schließen, dass diese Methode geeignet sein kann, um eine signifikante Lebensdauerverlängerung von Bauwerken mit Karbonatisierungsschäden zu erreichen. Leider fehlen belastbare Rechenverfahren, die Aussagen über den tatsächlichen pH-Wert an der Stahloberfläche nach einer bestimmten Applikationsdauer ermöglichen. Als Erfolgskriterium wird in der Mehrzahl der vorgestellten Untersuchungen der

Phenolphthalein-Test herangezogen. Aufgrund dieser Tatsache wird klar, dass belastbare Kriterien zum Nachweis des Erfolges der Maßnahme bislang fehlen, insbesondere vor dem Hintergrund, dass Mietz [32] bereits 1995 festgestellt hat, dass der Phenolphthalein-Test nicht geeignet ist, die Repassivierung der Bewehrung anzuzeigen.

II.3.2 Elektrochemischer Chloridentzug

Das Prinzip des elektrochemischen Chloridentzugs basiert im Gegensatz zu dem der elektrochemischen Realkalisierung im Wesentlichen nicht auf den elektrochemischen Reaktionen an der Phasengrenze Stahl / Elektrolyt, sondern auf der Wirkung des elektrischen Feldes im Elektrolyten und des damit verbundenen Stofftransportes. Anionen wie z.B. Chloride oder auch Sulfate wandern entlang des Potentialgradienten zur Anode, während Kationen wie Natrium und Kalium zur Kathode wandern. Der Transport beliebiger Spezies in einem Elektrolyten lässt sich mit Hilfe der Nernst-Planck-Gleichung (13) beschreiben.

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla V + c_i u \quad (13)$$

Wobei N_i der Massenflussvektor ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), D_i der Diffusionskoeffizient der Spezies i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), c_i die Konzentration der Spezies i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), z_i die Valenz der Spezies i (-), $u_{m,i}$ die Mobilität der Spezies i ($\text{s} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), F die Faradaykonstante ($\text{As} \cdot \text{mol}^{-1}$), V das elektrische Potential (V) und u ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) die Geschwindigkeit der Lösung (aus Konvektion) sind. Der Konvektionsterm $c_i u$ wird im Allgemeinen bei der Berechnung von Transportvorgängen im Beton nicht berücksichtigt, da zwar, z.B. durch kapillares Saugen, in gewissem Maße auch Konvektionsvorgänge stattfinden können, diese jedoch in der Regel für eine numerische Betrachtung nicht zugänglich sind. Eine genaue und theoretisch vollständige Beschreibung der Transportvorgänge im Beton müsste neben der Vielzahl an Spezies, welche zudem im Normalfall in unbekannter Konzentration, mit unbekannter Pufferkapazität und unbekanntem Diffusionskoeffizienten sowie nicht bekannter Ionenmobilität vorliegen, zusätzlich noch sämtliche Effekte berücksichtigen, welche sich aus der Heterogenität des Baustoffs sowie seiner statistisch verteilten Porenstruktur und -radienverteilung und deren zeitliche Veränderungen ergeben. Daher haben Berechnungsverfahren zum Transport verschiedener Spezies und die Anwendung grundlegender Gesetzmäßigkeiten auf den Baustoff Beton gezwungenermaßen häufig empirischen Charakter. Deutlich wird dies, wenn man berücksichtigt, dass für die elektrolytischen Prozesse im Beton eine vorwiegend flüssige Phase, die sog. Betonporenlösung, in Frage kommt. Dann wird allein vor dem Hintergrund, dass Diffusionskoeffizienten für Chloride in wässrigen Medien im Größenordnungsbereich von einigen $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, im Beton jedoch im Bereich einiger $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ deutlich, dass Transportvorgänge im Beton offensichtlich weiteren Einschränkungen unterliegen müssen als solchen, die ausschließlich in einer flüssigen Phase stattfinden. Im Hinblick auf sichere und aussagekräftige Modelle zur Beschreibung der Vorgänge bei der elektrochemischen Chloridextraktion stellen sich neben den o.g. Fragen zum Chloridtransport an sich weitere hinsichtlich der Auswirkungen der Chloridextraktion auf das Korrosionssystem.

Elsener et. al. [39] haben bereits im Jahr 1993 die Ergebnisse einer zweijährigen Feldstudie veröffentlicht, in der gezeigt werden konnte, dass innerhalb von 8 Wochen bei einer Ladungsdichte von etwa $5 \cdot 10^6 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ ca. 50 % der initialen Chloridgehalte aus einer Wand einer 26 m langen Autobahnunterführung entfernt wurden. Die dazu erforderlichen Treibspannungen lagen zwischen 36 V und 40 V. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass die Abnahme der Stromdichte über die Zeit bei konstanter Treibspannung mit der nach Gleichung 14 erkennbaren Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl von Chlorid in guter Übereinstimmung stehe und bei Berechnungen

hinsichtlich des Chloridtransfers nicht nur die o.g. Abhängigkeit sondern ebenfalls die Chloridbindekapazität der Hydratationsprodukte berücksichtigt werden müsse;

$$t_{Cl} = \frac{I_{Cl}}{I} = \frac{c_{Cl} u_{m,Cl} |z_{Cl}|}{\sum c_i u_{m,i} |z_i|} \quad (14)$$

wobei t_{Cl} die Überföhrungszahl für Chlorid (-) und I_{Cl} den Anteil am Gesamtstrom I (A), welcher durch Chloridionen transportiert wird, darstellen. Es wurde weiterhin festgestellt, dass aufgrund des Anteils der in der Zementsteinmatrix gebundenen Chloride (ca. 40 %) eine vollständige Extraktion aller vorhandenen Chloride nicht möglich sei. Zur Steigerung der Effektivität sind nach [39] mehrere Durchläufe mit ausreichend langen Pausenzeiten erforderlich, damit sich zwischen den Extraktionsvorgängen ein erneutes chemisches Gleichgewicht zwischen gebundenen und freien Chloriden einstellen kann. Auf Grundlage von Potentialmessungen wurde gefolgert, dass durch das mehrfache Anwenden der Chloridextraktion die gesamte Bewehrung der Stahlbetonwand repassiviert, was durch die Produktion von Hydroxidionen an der Bewehrung ($1 \text{ mol pro } 10^5 \text{ C}$) unterstützt wurde.

Green et. al. [40] konnten im selben Jahr anhand von Laboruntersuchungen ebenfalls die Effektivität der elektrochemischen Chloridextraktion bestätigen und stellten fest, dass Polarisationswiderstandsmessungen kurz nach der Maßnahme zu irreföhrenden Ergebnissen föhren können. Sie folgerten aus der starken kathodischen Polarisation des Stahls, dass die an der Phasengrenze entstehenden pH-Werte ausreichend hoch wären, um Eisen unter der Bildung von Ferraten in Lösung gehen zu lassen, vgl. Abbildung 1. und schlussfolgerten, dass aufgrund langsam steigender freier Korrosionspotentiale eine langsame jedoch fortschreitende erneute Passivierung des Stahls nach Anwendung der elektrochemischen Chloridextraktion erfolgte.

Polder [41] zeigte durch Untersuchungen an Betonblöcken, welche 16 Jahre lang im Wasser der Nordsee ausgelagert wurden, dass durch die elektrochemische Chloridextraktion bei Stromdichten von 1 A/m^2 und 4 A/m^2 zwischen 70 % und 90 % der Ausgangschloridgehalte im Bereich der Bewehrung entfernt werden konnten. Der Zusammenhang zwischen extrahierter Chloridmenge und geflossener Ladung beschreibt Polder wie folgt:

$$\Delta M_{Cl} = CRE \cdot Q \cdot \frac{G}{F} \quad (15)$$

wobei ΔM_{Cl} die Menge des extrahierten Chlorids, CRE die sog. „chloride removal efficiency“, Q die gesamte geflossene Ladung, G ein Geometriefaktor und F die Faraday-Konstante darstellen. Der Wertebereich für CRE wird mit 0,1 bis 0,6 angegeben, welcher mit den von Elsener et. al. [39] verwendeten Werten für die Überföhrungszahlen t_{Cl} in relativ guter Übereinstimmung steht. Einheiten werden für die o.g. Gleichung nicht angegeben, so dass sich zwar die Interpretation der CRE als Überföhrungszahl anbietet, jedoch nicht direkt abgeleitet werden kann. Polder kommt zu dem Schluss, dass die Chloridextraktion unabhängig von der Betonzusammensetzung sei und im Wesentlichen von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Betonporenlösung und der geflossenen elektrischen Ladung abhängt. Aufgrund der verhältnismäßig hohen Effektivität der Maßnahme wurde weiterhin geschlossen, dass die in der Zementsteinmatrix gebundenen Chloride offenbar schnell in Lösung gehen.

Sa'id-Shawqi et. al. [42] entwickelten ein numerisches Modell zur Berechnung der Transportvorgänge bei der elektrochemischen Chloridextraktion, welches auf der Anwendung der Nernst-Planck- und

der Laplace-Gleichung basiert. Sie konnten, wie auch schon Elsener et. al. [39], herausstellen, dass die Überführungszahlen für Chlorid mit der Zeit abnehmen, was auf deren Konzentrationsabhängigkeit zurückführbar ist. Es konnte gezeigt werden, dass die Anwendung der Nernst-Planck- und der Laplace-Gleichung zur Vorhersage der Effektivität des elektrochemischen Chloridentzuges realistische Daten hervorbringt und dass zwar die meisten freien Chloride entfernt werden können, jedoch unterhalb der Bewehrung (im Feldschatten) überkritische Chloridgehalte im Beton verbleiben, so dass erneute bzw. fortschreitende Bewehrungskorrosion durch den Chloridentzug nicht sicher unterbunden werden kann.

Marcotte et. al. [43, 44] haben die Veränderungen des Korrosionszustandes von Stahl in chloridhaltigen Mörtelprobekörpern infolge der Chloridextraktion mittels elektrochemischer Untersuchungsmethoden sowie den Einfluss der Chloridextraktion im Hinblick auf mikrostrukturelle Veränderungen im Mörtel untersucht. Mit Hilfe von Stromdichte-Potentialkurven konnten die Autoren zeigen, dass nach der Chloridextraktion zwar die Lochkorrosionsneigung abnahm, jedoch wie auch schon Green et. al. zeigten [40], die Korrosionsrate insgesamt anstieg. Erklärt wurde dieses Phänomen ebenso wie in [40] mit der alkalischen Korrosion bei sehr hohen pH-Werten. Weiterhin stellten Marcotte et. al. heraus, dass die infolge der starken kathodischen Polarisation niedrige Sauerstoffkonzentration im Bereich der Bewehrung eine erneute Repassivierung behindere. Im zweiten Teil der Untersuchungen wurde intensiv auf die mikrostrukturellen Veränderungen insbesondere in der Kontaktzone Stahl/Beton eingegangen. Die wesentlichen Veränderungen, welche nach der Chloridextraktion festgestellt werden konnten, waren folgende: es konnten keine Chloride mehr auf der Stahloberfläche nachgewiesen werden, es konnten keine C-S-H-Phasen mehr detektiert werden, es wurde ein erhöhter Anteil an Ca(OH)_2 in der Kontaktzone gefunden sowie neue zementöse Phasen entdeckt, vornehmlich angereichert mit Aluminium, Natrium und Eisen sowie siliziumarme Phasen. Dieser Befund kann nach Aussage der Autoren als Erklärung für die bereits früher beobachtete Verminderung der Verbundfestigkeit zwischen Stahl und Beton nach Anwendung der elektrochemischen Chloridextraktion dienen.

Castellote et. al. diskutieren in [45] ein Modell zum elektrochemischen Chloridentzug, welches in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer veränderliche Chloriddiffusionskoeffizienten berücksichtigt. Die Autoren stellen dar, dass das vorgestellte Modell geeignet sei, um die Effektivität des Chloridentzugs sowie dessen Ergebnis ausreichend genau vorherzusagen. Aus einer derartigen Vorhersage der Effektivität des Chloridentzugs bei gegebenen Randparametern ließe sich mittels einer Parameterstudie der optimale Betriebsmodus für die Chloridextraktion unter gegebenen Bedingungen ermitteln.

Li und Page [46] entwickelten ein FEM-Modell zum elektrochemischen Chloridentzug und konnten zeigen, dass der Potentialgradient zwischen Anode und Kathode eine entscheidende Größe bei der Chloridextraktion darstellt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass dieser zeitlich veränderlich ist und dementsprechend lange Extraktionszeiten zu einem ineffizientem Betriebsmodus führen. Ebenso wie Elsener et. al. [39] stellen Li und Page den Einfluss der Chloridbindekapazität des Zementsteins sowie des chemischen Gleichgewichts zwischen gebundenen und freien Chloriden auf die Effektivität des Chloridentzugs heraus.

Über den elektrochemischen Chloridentzug existiert eine Vielzahl weiterer Literaturstellen, [47-57] um nur einige zu nennen, die alle mehr oder weniger die gleichen Themen behandeln. Im Fokus der Untersuchungen stehen immer wieder strukturelle Veränderungen im Beton, die Effektivität des

Chloridentzug sowie dessen Auswirkungen auf den Korrosionszustand der Bewehrung. Dabei werden die zuvor genannten Punkte ebenso wie in den bereits erwähnten Literaturstellen [39-46] zum Teil kontrovers diskutiert. Während in [51, 52] die Möglichkeit, bereits korrodierte Bewehrung zu repassivieren in Frage gestellt wird und anhand elektrochemischer Untersuchungen gezeigt wurde, dass die Rehabilitation der Bauteile lediglich bei geringem Vorkorrosionsgrad möglich ist und demnach der elektrochemische Chloridentzug in erster Linie als präventive Maßnahme verstanden werden sollte, zeigen Garcés et. al. in [49], dass nach ausreichender Extraktionsdauer die im System verbleibenden Korrosionsraten vergleichbar mit denen passiver Systeme sind. Elsener und Angst [48] sowie Yeih et. al. [57] befassen sich überwiegend mit der Wahl des optimalen Betriebsmodus, wobei die Auswirkungen der Chloridextraktion lediglich hinsichtlich der im Beton verbleibenden Chloridgehalte und nicht bezüglich verbleibender Korrosionsraten diskutiert werden. Bei Chang, Siegwart et. al. sowie Reou und Ann [47, 54, 55] stehen im Wesentlichen die Auswirkungen der Chloridextraktion auf die Struktur des Betons im Fokus der Untersuchungen. Alle o.g. Autoren kommen zu dem Schluss, dass durch die elektrochemische Chloridextraktion signifikante strukturelle Veränderungen in der Kontaktzone zwischen Stahl und Beton hervorgerufen werden. Während Siegwart et. al. [55] resümieren, dass sich die Porenstruktur hin zu kleineren Porenradien verändert, folgern Chang sowie Reou und Ann [47, 54] aus ihren Untersuchungen, einen Verbundverlust zwischen Stahl und Beton von ca. 60 % sowie dass das System durch die Chloridextraktion offenerporiger wird.

Aus der umfangreichen Fachliteratur zur elektrochemischen Chloridextraktion sowie den zum Teil kontrovers diskutierten Auswirkungen der Methode wird deutlich, dass ihre Anwendung mit einer gewissen Unsicherheit verbunden sein kann. Vor allem die Frage, ob die Bewehrung nach erfolgreichem Chloridentzug repassiviert und unter welchen Rahmenbedingungen eine solche Repassivierung stattfinden kann, ist bislang nicht ausreichend geklärt. Sicher hingegen erscheint die Effektivität des Chloridentzugs und die Tatsache, dass die Überführungszahlen für Chlorid mit der Anwendungsdauer entsprechend der Konzentrationsveränderung im System kleiner werden, so dass die mehrfache Anwendung die Effektivität aufgrund des sich ausbildenden chemischen Gleichgewichts zwischen gebundenen und freien Chloriden steigern kann. Letztendlich bleibt jedoch die Frage, ob der elektrochemische Chloridentzug die Korrosion der Bewehrung dauerhaft auf ein technisch vernachlässigbares Maß reduzieren kann, ungeklärt. Dies ist neben dem Betriebsmodus einer der wesentlichsten Unterschiede zum kathodischen Korrosionsschutz, welcher im Folgenden behandelt wird.

II.3.3 Kathodischer Korrosionsschutz

Der kathodische Korrosionsschutz (KKS) metallischer Werkstoffe in wässrigen Medien wird bereits seit dem frühen 19ten Jahrhundert erforscht und angewendet. Im Jahr 1824 konnte Sir Humphrey Davy erfolgreich die Schutzwirkung von Eisenanoden auf die Kupferverkleidung von Holzschiffen der britischen Admiralität nachweisen. Ca. 80 Jahre später (1906) ging die erste kathodische Korrosionsschutzanlage für Rohrleitungen in Deutschland in Betrieb, vgl. [11].

Das Prinzip des kathodischen Korrosionsschutzes beruht auf der Potentialabhängigkeit der Elektrodenkinetik. Durch kathodische Polarisation wird die verbleibende Korrosionsrate des Schutzobjektes so weit verringert, dass diese technisch gesehen vernachlässigbar wird. Prinzipiell kann dieses Schutzziel auf zwei Arten erreicht werden. Durch Fremdstrompolarisation oder mit Hilfe

von galvanischen Anoden. Die beiden Polarisationsarten sind in den Abbildungen 5 und 6 veranschaulichend dargestellt.

Beim galvanischen KKS bewirkt der Kurzschluss zweier korrodierender Metalle (z.B. Eisen und Zink) die gegenseitige Polarisation. Das Metall mit dem positiveren Freien Korrosionspotential, $E_{\text{corr,Fe}}$, wird kathodisch polarisiert, wodurch sich die ursprüngliche Korrosionsstromdichte $i_{\text{corr,Fe}}$ des zu schützenden Metalls auf $i_{\text{corr,Fe(Fe|Zn)}}$ verringert, während das Metall mit dem negativeren Freien Korrosionspotential, $E_{\text{corr,Zn}}$, anodisch polarisiert wird und sich dessen korrosionsbedingter Masseverlust, entsprechend der Erhöhung der Korrosionsstromdichte auf $i_{\text{corr,Zn(Fe|Zn)}}$, erhöht.

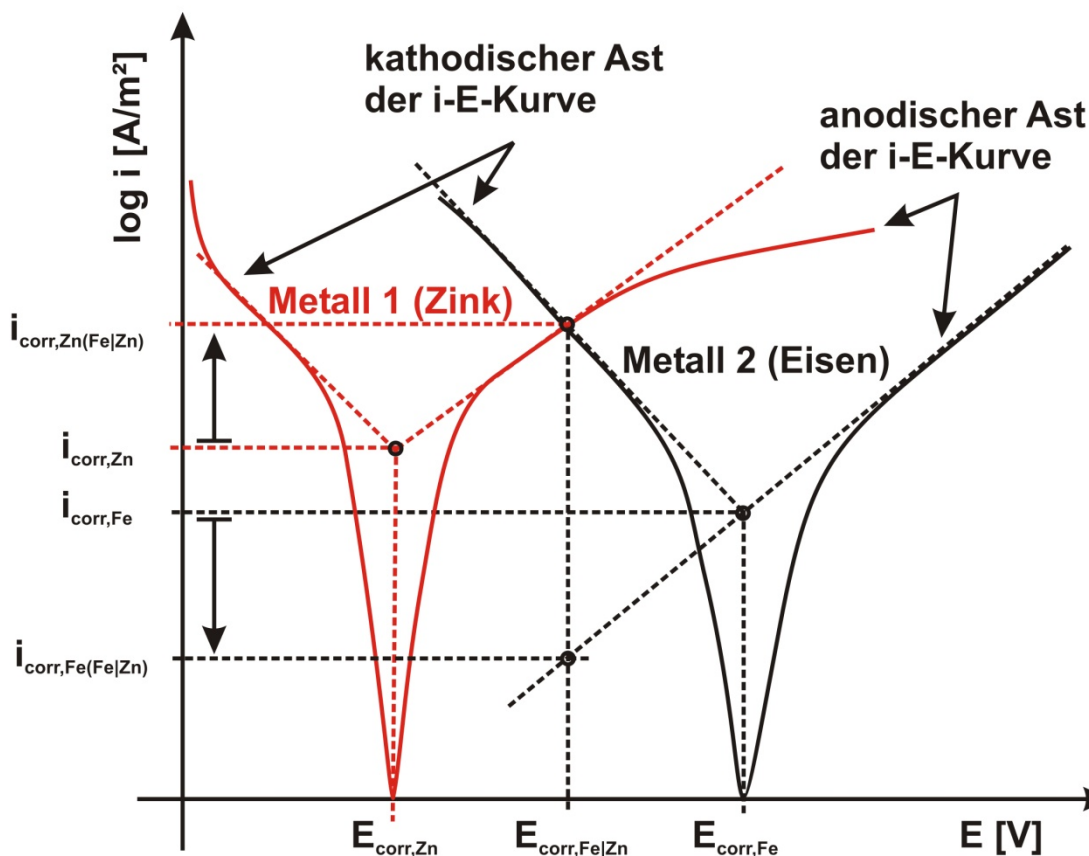


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips des galvanischen kathodischen Korrosionsschutzes

Der Zusammenhang zwischen Masseverlust und Korrosionsstrom lässt sich aus den Faradayschen Gesetzen wie folgt ableiten:

$$\Delta m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot \int I \cdot dt \quad (16)$$

mit Δm der elektrochemisch umgesetzten Masse (g), M der molaren Masse des betrachteten Stoffs ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), z der Valenz der Elektrodenreaktion (-), F der Faradaykonstanten ($\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$), I dem Stromfluss zwischen Anode und Kathode (A) und t der Zeit (s). Die Effektivität des galvanischen Elementes hinsichtlich der Verringerung der Korrosionsrate des Schutzobjektes hängt dabei im Wesentlichen von den Freien Korrosionspotentialen der beiden betrachteten Metalle sowie deren Polarisierbarkeit ab. Beim galvanischen KKS existieren kaum Möglichkeiten steuernd in den Schutzprozess einzugreifen, so dass der Auswahl geeigneter Anodenmaterialien eine entscheidende

Bedeutung zukommt. Anders als beim KKS mit Fremdstrom lässt sich beispielsweise die Treibspannung nicht erhöhen und der Schutzgrad des Schutzobjektes hängt während der gesamten restlichen Lebensdauer des Systems ausschließlich vom Zusammenspiel der Korrosionskinetik der beiden Teilsysteme sowie deren zeitlicher Veränderung ab.

Bei Fremdstromsystemen wird zwischen Schutzobjekt und Fremdstromanode eine regelbare oder auch steuerbare Strom- bzw. Spannungsquelle geschaltet, welche in der Regel aus einer Transformator- und Gleichrichtereinheit besteht, die an die Netzspannungsversorgung angeschlossen wird. Mit Hilfe solch einer regelbaren Quelle, lassen sich je nach Betriebsmodus die Treibspannung oder der Schutzstrom vorgeben und an die Erfordernisse des Schutzobjektes anpassen.

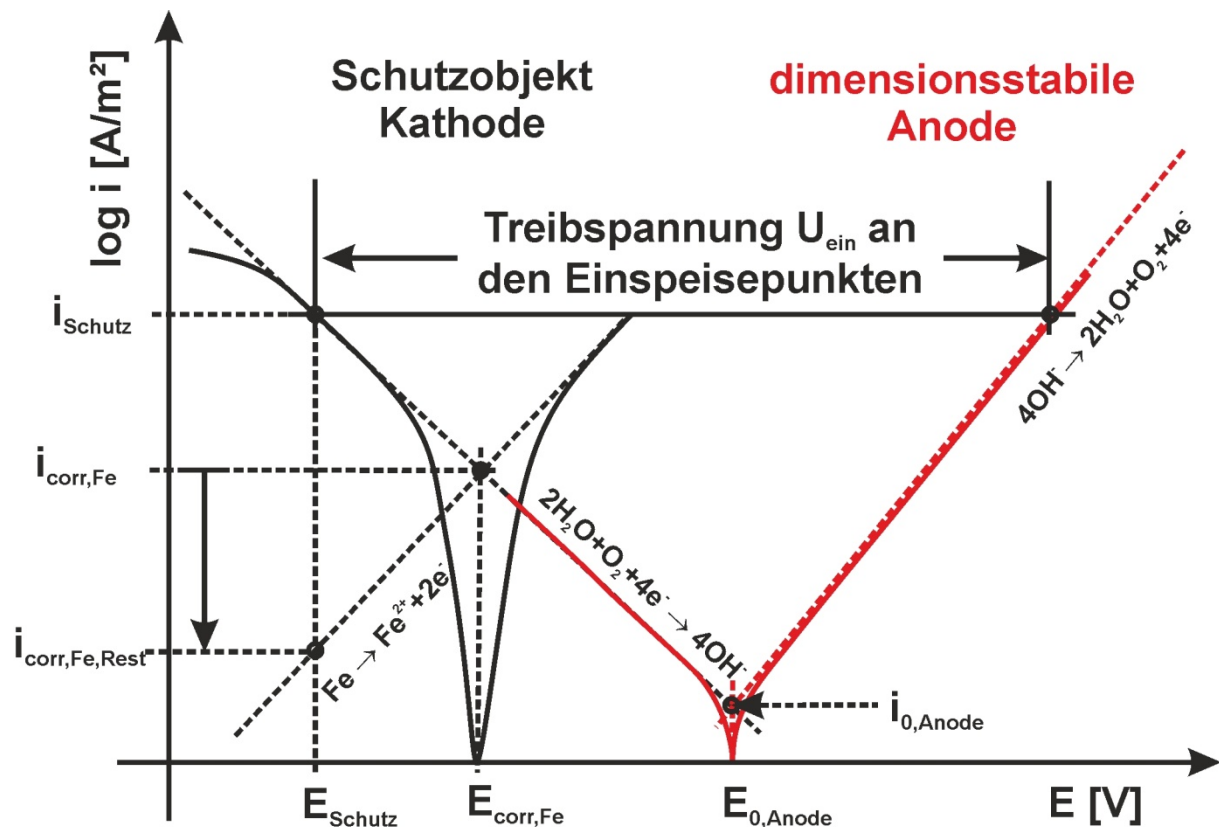


Abbildung 6: Idealisierte und veranschaulichende Darstellung des Prinzips des Fremdstrom-KKS mit inerten Anoden

In Abbildung 6 wird das Polarisationsverhalten von Anode und Kathode bei Fremdstrompolarisation veranschaulichend dargestellt. Die Fremdstromanode ist idealisiert als Redoxelektrode dargestellt, an der lediglich eine Elektrodenreaktion stattfindet, während die Stromdichte-Potentialkurve des Schutzobjektes, wiederum idealisiert dargestellt, aus der Überlagerung der Sauerstoff- und der Eisenelektrode besteht. Man kann erkennen, dass das Anlegen einer Treibspannung U_{ein} eine kathodische Polarisation des Schutzobjektes und die anodische Polarisation der Fremdstromanode bewirkt. Das Ausmaß der Polarisation wird von der jeweiligen Steigung des infrage kommenden Astes der Stromdichte-Potential-Kurve bestimmt, welche häufig auch als anodischer bzw. kathodischer Polarisationswiderstand ($R_{p,A}$ und $R_{p,K}$) bezeichnet wird. In der DIN EN ISO 8044 [19] ist der Polarisationswiderstand als „Differentialquotient aus der Änderung des Elektrodenpotentials ... und der dazugehörigen Änderung des Stroms“ definiert, wobei angemerkt wird: „Üblicherweise wird der Polarisationswiderstand am Freien Korrosionspotential ... bestimmt (im linearen Bereich der Stromdichte-Potential-Kurve) ...“, so dass die Abgrenzung bzw. die Erweiterung des Begriffs

Polarisationswiderstand um die Ausdrücke „anodischer“ oder „kathodischer“ zwar nach Definition nicht erforderlich ist, jedoch zur Differenzierung sinnvoll erscheint. Die im System verbleibende Korrosionsrate lässt sich nach Gleichung 16 aus der auch nach kathodischer Polarisation bis zum Schutzpotential E_{Schutz} auf der Elektrodenoberfläche verbleibenden anodischen Stromdichte $i_{\text{corr,Fe,Rest}}$ errechnen. Ein weiteres wesentliches Merkmal des Fremdstrom-KKS mit weitgehend inerten Elektroden ist die vernachlässigbar geringe Auflösungsrate der Anode. Die Polarisation der Anode bewirkt daher nicht wie im Falle galvanischer Anoden einen erhöhten Metallabtrag sondern die Ansäuerung des Anolyten, je nach pH-Wert aufgrund verschiedener Reaktionen an der Elektrodenoberfläche. Für basische Elektrolyte, wie z.B. Betonporenlösung, erfolgt die Ansäuerung im Anodenraum aufgrund der Sauerstoffentwicklung nach Gleichung 17, welche der Kinetik des anodischen Teils der Sauerstoffelektrode entspricht.



Der Mechanismus der Sauerstoffelektrode ist relativ kompliziert, da die Reaktion nach Gleichung 17 nicht in einem einzelnen Schritt abläuft, sondern in zumindest zwei Teilschritten, wie beispielsweise in [12] beschrieben. Aufgrund der geringen erforderlichen Stromdichten bleibt der Sauerstoff im Normalfall im Elektrolytvolumen gelöst. Gasförmig tritt dieser erst dann aus, wenn hohe Stromdichten bei verhältnismäßig großen Überspannungen gegenüber dem Gleichgewichtspotential der Sauerstoffelektrode erreicht werden, vgl. Gleichung 18.

$$E_{\text{O}_2} = 1,23 - 0,059\text{pH} \quad (18)$$

Beim kathodischen Korrosionsschutz im Stahlbetonbau (KKS) wird die Problematik der Ansäuerung im anodennahen Elektrolytraum häufig durch stark vereinfachte Rechnungen, welche die Pufferkapazität des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und den OH^- -Transport im Elektrolyten nicht berücksichtigen, dramatisiert. Isecke et. al. (zitiert in [15]) konnten bereits 1992 zeigen, dass die Ansäuerung im Anodenraum unter normalen Betriebsbedingungen auch nach mehr als 10-jährigem Betrieb nicht messbar war, was sich mit neueren Erkenntnissen auf Grundlage numerischer Berechnungen von Peelen et. al. [58] deckt.

In den letzten etwa 40 Jahren, wurde eine Vielzahl an Untersuchungen und Fallstudien zum KKS publiziert, wobei diese überwiegend Fragen nach der Wirksamkeit und den Möglichkeiten des Nachweises der Wirksamkeit nachgingen.

Bereits im Jahr 1974 konnte Stratful [2] anhand von Makrozellsensoren zeigen, dass die durch Tausalze geschädigten Bewehrung einer Brücke mit einer Stromdichte von ca. $7,5 \text{ mA/m}^2$ Bewehrungsoberfläche sicher vor dem Fortschreiten der Korrosion geschützt werden konnte.

Im Strategic Highway Research Program (SHRP) wurden Anfang der 90er Jahre durch unterschiedliche Forschungsinstitute und Organisationen umfangreiche Untersuchungen zu möglichen Nachweiskriterien und Leistungsdaten verschiedener KKS-Materialien durchgeführt, welche im SHRP-S-670 [59] zusammengefasst wurden. Es konnte bereits hier anhand von Modellrechnungen gezeigt werden, dass durch den kathodischen Korrosionsschutz die Cl^- - und OH^- -Ionenverteilung nach ausreichend langen Schutzzeiten signifikanten Veränderungen unterliegen müssen. Als eine der wesentlichen Schlussfolgerungen der Untersuchungen wurde genannt, dass sowohl die Chloridkonzentration als auch der pH-Wert einen starken Einfluss auf die Korrosionsrate des System haben. Quantifiziert wurden diese Aussagen jedoch nicht.

Drei Jahre vor der Veröffentlichung des SHRP-S-620 wurde der „Final Summary Report“ [60] des 1986 initiierten BRITE-Projektes veröffentlicht. Neben Untersuchungen zur Beständigkeit von Anodenmaterialien waren wesentliche Aspekte des Projektes die Klärung sicherer Nachweiskriterien für den KKS sowie Fragen hinsichtlich der Migration verschiedener Ionenspezies. Während die Frage nach sicheren Nachweiskriterien in die Ausschussarbeit des CEN TC 219 einfluss und zur Entwicklung der DIN EN 12696 geführt hat, konnten hinsichtlich der Ionenmigration lediglich geringe messbare Effekte festgestellt werden.

Das sog. 100 mV-Kriterium, welches mittlerweile das am meisten angewandte Kriterium zum Nachweis der Wirksamkeit des kathodischen Schutzes atmosphärisch exponierter Stahlbetonbauteile ist, wird seit den frühen 90er Jahren kontrovers diskutiert.

Funahashi und Bushman [61] schließen aus experimentell ermittelten Tafelsteigungen die Notwendigkeit zu einer kathodischen Polarisation von bis zu 240 mV in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration des Betons, um den Stahl ausreichend vor Korrosion zu schützen. Als wesentliche Schlussfolgerung der Arbeit steht die Aussage, dass eine Polarisation um 100 mV möglicherweise nicht in allen Fällen ausreichend ist, um den Stahl vor weiterer Korrosion zu schützen.

Glass und Buenfeld [62] stellen ebenfalls den Zusammenhang zwischen erforderlicher Polarisation und vorhandener Korrosionsstromdichte dar. Sie zeigen, dass die erforderlichen Schutzstromdichten zum Erreichen einer Polarisation von 100 mV auf Grundlage theoretischer Überlegungen deutlich größer als die in der Praxis üblichen sein müssten und führen die geringen tatsächlich erforderlichen Stromdichten auf die Wirkung der sekundären Schutzmechanismen, namentlich die Chloridmigration im elektrischen Feld und die Erhöhung des pH-Wertes an der Phasengrenze Stahl / Beton als Auswirkung des Forcierens der kathodischen Teilreaktion, zurück.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die beiden zuletzt genannten Untersuchungen sich mit der Polarisation von mehr oder weniger aktiv korrodierenden Elektroden befassen und nicht, wie es in der Praxis der Fall ist, mit der Polarisation von Makroelementen, so dass der Rückschluss auf erforderliche Potentialverschiebungen bzw. Schutzstromdichten theoretischer Natur und nicht eins zu eins in die Praxis übertragbar ist.

Pedefferri gibt in [63] eine Übersicht über die Wirkmechanismen beim Kathodischen Korrosionsschutz und stellt die Unterschiede im Operationsmodus zwischen konventionellem KKS, z.B. beim Rohrleitungsschutz, und dem KKS heraus. Der Einfluss der sekundären Schutzmechanismen wird anhand theoretischer Überlegungen qualitativ erläutert und die Anwendbarkeit des sog. 100 mV-Kriteriums sowie des Potentialkriteriums (-720 mV gegen Ag/AgCl/0,5 M KCl) diskutiert. Pedefferri stellt zudem die Unterschiede zwischen kathodischem Schutz und kathodischer Prävention heraus und veranschaulicht die unterschiedlichen Operationsmodi anhand des sog. Pedefferri-Diagramms, welches Eingang in die DIN EN 12696 fand. Weiterhin werden mögliche negative Auswirkungen des kathodischen Korrosionsschutzes, namentlich die Schädigung des Betons durch die mögliche Förderung einer Alkali-Silika-Reaktion, der Verbundverlust zwischen Stahl und Beton, welcher im Wesentlichen bei Glattstählen und sehr hohen Stromdichten auftreten kann und der Wasserstoffversprödung bei Spannstählen, diskutiert. Aus den aufgezeigten Überlegungen wird deutlich, dass keiner der erwähnten Schädigungsmechanismen bei sachgerechter Anwendung des kathodischen Korrosionsschutzes in der Praxis wirksam wird.

Die Möglichkeit zur elektrochemischen Initiierung einer Alkali-Silika-Reaktion (ASR) wird auch von Sergi und Page [64] diskutiert. Die Untersuchungen fanden an kathodisch polarisierten Stahlproben, welche in verschiedene Betone eingebettet waren, statt. In der Nähe der Proben, die in Beton mit reaktivem Zuschlag eingebettet waren, konnten größere Expansionsspannungen gemessen werden als in stahlfernen Regionen, woraus auf die Möglichkeit geschlossen wurde, dass die kathodische Polarisation und die damit verbundene Erhöhung der OH⁻-Ionenkonzentration in der nächsten Umgebung des Stahls, ASR-fördernd wirken kann. An den Probekörpern mit nicht reaktiven Zuschlägen konnte keine schädigende Wirkung festgestellt werden. Die Frage, ob der kathodische Korrosionsschutz, bzw. die kathodische Polarisation ASR-auslösend wirken kann, wenn potentiell reaktive Zuschläge in der Betonmatrix vorhanden sind, jedoch noch nicht aktiviert wurden, kann anhand der Untersuchungen jedoch nicht beantwortet werden.

Untersuchungen zur Verringerung der Verbundfestigkeit zwischen Stahl und Beton durch kathodischen Korrosionsschutz finden sich von Zeit zu Zeit immer wieder als Publikationen in einschlägigen Fachzeitschriften. Batic et. al. [65] haben im Februar 2001 ihre Untersuchungen zur Veränderung der Verbundfestigkeit bei kathodisch geschützten Probekörpern, welche über einen Zeitraum von zwei Jahren polarisiert wurden, veröffentlicht. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit waren, dass bei Polarisation des Stahls auf -850 mV bzw. -1000 mV gegen SCE (Saturated Calomel Electrode) die Verbundfestigkeit gegenüber unpolarisierten Proben zunahm und ein Verbundverlust bei -1250 mV gegen SCE um ca. 10 % festgestellt werden konnte. Der Verlust der Verbundfestigkeit wurde auf die bei diesem Potential mögliche Wasserstoffentwicklung an der Stahloberfläche zurückgeführt. Batic et. al. stellten zudem heraus, dass bei -850 mV gegen SCE Unterschütz vorliege, da bei diesem Potential die Lochinitiierung möglich sei. Erstaunlich daran ist, dass bereits Hausmann [66] 1969 festgestellt hat, dass die Initiierung der Lochkorrosion in chloridhaltigem wässrigem Zementsteinauszug bereits bei einem Potential von -500 mV gegen CSE (Copper-Sulphate-Electrode), was etwa einem Potential von -430 mV gegen SCE entspricht, sicher unterdrückt werden kann.

Chang [67] befasst sich in einer im Jahr 2002 veröffentlichten Studie ebenfalls mit dem Verbundverlust von kathodisch polarisiertem Stahl. Der Autor bezieht seine Untersuchungen ausdrücklich auf den kathodischen Korrosionsschutz und kommt zu dem Schluss, dass wesentliche Veränderungen in der Stahl / Beton Kontaktzone durch die angelegten Ströme hervorgerufen werden. Es konnten Verluste hinsichtlich der Verbundfestigkeit von 42 % (bei einer Stromdichte von 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) und von 55 % (bei einer Stromdichte von 1200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) nach einer Polarisationszeit von 5 Monaten festgestellt werden. Bezieht man die in der Studie verwendeten Parameter auf die beim KKSÜ übliche Einheit mA/m² stellt man fest, dass diese 4000 mA/m² bzw. 12000 mA/m² betragen, also etwa um den Faktor 1000 gegenüber den beim KKSÜ üblichen Stromdichten erhöht.

Bei genauerer Betrachtung der beiden zuletzt erwähnten Publikationen zu den möglichen negativen Auswirkungen des KKSÜ drängt sich der Eindruck auf, dass schädigende Prozesse, welche möglicherweise durch Anwendung des KKSÜ hervorgerufen werden können, bereits durch Pedferri [63] im Jahr 1995 ausreichend beschrieben wurden und außer bei massivem Überschutz über längere Zeiträume nicht zu erwarten sind.

Koleva et. al. [68, 69] führten Untersuchungen über mikrostrukturellen Veränderungen in der Stahl / Beton Kontaktzone durch und konnten zeigen, dass durch den kathodischen Schutz bereits bestehende Oxidphasen, welche bei der Korrosion von Stahl in chloridhaltigem Mörtel entstehen, in

höher valente Phasen umgewandelt werden. Die Morphologie der Oxyde wurde durch den kathodischen Korrosionsschutz von großvolumigen Phasen hin zu kompakten Phasen verändert. Die Autoren stellten neben den strukturellen Veränderungen der Oxydphasen weitere günstige Veränderungen im stahlnahen Mörtelgefüge fest, wie das Auftreten einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -reichen Schicht und einer signifikanten Verringerung der Chloridkonzentration in einem Bereich von ca. 100 μm um den Stahl herum. Die Untersuchungen von Koleva et. al bilden einen deutlichen Kontrast zu den bereits weiter oben besprochenen Untersuchungen zu den Gefügeveränderungen beim KKS und zeigen, dass bei sachgerechter Anwendung des KKS hinsichtlich des Korrosionsverhaltens des Stahls positive Veränderungen im Beton / Mörtelgefüge möglich sind.

Seit den 90er Jahren werden auch die Auswirkungen der sekundären Schutzmechanismen beim kathodischen Korrosionsschutz von Stahl in Beton hinsichtlich ihres Einflusses auf die Effektivität des Schutzes diskutiert. Chloridmigration und pH-Werterhöhung werden häufig als Ursache für die geringen erforderlichen Schutzstromdichten angeführt. Der Zusammenhang zwischen der Veränderung des Korrosionszustandes und dem Wirken der sekundären Schutzmechanismen wurde bislang nicht quantifiziert. Daher sind Aussagen bezüglich ihrer Auswirkungen zwar plausibel jedoch bislang vornehmlich theoretischer Natur.

Pruckner et. al. führen in [70] den Anstieg der Durchtrittswiderstände kathodisch geschützter Proben auf die Verringerung der Chloridkonzentration in der Nähe der Stahloberfläche sowie die Erhöhung des pH-Wertes zurück. Die Messungen wurden nach Unterbrechung des, aus praktischer Sicht sehr hohen, Schutzstromes (200 mA/m^2 - 5000 mA/m^2) im depolarisierten Zustand durchgeführt, wobei die Durchtrittswiderstände mit zunehmender kathodisch geflossener Ladungsmenge zunahmen. Eine Quantifizierung der sekundären Schutzmechanismen wurde nicht vorgenommen.

Glass et. al. befassen sich in verschiedenen Untersuchungen mit den Auswirkungen der sekundären Schutzeffekte [71-73], mit der Suche nach alternativen Schutzkriterien [74] und Fragen hinsichtlich der Schutzstromverteilung in Abhängigkeit von der Bewehrungsgeometrie [75]. Eine Quantifizierung der Effekte wurde in [76] für kurzzeitige kathodische Strompulse von 100 mA/m^2 - 250 mA/m^2 vorgenommen, wobei festgestellt werden konnte, dass bei einer Strompulsdichte von 250 mA/m^2 , welche für 2 h alle 12 h über 25 Wochen aufgeprägt wurde, sich das Cl^-/OH^- -Ionenverhältnis um eine Größenordnung verringerte. In [77] schlussfolgerten Glass et. al., dass nach der Applikation einer Ladungsdichte von weniger als 100 kC/m^2 bereits wieder passivierende Bedingungen erzeugt und Stellen, an denen Lochkorrosion aufgetreten ist, realkalisiert werden können.

Bertolini et al. [78] untersuchten die Repassivierung von Betonstahl in karbonatisierten Betonprobekörpern als Folge des kathodischen Korrosionsschutzes. Es konnte gezeigt werden, dass bereits bei einer Stromdichte von 10 mA/m^2 signifikante Realkalisierungseffekte nach zweijähriger Versuchsdauer messbar waren. Repassivierungseffekte wurden anhand von steigenden Depolarisationswerten und der Veredelung der Freien Korrosionspotentiale aufgezeigt. Zusätzlich wurden auch Polarisationswiderstände im depolarisierten Zustand gemessen. Diese waren jedoch in jedem Fall, in dem auf die Repassivierung anhand der Potential- und Depolarisationswerte geschlossen wurde, kleiner als bei korrodierenden Proben, welche nicht kathodisch geschützt waren. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist nach den Ausführungen der Autoren eine durch die veränderte chemische Umgebung des vormals korrodierenden Stahls begründete, andersartig ausgebildete Passivschicht. Ungeachtet der widersprüchlichen Ergebnisse der Depolarisations- und der Polarisationswiderstandsmessungen schließen Bertolini et. al. aus ihren Beobachtungen, dass der

Anstieg der 4-Stunden Depolarisationswerte auf 100-150 mV auf die Repassivierung der meisten Oberflächenbereiche des Stahls hinweist. Die positive Wirkung einer schnellen Realkalisierung der Stahl / Beton Kontaktzone auf die Schutzstromverteilung wird als Designempfehlung für den KKS von karbonatisierten Stahlbetonbauteilen hervorgehoben.

In einer weiteren Untersuchung befassen sich Bertolini et. al. [79] mit den Auswirkungen der kathodischen Prävention auf den korrosionsauslösenden Chloridgehalt für Stahl in Beton. Es konnte gezeigt werden, dass bereits mit sehr geringen Stromdichten (0,4 und 0,8 mA/m²) eine signifikante Erhöhung der korrosionsauslösenden Chloridgehalte im Beton von 0,7 % bezogen auf die Zementmasse ohne kathodische Polarisation auf bis zu 1,5 % erzielt werden konnte. Bei einer Schutzstromdichte von 1,7 mA/m² konnte auch nach 5-jähriger Versuchsdauer und einem Chloridgehalt von 3 % bez. auf die Zementmasse keine Korrosionsinitiierung festgestellt werden. Eine weitere wesentliche Folgerung aus den Ergebnissen dieser Arbeit war, dass die geringen verwendeten Stromdichten keinen Einfluss auf das Eindringverhalten der Chloride in den Beton hatten.

Mit den Auswirkungen der kathodischen Polarisation auf den Chloridtransport befassen sich auch Eichler et. al. in [80]. Die Autoren konnten an nicht wassergesättigten Mörtelprobekörpern eine signifikante Umverteilung der im Probekörper vorhandenen Chloridionen durch das Anlegen einer im KKS üblichen Treibspannung von 2 V zeigen. Auf Grundlage der dargestellten Versuche wurde ein vereinfachtes Modell zum Chloridtransport im elektrischen Feld aufgestellt, welches den Anteil der Chloride am Ladungstransport als vernachlässigbar voraussetzt, so dass die entscheidende Größe für den Chloridtransport, nicht wie beispielsweise beim elektrochemischen Chloridentzug die Stromdichte, sondern die elektrische Feldstärke darstellte. Anhand von Vergleichsrechnungen konnten die nach verschiedenen Versuchszeiten experimentell ermittelten Chloridprofile numerisch simuliert werden, so dass die Anwendbarkeit des stark vereinfachten Modells auf reale Probekörper gezeigt werden konnte. Als wesentliches Ergebnis der Arbeit wurde festgestellt, dass bereits bei geringen Feldstärken, wie sie beim KKS üblich sind, der Chloridgehalt im kathodennahen Mörtel nach einer Versuchsdauer von 2877 h von 2,5 M% Cl/CEM auf etwa 1,5 M% Cl/CEM abgesenkt wurde und demnach deutliche Effekte messbar waren. Eine Verifizierung der These, dass der Anteil der Chloridionen am Ladungstransport vernachlässigbar ist, konnte anhand der durchgeführten Untersuchungen nicht vorgenommen werden.

Mit dem Phänomen der „Kathodischen Passivierung“ befassen sich Tkalenko et. al. in [81] sowie Novák et. al. in [82] und stellen hierzu thermodynamische Überlegungen an. Die Autoren kommen in beiden Fällen zu dem Schluss, dass die Prozesse, welche bei der kathodischen Polarisation der Elektroden hervorgerufen werden, zum Zustand der Passivität des Systems führen. Thermodynamische Betrachtungen in der Elektrochemie haben jedoch den Nachteil, dass sie sich ausschließlich auf Gleichgewichtszustände beziehen, welche in der Praxis selten vorkommen. Aus Sicht der elektrochemischen Kinetik, welche auch auf Systeme angewendet werden kann, die sich nicht im Gleichgewicht befinden, lässt sich das genannte Phänomen jedoch nicht ohne Weiteres erklären. Der Zustand der Passivität wird im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert werden, daher soll an dieser Stelle lediglich darauf verwiesen werden, dass die Passivität der Metalle ein nicht-triviales Problem darstellt, welches auch in der Literatur keine einheitliche Darstellung findet. Christodoulou et. al. [83] untersuchten im Rahmen einer Feldstudie die Langzeitwirkung des KKS. Zu diesem Zweck wurden insgesamt 10 Anlagen untersucht, welche ihr geplantes Lebensdauerende erreicht hatten. Der Korrosionszustand der Bewehrung wurde über 24 Monate in Abständen von je

einem Monat überprüft und bewertet. Die ältesten untersuchten Anlagen waren vor dem Abschalten ca. 16 Jahre lang in Betrieb. Das wesentliche Ergebnis der Studie war, dass auch nach 24 monatiger Ausschaltzeit an keiner der untersuchten Anlagen Anzeichen für eine erneute Korrosionsinitiierung gefunden werden konnten. Aus Korrosionsratenmessungen und den ermittelten Potentialdaten ziehen die Autoren den Schluss, dass die Bewehrung der untersuchten Bauwerke zu den Zeitpunkten der Messungen passiv war, selbst in solchen Bereichen, in denen kritische Chloridgehalte in Höhe der Bewehrung zu finden waren.

Die Repassivierung von unlegiertem Stahl in chloridhaltigem Beton als Folge kathodischer Polarisation wird von Eichler et. al. in [84] untersucht. Die Autoren konnten mittels elektrochemischer Messungen an kathodisch polarisierten Proben zeigen, dass die Durchtrittswiderstände potentiostatisch polarisierter Proben während des betrachteten Polarisationszeitraumes kleiner wurden. Aus dieser Beobachtung schlossen die Autoren, dass das bereits weiter oben zitierte Phänomen der „kathodischen Passivierung“ einer Überprüfung nach klassischer Definition der Passivität nicht standhalten kann. Die Ausbildung einer Passivschicht hätte auch unter kathodischer Polarisation dazu führen müssen, dass die kathodischen Durchtrittswiderstände steigen. Die Fortführung der Messungen ergab, dass mit fortschreitender Zeit nach der Depolarisation der Proben ein Anstieg der Durchtrittswiderstände zu verzeichnen war. Daraus konnte zwar keine Repassivierung im klassischen Sinne nach dem Abschalten des Schutzstromes abgeleitet werden, jedoch konnte eine signifikante Verringerung der Korrosionsrate als mögliche Langzeitauswirkung auch bei nicht mehr präsentem Schutzstrom gezeigt werden.

In einer jüngst veröffentlichten Studie [85] versuchen Polder et. al. die Realkalisierung von stabilen Löchern durch den kathodischen Korrosionsschutz mittels der Finite Elemente Methode (FEM) zu simulieren. Die Autoren berechnen auf Grundlage der Annahme, dass die kathodische Teilreaktion, welche durch eine externe Polarisation im Loch hervorgerufen wird, die Sauerstoffreduktion nach Gleichung 6a sei und kommen zu dem Schluss, dass eine vollständige Realkalisierung (vom Ausgangs-pH-Wert 3 auf einen pH-Wert > 12) des Lochelektrolyten bereits nach wenigen Stunden bis Tagen bei einer Polarisationsstromdichte von 10 mA/m^2 möglich wäre. Bei genauerer Betrachtung der zugrundegelegten Annahmen fällt auf, dass die Autoren korrosionskinetische Betrachtungen sowie notwendige mechanistische Überlegungen vernachlässigen. Bei einem pH-Wert des Lochelektrolyten von 3 ließe sich die Korrosionsrate des Systems durch kathodische Polarisation mit einer Stromdichte von 10 mA/m^2 nicht signifikant verringern. Die Hydrolyse des Kations, vgl. Gleichung 11a, und die damit verbundene fortwährende Ansäuerung des Lochelektrolyten findet ebenfalls keine Berücksichtigung bei den Berechnungen. Insgesamt erscheinen die getroffenen Annahmen zu stark vereinfacht, um näherungsweise die Realität abzubilden, so dass die Schlussfolgerung der Autoren, dass weiterführende Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet erforderlich sind, begrüßenswert ist.

II.4 Zum Begriff der Passivität

Die Passivität der Metalle und insbesondere die Passivität des Eisens standen im Fokus einer Vielzahl von Untersuchungen, welche im letzten Jahrhundert durchgeführt und publiziert wurden. Im Jahr 1958 veröffentlichte Vetter [86] Untersuchungen zur Dicke und zum Aufbau von passivierenden Oxydschichten auf Eisen. Auf Grundlage von bereits publizierten Daten sowie eigener Messungen diskutiert Vetter zunächst die Schichtdicke des Passivoxides und kommt zu dem Schluss, dass diese übereinstimmend mit Ergebnissen anderer Wissenschaftler zwischen 20 und 80 \AA liegen muss, was einer Dicke von 2-8 nm entspricht, und dass die stationäre Schichtdicke linear mit dem angelegten

Potential ansteigt. Weiterhin wird ausgeführt, dass das Passivoxyd elektronenleitfähig sein muss und vermutlich aus zwei vollständig miteinander mischbaren Oxydphasen unterschiedlicher Valenz, Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, besteht.

Heusler et. al. diskutieren in [87] die Bedeutung des Fladepotentials für die Passivität des Eisens in alkalischen Lösungen. Die Autoren merken in diesem Zusammenhang folgendes an: „*Das Fladepotential*

$$E_{Fl} = 0,580 - 0,058pH (V) \quad (19)$$

trennt bei allen pH-Werten den Potentialbereich des voll oxydierten Passivoxydes von dem Bereich des mehr oder weniger reduzierten Oxydes. Daher muß es sich immer um das gleiche Passivoxyd handeln und die Reaktion muß immer zu dem gleichen Produkt führen.“. Aus der zuvor geführten Diskussion über die Deutung des Fladepotentials wird gefolgert, dass das Passivoxyd auf Eisen auch in alkalischen Lösungen aus einer metallseitigen Fe_3O_4 -Phase und einer elektrolytseitigen $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Phase, ebenso wie von Vetter in [86] beschrieben, besteht. Des Weiteren seien beide Phasen auf Grund ihrer gleichen Gitterstruktur vollständig mischbar.

In einem Übersichtsartikel [88] befasst sich Franck mit den Phänomenen „Korrosion und Passivität“ und erläutert diese im Hinblick auf ihre elektrochemische Natur. Als wesentliche Eigenschaften von Passivschichten werden deren geringe Dicke (10 bis 100 Å), Porenfreiheit und Elektronenleitfähigkeit hervorgehoben. Franck weist weiterhin ausdrücklich darauf hin, dass Passivschichten im stationären Zustand mit Sicherheit keine monomolekularen Sauerstoffadsorptionsschichten seien, wie sie von der Adsorptionstheorie der Passivität angenommen werden, was beispielsweise von Schwabe in [89] erläutert wird. Monomolekulare Sauerstoffadsorptionsschichten können nach Franck jedoch „... *erster und entscheidender Schritt vor der Ausbildung der stationären polymolekularen Schicht ...*“ sein. Am Beispiel des Aluminiums, welches an der Luft „... *sofort eine dichte Passivschicht bildet ...*“, welche jedoch anders als beim Eisen nichtleitend ist, wird erläutert, dass es von der Definition des Begriffes Passivität abhängig sei, ob man Aluminium zu den passivierbaren Metallen zählen könne oder nicht. Aus den Betrachtungen von Franck wird deutlich, dass es sinnvoll ist, den Begriff Passivität vor Gebrauch genau zu definieren und die für das jeweils betrachtete System wesentlichen Merkmale der Passivität zu klären.

Der Aufbau der Passivschicht von Eisen als mehrphasige Oxydschicht, welche im Wesentlichen aus Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ besteht, wird in den 60er und 70er Jahren immer wieder von verschiedenen Wissenschaftlern bestätigt [90-94]. Die bislang genannten Untersuchungen zur Passivität des Eisens wurden ohne Ausnahme in alkalischen oder sauren Lösungen durchgeführt. Über die Passivität von Stahl im Baustoff Beton existieren lediglich wenige Untersuchungen, was verständlich erscheint, berücksichtigt man die Tatsache, dass das aus korrosionstechnischer Sicht wesentliche Medium im Beton die sog. Betonporenlösung ist, welche wiederum eine alkalische Lösung ist. Untersuchungen von Bäumel und Engell [95, 96] sowie von Kaesche [97, 98] haben gezeigt, dass die Ergebnisse aus Untersuchungen in künstlichen Betonporenlösungen auf die Verhältnisse im Beton, zumindest aus elektrochemischer Sicht und sofern nicht Transportvorgänge für die zu untersuchenden Phänomene entscheidend sind, übertragbar sind. Der Nachweis der Passivität wurde durch die Aufzeichnung von Stromdichte-Potential-Kurven im Beton und deren Vergleich mit solchen, die in gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung bzw. in 0,1 n NaOH-Lösung aufgezeichnet wurden, erbracht, was auch Page und Treadaway [99] in einem Review Artikel auf Grundlage eigener Messungen bestätigen.

Aus den bereits weiter oben diskutierten Ausführungen verschiedener Wissenschaftler über die Wirkung der sekundären Schutzmechanismen beim KKS-B sowie dem in diesem Zusammenhang immer wieder genannten Phänomen der „kathodischen Passivierung“ offenbart sich die Notwendigkeit, den Begriff Passivität, wie auch schon von Franck im Jahr 1958 [88] angemerkt, vor seiner Verwendung zu definieren. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Passivität daher im klassischen Sinne, wie auch in den Arbeiten von Heusler und Vetter [86, 87], verstanden werden. Die wesentlichen Eigenschaften einer Passivschicht für das System Stahl in Beton seien demnach die im Folgenden aufgezählten. Die Passivschicht:

- Ist ein wenige Nanometer dicker Oxydfilm, welcher im Wesentlichen stahlseitig aus Fe_3O_4 und elektrolytseitig aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ besteht;
- ist elektronenleitend und
- als porenfrei anzusehen.

Aus o.g. Definition ergibt sich, dass poröse Deckschichten aus Korrosionsprodukten selbst dann nicht als Passivschicht anzusehen sind, wenn die Poren durch den Korrosionsvorgang weitgehend geschlossen sind. Schichten aus Korrosionsprodukten sind im Vergleich zu Passivschichten voluminös, dick und im Allgemeinen elektrisch nichtleitend, vgl. hierzu z.B. [100] und [101]. Es muss also zwischen dem Phänomen der Passivität und der korrosionshemmenden Wirkung von mehr oder weniger dicken Schichten aus Korrosionsprodukten, welche sich in ihrer Morphologie und Zusammensetzung klar von Passivschichten unterscheiden, differenziert werden.

III Präzisierung der Aufgabenstellung

Der kathodische Korrosionsschutz von Stahl in Beton ist mittlerweile eine bewährte und in vielen Fällen wirtschaftliche Alternative zur konventionellen Instandsetzung von Bauteilen, welche durch das Einwirken von Chloriden oder durch Karbonatisierung geschädigt sind. Es existieren sichere Nachweiskriterien sowie internationale Standards und Normen, welche sowohl die Anwendung des Verfahrens, als auch die Nachweise zur Wirksamkeit regeln. Trotz des inzwischen erheblichen Erfahrungsschatzes auf diesem Teilgebiet der elektrochemischen Instandsetzung sind die Mechanismen, welche zu dem hohen Wirkungsgrad der Methode führen, immer noch im Fokus des Interesses der Wissenschaft. Die primäre Wirkung der Polarisation auf die Korrosionsrate des Systems ist unumstritten, während die Auswirkungen der sekundären Schutzmechanismen selbst nach heutigem Stand des Wissens nicht restlos geklärt sind. Die positiven Einflüsse von Chloridmigration und pH-Wert Erhöhung auf das Korrosionsverhalten des Systems sowie auf die Korrosivität des Mediums wurden in den letzten Jahren immer wieder als Erklärung für die Effektivität des Schutzes bzw. für eine fortschreitende Repassivierung des geschützten Systems herangezogen, vgl. hierzu z.B.: [63, 69-72, 74, 76-78, 83-85]. Detaillierte Untersuchungen über die Wirkungsweise und die Auswirkungen der sekundären Schutzmechanismen im Einzelnen wurden jedoch bislang nicht vorgenommen. Ähnlich wie auch bei den anderen elektrochemischen Instandsetzungsmethoden im Stahlbetonbau, der elektrochemischen Realkalisierung und dem elektrochemischen Chloridentzug, wird in der Regel die Wiederherstellung passivierender Bedingungen im Beton mit der Wiederherstellung der Passivität des Systems gleichgesetzt. Hinweise, dass das erneute Vorhandensein eines passivierenden Mediums nicht zwangsläufig zur Repassivierung des Systems führen muss, existieren in der Literatur [32, 34, 84]. Im Falle der Lochkorrosion wird häufig nicht ausreichend zwischen den Eigenschaften der Betonporenlösung und

denen des Lochelektrolyten differenziert. Diese können zwar auch durch die kathodische Polarisierung des gesamten Systems, jedoch mitunter nicht in gleichem Maße wie die der Betonporenlösung im stahlnahen Bereich, verändert werden.

Marcel Pourbaix führte durch einen im Jahr 1962 erschienenen Artikel [102] die Begriffe „vollkommene Passivität“ und „unvollkommene Passivität“ im Zusammenhang mit dem Auftreten von Lochkorrosion ein. Dieser Artikel bildet vermutlich den Ausgangspunkt für die immer wieder auftretenden Aussagen zur „kathodischen Passivierung“ bzw. zur „Passivierung durch kathodischen Korrosionsschutz“. Grundlage für die Differenzierung zweier verschiedener Passivitätsbereiche durch Pourbaix waren potentiokinetische Versuche, anhand derer der Bereich zwischen dem sog. Repassivierungspotential E_R und dem Lochkorrosionspotential E_L als Bereich „unvollkommener Passivität“ bezeichnet wurde. Wobei betont werden muss, dass bereits Pourbaix E_R als kathodisches Schutzpotential interpretierte und auf den Begriff Repassivierungspotential verzichtete. Wie unter anderem von Gräfen und Kuron in [103] ausgeführt wurde, stimmt das potentiodynamisch (bzw. potentiokinetisch) ermittelte Repassivierungspotential ausreichend genau mit dem potentiostatisch ermittelten Lochkorrosionspotential überein, so dass die Interpretation von E_R die des niedrigsten Potentialwertes, bei dem in einem bestimmten Medium an einem bestimmten Werkstoff Lochkorrosion initiiert werden kann, entsprechen müsste. Demzufolge ließe sich allein aus der Existenz von E_R nicht darauf schließen, ob nach dem Unterschreiten dieser Potentialgrenze ein System wieder den Zustand der Passivität erreicht hat oder nicht, zumindest dann nicht, wenn die betrachtete Elektrode nach Unterschreiten von E_R als Kathode wirkt.

Bertolini et. al. legen in [78] dar, dass sich die Eigenschaften von „passiven“ und „repassivierten“ Systemen aufgrund eines möglicherweise verschiedenartigen Aufbaus der Passivoxide unterscheiden können. Die Autoren stellen trotz sehr geringer Polarisationswiderstände die Repassivierung des gesamten Systems fest. In der Literatur wird die Einteilung verschiedener Systeme in die Kategorien „Repassiviert“ und „noch aktiv“ zumeist anhand von Potentialmessungen und / oder dem sog. Phenolphthalein-Test (im Falle der Karbonatisierung) vorgenommen, ohne dass die Eigenschaften, welche ein repassiviertes System besitzen soll, vorher definiert werden. Es erscheint daher sinnvoll den Begriff „Repassivierung“ zunächst ausreichend genau zu definieren, um eine klare Unterscheidung der Systemzustände zu ermöglichen.

In der Literatur wird das Wort „Repassivierung“ im Allgemeinen dann verwendet, wenn Systeme im Frühstadium der Lochkorrosion untersucht werden. In diesem Fall können einzelne Löcher entstehen, welche aufgrund der Systemeigenschaften nicht den Zustand des stabilen Wachstums erreichen, sondern vorher repassivieren, vgl. [21]. Die Repassivierung geht in diesem Fall mit dem erneuten Wachstum einer Passivschicht auf dem zuvor depassivierten Teil der Elektrodenoberfläche einher. Sie ist also als Wiederherstellung der Passivität zu verstehen, was auch für die Betrachtung von Systemzuständen im Rahmen dieser Arbeit gelten soll. Ein repassiviertes System hat folglich dieselben Eigenschaften wie ein passives, vgl. Kap. II.4.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Klärung der Fragestellung, inwiefern der Korrosionszustand des betrachteten Systems durch die Wirkung der sekundären Schutzmechanismen verändert wird. Dabei soll herausgestellt werden, ob die Verwendung des Begriffs „Repassivierung“, entsprechend der o.g. Definition, im Zusammenhang mit dem kathodischen Korrosionsschutz gerechtfertigt ist. Auf Grundlage von Untersuchungen in künstlicher Betonporenlösung, welche die getrennte Betrachtung des Einflusses aus Chloridmigration und Erhöhung der OH^- -Ionenkonzentration ermöglichen, wird ein

Modell zur Beschreibung der Auswirkungen der sekundären Schutzmechanismen entwickelt werden. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf das System Betonstahl / Mörtel wird anhand von Migrations-, Dauerpolarisations- und weiteren elektrochemischen Versuchen verifiziert. Neben der Quantifizierung der Auswirkungen der sekundären Schutzeffekte steht die Quantifizierung der Chloridmigration aufgrund elektrischer Felder geringer Stärke im Fokus dieser Arbeit.

IV Experimentelles

IV.1 Untersuchte Werkstoffe und Versuchsmedien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche elektrochemische Untersuchungen an Stahlproben in verschiedenen künstlichen Betonporenlösungen sowie in Mörtelprobekörpern mit verschiedenen Rezepturen durchgeführt. Die Stahlproben wurden aus BSt 500 KR hergestellt. Die Ergebnisse der, mittels Funken-Emissions-Spektroskopie (FES), in den Laboren der BAM durchgeführten Analyse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ergebnis der funkenspektroskopischen Analyse des verwendeten Werkstoffes (Werkstoff-Nr. DIN 1.0438)

Werkstoff	C (%)	P (%)	S (%)	N (%)	Fe (%)
Sollwert BSt 500 KR	≤ 0,22	≤ 0,050	≤ 0,050	≤ 0,050	
Istwert Probe	0,12	0,028	0,024	> 0,024 ¹⁾	98,5

1) Eine genaue Erfassung des Stickstoffgehaltes war aufgrund der Probengeometrie nicht möglich

Es wurden abhängig vom Versuchsmedium Proben mit unterschiedlich großer Oberfläche eingesetzt. Die geometrischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Zusammenstellung der in Abhängigkeit des Versuchsmediums verwendeten Probenoberflächen

Werkstoff	Oberfläche (cm ²)	Probendurchmesser (mm)	Versuchsmedium
BSt 500 KR	4,1	10	Künstliche Betonporenlösung
BSt 500 KR	17,3	10	Mörtel

Die nominellen Zusammensetzungen der künstlichen Betonporenlösungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Da die Löslichkeit von NaCl in geringen Maße auch vom pH-Wert sowie den Konzentrationen anderer Spezies abhängig ist, wurden die Chloridkonzentrationen mittels Ionenchromatographie (mit einem Dionex DX-80 Ion Analyzer) nachträglich bestimmt. Die Lösungen wurden zunächst mit Ca(OH)₂ gesättigt (mit Bodensatz). Der pH-Wert wurde durch Zugabe einer 7 molaren KOH / NaOH-Lösung (mit 6 Teilen KOH und einem Teil NaOH) eingestellt. Die in Tabelle 4 dargestellten Werte geben die nominellen Konzentrationen, wie sie sich bei einem angenommenen Dissoziationsgrad von eins rechnerisch ergeben, wieder. Die tatsächlichen Konzentrationen können bedingt durch das Herstellverfahren geringfügig variieren. Bei Lösungen, welche mit zumindest einem Salz gesättigt sind, muss außerdem davon ausgegangen werden, dass der Dissoziationsgrad

der einzelnen Salze nicht gleich eins ist. Dementsprechend können gelöste, jedoch nicht dissoziierte Spezies, eine zusätzliche Pufferkapazität, welche von der Pufferwirkung, die sich aus dem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Bodensatz ergibt unabhängig ist, hervorrufen. Die Abbildung 7 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der Titration von vier Betonporenlösungen mit zwei verschiedenen pH-Werten und gibt einen Eindruck über die dem Herstellverfahren geschuldeten Streuungen der OH^- -Ionenkonzentration.

Tabelle 4: Nominelle Zusammensetzung der verwendeten Betonporenlösungen

pH-Wert (-)	$[\text{Cl}^-]^{1)}$ (mmol)	$[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ (mmol)	$[\text{KOH}]$ (mmol)	$[\text{NaOH}]$ (mmol)
12,6	0	gesättigt mit Bodensatz etwa 22 mmol	4	1
	50			
	100			
	150			
	1250			
	2500			
13,1	0	gesättigt mit Bodensatz etwa 22 mmol	26	4
	gesättigt (~5000)			
13,6	0	gesättigt mit Bodensatz etwa 22 mmol	298	50
	gesättigt (~4900)			

¹⁾ Die Chloridzugabe erfolgte mittels NaCl. Die genauen Konzentrationen wurden nachträglich mittels Ionenchromatographie bestimmt

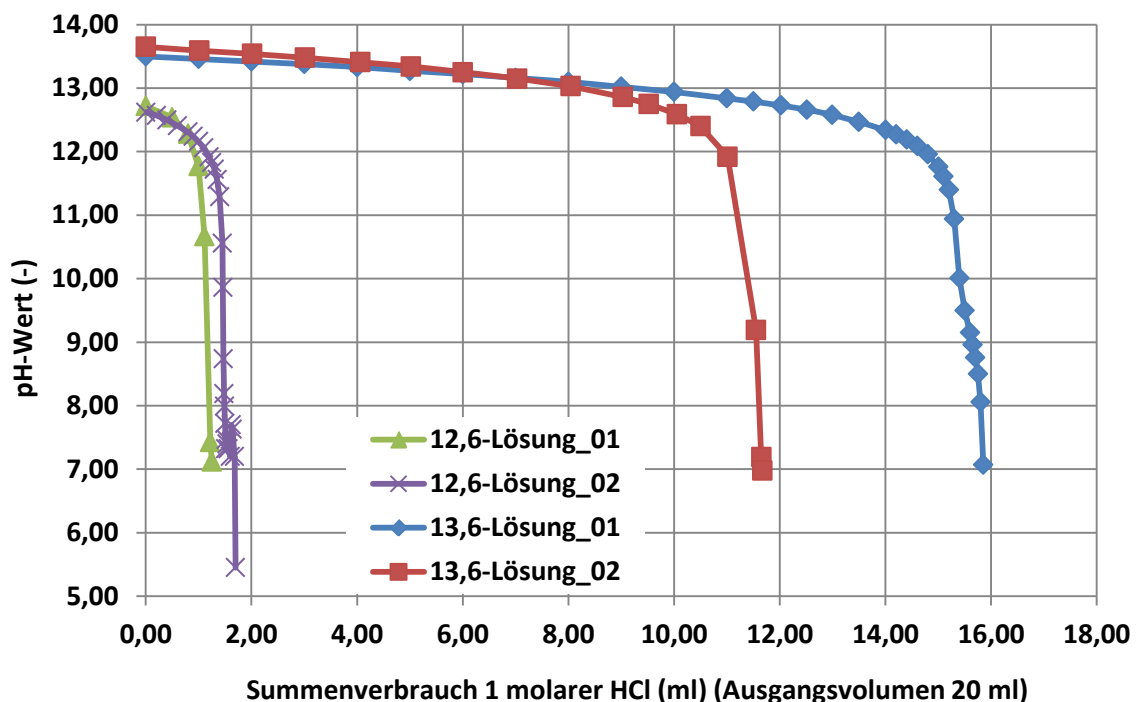


Abbildung 7: Ergebnisse der Titration von 4 Betonporenlösungen mit zwei verschiedenen pH-Werten mit 1 molarer HCl

Es ist offensichtlich, dass bei höheren pH-Werten auch die Streuungen der OH^- -Gesamtkonzentrationen zunehmen. Beim pH-Wert 13,6 ergeben sich die höchsten Abweichungen von bis zu 25 %,

welche unter anderem darauf zurückzuführen sind, dass die pH-Wertmessung bei derart hohen Konzentrationen in zunehmendem Maße ungenau wird. Solche Streuungen müssen jedoch in Kauf genommen werden, um den pH-Wert der Betonporenlösung möglichst praxisnah nachzustellen, da dieser ebenfalls im Bereich zwischen 12 und 14 anzusiedeln ist.

Für die Untersuchungen in Mörtelprobekörpern wurden zwei verschiedene Zemente, deren Analyseergebnisse in Tabelle 5 dargestellt sind, verwendet.

Tabelle 5: Ergebnisse der Zementanalyse nach DIN EN 196

Bestandteil	Dykerhoff CEM I 42,5 R		Dykerhoff CEM III B 42,5 N LH HS NA	
	Gesamt (M%/CEM)	Anteil HCl-löslich (%)	Gesamt (M%/CEM)	Anteil HCl-löslich (%)
Glühverlust	2,69	-	1,36	-
davon CO ₂	2,19	-	0,88	-
In HCl unlöslicher Anteil	0,28	-	0,31	-
SiO ₂	24,01	24,74	28,03	28,51
Summe der R ₂ O ₃	8,51	8,73	10,48	10,61
Al ₂ O ₃	7,28	7,50	9,30	9,46
Fe ₂ O ₃	0,84	0,87	0,28	0,28
TiO ₂	0,12	< 0,1	0,69	< 0,1
CaO	58,63	60,42	51,74	52,62
MgO	0,80	0,82	3,47	3,53
Na ₂ O	0,39	0,40	0,27	0,27
K ₂ O	1,02	1,34	0,30	0,42
SO ₃	3,32	3,42	3,84	3,91
Cl ⁻	0,10	0,10	0,09	0,09
Rest	0,25	0,01	0,11	0,05

Die Probekörper wurden mit jeweils drei unterschiedlichen Chloridgehalten (0, 2,5 und 4,0 M%/CEM) bezogen auf die Zementeinwaage sowie zwei unterschiedlichen Wasser-Zement-Werten hergestellt. Die Chloride wurden in Form von NaCl direkt im Zugabewasser gelöst, wobei die Dichteänderung des Wassers in der Stoffraumrechnung nicht berücksichtigt wurde. Tabelle 6 und Tabelle 7 zeigen exemplarisch die verwendeten Mörtelmischungen für die beiden w/z-Werte.

Tabelle 6: Stoffraumrechnung für die Probekörperherstellung, Mörtel mit w/z=0,6

Stoffart	Stoffmenge (kg/m ³)	Dichte bzw. Rohdichte (kg/dm ³)	Stoffraum (dm ³)		Sonstiges/Bemerkungen
Zement	330	3,10	106,5		Dykerhoff CEM I 42,5 R
Wasser (gesamt)	198	1,00	198,0		
Wasser (wirksam)	198,0	-	-		
Luftgehalt	-	-	30,0		
Gesamt	528,0	-	334,5		
Zuschlag (gesamt)	1730	-	665,5	Vol. -%	
0 / 0,3	0	2,65	0,00	0,0	Quarzsand
0 / 0,5	484	2,60	186,34	28,0	Ottendorf-Okrilla
0,5 / 1,0	329	2,60	126,45	19,0	Ottendorf-Okrilla
1,0 / 2,0	415	2,60	159,72	24,0	Ottendorf-Okrilla
2,0 / 4,0	502	2,60	193,00	29,0	Ottendorf-Okrilla
4,0 / 8,0	0	2,60	0,00	0,0	Ottendorf-Okrilla
8,0 / 16,0	0	2,63	0,00	0,0	
Frischbeton	2258	-	1000		

Tabelle 7: Stoffraumrechnung für die Probekörperherstellung, Mörtel mit w/z=0,5

Stoffart	Stoffmenge (kg/m ³)	Dichte bzw. Rohdichte (kg/dm ³)	Stoffraum (dm ³)		Sonstiges/Bemerkungen
Zement	370,1	3,10	119,4		Dykerhoff CEM I 42,5 R bzw. Dykerhoff CEM III B 42,5 N LH HS NA
Wasser (gesamt)	185	1,00	185,1		
Wasser (wirksam)	185,1	-	-		
Luftgehalt	-	-	30,0		
Gesamt	555,2	-	334,5		
Zuschlag (gesamt)	1730	-	665,5	Vol. -%	
0 / 0,3	0	2,65	0,00	0,0	Quarzsand
0 / 0,5	484	2,60	186,34	28,0	Ottendorf-Okrilla
0,5 / 1,0	329	2,60	126,45	19,0	Ottendorf-Okrilla
1,0 / 2,0	415	2,60	159,72	24,0	Ottendorf-Okrilla
2,0 / 4,0	502	2,60	193,00	29,0	Ottendorf-Okrilla
4,0 / 8,0	0	2,60	0,00	0,0	Ottendorf-Okrilla
8,0 / 16,0	0	2,63	0,00	0,0	
Frischbeton	2285	-	1000		

Der Stoffraum, den Wasser und Zement im Mörtel einnehmen, sollte aus Gründen der Vergleichbarkeit und zur besseren Abschätzbarkeit des Einflusses des w/z-Wertes gleich groß sein, so dass der Zementanteil je nach Mischungszusammensetzung variiert. Da die Chloridgehalte der Proben auf die Zementmasse bezogen werden, ist die gesamte zugegebene Menge NaCl in den Proben mit einem w/z-Wert von 0,5 um den Faktor 1,12 größer als bei den Proben mit einem w/z-Wert von 0,6.

Die Ergebnisse der 28-Tage Druckfestigkeitsprüfung der verschiedenen Mörtelmischungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Ergebnisse der 28-Tage Druckfestigkeitsprüfung der Mörtelmischungen nach DIN EN 12390-3 an Würfeln mit 100 mm Kantenlänge

Zementsorte	w/z-Wert (-)	Cl ⁻ -Gehalt (M%Cl-/CEM)	f _{c,dry} Probe 1 (MPa)	f _{c,dry} Probe 2 (MPa)	f _{c,dry} Probe 3 (MPa)	f _{c,dry} Mittelwert (MPa)
CEM I 42,5 R	0,5	0,0	58,3	57,9	58,5	58,2
CEM I 42,5 R	0,5	2,5	48,7	49,6	49,5	49,3
CEM I 42,5 R	0,5	4,0	45,4	45,1	46,3	45,6
CEM I 42,5 R	0,6	0,0	43,8	43,3	44,8	44,0
CEM I 42,5 R	0,6	2,5	42,7	43,3	41,9	42,6
CEM I 42,5 R	0,6	4,0	36,8	36,8	37,5	37,0
CEM III B 42,5 N LH HS NA	0,5	0,0	56,9	56,1	55,9	56,3
CEM III B 42,5 N LH HS NA	0,5	2,5	57,8	59,1	58,6	58,5
CEM III B 42,5 N LH HS NA	0,5	4,0	57,1	53,5	55,3	55,3

Die eingesetzten Mörtelmischungen sollten ein möglichst offenporiges System mit geringer Transporthemmung garantieren, damit in der aus praktischer Sicht geringen Versuchsdauer messbare Ergebnisse erzielt werden konnten. Der Zusammenhang zwischen Porosität des Zementsteins und Druckfestigkeit wird beispielsweise in [104-108] behandelt, vgl. Abbildung 8.

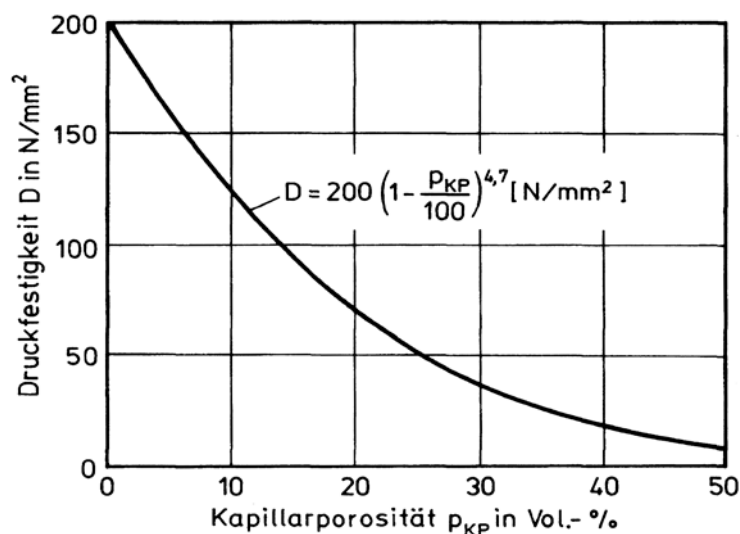


Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit des Zementsteins und Kapillarporosität nach Grübl, Weigler und Karl [108]

Bei Berücksichtigung der guten Zementqualität lässt sich anhand der vergleichsweise geringen Druckfestigkeiten auf eine relativ hohe Kapillarporosität der Mörtelprobekörper schließen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die Druckfestigkeitsprüfungen an trockenen Probekörpern vorgenommen wurden. Diese wurden direkt nach der Herstellung für 7 Tage unter Wasser und anschließend für 21 Tage in einer Klimakammer bei einer relativen Luftfeuchte von 65 % und einer Temperatur von 20°C gelagert. Mit einer hohen Kapillarporosität geht in der Regel ein hoher Diffusionskoeffizient für Chloride einher, vgl. hierzu [110]. Dies kommt dem Ziel, in vergleichsweise geringer Zeit messbare Ergebnisse zu erhalten, entgegen. Erwartungsgemäß hat der Chloridgehalt bei direkter Zugabe einen messbaren Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung der Probekörper, so dass bei den höchsten Chloridgehalten auch die höchsten Migrationskoeffizienten zu erwarten sind.

Hinsichtlich der Unterscheidung zwischen Beton und Mörtel schreibt Wesche in [111]: *„Die Begriffe Mörtel und Beton sind im Grunde genommen Strukturbegriffe, die ein Konglomerat von Zuschlägen kennzeichnen, die durch ein Bindemittel verkittet sind. Mörtel und Beton unterscheiden sich lediglich durch das Größtkorn, wobei die Grenze bei 4 mm liegt.“*. Dementsprechend sind die grundsätzlichen Prozesse, welche im Beton stattfinden mit denen im Mörtel vergleichbar. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Probekörper liegen hinsichtlich des Größtkorns am Übergang von Mörtel zu Beton, wobei eine Klassifizierung der Baustoffe nach dem Größtkorn spätestens mit Einführung der hochfesten Betone schwieriger geworden ist, da diese zwar als Betone bezeichnet werden, jedoch zumeist Gesteinskörnung mit einem Größtkorn von weniger als 4 mm enthalten. Sicherlich ist zu erwarten, dass die Größe und auch die Größenverteilung der Gesteinskörnung einen signifikanten Einfluss auf die Transporteigenschaften verschiedener Spezies im Beton haben. Entlang der Phasengrenzen Gesteinskörnung / Matrix ist mit einer erhöhten Porosität zu rechnen, welche sich auch in den Diffusions- und Migrationskoeffizienten für Chloride niederschlägt. Ein höherer Anteil an großen Zuschlagskörnern hingegen blockiert die direkten Transportwege, da die Zuschläge im Vergleich zur Zementmatrix undurchlässig sind, vgl. hierzu [110, 112-114]. Ausschlaggebend für die Wahl des Größtkorns zu 4 mm waren im Wesentlichen zwei Faktoren. Die Probekörperstruktur sollte so praxisnah wie möglich sein, d.h. dem Baustoff Beton nahe kommen. Des Weiteren sollte wegen des geringen Elektrodenabstandes und der vergleichsweise hohen Ortsauflösung des Verfahrens zur Bestimmung der Chloridverteilung (LIBS), welches im Folgenden noch genauer erläutert werden wird, die zu untersuchende Matrix möglichst homogen sein. Mit größerem Größtkorn nimmt wegen der hohen Ortsauflösung die Streuung der Ergebnisse zu, so dass das Messverfahren zur Bestimmung der Chloridverteilung und die Probekörpergeometrie als limitierende Faktoren für Wahl des Größtkorns anzusehen sind. Bei chloridinduzierten Korrosionsprozessen an Stahl in Beton bzw. Mörtel kommt der Phasengrenze Stahl / Beton bzw. Stahl / Mörtel eine entscheidende Bedeutung zu. Die Probekörper wurden daher stehend betoniert, so dass keine negativen Einflüsse durch Betonierschatten etc. zu erwarten waren.

IV.2 Untersuchungen in künstlicher Betonporenlösung

Ein wesentliches Teilziel dieser Arbeit ist die Quantifizierung der Auswirkungen der sekundären Schutzeffekte auf das Korrosionsverhalten von Stahl in chloridhaltiger Betonporenlösung. Ausgangspunkt der Untersuchungen sind definiert vorgeschädigte Stahlproben, an denen stabile Lochkorrosion zu verzeichnen ist. Das getrennte Untersuchen der beiden maßgeblichen Effekte, den Auswirkungen der Chloridmigration und der Erhöhung des pH-Wertes, ist nur dann möglich, wenn ein einzelner Parameter gezielt verändert wird und alle anderen konstant gehalten werden. Dies ist aufgrund der Struktur und den verhältnismäßig langsamen Transportprozessen im Mörtel bzw. Beton

nicht möglich. Aus diesem Grund soll für die folgenden Betrachtungen, wie von Bäumel, Engell [95, 96] und Kaesche [97, 98] gezeigt, vorausgesetzt werden, dass die maßgeblichen Korrosionsmechanismen von Stahl in chloridhaltigem Mörtel bzw. Beton, in künstlichen Betonporenlösung, vgl. Tabelle 4, mit ausreichender Genauigkeit untersucht werden können. Der Einfluss, den der im Mörtel gehemmte Massentransport auf das Korrosionssystem hat, wird auf Grundlage der später beschriebenen Versuche in Mörtelprobekörpern gesondert diskutiert werden. Im Folgenden werden die Versuchsparameter sowie die Untersuchungsmethoden, welche im Rahmen der Lösungsversuche zum Einsatz kamen, beschrieben.

IV.2.1 Untersuchungsmethoden und Versuchsparameter

Die Änderung des Korrosionsverhaltens von Stahlproben mit stabiler Lochkorrosion in künstlicher Betonporenlösung wurde mit Hilfe verschiedener elektrochemischer Prüfverfahren untersucht. Dabei wurden die betrachteten Stahlproben wie folgt vorbereitet:

Aus ca. 2,5 m langen BSt 500 KR Stabstählen wurden Stahlzylinder mit einer Gesamtoberfläche von 4,1 cm² geschnitten. Die Stirnflächen der Proben wurden mit Nassschleifpapier bis zur Körnung 600 bearbeitet, mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Anschließend wurden die Proben mit einem elektrischen Anschluss aus Edelstahlschweißdraht (1.4301, Ø 1,0 mm) durch Punktschweißen versehen. Die so vorbereiteten Proben wurden im Ultraschallbad mit Aceton entfettet, erneut mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Der Schweißdraht wurde mit NOLAN-Lack beschichtet, um den elektrolytischen Kontakt zwischen Edelstahl und Versuchsmedium zu minimieren, so dass mögliche Effekte aus dem galvanischen Element zwischen Schweißdraht und BSt 500 KR aufgrund des geringen Flächenanteils des Edelstahls vernachlässigbar sind. Nach der Vorbehandlung wurden die Proben im Exsikkator bei einer mittleren Luftfeuchte von 8 % r. F. und Laborraumtemperatur (ca. 20°C) bis zum jeweiligen Versuchsbeginn gelagert. Die Mantelflächen der Proben wurden lediglich entfettet und sonst nicht vorbehandelt.

IV.2.1.1 Galvanostatische Halteversuche

Mit den zuvor beschriebenen Stahlproben wurden, in den in Tabelle 4 zusammengestellten künstlichen Betonporenlösungen, galvanostatische Halteversuche durchgeführt. Es wurden zunächst Versuchsserien mit anodischer, galvanostatischer Polarisierung durchgeführt, deren Ergebnisse in weiteren Versuchsserien bei kathodischer, galvanostatischer Polarisierung verifiziert werden sollten. Die Versuchsparameter sowie die Bezeichnungen der Versuchsserien sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Die einzelnen Versuchsserien waren so aufgebaut, dass zunächst acht gleiche Stahlproben mit acht unabhängig voneinander als Galvanostate geschaltete Potentiostaten mit einer konstanten Stromdichte für 72 h vorgeschädigt wurden. Nach 72 h Vorschädigung wurde bei fünf Proben ein Teil des Elektrolyten gegen chloridfreie Lösung gleichen pH-Wertes ausgetauscht, bzw. mit einer Lösung gleicher Chloridkonzentration und einem pH-Wert von etwa 14,6 die OH⁻-Ionenkonzentration schrittweise erhöht. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis das Polarisationspotential der Elektroden bei anodischer Polarisierung aufgrund der Verringerung der Chloridkonzentration bzw. der Erhöhung des pH-Wertes für mindestens 48 h auf mehr als 500 mV gegenüber einer gesättigten Ag/AgCl-Referenzelektrode anstieg. Bei den drei übrigen Proben wurde die Zusammensetzung des Elektrolyten nicht verändert, um sicherzustellen, dass die gemessenen Effekte tatsächlich auf die Veränderung des Elektrolyten zurückzuführen waren. Alle Proben wurden während der anodischen,

galvanostatischen Halteversuche permanent polarisiert, so dass sich Änderungen im Systemverhalten direkt anhand der Änderung des Polarisationspotentials erkennen ließen.

Tabelle 9: Zusammenstellung der Versuchsparameter der galvanostatischen Halteversuche

Bezeichnung der Serie	Ausgangs-pH-Wert	Nominelle Ausgangs-[Cl ⁻]	Stromdichte		Veränderliche Größe	Elektrolytvolumen	Verdünnung	Verdünnungsintervall
			72 h Vorschädigung	Halteversuch ¹⁾				
(-)	(-)	(mmol)	(mA/m ²)	(mA/m ²)	(mmol)	(ml)	(ml)	(h)
1260000_AP	12,6	0	+36,6	+36,6	-	800	-	-
1260050_AP	12,6	50	+36,6	+36,6	[Cl ⁻]	800	300	72
1260100_AP	12,6	100	+36,6	+36,6	[Cl ⁻]	800	300	72
1260150_AP	12,6	150	+36,6	+36,6	[Cl ⁻]	800	300	72
1261250_AP	12,6	1250	+36,6	+36,6	[Cl ⁻]	800	500	72
131000_AP	13,1	0	+36,6	+36,6	-	800	-	-
131SAT_AP	13,1	gesättigt	+36,6	+36,6	[Cl ⁻]	800	300	72
136000_AP	13,6	0	+36,6	+36,6	-	800	-	-
136SAT_AP	13,6	gesättigt	+36,6	+36,6	[Cl ⁻]	800	300	72
1261250_CP	12,6	1250	+36,6	-36,3	[Cl ⁻]	800	500	72
131SAT_CP	13,1	gesättigt	+36,6	-36,3	[Cl ⁻]	800	300	72
136SAT_CP ²⁾	13,6	gesättigt	+36,6	-36,3	[Cl ⁻]	800	-	72
1260150_pH ³⁾	12,6	150	+36,6	+36,6	[OH ⁻]	800	-	72
1261250_pH ³⁾	12,6	1250	+36,6	+36,6	[OH ⁻]	800	-	72
1262500_pH ³⁾	12,6	2500	+36,6	+36,6	[OH ⁻]	800	-	72

1) Vorzeichenkonvention: + anodische Polarisation; - kathodische Polarisation der Arbeitselektrode

2) Die Serie 136SAT_CP musste vorzeitig abgebrochen werden und ist nur der Vollständigkeit halber erwähnt

3) Bei den „_pH“-Serien wurden lediglich anodische Halteversuche durchgeführt

Bei den kathodisch polarisierten Proben war das Definieren eines Abbruchkriteriums nicht möglich, da Änderungen hinsichtlich des Korrosionsverhaltens an kathodisch polarisierten Proben nicht direkt anhand sich ändernder Potentiale abgelesen werden können. Daher wurden die Proben jeweils vor dem Austausch eines Teils des Elektrolyten für 24 h bzw. 72 h depolarisiert. Eine Versuchsserie wurde spätestens dann beendet, wenn die im Elektrolyten verbliebene Chloridkonzentration größenordnungsmäßig derjenigen entsprach, bei welcher die Serien mit anodisch polarisierten Proben abgebrochen wurden.

Keine kathodischen Halteversuche wurden bei den Serien durchgeführt, bei denen der pH-Wert verändert wurde.

Alle Versuche wurden mit BANK-Potentiostaten des Typs MP 81 durchgeführt, welche über einen Regelwiderstand ($R_x \approx 20k\Omega$) als Galvanostaten mit einer klassischen drei-Elektrodenanordnung (Arbeitselektrode AE, Referenzelektrode RE und Gegenelektrode GE) betrieben wurden. Aus der Konfiguration ergibt sich, dass ein maximaler Strom von etwa. 100 μA bei einer maximalen Ausgangsspannung von 2 V abgegeben werden konnte. Die Stromabgabe konnte mit diesem Aufbau

auf ca. $\pm 1 \mu\text{A}$ genau geregelt werden. Ungenauigkeiten bei der Stromregelung ergeben sich zwangsläufig aus der Charakteristik der Bauelemente, insbesondere der Drehpotentiometer der Potentiostaten sowie der zur Regelung der Stromabgabe verwendeten Widerstände R_x .

Nach Beendigung der Dauerpolarisationsversuche wurde der Korrosionszustand der Proben mit unterschiedlichen elektrochemischen Methoden weiter untersucht. Zunächst kam die Methode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) zum Einsatz und im Anschluss daran wurden von allen Proben Stromdichte-Potentialkurven (SPK) aufgezeichnet. Beide Methoden werden im Folgenden kurz beschrieben.

IV.2.1.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist ein Verfahren, bei dem die zu untersuchende Probe mit einer sinusförmigen Wechselspannung angeregt wird. Aus der Systemantwort, Strom und Phasenverschiebung, welche aufgezeichnet wird, kann der komplexe Wechselstromwiderstand, die Impedanz (Gleichung 20), berechnet werden. Die Frequenz der Wechselspannung wird dabei in einem weiten Spektrum (z.B. $10^5 \text{ Hz} - 10^{-3} \text{ Hz}$) variiert.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (20)$$

Mit der Impedanz $Z(\omega)$ (Ω), der Potentialänderung der Elektrode $\Delta E(\omega)$ (V), der Stromantwort des Systems $\Delta I(\omega)$ (A), der Kreisfrequenz ω (rad/s) mit $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ und der Erregerfrequenz f (Hz). Einen stationären Systemzustand vorausgesetzt, können einzelnen Frequenzbereichen bestimmte Elektrodenreaktionen zugeordnet werden. Buchheit gibt in [115] an, dass elektrochemische Diffusionsprozesse in einem Frequenzbereich von 10 Hz bis 10^6 Hz erfasst werden können. Durchtrittsreaktionen sind im Vergleich dazu etwas schneller, so dass diese im Normalfall im Frequenzbereich zwischen 5 Hz und $2 \cdot 10^3$ Hz erfasst werden können.

Transiente Systeme, z.B. solche an denen metastabile Lochkorrosion auftritt, können nicht mittels EIS untersucht werden, da sich der Systemzustand während der vergleichsweise langen Messzeit verändern kann. Bei instabilen Systemen kann es vorkommen, dass diese erst durch die elektrische Anregung während der Impedanzspektroskopie in einen veränderten Zustand versetzt werden. Boukamp [116] veröffentlichte im Jahr 1995 eine Testmethode, welche auf der linearen Kronig-Kramers-Transformation (Gleichung 21 und 22) basiert, mit der sich durch die Transformierbarkeit von Real- zu Imaginärteil bzw. umgekehrt, zeigen lässt, ob ein Impedanzspektrum an einem stationären System gemessen wurde oder nicht.

$$Z_{re}(\omega) = R_\infty + \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^\infty \frac{x \cdot Z_{im}(x) - \omega \cdot Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot dx \quad (21)$$

$$Z_{im}(\omega) = \frac{2 \cdot \omega}{\pi} \cdot \int_0^\infty \frac{Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot dx \quad (22)$$

Mit $Z_{re}(\omega)$ (Ω) dem Realteil der Impedanz an der Stelle ω , R_∞ (Ω) dem Systemwiderstand für $f = \infty$ (rein Ohmscher Anteil), x dem Integranden, $Z_{im}(x)$ (Ω) dem Imaginärteil der Impedanz an der Stelle x , $Z_{im}(\omega)$ (Ω) dem Imaginärteil der Impedanz an der Stelle ω . Das Anwenden dieses Tests ist sinnvoll, um unnötige Schritte bei der numerischen Verarbeitung der Impedanzspektren zu vermeiden. Zur Anwendung der Kronig-Kramers-Transformation zur Validierung von Impedanzdaten siehe auch [117-119]

Die Auswertung von EIS-Datensätzen erfolgt zumeist mittels numerischer Nähungsverfahren und der Bildung sog. elektrochemischer Ersatzschaltbilder. Für das System Stahl in Beton / Mörtel bzw. Betonporenlösung existiert eine Vielzahl an Literaturstellen, welche zumeist das Ziel verfolgen, anhand der Impedanzdaten auf Korrosionsraten zu schließen, bzw. den Korrosionszustand des Systems möglichst genau zu charakterisieren.

Lay et al. [120] befassen sich in einer bereits 1984 veröffentlichten Arbeit mit Impedanzmessungen an Platin- und Stahlelektroden in Betonen unterschiedlicher Qualität. Die Autoren gehen auf ein Ersatzschaltbild mit drei Zeitkonstanten und acht Schaltelementen ein, welches im Folgenden jedoch nicht zur Auswertung der Daten herangezogen wird. Arpaia et al. [121] stellen im Jahr 1990 heraus, dass ein einfaches Randles Ersatzschaltbild mit lediglich einer Zeitkonstanten die elektrochemischen Reaktionen an passivem Stahl ausreichend genau beschreibt.

Sagüés et. al. stellen in [122] und [123] die Notwendigkeit zur Berücksichtigung von Constant Phase Elementen (CPE) heraus, mit Hilfe derer der „charge storage effect“, welche an der Phasengrenze Stahl / Beton während der Polarisierung auftritt, berücksichtigt werden kann.

Andrade et. al [124] entwerfen ein Modell mit zwei Zeitkonstanten und fünf Schaltelementen für passiven Stahl in Beton und ordnen der zweiten Zeitkonstante, welche bei niedrigen Frequenzen auftritt, den Redoxprozess nach Gleichung 23 zu.



Feliu et al. [125, 126] stellen heraus, dass mit einem typischen Randles Ersatzschaltbild, bei dem die Kapazität durch ein Constant Phase Element ersetzt wird, sowohl für korrodierende als auch für passive Stähle in Beton eine ausreichend genaue Beschreibung der Mechanismen möglich ist.

Sánchez et al. [127-129] diskutieren wiederum für passive Stähle in künstlicher Betonporenlösung verschiedene Ersatzschaltbilder und kommen zu dem Schluss, dass passiver Stahl in künstlicher Betonporenlösung bei unterschiedlichen Oxydationzuständen vorliegt, wobei der durch Gleichung 23 beschriebene Redoxprozess, ebenso wie bei Andrade et. al. [124], den Ausgangspunkt der Überlegungen bildet.

Eichler et. al stellen in [84] ein Modell vor, welches das System Stahl / Beton nach kathodischer Polarisierung beschreibt und die Nachhaltigkeit des Schutzes auf die transporthemmende Wirkung von Korrosionsprodukten und deren Ausdehnung in die stahlnahe Porenstruktur des Betons zurückführt.

Die Literaturstellen [84] und [120-129] stellen lediglich einen kleinen Teil dessen dar, was hinsichtlich der Auswertung von Impedanzdaten mittels elektrochemischer Ersatzschaltbilder in den vergangenen Jahren publiziert wurde. Die unterschiedlichen Auffassungen der Autoren über die Anzahl von Schaltelementen und Zeitkonstanten, welche benötigt werden, um ein System ausreichend genau zu beschreiben, offenbart die Komplexität dieser Methode. Grundlegend muss bei der Auswertung von EIS-Datensätzen berücksichtigt werden, dass Ersatzschaltbilder im Rahmen von Korrosionsuntersuchungen keine Modelle sondern bestenfalls Analogien der stattfindenden Prozesse darstellen. Für das Aufstellen von Ersatzschaltbildern ist die essentielle Forderung, dass jedem Schaltelement eine physikalische Bedeutung zugeordnet werden kann. Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen

Ersatzschaltbilder. Es werden insgesamt vier grundsätzlich unterschiedliche Schaltelemente verwendet, welche im Folgenden kurz hinsichtlich ihrer Bedeutung sowie ihrer unterschiedlichen Erscheinungsform diskutiert werden.

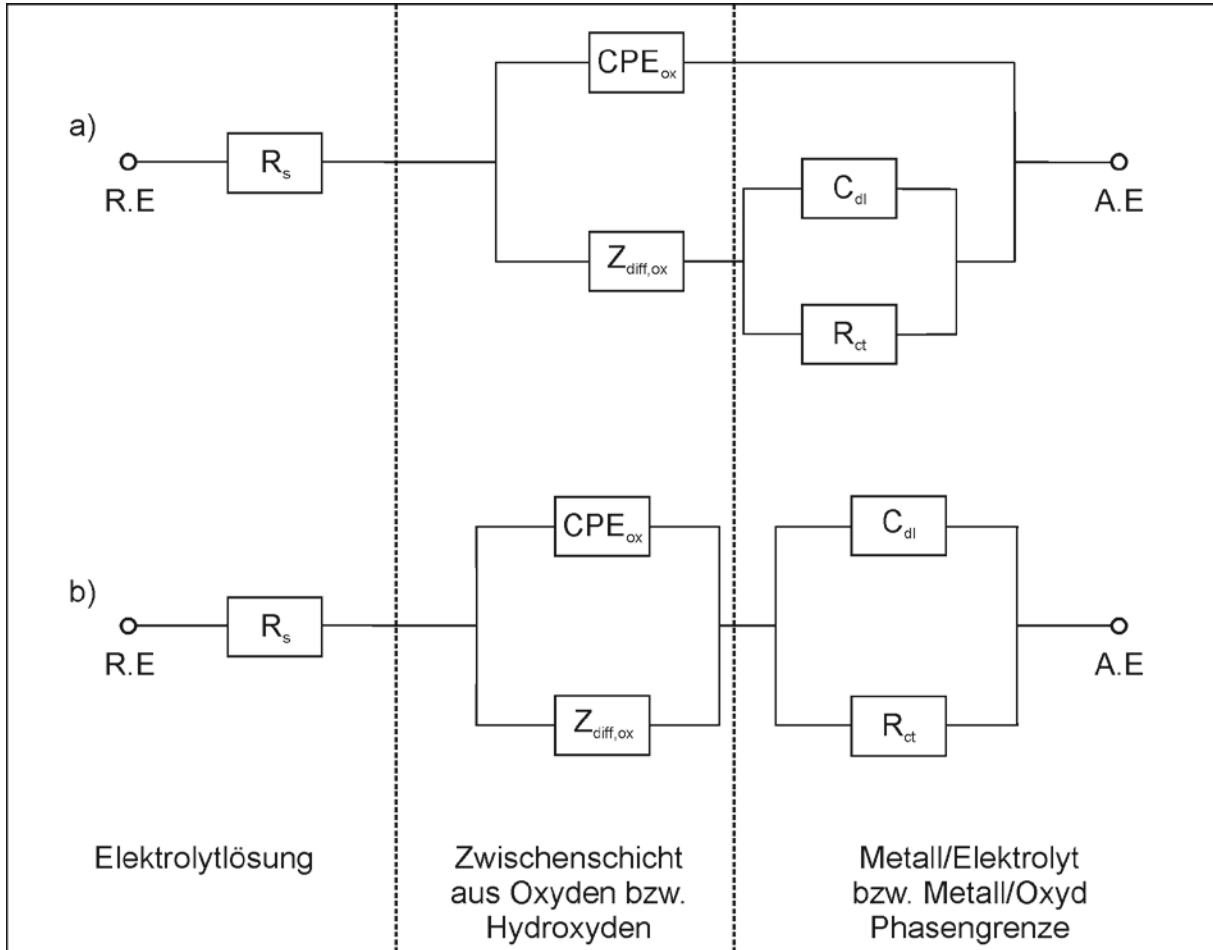


Abbildung 9: Elektrochemische Ersatzschaltbilder a und b mit Berücksichtigung des Einflusses von Oxydschichten auf der Elektrodenoberfläche

Die Ersatzschaltbilder a - d bestehen grundsätzlich aus den gleichen Schaltelementen. Der kapazitive Anteil eines Elektrodenprozesses an der Impedanz wird mit dem Buchstaben C bezeichnet, wobei gilt:

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (24)$$

Mit $Z_C(\omega)$ (Ω) der Scheinimpedanz der Kapazität C , $j^2 = -1$ der Rechenvorschrift für das Rechnen mit komplexen Zahlen, ω (rad/s) der Kreisfrequenz und der Kapazität C (F). In einem Korrosionssystem können sowohl Doppelschichtkapazitäten als auch Kapazitäten aufgrund der Existenz von Oxydschichten oder Pseudokapazitäten, welche aus Redox- und Adsorptionsprozessen entstehen, vorkommen.

Der Ohmsche Anteil des Elektrodenprozesses an der Impedanz wird mit dem Buchstaben R bezeichnet, wobei gilt:

$$Z_{\Omega}(\omega) = R \quad (25)$$

Aus Gleichung 25 folgt:

$$Z_{im,\Omega}(\omega) = 0 \quad (25a)$$

$$Z_{re,\Omega}(\omega) = R \quad (25b)$$

Da R bei stationären Systemen konstant ist, ist ein Ohmscher Widerstand zwangsläufig als Punkt auf der Realachse eines Impedanzspektrums zu identifizieren, falls dieses als sog. Nyquist-Plot dargestellt wird, bei dem Z_{im} über Z_{re} im kartesischen Koordinatensystem aufgetragen wird.

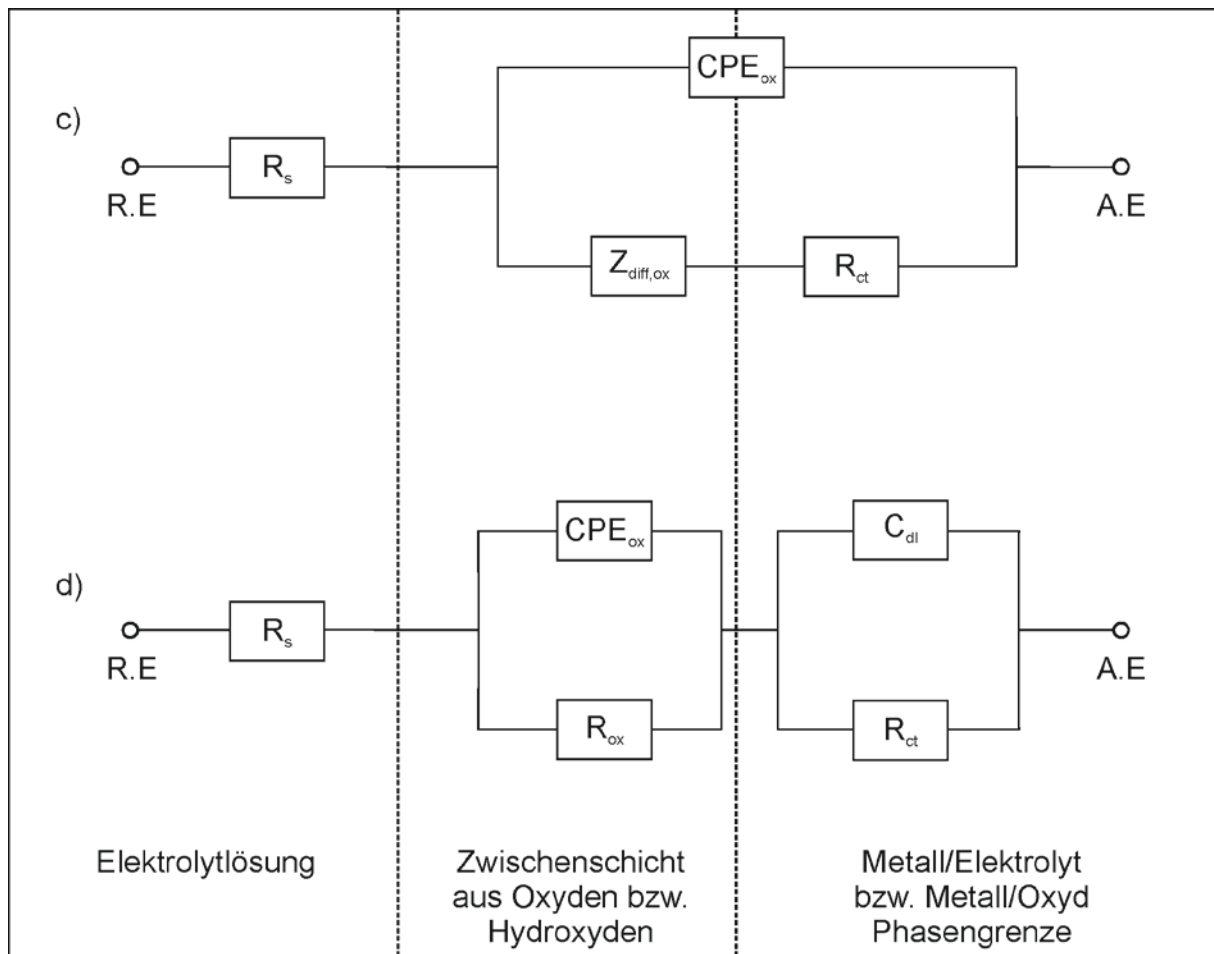


Abbildung 10: Elektrochemische Ersatzschaltbilder c und d, Berücksichtigung des Einflusses von Oxydschichten auf der Elektrodenoberfläche bei d

Das sog. Constant Phase Element wird mit CPE bezeichnet. Der Anteil des CPE an der Impedanz des Systems errechnet sich zu:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Y_0 \cdot (j \cdot \omega)^\alpha} \quad (26)$$

Die Interpretation von Y_0 ist abhängig vom Exponenten α . Für $\alpha = 1$ hat Y_0 die Einheit ($S \cdot s^1 = \frac{A \cdot s}{V} = F$). Dementsprechend ist für $\alpha = 1$ das CPE mit einer reinen Kapazität gleichzusetzen. Für $\alpha = 0.5$ ergibt sich eine reine Diffusionsimpedanz und für $\alpha = 0$ ein rein Ohmscher Widerstand. In der Regel führt die Verwendung eines CPEs jedoch zu Exponenten, welche entweder zwischen

0,5 und 1 liegen oder zwischen 0 und 1. In solchen Fällen stellt sich eine Interpretation des CPEs als ungleich schwieriger dar. Ein jüngst von Huang, Shih und Mansfeld veröffentlichter Artikel [130] verdeutlicht, dass selbst im Falle einer guten numerischen Näherung bei Verwendung zweier unterschiedlicher Auswerteprogramme die berechneten Kapazitäten größenordnungsmäßig weit auseinanderliegen können. Jorcin et. al. [131] konnten mittels lokaler EIS zeigen, dass bei nicht vollständig gleichmäßig polarisierten Elektroden, was bei Korrosionsuntersuchungen der Regelfall ist, lokale Unterschiede hinsichtlich der kapazitiven Anteile an der Gesamtimpedanz beobachtet werden können und führen die Verwendung von CPEs auf solche lokalen Kapazitätsunterschiede zurück. In jedem Fall muss bei Verwendung von CPEs zur Berechnung der Systemimpedanz sorgfältig geprüft werden, ob eine Interpretation als Kapazität gerechtfertigt ist oder nicht. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher weitgehend auf derartige Umrechnungen verzichtet werden. Y_0 und α sollen nachfolgend ohne weiterführende Interpretation als charakteristische Werte zur Beschreibung des Systemzustandes betrachtet werden.

Wenn Diffusion einen Anteil am untersuchten Elektrodenprozess hat, wird dem Ersatzschaltbild ein sog. Warburgelement, welches mit Z_{diff} bezeichnet wird hinzugefügt. Der Anteil eines Warburgelementes bzw. einer Diffusionsimpedanz an der Gesamtimpedanz des Systems lässt sich wie folgt berechnen:

$$Z_{diff}(\omega) = \frac{1}{Y_0 \cdot (j \cdot \omega)^{0,5}} \quad (27)$$

Y_0 hat in diesem Fall die Einheit ($S \cdot s^{0,5}$), wodurch die Interpretation des CPEs als Diffusionsimpedanz für $\alpha = 0.5$ offensichtlich wird. Bei idealem Elektrodenverhalten können anhand der ermittelten Daten nach Gleichung 27a und Gleichung 27b die für die diffundierenden Spezies relevanten Diffusionskoeffizienten berechnet werden.

$$Y_0 = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \sigma_{diff}} \quad (27a)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{R \cdot T}{n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot \sqrt{2}} \cdot \left(\frac{1}{C_{Ox}^0 \cdot \sqrt{D_{Ox}}} + \frac{1}{C_{Red}^0 \cdot \sqrt{D_{Red}}} \right) \quad (27b)$$

$$Z_{diff}(\omega) = \sigma_{diff} \cdot \frac{(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (27c)$$

Mit der Elektrodenoberfläche A (m^2), der Ausgangskonzentration des Oxydationsmittels C_{Ox}^0 (mol/m^3), C_{Red}^0 (mol/m^3) der Ausgangskonzentration des Reduktionsmittels, des Diffusionskoeffizienten D_{Ox} (m^2/s) des Oxydationsmittels und des Diffusionskoeffizienten D_{Red} (m^2/s) des Reduktionsmittels.

Wie bereits weiter oben erwähnt, muss bei der Interpretation von Impedanzspektren im Rahmen von Korrosionsuntersuchungen berücksichtigt werden, dass die gewählten Ersatzschaltbilder Analogien darstellen und nicht als Modelle betrachtet werden können. Sie dienen nicht dazu Untersuchungen über die Elektrodenprozesse an sich vorzunehmen. Es können lediglich Unterscheidungen getroffen werden, von welcher Art die für den Korrosionsvorgang wesentlichen Teilprozesse sind. Für detaillierte Untersuchungen von Elektrodenprozessen bedarf es eines ungleich höheren Aufwandes hinsichtlich des Versuchsaufbaus, als es bei Untersuchungen zum Korrosionszustand verschiedener Systeme die Regel ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sämtliche Impedanzspektren mit einem GAMRY Reference 600 Potentiostaten mit ECM 8 Multiplexer aufgezeichnet. Die Steuerung des Potentiostaten erfolgte mittels der von GAMRY produzierten EIS 300 Software. Alle Daten wurden in einem Frequenzbereich von $1 \cdot 10^5$ Hz – $1 \cdot 10^{-2}$ Hz (in Einzelfällen bis $1 \cdot 10^{-3}$ Hz) bei einer Amplitude von $10 \text{ mV}_{\text{RMS}}$ (Effektivwert der Amplitude) aufgezeichnet. Die Auswertung der Daten wurde mit Hilfe der Echem Analyst Software vorgenommen.

IV.2.1.3 *Stromdichte-Potential-Kurven*

Im Anschluss an die EIS-Messungen wurden an den Proben, welche in Kap. IV.2.1.1 beschrieben werden, sog. Stromdichte-Potential-Kurven (SPKn) aufgezeichnet. Eine SPK gibt in einem weiten Potentialspektrum Auskunft über die Kinetik des Systems. Anders als bei der Impedanzspektroskopie wird zur Untersuchung eines Korrosionssystems nicht die Erregerfrequenz verändert sondern das System mit konstanter Polarisationsgeschwindigkeit (dE/dt) in anodische oder kathodische Richtung ausgelenkt. Grundsätzlich können Stromdichte-Potentialkurven sowohl potentialgesteuert als auch stromgesteuert aufgezeichnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich potentialgesteuerte SPKn erzeugt. Die gesteuerte Größe kann kontinuierlich (potendiodynamisch) oder stufenweise (potenstiosatisch) verändert werden. Die Polarisationsgeschwindigkeit hat dabei in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Teilprozesse maßgeblichen Einfluss auf das Messergebnis.

Ziel dieser Arbeit war es, Zustandsänderungen in Abhängigkeit von der Veränderung verschiedener Rahmenparameter zu ergründen. Daher wurde die Polarisationsgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mV/s}$ als Kompromiss zwischen exakter Beschreibung der Systemkinetik und zeitlicher Umsetzbarkeit der Versuche gewählt. Ausgehend vom Freien Korrosionspotential wurden die Proben kathodisch bis $-1,2 \text{ V}$ gegen das Potential der Referenzelektrode bzw. anodisch bis $+0,65 \text{ V}$ gegen das Potential der Referenzelektrode ausgelenkt. Als Referenzelektrode wurden gesättigte Ag/AgCl^- -Elektroden bzw. Kalomel-Elektroden verwendet. Potentialwerte wurden im Rahmen dieser Arbeit grundsätzlich auf das Potential der gesättigten Ag/AgCl^- -Elektrode bezogen und ggf. umgerechnet.

Auf eine detailliertere Beschreibung der Methode an sich soll hier verzichtet werden, da bereits in Kap. II.1 und Kap. II.3.3 in ausreichendem Maß auf die Kinetik der Elektrodenreaktionen eingegangen wurde.

Alle im Rahmen dieser Arbeit erzeugten und ausgewerteten Stromdichte-Potentialkurven wurden mit einem GAMRY Reference 600 System, teilweise mit ECM 8 Multiplexer, aufgezeichnet. Als Steuerungssoftware wurde das von GAMRY herausgegebene Softwarepaket DC105 eingesetzt. Die Auswertung der SPKn hinsichtlich der für die Systemkinetik relevanten Parameter erfolgte graphisch mit Hilfe des Softwarepaketes FlexPro 7.

IV.2.1.4 *Galvanische Korrosionsversuche (GK)*

Als Ergänzung zu den galvanostatischen Halteversuchen wurden galvanische Korrosionsversuche (GK) durchgeführt, welche prinzipiell denselben Ablauf hatten wie die Halteversuche. Im Rahmen der GK-Versuche wurden der Elementstrom sowie das Mischpotential zwischen Anode und Kathode aufgezeichnet. Ziel der Untersuchungen war es, die mit Hilfe der Halteversuche ermittelten Daten durch Versuche unter mehr oder weniger freien Korrosionsbedingungen zu verifizieren. Als Kathode kam ein MMO-beschichtetes Titanband zum Einsatz. Die Kathoden hatten eine gesamte wirksame

Oberfläche von ca. 37,7 cm². Die Randparameter der Versuchsserien sind in Tabelle 10 analog zu Kap. IV.2.2.1 dargestellt.

Tabelle 10: Übersicht über die Versuchsparameter der galvanischen Korrosionsversuche

Bezeichnung der Serie	AusgangspH-Wert	Ausgangskonzentration [Cl ⁻]	Veränderliche Größe	Elektrolytvolumen	Verdünnung	Verdünnungsintervall
(-)	(-)	(mmol)	(mmol)	(ml)	(ml)	(h)
1261250_GK	12,6	1250	[Cl ⁻]	800	500	72
131SAT_GK	13,1	gesättigt	[Cl ⁻]	800	300	72
136SAT_GK	13,6	gesättigt	[Cl ⁻]	800	300	72

Bei den Serien 1261250_GK und 131SAT_GK wurde die Chloridkonzentration bei jeweils drei von insgesamt sechs Proben sukzessive verringert. Die drei übrigen dienten wie auch schon bei der in Kap. IV.2.1.1 beschriebenen Versuchsserie als Referenzproben. Nach Abschluss der GK-Serie wurden an allen Proben Impedanzspektren und SPK_n aufgezeichnet und wie bereits beschrieben ausgewertet. Als Hardware wurde ein GAMRY Reference 600 Potentiostat mit ECM 8 Multiplexer verwendet, welcher im Rahmen der GK-Versuche als „Zero Resistance Ammeter“ (ZRA) betrieben wurde. Als Steuersoftware wurde das von GAMRY herausgegebene Softwarepaket DC105 verwendet. Die Auswertung der ZRA-Daten erfolgte graphisch mit Hilfe des Softwarepaketes Flexpro 7.0.

IV.2.2 Ergebnisse aus den Untersuchungen in künstlichen Betonporenlösungen

IV.2.2.1 Verringerung der Chloridionenkonzentration der Versuchslösung

Ausgangspunkt für Untersuchungen zum Einfluss der Verringerung der Chloridkonzentration im Korrosionsmedium auf den Korrosionszustand von Proben mit stabiler Lochkorrosion müssen naturgemäß Proben mit stabiler Lochkorrosion sein. Damit an einem Werkstoff stabile Lochkorrosion auftreten kann, muss eine kritische, vom Elektrodenpotential abhängige Chloridkonzentration im Medium überschritten werden. Hinsichtlich dieser kritischen korrosionsauslösenden Chloridkonzentration, lassen sich, wie bereits ausführlich in Kap. II.2.2 dargestellt, in der Literatur Werte finden, welche sich im Extremfall um 2 – 3 Größenordnungen unterscheiden. Daher mussten für die Betonporenlösungen zunächst minimale Chloridkonzentrationen gefunden werden, bei denen unter den gewählten Versuchsparametern stabile Lochkorrosion erzeugt werden konnte.

Als weiterer Schritt stellte sich die Frage, ob die Ausgangskonzentration der Chloride einen Einfluss auf das Endergebnis der Versuchsreihen hat. Weiterhin wurde der Einfluss des pH-Wertes und der Polarisationsrichtung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden dargestellt.

IV.2.2.1.1 Anodische galvanostatische Halteversuche

Die Abbildung 11 zeigt die Mittelwerte und Standardabweichungen der Potentialverläufe aller Proben der Versuchsserien 1260050_AP bis 1261250_AP während der 72-stündigen Vorschädigung. Die Daten wurden mit einer Abtastrate von $1,67 \cdot 10^{-2}$ Hz (ein Wert je Minute) aufgezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden zunächst die 60 min. Blockmittelwerte der einzelnen Proben einer Versuchsserie nach Gleichung 28 berechnet.

$$\bar{x}_k^j = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=0}^{n-1} x_{i,k} \quad (28)$$

Mit dem Mittelwert \bar{x}_k^j einer Datenreihe von j Mittelwerten, der Probe k einer Versuchsserie, n der Anzahl der Werte eines Zeitblocks und der einzelnen Elemente $x_{i,k}$ des betrachteten Teils der Datenreihe.

Aus den Mittelwerten \bar{x}_k^j wurde die Datenmatrix: $[\bar{x}_{j,k}]$ gebildet, so dass durch weitere Datenreduktion der Mittelwert \bar{x}_j sowie die Standardabweichung s_j berechnet werden konnten:

$$\bar{x}_j = \frac{1}{z} \cdot \sum_{k=1}^z \bar{x}_{j,k} \quad (28a)$$

$$s_j = \sqrt{s_j^2} = \sqrt{\frac{1}{z} \cdot \sum_{k=1}^z (\bar{x}_{j,k} - \bar{x}_j)^2} \quad (29)$$

Die Vektoren \bar{x}_j und s_j bestehen dabei aus je j Elementen. Für die in Abbildung 11 dargestellten Daten gilt: $n = 60$, $k = 8$ und $j = 75$, wobei berücksichtigt werden muss, dass lediglich die ersten 72 h der insgesamt dargestellten 75 h zur Vorschädigungsperiode zugehörig sind.

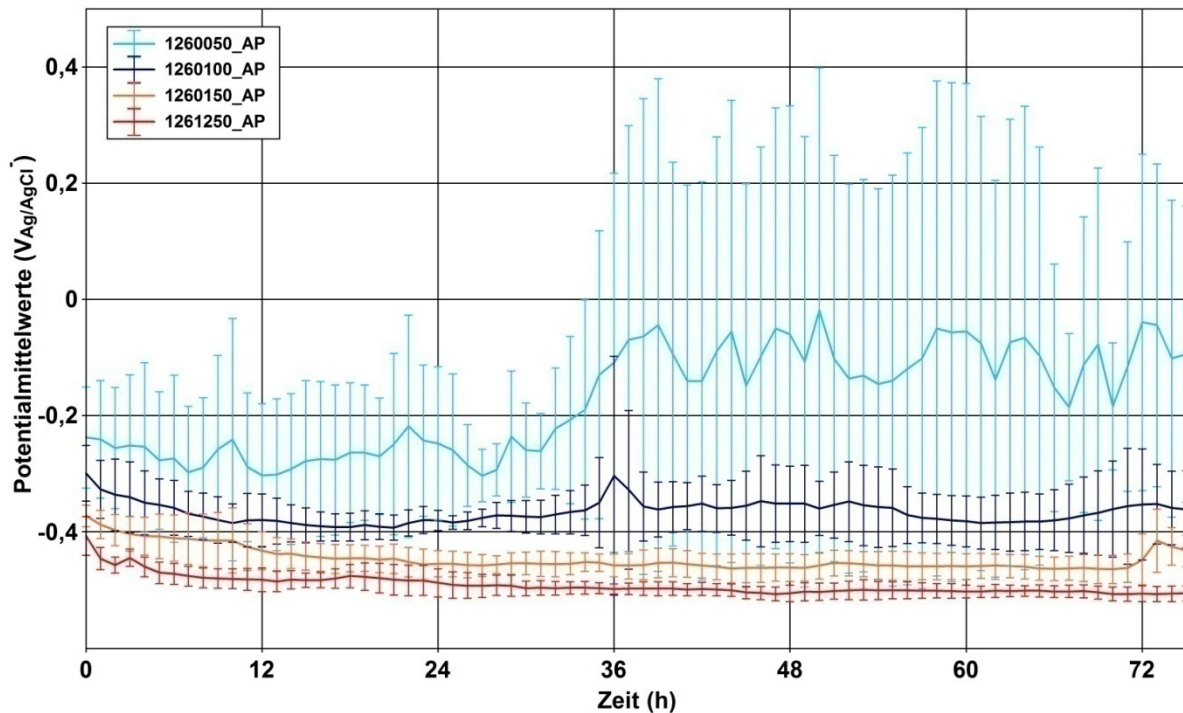


Abbildung 11: Mittelwerte und Standardabweichungen der Polarisationspotentiale der Versuchsserien 1260050_AP-1261250_AP während der 72-stündigen Vorschädigungsperiode

Die mittleren Polarisationspotentiale der Serie 1260050_AP, mit einer anfänglichen Chloridkonzentration von 50 mmol/l und einem pH-Wert von 12,6, sind im Vergleich zu den übrigen Serien deutlich in anodische Richtung verschoben. Ebenso sind die gezeigten Standardabweichungen etwa um den Faktor 6 gegenüber denen der übrigen Serien erhöht. Es ist offensichtlich, dass bei einem pH-Wert von 12,6 eine Chloridkonzentration von 50 mmol/l nicht ausreichend ist, um unter den gewählten Rahmenbedingungen stabile Lochkorrosion zu erzeugen. Dementsprechend werden im Folgenden lediglich die Serien betrachtet werden, deren anfängliche Chloridkonzentration, $[Cl^-]_{init}$, nominell mindestens 100 mmol/l betrug.

Bereits bei einem pH-Wert von 13,1 waren derartige Tastversuche bis zu einer Chloridkonzentration von etwa 960 mmol/l erfolglos. Bei den pH-Werten 13,1 und 13,6 wurde daher für $[Cl^-]_{init}$ direkt die Löslichkeitsgrenze von Chlorid angesetzt (in etwa 5 mol/l).

Abbildung 12 zeigt den Verlauf der mittleren Polarisationspotentiale von allen untersuchten Proben über der Chloridkonzentration der Betonporenlösung. Dabei wurde zusätzlich zu den durch die Gleichungen 28 und 28a beschriebenen Schritte zur Datenreduktion ein weiterer Schritt durchgeführt. Aus den Vektoren \bar{x}_j und s_j wurden wiederum die Blockmittelwerte aus jeweils drei Elementen errechnet, so dass die gezeigten Standardabweichungen tatsächlich die Mittelwerte der Standardabweichungen der Proben untereinander im Zeitraum von drei Tagen sind. Für die in Abbildung 12 dargestellten Daten gilt: $n = 1440$, $k = 5$ (von insgesamt 8) und $j = 21$ bzw. $j = 15$.

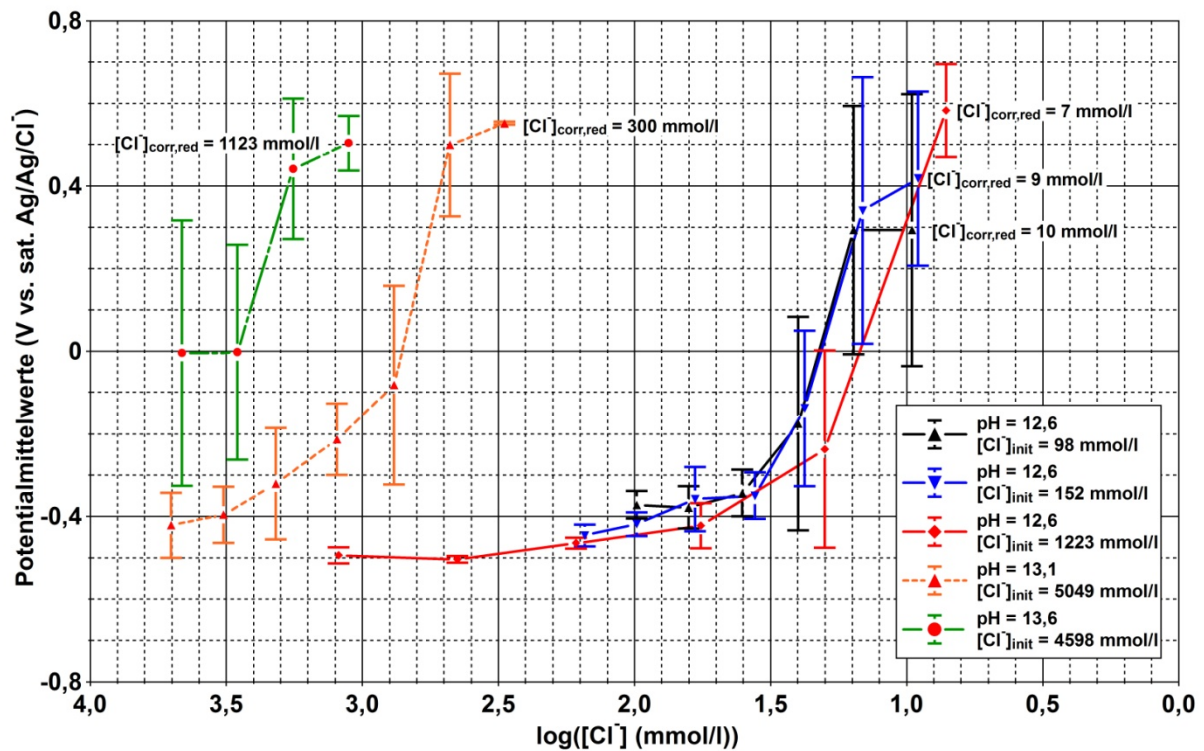


Abbildung 12: Mittlere Polarisationspotentiale der Versuchsserien in Abhängigkeit vom Logarithmus der Chloridkonzentration mit den Mittelwerten der Standardabweichungen als relativem Fehlerbalken

Bei den Versuchsserien 1260100_AP bis 131SAT_AP konnte anhand der Referenzproben belegt werden, dass die Änderungen der Polarisationspotentiale auf die Änderung der Chloridkonzentration zurückzuführen sind. Die Referenzproben der Versuchsserie 136SAT_AP hingegen zeigten einen zwar zeitlich versetzten, jedoch ähnlichen Potentialanstieg wie die Proben in den Lösungen, in denen die Chloridkonzentration sukzessive verringert wurde, vgl. Abbildung 13. Es muss also die Frage gestellt werden, ob mit den gewählten Versuchsparametern bei einem pH-Wert von 13,6 überhaupt stabile Lochkorrosion erzeugt werden kann. Ungeachtet dieser Fragestellung ergeben sich für die unterschiedlichen pH-Werte und unterschiedlichen Chloridkonzentrationen die in Tabelle 11 zusammengefassten Grenzkonzentrationen, bei denen sich eine gegenüber dem Zustand stabiler Lochkorrosion veränderte Korrosionskinetik des Systems im galvanostatisch polarisierten System einstellt.

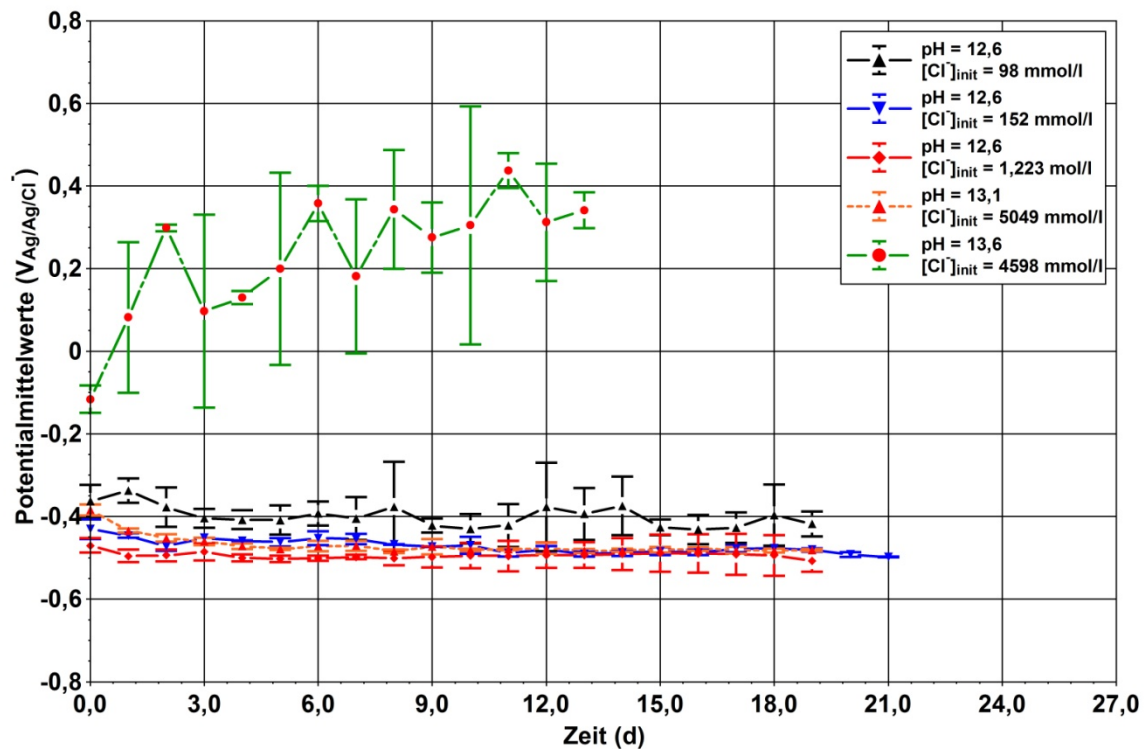


Abbildung 13: Tagesmittelwerte der Polarisationspotentiale der Referenzproben in Lösungen mit konstanter Chloridkonzentration sowie die zugehörigen Standardabweichungen als relativem Fehlerband

Der Wert $[Cl^-]_{init}$ beschreibt die mittels Ionenchromatographie (IC) bestimmten Chloridkonzentration der jeweiligen Betonporenlösung vor der ersten Verdünnung. Die Messunsicherheit beträgt bei diesem Verfahren laut Herstellerangaben maximal 5%. $[Cl^-]_{final}$ ist die mittlere Chloridkonzentration der fünf relevanten Proben einer Versuchsserie.

Tabelle 11: Zusammenstellung der wesentlichen Chloridkonzentrationen der Versuchsserien 1260100_AP-136SAT_AP

Versuchsserie	pH-Wert	$[Cl^-]_{init}^{1)}$	$[Cl^-]_{final}^{1)}$	$[Cl^-]_{corr,red}$	$\frac{[Cl^-]_{final}}{[OH^-]}$	$\frac{[Cl^-]_{corr,red}}{[OH^-]}$
	(-)	(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/l)	(-)	(-)
1260100_AP	12,6	98	10	16-10	0,25	0,40-0,25
1260150_AP	12,6	152	9	15-9	0,23	0,38-0,23
1261250_AP	12,6	1223	7	20-7	0,18	0,50-0,18
131SAT_AP	13,1	5049	300	477-300	2,38	3,79-2,38
136SAT_AP	13,6	4598	1123	1947-1123	2,82	4,89-2,82

1) Die Chloridkonzentrationen der einzelnen Lösungen wurden mittels Ionenchromatographie bestimmt

$[Cl^-]_{corr,red}$ gibt den Konzentrationsbereich zwischen vorletzter und finaler Chloridkonzentration an und kennzeichnet den Wertebereich der Chloridkonzentration in dem eine stabile Veränderung des Korrosionszustandes der betrachteten Proben auftrat. Erstaunlicherweise scheint der Ausgangswert der Chloridionenkonzentration keinen Einfluss auf die finale Konzentration zu haben. Zumindest beim pH-Wert 12,6 liegen sämtliche Werte für $[Cl^-]_{final}$ in derselben Größenordnung und können unter Berücksichtigung der Messungenauigkeiten als nahezu identisch angesehen werden.

Die Hydroxidionenkonzentration der Betonporenlösung lässt sich anhand des pH-Wertes näherungsweise nach Gleichung 30 berechnen.

$$[OH^-] = 10^{(pH-14)} \quad (30)$$

Die pH-Werte wurden mit einem pH-Meter des Typs Portamess 911pH von Knick und einer Knick pH-Elektrode des Typs SE 101 pH - PT 1000, mit integrierter Temperaturkompensation gemessen. Die Messungeauigkeit beträgt nach Herstellerangaben $\pm 0,05$ im pH-Wertbereich von 0 - 14. Daraus ergeben sich die in Tabelle 12 zusammengestellten $[OH^-]$ -Bereiche für die jeweils betrachteten pH-Werte.

Tabelle 12: Relative Fehler bei der Umrechnung von gemessenem pH-Wert in $[OH^-]$

Nomineller pH-Wert (-)	$[OH^-]_{min}$ (mmol/l)	$[OH^-]_{max}$ (mmol/l)
12,6	36	45
13,1	112	141
13,6	355	447

Im Anschluss an die galvanostatischen Halteversuche wurden an allen Proben Impedanzspektren aufgezeichnet, welche im Folgenden dargestellt werden.

IV.2.2.1.2 Impedanzspektroskopie nach anodischer galvanostatischer Polarisation

Die Abbildungen 14 und 15 zeigen exemplarisch die Impedanzspektren von je zwei Proben einer Versuchsserie als Nyquist-Plots. Es werden vergleichend dargestellt je eine Probe, welche in einer Betonporenlösung mit verringerter Chloridkonzentration gemessen wurde und eine zur Serie gehörende Referenzprobe mit $[Cl^-]_{init} = [Cl^-]_{final}$.

Die Nyquist-Plots offenbaren deutliche Unterschiede zwischen den Korrosionszuständen der Referenzproben und der Proben in Lösungen mit sukzessiv verringerter Chloridkonzentration. Die relativen Unterschiede beim pH-Wert 12,6 sind zwar offensichtlich, jedoch deutlich kleiner als beim pH-Wert 13,1. Beim pH-Wert 13,6 sind die Veränderungen, welche sich aus der Verringerung der Chloridkonzentration ergeben, verhältnismäßig gering.

Neben der Chloridkonzentration hat offensichtlich auch der pH-Wert der Betonporenlösung einen entscheidenden Einfluss auf den Korrosionszustand des Systems. Vergleicht man jene Proben beim pH-Wert 12,6, bei denen die $[Cl^-]$ sukzessive verringert wurde, mit der schon gezeigten Referenzprobe der Serie 131SAT, siehe Abbildung 16, wird deutlich, dass das stabil korrodierende System bei $pH = 13,1$ und $[Cl^-] = 5049$ mmol/l den Systemen mit verändertem Korrosionszustand bei $pH = 12,6$ und verringerter $[Cl^-]$ vergleichsweise ähnlich ist.

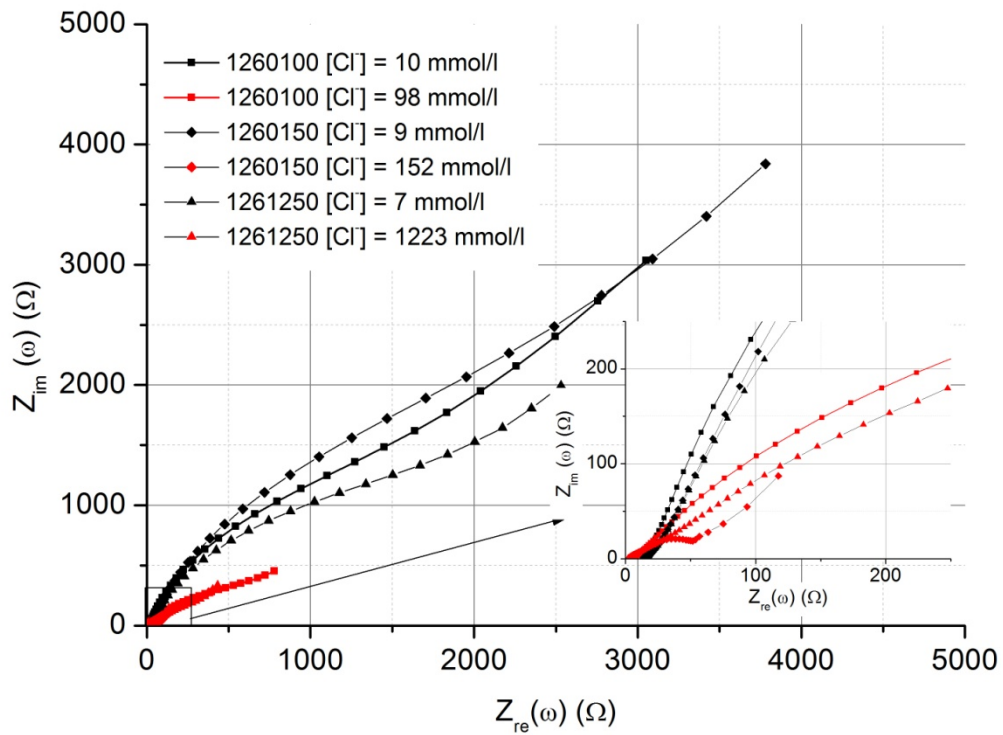


Abbildung 14: Exemplarische Darstellung der Ergebnisse der EIS-Messungen anhand der Nyquist-Plots von je zwei Proben einer Serie beim pH-Wert 12,6

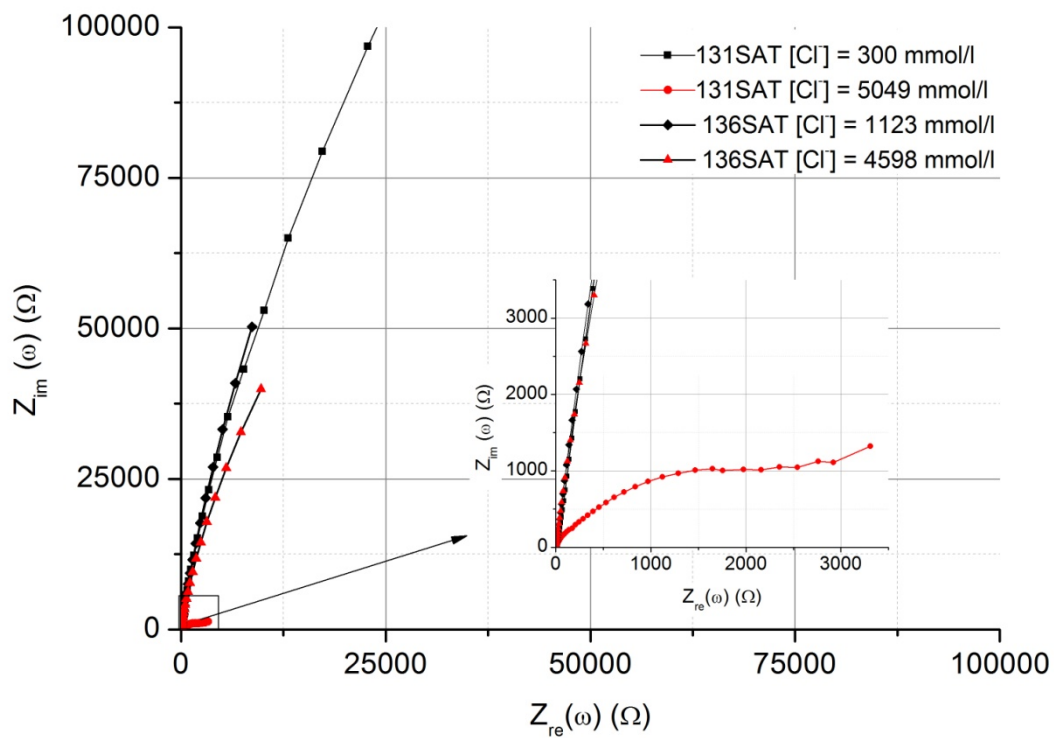


Abbildung 15: Exemplarische Darstellung der Ergebnisse der EIS-Messungen anhand der Nyquist-Plots von je zwei Proben einer Serie bei den pH-Werten 13,1 und 13,6

Die Unterschiede zwischen den Systemen unterschiedlicher pH-Werte, bei denen die $[Cl^-]$ verringert wurde, sind demgegenüber vergleichsweise groß. Eine detaillierte Betrachtung der Ergebnisse anhand der sog. Bode-Plots, bei denen der Betrag der Impedanz $|Z| = \sqrt{Z_{im}^2 + Z_{re}^2}$ und der Phasenwinkel φ über der Frequenz aufgetragen werden, offenbart jedoch signifikante Differenzen bei den Teilwiderständen der Systeme, vgl. Abbildung 17.

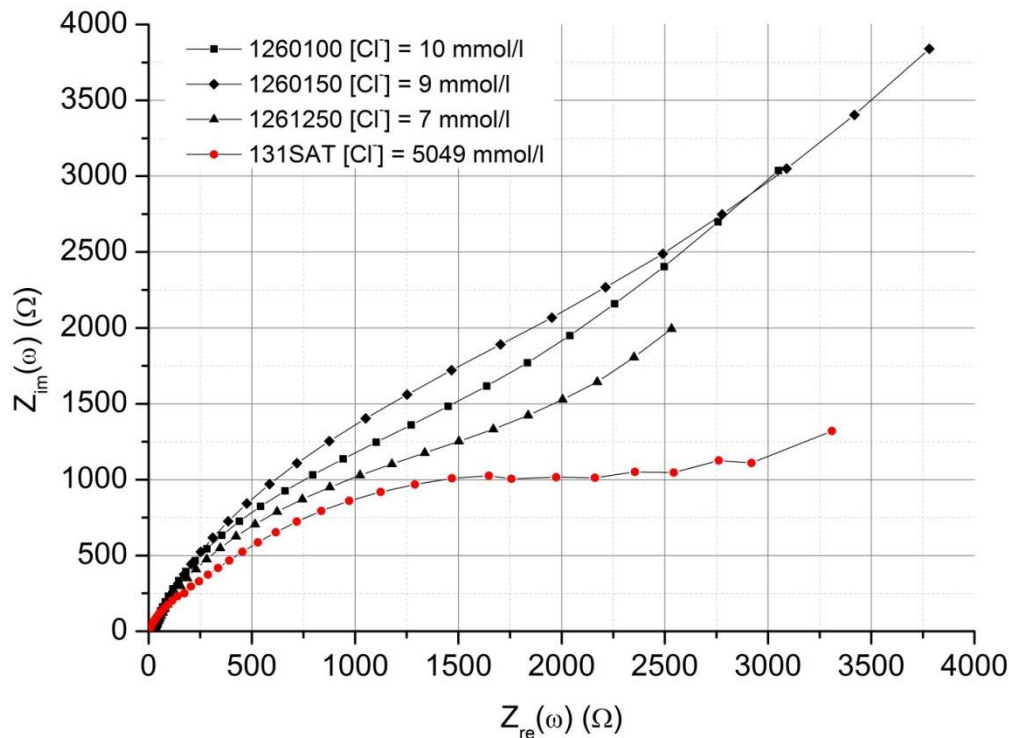


Abbildung 16: Exemplarischer Vergleich der Nyquist-Plots von Proben bei $pH=12,6$ und $[Cl^-]_{final}$ mit einer Probe bei $pH=13,1$ und $[Cl^-]_{init}$

Anhand der in Abbildung 17 markierten (betragsmäßigen) Maxima der Phasenwinkel lässt sich für den zugehörigen Frequenzbereich ein erstes R-C-Glied, welches einen Teil des gesamten Ersatzschaltbildes bildet, ableiten. Wie bereits weiter oben erläutert, lassen sich mit Hilfe der Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich zwischen ca. 5 Hz und $2 \cdot 10^3$ Hz Durchtrittsreaktionen erfassen. Dementsprechend kann in erster Näherung der Ohmsche Anteil von $|Z|$ als charakteristische Größe für die Hemmung einer Durchtrittsreaktion, im vorliegenden Fall die Eisenauflösung nach Gleichung 2 mit $z=2$, angenommen werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass $R_s \ll Z_{re}$ ist. Für die betrachteten Spektren ist $R_s \cong 1\Omega$ bzw. $R_s \cong 10\Omega$. Der Realteil Z_{re} des Betrags der Impedanz $|Z|$ lässt sich für $0 > \varphi > -90$ aus $Z_{re} = |Z| \cdot \cos \varphi$ berechnen. Für das Spektrum 131SAT $[Cl^-]_{init}$ beträgt Z_{re} etwa $7,5\Omega$. Bei den übrigen gezeigten Spektren beträgt Z_{re} im Mittel etwa 127Ω . Bereinigt man die Werte für Z_{re} um R_s ergibt sich ein Verhältniswert zwischen den Ohmschen Anteilen von 18. Dementsprechend ist allein die kinetische Hemmung der Gesamtreaktion aufgrund des Anteils des höheren Durchtrittswiderstandes auch etwa 18 mal größer, dies würde sich in einem rein durchtrittskontrollierten System in einer um den Faktor 18 geringeren Korrosionsrate bemerkbar machen. Die händische Auswertung von Impedanzspektren ist relativ aufwändig, fehleranfällig und in den meisten Fällen, zumindest dann wenn mehrere Teilschritte die Gesamtreaktion beeinflussen, nicht ohne numerische Näherungsverfahren möglich. Daher wurden

die im Rahmen dieser Arbeit aufgezeichneten EIS-Daten mit Hilfe der in Kap.IV.2.1.2 beschriebenen Ersatzschaltbilder ausgewertet.

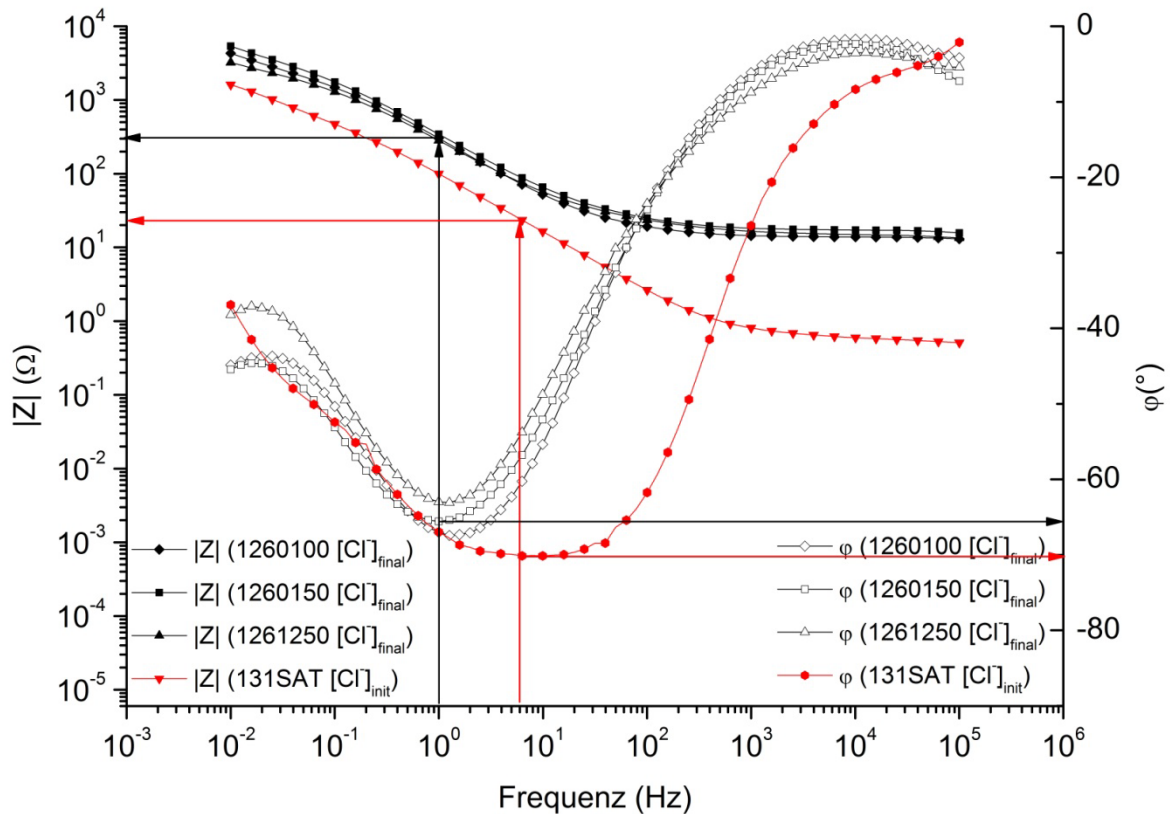


Abbildung 17: Exemplarischer Vergleich der Bode-Plots von Proben bei pH=12,6 und $[Cl^-]_{final}$ mit einer Probe bei pH=13,1 und $[Cl^-]_{init}$

Eine Darstellung der Einzelergebnisse der Ersatzschaltbilder kann allein aufgrund der Anzahl der Proben nicht zielführend sein. Daher wurden zunächst alle Proben mit allen beschriebenen Ersatzschaltbildern gleichermaßen ausgewertet. Die Ohmschen Widerstände, die kapazitiven Anteile, die CPE-Werte (Y_0 und α) und die Diffusionsimpedanzen wurden dann zu Mittelwerten und Standardabweichungen einer Serie, getrennt nach Referenzproben und Proben in verdünnter Lösung, zusammengefasst. Anhand der Mittelwerte, der Standardabweichungen sowie der mittleren relativen Fehler der Approximation und der Güte der Approximation (der sog. Goodness of Fit - GoF) lässt sich eine Auswahl des Ersatzschaltbildes treffen, welches die Realität am besten abbildet. Da sich die physikalische Deutung der Ersatzschaltbilder a - c, vgl. Abb. 9 und 10, hinsichtlich des Auftretens und der Ausbildung von ggf. korrosionshemmenden Deckschichten unterscheiden (vgl. z.B. [84] und [132]), hat diese Auswahl eine entscheidende Bedeutung für die Interpretation der Ergebnisse und muss dementsprechend sorgfältig vorgenommen werden.

Die Tabellen 13 und 14 zeigen die nach der o.g. Methode zusammengefassten Werte der Datenauswertung exemplarisch für die Versuchsserie 1260100_AP. Hierbei sind: R_s der Ohmsche Widerstand zwischen Referenzelektrode und Phasengrenze Elektrolyt / Probe, R_{ct} der Durchtrittswiderstand an der Phasengrenze Metall / Elektrolyt, C_{dl} die zur Durchtrittsreaktion gehörige Kapazität (Doppelschichtkapazität), σ_{diff} der für die Diffusionsimpedanz der am Elektrodenprozess maßgeblich beteiligten Spezies charakteristische Wert nach Gleichung 27a und 27b, Y_0 der charakteristische Wert des Constant Phase Elementes nach Gleichung 26, dem zum CPE gehörenden Exponenten α und der GoF. Für GoF gilt, dass der Wert 0 die

exakte Übereinstimmung zwischen kalkulierten und gemessenen Daten bedeutet, während mit größeren Werten die Abweichungen zwischen errechneten Daten und gemessenen Daten größer werden.

Tabelle 13: Mittelwerte der mit Hilfe der Ersatzschaltbilder a, b und c ausgewerteten EIS-Daten der Proben 1-5 (nach Verringerung der Chloridkonzentration) der Serie 1260100_AP

Ersatzschaltbild	Schalt- element	R_s	R_{ct}	C_{dl}	σ_{diff}	Y_0	α	GoF
	Einheit	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-(1/2)}$)	($\text{mS} \cdot \text{s}^\alpha \cdot \text{cm}^{-2}$)	(-)	(-)
a	Wert	55	5100	70	2263	0,146	0,795	4,2E-04
	Standardabweichung	0,58	2091	2	607	0,018	0,026	
	mittlerer rel. Fehler (%)	1	17	28	3	10	2	
b	Wert	55	2815	363	4097	0,295	0,723	5,4E-04
	Standardabweichung	1	269	56	1497	0,062	0,038	
	mittlerer rel. Fehler (%)	1	5	5	18	14	3	
c	Wert	47	6658		2054	0,170	0,663	14,7E-04
	Standardabweichung	1	729		569	0,032	0,025	
	mittlerer rel. Fehler (%)	1	6		4	2	1	

Vergleicht man die mittleren relativen Fehler sowie die für die Güte der Approximation charakteristischen Werte (GoF) aus den verschiedenen Ersatzschaltbildern untereinander, bekommt man einen vergleichsweise guten Überblick darüber, ob die Approximation des jeweiligen Schaltkreises sinnvolle Daten hervorbringt. Im Falle der Ersatzschaltbilder a und b in Tabelle 14 ist zudem anhand einer Plausibilitätsprüfung der Ergebnisse für die Doppelschichtkapazität und des CPEs leicht zu erkennen, dass lediglich eine Kapazität aus den gemessenen Daten ermittelt werden kann. Demzufolge bleibt das Ersatzschaltbild c als einzig mögliches übrig, was auch unter Berücksichtigung der mittleren relativen Fehler und der Güte der Approximation des Ersatzschaltbildes c gerechtfertigt ist. Die Interpretation des CPEs als Kapazität ist aufgrund des relativ geringen α -Wertes schwierig. Eine Berechnung der Kapazität wird zusätzlich durch den Umstand erschwert, dass neben dem Durchtrittswiderstand auch eine Diffusionsimpedanz parallel zum CPE geschaltet ist.

Wahrscheinlich sind der vergleichsweise hohe Wert für Y_0 und der niedrige α -Wert auf die zwangsläufig bei der Lochkorrosion entstehende sehr heterogene Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode zurückzuführen. Aus den bereits weiter oben erläuterten Gründen soll jedoch auf eine weitergehende Interpretation des CPEs an dieser Stelle verzichtet werden.

Tabelle 14: Mittelwerte der mit Hilfe der Ersatzschaltbilder a, b und c ausgewerteten EIS-Daten der Proben 6-8 (mit konstanter Chloridkonzentration) der Serie 1260100_AP

Ersatzschaltbild	Schalt- element	R_s	R_{ct}	C_{dl}	σ_{diff}	Y_0	α	GoF
	Einheit	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-(1/2)}$)	($\text{mS} \cdot \text{s}^\alpha \cdot \text{cm}^{-2}$)	(-)	
a	Wert	19	6158	7	1857	0,322	0,619	26,6E-04
	Standardabweichung	1	7179	12	1789	0,301	0,310	
	mittlerer rel. Fehler (%)	86	48	10	6	841722	45176	
b	Wert	20	540	511	668	0,004	0,956	30,0E-04
	Standardabweichung	1	47	352	173	0,007	0,020	
	mittlerer rel. Fehler (%)	110	3	3	1	970260	71871	
c	Wert	21	3045		464	0,430	0,640	5,0E-04
	Standardabweichung	1	412		193	0,026	0,043	
	mittlerer rel. Fehler (%)	1	4		7	2	1	

Die Auswahl eines Ersatzschaltbildes anhand der in Tabelle 13 gezeigten Daten ist vergleichsweise schwierig, da jeder Schaltkreis sinnvolle Werte und geringe Fehler hervorbringt. Im Normalfall ist es zweckmäßig, wenn mehrere Schaltkreise gleich gute Werte liefern, den Schaltkreis mit der geringsten Anzahl an Elementen zu wählen, so dass hier ebenfalls das Ersatzschaltbild c angenommen werden kann. In den Bode-Plots der Spektren der einzelnen Proben lassen sich Hinweise für das Auftreten zumindest einer weiteren Zeitkonstante finden. Diese sind jedoch nicht ausreichend, um die Wahl eines Ersatzschaltbildes mit zwei Zeitkonstanten als zwingend erforderlich erscheinen zu lassen. Für die betrachteten Daten folgen daraus die in Tabelle 15 dargestellten Verhältniswerte der Teilwiderstände der Systeme.

Tabelle 15: Verhältniszerte der mit Hilfe des Ersatzschaltbildes c errechneten mittleren Teilwiderstände der Proben der Serie 1260100_AP

Ersatzschaltbild	$\frac{R_{s,[Cl^-]_{final}}}{R_{s,[Cl^-]_{int}}}$	$\frac{R_{ct,[Cl^-]_{final}}}{R_{ct,[Cl^-]_{int}}}$	$\frac{\sigma_{diff,[Cl^-]_{final}}}{\sigma_{diff,[Cl^-]_{int}}}$	$\frac{Y_{0,[Cl^-]_{final}}}{Y_{0,[Cl^-]_{int}}}$	$\frac{\alpha_{[Cl^-]_{final}}}{\alpha_{[Cl^-]_{int}}}$
	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
c	2,2	2,2	4,4	0,4	1,0

Die Änderung des Lösungswiderstandes R_s erscheint zunächst auffällig, da die Messungen in einer gesättigten $Ca(OH)_2$ -Lösung mit geringen Anteilen von NaOH und KOH durchgeführt wurden, welche eine ausreichend hohe Leitfähigkeit gewährleisten sollte. Die Änderung von R_s um den Faktor 2,2 ist, wie die in Abbildung 18 dargestellten Leitfähigkeitsmessungen belegen, im Wesentlichen auf die Verringerung der Chloridionenkonzentration im Elektrolyten zurückzuführen.

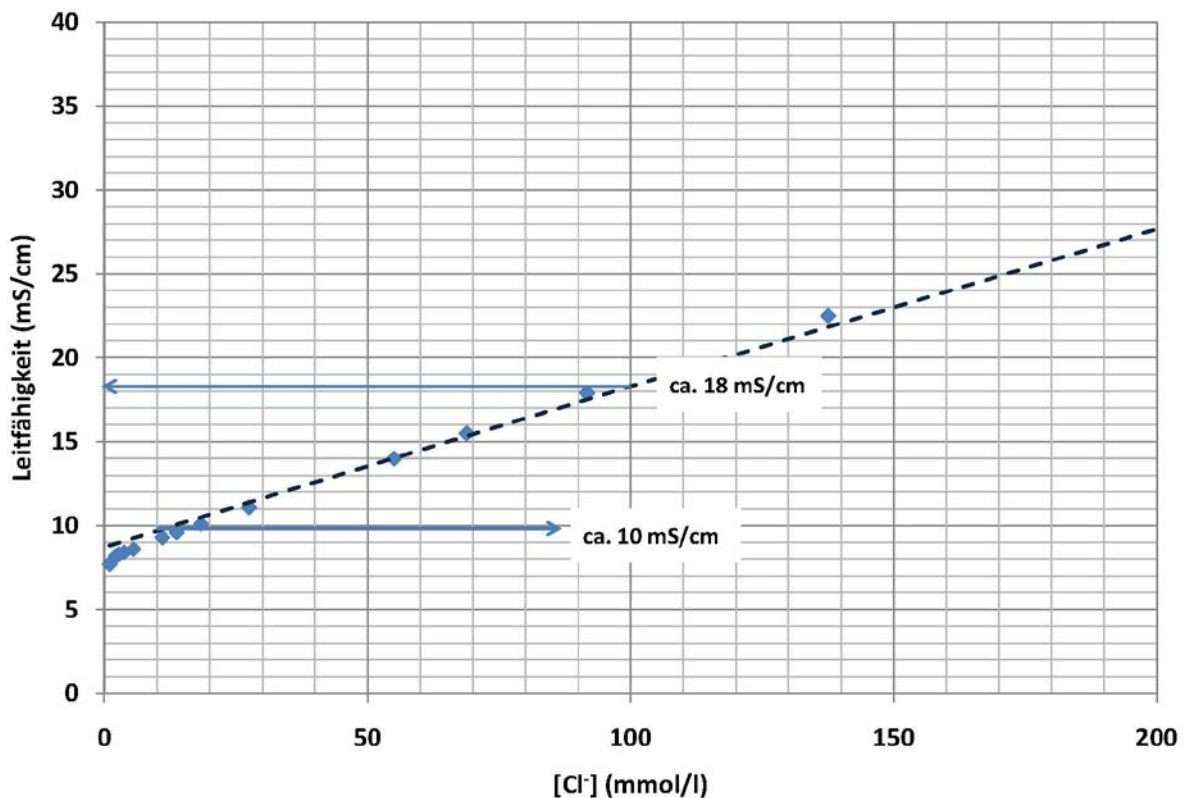


Abbildung 18: Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an Betonporenlösungen mit dem pH-Wert 12,6 bei unterschiedlichen Chloridionenkonzentrationen

Die schon in Kap.IV.2.2.1.1 im galvanostatisch polarisierten Zustand anhand der Polarisationspotentiale gezeigte Veränderung der Kinetik des Korrosionssystems wird durch die in Tabelle 15 dargestellten Daten bestätigt. Die Auswertung der übrigen Daten erfolgte analog zu der zuvor beschriebenen Vorgehensweise.

Die Teilwiderstände wurden, sofern größenordnungsmäßige Unterschiede zwischen einzelnen Proben auftraten, logarithmisch nach Gleichung 31 gemittelt, um eine Verfälschung des Ergebnisses aufgrund einzelner sehr großer Werte zu vermeiden.

$$\bar{x} = 10^{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log(x_i)\right)} \quad (31)$$

Für den pH-Wert 12,6 ergibt sich aus den Daten der Impedanzspektroskopie folgendes Bild. Bei allen Proben war gleichermaßen das Ersatzschaltbild c maßgeblich. Tabelle 16 enthält die Verhältniswerte der Mittelwerte der einzelnen Schaltelemente in Abhängigkeit von der Chlorid-Ausgangskonzentration $[Cl^-]_{init}$. Die finale Chloridkonzentration $[Cl^-]_{final}$ in den künstlichen Betonporenlösungen lag bei allen Proben in derselben Größenordnung (7 mmol/l - 10 mmol/l), vgl. Kap.2.2.1.1.

Tabelle 16: Verhältniswerte der mit Hilfe des Ersatzschaltbildes c errechneten mittleren Teilwiderstände der Proben der Serie 1260100_AP

Serie	$\frac{R_{s,[Cl^-]_{final}}}{R_{s,[Cl^-]_{init}}}$	$\frac{R_{ct,[Cl^-]_{final}}}{R_{ct,[Cl^-]_{init}}}$	$\frac{\sigma_{diff,[Cl^-]_{final}}}{\sigma_{diff,[Cl^-]_{init}}}$	$\frac{Y_{0,[Cl^-]_{final}}}{Y_{0,[Cl^-]_{init}}}$	$\frac{\alpha_{[Cl^-]_{final}}}{\alpha_{[Cl^-]_{init}}}$
	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
1260100_AP	2,2	2,2	4,4	0,4	1,0
1260150_AP	2,5	29,0	46,9	0,1	1,2
1261250_AP	16,2	23,5	2,3	0,3	1,6

Die Ergebnisse der Serien 1260100_AP - 1261250_AP zeigen, dass aufgrund der Verringerung der Chloridkonzentration eine deutliche Veränderung bezüglich der Polarisierbarkeit der Elektroden auch dann noch erkennbar ist, wenn diese im depolarisierten Zustand auf dem Niveau der Freien Korrosionspotentiale untersucht wurden. Ein grundsätzlicher Wechsel des Korrosionsmechanismus lässt sich nicht belegen, da in allen Fällen beim pH-Wert 12,6 eine Mischkontrolle aufgrund von Durchtritts- und Diffusionsprozess mit nur einer Zeitkonstanten vorliegt. Diese liegt auch dann vor, wenn die $[Cl^-]$ soweit verringert wurde, dass eine signifikante Änderung des Korrosionszustandes erkennbar ist.

Aus der Veränderung der CPE-Daten lässt sich eine mit der Verringerung der Chloridkonzentration einhergehende Veränderung der Oberflächenstruktur der Proben ableiten. Nach Li und Sagues [133] findet mit zunehmender Rauigkeit der Probenoberfläche ebenfalls eine Zunahme der Y_0 -Werte des CPEs statt. Demzufolge müssten im Loch direkt auf der aktiven Stahloberfläche etwaige Oxydschichten dichter und kompakter werden, bzw. entstehen, was aufgrund der steigenden Durchtrittswiderstände als wahrscheinlich angesehen werden kann. Dass dieser Vorgang am Lochgrund direkt auf der Stahloberfläche stattfinden muss, ist anhand der Konfiguration des Ersatzschaltbildes erkennbar. Aus dem Vergleich der Diffusionsimpedanzen ergibt sich, dass der Korrosionsprozess auch aufgrund höherer Diffusionsimpedanzen stärker gehemmt abläuft.

In Gleichung 27b, welche den charakteristischen Wert σ_{diff} der Diffusionsimpedanz beschreibt, steht die Konzentration der diffundierenden Spezies im Nenner eines Bruchs. Dabei gehen sowohl das Oxydations- als auch das Reduktionsmittel in die Gleichung ein. Bei stabiler Lochkorrosion kommen als reagierende Spezies im Loch prinzipiell Eisen und Wasserstoff in Frage (die

Sauerstoffreduktion an den passiven Stahloberflächen außerhalb des Lochs findet hierbei keine Betrachtung). Die maßgeblichen primären Reaktionsschritte sind dabei der Übergang des Eisens vom atomaren in den ionalen Zustand, sowie die Reduktion von Hydroniumionen zu molekularem Wasserstoff. Zusätzlich finden im Wesentlichen zwei Transportprozesse statt. Zum einen müssen die Reaktionsprodukte von der Metalloberfläche weg diffundieren und zum anderen muss das Oxidationsmittel, in diesem Fall der Wasserstoff, zur Metalloberfläche hin diffundieren, was jedoch normalerweise nicht zu einer nennenswerten Reaktionshemmung führt. Erhöht sich der pH-Wert des Lochelektrolyten, so wird die Konzentration des Oxidationsmittels kleiner, woraus sich eine Erhöhung des σ_{diff} -Wertes der Diffusionsimpedanz ergibt. Wie Cornell und Schwertmann in [100] zeigen, ändert sich die Löslichkeit von Eisenhydroxyden in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung, vgl. Abbildung 19. Hinsichtlich der Diffusion der Reaktionsprodukte müssen zwei Mechanismen unterschieden werden. Aufgrund einer geringeren Löslichkeitsgrenze können Reaktionsprodukte als feste Verbindungen ausfallen, welche poröse Oxydstrukturen im Loch hervorbringen. Diese wiederum führen zu längeren Diffusionswegen, was sich in einem insgesamt höheren Diffusionswiderstand, bzw. in einem kleineren Diffusionskoeffizienten bemerkbar macht. Ist beispielsweise der Abtransport der Eisenhydroxyde von der Stahloberfläche im Loch gehemmt, kann damit eine nachgelagerte Reaktionshemmung einhergehen, welche wiederum den Korrosionsprozess insgesamt hemmt.

Die Veränderung des pH-Wertes des Lochelektrolyten bietet demnach eine mögliche Erklärung für das Ansteigen der Diffusionsimpedanzen. Insbesondere unter Berücksichtigung der Tatsache, dass kein Parameter außer der Chloridkonzentration der Betonporenlösung verändert wurde, muss angenommen werden, dass sich diese Veränderung auf den im Loch stattfindenden Hydrolyseprozess derart auswirkt, dass eine Erhöhung des pH-Wertes des Lochelektrolyten stattgefunden hat. D.h. die Hydrolysereaktion muss durch eine Verringerung der Konzentration des für diese Reaktion als Katalysator wirkenden Chlorids gehemmt werden. Aufgrund der vergleichsweise hohen OH^- -Ionenkonzentration in der Betonporenlösung kann es folglich zu einem pH-Wert Anstieg im Loch kommen, wenn der Transport von OH^- -Ionen nicht zu stark gehemmt ist. Wobei anzumerken ist, dass in dem betrachteten Fall die Prozesse nicht zu einer Repassivierung des Systems geführt haben sondern lediglich zu einer deutlichen Verringerung der Korrosionsrate.

Abbildung 20 zeigt die Nyquist-Plots einer passiven Probe nach galvanostatischer Dauerpolarisation, einer passiven Probe ohne vorhergehende Polarisation und einer Probe der Versuchsserie 1260150_AP nach Verringerung der Chloridkonzentration.

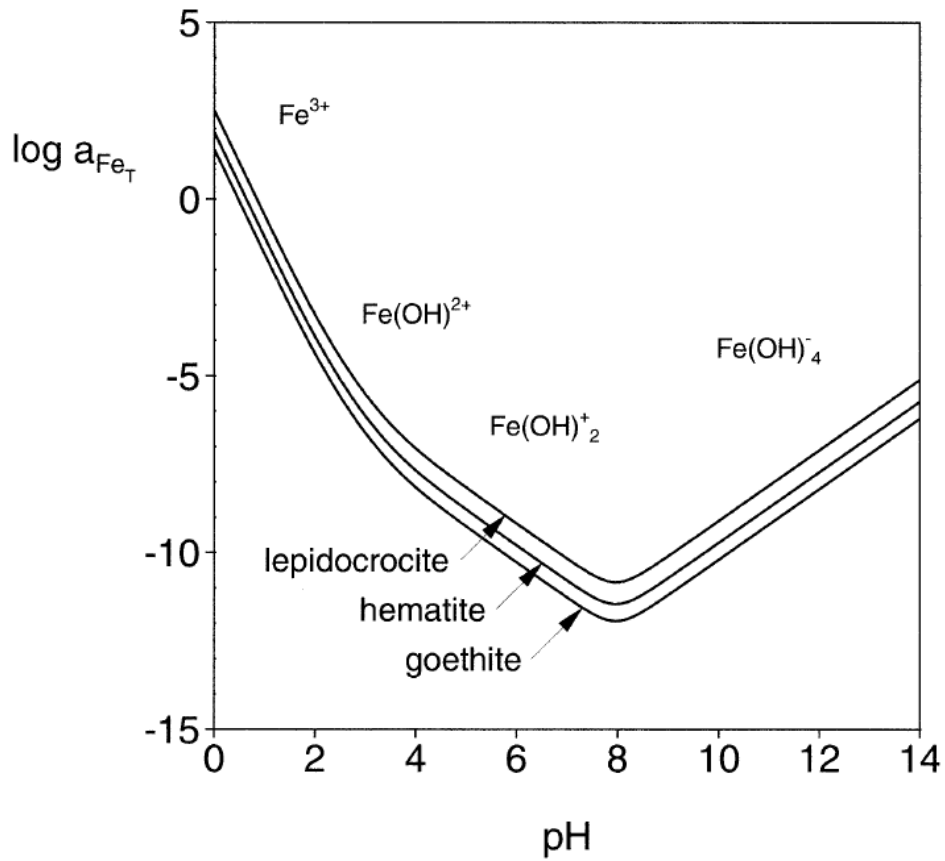


Abbildung 19: Löslichkeiten von Goethit, Hematit und Lepidocrocit als Funktion des pH-Wertes aus [100]

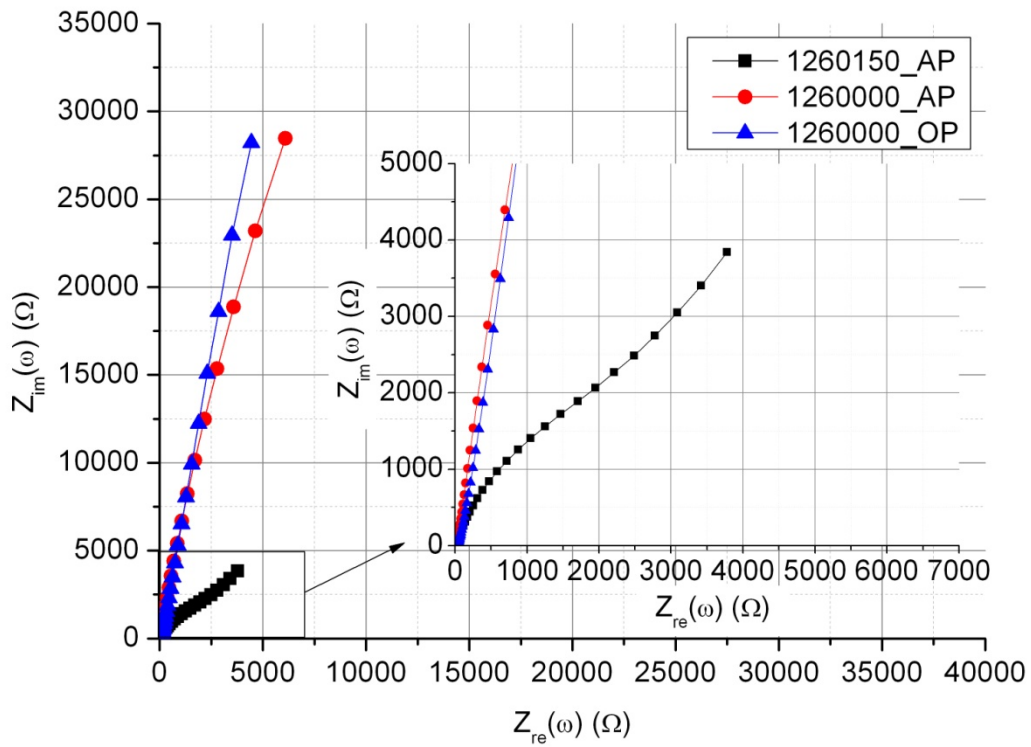


Abbildung 20: Vergleichende Darstellung einer Probe der Serie 1260150_AP nach Verringerung der Chloridkonzentration, einer passiven Probe in chloridfreier Betonporenlösung ohne vorhergehende Polarisation (_OP) und einer Probe in chloridfreier Betonporenlösung nach anodischer Vorpolarisation (galvanostatisch)

Aus der genannten Abbildung wird ohne weitere Auswertung der Daten deutlich, dass beim pH-Wert 12,6 zwischen den Systemen mit verringerter Chloridkonzentration und passiven Systemen gravierende Unterschiede bestehen. Es ist offensichtlich, dass der Zustand der Passivität durch die Verringerung der Chloridkonzentration nicht wiedererlangt worden ist.

Zur Quantifizierung des Effektes der Verringerung der Chloridkonzentration hinsichtlich der Korrosionsrate des Systems soll in erster Näherung angenommen werden, dass folgende Beziehungen im vorliegenden Fall Gültigkeit besitzen. Der Polarisationswiderstand R_p eines Korrosionssystems setzt sich wie folgt zusammen:

$$R_p = \sum R_i = R_{ct} + Z_{diff}(\omega \rightarrow 0) \quad (32)$$

Die Korrosionsstromdichte lässt sich aus der sog. Stern-Geary-Gleichung berechnen.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (32a)$$

$$B = \frac{\beta_c + \beta_a}{\beta_c \cdot \beta_a} \quad (32b)$$

$$\beta_a (\alpha = 0,5) = \beta_c (1 - \alpha) = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (32c)$$

Mit den anodischen bzw. kathodischen Tafelneigungen β_a und β_c (V) und dem Durchtrittsfaktor α (-). Aus Gleichung 32b wird offensichtlich, dass die o.g. Beziehung streng genommen nur für durchtrittskontrollierte Systeme mit bekannter aktiver Oberfläche gültig ist. Für die Eisenelektrode ist $z = 2$, woraus $\beta_a = 26 \text{ mV}$ folgt. Da bei steigendem Kontrollanteil aus Diffusion die Werte der Tafelsteigung stetig größer werden (bis zum Erreichen einer Diffusionsgrenzstromdichte mit $\beta_a \rightarrow \infty$) folgt, wegen der allgemeingültigen Beziehung: $(a + b) < (a \cdot b)$ für alle $a, b \in \mathbb{N}$ und $a, b > 2$, dass bei Berücksichtigung von Diffusionsanteilen in β_a und β_c die Größe B immer kleiner wäre als bei reiner Durchtrittskontrolle. Demnach liegt eine Abschätzung der Korrosionsrate unter Zugrundelegung der Tafelsteigungen bei Durchtrittskontrolle und dem Polarisationswiderstand nach Gleichung 32 auf der sicheren Seite. Folglich kann der Verhältniswert der Polarisationswiderstände als unteres Maß zur Abschätzung der Verringerung der Korrosionsrate des Systems angenommen werden. Da Z_{diff} formal für $(\omega \rightarrow 0)$ gegen unendlich strebt, eignet sich eine derartige Grenzwertbetrachtung nicht für die o.g. Abschätzung der Verringerung der Korrosionsrate des Systems. Es soll daher Gleichung 32 vereinfachend für $\omega = 1$ ausgewertet werden.

Durch Einsetzen in Gleichung 27c erhält man:

$$Z_{diff}(\omega = 1) = \frac{\sigma_{diff} \cdot (1-j)}{\sqrt{1}} = \sigma_{diff} \cdot (1-j)$$

Der Betrag $|Z_{diff}|(\omega = 1)$ errechnet sich dann zu $\sqrt{\sigma_{diff}^2 + (-\sigma_{diff})^2} = \sqrt{2} \cdot \sigma_{diff}$. Da für Z_{diff} der Phasenwinkel φ per Definition immer 45° beträgt, ergibt sich der Ohmsche Anteil der Diffusionsimpedanz für $(\omega = 1)$ zu $|\sigma_{diff}|$. Dementsprechend errechnet sich der Verhältniswert der Polarisationswiderstände unter Berücksichtigung des Einflusses aus Diffusion zu:

$$\frac{R_{p,2} = \sum R_{i,2} = R_{ct,2} + |\sigma_{diff,2}|}{R_{p,1} = \sum R_{i,1} = R_{ct,1} + |\sigma_{diff,1}|} \quad (33)$$

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die o.g. Abschätzung nicht auf der Berechnung der tatsächlichen Korrosionsrate beruht, sondern lediglich ein auf der sicheren Seite liegender Verhältniswert zwischen den mittleren Korrosionsströmen der Proben ist. Weder die tatsächliche aktive Fläche der Probe ist bekannt, noch ist Gleichung 32a formal auf Systeme, an denen Lochkorrosion auftritt, anwendbar. Die Abschätzung ist dennoch richtig, da in den Polarisationswiderstand ein Anteil aus Durchtrittswiderstand und ein Anteil aus Diffusion jeweils bei gleicher Kreisfrequenz einfließt.

Tabelle 17 enthält neben den Verhältniswerten der Polarisationswiderstände noch die jeweiligen mittleren σ_{diff}/R_{ct} -Verhältnisse, welche Auskunft über den Kontrollanteil der Diffusion am Gesamtprozess gibt, vgl. hierzu [84, 125, 126].

Tabelle 17: Verhältnisse der mittleren Polarisationswiderstände sowie Darstellung der mittleren Kontrollanteile aus Diffusion am Gesamtprozess der Serien 1260100_AP-1261250_AP

Serie	$\frac{R_{p,[Cl^-]_{final}}}{R_{p,[Cl^-]_{init}}}$ (-)	$\frac{\sigma_{diff,[Cl^-]_{init}}}{R_{ct,[Cl^-]_{init}}}$ (s ^(-1/2))	$\frac{\sigma_{diff,[Cl^-]_{final}}}{R_{ct,[Cl^-]_{final}}}$ (s ^(-1/2))
1260100_AP	2,5	0,865	0,115
1260150_AP	33,4	0,817	0,136
1261250_AP	14,8	2,001	0,197

Die in Tabelle 17 gezeigten Daten veranschaulichen, dass die Korrosionsrate beim pH-Wert 12,6 um den Faktor 2 bis 33 allein durch die Verringerung der Chloridkonzentration abgesenkt wird. Während bei stabiler Lochkorrosion und $[Cl^-]_{init}$ die Systeme vergleichsweise stark durch Diffusion beeinflusst werden, was dem Mechanismus der Lochkorrosion entspricht, vgl. Kap.II.2 bzw. [28], wird der Anteil des Diffusionsprozesses am Gesamtkorrosionsprozess bei verringerter Chloridkonzentration ebenfalls geringer. Es findet folglich eine Entwicklung von Systemen mit überwiegender Mischkontrolle (Diffusion und Durchtritt) hin zu vorwiegend durchtrittskontrollierten Systemen statt.

Bei der Versuchserie 131SAT_AP legt die bereits weiter oben erwähnte Fehlerbetrachtung eine differenziertere Auswahl der Ersatzschaltbilder als beim pH-Wert 12,6 nahe. Während die Impedanzspektren der Proben bei $[Cl^-]_{init}$ gut mit Hilfe des Ersatzschaltbildes c abgebildet werden können, erfordern die Spektren der übrigen Proben nach der Verringerung der Chloridkonzentration die Parallelschaltung einer weiteren Zeitkonstante. Das Ersatzschaltbild a erwies sich dabei als dasjenige, welches die gemessenen Daten am besten abbildet. Da ein Vergleich der Einzelkapazitäten wegen der unterschiedlichen Anteile aus CPE bzw. C_{dl} nicht sinnvoll ist, wird der kapazitive Anteil der Impedanz bei einer Frequenz von $1 \cdot 10^{-2}$ Hz aus der Gesamtimpedanz berechnet. Die Gesamtkapazität des Systems bei ($f = 0,01$ Hz) ergibt sich dann aus Gleichung 24 zu:

$$|C_{ges}|(\omega) = \sqrt{\left(\frac{1}{\omega \cdot |Z(\omega)|}\right)^2}$$

Aus den Einzelkapazitäten der Spektren werden die Mittelwerte der $|C_{ges}|_i$ ($\omega = 0,063$) errechnet. Die in Tabelle 18 dargestellten Werte ergeben sich wiederum aus dem Verhältnis der einzelnen, für die unterschiedlichen Systemzustände der Serie 131SAT_AP ermittelten, Parameter analog zu Tabelle 16. Anstelle der Quotienten aus $Y_{0,[Cl^-]_{final}}$ und $Y_{0,[Cl^-]_{init}}$ sowie $\alpha_{[Cl^-]_{final}}$ und $\alpha_{[Cl^-]_{init}}$ tritt der Quotient aus $|C_{ges}|_{[Cl^-]_{final}}$ ($\omega = 0,063$) und $|C_{ges}|_{[Cl^-]_{init}}$ ($\omega = 0,063$).

Tabelle 18: Verhältniswerte der mit Hilfe der Ersatzschaltbilder a und c, vgl. Abb.9 und 10, errechneten mittleren Teilwiderstände der Proben der Serie 131SAT_AP, sowie der kapazitiven Anteile bei $f=0,01$ Hz

Serie	$\frac{R_{s,[Cl^-]_{final}}}{R_{s,[Cl^-]_{init}}}$ (-)	$\frac{R_{ct,[Cl^-]_{final}}}{R_{ct,[Cl^-]_{init}}}$ (-)	$\frac{\sigma_{diff [Cl^-]_{final}}}{\sigma_{diff [Cl^-]_{init}}}$ (-)	$\frac{ C_{ges} _{[Cl^-]_{final}} (\omega = 0,063)}{ C_{ges} _{[Cl^-]_{init}} (\omega = 0,063)}$ (-)
131SAT_AP	11,0	34,1	0,2	0,1

Im Vorliegenden Fall steigen die Durchtrittswiderstände zwar stark an, jedoch sinkt, anders als beim pH-Wert 12,6, der Quotient der Diffusionsimpedanzen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist wiederum die Änderung des pH-Wertes des Lochelektrolyten, und zwar auf Werte größer 7. Dadurch würde der kathodische Teilprozess im Loch nicht mehr nach Gleichung 11b stattfinden sondern überwiegend nach Gleichung 6a. Wegen der im Verhältnis zur Lochfläche immer noch großen passiven Restfläche des Stahls und der quasi unbeschränkten Verfügbarkeit von Sauerstoff in der Betonporenlösung würde der kathodische Teilprozess ohne Diffusionssteuerung ablaufen. Hinsichtlich des Transportes der Reaktionsprodukte kann beim pH-Wert 13,1 davon ausgegangen werden, dass sich bei den Proben in Lösungen mit verringerter $[Cl^-]$ eine dichte Oxydschicht auf dem Lochgrund ausgebildet hat. Dies ergibt sich zum einen aus den steigenden Durchtrittswiderständen und zum anderen aus den deutlich gesunkenen kapazitiven Anteilen. Tabelle 19 zeigt die Daten der Serie 131SAT_AP analog zu Tabelle 17.

Tabelle 19: Verhältnisse der mittleren Polarisationswiderstände sowie Darstellung der mittleren Kontrollanteile aus Diffusion am Gesamtprozess der Serie 131SAT_AP

Serie	$\frac{R_{p,[Cl^-]_{final}}}{R_{p,[Cl^-]_{init}}}$ (-)	$\frac{\sigma_{[Cl^-]_{init}}}{R_{ct,[Cl^-]_{init}}}$ ($s^{(-1/2)}$)	$\frac{\sigma_{[Cl^-]_{final}}}{R_{ct,[Cl^-]_{final}}}$ ($s^{(-1/2)}$)
131SAT_AP	29,8	0,144	0,0008

Die Korrosionsrate des Systems wird beim pH-Wert 13,1 allein durch die Verringerung der $[Cl^-]$ etwa um den Faktor 30 gesenkt. Interessant ist der Vergleich der Quotienten aus σ und R_{ct} der Proben bei verringerter Chloridkonzentration mit passiven Proben, welche gleichartig galvanostatisch vorpolarisiert waren. Das Verhältnis von σ zu R_{ct} beträgt bei den passiven Proben 0,0005 und ist somit in etwa so groß wie bei der Serie 131SAT_AP $[Cl^-]_{final}$. Aufgrund der Wahl des Ersatzschaltbildes sowie dem Vergleich zwischen passivem System und System mit verringerter Chloridkonzentration

kann beim pH-Wert 13,1, anders als bei einem von 12,6, auf einen tatsächlich auftretenden Repassivierungsvorgang geschlossen werden.

Die Serie 136SAT_AP mit einem pH-Wert des Elektrolyten von 13,6 bedarf ebenso wie die Serie 131SAT_AP einer gesonderten Betrachtung. Wie schon anhand der Polarisationspotentiale und Standardabweichungen der Referenzproben in Abbildung 13 zu erkennen ist, muss bei dieser Serie davon ausgegangen werden, dass das Stadium stabiler Lochkorrosion nicht erreicht wurde. Die Tabellen 20 und 21 zeigen analog zur Auswertung der vorhergehenden Versuchsserien die Ergebnisse der Serie 136SAT_AP. Da für die Auswertung der Impedanzspektren lediglich Ersatzschaltbild a in Frage kam, kann eine getrennte Betrachtung der Kapazitäten und der CPE erfolgen.

Tabelle 20: Verhältniswerte der mit Hilfe des Ersatzschaltbildes a errechneten mittleren Teilwiderstände und Kapazitäten der Proben der Serie 136SAT_AP

$\frac{R_{s,[Cl^-]_{final}}}{R_{s,[Cl^-]_{init}}}$	$\frac{R_{ct,[Cl^-]_{final}}}{R_{ct,[Cl^-]_{init}}}$	$\frac{\sigma_{diff,[Cl^-]_{final}}}{\sigma_{diff,[Cl^-]_{init}}}$	$\frac{C_{[Cl^-]_{final}}}{C_{[Cl^-]_{init}}}$	$\frac{Y_{0,[Cl^-]_{final}}}{Y_{0,[Cl^-]_{init}}}$	$\frac{\alpha_{[Cl^-]_{final}}}{\alpha_{[Cl^-]_{init}}}$
	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
1,17	0,9	1,6	1,1	0,9	1,0

Tabelle 21: Verhältnisse der mittleren Polarisationswiderstände sowie Darstellung der mittleren Kontrollanteile aus Diffusion am Gesamtprozess der Serie 136SAT_AP

Serie	$\frac{R_{p,[Cl^-]_{init}}}{R_{p,[Cl^-]_{final}}}$	$\frac{\sigma_{[Cl^-]_{init}}}{R_{ct,[Cl^-]_{init}}}$	$\frac{\sigma_{[Cl^-]_{final}}}{R_{ct,[Cl^-]_{final}}}$
	(-)	(s ^(-1/2))	(s ^(-1/2))
136SAT_AP	0,9	0,0001	0,0001

Die Daten zeigen sehr anschaulich, dass sich die Proben bei [Cl⁻]_{init} annähernd genauso verhalten, wie bei [Cl⁻]_{final}. Folglich kann aus den Daten nicht auf eine signifikante Verringerung der Korrosionsrate geschlossen werden. Vergleicht man die Ergebnisse der Serie 136SAT_AP mit den analog ausgewerteten Impedanzdaten passiver Proben beim pH-Wert 13,6 in chloridfreier Lösung, vgl. Tabellen 22 und 23, liegt der Schluss nahe, dass der Systemzustand bei pH 13,6 dem der Passivität, unabhängig von der Chloridkonzentration der Lösung, nahe kommt.

Tabelle 22: Vergleich der mit Hilfe des Ersatzschaltbildes a errechneten mittleren Teilwiderstände und Kapazitäten der Proben der Serie 136SAT_AP bei [Cl⁻]_{final} mit passiven Proben beim pH-Wert 13,6 in chloridfreier Lösung

$\frac{R_{s,[Cl^-]_{final}}}{R_{s,[Cl^-]=0}}$	$\frac{R_{ct,[Cl^-]_{final}}}{R_{ct,[Cl^-]=0}}$	$\frac{\sigma_{diff,[Cl^-]_{final}}}{\sigma_{diff,[Cl^-]=0}}$	$\frac{C_{[Cl^-]_{final}}}{C_{[Cl^-]=0}}$	$\frac{Y_{0,[Cl^-]_{final}}}{Y_{0,[Cl^-]=0}}$	$\frac{\alpha_{[Cl^-]_{final}}}{\alpha_{[Cl^-]=0}}$
	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
1,14	1,2	0,2	1,3	0,8	1,0

Tabelle 23: Verhältnisse der mittleren Polarisationswiderstände sowie Darstellung der mittleren Kontrollanteile aus Diffusion am Gesamtprozess der Serie 136SAT_AP bzw. Vergleich mit passiven Proben in chloridfreier Betonporenlösung mit dem pH-Wert 13,6

Serie	$\frac{R_{p,[Cl^-]_{init}}}{R_{p,[Cl^-]=0}}$ (-)	$\frac{\sigma_{[Cl^-]_{init}}}{R_{ct,[Cl^-]_{init}}}$ (s ^(-1/2))	$\frac{\sigma_{[Cl^-]=0}}{R_{ct,[Cl^-]=0}}$ (s ^(-1/2))
136SAT/000_AP	1,2	0,0001	0,0007

Bei detaillierter Betrachtung der ausgewerteten Daten fällt auf, dass anhand des Quotienten aus σ und R_{ct} offenbar eine gute Abschätzung des Korrosionszustandes der Proben möglich ist. Bei ausgeprägter Lochkorrosion und einem pH-Wert von 12,6 liegt das Verhältnis von σ zu R_{ct} zwischen 0,8 und 2,0. Im Falle einer stark verringerten Korrosionsrate (wie bei den Serien 1260100_AP bis 1261250_AP) liegt dieser Quotient zwischen 0,1 und 0,2. Bei passiven Proben bzw. solchen Proben bei denen der Zustand anhand der Daten nicht von dem der Passivität unterschieden werden kann, liegt dieses Verhältnis zwischen 0,0001 und 0,0008. Felio et. al. nehmen in [126] für Stahlproben in Beton ebenfalls eine Auswertung der Quotienten aus σ und R_{ct} vor, kommen jedoch zu der Aussage, dass dieser bei passiven Proben zwischen 0,085 und 0,035 und bei aktiven Proben zwischen 0,031 und 0,025 liegt. Eine Klärung dieser offensichtlichen Diskrepanz anhand gezeigten Untersuchungen ist nicht möglich, es bleibt jedoch die Feststellung zu treffen, dass auf Grundlage der Rahmen dieser Arbeit ermittelten Messdaten eine deutliche Differenzierung der Systemzustände anhand des Verhältnisses zwischen σ und R_{ct} möglich ist und sich aufgrund der Unterschiede in den Größenordnungen anbietet.

IV.2.2.1.3 Stromdichte-Potential-Kurven nach anodischer galvanostatischer Polarisation

Im Anschluss an die Untersuchungen mittels Impedanzspektroskopie wurden an den Proben der Serien 131SAT_AP und 136SAT_AP zunächst kathodische SPKn in einem Bereich von +0,02 V gegenüber dem Freien Korrosionspotential (vs. E_{corr}) bis -1,2 V gegenüber dem Potential der Referenzelektrode (vs. E_{ref}) aufgezeichnet. Anschließend wurden die anodischen SPKn in einem Polarisationsbereich zwischen -0,02 V vs. E_{corr} bis +0,65 V vs. E_{ref} aufgezeichnet. Die Polarisationsgeschwindigkeit dE/dt betrug bei allen SPKn gleichermaßen 0,05 mV/s. Alle Proben waren vor Beginn des Aufzeichnens der SPKn mit der jeweiligen Polarisationsrichtung vollständig depolarisiert.

In Abbildung 21 sind exemplarisch die kathodischen Stromdichte-Potential-Kurven einer passiven Probe in chloridfreier Lösung, einer Probe mit verringerter Korrosionsrate nach Verringerung der Chloridkonzentration und einer aktiv korrodierenden Probe bei $[Cl^-]_{init}$ dargestellt.

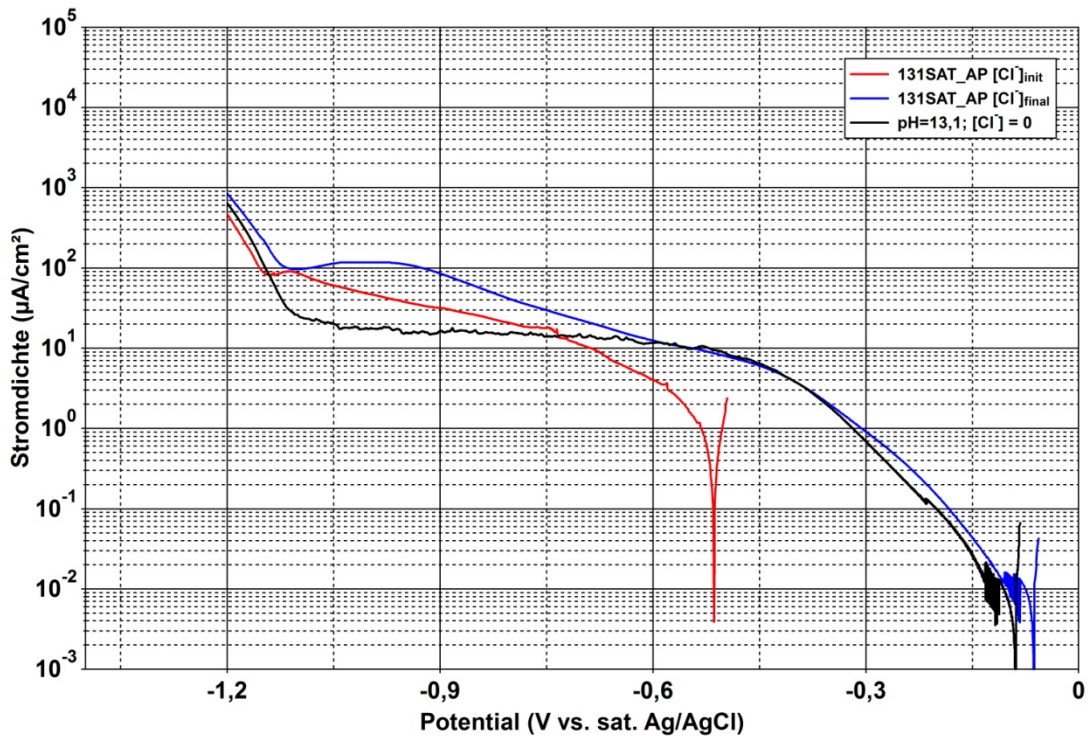


Abbildung 21: Exemplarische Darstellung der kathodischen Stromdichte-Potentialkurven einer passiven Probe in chloridfreier Lösung, einer Probe bei verringerter Chloridkonzentration mit verringerter Korrosionsrate und einer aktiv korrodierenden Proben mit unveränderter Chloridkonzentration in Betonporenlösung mit einem pH-Wert von 13,1

Der Vergleich der unterschiedlichen SPKn offenbart die Unterschiede zwischen den Proben hinsichtlich ihres kathodischen Polarisationsverhaltens. Die SPK der passiven Probe zeigt drei charakteristische Bereiche:

- Die durchtrittskontrollierte Sauerstoffreduktion mit typischer Tafelsteigung ($b_c \cong -150\text{mV}$),
- einen weiten Potentialbereich in dem die Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte erreicht wird und
- und einen Bereich ab etwa $-1,1\text{ V}$ bezüglich der AgAgCl-Referenzelektrode in dem die Wasserzersetzung stattfindet.

Die zwei anderen gezeigten SPKn weisen zumindest zwei Tafelbereiche unterschiedlicher Steigung auf und einen verhältnismäßig kleinen Potentialbereich in dem eine Diffusionsgrenzstromdichte erreicht wird, bevor wiederum der Bereich der Wasserzersetzung beginnt. Auffällig ist, dass im Falle der Probe 131SAT_AP [Cl]_{final} die SPK im Bereich zwischen etwa -400 mV und ca. -950 mV relativ flach verläuft. Vernachlässigt man eventuelle Effekte aus der Reduktion von Oxyden, müssen bei den Proben in chloridhaltiger Lösung zumindest zwei unterschiedliche kathodische Teilprozesse berücksichtigt werden. Die Sauerstoffreduktion an den passiven Teilflächen der gesamten Oberfläche und die Wasserstoffreduktion an den Teilflächen im Loch.

Bei reiner Durchtrittskontrolle ist die Steigung der kathodischen Tafelgeraden $b_{c,H_2} = 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} = \frac{59\text{ mV}}{\alpha \cdot z}$, wobei α der Durchtrittsfaktor der elektrolytischen Phasengrenzreaktion ist und etwa 0,5 beträgt. Daraus errechnet sich die kathodische Tafelsteigung theoretisch zu $b_{c,H_2} = -118\text{ mV}$ (Volmer-Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend, vgl. Kaesche [6]). Der Wert von b_c der

Probe 131SAT_AP [Cl]_{final} beträgt im Potentialbereich zwischen ca. -400 mV und -950 mV etwa 400 mV, ist also nahezu viermal so hoch wie der theoretische Wert. Da die in Abbildung 21 als Ordinate dargestellte Stromdichte auf die ursprüngliche gesamte Oberfläche der Probe (4,1 cm²) bezogen wurde, stellt sich die Frage, ob die stark erhöhte zweite Tafelsteigung durch den Ansatz unterschiedlicher kathodischer Teilreaktionen mit verschiedenen Flächenanteilen erklärbar ist.

Grundsätzlich kann die Tafelsteigung einer SPK (bei halblogarithmischer Darstellung) als Differenzenquotient der Kurve innerhalb einer Stromdekade aufgefasst werden. Sie beschreibt also eine dem differentialen Polarisationswiderstand $R_{p,diff} = \frac{\Delta E}{\Delta i}$, vgl. Kaesche [6], ähnliche Größe, nämlich $R_{p,diff}^{log} = b = \frac{\Delta E}{\Delta \log(i)}$ mit $\Delta \log(i) \stackrel{def}{=} 1$. Im vorliegenden Fall, mit der Stromdichte als Ordinate, deren Kehrwert. Abbildung 22 zeigt schematisch die geometrische Interpretation der Tafelsteigung als Differenzenquotient aus ΔE und $\Delta \log(i)$.

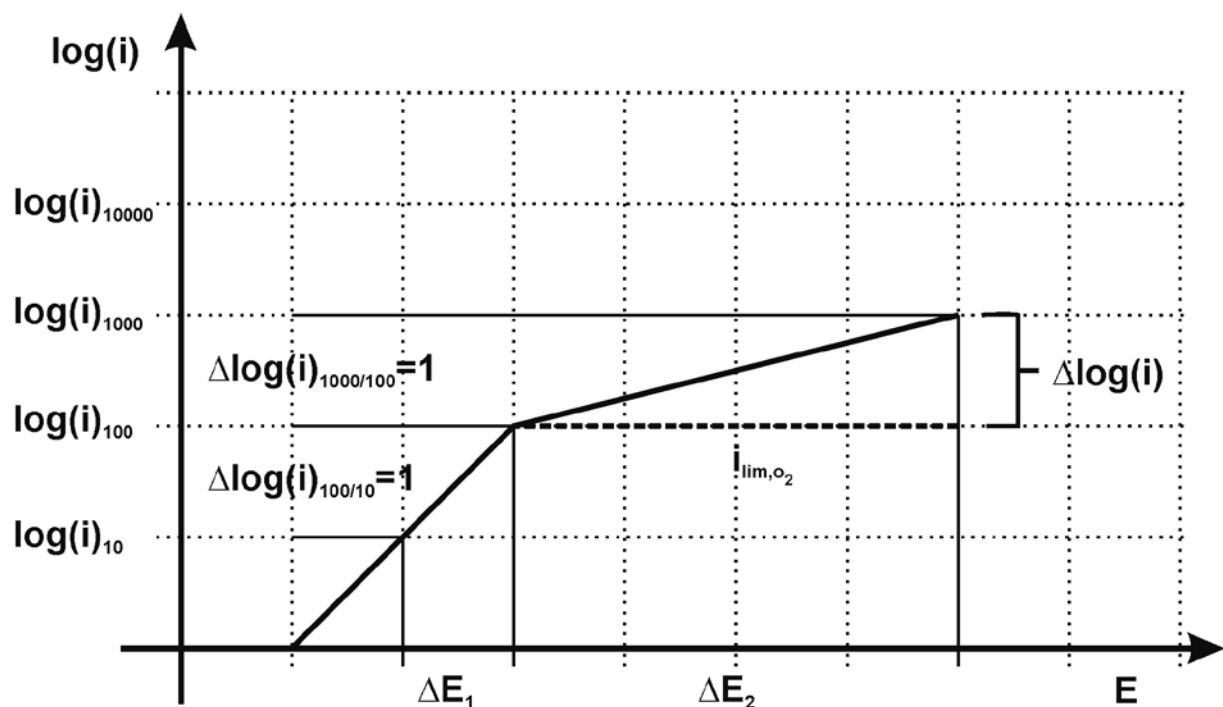


Abbildung 22: Schematische Darstellung einer SPK mit zwei unterschiedlichen Tafelsteigungen unter Berücksichtigung der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte

Berücksichtigt man nun die beiden kathodischen Teilstromdichten i_{O_2} aus der Sauerstoffreduktion und i_{H_2} aus der Wasserstoffreduktion, ergibt sich anschaulich, dass sich $\Delta \log(i)$ oberhalb der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte i_{lim,O_2} wie folgt zusammensetzt:

$$\Delta \log(i) = \log(i)_{1000} - \log(i)_{100} = \log(i_{H_2})_{1000} - \log(i_{O_2} + i_{H_2})_{100}$$

Da die Stromdichte auf die ursprüngliche Oberfläche $A = A_{ges} = 4,1 \text{ cm}^2$ bezogen ist, was aufgrund der gegenüber der Gesamtfläche A_{ges} kleinen Teilfläche des Lochs (bzw. der Summe der Löcher) A_{H_2} ohne weiteres angenommen werden kann, ergibt sich durch den falschen Flächenbezug nach dem Überschreiten von i_{lim,O_2} eine falsche Steigung der Tafelgeraden. Die tatsächliche kathodische Stromdichte im Loch beträgt: $i_{H_2} \cdot \frac{A_{ges}}{A_{H_2}}$, demnach folgt mit: $\log(i)_{1000} \stackrel{def}{=} 1 + \log(i)_{100} \wedge i_{1000} =$

$10 \cdot i_{100}$, die tatsächliche kathodische Stromdichte im Loch $i_{H_2,real} = i_{100} + 9 \cdot i_{100} \cdot \frac{A_{ges}}{A_{H_2}}$. Durch Einsetzen und Umformen erhält man wegen $\log(i)_a \equiv \log(i_a)$:

$$\begin{aligned} \Delta \log(i) &= \log(i)_{1000} - \log(i)_{100} = \log(i_{H_2,real}) - \log(i_{100}) = \log\left(\frac{i_{100} + 9 \cdot i_{100} \cdot \frac{A_{ges}}{A_{H_2}}}{i_{100}}\right) \\ &= \log\left(1 + 9 \cdot \frac{A_{ges}}{A_{H_2}}\right) \end{aligned}$$

Für den Fall, dass $A_{ges} = A_{H_2}$ ist das Ergebnis $\log(10)$ und somit gleich 1. Sofern jedoch, wie im vorliegenden Fall $A_{H_2} \ll A_{ges}$ ist, hat das Flächenverhältnis einen signifikanten Einfluss auf die ermittelte Tafelsteigung. Unter der Annahme, dass im Loch die Wasserstoffreduktion ungehemmt stattfindet und die tatsächliche Tafelsteigung 118 mV beträgt, ergibt sich ein Verhältnis von $b_{c,gemessen}$ zu $b_{c,theoretisch}$ von etwa 3,39. Demnach betrüge die tatsächliche Lochfläche $A_{H_2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ und wäre etwa 273 mal kleiner als die Gesamtfläche. Nimmt man weiterhin zur größenmäßigen Abschätzung an, dass sich das Loch halbkugelförmig ausgebreitet hat, so müsste ein einzelnes Loch einen Radius von ca. 0,4 mm haben, bzw. n-Löcher einen Radius von je $0,4 \text{ n}^{-1} \text{ mm}$.

Die Abbildungen 23 und 24 zeigen die Probe der Serie 131SAT_AP bei $[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{final}}$ deren SPK in Abbildung 21 dargestellt ist, nach dem Beizen und Reinigen. Es ist anschaulich, dass die o.g. Abschätzung der Fläche, an der ein zusätzlicher kathodischer Teilprozess stattfinden kann, zumindest größenordnungsmäßig richtig ist. Es soll an dieser Stelle jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass das durchgeführte Rechenbeispiel nicht dazu dient, die tatsächlich korrodierende Fläche zu bestimmen. Es soll lediglich dazu beitragen, die Plausibilität der Annahme zu belegen, dass zwei unterschiedliche kathodische Teilprozesse mit unterschiedlichen Flächenanteilen eine mögliche und geeignete Begründung für das Auftreten einer zweiten Tafelsteigung darstellen.

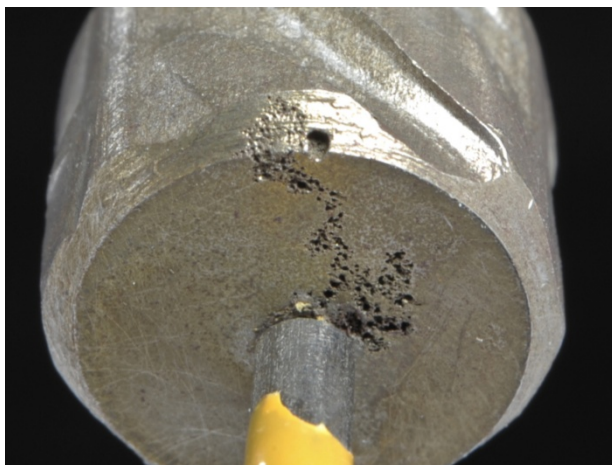


Abbildung 23: Übersichtsaufnahme der Probe 131SAT_AP $[\text{Cl}^-]_{\text{final}}$ im gebeizten und gereinigten Zustand nach Abschluss der elektrochemischen Messungen

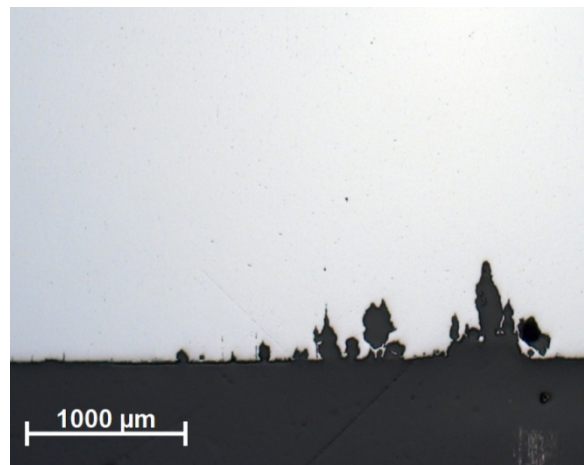


Abbildung 24: Aufnahme eines Querschliffs der Probe 131SAT_AP $[\text{Cl}^-]_{\text{final}}$ im gebeizten und gereinigten Zustand nach Abschluss der elektrochemischen Messungen

Abbildung 25 zeigt exemplarisch die anodischen SPKn der Proben, deren kathodische SPKn in Abbildung 21 dargestellt sind.

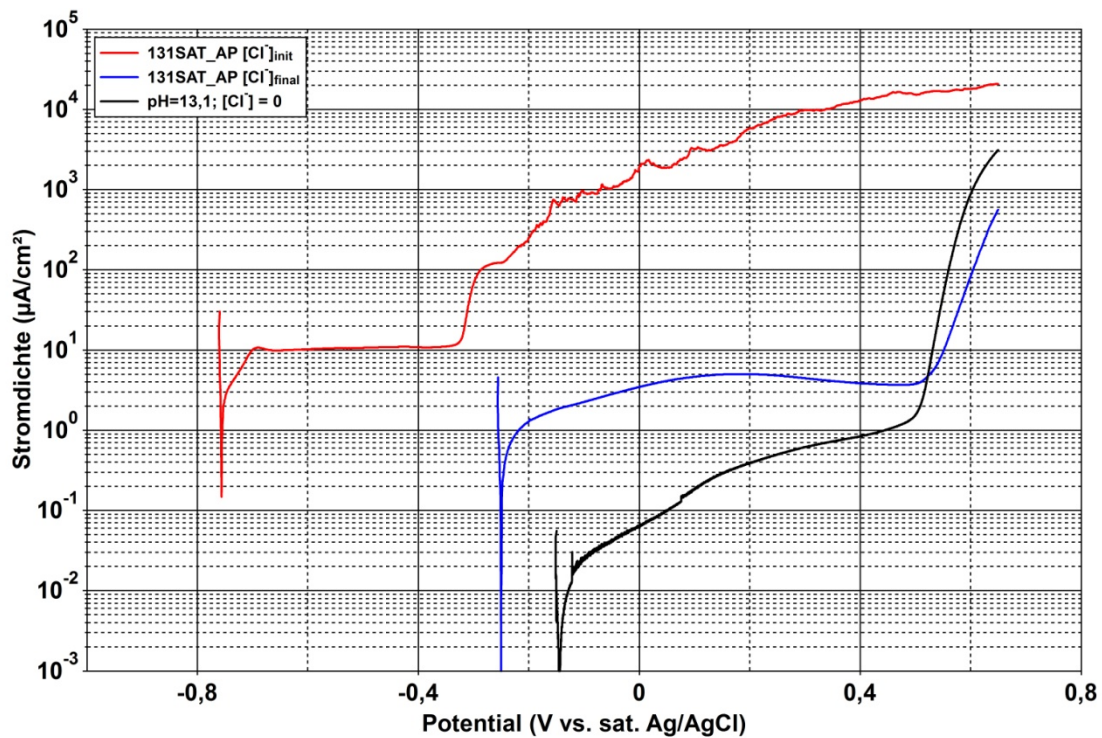


Abbildung 25: Anodische Stromdichte-Potential-Kurven der Proben, deren kathodische SPKn in Abbildung 21 gezeigt sind

Obwohl alle Proben nach dem Aufzeichnen der kathodischen Stromdichte-Potential-Kurve vollständig depolarisiert waren, sind die Freien Korrosionspotentiale gegenüber dem Ausgangszustand (vgl. Abbildung 21) offensichtlich in kathodische Richtung verschoben. Weiterhin wird ohne detaillierte Auswertung sofort klar, dass durch die vorhergehende kathodische Polarisation der Korrosionszustand der Proben 131SAT_AP [Cl]_{init} und 131SAT_AP [Cl]_{final} verändert wurde. Während sich auf Grundlage der kathodischen SPKn Korrosionsstromdichten von etwa $1 \cdot 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ im Falle der passiven Probe und der Probe 131SAT_AP [Cl]_{final} ergeben, sowie etwa $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für die Probe 131SAT_AP [Cl]_{init}, lassen sich aus den anodischen SPKn Korrosionsstromdichten ableiten, die im Falle der Probe 131SAT_AP [Cl]_{init} etwa eine Größenordnung und im Falle der Probe 131SAT_AP [Cl]_{final} zwei Größenordnungen höher liegen. Lediglich die passive Probe zeigt sowohl bei kathodischer als auch folgender anodischer Polarisation nahezu gleich große Korrosionsstromdichten (bzw. Austauschstromdichten). Hinsichtlich des Korrosionszustandes nach Abschluss der galvanostatischen Halteversuche lassen sich demnach anhand der anodischen SPKn keine neuen Erkenntnisse erlangen. Die Veränderung des Zustandes nach starker vorhergehender kathodischer Polarisation lässt jedoch den Schluss zu, dass die Proben, welche auf Grundlage der Impedanzdaten durchaus als passiv eingestuft werden können, sich tatsächlich, zumindest bei stärkerer Polarisation, nicht wie passive Proben verhalten. Daher muss auch bei der Serie 131SAT_AP die Wiederherstellung der Passivität in Frage gestellt werden.

Der Vollständigkeit halber sind die graphisch ermittelten Tafelsteigungen der unterschiedlichen Proben, sowie die Potentialbereiche in denen diese gültig sind, in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: Graphisch ermittelte kathodische Tafelsteigungen und Austauschstromdichten i_0 der Serie 131SAT_AP sowie der Serie 131000_AP (passive Proben in chloridfreier Lösung)

Serie	[Cl ⁻]	$b_{c1,min}$	$b_{c1,max}$	$E_{start,max/min}$	$E_{stop,max/min}$	$b_{c2,min}$	$b_{c2,max}$	$E_{start,max/min}$	$E_{stop,max/min}$	i_0
(-)	(mol/l)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
131SAT_AP ¹⁾	0,300	-150	-203	-66 -245	-328 -480	-387	-387	-328 -480	-925 -1024	$7 \cdot 10^{-2}$ - $2,5 \cdot 10^{-1}$
131SAT_AP ²⁾	5,049	-139	-248	-238 -490	-375 -750	-352	-447	-375 -750	-1098 -1142	$2,4 \cdot 10^{-1}$ - 2,0
131000_AP ³⁾	0,000	-130	-130	-81 -92	-441	i_{lim,O_2} ($\sim 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)		-1113		$1,2 \cdot 10^{-2}$

1) Max/Min-Werte von insgesamt 5 Proben
 2) Max/Min-Werte von insgesamt 3 Proben
 3) Max/Min-Werte von insgesamt 3 Proben

Die Abbildungen 26 und 27 zeigen, wiederum exemplarisch, die kathodischen und anodischen Stromdichte-Potential-Kurven je einer Probe in Betonporenlösung bei $[\text{Cl}^-]_{init}$, bei $[\text{Cl}^-]_{final}$ sowie einer Probe in chloridfreier Lösung gleichen pH-Wertes. Das kathodische Polarisationsverhalten ähnelt stark dem der Proben beim pH-Wert 13,1. Es lassen sich bei beiden Kurven der Serie 136SAT_AP ebenfalls zwei unterschiedliche Tafelsteigungen erkennen, während die passive Probe in chloridfreier Lösung lediglich eine Tafelsteigung sowie einen weiten Potentialbereich mit Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte erkennen lässt. Bei den anodischen SPKn kann erneut eine Verschiebung der Freien Korrosionspotentiale in kathodische Richtung beobachtet werden. Die Veränderung des Korrosionszustandes fällt jedoch bei der Serie 136SAT_AP weit weniger stark ins Gewicht als bei der Serie 131SAT_AP. Lediglich die Probe bei unverminderter Chloridkonzentration erfährt eine signifikante Veränderung der Korrosionsrate gegenüber dem Ausgangszustand (nach Abschluss der Impedanzspektroskopie).

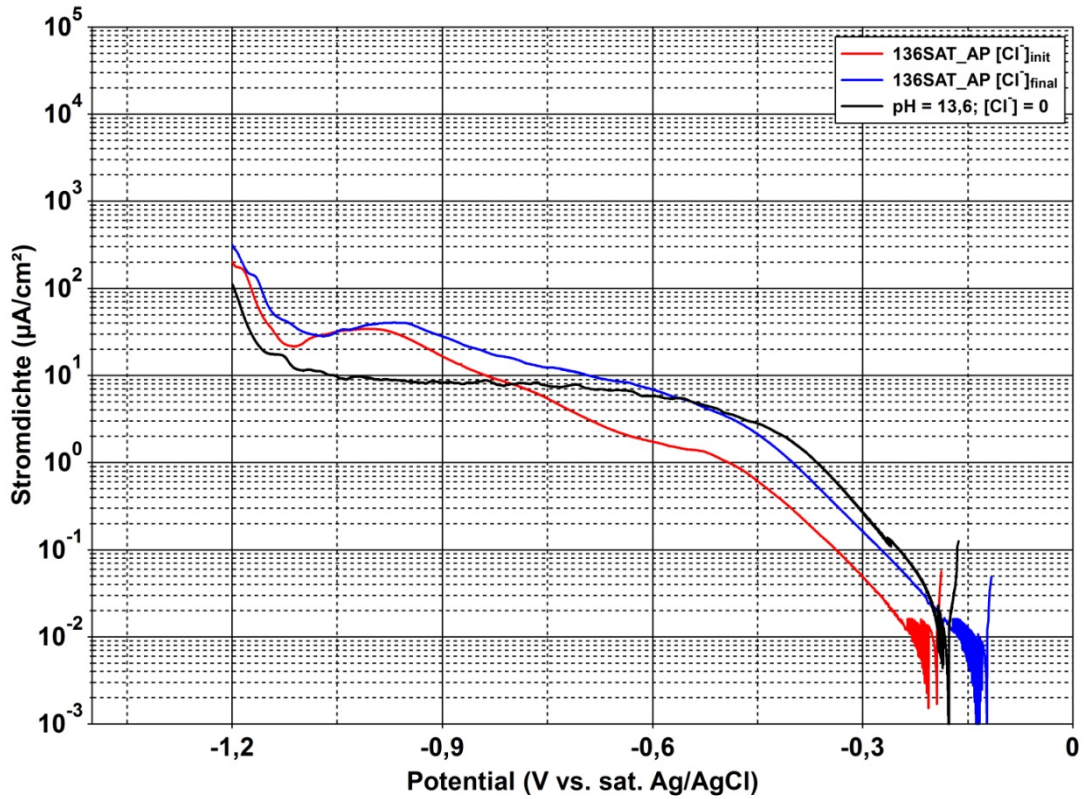


Abbildung 26: Exemplarische Darstellung der kathodischen Stromdichte-Potentialkurven einer passiven Probe in chloridfreier Lösung, einer Probe bei verringerter Chloridkonzentration mit verringerter Korrosionsrate und einer aktiv korrodierenden Proben mit unveränderter Chloridkonzentration in Betonporenlösung mit einem pH-Wert von 13,6

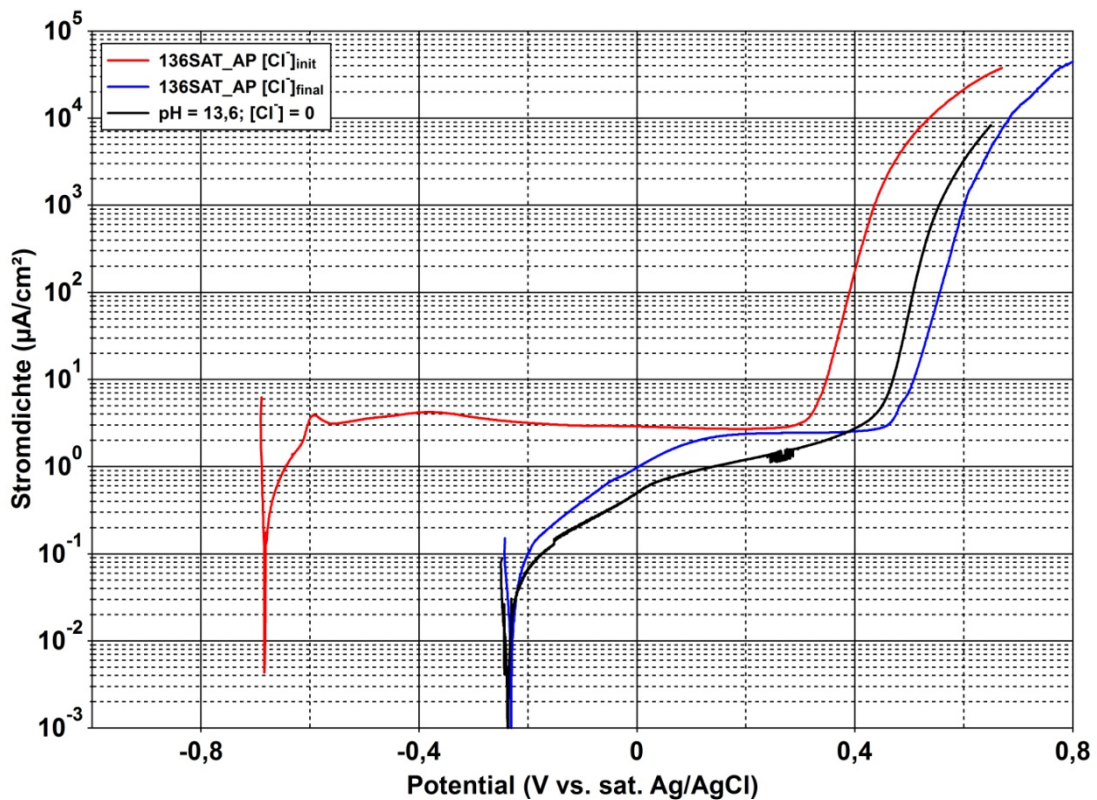


Abbildung 27: Anodische Stromdichte-Potential-Kurven der Proben, deren kathodische SPKns in Abbildung 26 gezeigt sind

Vor dem Aufzeichnen der kathodischen SPKn lagen die Korrosionsstromdichten (bzw. Austauschstromdichten) bei allen Proben gleichermaßen bei etwa $1 \cdot 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nach der kathodischen Polarisation stieg diese bei der Probe 136SAT_AP $[\text{Cl}^-]_{\text{init}}$ jedoch etwa um eine Größenordnung.

In Tabelle 25 sind die graphisch ermittelten kathodischen Tafelsteigungen sowie die jeweils zugehörigen Potentialbereiche analog zu den in Tabelle 24 dargestellten Daten zusammengefasst.

Tabelle 25: Graphisch ermittelte kathodische Tafelsteigungen und Austauschstromdichten i_0 der Serie 136SAT_AP sowie der Serie 136000_AP (passive Proben in chloridfreier Lösung)

Serie	[Cl ⁻]	$b_{c1,\text{min}}$	$b_{c1,\text{max}}$	$E_{\text{start,max/min}}$	$E_{\text{stop,max/min}}$	$b_{c2,\text{min}}$	$b_{c2,\text{max}}$	$E_{\text{start,max/min}}$	$E_{\text{stop,max/min}}$	i_0
(-)	(mol/l)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
136SAT_AP ¹⁾	1,123	-105	-125	-133 -317	-461 -503	-450	-450	-461 -503	-958	$1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-1}$
136SAT_AP ²⁾	4,598	-238	-266	-203 -282	-463 -488	-315	-315	-463 -488	-978 -1008	$1 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-2}$
136000_AP ³⁾	0,000	-91	-116	-183 -237	-485 -237	$i_{\text{lim,O}_2}$ ($\sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)			-1051	$2 \cdot 10^{-2}$

1) Max/Min-Werte von insgesamt 5 Proben
2) Max/Min-Werte von insgesamt 3 Proben
3) Max/Min-Werte von insgesamt 3 Proben

Die Stromdichte-Potential-Kurven der Serien 131SAT_AP und 136SAT_AP sowie die dazugehörigen Daten der passiven Kurven in chloridfreier Lösung bestätigen die Ergebnisse der Impedanzmessung und ermöglichen eine erweiterte Abschätzung der Elektrodenzustände. Wie sich bereits anhand der EIS-Messungen abgezeichnet hat, nähern sich die Proben mit steigendem Ausgangs-pH-Wert nach Verringerung der Chloridkonzentration der Lösung wieder dem Zustand der Passivität an. Dabei wird diese Annäherung mit steigendem pH-Wert größer. Dies kann ohne weiteres sowohl anhand der ausgewerteten Impedanzdaten als auch anhand der kathodischen Tafelsteigungen der besagten Proben belegt werden. Das Auftreten eines zweiten Bereichs mit nicht unendlich großer Tafelsteigung verdeutlicht jedoch ebenso wie die Veränderung der Korrosionszustände nach kathodischer Polarisation, dass die betrachteten Systeme nicht den Zustand der Passivität wiedererlangt haben. Unabhängig von der Tatsache, dass die Korrosionsraten der Proben bei verringerter Chloridkonzentration in derselben Größenordnung liegen wie die passiver Proben, bleibt festzustellen, dass messbare Unterschiede zwischen den passiven Proben und den vorkorrodierten Proben bei verringerter Chloridkonzentration bestehen.

Weiterhin haben die Untersuchungen bei galvanostatischer anodischer Polarisation gezeigt, dass die Korrosionsraten im aktiven Zustand trotz gleicher Polarisationsstromdichte und deutlich höheren Chloridkonzentrationen mit steigendem pH-Wert sinken. Es ist daher nicht auszuschließen, dass die beobachtete Annäherung an den passiven Zustand, welche abhängig vom pH-Wert ist, tatsächlich auf

die unterschiedlich starke Vorkorrosion der Systeme zurückzuführen ist, bzw. diese einen signifikanten Einfluss auf die nachfolgende Verringerung der Korrosionsrate hat.

Es stellt sich folglich, als Konsequenz aus den Beobachtungen der Versuchsserien 1260100_AP bis 136SAT_AP, die Frage, ob die gleichen, oder zumindest ähnliche Veränderungen der Korrosionszustände der Systeme zu beobachten sind, wenn die anfänglichen Korrosionsraten größer sind. Zu diesem Zweck wurden galvanische Korrosionsversuche mit starken Kathoden durchgeführt. Der Schädigungsverlauf der Proben soll dadurch dem natürlichen Korrosionsverhalten im Bauwerk im Vergleich zur galvanostatischen Polarisation angenähert werden, um die größeren Abweichungen, welche aus einer stärkeren galvanostatischen Polarisation resultieren würden, zumindest zum Teil zu kompensieren.

IV.2.2.1.4 Galvanische Korrosionsversuche

Die Auswertung der galvanischen Korrosionsversuche erfolgte in Anlehnung an das bereits in Kap.IV.2.2.1.1 beschriebene Verfahren zur Datenreduktion. Aus den n gleichartig behandelten Proben einer Serie wurde zunächst die Datenmatrix $[i_{j,n}]$ aufgestellt. Der Index j repräsentiert die Anzahl der Verdünnungsschritte und n die Anzahl der gleichartigen Proben einer Serie. Aus der Datenmatrix wurde dann Zeilenweise der Mittelwert: $\bar{x}_j = \frac{1}{z} \cdot \sum_{k=1}^z \bar{x}_{j,k}$ gebildet. Die Abbildungen 28 - 30 zeigen jeweils die Vektoren \bar{x}_j als Funktion der Versuchsdauer.

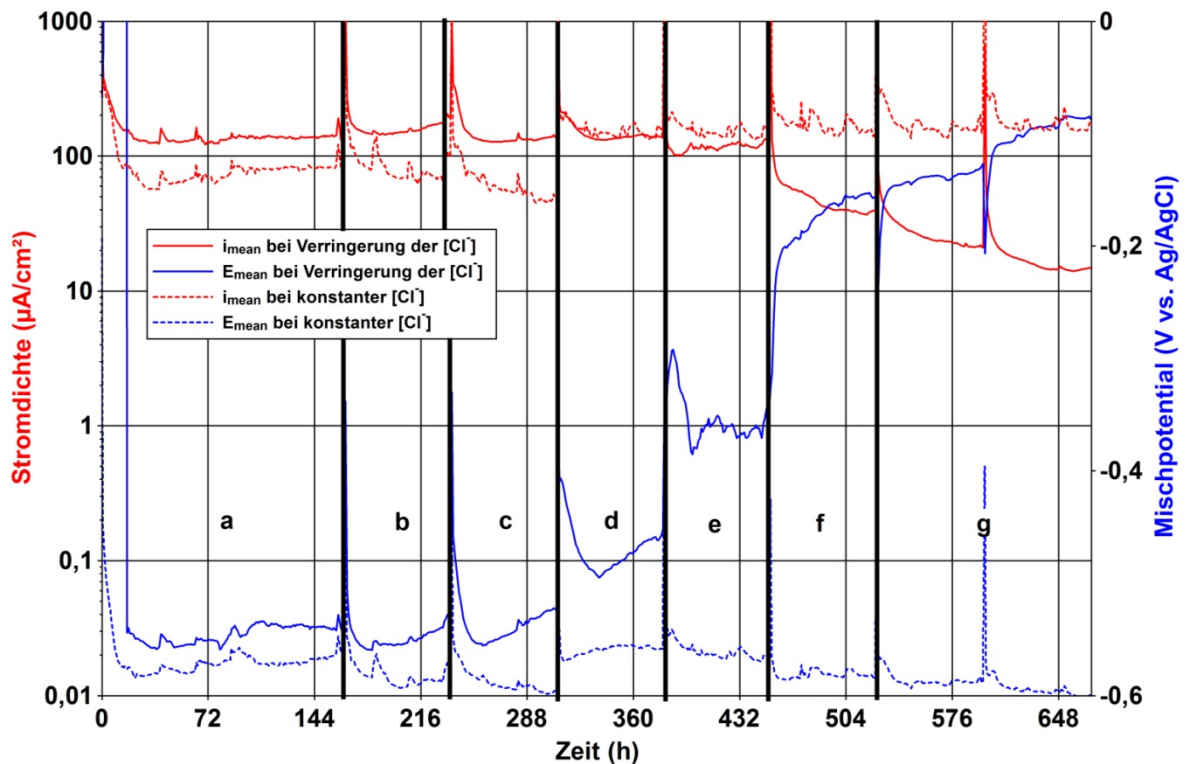


Abbildung 28: Graphische Darstellung der mittleren Elementstromdichten und Mischpotentiale der Serie 1261250_GK

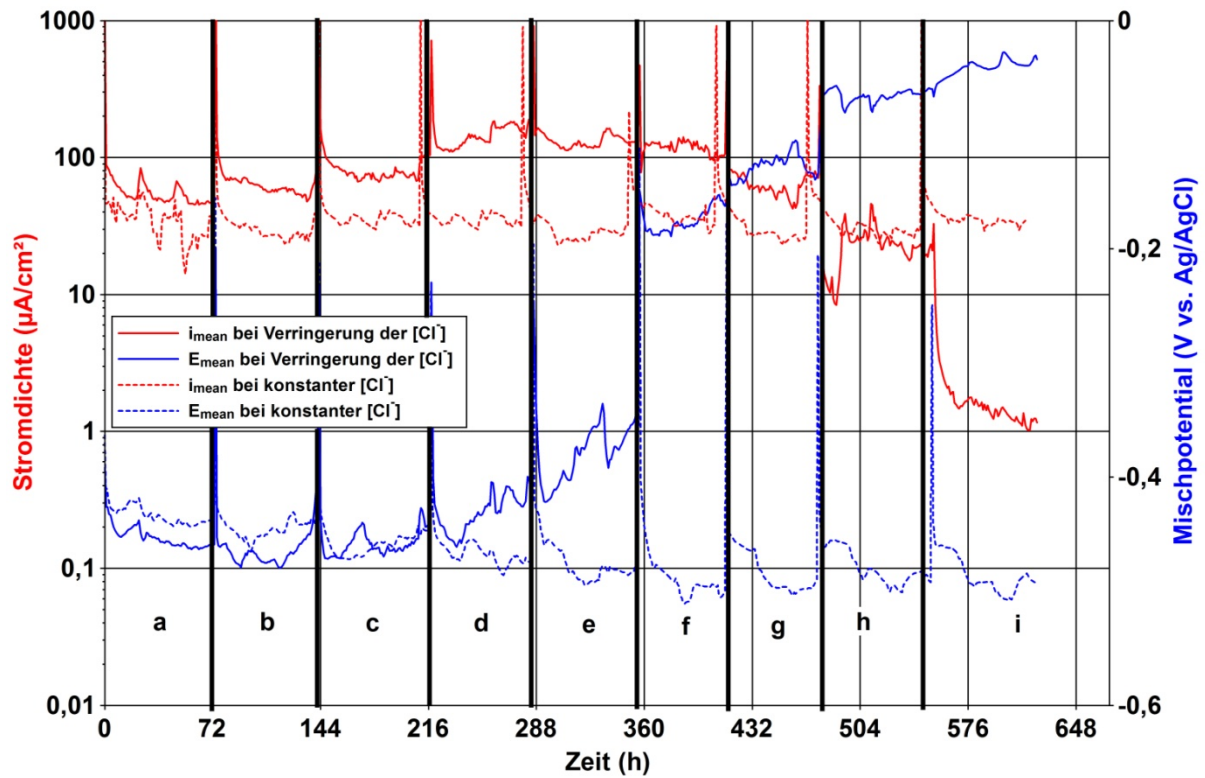


Abbildung 29: Graphische Darstellung der mittleren Elementstromdichten und Mischpotentiale der Serie 131SAT_GK

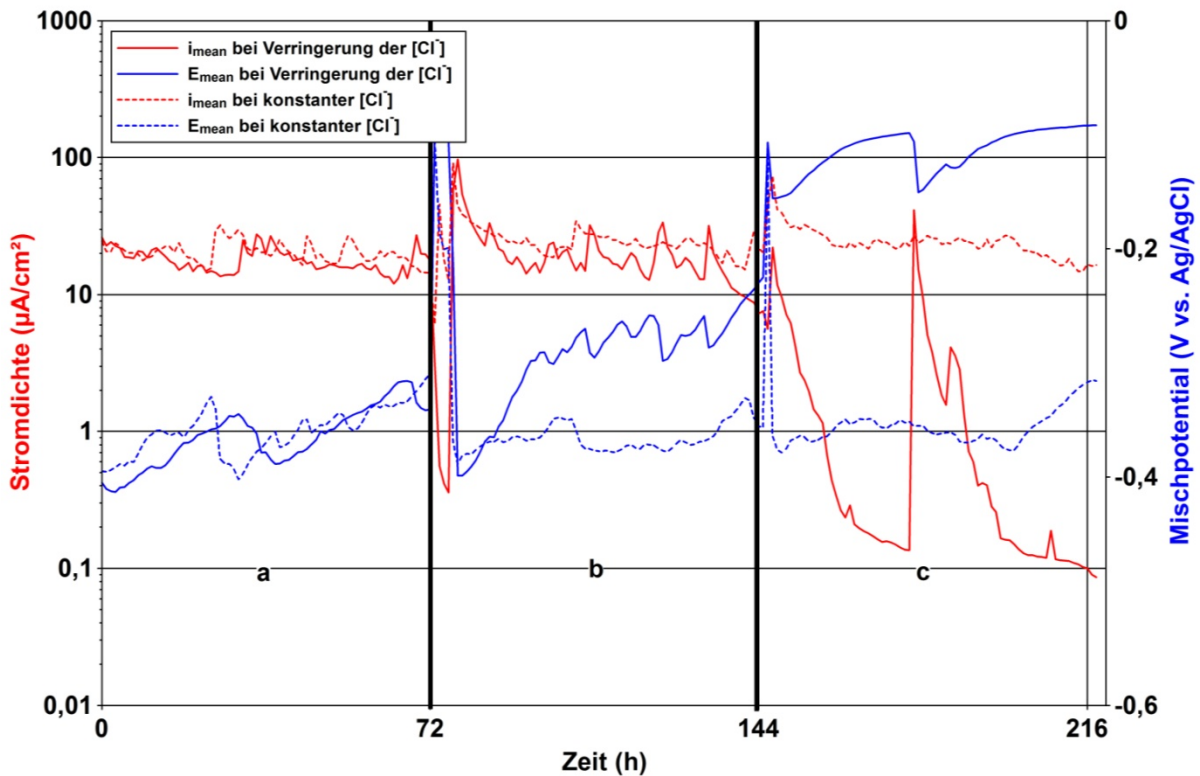


Abbildung 30: Graphische Darstellung der mittleren Elementstromdichten und Mischpotentiale der Serie 136SAT_GK

Als gestrichelte Linien sind die Mittelwerte der Mischpotentiale und Elementstromdichten der Proben dargestellt, bei denen die Chloridkonzentration der Lösung während der gesamten Versuchsdauer konstant gleich der Ausgangskonzentration war. Mit durchgezogenen Linien sind die

jeweiligen Mittelwerte der Proben dargestellt, bei denen die Chloridkonzentration der Lösung sukzessive verringert wurde. Mit den Buchstaben a - i sind in den Grafiken Zeiträume von je 72 h bezeichnet, in denen die Chloridkonzentration der Betonporenlösung konstant war. Die zugehörigen Konzentrationswerte sind in der Tabelle 26 zusammengefasst. Bei der Serie 131SAT_GK wurde in Stufe h die Chloridkonzentration zunächst wieder erhöht, bevor sie in Stufe i auf den finalen Wert verringert wurde.

Tabelle 26: Zusammenstellung der zu den Serien 1261250_GK bis 136SAT_GK gehörenden Chloridkonzentrationen der Betonporenlösung

Serie	[Cl ⁻] (mmol/l)								
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
1261250_GK	1244	477	164	54	24	6	3	-	-
131SAT_GK	5110	3005	1911	1319	802	516	332	528	128
136SAT_GK	4874	3410	1470	-	-	-	-	-	-

Die Strom- und Potentialdaten zeigen, dass ein Anstieg der Mischpotentiale nicht zwangsläufig mit einem Sinken der Elementstromdichte korreliert. Jedoch kann anhand des Anstiegs der Mischpotentiale die Änderung des Korrosionsverhaltens des Systems gezeigt werden. Sofern die Korrosionsrate durch die Kinetik der kathodischen Teilreaktion begrenzt ist, korrodiert das System bei negativen Potentialen. Liegt dagegen eine kinetische Beschränkung der anodischen Teilreaktion vor, steigen die Korrosionspotentiale (Mischpotentiale) des Systems an. Abbildung 31 veranschaulicht das Systemverhalten bei anodischer bzw. kathodischer Kontrolle.

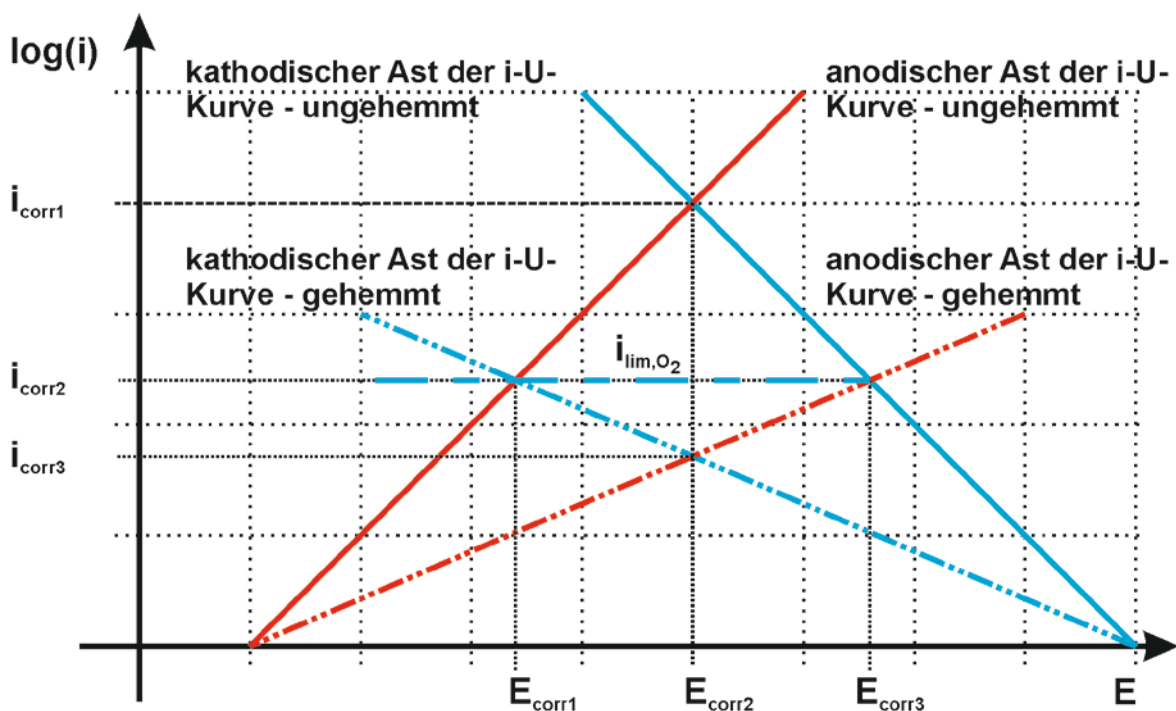


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Hemmung der Teilprozesse, Entwicklung der Freien Korrosionspotentiale und resultierender Korrosionsstromdichte

Für den Fall, dass die Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte maßgebend für die Korrosionsrate (Elementstromdichte) des Systems ist, kann durch eine zunehmende Hemmung der anodischen Teilreaktion das Mischpotential des Systems, bei gleichbleibender Elementstromdichte, in anodische Richtung verschoben werden.

Eine Verschiebung des gemessenen Korrosionspotentials in anodische Richtung kann bei identischer Elektrodenanordnung auch durch einen Anstieg des Elektrolytwiderstandes verursacht werden, welcher den Ohmschen Spannungsabfall zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode vergrößert. Im vorliegenden Fall kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Veränderung der Freien Korrosionspotentiale bei gleichbleibender Elementstromdichte zum Teil aufgrund steigender Elektrolytwiderstände entstanden ist. Maßgeblichen Einfluss muss jedoch die Hemmung der anodischen Teilreaktion haben, da eine Erhöhung des Elektrolytwiderstandes in einer stufenweisen Potentialverschiebung resultieren würde. In den Abbildungen 28 - 30 lässt sich jedoch ein überwiegend linearer Anstieg der Potentiale beobachten, woraus folgt, dass die Veränderung der Systemwiderstände ebenfalls, zumindest innerhalb einer Verdünnungsstufe, eine zeitabhängige Größe ist.

Abbildung 32 zeigt die mittlere, auf die Fläche der Arbeitselektrode bezogene, Elementstromdichte (Mittelwert aus allen Proben in einem Intervall mit konstanter Chloridkonzentration) als Funktion des Logarithmus der Chloridkonzentration.

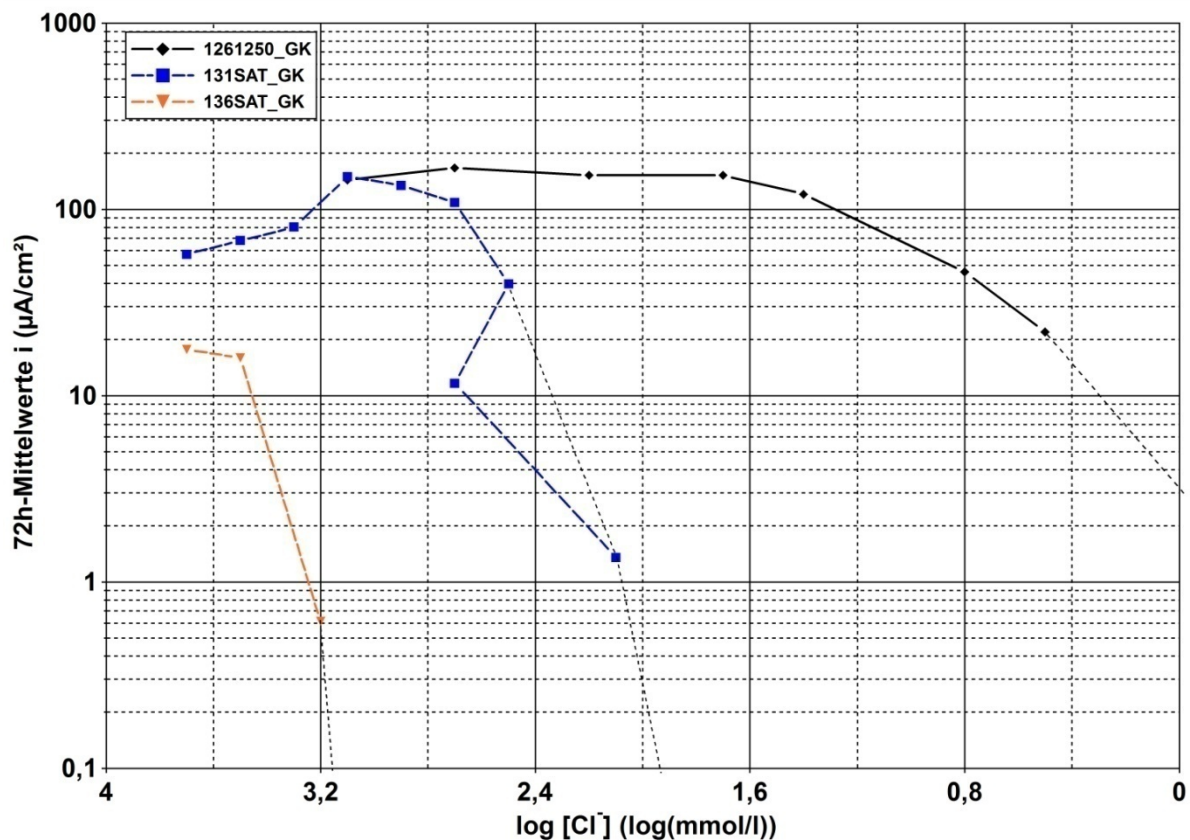


Abbildung 32: Mittelwerte der Elementstromdichten einer Serie als Funktion von $\log([Cl^-])$

Bei den Serien 1261250_GK und 131SAT_GK kann bei Verringerung der Chloridkonzentration der Lösung zunächst ein Anstieg der Elementstromdichte beobachtet werden. Sherwood et. al. beschreiben in [134] den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von Sauerstoff und der

Konzentration reiner NaCl-Lösungen. Vernachlässigt man eventuell vorhandene Effekte, welche sich aus den verhältnismäßig hohen pH-Werten ergeben, kann man aus [134] folgende Werte für die Sauerstoffkonzentration (mg/l) entnehmen: $C_{O_2}^0([Cl^-] = 1,25) \sim 5,9 \text{ mg/l}$ und $C_{O_2}^0([Cl^-] = 4,5) \sim 1,7 \text{ mg/l}$. Die Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte lässt sich durch folgenden funktionalen Zusammenhang, vgl. Kaesche [6], beschreiben:

$$i_{lim,O_2} = -4 \cdot F \cdot D_{O_2} \frac{[O_2]_0}{\delta} \quad (34)$$

Mit der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte i_{lim,O_2} (A/m²), dem Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff D_{O_2} (m²/s), der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten $[O_2]_0$ (mol/m³) und der Diffusionsschichtdicke δ (m).

Aus Gleichung 34 wird deutlich, dass die Sauerstoffkonzentration des Elektrolyten Einfluss auf die Höhe der Diffusionsgrenzstromdichte hat. Für die beiden betrachteten Fälle beträgt das Verhältnis der maximalen Sauerstoffkonzentrationen (bei 4,5 mol/l und 1,25 mol/l) in etwa 1:3,5; das der mittleren Stromdichten (ebenfalls bei etwa 4,5 mol/l und 1,25 mol/l) im Vergleich dazu ca. 1:2,6.

Nach Kaesche [6] beträgt die Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte in ruhenden Lösungen, welche an der Luft sauerstoffgesättigt sind, etwa 15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Bezieht man die maximale Elementstromdichte aus Abbildung 32 (welche auf die Fläche der Arbeitselektrode, 4,1 cm², bezogen ist) auf die wirksame, größere Kathodenfläche der Gegenelektrode (37,7 cm²) erhält man die tatsächliche Stromdichte von 16,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dieser Wert steht sowohl mit der von Kaesche angegebenen Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte, als auch mit den in den Serien 131SAT_AP und 136SAT_AP ermittelten Werten, in guter Übereinstimmung.

Die Serie 136SAT_GK erfordert eine gesonderte Betrachtung. Die maximale Stromdichte (bezogen auf die tatsächliche Fläche der Gegenelektrode) beträgt hier nur 1,9 $\mu\text{A}/\text{m}^2$. Die Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte beträgt jedoch, unter Berücksichtigung der sehr hohen Chloridkonzentration, etwa 6,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, was zwar sehr gut mit der Grenzstromdichte der Serie 131SAT_GK übereinstimmt (bei $[Cl^-]_{init}$), aber um den Faktor 3,6, gegenüber der Grenzstromdichte der Serie 136SAT_GK (ebenfalls bei $[Cl^-]_{init}$), erhöht ist. Wie Abbildung 30 zeigt, verändert sich die mittlere Elementstromdichte in den Feldern a und b nur geringfügig, während die Mittelwerte der Mischpotentiale stetig steigen. Der Anstieg der Potentiale bei gleicher Korrosionsrate lässt sich, wie aus Abbildung 31 hervorgeht, bei unveränderlicher Kathodenkinetik nur dann erklären, wenn sich die Kinetik der Anode verändert. Berücksichtigt man die beim pH-Wert 13,1 und 13,6 in chloridfreier Lösung gemessenen Diffusionsgrenzstromdichten (ca. 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bzw. 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, vgl. Abbildungen 21 und 26) an passivem Stahl, liegt die Vermutung nahe, dass die Diffusionsgrenzstromdichte beim pH-Wert 13,6, unabhängig von der Chloridkonzentration der Lösung, insgesamt niedriger ist. Die Gründe hierfür müssen entweder bei D_{O_2} , $[O_2]_0$, δ oder der wirksamen Elektrodenfläche liegen. Ob nun die hohe Ionenkonzentration bei pH 13,6 sich derart auswirkt, dass einer der o.g. Faktoren maßgeblich beeinflusst wird, lässt sich ohne weiterführende Untersuchungen nur vermuten. Fakt ist, dass die Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte (bei den gewählten Versuchsparametern) an passivem Stahl beim pH-Wert 13,6 in chloridfreier Lösung etwa halb so hoch ist wie an passivem Stahl in ebenfalls chloridfreier Lösung beim pH-Wert 13,1. Weiterhin muss auch in chloridgesättigter Lösung beim pH-Wert 13,6 die Anodenkinetik berücksichtigt werden. Eine endgültige Klärung der Zusammenhänge ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Es ist jedoch naheliegend, dass bei pH 13,6 nicht nur das Verhältnis von $[Cl^-]/[OH^-]$ ausschlaggebend für das Einsetzen und Fortschreiten der Lochkorrosion ist,

sondern zusätzlich eine Beschränkung der Leistungsfähigkeit der Kathode berücksichtigt werden muss.

Aus den extrapolierten Kurven in Abbildung 32 geht hervor, dass die finalen Korrosionsraten der Proben bei den pH-Werten 13,1 und 13,6 im Bereich passiver Proben (ca. $1 \cdot 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$) liegen, während beim pH-Wert 12,6 eine um etwa zwei Zehnerpotenzen, gegenüber dem Ausgangszustand, verringerte Korrosionsrate zu erwarten ist, welche jedoch immer noch deutlich höher als die Passivstromdichte bleibt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Veränderung der Systemcharakteristik innerhalb der einzelnen Verdünnungsstufen nicht abgeschlossen ist. Besonders deutlich wird dies bei der Serie 131SAT_GK bei der nach Stufe g die Chloridkonzentration in Stufe h erhöht wurde und nahezu den gleichen Wert wie in Stufe f hatte, jedoch die Elementstromdichte weiterhin einen kontinuierlich sinkenden Trend aufwies. Eine Betrachtung von Grenzwerten wäre demnach bei der gewählten Vorgehensweise als konservativ anzusehen.

Aus den Ergebnissen der galvanischen Korrosionsversuche können folgende wesentliche Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- Trotz starker Elementkorrosion wird die Korrosionsrate des Systems durch die Verringerung der Chloridkonzentration der Betonporenlösung gesenkt.
- Die Verringerung der Korrosionsrate beruht auf der Veränderung der Anodenkinetik.
- Beim pH-Wert 13,6 ist die Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte geringer als bei den pH-Werten 13,1 und 12,6.
- Aus der verringerten Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte resultiert bei gleichen Elektrodengrößenverhältnissen eine geringere Elementstromdichte.

Die Ergebnisse der Untersuchungen bei galvanostatischer anodischer Polarisation werden bestätigt. Die Verringerung der Korrosionsraten allein aufgrund der Verringerung der Chloridkonzentration der Betonporenlösung beträgt ebenso wie bei den zuvor beschriebenen Versuchsserien zwischen einer und zwei Größenordnungen.

Die Änderung der Kinetik der Anode beruht, wie die Untersuchungen mittels Impedanzspektroskopie gezeigt haben, im Wesentlichen auf der Ausbildung von korrosionshemmenden Oxydschichten. Es stellt sich folglich die Frage, in welchem Umfang die gezeigten Mechanismen bei kathodisch polarisierten Systemen auftreten können. Das Entstehen und das Wachstum von Oxydschichten ist ein anodischer Prozess, so dass die Ergebnisse bei anodischer Polarisation logisch sind. Bei kathodischer Polarisation ist das Wachstum von Oxydschichten zumindest stark gehemmt, so dass die folgenden Untersuchungen der Systeme bei kathodischer Polarisation die Frage klären sollen, ob die bisher erlangten Ergebnisse übertragbar sind.

IV.2.2.1.5 Kathodische galvanostatische Halteversuche

Die kathodischen Halteversuche sollten in einem zu den anodischen Halteversuchen analogen Versuchsmodus durchgeführt werden. Vor jeder Verringerung der Chloridkonzentration wurden die Proben zunächst für 24 h depolarisiert. Im Verlauf der Untersuchungen hat sich jedoch gezeigt, dass bei 24-stündiger Depolarisation kein stabiler Systemzustand erreicht wird, so dass die Depolarisationszeit auf 72 h erweitert wurde. Die Vorschädigung der Proben wurde analog zu den „_AP“ Serien mit einer Stromdichte von $36,6 \text{ mA}/\text{m}^2$ über 72 h vorgenommen. Anschließend wurden die Proben mit einer Stromdichte von $-36,6 \text{ mA}/\text{m}^2$ kathodisch polarisiert. Bei drei der insgesamt elf

Proben einer Serie wurde die Chloridkonzentration der Lösung zwar sukzessive verringert, jedoch ohne Unterbrechung des Polarisationsstromes. Diese Proben wurden während der gesamten Versuchsdauer, permanent mit einer Stromdichte von $-36,6 \text{ mA/m}^2$ kathodisch polarisiert.

Die Verarbeitung der Daten erfolgte analog zu den bereits zuvor beschriebenen Verfahren durch das Aufstellen der Datenmatrix $[i_{j,n}]$, mit der Versuchsdauer j und n der Anzahl der Proben einer Serie. Die Daten der gleichartig behandelten Proben wurden jeweils zu den Mittelwertvektoren \bar{x}_j zusammengefasst. Aus den \bar{x}_j wurden dann Abschnittsweise (bei jeder Chloridkonzentrationsstufe) die Differenzen der Einschaltpotentiale $\Delta E_{ein} = E_{72h,ein} - E_{inst,ein}$, die Differenzen der Ausschaltpotentiale $\Delta E_{aus} = E_{72h,aus} - E_{inst,aus}$ sowie die zugehörigen Standardabweichungen der $E_{72h,ein}$, $E_{72h,aus}$, $E_{inst,ein}$ und $E_{inst,aus}$ ermittelt. Für die dauerpolarisierten Proben wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen der Potentiale in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration bestimmt. Aus den Potentialmittelwerten wurde in einem weiteren Schritt die mittlere Polarisation bezogen auf das Freie Korrosionspotential nach der Vorschädigung berechnet. Die derart kondensierten Daten sind in den Abbildungen 33 und 34 dargestellt.

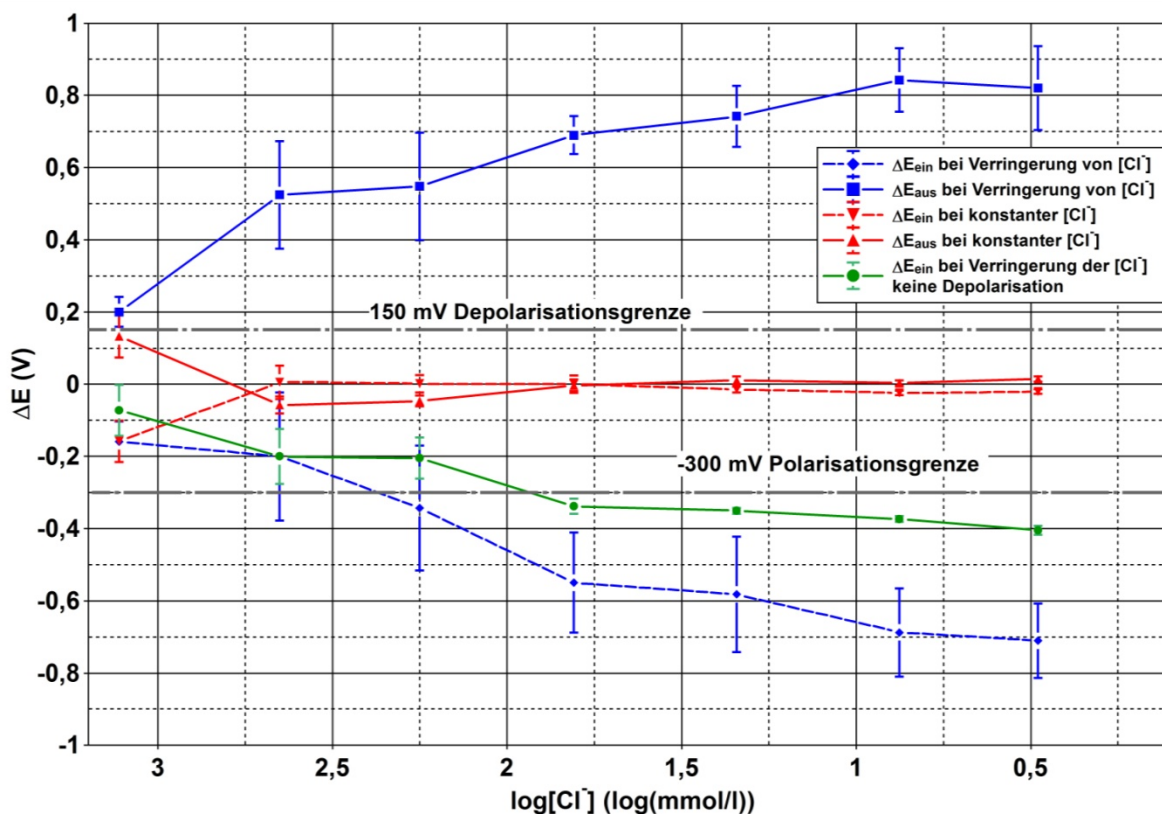


Abbildung 33: Differenzen der Ein- und Ausschaltpotentiale sowie die Differenz der mittleren Polarisationspotentiale zum Freien Korrosionspotential nach Vorschädigung der Serie 1261250_CP sowie die jeweils zugehörigen Standardabweichungen als relative Fehlerbalken; $[Cl^-]_{final} = 3 \text{ mmol/l}$

Die in rot gezeichneten Linien stellen die Daten der Referenzproben dar. Bei diesen Proben wurde die Chloridkonzentration der Betonporenlösung während der Versuchsdauer nicht verändert.

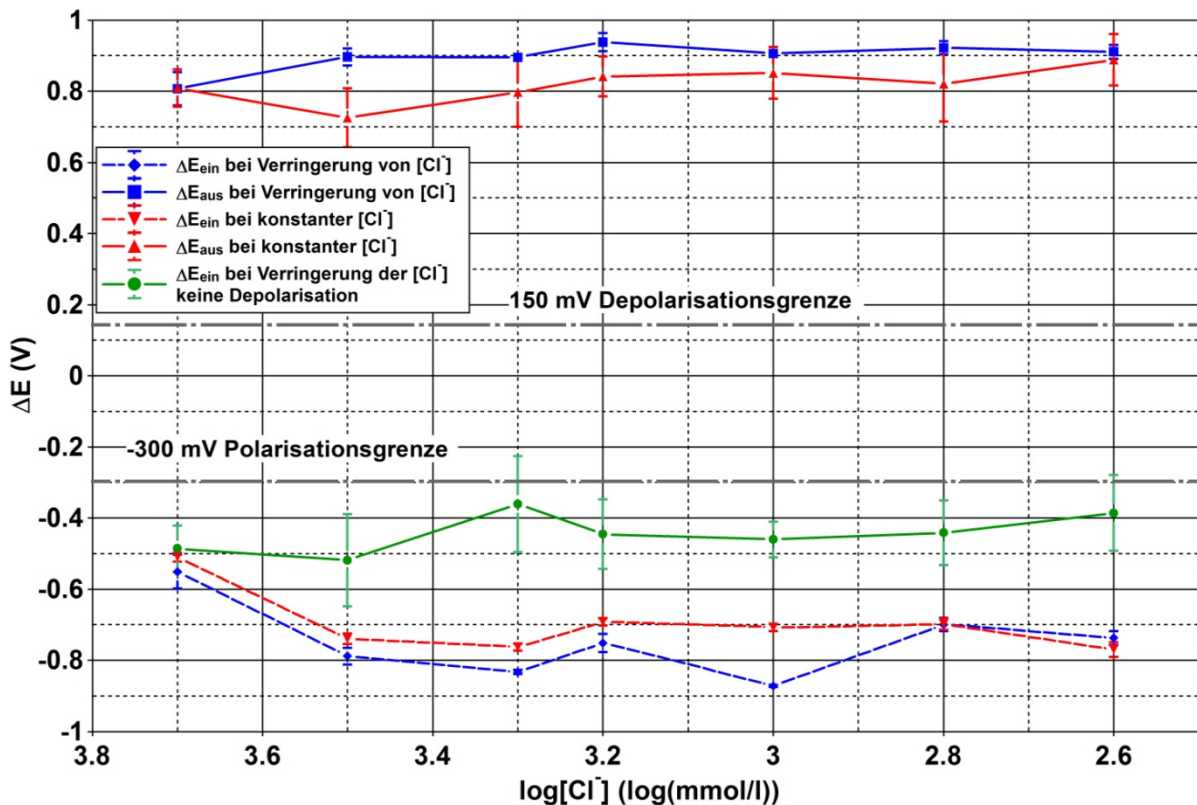


Abbildung 34: Differenzen der Ein- und Ausschaltpotentiale sowie die Differenz der mittleren Polarisationspotentiale zum Freien Korrosionspotential nach Vorschädigung der Serie 131SAT_CP sowie die jeweils zugehörigen Standardabweichungen als relative Fehlerbalken; $[Cl^-]_{\text{final}} = 396 \text{ mmol/l}$

Die Serie 136SAT_CP, vgl. Tabelle 9, musste vorzeitig abgebrochen werden, da die Freien Korrosionspotentiale aller Proben auch nach 14-tägiger erster Depolarisation zwischen -0,9 und 1,1 V vs. Ag/AgCl⁻ lagen. Es muss folglich davon ausgegangen werden, dass die geringe Sauerstofflöslichkeit bei den sehr hohen Chloridkonzentrationen dazu geführt hat, dass die Freien Korrosionspotentiale der Proben auch ohne weitere Polarisation im kathodischen Schutzbereich lagen.

Abbildung 33 verdeutlicht die starke Veränderung des Polarisationsverhaltens der Elektroden bei Verringerung der Chloridkonzentration der Betonporenlösung. Während die Referenzproben trotz identischer Polarisationsstromdichte nahezu keine Polarisation erkennen lassen und folglich auch nahezu keine Depolarisation, nimmt sowohl die Polarisation als auch die Depolarisation, bei den übrigen Proben, stetig mit geringer werdender Chloridkonzentration zu. Ein steter Anstieg der Polarisation lässt sich auch bei den dauerpolarisierten Proben beobachten. Folglich kann ausgeschlossen werden, dass die Veränderung des Polarisationsverhaltens allein durch die Bildung von Oxydschichten während der Depolarisationsphasen hervorgerufen wird. Polarisationsstromdichten von $-36,6 \text{ mA/m}^2$ sind für den kathodischen Korrosionsschutz im Stahlbetonbau vergleichsweise hoch. Trotz dieser relativ hohen Stromdichte, kann anhand von Abbildung 33 klar gezeigt werden, dass ohne das Wirken zumindest eines sekundären Schutzeffektes (hier der Verringerung der Chloridkonzentration), mit einer Schutzstromdichte von $-36,6 \text{ mA/m}^2$ kein ausreichend hoher kathodischer Schutz erzielt werden kann.

Die Proben der Serie 131SAT_CP zeigen unabhängig davon, ob die Chloridkonzentration des Elektrolyten verringert wurde oder nicht, ein etwa gleichbleibend gutes Polarisationsverhalten mit hoher Polarisation und daraus folgender starker Depolarisation. Es muss demnach davon

ausgegangen werden, dass die Korrosionsbereitschaft der Proben bei kathodischer Polarisation auch ohne Verringerung der Chloridkonzentration der Betonporenlösung aufgrund des vergleichsweise hohen pH-Wertes (vgl. pH 12,6 und pH 13,1), gering ist.

Nach Abschluss der galvanostatischen Polarisationsversuche und vollständiger Depolarisation der Proben wurden analog zu den „_AP“-Serien die Impedanzspektren und SPKs aller untersuchten Proben aufgezeichnet.

IV.2.2.1.6 Impedanzspektroskopie nach kathodischer galvanostatischer Polarisation

Die Veränderung des Korrosionszustandes der Proben kann anschaulich in den Abbildungen 35 und 36 nachvollzogen werden. Während sich die Proben direkt nach der Vorschädigung in etwa gleich verhalten, führt die sukzessive Verringerung der Chloridkonzentration der Betonporenlösung zu einer deutlichen Veränderung der Impedanzen des Systems. Der Vergleich zwischen dem Zustand nach Vorschädigung und nach Abschluss der galvanostatischen Polarisationsversuche bei konstanter Chloridkonzentration bestätigt die Schlussfolgerungen aus den in Abbildung 33 gezeigten Daten für die Serie 1261250_CP. Die Korrosionsbereitschaft hat offensichtlich zugenommen, was bedeutet, dass die Proben mit einer Schutzstromdichte von $36,6 \text{ mA/m}^2$ nicht ausreichend kathodisch geschützt werden können, wenn kein sekundärer Schutzeffekt wirksam ist.

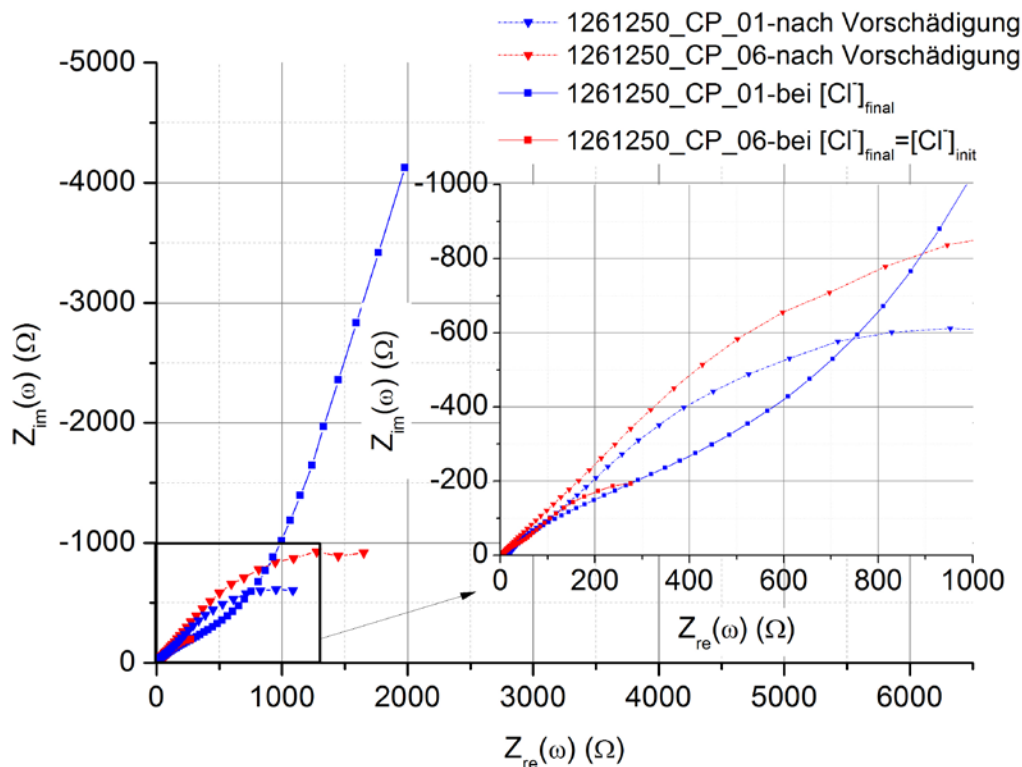


Abbildung 35: Exemplarische Darstellung zweier unterschiedlich behandelter Proben bei pH 12,6 (Probe-06 bei konstanter Chloridkonzentration, Probe-01 mit sukzessiver Verringerung der Chloridkonzentration) direkt nach der Vorschädigung mit $+36,6 \text{ mA/m}^2$ und nach Abschluss der galvanostatischen Polarisationsversuche im vollständig depolarisierten Zustand

Beim pH-Wert 13,1 dagegen (Serie 131SAT_CP) werden alle Proben ausreichend kathodisch geschützt. Die Impedanzen beider Proben stiegen im Vergleich zum Zustand nach der Vorschädigung deutlich an.

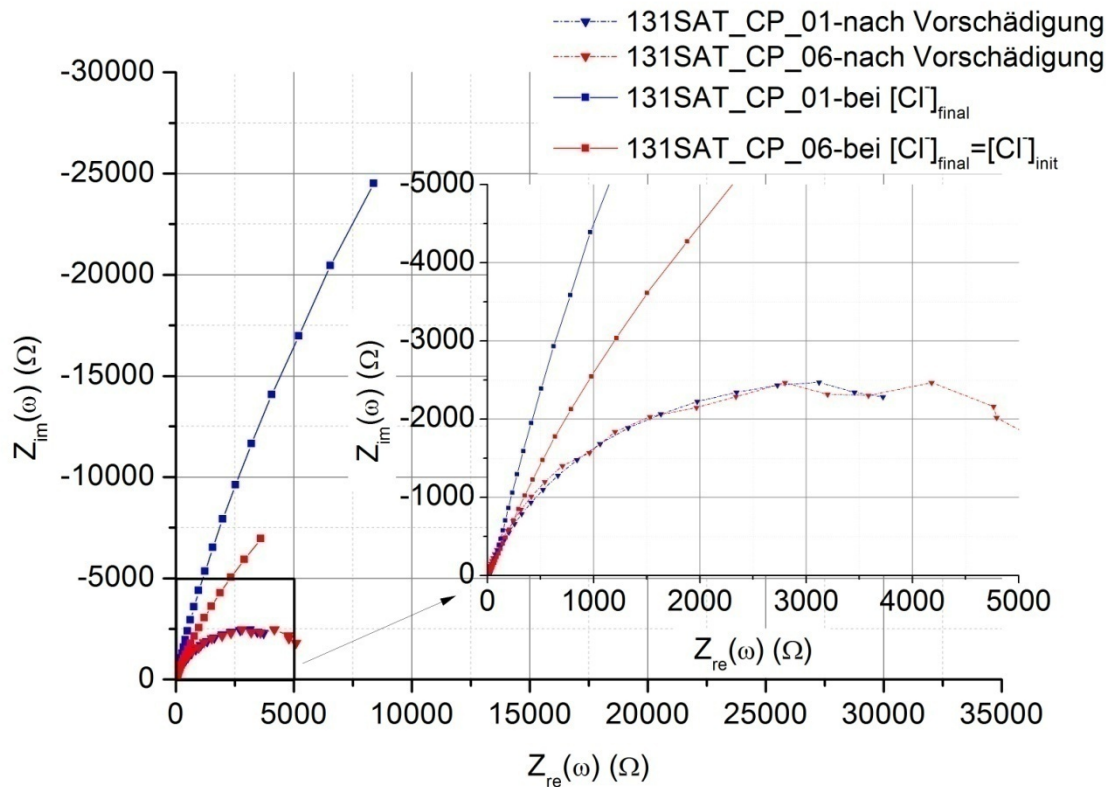


Abbildung 36: Exemplarische Darstellung zweier unterschiedlich behandelter Proben bei pH 13,1 (Probe-06 bei konstanter Chloridkonzentration, Probe-01 mit sukzessiver Verringerung der Chloridkonzentration) direkt nach der Vorschädigung mit +36,6 mA/m² und nach Abschluss der galvanostatischen Polarisationsversuche im vollständig depolarisierten Zustand

Die Auswertung der Impedanzdaten mittels elektrochemischer Ersatzschaltbilder gestaltet sich zumindest bei der Serie 1261250_CP verhältnismäßig schwierig. Während sich alle Proben nach der Vorschädigung einheitlich mit dem Ersatzschaltbild c auswerten ließen, mussten die Impedanzspektren, welche nach Abschluss der galvanischen Polarisationsversuche aufgezeichnet wurden gesondert betrachtet werden. In Tabelle 27 sind die Mittelwerte der mit Hilfe des Ersatzschaltbildes c errechneten Daten aller Proben der Versuchsserien 1261250_CP und 131SAT_CP, direkt nach der Vorschädigung, zusammengestellt.

Tabelle 27: Zusammenstellung der mit Hilfe des Ersatzschaltbildes c errechneten Zustandsdaten der Serien 1261250_CP und 131SAT_CP nach dreitägiger Vorschädigung mit +36,6 mA/m²

Serie	Schaltelement	R_s	R_{ct}	σ_{diff}	Y_0	α	GoF
	Einheit	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{(-1/2)}$)	($\text{mS} \cdot \text{s}^\alpha \cdot \text{cm}^{-2}$)	(-)	(-)
1261250_CP	Wert	4	2662	1661	0,740	0,621	28,1E-04
	mittlerer rel. Fehler (%)	1	4	4	10	0,4	
131SAT_CP	Wert	8	21431	668	0,371	0,872	17,1E-04
	mittlerer rel. Fehler (%)	1	3	21	1	0,2	

Die Impedanzdaten der Proben zeigen, dass das nach Gleichung 33 abgeschätzte Verhältnis der Korrosionsraten etwa 5:1 beträgt. Die Proben der Serie 1261250_CP korrodieren demnach im Mittel mit einer etwa 5 mal höheren Geschwindigkeit als die Proben der Serie 131SAT_CP. Die Fragestellung, warum bei der Serie 1261250_CP, im Gegensatz zur Serie 131SAT_CP, Unterschutz vorliegt, wenn die Chloridkonzentration nicht verringert wird, lässt sich folglich auf die deutlich höhere Korrosionsrate im Ausgangszustand zurückführen. Der Quotient aus σ_{diff} und R_{ct} gibt weiteren Aufschluss über den Zustand der Proben, vgl. Kap. IV.2.2.1.2. Bei der Serie 1261250_CP beträgt dieser Quotient im Mittel $0,624 \text{ s}^{(-1/2)}$, während er bei der Serie 131SAT_CP $0,031 \text{ s}^{(-1/2)}$ beträgt. Vergleicht man diese Werte mit den errechneten Quotienten aus Kap. IV.2.2.1.2 liegt die Schlussfolgerung nahe, dass im Falle der Serie 1261250_CP tatsächlich starke Lochkorrosion als Ausgangszustand vorliegt, während bei der Serie 131SAT_CP offenbar der Zustand der Passivität nicht mehr gegeben ist und ein Stadium minderschwerer Lochkorrosion vorliegt.

Die Auswertung der Impedanzspektren der Serie 1261250_CP nach Abschluss der galvanostatischen Polarisation bei verringerter Chloridkonzentration erforderte einige Modifikationen an den Ersatzschaltbildern b und c. Im Folgenden werden daher zunächst kurz die modifizierten Ersatzschaltbilder dargestellt und erläutert, bevor auf die Ergebnisse eingegangen wird. Abbildung 37 zeigt die modifizierten Ersatzschaltbilder b_{mod} und c_{mod} .

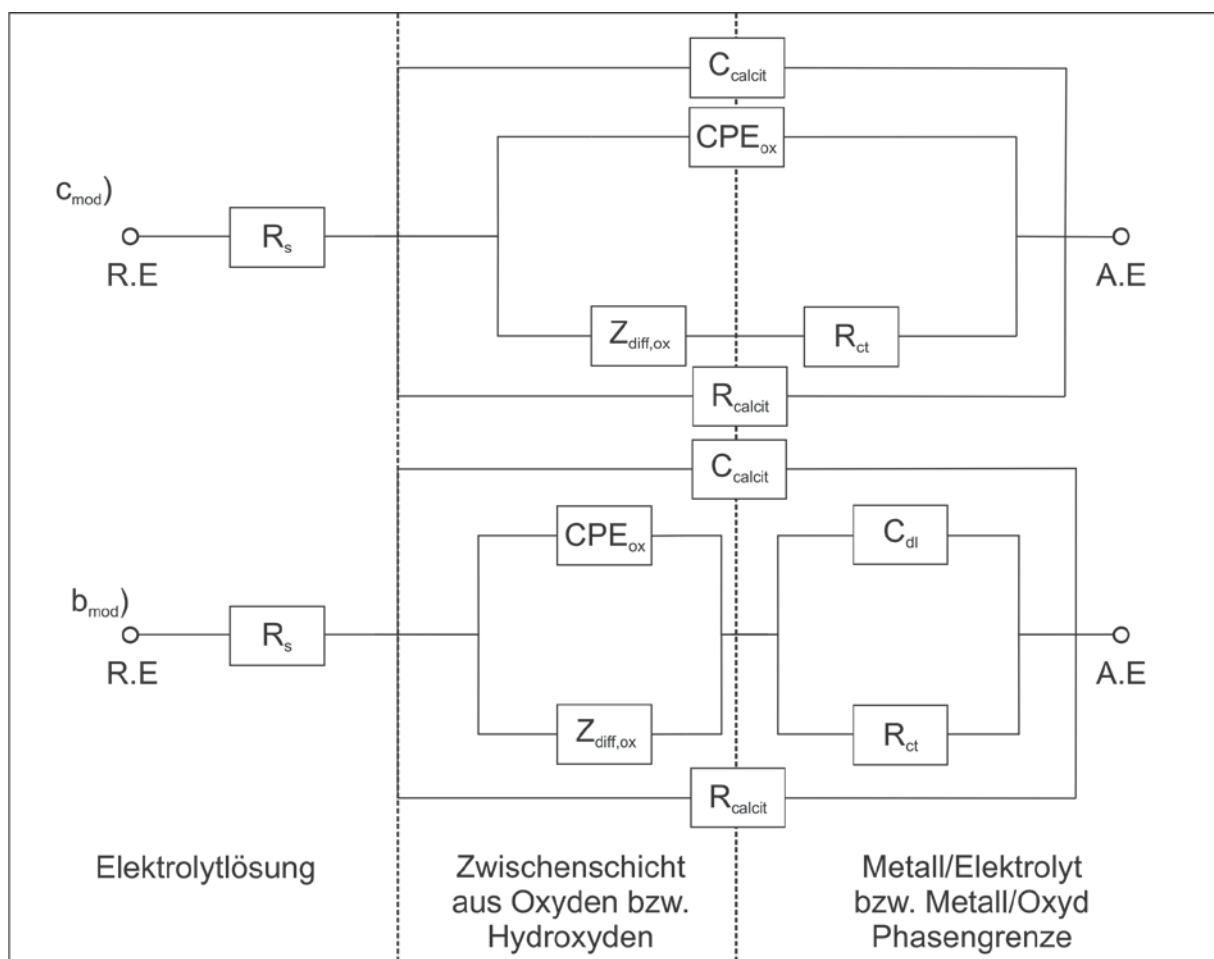


Abbildung 37: Für die Auswertung der Serie 1261250_CP modifizierte Ersatzschaltbilder c_{mod} und b_{mod}

Es wurde jeweils eine Erweiterung um ein R-C-Glied, welches aus den Elementen R_{calcit} und C_{calcit} besteht, vorgenommen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Index „Calcit“ nicht

zwangsläufig bedeuten muss, dass es sich bei dem zusätzlichen R-C-Glied tatsächlich um einen Calcit-Layer handelt. Letztendlich kommt jede mögliche Art von nichtleitender bzw. schlecht leitender, auf der Elektrodenoberfläche abgeschiedene Phase, welche einen signifikanten kapazitiven Beitrag zur Gesamtimpedanz liefert, in Frage. Die Auswertung der Daten zeigt jedoch deutlich, dass es sich um eine mehr oder weniger nichtleitende Schicht handeln muss, da der zusätzliche Ohmsche Widerstand größenordnungsmäßig im Bereich von $1 \cdot 10^{12} \Omega \text{cm}^2$, mit sehr großen relativen Fehlern, liegt, während die zusätzliche Kapazität durchaus plausible Werte liefert. Auf Grundlage der Ersatzschaltbilder kann weiterhin keine Aussage darüber getroffen werden, ob das zusätzliche R-C-Glied an den passiven Teiloberflächen oder der Lochfläche auftritt. Tabelle 28 zeigt die Mittelwerte der mit Hilfe der modifizierten Ersatzschaltbilder b_{mod} und c_{mod} ausgewerteten Daten der EIS-Messungen der Serie 1261250_CP bei verringerter Chloridkonzentration.

Tabelle 28: Zusammenstellung der Mittelwerte der mit Hilfe der modifizierten Ersatzschaltbilder b_{mod} und c_{mod} ausgewerteten Impedanzspektren der Serie 1261250_CP nach Abschluss der galvanostatischen Polarisationsversuche bei verringerter Chloridkonzentration

Modifiziertes Ersatzschaltbild	Schalt-element	R_s	R_{ct}	σ_{diff}	C_{dl}	Y_0	α	Y_{calcit}	α_{calcit}	C_{calcit}	R_{calcit}	GoF
	Einheit	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-(1/2)}$)	($\text{mF} \cdot \text{cm}^2$)	($\text{mS} \cdot \text{s}^\alpha \cdot \text{cm}^{-2}$)	(-)	($\text{mS} \cdot \text{s}^\alpha \cdot \text{cm}^{-2}$)	(-)	($\text{mF} \cdot \text{cm}^2$)	(-)	(-)
b_{mod}	Wert	22	170,9	50,6	4,24	0,742	0,251	0,046	0,788	-	$1 \cdot 10^{12}$	2,8E-04
	mittlerer rel. Fehler (%)	2	41	599	6	2	22	91	11	-	-	
c_{mod}	Wert	21	1,2	2,5	-	0,165	0,672	-	-	0,004	$1 \cdot 10^{12}$	130,9E-04
	mittlerer rel. Fehler (%)	3	23	12	-	28	9	-	-	80	-	

Es ist offensichtlich, dass die numerische Approximation nur mäßig genaue Werte liefert. Es ist daher weder auf Grundlage des gewählten Ersatzschaltbildes noch anhand der errechneten Daten möglich, abzuschätzen, worin die kinetische Hemmung der kathodischen Teilreaktion während der galvanostatischen Halteversuche begründet liegt. Die Vermutung, dass mehrere Prozesse entscheidend sind, drängt sich jedoch aufgrund der Komplexität der gemessenen Impedanzspektren auf.

In Tabelle 29 sind die Ergebnisse der Auswertung der Impedanzspektren bei Verwendung des Ersatzschaltbildes d (Abb. 10), als Mittelwerte der Proben bei denen die Chloridkonzentration nicht verändert wurde, zusammengefasst.

Tabelle 29: Mittelwerte der mit Hilfe des nicht modifizierten Ersatzschaltbildes d ausgewerteten Impedanzspektren der Serie 1261250_CP (bei $[Cl]_{final} = [Cl]_{init}$) nach Abschluss der galvanostatischen Polarisationsversuche

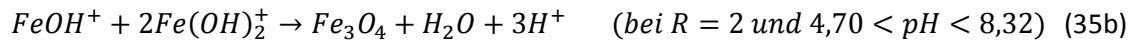
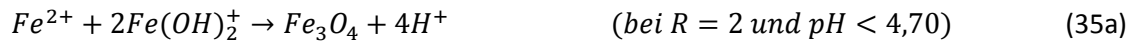
Serie	Schaltelement	R_s	R_{ct}	C_{dl}	R_{ox}	Y_0	α	GoF
	Einheit	($\Omega \cdot cm^2$)	($\Omega \cdot cm^2$)	($mF \cdot cm^{-2}$)	($\Omega \cdot cm^2$)	($mS \cdot s^\alpha \cdot cm^{-2}$)	(-)	(-)
1261250_CP	Wert	16	1315	74,89	764	5,807	0,640	
$[Cl]_{final} = [Cl]_{init}$	mittlerer rel. Fehler (%)	3	2	47	3	6	1	299,9E-04

Der Vergleich der Ersatzschaltbilder zeigt, dass die die Auswertung der Impedanzspektren der Proben, bei denen die Chloridkonzentration der Betonporenlösung nicht verringert wurde, nach der kathodischen Polarisation eine weitere Zeitkonstante erfordert. Aufgrund des Ersatzschaltbildes lässt sich folgern, dass der Salzfilm am Lochgrund, vgl. hierzu [29, 135-137], entweder zu einem dichten Film verändert wurde, welcher aus einer Mischung aus leitfähigen und nichtleitenden, kristallinen Oxyden besteht, oder zu einer offenporigen Schicht aus nichtleitenden Oxyden.

In beiden Fällen ist die notwendige Voraussetzung eine Veränderung der Zusammensetzung des Lochelektrolyten, sowie eine örtliche Trennung von Oxydschicht und Elektrodenoberfläche im Loch. Denkbar ist die Erhöhung des pH-Wertes aufgrund der im Loch wirksamen kathodischen Polarisation. Diese würde neben der Hemmung der anodischen Teilreaktion im Loch ebenfalls die Bedingungen für den Stofftransport verändern, was wiederum die Erhöhung der Konzentration von Korrosionsprodukten sowie der Verringerung der Chloridkonzentration im Loch nach sich zöge. Die notwendige, jedoch nicht direkt belegbare Bedingung hierfür ist, dass die Oberflächenbereiche im Loch tatsächlich kathodisch polarisiert werden. Für den Fall, dass sich eine poröse Schicht aus nichtleitenden Oxyden ausbildet, wird R_{ox} als ein für die gesamte Schicht repräsentativer Porenwiderstand interpretiert, der sich tatsächlich aus n Teilwiderständen zusammensetzt, welche parallel zueinander geschaltet sind und sich reziprok addieren. Gleiches gilt für die kapazitiven Anteile aus den Constant Phase Elementen, welche jedoch direkt die Summe der Einzelkapazitäten darstellen.

Für den Fall der Ausbildung einer gemischten Schicht aus leitfähigen und nichtleitfähigen Oxyden käme als elektrisch gut leitfähiges Oxyd prinzipiell nur Fe_3O_4 in Frage. Sowohl Hämatit (Fe_2O_3) bzw. Maghämät ($\gamma-Fe_2O_3$) als auch Goethit ($\alpha-Fe^{3+}O(OH)$), Akaganéit ($\beta-Fe^{3+}(O,OH,Cl)$), Lepidocrocit ($\gamma-Fe^{3+}O(OH)$), oder $\delta-FeOOH$ gehören zwar ebenfalls zur Gruppe der Halbleiter, haben allerdings bei Raumtemperatur aufgrund der deutlich größeren Bandlücke (Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband) eine um etwa elf Größenordnungen geringere Leitfähigkeit (ca. $10^{-9} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ während die Leitfähigkeit von Fe_3O_4 etwa bei $10^2-10^3 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ liegt, vgl. [100]). Ishikawa et. al. [138] konnten in chloridhaltigen Elektrolyten unterschiedlichen pH-Wertes nachweisen, dass aufgrund der Reaktion unterschiedlicher Eisen(III)-Oxyhydroxyde miteinander bzw. mit Eisenhydroxyden, welche bei der Korrosion von Eisen und Stahl entstehen, Magnetit als sekundäres Reaktionsprodukt entstehen kann.

Als entscheidender Faktor bei der Bildung von Fe_3O_4 geben die Autoren das Konzentrationsverhältnis (R) von OH^- zu $Fe(II)$ an. Für $R=2$ ist nach Ishikawa et. al. die quantitative Bildungsrate für das Fe_3O_4 am größten während die Eisen(III)-Oxyhydroxyd-Phasen ein quantitatives Minimum annehmen. Der Reaktionsmechanismus wird in [138] für pH-Werte kleiner 8,32 wie folgt dargestellt:



Ob die aufgezeigten Reaktionsmechanismen tatsächlich für das unterschiedliche Elektrodenverhalten nach Vorschädigung und nach kathodischer Polarisation verantwortlich sind, lässt sich aufgrund der durchgeführten Untersuchungen allein nicht nachweisen. Die Veränderung des Verhältnisses zwischen $[OH^-]$ und $[Fe(II)]$ im Lochelektrolyten aufgrund kathodischer Polarisation erscheint zumindest nicht gänzlich unwahrscheinlich. Der beschriebene Mechanismus stellt folglich eine mögliche Erklärung des beobachteten Phänomens dar. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Summe mehrerer verschiedener Prozesse sowie deren Produkte, welche im Detail nicht erfasst werden, als Analogie mit dem gewählten Ersatzschaltbild abgebildet werden können, ist jedoch aufgrund der Komplexität des untersuchten Systems vergleichsweise groß.

Die Serie 131SAT_CP zeigt ein deutlich weniger komplexes Verhalten. Nach Abschluss der galvanostatischen Polarisation konnten alle Proben gleichermaßen mit Hilfe des Ersatzschaltbildes b ausgewertet werden. Tabelle 30 enthält die jeweils über alle gleichartig behandelten Proben gemittelten Ergebnisse der numerischen Approximation.

Tabelle 30: Mittelwerte der mit Hilfe des Ersatzschaltbildes b ausgewerteten Impedanzspektren der Serie 131SAT_CP nach Abschluss der galvanostatischen Polarisationsversuche

Serie	Schaltelement	R_s	R_{ct}	C_{dl}	σ_{diff}	Y_0	α	GoF
	Einheit	($\Omega \cdot cm^2$)	($\Omega \cdot cm^2$)	($mF \cdot cm^2$)	($\Omega \cdot cm^2 \cdot s^{-(1/2)}$)	($mS \cdot s^\alpha \cdot cm^{-2}$)	(-)	(-)
131SAT_CP	Wert	12	265423	1,17	8400	0,440	0,796	17,6E-04
$[Cl^-]_{final}$	mittlerer rel. Fehler (%)	9	26	12	4	17	5	
131SAT_CP	Wert	2	722	1,22	76545	0,720	0,885	17,1E-04
$[Cl^-]_{final} = [Cl^-]_{init}$	mittlerer rel. Fehler (%)	1	12	8	118	2	37	

Die Abschätzung der Korrosionsraten beider Teilsereien, nach Gleichung 33, zeigt, dass die Verringerung der Chloridkonzentration im vorliegenden Fall eine Verringerung der verbleibenden Korrosionsrate um einen Faktor von etwa 3,5 bewirkt hat. Der Quotient aus σ_{diff} und R_{ct} weist jedoch auf zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen hin. Während das Elektrodenverhalten der Proben, bei denen die Chloridkonzentration der Betonporenlösung verringert wurde, überwiegend

durchtrittskontrolliert ist, zeigt sich bei den übrigen Proben ein stark diffusionskontrolliertes Verhalten. Beide Mechanismen wirken reaktionshemmend, so dass die, in beiden Fällen vorliegende, gute kathodische Polarisierbarkeit erklärbar ist.

IV.2.2.1.7 Stromdichte-Potential-Kurven nach kathodischer galvanostatischer Polarisation

Im Anschluss an die EIS-Messungen wurden an allen Proben SPKn, analog zu der bereits in Kapitel IV.2.2.1.3 beschriebenen Vorgehensweise, aufgezeichnet. Abbildung 38 zeigt exemplarisch die kathodischen Stromdichte-Potential-Kurven einer passiven Probe bei einem pH-Wert von 12,6 in chloridfreier Lösung, einer Probe in Betonporenlösung (pH 12,6) nach sukzessiver Verringerung der Chloridkonzentration, einer Probe in Betonporenlösung (pH 12,6) deren Chloridkonzentration während der Versuchsdauer nicht verringert wurde und einer Probe bei pH 12,6 nach sukzessiver Verringerung der $[Cl^-]$ jedoch ohne zwischenzeitliche Depolarisation.

Anhand der Stromdichte-Potential-Kurven kann die Frage nach dem Erscheinungsort der zusätzlichen Zeitkonstanten bei der Serie 1261250_CP erörtert werden. Eine elektrisch nichtleitende Schicht, welche auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden wird, bewirkt in jedem Falle die Verringerung der aktiven Kathodenoberfläche, was sich, wie bereits in Kap. IV.2.2.1.3 erörtert, wegen des fehlerbehafteten Flächenbezugs, in einer augenscheinlichen Erhöhung der Tafelsteigung äußern kann, wenn auf den unterschiedlichen Teilflächen verschiedene Stromdichten wirksam sind. Sofern die gleiche Stromdichte auf der gesamten Elektrodenoberfläche vorhanden ist, bewirkt der falsche Flächenbezug lediglich eine Parallelverschiebung der SPK.

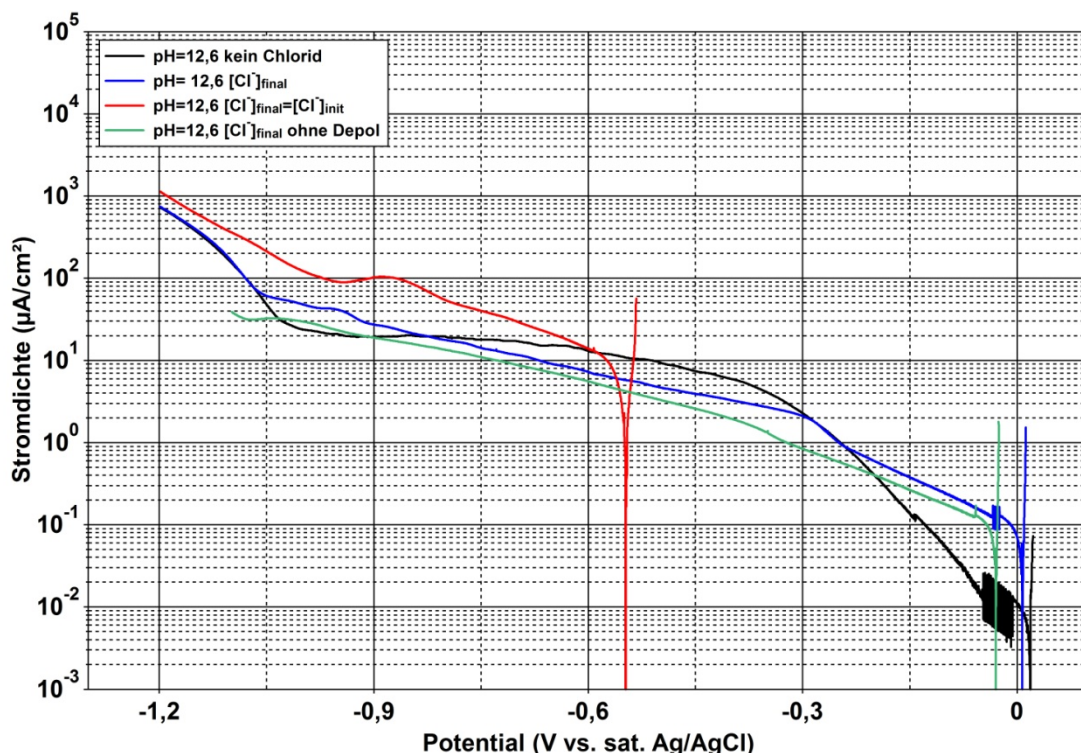


Abbildung 38: Exemplarische Darstellung von vier Stromdichte-Potentialkurven in Betonporenlösung mit einem pH-Wert von 12,6 und unterschiedlichen Chloridkonzentrationen

Die passive Probe in chloridfreier Betonporenlösung zeigt ein typisches Polarisationsverhalten mit ausgeprägt durchtrittskontrolliertem Verhalten in einem Potentialbereich zwischen etwa -50 mV bis ca. -300 mV vs. sat. Ag/AgCl. Bereits bei -300 mV setzt der Übergangsbereich zur Diffusionskontrolle

ein. Die Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte beträgt, wie auch bei den in Kap. IV.2.2.1.3 beschriebenen SPKn, etwa $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die als blaue Linie dargestellte SPK, einer Probe nach galvanostatischer kathodischer Polarisation im Elektrolyten mit sukzessiv verringerter Chloridkonzentration, weist einige Besonderheiten auf. Ausgehend von einem Freien Korrosionspotential, welches annähernd gleich dem der passiven Probe ist, zeigt die Elektrode eine zunächst deutliche größere Tafelsteigung. Die Austauschstromdichte ist etwa um den Faktor 10 größer als bei der passiven Probe. Dieses Verhalten lässt sich ohne Weiteres mit unterschiedlichen Teilreaktionen an verschiedenen Teilflächen der Elektrode erklären (vgl. Kap. IV.2.2.1.3). Im Potentialbereich zwischen etwa -250 mV und ca. -300 mV ändert sich die Steigung der SPK. In diesem Potentialbereich ist die Tafelsteigung der Proben in Betonporenlösung, nach Verringerung der Chloridkonzentration, nahezu gleich der Tafelsteigung passiver Proben in chloridfreier Lösung. Dieses Verhalten ist für alle Proben der Serie 1261250_CP nach sukzessiver Verringerung der Chloridkonzentration typisch, wenn auch an den Proben, welche dauerpolarisiert wurden, deutlich weniger ausgeprägt.

Aus dieser Betrachtung ergeben sich einige Fragestellungen, die im Folgenden diskutiert werden. Die Tafelsteigungen in dem engen Potentialbereich zwischen etwa -200 mV und -300 mV (vgl. Tabelle 31) betragen -116 mV bis -200 mV , was der bei Kaesche [6] erwähnten Steigung der Tafelgeraden der Durchtrittsreaktion der Sauerstoffreduktion von 120 mV pro Stromdekade nahe kommt. Eine eventuelle Verringerung der kathodisch wirksamen Flächenbereiche aufgrund der Abscheidung nichtleitender Schichten müsste jedoch eine Parallelverschiebung der Tafelsteigung bewirken, wenn der Mechanismus der Sauerstoffreduktion dominant ist. Im besagten Potentialbereich, zwischen -200 mV und -300 mV , muss also entweder die kathodische Sauerstoffreduktion mehr oder weniger ungehemmt auf der gesamten Elektrodenoberfläche stattfinden können, oder ein weiterer Elektrodenprozess, welcher keinem der beiden bislang diskutierten kathodischen Teilprozessen entspricht, findet zusätzlich zur Sauerstoff- bzw. Wasserstoffreduktion statt.

Die Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte ist augenscheinlich etwa um den Faktor 10 geringer als bei der passiven Probe. Prinzipiell kommen für eine verringerte Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte mehrere Gründe in Frage. In Kap. IV.2.2.1.4 wurde bereits der Einfluss der Chloridkonzentration auf die Löslichkeit von Sauerstoff diskutiert. Die finale Chloridkonzentration der Serie 1261250_CP lag bei 1 mmol/l . Ein Einfluss der Chloridkonzentration auf die Sauerstofflöslichkeit und somit auf die Diffusionsgrenzstromdichte kann folglich ausgeschlossen werden. Eine Veränderung des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten der Lösung erscheint wenig plausibel, so dass als Gründe für das veränderte Elektrodenverhalten letztendlich nur noch die Sauerstoffkonzentration $[O_2]_0$ des Elektrolyten, die Diffusionsschichtdicke δ und die aktive Kathodenfläche in Frage kommen. Die Chloridkonzentration des Elektrolyten konnte bereits als Grund für eine verminderte Sauerstoffkonzentration ausgeschlossen werden. Nimmt man als realistische Größe eine Sauerstoffkonzentration (im gesättigten Zustand) von $6,5 \text{ mg/l}$ ($\cong 1,912 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) an, so kann man, unter Vernachlässigung der anodischen Teilreaktion an der Gegenelektrode, den Sauerstoffverbrauch an der Kathode wie folgt berechnen:

$$\Delta[O_2] = \frac{\int_{t=0}^t I \cdot dt}{4 \cdot F} \quad (36)$$

Die Zahl 4 im Nenner des Bruchs ergibt sich daraus, dass 4 Elektronen je umgesetztem O_2 -Molekül benötigt werden. Für ein 72 h Intervall ergibt sich bei den gegebenen Versuchsparametern ein

Sauerstoffverbrauch von etwa $1,01 \cdot 10^{-5}$ Mol. Das Ausgangsvolumen der Lösung betrug bei allen Versuchsserien gleichermaßen 0,8 l, so dass sich ein Sauerstoffangebot von ca. $1,53 \cdot 10^{-4}$ Mol, im zur Verfügung stehenden Elektrolytvolumen, ergibt. Eine Sauerstoffverarmung des Elektrolyten im kathodennahen Raum kann folglich ebenfalls ausgeschlossen werden. Die Diffusionsschichtdicke δ hängt nach Vetter [9] von einer Vielzahl von Faktoren ab, unter anderem der Konzentrationsdifferenz. Vieltich gibt in [12] als obere Grenze der Diffusionsschichtdicke in ruhenden Lösungen ca. 0,5 mm an und erläutert, dass sich hinsichtlich der Diffusionsschichtdicke bereits wenige Minuten nach Einschalten des Polarisationsstromes stationäre Verhältnisse einstellen. Es erscheint daher wenig plausibel, dass die Diffusionsschichtdicke um den Faktor 10 aufgrund der kathodischen Dauerpolarisation größer geworden sein soll.

Erstaunlich ist jedoch der Umstand, dass die aus Abbildung 38 augenscheinlich abzulesende Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte mit ca. $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nahezu identisch zu der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte ist, welche für die Serie 136SAT_GK bezüglich der Fläche der Gegenelektrode errechnet wurde. Es drängt sich folglich die Vermutung auf, dass für die augenscheinlich verringerte Grenzstromdichte eine örtlich auf den kathodennahen Elektrolytraum begrenzte Erhöhung des pH-Wertes verantwortlich sein könnte. Die rechnerische Approximation, unter Vernachlässigung des OH^- -Ionen transportes, ergibt bei Annahme des kathodennahen Elektrolytraumes als eben jenes Elektrolytvolumen, welches sich bis zu einem Abstand von $\delta = 0,5 \text{ mm}$ von der Elektrodenoberfläche erstreckt, eine Erhöhung der $[\text{OH}^-]$ von 0,1775 mol/l. Eine etwaige Wandalkalisierung der Probe lässt sich demnach auch bei Annahme günstiger Umstände nicht zeigen.

Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die SPK in etwa bei dem Potential eine weitere Änderung der Tafelsteigung erfährt, bei dem an der passiven Probe ein Einfluss aus Sauerstoffdiffusion ersichtlich wird. Zur endgültigen Klärung des auffälligen Elektrodenverhaltens beim pH-Wert 12,6 sind weitere Untersuchungen erforderlich, welche jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden können. Plausibel erscheint, gerade unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Impedanzspektroskopie, die Verringerung der aktiven Kathodenfläche aufgrund der kathodischen Abscheidung von kalkhaltigen Schichten auf der Elektrodenoberfläche in Verbindung mit zwei unterschiedlichen kathodischen Teilprozessen, welche auf verschiedenen großen Teilflächen wirksam sind. Untersuchungen zur Abscheidung von kalkhaltigen Schichten beim kathodischen Korrosionsschutz, vgl. [139-147], offenbaren zumindest eine hohe Wahrscheinlichkeit der „Calcit-Theorie“. Ein weiteres Indiz für die Verringerung der aktiven Kathodenfläche kann aus Abbildung 39 ersehen werden.

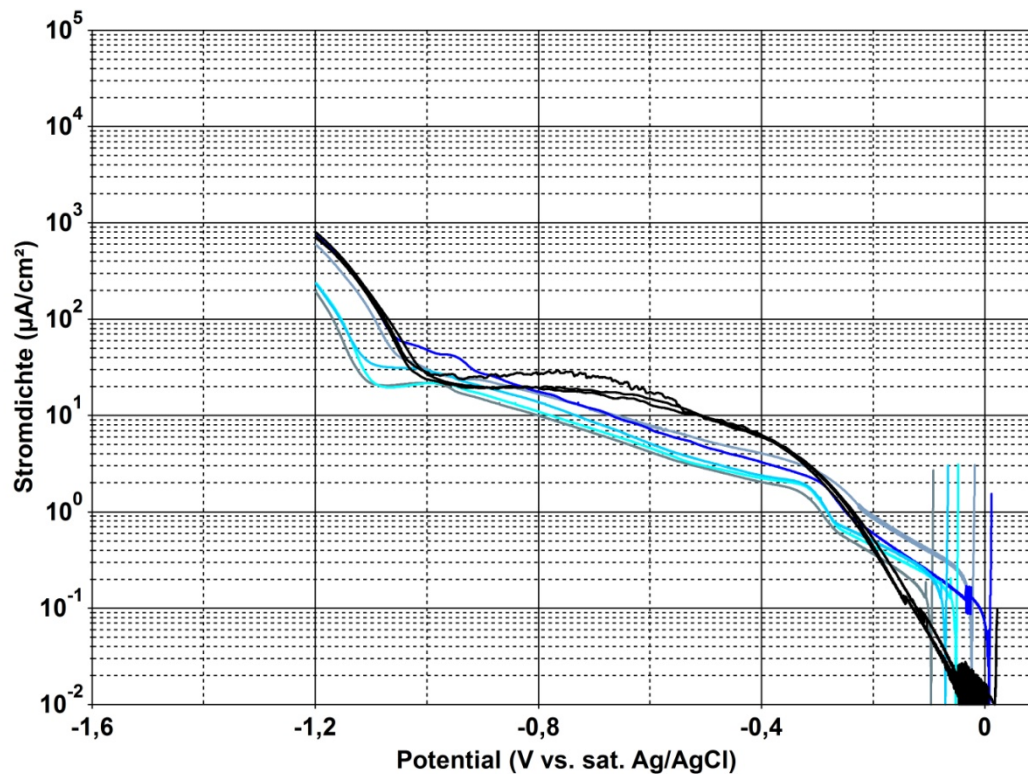


Abbildung 39: Stromdichte-Potential-Kurven aller Proben nach sukzessiver Verringerung der Chloridkonzentration (blautöne) bei $[Cl^-]_{final} = 3 \text{ mmol/l}$ im Vergleich mit 3 SPKn passiver Proben in chloridfreiem Elektrolyten (schwarz) bei pH 12,6

Die Stromdichte im Bereich der Wasserzersetzung ist bei den Elektroden, welche in Betonporenlösung mit sukzessiv verringerter Chloridkonzentration polarisiert wurde, zum Teil um den Faktor 4 geringer als bei der Probe mit konstant gehaltener $[Cl^-]$. In diesen Fällen wäre die aktive Kathodenfläche auf ca. 25 % der gesamten Elektrodenfläche verringert. Dies steht mit den Untersuchungen von Neville et. al. [146], die nach 3-tägiger kathodischer Polarisation in magnesiumfreiem, kalziumhaltigem künstlichen Meerwasser, einen Calcit-Bedeckungsgrad der untersuchten Elektroden von ca. 70% feststellen, in guter Übereinstimmung.

Tabelle 31 enthält die graphisch bestimmten Tafelsteigungen sowie die zugehörigen Potentialbereiche analog zu der in Kap. IV.2.2.1.3 beschriebenen Vorgehensweise.

Tabelle 31: Zusammenstellung der graphisch ermittelten kathodischen Tafelsteigungen der Serie 1261250_CP nach Abschluss der Impedanzmessungen

$b_{c1,min}$	$b_{c1,max}$	$E_{start,max/min}$	$E_{stop,max/min}$	$b_{c2,min}$	$b_{c2,max}$	$E_{start,max/min}$	$E_{stop,max/min}$	$b_{c3,min}$	$b_{c3,max}$	$E_{start,max/min}$	$E_{stop,max/min}$	Anmerkung
(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	
-276	-330	+8 -97	-216 -273	-116	-200	-216 -273	-308 -337	-508	-600	-308 -337	-916 -1050	1)
-171	-371	+4 -46	-308 -334	-249	-293	-308 -334	-363 -396	-500	-506	-363 -396	-1002 -1006	2)
-	-	-	-	-	-	-	-	-320	-343	-535 -550	-883 -899	3)

1) Max/Min-Werte von insgesamt 5 Proben, pH = 12,6 [Cl]_{final} = 1 mmol/l, $1 \cdot 10^{-1} < i_0 < 2 \cdot 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$
 2) Max/Min-Werte von insgesamt 3 Proben, pH = 12,6 [Cl]_{final} = 1 mmol/l, keine Depolarisationsphasen, $2,5 \cdot 10^{-2} < i_0 < 3 \cdot 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$
 3) Max/Min-Werte von insgesamt 3 Proben, pH = 12,6 [Cl]_{final} = [Cl]_{init} = 1290 mmol/l, $8 < i_0 < 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

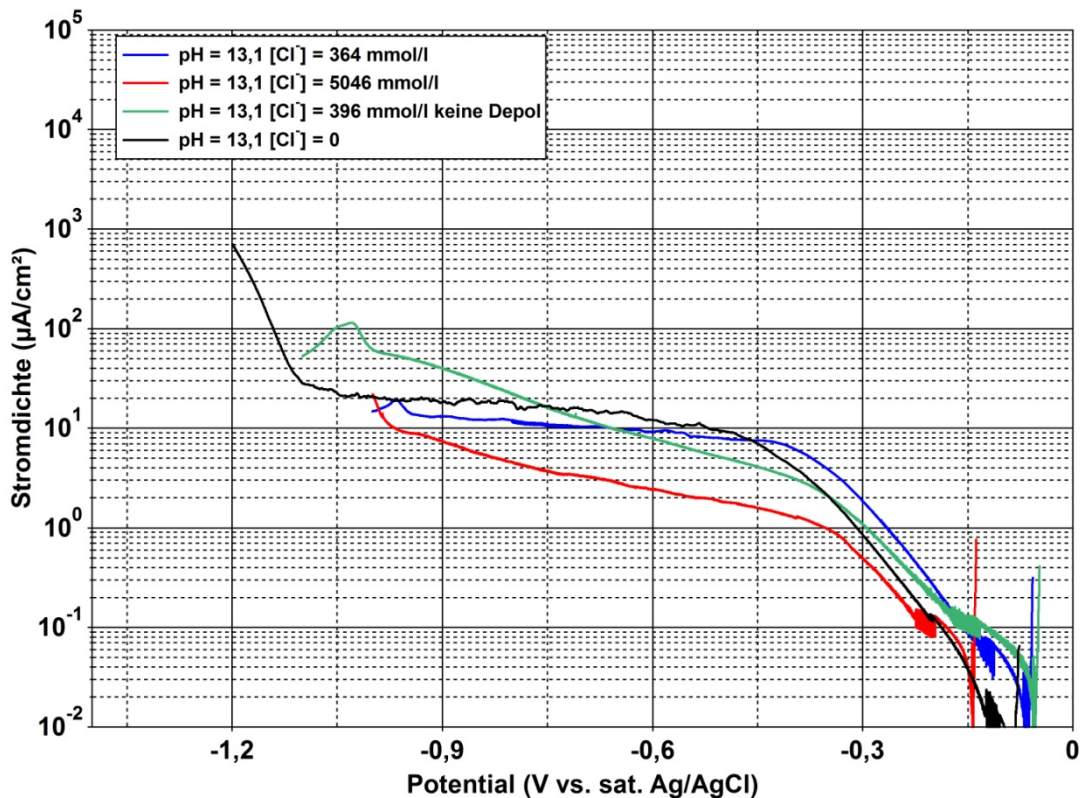


Abbildung 40: Exemplarische Darstellung je einer kathodischen SPK bei pH 13,1: nach sukzessiver Verringerung der [Cl], bei konstanter [Cl], nach sukzessiver Verringerung der [Cl] ohne Depolarisationsphasen und in chloridfreier Lösung

Wie sich schon anhand der Impedanzdaten abzeichnete, ist das Elektrodenverhalten der im Rahmen der Serie 131SAT_CP untersuchten Stahlproben weit weniger komplex. Abbildung 40 zeigt exemplarisch die typische kathodische Stromdichte-Potential-Kurve je einer Probe mit gegebenen Randparametern der Serie 131SAT_CP.

Es lassen sich weder anhand der EIS-Messungen noch auf Grundlage der SPKn signifikante Unterschiede zwischen passiven Elektroden und solchen Elektroden erkennen, bei denen mit zwischenzeitlicher Depolarisation die Chloridkonzentration des Elektrolyten verringert wurde. Lediglich die dauerpolarisierten Proben und jene, bei denen die Chloridkonzentration nicht verändert wurde, zeigen ein ähnliches Verhalten wie die in Kap. IV.2.2.1.3 dargestellten Proben. Die anodischen Stromdichte-Potential-Kurven, vgl. Abbildung 41, untermauern die Annahme, dass bei den Proben mit verringerter Chloridkonzentration und zwischenzeitlicher Depolarisation der Zustand der Passivität offenbar wieder erreicht wurde. Sowohl die Austauschstromdichten als auch die Form der SPKn zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der passiven Vergleichsprobe in chloridfreier Lösung auf. Lediglich die Probe, welche in chloridgesättigter Lösung polarisiert wurde, zeigt die Existenz eines Lochkorrosionspotentials unterhalb des transpassiven Bereiches auf.

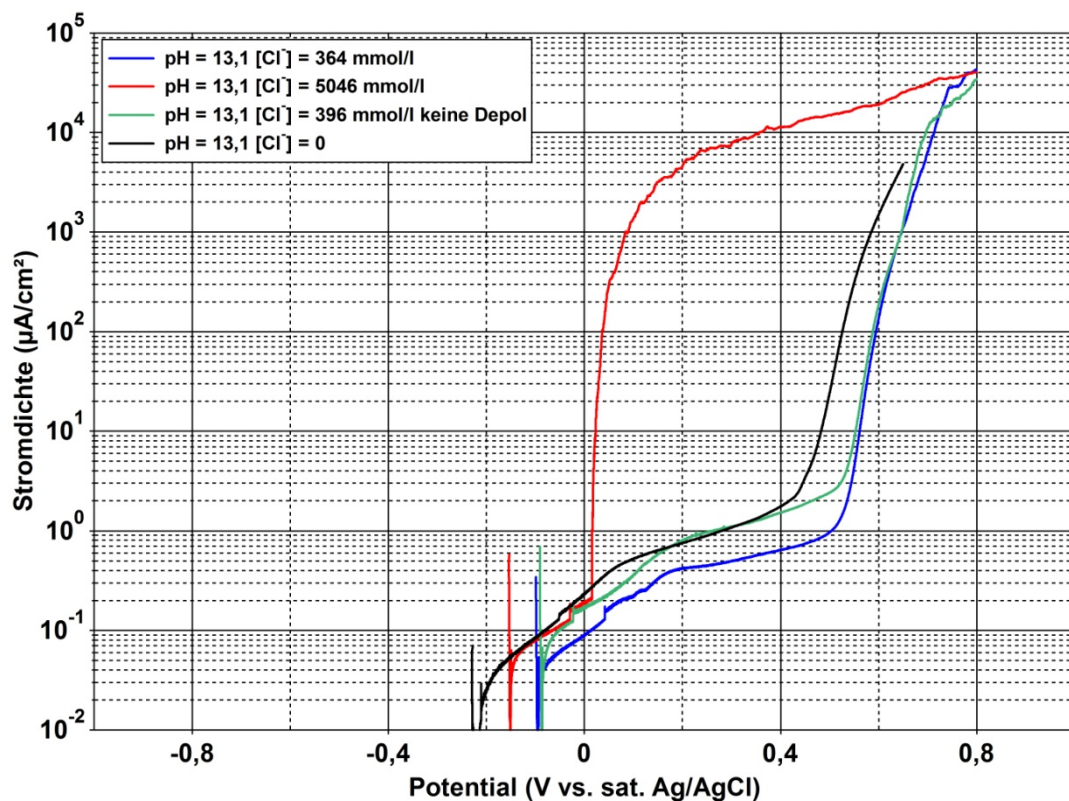


Abbildung 41: Exemplarische Darstellung je einer anodischen SPK bei pH 13,1: nach sukzessiver Verringerung der $[Cl^-]$, bei konstanter $[Cl^-]$, nach sukzessiver Verringerung der $[Cl^-]$ ohne Depolarisationsphasen und in chloridfreier Lösung

In Tabelle 32 sind analog zu der bereits in Kap. IV.2.2.1.3 beschriebenen Vorgehensweise die Tafelsteigungen der kathodischen Stromdichte-Potential-Kurven, sowie die zugehörigen Potentialbereiche vollständigshalber zusammengestellt.

Tabelle 32: Graphisch ermittelte kathodische Tafelsteigungen und Austauschstromdichten i_0 der Serie 131SAT_CP

Serie	[Cl ⁻]	$b_{c1,min}$	$b_{c1,max}$	$E_{start,max/min}$	$E_{stop,max/min}$	$b_{c2,min}$	$b_{c2,max}$	$E_{start,max/min}$	$E_{stop,max/min}$	i_0
(-)	(mol/l)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
131SAT_CP ¹⁾	0,364	-112	-127	-52 -83	-356 -401	i_{lim,O_2} ($\sim 16\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		-947		$2 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-2}$
131SAT_CP ²⁾	5,046	-125	-130	-148 -159	-324 -349	-700	-705	-324 -349	-960 -970	$3 \cdot 10^{-2}$ - $8 \cdot 10^{-2}$
131SAT_CP ³⁾	0,396	-141	-195	-54 -104	-270 -347	-447	-462	-270 -347	-968 -998	$2 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-1}$

1) Max/Min-Werte von insgesamt 4 Proben, sukzessive Verringerung der [Cl⁻] mit Depolarisationsphasen
 2) Max/Min-Werte von insgesamt 3 Proben
 3) Max/Min-Werte von insgesamt 2 Proben, sukzessive Verringerung der [Cl⁻] ohne Depolarisationsphasen, E_{corr} der Probe 3 lag bei -822 mV mit $i_0 \sim 80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und $b_c = -157$ mV

Die bisher gezeigten und erläuterten Ergebnisse zeigen, dass das Elektrodenverhalten der untersuchten Proben stark abhängig vom Ausgangs-pH-Wert des Elektrolyten ist. Die initialen Korrosionsraten nach Vorschädigung der Proben mit gleicher anodischer Stromdichte zeigen deutlich, dass nicht nur die Initiierungsphase der Lochkorrosion durch die Hydroxidionenkonzentration der Lösung beeinflusst wird, sondern auch der Übergang zur sog. Propagationsphase. Eine wesentliche Rolle spielt diesbezüglich vermutlich nicht nur der Anteil dissoziierter OH⁻-Ionen, sondern, wie bereits von Page in [148] erläutert, auch die Pufferkapazität der Lösung. Im Folgenden werden Untersuchungen dargestellt, bei denen analog zu den bisher gezeigten Untersuchungen der pH-Wert der Lösung anstelle der Chloridkonzentration als Versuchsparameter variiert wird.

IV.2.2.2 Erhöhung der Hydroxidionenkonzentration der Versuchslösung

IV.2.2.2.1 Anodische galvanostatische Halteversuche

In Abbildung 42 sind die Mittelwerte der Polarisationspotentiale der Serien 1260150_pH, 1261250_pH und 1262500_pH als Funktion der OH⁻-Ionenkonzentration der Betonporenlösung dargestellt. Alle Proben wurden gleichermaßen mit einer anodischen Stromdichte von 36,6 mA/m² Stahloberfläche für 72 h vorgeschädigt. Im Anschluss an die Vorschädigungsperiode wurde der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von Betonporenlösung mit einem pH-Wert von etwa 14,6 schrittweise in 72 h Intervallen erhöht. Die Chloridkonzentrationen der Elektrolyte wurden während der Versuchsdauer nicht verändert und betragen nominell entsprechend der Serienbezeichnungen 150 mmol/l, 1250 mmol/l und 2500 mmol/l. Die Datenreduktion erfolgte mittels der bereits in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Auswertemethoden.

Die Tatsache, dass der Vorschädigungsgrad nicht nur von der Hydroxidionenkonzentration, sondern auch von der Chloridkonzentration abhängig ist und mit steigender Chloridkonzentration zunimmt, zeigt sich in Abbildung 42 in den, mit zunehmender Chloridkonzentration, geringer werdenden Standardabweichungen sowie negativeren Polarisationspotentialen. Die Abhängigkeit zwischen lokaler Stromdichte und Chloridkonzentration wird unter anderem von Strehblow in [137] beschrieben.

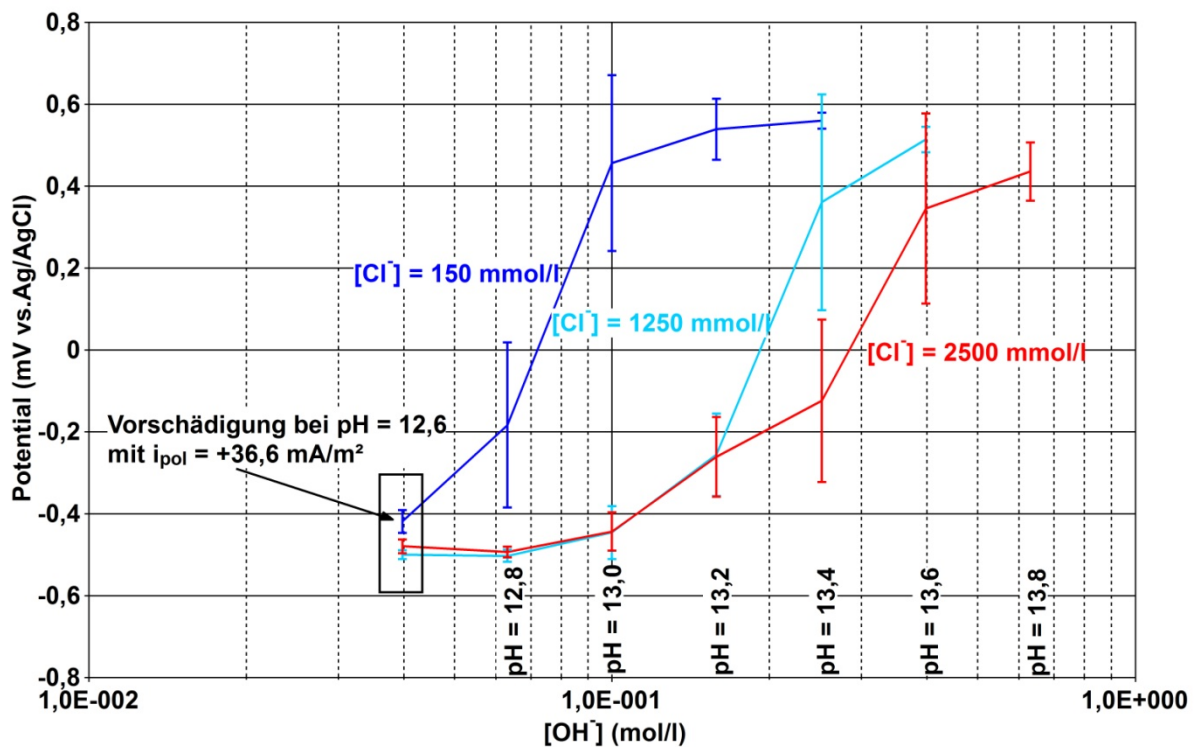


Abbildung 42: Darstellung der mittleren Polarisationspotentiale der Serien 1260150_pH, 1261250_pH und 1262500_pH als Funktionen der Hydroxidionenkonzentration der Betonporenlösung

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass sich die Anodenkinetik bei konstanter Chloridkonzentration des Elektrolyten mit steigender [OH⁻] verändert. Die finale [OH⁻] ist bei den gegebenen Versuchsparametern eine Funktion der Chloridkonzentration und kann bei linearer Approximation wie folgt ausgedrückt werden:

$$[OH^-]_{corr,red} = 0,2134 \cdot [Cl^-] + 0,1295 \quad (37)$$

Das Bestimmtheitsmaß beträgt $R^2 = 0,9995$. Es bleibt jedoch anzumerken, dass die lineare Approximation lediglich über drei Stützstellen erfolgte, so dass das Ergebnis mit der erforderlichen Distanz zu betrachten ist.

Der Korrosionszustand der untersuchten Proben lässt sich auf Grundlage der Polarisationspotentiale vergleichsweise schlecht beschreiben. Daher wurden im Anschluss an die anodischen, galvanostatischen Halteversuche, ebenso wie bei den anderen bisher gezeigten Versuchsserien, Impedanzspektren und SPKn aufgezeichnet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden dargestellt und erläutert.

IV.2.2.2.2 Impedanzspektroskopie nach anodischer galvanostatischer Polarisation

Die Abbildungen 43 - 45 zeigen je ein typisches Beispiel einer Probe nach sukzessiver Erhöhung des pH-Wertes der Lösung sowie einer Probe nach Abschluss der galvanostatischen Polarisation ohne Veränderung eines Randparameters.

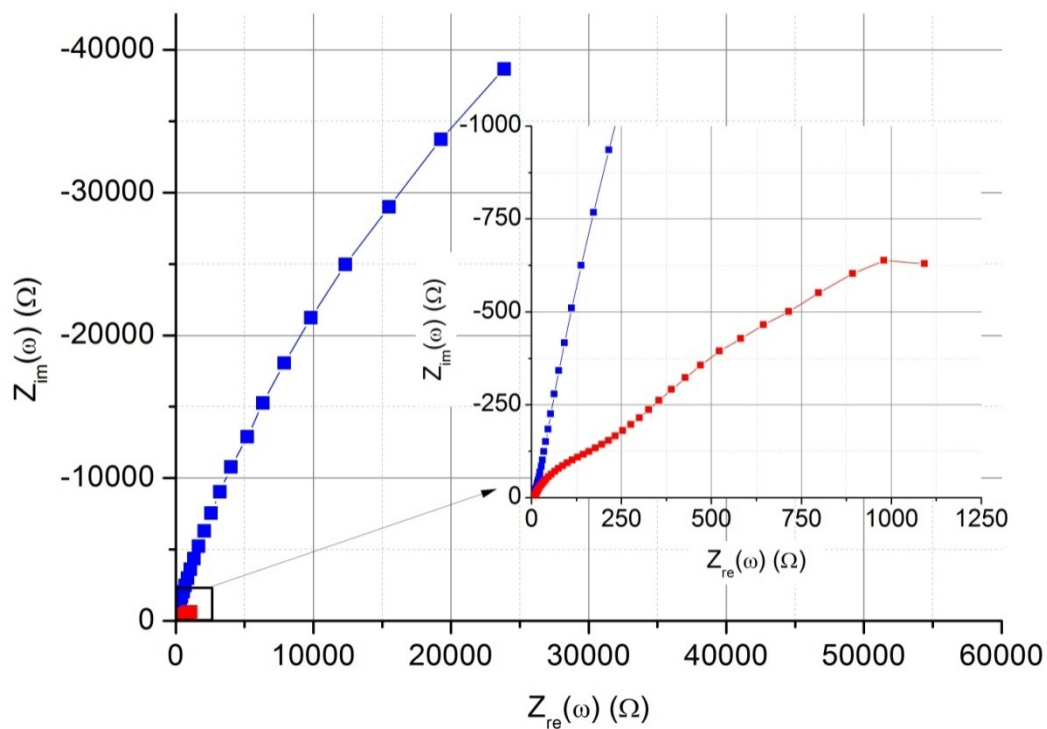


Abbildung 43: Vergleichende Darstellung zweier Proben der Serie 1260150 nach Abschluss der galvanostatischen Polarisationsversuche. $[Cl^-] = 150 \text{ mmol/l}$ (nominell), $\text{pH} = 13,4$ (blaue Kurve), $\text{pH} = 12,6$ (rote Kurve)

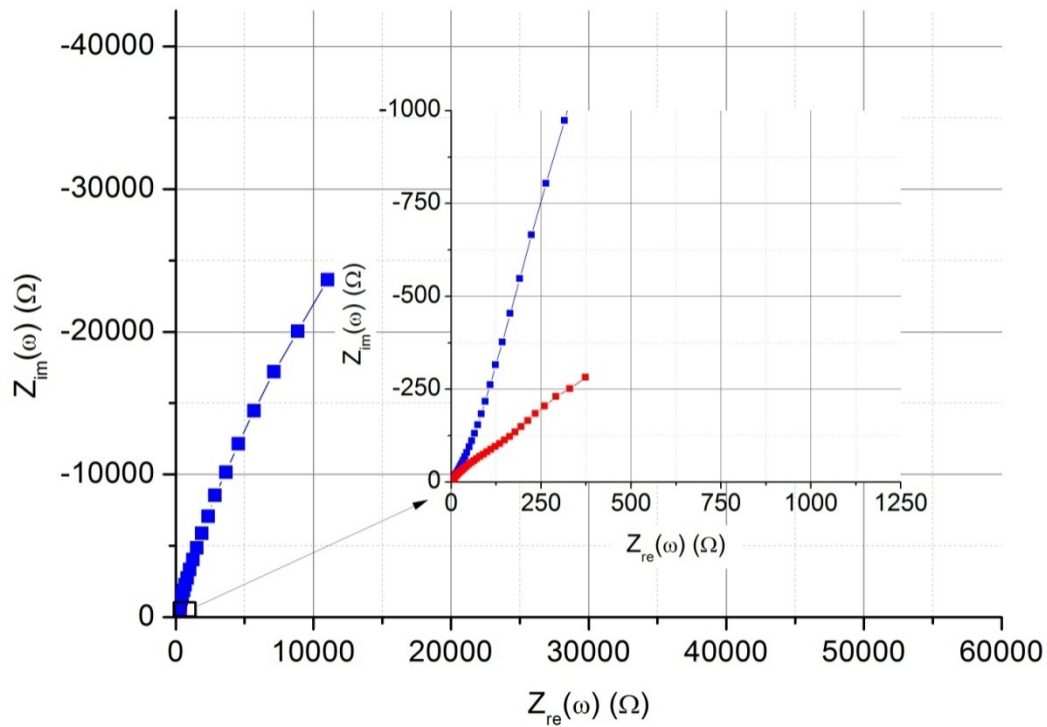


Abbildung 44: Vergleichende Darstellung zweier Proben der Serie 1261250 nach Abschluss der galvanostatischen Polarisationsversuche. $[Cl^-] = 1250$ mmol/l (nominell), pH = 13,6 (blaue Kurve), pH = 12,6 (rote Kurve)

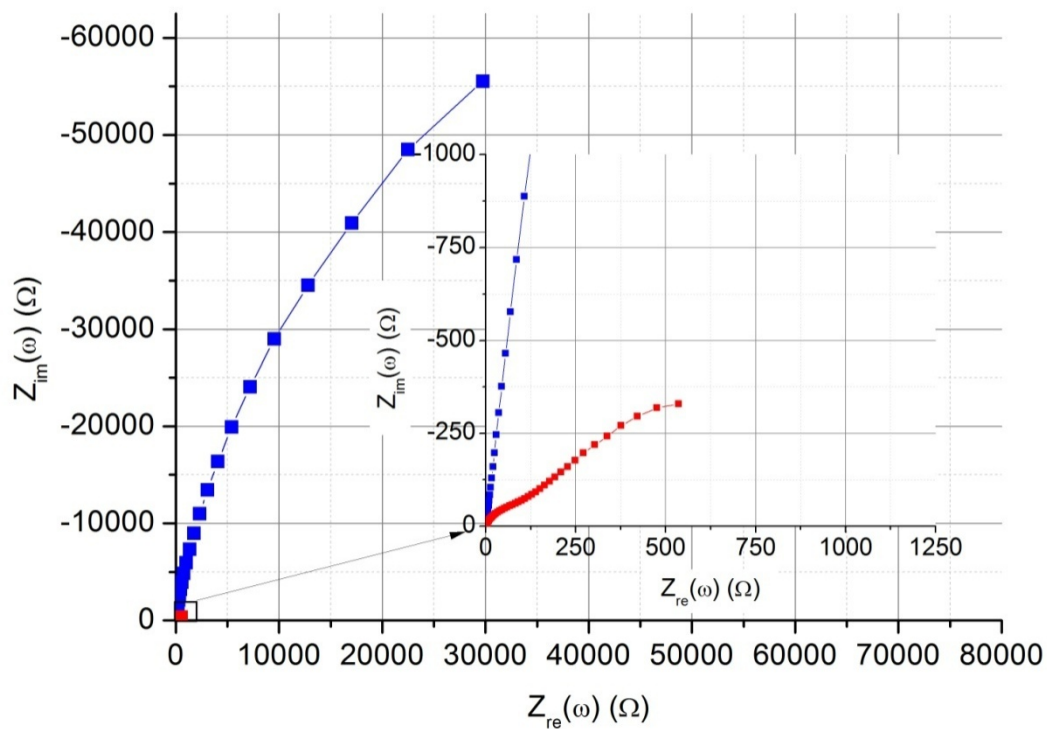


Abbildung 45: Vergleichende Darstellung zweier Proben der Serie 1262500 nach Abschluss der galvanostatischen Polarisationsversuche. $[Cl^-] = 2500$ mmol/l (nominell), pH = 13,8 (blaue Kurve), pH = 12,6 (rote Kurve)

Anhand der graphischen Darstellung wird offenbar, dass sich der Korrosionszustand der Proben durch die Erhöhung des pH-Wertes der Lösung in einer zumindest sehr ähnlichen Art und Weise verändert hat. Dieser Eindruck wird durch den Umstand bestätigt, dass sich die Impedanzspektren

aller Proben, bei denen der pH-Wert der Versuchslösung sukzessive erhöht wurde, am besten mit dem Ersatzschaltbild a abbilden lassen. Die Verringerung der Korrosionsrate des Systems kann wiederum nach Gleichung 33 abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengefasst.

Tabelle 33: Abschätzung der Veränderung der Korrosionsrate durch die Erhöhung des pH-Wertes der Betonporenlösung

Rechenvorschrift	1260150_pH (-)	1261250_pH (-)	1262500_pH
$R_{p,2} = \sum R_{i,1} = R_{ct,1} + \sigma_1 $	1491	1426	1082
$R_{p,1} = \sum R_{i,2} = R_{ct,2} + \sigma_2 $			

Es ist auffällig, dass die Verringerung der Korrosionsrate des Systems aufgrund der Erhöhung des pH-Wertes der Lösung deutlich größer ist als durch die Verringerung der Chloridkonzentration. Während im letzteren Fall das Verhältnis von $R_{p,2}$ zu $R_{p,1}$ etwa zwischen 10 und 30 lag, ist dieses Verhältnis im vorliegenden Fall um ca. zwei Zehnerpotenzen größer. Die SPKn der Serien 1260150_pH, 1261250_pH und 1262500_pH, welche im Folgenden dargestellt und diskutiert werden, bestätigen die Ergebnisse der EIS-Messungen.

IV.2.2.2.2 Stromdichte-Potential-Kurven nach anodischer galvanostatischer Polarisation

Nach den Impedanzspektren wurden die SPKn aller Proben in der bereits weiter oben beschriebenen Art und Weise aufgezeichnet. Abbildung 46 zeigt vergleichend und exemplarisch die Stromdichte-Potential-Kurven je einer Probe bei verändertem pH-Wert sowie unverändertem pH-Wert in Betonporenlösungen mit drei unterschiedlichen Chloridkonzentrationen.

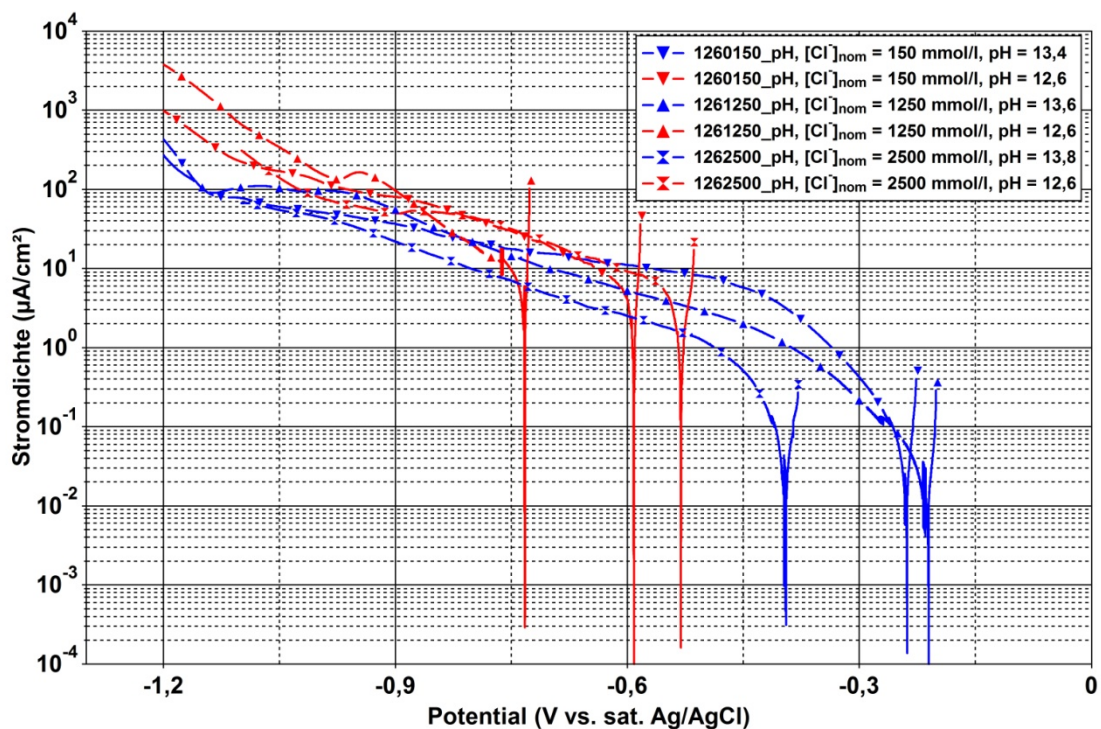


Abbildung 46: Exemplarische und vergleichende Darstellung der SPKn von je zwei unterschiedlich behandelten Proben der Serien 1260150_pH, 1261250_pH und 1262500_pH

Die Ergebnisse der graphischen Auswertung der SPKn sind in Tabelle 34 zusammengestellt. Die Ermittlung der Tafelsteigungen erfolgte analog zu der bereits in den vorhergehenden Kapiteln durchgeführten Weise.

Tabelle 34: Graphisch ermittelte kathodische Tafelsteigungen und Austauschstromdichten i_0 der Serien 1260150_pH, 1261250_pH und 1262500_pH

Serie	pH-Wert	$b_{c1,min}$	$b_{c1,max}$	$E_{start,max/min}$	$E_{stop,max/min}$	$b_{c2,min}$	$b_{c2,max}$	$E_{start,max/min}$	$E_{stop,max/min}$	$ i_0 $
(-)	(-)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
1260150_pH	13,4	-101	-108	-185 -298	-406 -438	-498	-600	-406 -438	-964 -1096	$4 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-1}$
1260150_pH	12,6	-	-	-	-	-359	-492	-472 -592	-889 -1074	6,6 - 10,4
1261250_pH	13,6	-139	-248	-238 -490	-375 -750	-352	-447	-375 -750	-1098 -1142	$2,4 \cdot 10^{-1}$ - 2,0
1261250_pH	12,6	-	-	-	-	-148	-249	-611 -733	-946 -980	7,3 - 10
1262500_pH	13,8	-110	-143	-261 -400	-406 -516	-331	-343	-406 -516	-990 -1012	$3,9 \cdot 10^{-2}$ - $2,5 \cdot 10^{-1}$
1262500_pH	12,6	-	-	-	-	-289	-315	-523 -535	-820 -828	$5,2 \cdot 10^{-1}$ - 6,7

Offensichtlich führt auch die Erhöhung des pH-Wertes der Betonporenlösung nicht dazu, dass das System zwangsläufig repassiviert. Vielmehr zeigt sich anhand der Bereiche mit unterschiedlichen, endlichen Tafelsteigungen, dass ein, den zuvor beobachteten Mechanismen ähnlicher, Prozess stattgefunden haben muss. Die Veränderung der Zusammensetzung des Lochelektrolyten bietet wiederum eine mögliche Erklärung für die dauerhafte Verringerung der Korrosionsrate. Aufgrund des betragsmäßig verkleinerten Verhältnisses zwischen $[Cl^-]$ und $[OH^-]$ steigt im betrachteten System das Lochkorrosionspotential an, woraus folgt, dass eine erneute Initiierung von Lochereignissen inhibiert wird. Insgesamt spielt folglich, ebenso wie bei der Lochinitiierung, das Verhältnis zwischen $[Cl^-]$ und $[OH^-]$ eine entscheidende Rolle für die Verringerung der Korrosionsrate aufgrund des Wirkens der sekundären Schutzmechanismen. In den folgenden Kapiteln werden Untersuchungen über die Änderung des Korrosionsverhaltens von Stahlproben in chloridhaltigem Mörtel dargestellt und diskutiert. Ziel dieser Untersuchungen ist die Klärung der Fragestellung, ob die bisher gemachten Beobachtungen auf das System Stahl in Mörtel / Beton übertragbar sind.

IV.3 Untersuchungen an Mörtelprobekörpern

Ziel der im Folgenden vorgestellten und diskutierten Untersuchungen war die Klärung der Fragestellung, ob bzw. inwieweit die Ergebnisse aus den Untersuchungen in künstlichen Betonporenlösungen auf das System Stahl / Beton bzw. Stahl / Mörtel übertragbar sind. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Messungen an Mörtelprobekörpern durchgeführt. Im Fokus dieser Untersuchungen standen sowohl die Veränderungen des Korrosionszustandes der Stahlproben, als auch Migrationsprozesse, welche durch kathodische Polarisation der Stahlproben hervorgerufen werden. Die Probekörpergeometrien und eingesetzten Untersuchungsverfahren werden nachfolgend beschrieben.

IV.3.1 Untersuchungsmethoden und Versuchsparameter

Im Rahmen der Versuche wurden zwei verschiedene Probekörpertypen eingesetzt. Zur Untersuchung der Änderung des Korrosionsverhaltens wurden sog. Lollipopprobekörper hergestellt, deren Aufbau in Abbildung 47 schematisch dargestellt ist.

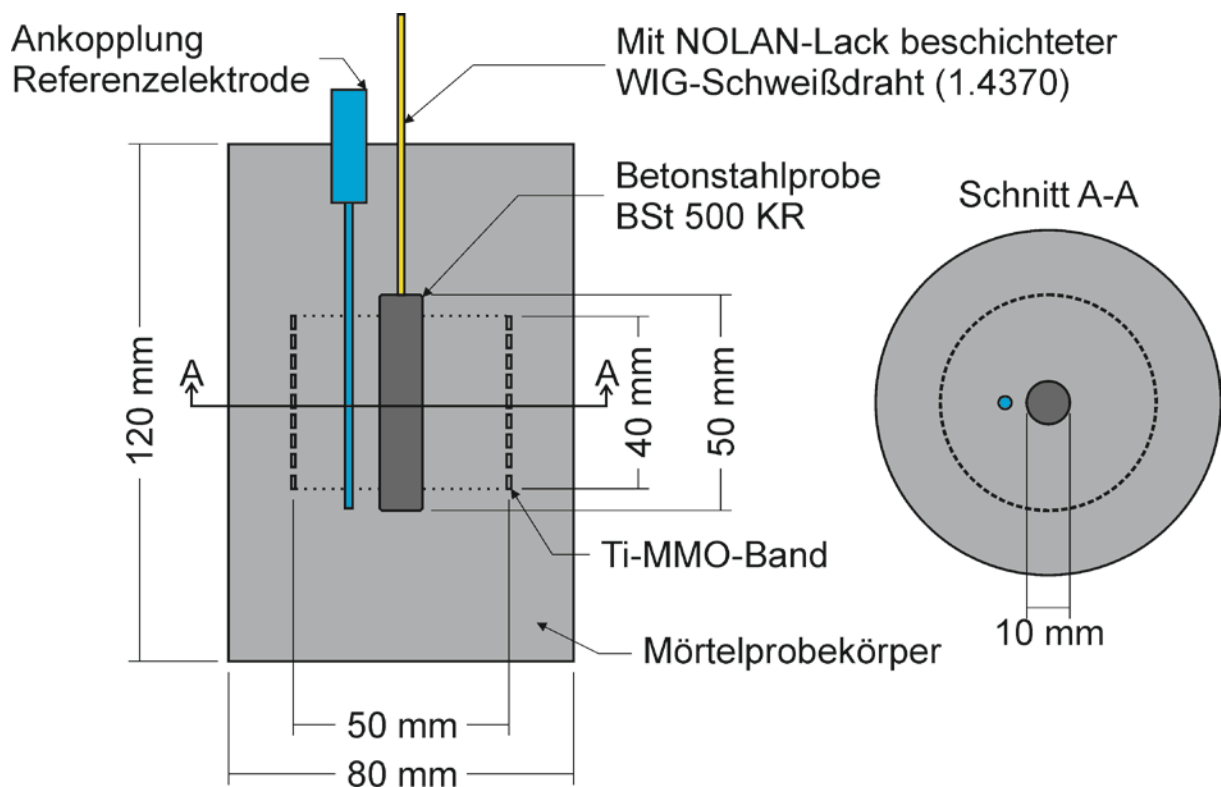


Abbildung 47: Schematische Darstellung des Aufbaus der Lollipopprobekörper

Zusätzlich zu den Lollipopprobekörpern wurden plattenförmige Proben, gleicher Mörtelzusammensetzung hergestellt. Diese Proben dienen zur Ermittlung von Migrationskoeffizienten, welche anhand der Lollipopproben durch FEM-Berechnungen und vergleichende Messungen verifiziert werden sollten. Der Aufbau der plattenförmigen Probekörper ist schematisch in Abbildung 48 dargestellt. Die Länge der Platten betrug ebenso wie ihre Breite 30 cm.

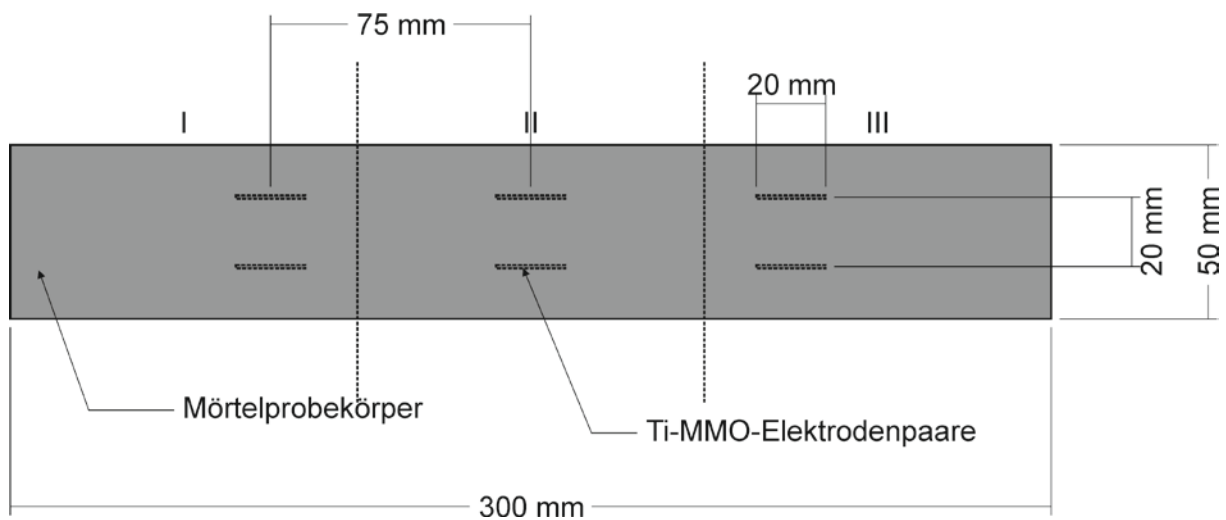


Abbildung 48: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Probekörpergeometrie der Migrationsplatten

In den plattenförmigen Probekörpern wurden drei gleiche Elektrodenpaare angeordnet, um die zeitabhängige Änderung der Umverteilung der Chloridionen beobachten zu können. Alle Probekörper, sowohl die Migrationsplatten, als auch die Lollipopproben, wurden nach der Betonage zunächst für 12 Monate bei konstantem Klima mit 85 % relativer Luftfeuchte (r. F.) und 20°C gelagert. Nach 12 Monaten wurden die Korrosionszustände sowie die kathodischen SPKn der Lollipopproben ermittelt, bevor diese mit einer konstanten Treibspannung von 1,5 V kathodisch polarisiert wurden. In den Tabellen 35 und 36 sind die Versuchsparameter der Migrationsuntersuchungen und der Untersuchungen an Lollipopproben zusammengestellt.

Tabelle 35: Zusammenstellung der Versuchsparameter für die Untersuchungen an Migrationsplatten

Bezeichnung	Zementart	w/z-Wert	Chloridgehalt	Anzahl	Treibspannung
(-)	(-)	(-)	(M % Cl ⁻ /CEM)	(-)	(V)
M-I	CEM I	0,5	2,5	3	1,5
M-II	CEM I	0,6	2,5	1	1,5
M-III	CEM I	0,5	4,0	1	1,5
M-IV	CEM I	0,6	4,0	1	1,5
M-V	CEM III/b	0,5	2,5	1	1,5
M-VI	CEM I	0,5	2,5	2	2,5
M-VII	CEM I	0,6	2,5	2	2,5
M-VIII	CEM I	0,5	4,0	2	2,5
M-IX	CEM I	0,6	4,0	2	2,5
M-X	CEM-I	0,5	2,5	1	3,5

Bei den Migrationsplatten wurden unterschiedliche Treibspannungen an die eingebetteten Elektroden angelegt. Dadurch sollte festgestellt werden, ob die Höhe der angelegten Spannung einen Einfluss auf die zu errechnenden Migrationskoeffizienten hat.

Tabelle 36: Zusammenstellung der Versuchsparameter für die Untersuchungen an Lollipopprobekörpern

Bezeichnung	Zementart	w/z-Wert	Chloridgehalt	Anzahl	Treibspannung
(-)	(-)	(-)	(M % Cl ⁻ /CEM)	(-)	(V)
Serie-1	CEM I	0,6	0,0	9	1,5
Serie-2	CEM I	0,6	2,5	9	1,5
Serie-3	CEM I	0,6	4,0	9	1,5
Serie-4	CEM I	0,5	0,0	9	1,5
Serie-5	CEM I	0,5	2,5	9	1,5
Serie-6	CEM I	0,5	4,0	9	1,5
Serie-10	CEM III/b	0,5	0,0	9	1,5
Serie-11	CEM III/b	0,5	2,5	9	1,5
Serie-12	CEM III/b	0,5	4,0	9	1,5

Nach jeweils drei, sechs und zwölf Monaten sollten die Umverteilung der Chloride an den Migrationsplatten, sowie die Änderung des Korrosionszustandes, der kathodischen Polarisationscharakteristik und die Umverteilung der Chloride an den Lollipopproben bestimmt werden. Zu diesen Zwecken wurde neben den bereits ausführlich behandelten elektrochemischen Untersuchungsmethoden eine weitere Methode eingesetzt, die sog. Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), welche nachfolgend kurz beschrieben wird.

IV.3.1.1 Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Die „Laser Induced Breakdown Spectroscopy“ ist ein Messverfahren, bei dem mittels eines Laserimpulses, eine geringe Menge des zu untersuchenden Probenmaterials verdampft wird. Durch den Verdampfungsvorgang wird ein Plasma erzeugt, dessen Emissionen mit Hilfe eines Spektrometers hinsichtlich ihrer elementspezifischen Spektrallinien ausgewertet werden können. Anhand der Intensitätspeaks der einzelnen Spektrallinien, bzw. des Signal zu Rauschverhältnisses (S/N), kann die Konzentration der betrachteten Elemente im Probenmaterial bestimmt werden, wenn geeignete Kalibrierkurven vorliegen, welche den Zusammenhang zwischen Peakintensität und Elementkonzentration definieren. Die wesentlichen Grundlagen zum Messprinzip sowie zur Quantifizierung der Elementverteilung lassen sich unter anderem in [149] und [150] finden. Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten und diskutierten Messungen wurden unter folgenden Randbedingungen durchgeführt: Zur Erzeugung des Plasmas wurde ein Nd:YAG-Laser des Typs „BigSky CFR 400“ mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$, einer Pulsfrequenz von $f = 10 \text{ Hz}$ sowie einer Impulsenergie von $E_{\text{Impuls}} = 400 \text{ mJ}$ eingesetzt. Der Laserstrahl wurde über eine Fokussierungslinse mit einer Brennweite von 500 mm auf eine Referenzebene, welche sich einen Zentimeter unterhalb der Probenoberfläche befindet, fokussiert. Der gewählte Messaufbau ermöglicht Untersuchungen an rauen Probenoberflächen. Mit Hilfe eines Messkopfes konnten die Messungen unter Gasatmosphäre (Helium) durchgeführt werden. Durch das Messen unter Heliumatmosphäre kann die Nachweisgrenze für Chlorid erhöht werden. Abbildung 49 zeigt hierzu vergleichend die Peakintensitäten zweier Messungen unter Luft- und Heliumatmosphäre. Die emittierte Plasmastrahlung wurde mit einer optischen Faser zu einem Spektrometer des Typs „Shamrock 303i, Czerny-Turner“ geleitet. Als Lichtsensor kam ein „Charge-Coupled-Device“ (CCD) des Typs „ANDOR IDUS 420A BR-DD“ mit einer Lumineszenzausbeute von bis zu 90 % zum Einsatz.

Die Probekörpergeometrie sowie die grundsätzliche Eignung des Messverfahrens wurden in einer Reihe von Vorversuchen getestet. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen wurden in [80] veröffentlicht und bestätigen sowohl die geometrische Eignung der Migrationsplatten als auch die Eignung des Verfahrens für die geplanten Untersuchungen.

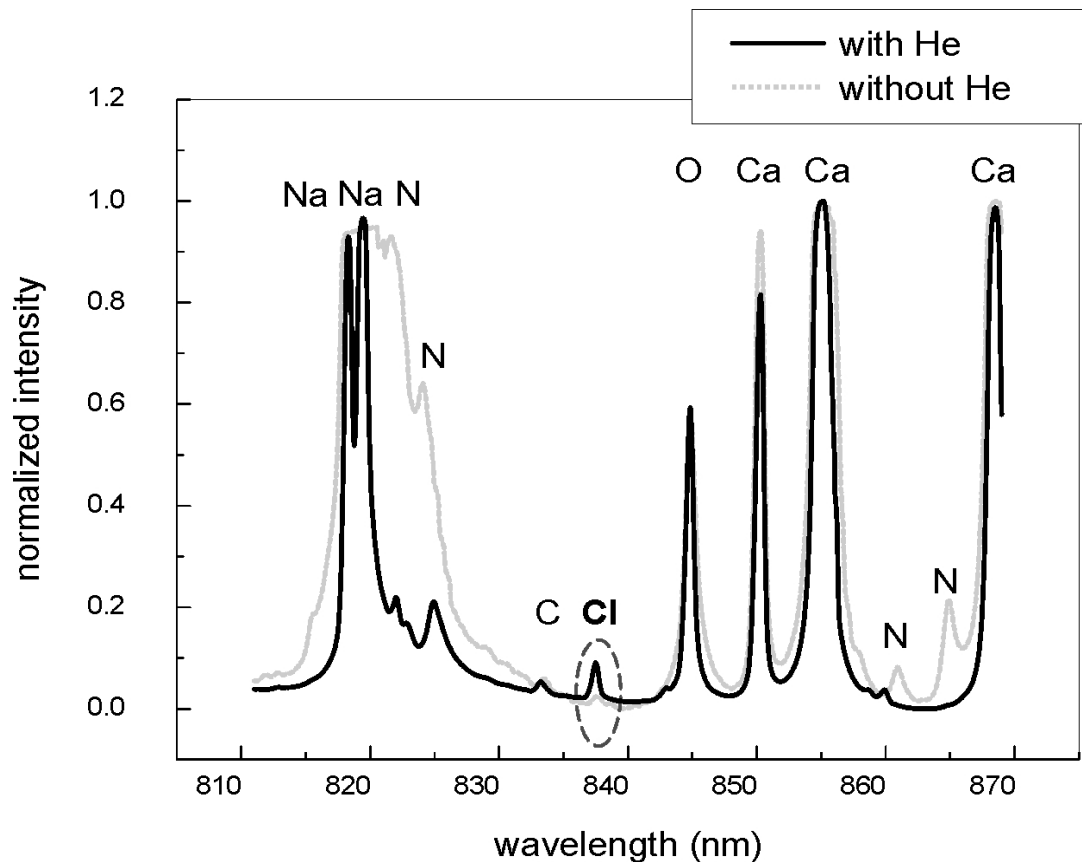


Abbildung 49: Vergleichende Darstellung zweier Messungen (unter Luft- und unter Heliumatmosphäre) mit deutlich erhöhtem Chloridpeak bei 837 nm bei Messung unter Heliumatmosphäre aus [151]

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den Mörtelprobekörpern dargestellt und diskutiert.

IV.3.2 Darstellung der Messergebnisse – Mörtelprobekörper

Die Mörtelprobekörper wurden nach der Herstellung zunächst für 24 h mit Folie abgedeckt und anschließend, sowie während der gesamten Versuchsdauer in Klimakammern bei 85 % r. F. und 20°C gelagert. Die verfahrensbedingten Klimaschwankungen betragen ca. $\pm 5\%$ r. F. und $\pm 3^\circ\text{C}$. Abweichungen von der klimatischen Exposition entstanden lediglich während der Messzeiträume der elektrochemischen Messungen sowie der LIBS-Messungen, welche in Laborräumen bei entsprechenden klimatischen Bedingungen durchgeführt wurden. Am zeitintensivsten war dabei das Aufzeichnen von Stromdichte-Potential-Kurven, was für je sechs Proben, welche nacheinander über einen Multiplexer gemessen wurden, bis zu drei Tage in Anspruch nahm.

IV.3.2.1 Ergebnisse der Untersuchungen zum Migrationskoeffizienten

Wie bereits in Kap.II.3.2 beschrieben, kann der Transport beliebiger Spezies im Elektrolyten mit Hilfe der Nernst-Planck-Gleichung (13): $N_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla V + c_i u$ beschrieben werden. Bei

Vernachlässigung des Konvektionsterms: $c_i u$ sind die verbleibenden wesentlichen Eingabeparameter zum Lösen der Gleichung: D_i , c_i , $u_{m,i}$ und V . Bei Anwendung der Einstein-Gleichung (38),

$$D_i = \frac{u_i k T}{q} \quad (38)$$

folgt durch Umformen und Einsetzen von $q = e_0 \cdot z_i$, $k = \frac{R}{N_A}$ und $N_A = \frac{F}{e_0}$ für die Ionenmobilität

$$u_i = D_i \frac{z_i F}{R \cdot T} = u_{m,i} \cdot F \quad (38a)$$

so dass als wesentlicher Eingabeparameter für die Simulation der hier betrachteten Migrationsvorgänge, die ionenspezifische Mobilität

$$u_{m,i} = D_i \frac{z_i}{R \cdot T} \quad (38a)$$

verbleibt, welche hauptsächlich vom ionenspezifischen Diffusionskoeffizienten D_i abhängt. Zur Simulation von Migrationsvorgängen im Elektrolyten sind demnach, unter Anderem, die Kenntnis der Verteilung des elektrischen Feldes im Elektrolyten sowie der Diffusionskoeffizienten der betrachteten Spezies erforderlich.

Die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten zum Beschreiben von Migrationsprozessen erscheint vordergründig zunächst essentiell. Jedoch zeigen die Untersuchungen anderer, z.B. [39] und [42, 46], sowie die bereits erwähnten eigenen Voruntersuchungen [80], dass die Verwendung des Begriffs Diffusionskoeffizient bei der Behandlung von Migrationsvorgängen, zumindest im Beton bzw. Mörtel, der Komplexität der Prozesse nicht gerecht wird. Daher soll im Folgenden, zur Verdeutlichung und Abgrenzung, der Begriff Migrationskoeffizient \bar{D}_i anstelle des Begriffs Diffusionskoeffizienten D_i , als relevante Eingangsgröße verwendet werden.

Die Vorgehensweise bei der Ermittlung der Migrationskoeffizienten wird im Folgenden kurz beschrieben. Es wurden insgesamt fünf verschiedene Mörtelkonfigurationen untersucht, vgl. Tabelle 35. McGrath und Hooton [152] konnten zeigen, dass die angelegte Treibspannung bei beschleunigten Migrationstests keinen signifikanten Einfluss auf die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten für Chlorid hat. Da die Ergebnisse von McGrath und Hooton ein vergleichsweise starkes Indiz dafür darstellen, dass ionale Interaktionen bei der Simulation von Migrationsprozessen vernachlässigt werden können, wurden ebenfalls Untersuchungen bei unterschiedlichen Treibspannungen vorgenommen, um diese These zu stützen, vgl. hierzu [80].

In einem ersten Schritt wurde die Chloridverteilung in den Probekörpern zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten mit Hilfe der Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) ermittelt. Die Messfläche betrug 50 mm x 70 mm, wobei die Elektroden möglichst mittig in der Messfläche angeordnet sein sollten. Der Abstand zwischen den Messlinien betrug jeweils 1 mm, sodass sich ein Messraster von 1 mm in Scanrichtung und 2 mm orthogonal dazu ergab. Die Quantifizierung der Messwerte erfolgte mit Hilfe von Kalibrierproben, welche nach den gleichen Mörtelrezepturen hergestellt wurden wie die Migrationsproben, jedoch mit mehreren unterschiedlichen Chloridgehalten, vgl. Tabelle 37. Aus den Kalibrierkörpern wurden zusätzlich Bohrmehlproben entnommen, welche nasschemisch analysiert wurden. Die Chloridgehalte wurden nach den Empfehlungen des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (DAfStb) bestimmt, welche im „grünen Heft Nr. 401“ [153] veröffentlicht sind.

Tabelle 37: Zusammenstellung der Kalibrierproben sowie der zugehörigen nasschemischen Analyse der Chloridgehalte

w/z-Wert	Zementart	Cl _{nom}	Cl _{nass,sauer}	Cl _{nass,wässrig}
(-)	(-)	(M%-Cl ⁻ /CEM)	(M%-Cl ⁻ /CEM)	(M%-Cl ⁻ /CEM)
0,5	CEMI	0	0,03	0,00
		0,5	0,53	0,45
		1,0	0,90	0,84
		1,5	1,38	1,24
		2,0	1,90	1,69
		2,5	2,34	2,24
		4,0	3,74	3,56
0,6	CEMI	0,5	0,49	0,41
		1,0	0,95	0,75
		1,5	1,37	1,18
		2,0	1,53	1,26
		2,5	2,30	2,06
0,5	CEMIII/b	0,5	0,48	0,43
		1,0	0,90	0,81
		1,5	1,23	1,18
		2,0	1,74	1,59
		2,5	2,16	2,14
		3,0	2,89	2,64
		3,5	3,26	2,98
		4,0	3,74	3,38
		4,5	4,09	3,84
		5,0	4,55	4,36
5,5	4,99	4,80		
6,0	5,49	5,00		

Die Umrechnung der auf die Bohrmehleinwaage bezogenen Chloridgehalte auf Gehalte, welche auf die Zementeinwaage bezogen sind, erfolgte auf Grundlage der vorliegenden Mischungsberechnungen. Als Restwassergehalt der Proben wurden 25 % der Zementmasse angenommen, was nach Grübl, Weigler und Karl [154] als Richtwert für den Anteil an chemisch gebundenem Wasser im Baustoff angenommen werden kann.

Die folgenden Abbildungen zeigen die auf Grundlage der LIBS-Messungen sowie der nasschemischen Analyse erstellten Kalibrierkurven vom 15.10.2010 mit den zugehörigen Standardabweichungen als relativen Streubändern.

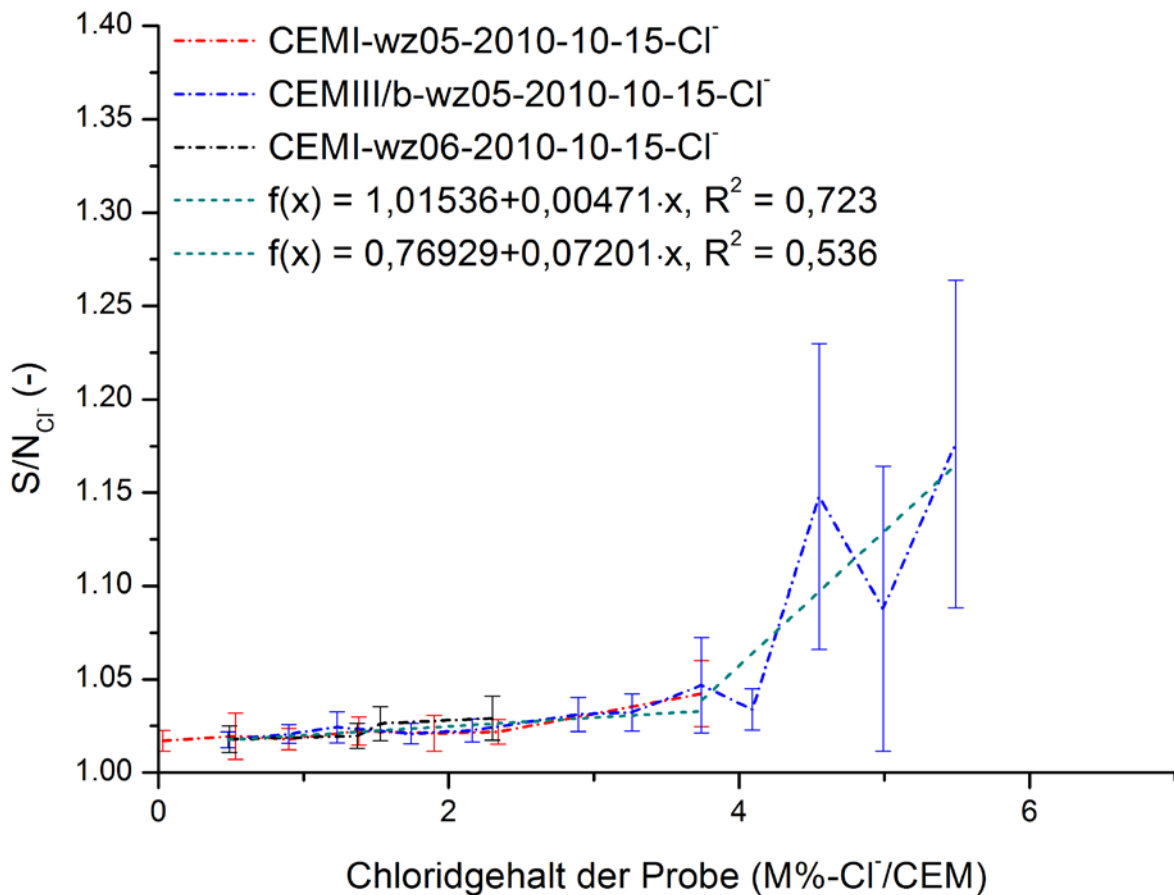


Abbildung 50: Graphische Darstellung der Ergebnisse der LIBS-Messungen ($S/N = \text{Signal/Rauschverhältnis}$) über den an Bohrmehlproben ermittelten Chloridgehalten der Kalibrierproben

Entgegen den Erwartungen, welche auf den guten Erfahrungen aus den Vorversuchen basierten, stellte die Quantifizierung der LIBS-Messungen ein erhebliches Problem dar. Wie aus Abbildung 50 leicht ersichtlich ist, ist eine Unterscheidung der Chloridgehalte im Bereich zwischen 0 M%-Cl⁻ und etwa 4 M%-Cl⁻ auf Grundlage der vorliegenden Kalibrierkurven kaum möglich. Zwischen 4 M%-Cl⁻ und 6 M%-Cl⁻ ist zwar die Steigung der Kurve ausreichend groß, um Veränderungen der Chloridverteilung bewerten zu können, jedoch sind die Streuungen der Werte so stark, dass lediglich große Änderungen hinsichtlich der vorhandenen Chloridgehalte, auf Grundlage der Kalibrierdaten, abgeschätzt werden können. Die Kalibrierkurven für Natrium zeigen ein ähnlich unerwartetes Verhalten. Die Natriumgehalte wurden auf Grundlage der nasschemisch ermittelten Chloridgehalte durch Ansatz der molaren Massen der beiden Ionensorten berechnet. Der Natriumgrundgehalt, welcher aus den Zementanalysen, vgl. Tabelle 5, entnommen werden kann, wurden bei der Berechnung zunächst nicht berücksichtigt.

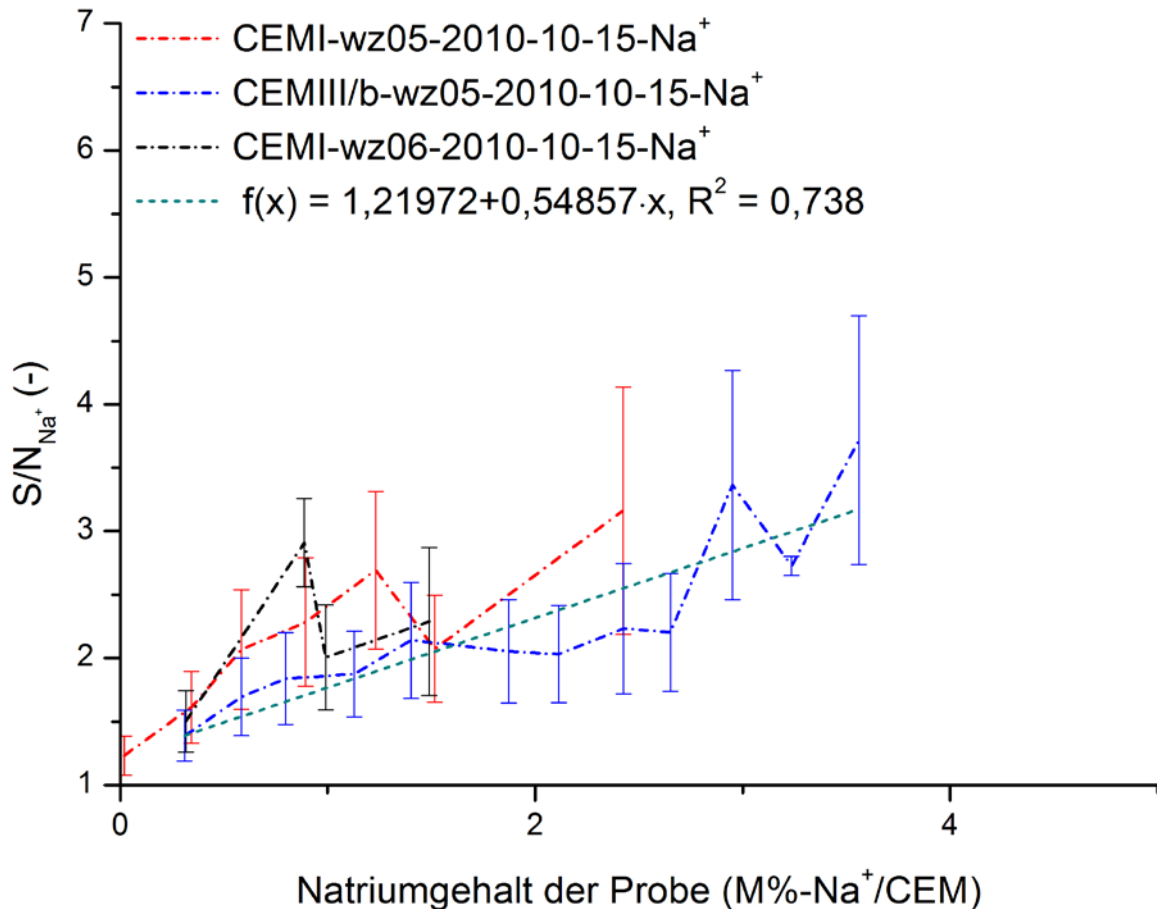


Abbildung 51: Graphische Darstellung der Ergebnisse der LIBS-Messungen ($S/N = \text{Signal/Rauschverhältnis}$) über den auf Grundlage der an Bohrmehlproben ermittelten Chloridgehalten berechneten Natriumgehalten der Kalibrierproben

Die starken Schwankungen der Messwerte sowie die Tatsache, dass zum Teil die Signal / Rauschverhältnisse mit steigendem Natriumgehalt sanken, warfen Fragen hinsichtlich der Zuverlässigkeit der Messapparatur auf, welche sich auf Grundlage der bisherigen Erfahrungen im Vorfeld nicht gestellt haben. Zum Zeitpunkt der Messung der Kalibrierproben waren bereits zwei von insgesamt drei Messkampagnen an den Migrationsplatten (und den Lollipopproben) abgeschlossen. Abbildung 52 zeigt exemplarisch den Vergleich der LIBS-Messungen nach 3 bzw. 6 monatiger Versuchsdauer bei einer angelegten Treibspannung von 3,5 V. In Abbildung 53 sind die zugehörigen Strom- und Spannungsdaten dargestellt. Die Linienmittelwerte wurden innerhalb der Fläche zwischen den beiden Elektroden sowie jeweils in einem Bereich von etwa 8 mm ober- und unterhalb der Elektroden (über die Breite der Elektroden) ermittelt. Ein Punkt im Diagramm stellt den Mittelwert aus 20 Einzelwerten dar. Die Standardabweichungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Sie betragen etwa 20 % bis 60 % des Pegels über dem Grundrauschen (Wert = 1) und nehmen mit steigendem Signal / Rauschverhältnis zu.

Während die Änderung der Natriumverteilung im Querschnitt, zumindest qualitativ, noch plausibel erscheint, drängt sich bei Betrachtung des Chlorsignals die Vermutung auf, dass das Untergrundrauschen zu den verschiedenen Messzeitpunkten nicht konstant ist und somit die Messungen nicht direkt vergleichbar sind.

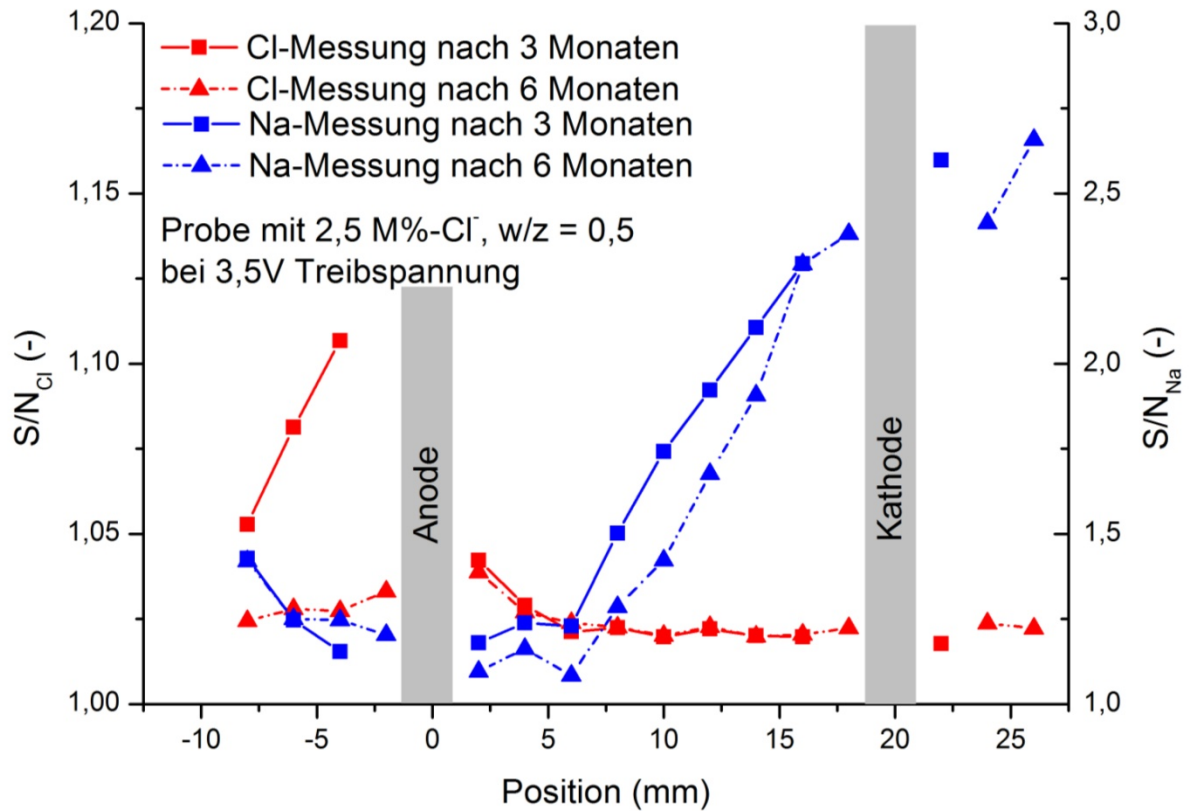


Abbildung 52: Graphische Darstellung der Linienmittelwerte der Signal / Rauschverhältnisse für Chlor bei 837 nm am Probekörper M-X nach 3 und 6 Monaten

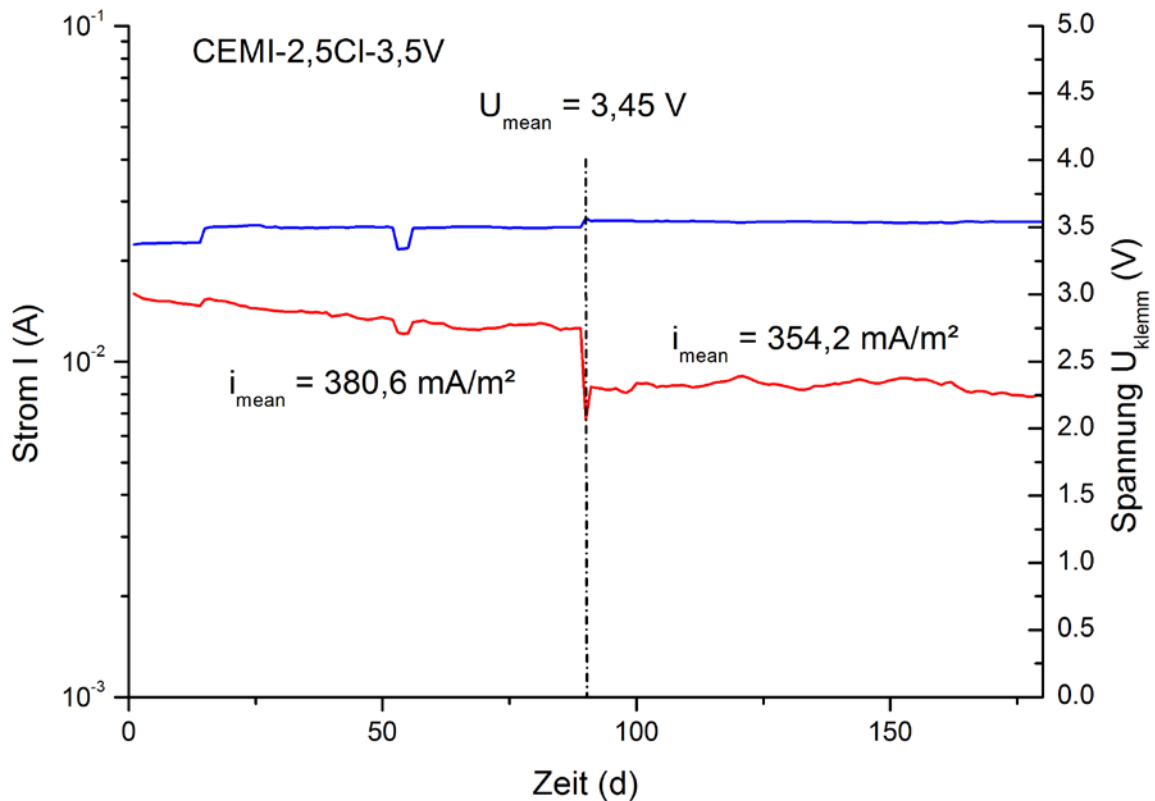


Abbildung 53: Strom- und Spannungsdaten des Probekörpers M-X über 6 Monate

Das Signal / Rauschverhältnis des Chlorsignals der Messung nach 3 Monaten liegt im Bereich der Anode zum Teil deutlich über dem der Messungen nach 6 Monaten. Diese Beobachtung bestätigte sich im Rahmen der Auswertung für andere Probekörper, so dass für die Zeitpunkte 3 Monate und 6 Monate weder ein qualitativer Vergleich noch eine Quantifizierung nach derzeitigem Stand sinnvoll erscheint. Die Ursachen für die deutlichen Unterschiede hinsichtlich der Qualität der Messungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht restlos geklärt werden. Um derartige Probleme zu vermeiden wurde im Verlauf der dritten Messserie (t = 12 Monate) eine neue Kalibrierung vorgenommen, welche vor und nach jeder Messung überprüft wurde.

Die Abbildungen 54 und 55 zeigen die im Rahmen der dritten Messserie aufgenommenen Kalibrierkurven für Chlorid und Natrium.

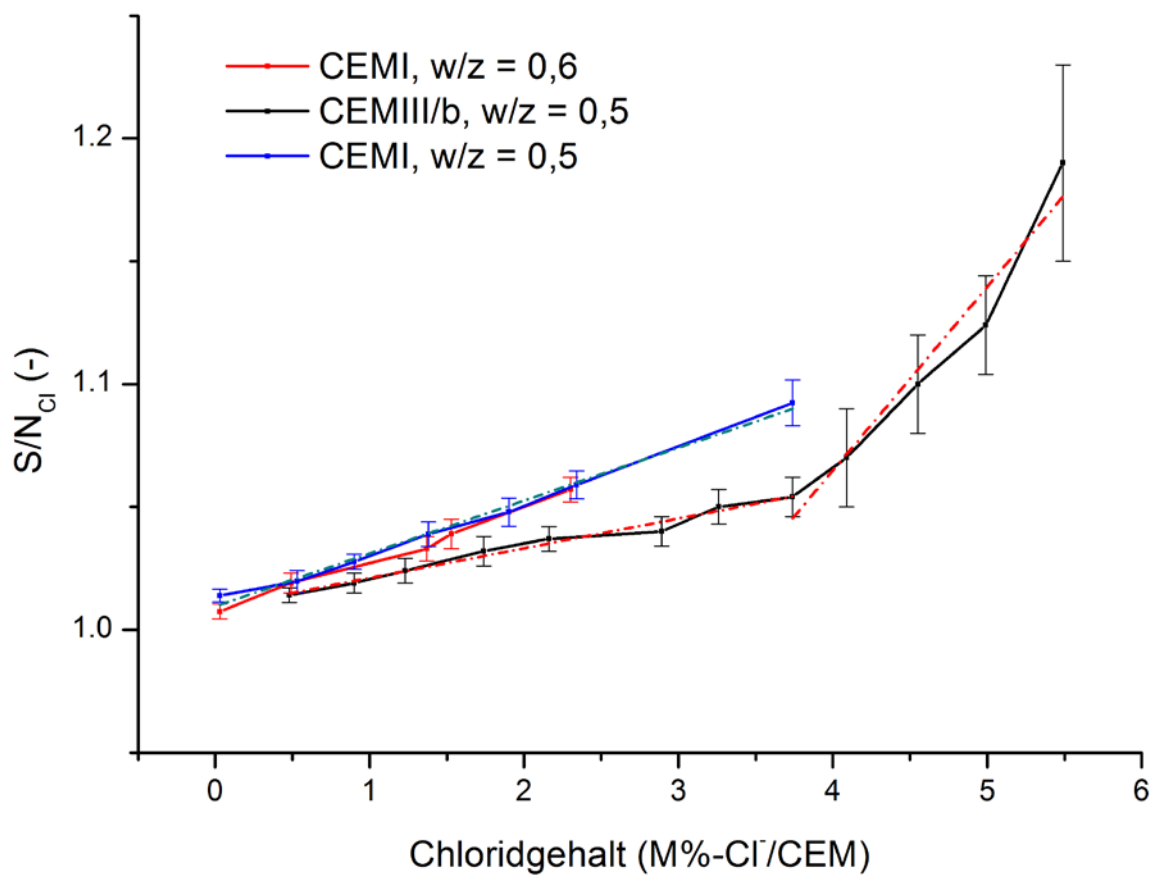


Abbildung 54: Cl-Kalibrierkurven der dritten Messserie für unterschiedliche Zemente und unterschiedliche w/z-Werte

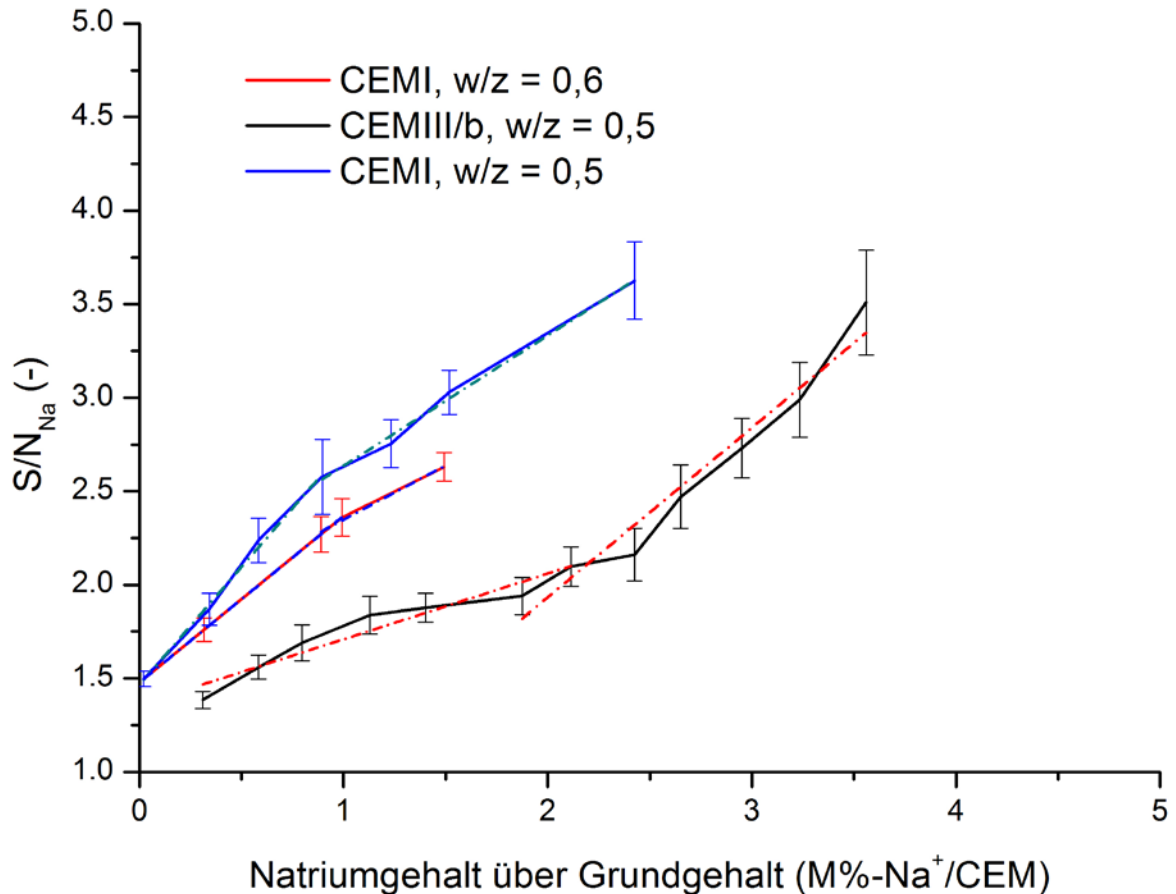


Abbildung 55: Na-Kalibrierkurven der dritten Messserie für unterschiedliche Zemente und unterschiedliche w/z-Werte

Die linearen Approximationsfunktionen sowie die zugehörigen Gültigkeitsbereiche bei bi-linearen Funktionen sind in den Tabellen 38 und 39 zusammengestellt. Überraschender Weise zeigte sich, dass die Chloridkalibrierung der Proben mit einem w/z-Wert von 0,6 gleich derjenigen der Proben mit einem w/z-Wert von 0,5 war. Dieses Ergebnis war insofern unerwartet, als dass die tatsächlichen Chloridkonzentrationen der Proben mit einem w/z-Wert von 0,5 entsprechend des höheren Zementgehaltes, um etwa 12 % über den Chloridkonzentrationen der Proben mit einem w/z-Wert von 0,6 lagen. Erwartungsgemäß hätte sich dies in einem höheren Signal / Rauschverhältnis niederschlagen müssen. Tatsächlich konnten keine signifikanten Unterschiede beim Chlorsignal festgestellt werden, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die Unterschiede aufgrund der Messgenauigkeit nicht nachweisbar waren. Im Gegensatz dazu konnte dieser Unterschied bei den Na-Kalibrierkurven deutlich nachvollzogen werden.

Tabelle 38: Approximationsfunktionen und Gültigkeitsbereiche der Cl-Kalibrierung

Zementsorte (-)	w/z-Wert (-)	Approximationsfunktion (-)	Gültigkeitsbereich (M%-Cl/CEM)
CEMI	0,5 und 0,6	$f(x)=1,00948+0,02153 \cdot x$, $R^2=0,992$	0 - 4
CEMIII/b	0,5	$f(x)=1,00896+0,01209 \cdot x$, $R^2=0,978$	0 - 3,88
CEMIII/b	0,5	$f(x)=0,76541+0,07484 \cdot x$, $R^2=0,939$	3,88 - 6

Tabelle 39: Approximationsfunktionen und Gültigkeitsbereiche der Na-Kalibrierung

Zementsorte (-)	w/z-Wert (-)	Approximationsfunktion (-)	Gültigkeitsbereich (M%-Na ⁺ /CEM)
CEMI	0,5	f(x)=1,11608+1,22936·x, R ² =0,994	0 - 1,15
	0,5	f(x)=1,72983+0,69715·x, R ² =0,992	1,15-3,32
	0,6	f(x)=1,2278+0,87539·x, R ² =0,999	0 - 1,30
	0,6	f(x)=1,66129+0,54074·x, R ² = -	1,30 - 1,79
CEMIII/b	0,5	f(x)=1,2878+0,35084·x, R ² =0,922	0 - 2,53
CEMIII/b	0,5	f(x)=-0,32546+0,98742·x, R ² =0,952	2,53 - 3,76

Zur größenordnungsmäßigen Ermittlung der Migrationskoeffizienten für Na⁺ und Cl⁻ wurden die mittels LIBS gemessenen Natrium- und Chloridprofile mit Hilfe des Software-Paketes COMSOL-Multiphysics abgebildet. Zu diesem Zweck war es zunächst notwendig, die Strom- und Spannungsverteilung im Elektrolyten möglichst genau zu berechnen. Dies erfolgte auf Grundlage der Betriebsdaten der einzelnen Probekörper. Aus den permanent aufgezeichneten Strom- und Spannungsdaten konnten die mittleren Stromdichten als Eingabeparameter zur Modellierung ermittelt werden. Der Spannungsabfall innerhalb des Elektrolyten wurde mit Hilfe von Ausschaltmessungen als $\Delta U = U_{aus} - U_{ein}$ gemessen, wobei der Anteil aus den Polarisationswiderständen der Elektroden nicht berücksichtigt wurde. Anhand der Probekörpergeometrie sowie der jeweiligen Stromdichte konnten in einem ersten Schritt die spezifischen Leitfähigkeiten der Probekörper iterativ ermittelt werden. Abbildung 56 zeigt schematisch den Iterationsablauf für den ersten Teilschritt der Simulation im Anwendungsmodus „Leitfähige Medien“. Es ist leicht zu erkennen, dass sich bei gegebener Stromdichte lediglich die Parameter Leitfähigkeit ρ (S/m) und ΔU (V) gegenseitig beeinflussen, sofern die Geometrie des Systems, wie im vorliegenden Fall, konstant ist. Sobald die spezifischen Leitfähigkeiten vorliegen kann zur Verifikation der Plausibilität der Ergebnisse der sog. geometriespezifische Formbeiwert berechnet werden. Es gilt hierbei Gleichung 39,

$$\frac{1}{\rho} = \alpha \cdot \frac{\Delta U}{i} \quad (39)$$

mit der spezifischen Leitfähigkeit ρ (S/m), dem geometriespezifischen Formbeiwert α (m⁻¹), dem Spannungsabfall ΔU (V) zwischen den Elektroden sowie der Elektrodenstromdichte i (A/m²). Da die Geometrie der Migrationsplatten zumindest nominell identisch ist, sollte α im vorliegenden Fall für alle Probekörperkonfigurationen, vgl. Tabelle 35, konstant sein. Der aus allen Probekörpern gemittelte Wert für α beträgt 49,1 m⁻¹ mit einer Standardabweichung von 0,1 m⁻¹, so dass auf Grundlage der gemessenen Strom- und Spannungsdaten, sowie der daraus abgeleiteten

Spannungsabfälle und spezifischen Leitfähigkeiten die geometrische Konstanz der betrachteten Probekörper geschlossen werden kann.

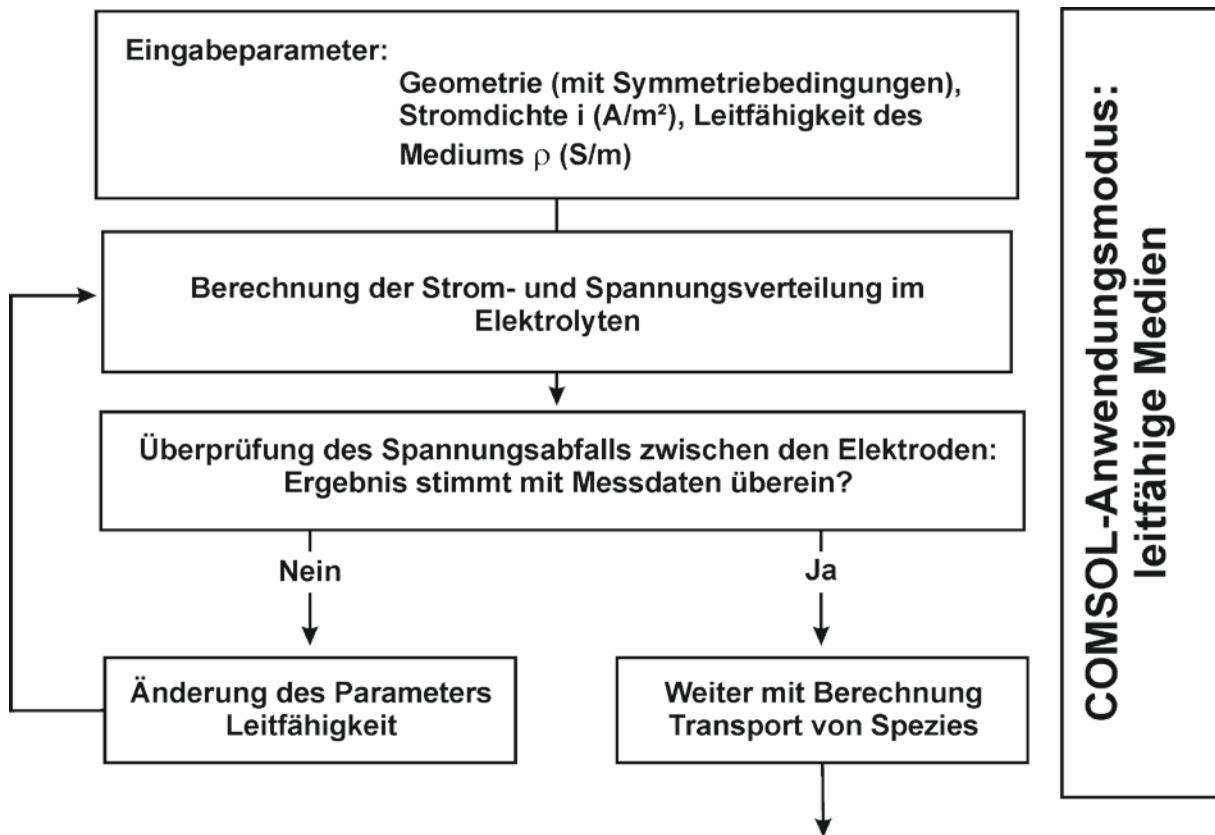


Abbildung 56: Ablaufschema zur Ermittlung der elektrolytischen Leitfähigkeit der Migrationsplatten

In einem weiteren Arbeitsschritt wurden im Anschluss an die Leitfähigkeiten die Natrium- und Chloridprofile im Probekörper nach 12-monatigem Betrieb errechnet. Zur Berechnung der Ionenverteilung wurde der „Transport verdünnter Spezies“ Anwendungsmodus der COMSOL-Software eingesetzt, welcher die Nernst-Planck-Gleichung ohne Elektroneutralitätsbedingung bei gegebenen Randparametern löst. Der Vernachlässigung der Elektroneutralitätsbedingung liegt die Annahme zugrunde, dass der Ladungstransport im Elektrolyten im Wesentlichen nicht durch die betrachteten Spezies erfolgt. Die ist im vorliegenden Fall zwar eine stark vereinfachende Annahme, jedoch haben die Ergebnisse eigener Vorversuche, vgl. [80], gezeigt, dass trotz dieser starken Vereinfachung die Berechnung der tatsächlich gemessenen Profile möglich ist. Die Eingabeparameter zur Berechnung der Umverteilung der beiden betrachteten Ionenarten sind in Tabelle 40 zusammengefasst. Abbildung 57 veranschaulicht wiederum das Ablaufschema der Berechnungen. Aufgrund der wenig homogenen Feldverteilung im Probekörper wurden die errechneten Konzentrationsdaten zunächst analog zu den mittels LIBS gemessenen Daten ausgewertet. Anstelle eines 8 mm Bereichs über, bzw. unter den Elektroden wurde nun der gesamte Bereich oberhalb und unterhalb der Elektroden zur Auswertung herangezogen. Die Komplexität der Ermittlung und der Auswertung der berechneten Daten ließ keine automatisierte Approximation der gemessenen Daten im Sinne einer Fehlerminimierung zu. Daher wurden die berechneten Profile iterativ an die gemessenen Profile angepasst. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Beurteilung der Güte der Approximation nach „Augenmaß“ erfolgte, sodass die ermittelten Migrationskoeffizienten verhältnismäßig stark vom subjektiven Eindruck des Betrachters abhängen. Eine objektive Beurtei-

lung der Approximationsgüte der Daten im Sinne einer statistischen Bewertung war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Tabelle 40: Eingabeparameter zur FEM-gestützten Berechnung der zeitabhängigen Umverteilung der betrachteten Ionenspezies aufgrund der Wirkungen eines elektrischen Feldes

Eingabeparameter	Einheit	Anmerkung
ΔU	(V)	
i	(A/m ²)	Aus Schritt 1 der Simulation bzw. gemessen
ρ	(S/m)	
Geometrie	(-)	
$[Cl^-]_0$	(mol/m ³)	$[Cl^-]_0 = \frac{m_{zement} \cdot m_{Cl^-}}{M_{Cl^-} \cdot 100}$ homogenisierte Chloridkonzentration (t=0) im Probekörper mit: der Zementmasse m_{zement} (kg/m ³), dem Chloridgehalt m_{Cl^-} (M%-Cl ⁻ /CEM) und der molaren Masse von Chlorid $M_{Cl^-} = 35,453$ (g/mol)
$[Na^+]_0$	(mol/m ³)	$[Na^+]_0 = \frac{m_{zement} \cdot m_{Na^+}}{M_{Na^+} \cdot 100}$ homogenisierte Natriumkonzentration (t=0) im Probekörper mit: der Zementmasse m_{zement} (kg/m ³), dem Natriumgehalt $m_{Na^+} = \frac{22,99}{35,453} \cdot m_{Cl^-}$ (M%-Na ⁺ /CEM) und der molaren Masse von Chlorid $M_{Na^+} = 22,99$ (g/mol)
$\bar{D}_{Cl^-}, \bar{D}_{Na^+}$	(m ² /s)	Migrationskoeffizienten für Chlorid und Natrium mit $\frac{\bar{D}_{Cl^-}}{\bar{D}_{Na^+}} = 1,523$, variable Parameter
u_{Cl^-}, u_{Na^+}	(s·mol/kg)	Ionenmobilität für Chlorid und Natrium nach Gleichung 38a

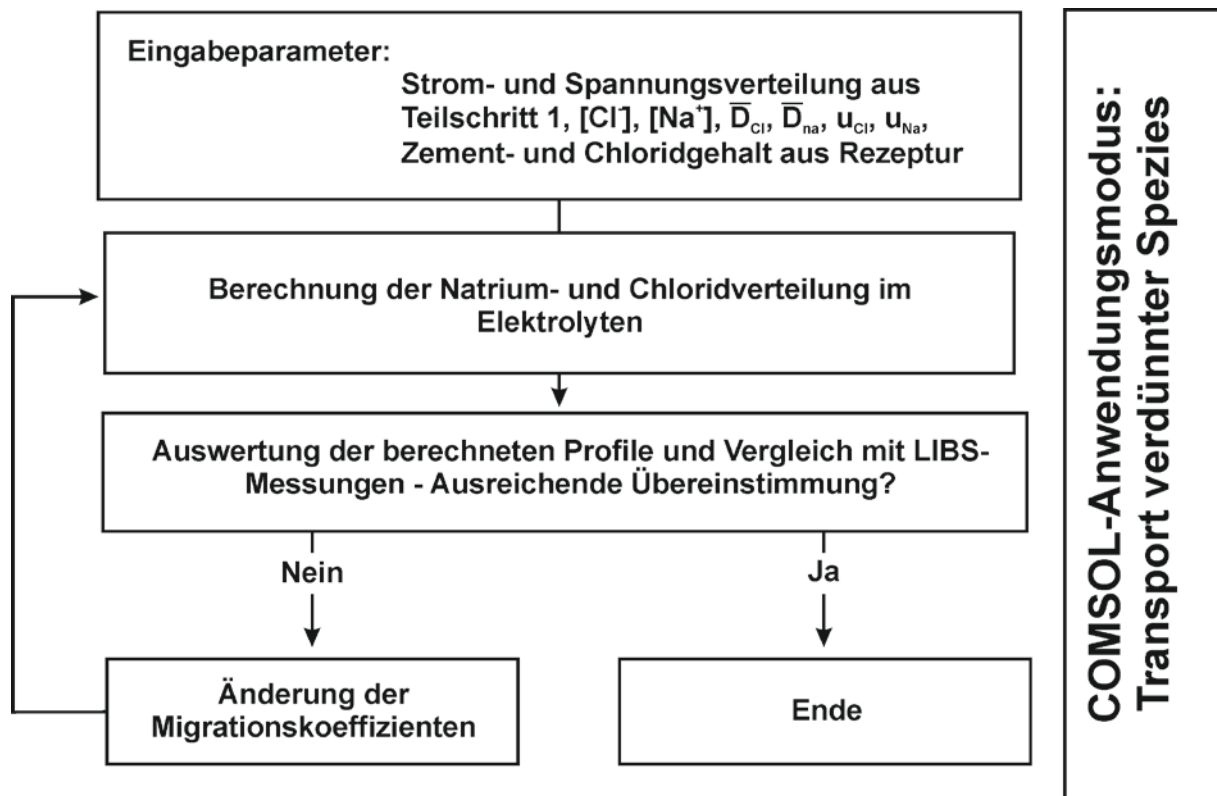


Abbildung 57: Ablaufschema zur Ermittlung Chlorid- und Natriumverteilung nach 12-monatigem Betrieb der Migrationsplatten

Abbildung 58 zeigt exemplarisch und vergleichend die mittels LIBS gemessenen sowie mit Hilfe der COMSOL-Software errechneten Ionenverteilungsprofile des Probekörpers M-VII nach 12-monatigem Betrieb. Der Bereich zwischen den Elektroden wird sowohl hinsichtlich des Betrages der Chlorid- und Natriumgehalte als auch hinsichtlich der Größe der Standardabweichungen, welche als Fehlerbalken dargestellt sind, verhältnismäßig gut durch die numerische Simulation abgebildet. Die minimalen gemessenen Chloridgehalte liegen bei etwa 0,4 M%-Cl/CEM, was in guter Übereinstimmung mit dem sog. „Richartz-Kriterium“ [155] steht, welches in etwa die Chloridbindekapazität von Portlandzement (CEM I) darstellt. Da chemisch gebundene Chloride nicht als Ionen im Porenwasser gelöst sind, sondern als schwerlösliche Komplexe wie z.B. Aluminatmonochlorid bzw. Friedel'sches Salz: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ in die Zementsteinmatrix eingebaut werden, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass es sich auch im vorliegenden Fall um gebundenes Chlorid handelt, welches nicht aufgrund der Feldwirkung von der Kathode zur Anode transportiert wird. Unter der Voraussetzung der Richtigkeit dieser Annahme lässt sich die Parallelverschiebung zwischen gemessenem und gerechnetem Chloridprofil erklären. Betrachtet man die Bereiche, welche nicht zwischen den Elektroden liegen, lassen sich sehr große Unterschiede zwischen gerechnetem und gemessenem Profil, sowohl hinsichtlich des Chlorid- als auch bezüglich des Natriumprofils feststellen. In diesen Bereichen überlagern sich offenbar mehrere Effekte, so dass die numerische Approximation der vorhandenen Daten erschwert wird. Denkbar sind in diesem Zusammenhang Einflüsse aus Konvektion, welche durch das Austrocknen des Probekörpers stattfinden, ein verändertes Porengefüge im oberflächennahen Bereich des Probekörpers oder die Kombination des zuvor genannten. Weitere Überlegungen hinsichtlich der Ursachen dieser „Randeffekte“ sollen nicht angestellt werden, da ohne schlüssige Untersuchungen lediglich Vermutungen und Spekulationen angestellt werden können, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht zielführend sind.

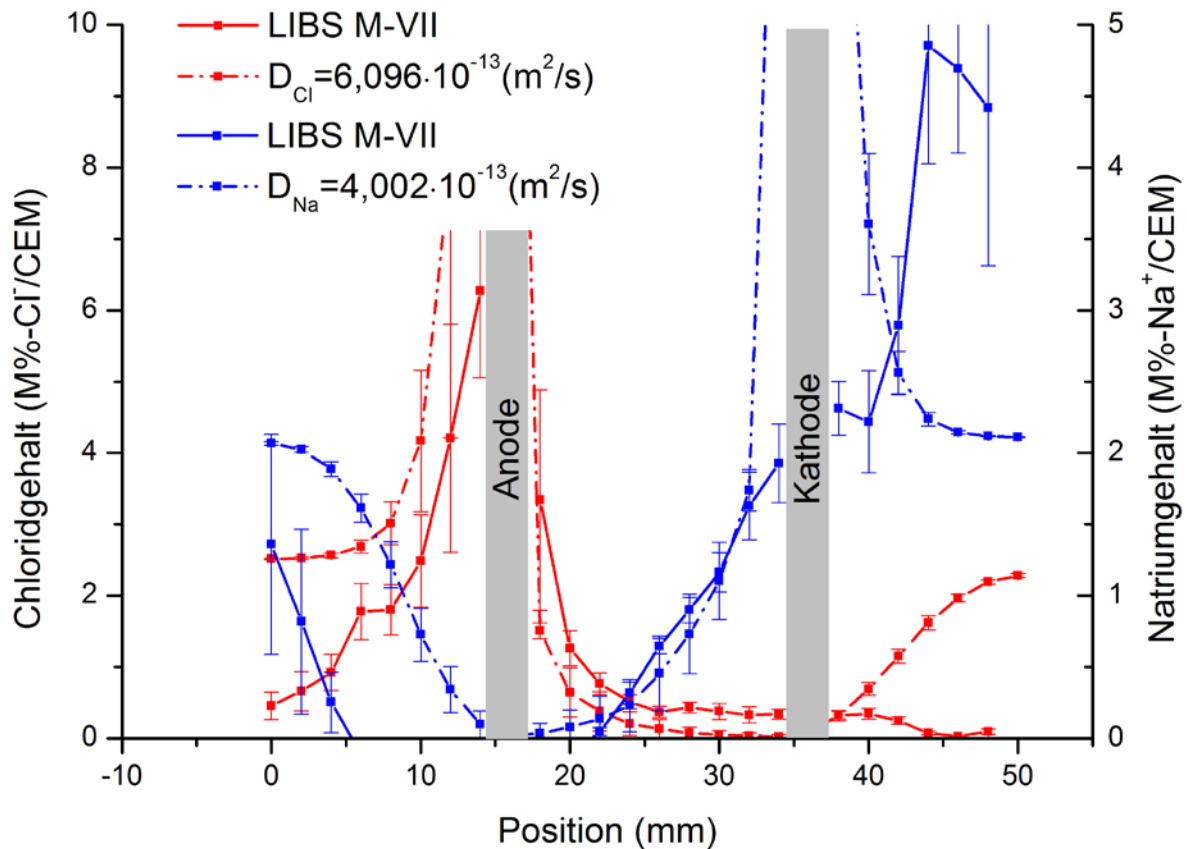


Abbildung 58: Vergleichende Darstellung der errechneten sowie der gemessenen Natrium- und Chloridverteilungsprofile im Probekörper M-VII nach 12 monatigem Betrieb

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass mögliche Konvektionsprozesse, welche bei der numerischen Approximation der Daten nicht berücksichtigt werden eine zusätzliche Fehlerquelle bei der Ermittlung der Migrationskoeffizienten darstellen. Es ist zwar wahrscheinlich, dass starke Konvektion, wie es auch die gezeigten Profile vermuten lassen, lediglich im oberflächennahen Bereich der Proben stattfindet, vgl. hierzu z.B. [16], und auch nur hier einen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis hat, jedoch sollte dieser Aspekt bei der Bewertung der Ergebnisse nicht unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 41: Mit COMSOL berechnete Migrationskoeffizienten und Leitfähigkeiten der Migrationsplatten

Probekörper (-)	U_{Treib} (V)	ΔU_{mean} (V)	i_{mean} (A/m ²)	ρ (S/m)	\bar{D}_{Cl} (m ² /s)	\bar{D}_{Na} (m ² /s)
M-I	1,5	0,350	0,07954	0,00474	$6,096 \cdot 10^{-13}$	$4,002 \cdot 10^{-13}$
M-II	1,5	0,214	0,06843	0,00664	$1,016 \cdot 10^{-12}$	$6,67 \cdot 10^{-13}$
M-III	1,5	0,172	0,07574	0,00915	$4,064 \cdot 10^{-13}$	$2,664 \cdot 10^{-13}$
M-IV	1,5	0,108	0,04889	0,00941	$1,016 \cdot 10^{-12}$	$6,67 \cdot 10^{-13}$
M-V	1,5	0,327	0,01815	0,00115	$1,524 \cdot 10^{-13}$	$1,001 \cdot 10^{-13}$
M-VI	2,5	0,957	0,22454	0,00488	$3,048 \cdot 10^{-13}$	$2,001 \cdot 10^{-13}$
M-VII	2,5	0,698	0,24537	0,00731	$6,096 \cdot 10^{-13}$	$4,002 \cdot 10^{-13}$
M-VIII	2,5	0,343	0,15093	0,00915	$1,016 \cdot 10^{-12}$	$6,67 \cdot 10^{-13}$
M-IX	2,5	0,543	0,27824	0,01065	$2,032 \cdot 10^{-12}$	$1,334 \cdot 10^{-12}$
M-X	3,5	1,553	0,33657	0,00451	$3,048 \cdot 10^{-13}$	$2,001 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 41 zeigt die nach der o.g. Vorgehensweise ermittelten Leitfähigkeiten und Migrationskoeffizienten der untersuchten Migrationsplatten.

Minagawa et. al [156] konnten zeigen, dass zwischen dem spezifischen Widerstand von Mörtelproben und deren scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} für Chlorid, welcher nach der „JSCCE-G572-2003: Test method for apparent diffusion coefficient of chloride ion in concrete by immersion in salt water“ bestimmt wurde, ein Zusammenhang der Form: $D_{app} = a \cdot \frac{1}{r^\alpha}$ besteht. Abbildung 59 zeigt die mit Hilfe der COMSOL-Software ermittelten Migrationskoeffizienten \bar{D}_{Cl} als Funktion des spezifischen Widerstandes der Probekörper.

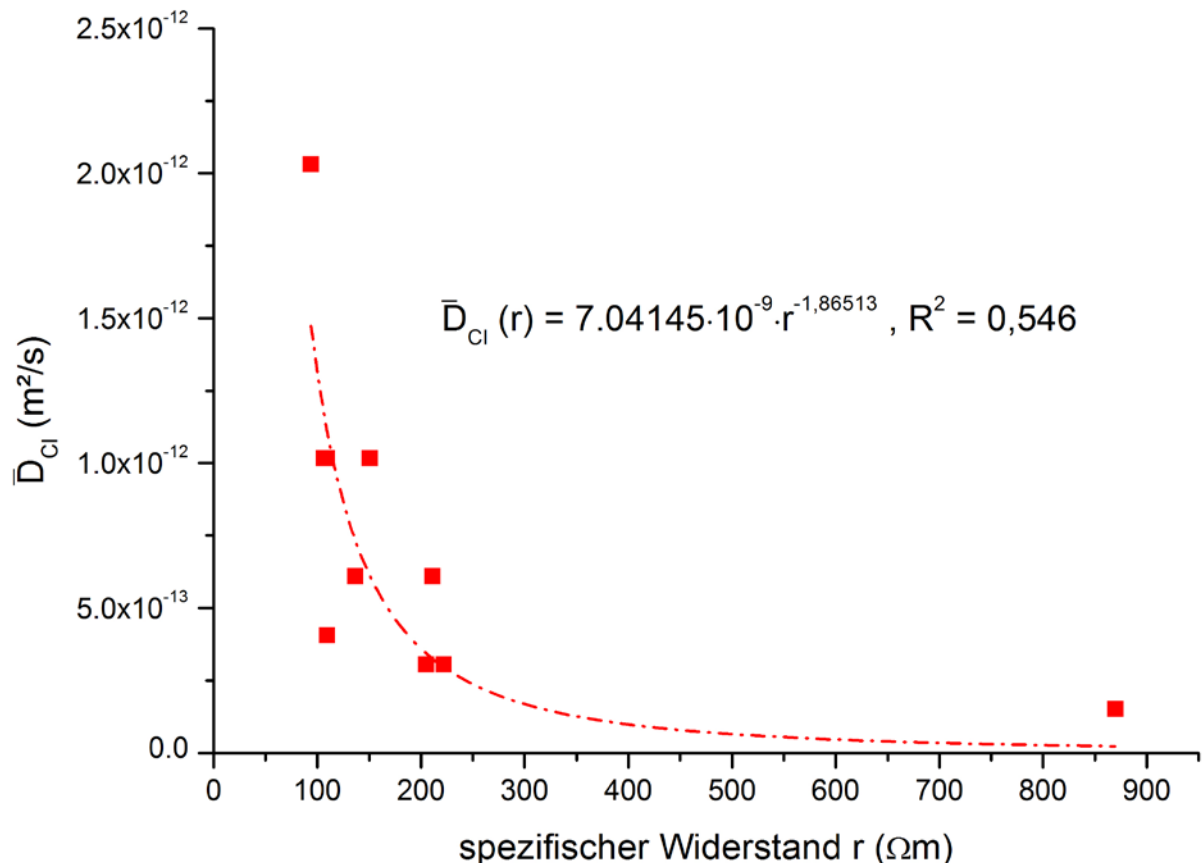


Abbildung 59: Graphische Darstellung der mit COMSOL berechneten Chloridmigrationskoeffizienten als Funktion des spezifischen Widerstandes der Probekörper

Die Anwendung der von Minagawa et. al. vorgeschlagenen Beziehung zwischen spezifischem Widerstand und scheinbarem Diffusionswiderstand auf die Ergebnisse der numerischen Simulation liefert folgende Ergebnisse:

$$\bar{D}_{Cl^-}(r) = 7,04145 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{1}{r^{1,86513}}, R^2 = 0,546 \quad (40)$$

$$\bar{D}_{Na^+}(r) = 4,61982 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{1}{r^{1,86501}}, R^2 = 0,545 \quad (40a)$$

Ein signifikanter Einfluss aus der angelegten Treibspannung lässt sich aus den vorliegenden Daten nicht ableiten, so dass die bereits von McGrath und Hooton [152] gezeigte Unempfindlichkeit der Migrationskoeffizienten gegen Änderungen der Treibspannung bestätigt wird.

IV.3.2.2 *Ergebnisse der Untersuchungen zur Ionenmigration in Lollipopprobekörpern*

Die Berechnung der Änderung der Chlorid- und Natriumverteilung in den Lollipopprobekörpern erfolgte analog zu den in den Abbildungen 56 und 57 dargestellten Ablaufschemata mit dem Unterschied, dass die Migrationskoeffizienten aus Gleichung 40 und 40a über die spezifischen Leitfähigkeiten der Lollipopprobekörper als Eingangsparameter einfließen.

Die Stromdichten und Spannungsabfälle zwischen Anode und Kathode wurden direkt am Probekörper gemessen. Abbildung 60 zeigt die für die numerischen Berechnungen verwendete Geometrie. Auf die Untersuchung unterschiedlicher Polarisationszeiträume sowie der daraus resultierenden Effekte muss aus den bereits weiter oben dargelegten Gründen verzichtet werden, so dass im Folgenden lediglich der Zustand der Proben nach Abschluss der Untersuchungen ($t = 12$ Monate) gezeigt wird.

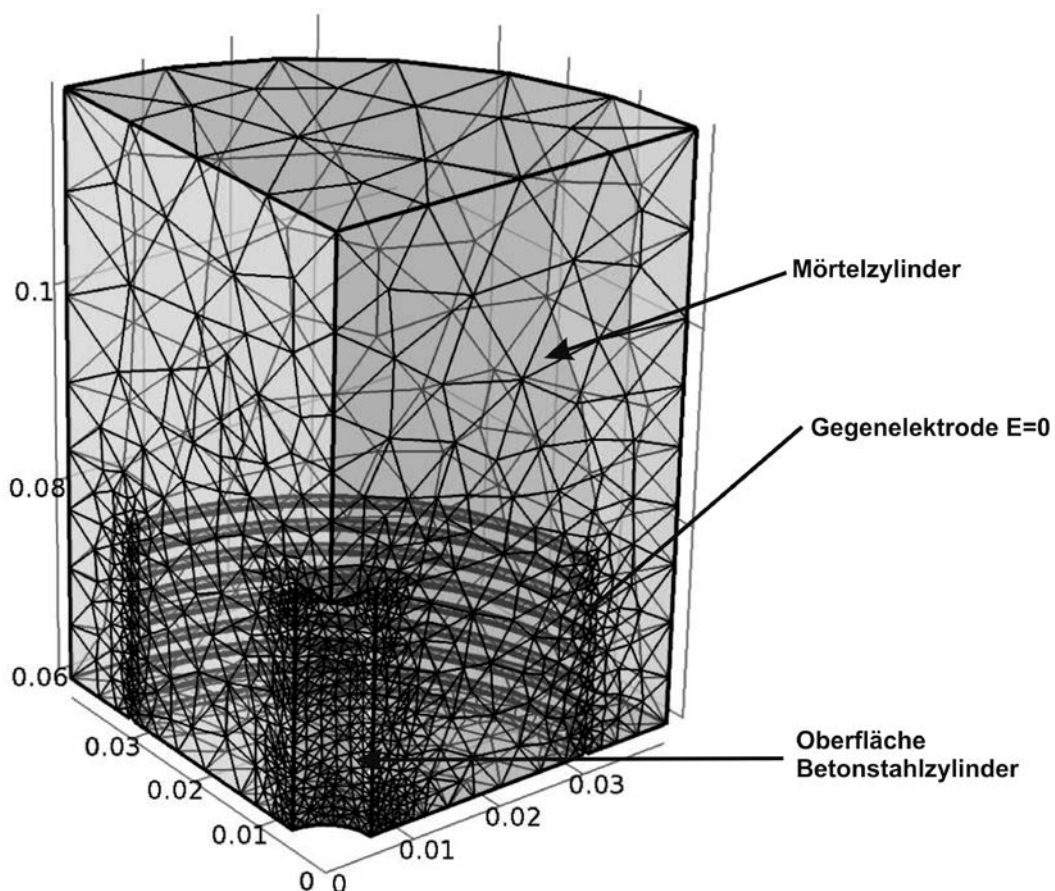


Abbildung 60: Geometrie und Vernetzung der zur numerischen Simulation verwendeten Probekörper, x,y und z (m)

Zur Berechnung der Feldverteilung sowie der zeitabhängigen Änderung der Natrium- und Chloridverteilung im Probekörper musste wegen der Rotationssymmetrie des Probekörpers ein 3D-Modell erstellt werden. Das Ausnutzen der weiteren Symmetriebedingungen ermöglichte eine ausreichend feine Vernetzung der Geometrie bei annehmbaren Rechenzeiten. Die Auswertung der Messdaten erfolgte analog zu den im vorherigen Kapitel beschriebenen Vorgehensweisen. Die mit Hilfe der LIBS-Methode ermittelten Profile wurden mit den Kalibrierkurven errechnet, die auch schon bei den Migrationsplatten eingesetzt wurden. Die Ermittlung der Betriebsdaten der

Lollipopprobekörper (Strom und Spannungsabfall im Elektrolyten) erfolgte manuell über 10 Ω Shuntwiderstände bzw. mittels Ausschaltmessungen.

Die Abbildungen 61 bis 64 zeigen exemplarisch und vergleichend die mit LIBS gemessenen sowie die mit COMSOL berechneten Ionenverteilungsprofile für Chlorid und Natrium der Probenserien 1, 4, 5 und 6.

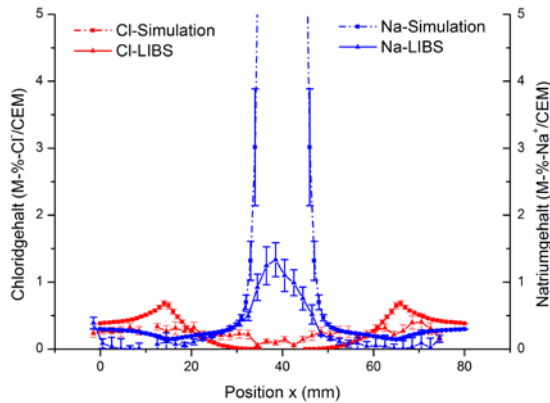


Abbildung 61: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Migrationsversuche, Serie 1

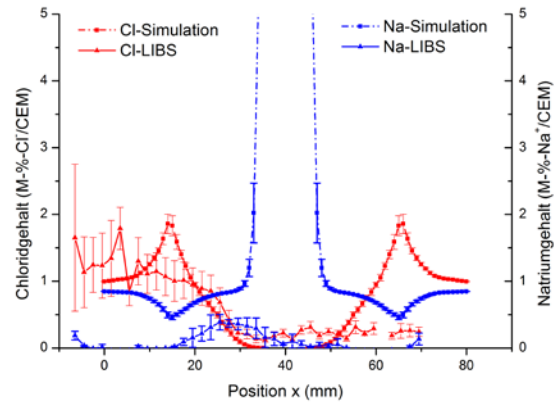


Abbildung 62: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Migrationsversuche, Serie 4

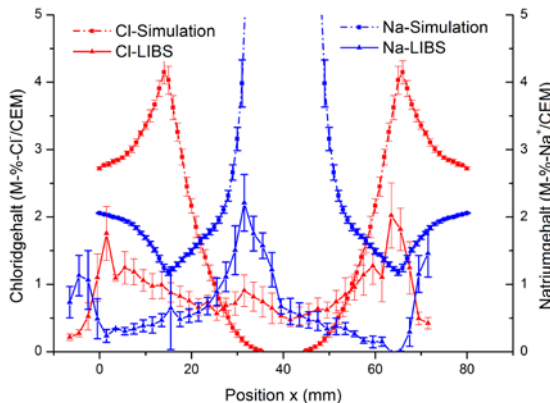


Abbildung 63: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Migrationsversuche, Serie 5

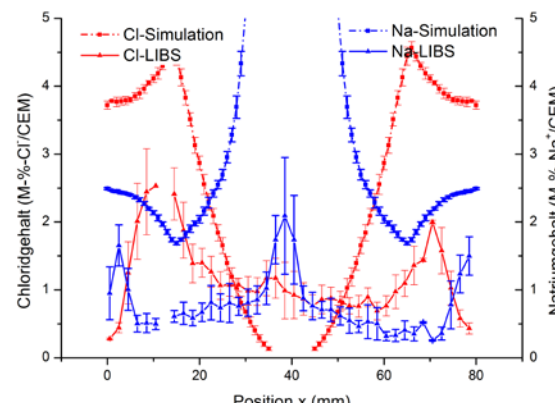


Abbildung 64: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Migrationsversuche, Serie 6

Die Probekörper der Serien 1 und 4 wurden nominell ohne Chlorid hergestellt. Wie aus Abbildung 61 erkennbar beträgt der Grundgehalt an Chlorid etwa 0,3 M-%. Der Grundgehalt ist jedoch mehr oder minder gebunden, so dass nur eine geringfügige Umverteilung erkennbar ist. Der Natriumgrundgehalt hingegen unterliegt offenbar vollständig der Feldwirkung, so dass eine messbare und signifikante Umverteilung der Natriumgehalte im Probekörper erkennbar ist. Bei Serie 4 liegt im betrachteten Probekörper etwa zwischen 0 und 30 mm ein deutlich erhöhter Chloridgehalt vor. Die einseitige Intensitätsverteilung legt die Vermutung nahe, dass die Erhöhung des Chloridgehaltes durch eine externe Chloridquelle hervorgerufen wurde. Abbildung 65 zeigt einen Ausschnitt der mittels LIBS gescannten Oberfläche der betrachteten Probe der Serie 4. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Messdaten durch den am Rand positionierten Abstandhalter beeinflusst wurden. Zur Klärung der Fragestellung, ob es sich dabei um ein singuläres Ereignis handelt, oder aus dem besagten Abstandhalter tatsächlich Chlorid eluiert wurde, wurden die Proben im Anschluss an die LIBS Messungen nasschemisch hinsichtlich ihrer Chloridgehalte analysiert.

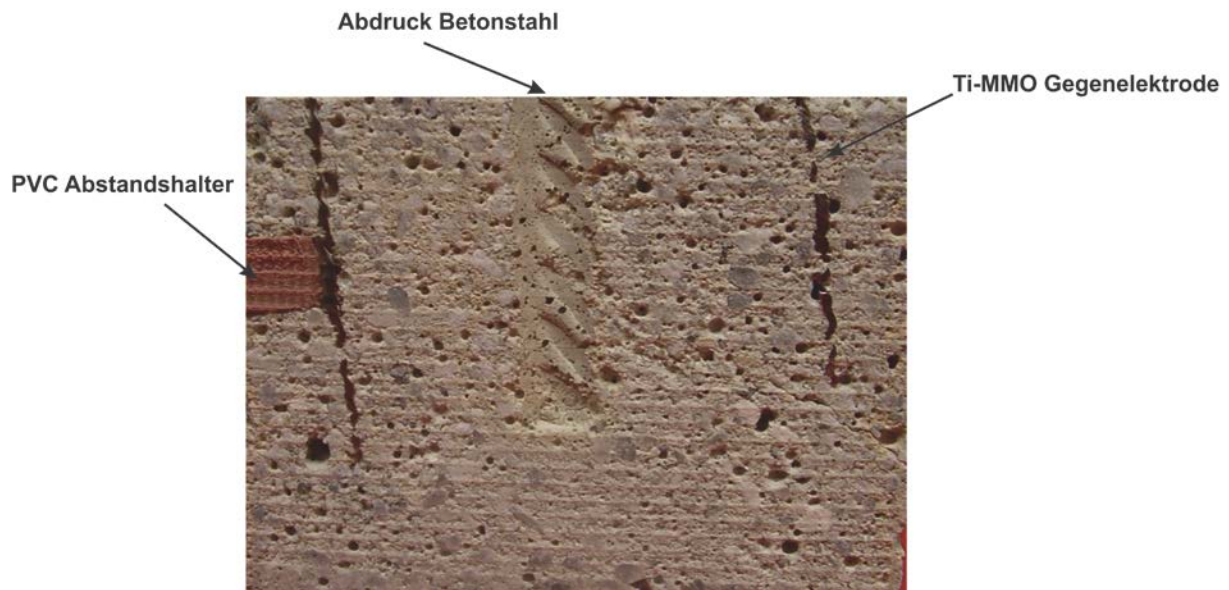


Abbildung 65: Aufnahme der Mörtelprobe der Serie 4, an welcher die in Abbildung 62 dargestellten Profile gemessen wurden

Die Ergebnisse der nasschemischen Analyse sowie der Simulationsrechnungen sind in Tabelle 42 zusammengefasst.

Tabelle 42: Ergebnisse der Simulationsrechnungen sowie der nasschemischen Chloridanalyse der Lollipopproben nach 12 monatigem Betrieb

Serie	Chloridgehalt (M%Cl/CEM)	$\Delta U_{Elektrolyt}$ (V)	i_{mean} (A/m ²)	ρ (S/m)	r (Ω m)	\bar{D}_{Cl} (m ² /s)	\bar{D}_{Na} (m ² /s)
1	0,4	0,232	-0,289815	$9,907 \cdot 10^{-3}$	101	$1,289 \cdot 10^{-12}$	$8,459 \cdot 10^{-13}$
2	2,5	0,142	-0,133883	$7,748 \cdot 10^{-3}$	134	$7,620 \cdot 10^{-13}$	$5,002 \cdot 10^{-13}$
3	3,9	0,037	-0,074508	$1,598 \cdot 10^{-2}$	63	$3,140 \cdot 10^{-12}$	$2,061 \cdot 10^{-12}$
4	1,0	0,284	-0,229311	$6,402 \cdot 10^{-3}$	156	$5,704 \cdot 10^{-13}$	$3,745 \cdot 10^{-13}$
5	2,5	0,165	-0,229800	$1,105 \cdot 10^{-2}$	91	$1,578 \cdot 10^{-12}$	$1,036 \cdot 10^{-12}$
6	3,2	0,102	-0,200376	$1,558 \cdot 10^{-2}$	61	$2,998 \cdot 10^{-12}$	$1,698 \cdot 10^{-12}$
10	1,3	0,363	-0,050376	$1,099 \cdot 10^{-3}$	910	$2,132 \cdot 10^{-14}$	$1,400 \cdot 10^{-14}$
11	2,4	0,054	-0,006424	$9,444 \cdot 10^{-4}$	1059	$1,607 \cdot 10^{-14}$	$1,055 \cdot 10^{-14}$
12	3,7	0,070	-0,024190	$2,741 \cdot 10^{-3}$	365	$1,173 \cdot 10^{-13}$	$7,699 \cdot 10^{-14}$

Die Überprüfung der Geometriekonstanten nach Gleichung 39 liefert einen Wert von $\alpha = 125,6 \text{ m}^{-1}$ mit einer Standardabweichung von $s = 1,47 \text{ m}^{-1}$, sodass ein signifikanter Einfluss aus geometrischen Abweichungen ausgeschlossen werden kann. Die zum Teil deutlichen Unterschiede zwischen gemessenen und gerechneten Profilen sind demnach aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine unzureichende Kalibrierung zurückzuführen. Während am Beispiel der Serie 6 zumindest die Gradienten in Nähe der Gegenelektrode gute Übereinstimmungen zeigen und der gebundene Anteil an Chloriden im Mörtel mit etwa einem Masseprozent beziffert werden kann, weisen die

Unterschiede bei der Serie 5, gerade hinsichtlich der maximalen Chloridgehalte auf wesentliche Mängel bei der Kalibrierung hin. Berücksichtigt man die Ergebnisse anderer, z.B. von Elsner et al. [39, 48] oder von Li und Page [46], kann man davon ausgehen, dass der Migrationskoeffizient für Chlorid keine konstante Größe darstellt. Aufgrund des sich verhältnismäßig langsam einstellenden Gleichgewichtes zwischen gebundenen und freien Chloriden ist zu erwarten, dass mit sinkender Chloridkonzentration in der Betonporenlösung der Migrationskoeffizient ebenfalls sinkt. Für den Fall, dass überwiegend gebundene Chloride in der Zementsteinmatrix vorhanden sind und kaum noch freie Chloride im Betonporenwasser, konvergiert \bar{D}_{Cl^-} gegen null. Die Quantifizierung dieses Effektes allein anhand der nach 12 monatigem Betrieb gemessenen Profile ist nicht möglich, er sollte jedoch bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Die LIBS-Messungen zeigen eindeutig, dass die im Porenwasser gelösten Chloride unter den gewählten Versuchsbedingungen migrieren und mit Migrationskoeffizienten gerechnet werden kann, welche typisch für Mörtel und Beton sind. Der Einfluss der Chloridbindekapazität zeigt sich deutlich in den ermittelten Profilen. Bei der Quantifizierung der Chloridgehalte müssen jedoch die verhältnismäßig großen Ungenauigkeiten bei der Kalibrierung berücksichtigt werden.

IV.3.2.3 Änderung des Korrosionszustandes der Stahlproben in Lollipopkörpern durch kathodische Polarisation

Die Beurteilung der Änderung der Korrosionszustände der Stahlproben in den Lollipopprobekörpern sollte analog zu den Untersuchungen in künstlichen Betonporenlösungen mit Hilfe zweier unterschiedlicher elektrochemischer Methoden erfolgen. Anhand der auf Ruhepotentialniveau aufgezeichneten Impedanzspektren, sollten in einem ersten Schritt die Korrosionsbereitschaft und die maßgeblichen Kontrollanteile an der Gesamtreaktion abgeschätzt werden. Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgte durch numerische Approximation unter Verwendung der Ersatzschaltbilder a und b. Insgesamt konnten die gemessenen Impedanzspektren sehr gut mit den beiden gewählten Ersatzschaltbildern abgebildet werden. Die relativen Fehler der einzelnen Schaltelemente waren jedoch, insbesondere bei den Größen R_{ct} und Z_{diff} verhältnismäßig groß, so dass die für den Elektrodenprozess maßgeblichen Faktoren nur mit großer Unsicherheit bestimmt werden konnten. Daraus folgt, dass die Auswertung der Impedanzspektren zwar sehr gut zur qualitativen Abschätzung der Veränderung der Systemzustände herangezogen werden kann, die Quantifizierung der am Elektrodenprozess beteiligten Teilschritte jedoch mit dem nötigen Abstand betrachtet werden muss.

IV.3.2.3.1 Ermittlung des Ausgangszustandes der Lollipopproben

Tabelle 43 zeigt die über jeweils neun Proben gemittelten Ergebnisse der mittels Ersatzschaltbilder ausgewerteten Impedanzspektren aller CEM I-Proben im Ausgangszustand nach 12-monatiger Klimialagerung.

Tabelle 43: Ergebnisse der Auswertung, der vor Beginn der kathodischen Polarisation aufgezeichneten, Impedanzspektren der Serien-1 bis -6

Serie	C_{dl} ($F \cdot cm^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	$Y_{0,CPE}$ ($S \cdot s^\alpha \cdot cm^{-2}$)	α_{CPE} (-)	σ_{diff} (-)	R_s (-)
1	4,87E-04	6,90E+05	3,23E-04	4,50E-01	1,19E+04	1,99E+02
s ¹⁾	1,94E-04	2,93E+01	2,03E-04	1,14E-01	6,30E+01	4,79E+01
2	1,16E-02	1,52E+04	3,22E-04	5,54E-01	1,08E+04	1,42E+02
s ¹⁾	2,12E-02	5,78E+02	5,17E-04	3,92E-01	5,39E+03	6,51E+01
3	2,39E-03	1,24E+04	1,55E-04	5,72E-01	1,38E+04	1,88E+02
s ¹⁾	4,65E-03	7,89E+01	1,80E-04	3,36E-01	3,55E+02	2,08E+01
4	2,50E-04	7,07E+05	6,09E-05	4,69E-01	2,84E+04	3,00E+02
s ¹⁾	3,43E-05	2,75E+01	5,73E-05	2,76E-01	2,84E+02	2,14E+01
5	2,38E-03	5,33E+05	8,66E-05	6,12E-01	1,81E+05	2,65E+02
s ¹⁾	5,20E-03	6,63E+03	4,95E-05	2,52E-01	5,74E+03	3,75E+01
6	2,71E-03	8,42E+03	1,39E-04	3,75E-01	9,02E+03	2,43E+02
s ¹⁾	4,42E-03	1,79E+02	8,35E-05	1,55E-01	6,30E+01	5,54E+01

1) Standardabweichung s

Erwartungsgemäß sinken die Durchtrittswiderstände R_{ct} mit steigendem Chloridgehalt im Mörtelprobekörper. Auffällig ist jedoch, dass die Diffusionsimpedanzen in jedem Fall einen signifikanten Anteil am Elektrodenprozess haben. Tabelle 44 zeigt die Quotienten der Mittelwerte von σ_{diff} und R_{ct} der Serien-1 bis -6.

Tabelle 44: Zusammenstellung der Quotienten aus σ_{diff} und R_{ct} für den Ausgangszustand aller CEM-I Proben

Serie	1	2	3	4	5	6
$\frac{\sigma_{diff}}{R_{ct}} \left(s^{-\frac{1}{2}} \right)$	0,017	0,711	1,113	0,040	0,342	1,071

Das Verhältnis zwischen σ_{diff} und R_{ct} scheint auch in den vorliegenden Mörtelprobekörpern, ähnlich wie bereits bei den Untersuchungen in Lösungen zu beobachten war, ein Maß für die Korrosionsneigung der Stahlproben zu sein. Auffällig hierbei ist, dass bei den Proben in chloridfreiem Mörtel die Quotienten aus σ_{diff} und R_{ct} um etwa zwei Zehnerpotenzen größer sind, als bei den Stahlproben in chloridfreier Betonporenlösung. Der Massentransport hat demzufolge im Mörtel einen deutlich größeren Anteil am Elektrodenprozess als in reinen Lösungen.

Abbildung 66 zeigt die nach Gleichung 33 (S. 61) aus den Mittelwerten von σ_{diff} und R_{ct} berechneten Polarisationswiderstände in Abhängigkeit der Mörtelparameter der CEM-I Proben.

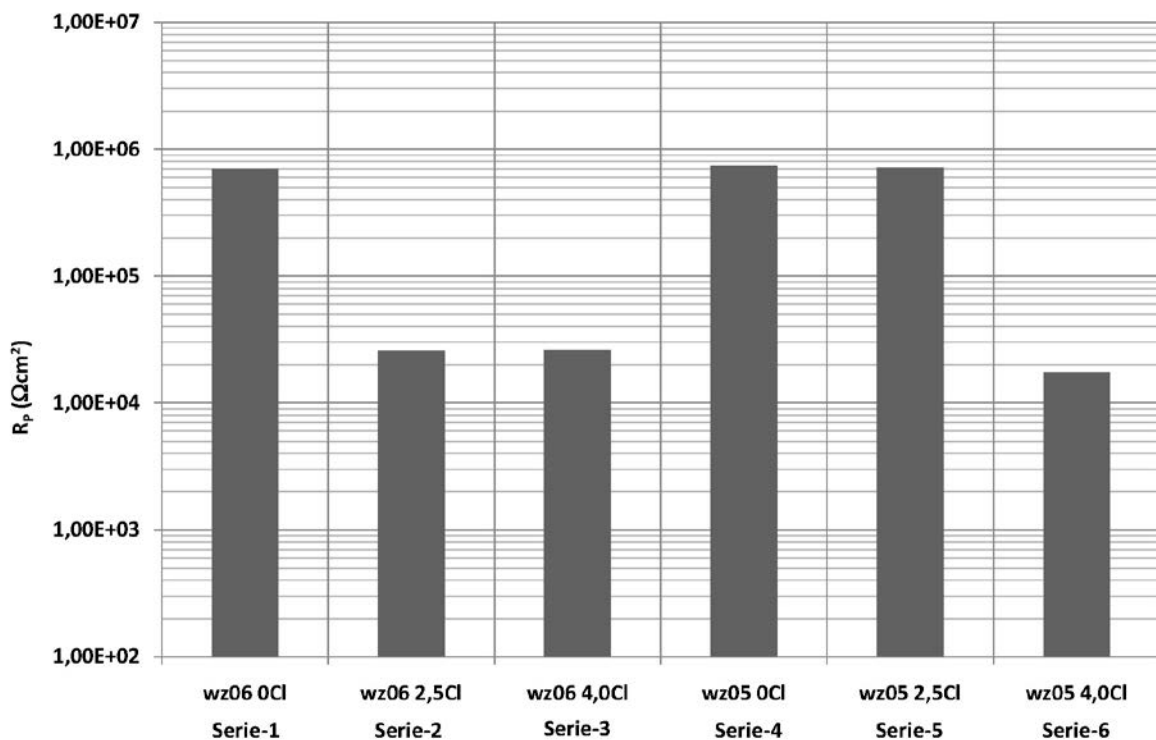


Abbildung 66: Darstellung der nach Gleichung 33 berechneten mittleren Polarisationswiderstände der Serien-1 bis -6

Aus den Polarisationswiderständen lassen sich im Wesentlichen zwei Elektrodenzustände ableiten. Passive Elektroden mit Polarisationswiderständen im Bereich von etwa $7 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}^2$ und aktive

Elektroden mit Polarisationswiderständen im Bereich von etwa $2 \cdot 10^4 \Omega \text{cm}^2$. Diese Werte stehen, unter Berücksichtigung des Flächenbezugs, in guter Übereinstimmung mit den von Beck [30] ermittelten Polarisationswiderständen an Eigenkorrosionsproben, sowie den von Dauberschmidt [157] für Stahlfasern ermittelten Grenzwerten für den Übergang von passiven zu aktiven Proben.

Im Anschluss an die EIS-Messungen wurden die kathodischen Stromdichte-Potential-Kurven aller 81 Lollipopproben aufgezeichnet, bevor diese serienweise (je 9 nominell gleiche Proben) kathodisch dauerpolarisiert wurden. Abbildung 67 zeigt die Mittelwerte der graphisch ermittelten Austauschstromdichten mit den zugehörigen Standardabweichungen als Fehlerbalken.

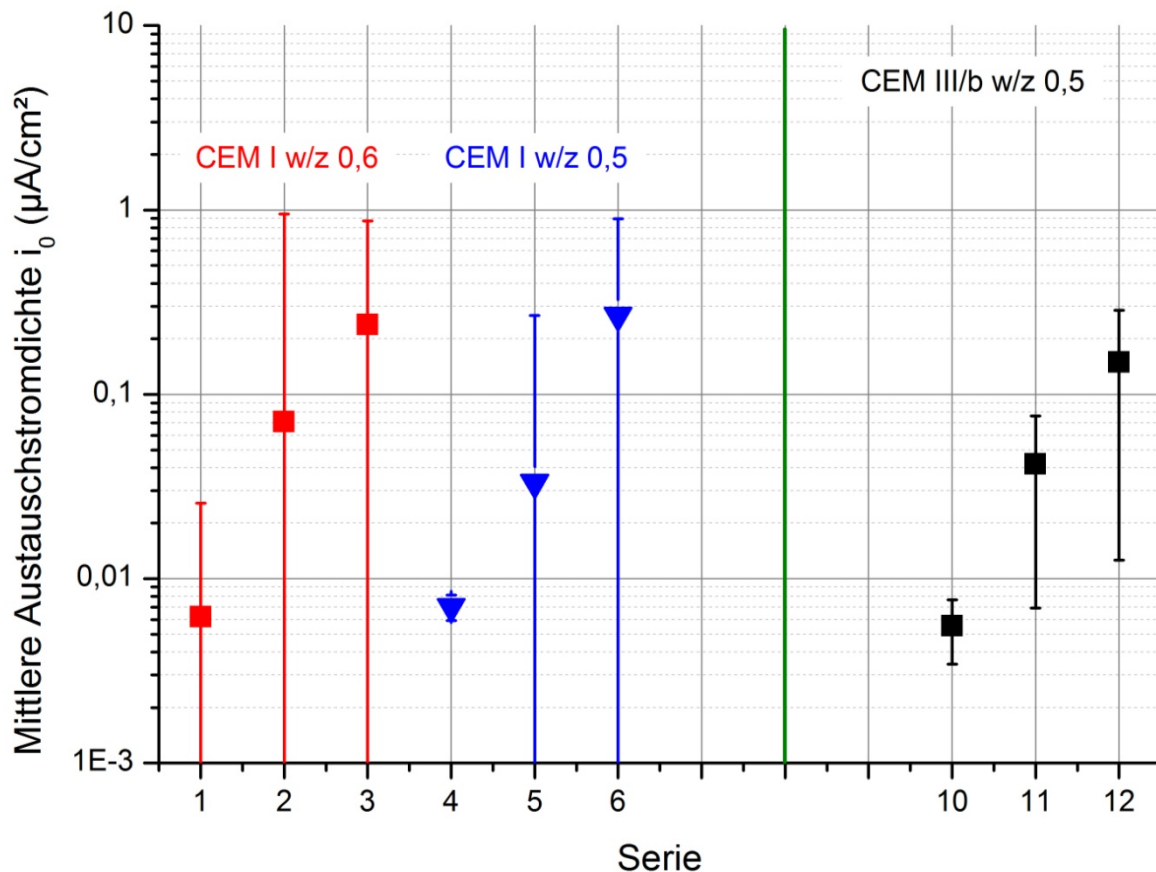


Abbildung 67: Mittelwerte und Standardabweichungen der anhand der kathodischen SPKn graphisch ermittelten Austauschstromdichten Serien 1-12

Die Höhe der mittleren Austauschstromdichte korreliert sehr gut mit den Chloridgehalten der Probenkörper. Anders als bei den in Abbildung 66 dargestellten Polarisationswiderständen zeigt sich für die Austauschstromdichten ein differenzierteres Bild. Die Randparameter, unter denen die SPKn aufgezeichnet wurden, waren identisch zu denen, die schon im Rahmen der Lösungsversuche angewendet wurden ($dE/dt = 0,05 \text{ mV/s}$). Die qualitativen Unterschiede hinsichtlich der Aussage der gezeigten Werte, lassen sich plausibel durch die stärkere Berücksichtigung der Diffusionsimpedanzen bei der Berechnung der Polarisationswiderstände nach Gleichung 33 erklären. Ob die aus den Impedanzspektren abgeleiteten Polarisationswiderstände oder die anhand der kathodischen SPKn graphisch ermittelten Austauschstromdichten die Korrosionsbereitschaft der Systeme genauer beschreiben, lässt sich ohne Weiteres nicht sagen. Eine solche Aussage ist jedoch im Hinblick auf die Zielstellung der Untersuchungen nicht relevant, da nicht die Systemzustände an sich untersucht werden sollen, sondern ihre Veränderung gegenüber dem Ausgangszustand. Der Vergleich der

beiden gezeigten Parameter verdeutlicht jedoch, dass Auswerte- und Messmethode einen signifikanten Einfluss auf das Untersuchungsergebnis haben können. Die im Folgenden dargestellten Untersuchungen zur zeitlichen Veränderung der Korrosionszustände der Proben wurden daher zumindest mit Hilfe zweier unterschiedlicher Untersuchungsmethoden durchgeführt. Ausnahme hiervon bilden die CEM III/b-Proben, bei denen die Auswertung der Impedanzspektren, aufgrund der vergleichsweise hohen Elektrolytwiderstände, nicht zielführend war.

IV.3.2.3.2 Veränderungen der Korrosionszustände der Lollipopproben

Zur Ermittlung der durch die kathodische Polarisation der Proben hervorgerufene Veränderung der Systemzustände wurden nach drei, sechs und zwölf Monaten sowohl Impedanzspektren als auch SPKn an jeweils drei der insgesamt neun Proben einer Serie aufgezeichnet. Vor Beginn der elektrochemischen Untersuchungen wurden die Proben 14 Tage lang depolarisiert, um die Erfassung der relevanten Parameter auf dem Niveau der Freien Korrosionspotentiale zu ermöglichen. Die Tatsache, dass lediglich an drei von neun Proben je Zeitschritt Messungen durchgeführt wurden, war zum einen dem Umstand geschuldet, dass die übrigen Proben nicht länger als maximal 24 h von der Spannungsversorgung getrennt sein sollten, sowie den weiteren Untersuchungen zur Umverteilung der Chloride im Probekörper, welche die Zerstörung der Probekörper mit sich brachten.

Die Abbildungen 68 bis 70 zeigen exemplarisch die Veränderungen der Impedanzspektren ausgewählter Proben bei Angabe der im Polarisationszeitraum geflossenen Ladungsmenge.

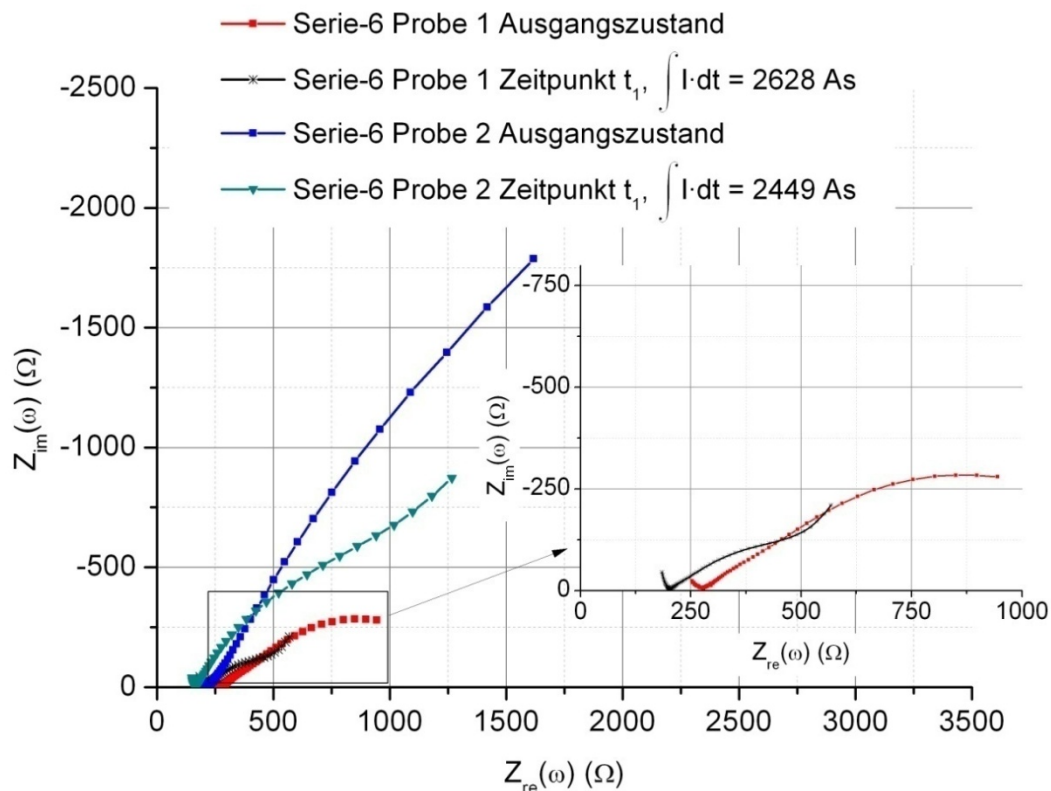


Abbildung 68: Vergleichende Darstellung der Impedanzspektren (Nyquist-Plots) der Proben 1 und 2 der Serie-6 vor erstmaliger kathodischer Polarisation und nach etwa 3-monatiger kathodischer Polarisation

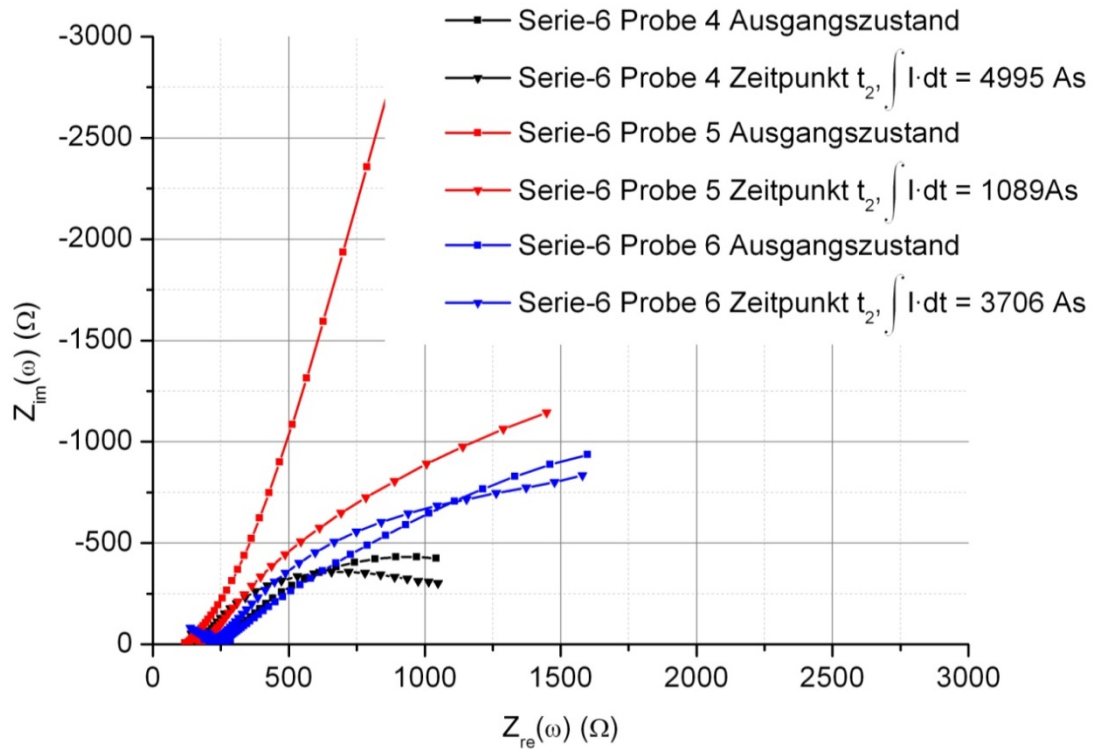


Abbildung 69: Vergleichende Darstellung der Impedanzspektren (Nyquist-Plots) der Proben 4, 5 und 6 der Serie-6 vor erstmaliger kathodischer Polarisation und nach etwa 6-monatiger kathodischer Polarisation

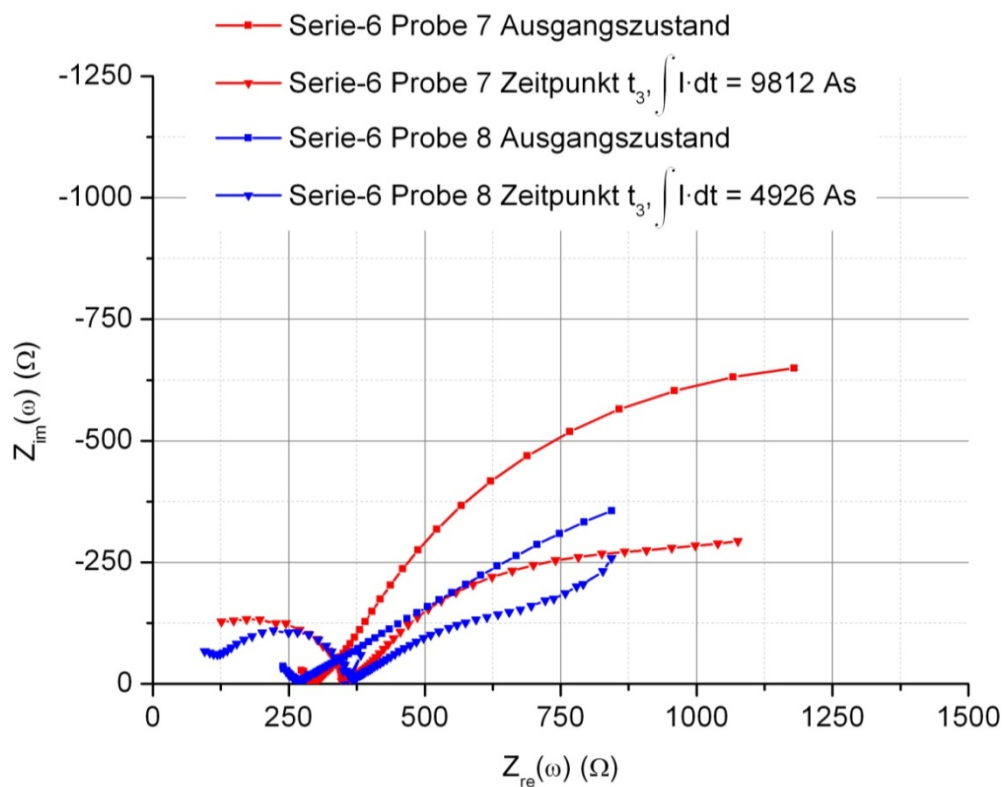


Abbildung 70: Vergleichende Darstellung der Impedanzspektren (Nyquist-Plots) der Proben 7 und 8 der Serie-6 vor erstmaliger kathodischer Polarisation und nach etwa 12-monatiger kathodischer Polarisation

Es fällt auf, dass die Systemimpedanzen nach der kathodischen Polarisation insgesamt kleiner geworden sind. Weiterhin lässt sich feststellen, dass die während des Polarisationszeitraumes geflossene Ladung offensichtlich mit der Korrosionsbereitschaft des Systems korreliert. Die in den Abbildungen 68 und 69 dargestellten Proben weisen darauf hin, dass mit steigender Elektrodenimpedanz die geflossene Ladungsmenge geringer wird und dass der Elektrolytwiderstand hierfür nicht die maßgebende Größe ist. Demgegenüber zeigt sich bei Vergleich aller Serien miteinander ein entgegengesetzter Trend, wie später noch dargelegt werden wird.

In Tabelle 45 sind die Ergebnisse der EIS-Messungen als Verhältniszahlen der einzelnen Teilwiderstände vor und nach kathodischer Polarisation für die Serien 1 bis 6 dargestellt. Die Auswertungen der Serien 10 bis 12 (CEM III/b Proben) lieferten wiederum, wegen der im Verhältnis zu den übrigen Teilwiderständen sehr hohen Elektrolytwiderstände, keine verwertbaren Ergebnisse. Der Eindruck, dass durch die kathodische Polarisation die Systemimpedanzen generell geringer werden, wird qualitativ durch die gezeigten Daten bestätigt. Zwar sind gerade die Durchtrittswiderstände und die Diffusionsimpedanzen mit den größten relativen Fehlern behaftet, so dass die Quantifizierung der Ergebnisse, wie auch schon beim Ausgangszustand, mit dem nötigen Abstand betrachtet werden muss, jedoch sind die qualitativen Unterschiede durchaus signifikant.

Tabelle 45: Ergebnisse der Impedanzmessungen als Verhältniszahlen zwischen Zustand nach kathodischer Polarisation (t_i) (auf Ruhepotentialniveau) und Ausgangszustand (t_0) vor Beginn der Polarisation (ebenfalls auf Niveau der Ruhepotentiale)

Serie	t_i	$\frac{C_{dl}(t_i)}{C_{dl}(t_0)}$	$\frac{R_{ct}(t_i)}{R_{ct}(t_0)}$	$\frac{Y_{0,CPE}(t_i)}{Y_{0,CPE}(t_0)}$	$\frac{\alpha_{CPE}(t_i)}{\alpha_{CPE}(t_0)}$	$\frac{\sigma_{diff}(t_i)}{\sigma_{diff}(t_0)}$	$\frac{R_s(t_i)}{R_s(t_0)}$
	(M)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
1	3	0,98	0,70	0,18	1,37	0,05	1,27
	6	1,49	0,08	0,65	0,86	0,21	2,10
	12	1,54	1,21	1,21	0,75	21,26	1,69
2	3	0,39	0,13	0,25	0,60	0,35	2,48
	6	2,21	0,18	0,61	2,42	0,01	1,49
	12	31,38	0,87	1,52	0,31	4,54	1,23
3	3	84,83	53570,14	1,38	1,24	2,61	1,51
	6	12,02	1,48	0,40	0,44	0,16	1,29
	12	1,98	2,88	0,25	0,96	0,00	1,79
4	3	3,45	0,37	0,59	0,84	0,43	0,92
	6	2,74	0,02	0,73	0,69	0,43	1,09
	12	1,66	0,60	0,89	0,63	0,00	1,45
5	3	1,47	0,03	2,91	1,68	0,61	0,84
	6	0,11	0,00	1,19	0,56	0,00	0,79
	12	0,22	0,00	0,71	0,71	0,00	0,81
6	3	1,53	0,62	1,60	1,07	0,09	0,74
	6	0,70	0,07	6,96	1,42	0,28	0,93
	12	0,50	2,75	0,90	0,64	0,37	1,20

Bei den Serien 10-12 (CEM III/b-Proben) lieferte die numerische Approximation via Ersatzschaltbilder wegen der verhältnismäßig hohen Elektrolytwiderstände keine verwertbaren Ergebnisse

Aus den Beobachtungen lässt sich folgern, dass durch die kathodische Polarisierung die Korrosionsbereitschaft der Systeme erhöht wird. Dieses Phänomen wird häufig bei der elektrochemischen Chloridextraktion beobachtet, vgl. hierzu z.B. [40, 43, 44], und mit einer, durch die starke kathodische Polarisierung, erhöhten Alkalität der Übergangszone Stahl / Beton erklärt. Eine erhöhte Korrosionsbereitschaft bei hohen pH-Werten ist auch im kathodischen Korrosionsschutz unter dem Begriff alkalische Korrosion bekannt und kann vornehmlich bei amphoteren Metallen wie beispielsweise Blei beobachtet werden. Am Eisen kann ein derartiges Phänomen jedoch, vgl. Abbildung 1, nur bei sehr negativen Potentialen, nahe dem Wasserstoffentwicklungspotential, beobachtet werden. Die thermodynamischen Zusammenhänge bei der alkalischen Korrosion werden unter anderem in [7] ausführlich dargelegt.

Abbildung 71 zeigt die Entwicklung der Freien Korrosionspotentiale der Proben der Serien-1 bis 12 in Abhängigkeit von der Polarisationsdauer. Die Potentiale wurden jeweils direkt vor dem Aufzeichnen der Stromdichte-Potential-Kurven, nach etwa 14-tägiger Depolarisation ermittelt. Die horizontale, gestrichelte Linie stellt die Potentialgrenze dar, unterhalb derer es, nach Pourbaix [7], bei einem angenommenen pH-Wert von 14 und einer Ferrate-Konzentration $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l im betreffenden Elektrolytvolumen, zur alkalischen Korrosion kommen kann.

Es ist offensichtlich, dass die Verringerung der Systemimpedanzen im vorliegenden Fall nicht auf das Phänomen „kathodische Korrosion“ zurückführbar ist. Wahrscheinlicher ist es, dass durch die kathodische Polarisierung Oxidschichten auf der Stahloberfläche reduziert und dadurch zunächst deren korrosionshemmende Wirkung verringert wurde. Primär kommt hierfür die Reduktion der Passivschicht auf den passiven Bereichen der Elektrodenoberflächen in Frage, wie sie beispielsweise von Schwenk in [158] erwähnt wird, oder die Reduktion von korrosionshemmenden Deckschichten wie sie von Cox in [159] untersucht wird.

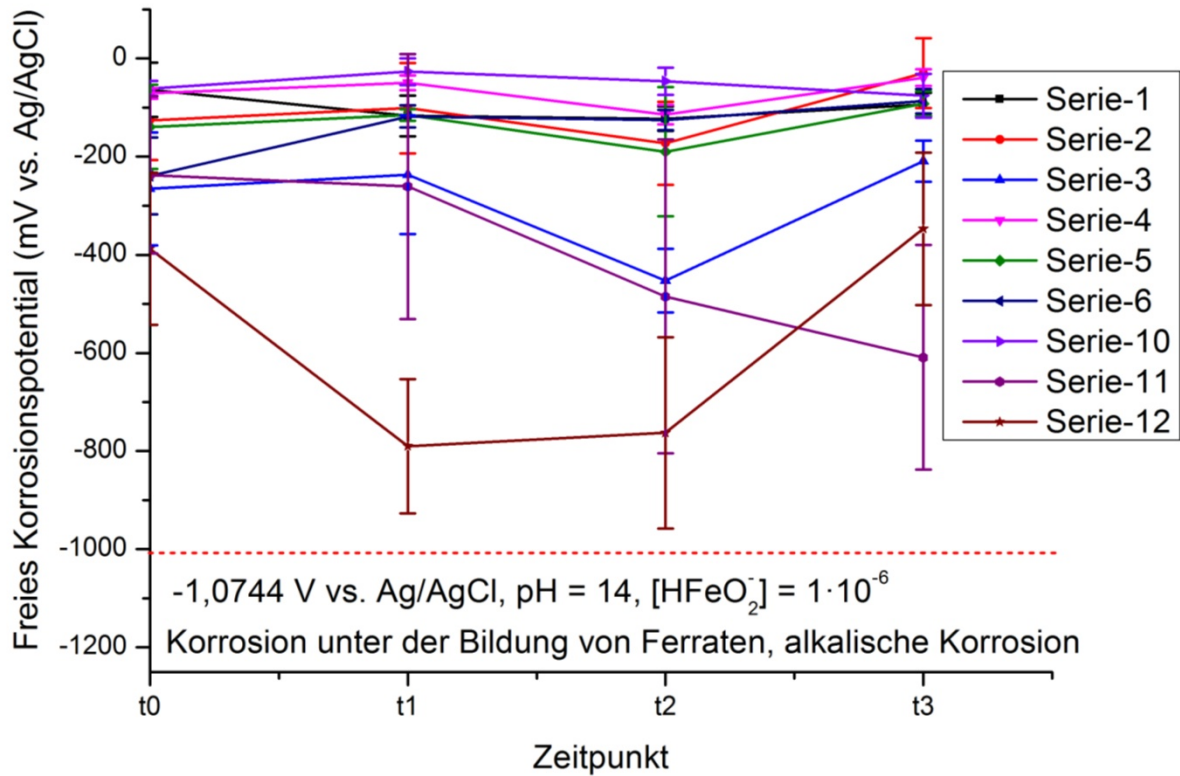


Abbildung 71: Entwicklung der mittleren Freien Korrosionspotentiale der jeweils gleich behandelten Proben der Serien-1 bis 12 in Abhängigkeit von der Polarisationsdauer mit den zugehörigen Standardabweichungen als relative Fehlerbalken, t0: Ausgangszustand, t1 = 3 Monate, t2 = 6 Monate, t3 = 12 Monate

Wie bereits weiter oben angedeutet, lässt sich der in den Abbildungen 68 und 69 erkennbare Zusammenhang zwischen Korrosionsbereitschaft der Elektroden und der während der kathodischen Polarisierung geflossenen Ladungsmenge in der Art nicht verallgemeinern. Abbildung 72 zeigt die mittlere Ladungsmenge in Abhängigkeit von der nominellen Chloridkonzentration der Probekörper für die unterschiedlichen Zemente und w/z-Werte nach 3, 6 und 12 Monaten Polarisationsdauer. Ein Messpunkt stellt jeweils den Mittelwert aus drei artgleichen Probekörpern für ein Zeitintervall dar. Die Standardabweichungen sind als vertikale Fehlerbalken der einzelnen Punkte dargestellt. Interessanterweise nimmt, anders als die Abbildungen 68 und 69 es vermuten ließen, die mittlere Ladungsmenge mit steigendem Chloridgehalt im Probekörper ab.

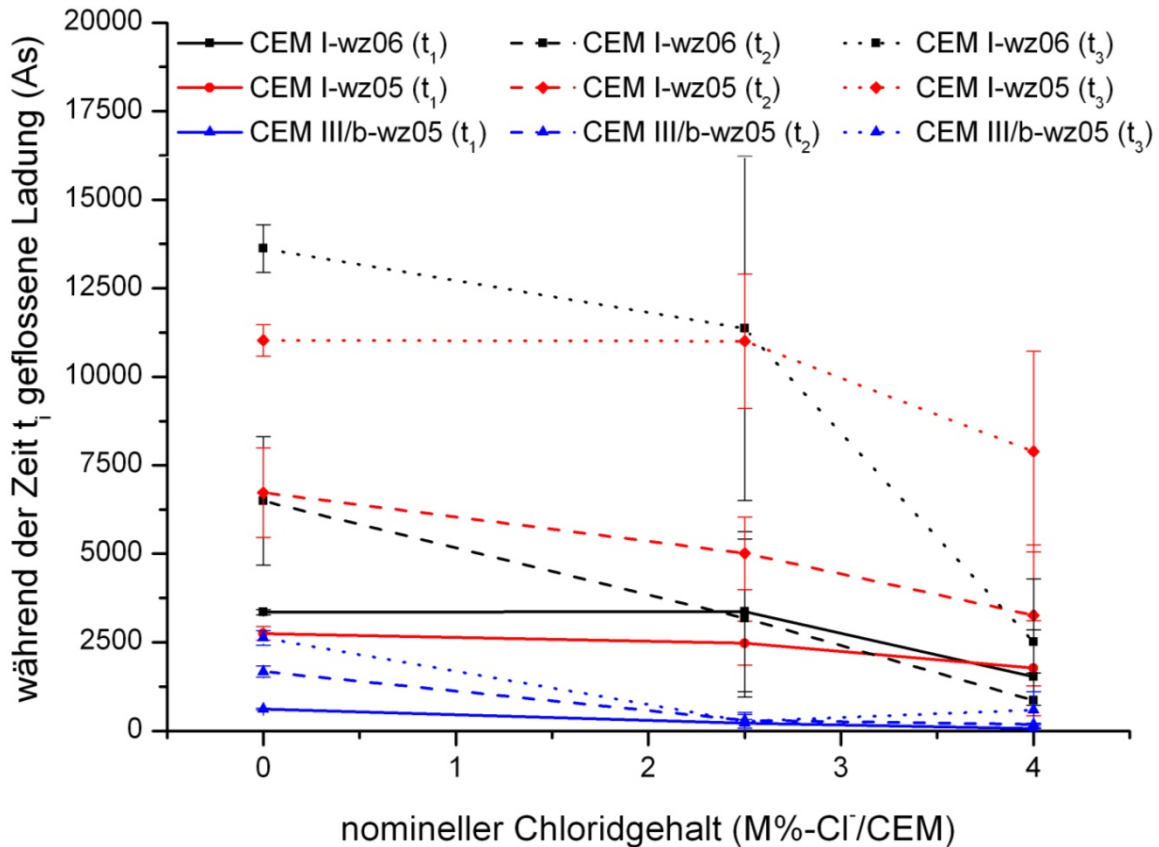


Abbildung 72: Darstellung der mittleren, bei der kathodischen Polarisation, geflossenen Ladungsmenge in Abhängigkeit vom Chloridgehalt der Probekörper zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten

Der gezeigte Effekt kann grundsätzlich auf unterschiedliche Systemwiderstände zurückgeführt werden. Alle Probekörper wurden gleichermaßen mit einer zwischen Anode und Kathode angelegten Treibspannung von 1,5 V betrieben. Die geometrischen Voraussetzungen waren ebenfalls für alle Probekörper gleich. Daraus folgt, dass zwischen Strom und Spannung, bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes: $U = R \cdot I$, am betrachteten System folgender Zusammenhang gelten muss:

$$U_{Treib} = I_{gesamt} \cdot \sum R_i \quad (38)$$

$$\sum R_i = R_{Anode} + R_{Beton} + R_{Kathode} \quad (38a)$$

Der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung wurde in der Literatur bereits ausgiebig für das System Stahl in Beton diskutiert und angewendet, vergleiche z.B. Raupach [14]. Auf Grundlage des Widerstandsmodells und der Tatsache, dass im Vergleich zum Beton signifikante kapazitive Anteile an den Phasengrenzen der beiden Elektroden zum Medium zu erwarten sind, kann bei ausreichend hochohmiger Spannungsmessung, der Spannungsabfall zwischen Anode und Kathode mittels Ausschaltmessungen bestimmt werden. Demnach gilt:

$$I \cdot R_{Beton} = U_{aus} - U_{ein} \quad (39)$$

Wobei U_{aus} die Spannung zwischen den beiden Elektroden nach ausreichend kurzer Ausschaltdauer, U_{ein} die Spannung zwischen den Elektroden bei eingeschalteter Spannungsquelle, I der Stromfluss zwischen den beiden betrachteten Elektroden und R_{Beton} der elektrolytische Widerstand des Beton ist. Eine geeignete Ausschaltzeit lässt sich anhand der Spannungskurve eines einfachen R-C-Gliedes abschätzen:

$$U(t) = U_0 \cdot e^{-\frac{t}{RC}} \quad (40)$$

Damit der Fehler, welcher sich aus der Abschaltzeit und der damit verbundenen „Kondensatorentladung“, das Messergebnis so wenig wie möglich verfälscht, sollte gelten:

$$\Delta U = U(t_2) - U(t_1) = U_0 \cdot e^{-\frac{t_2}{RC}} - U_0 \cdot e^{-\frac{t_1}{RC}} \ll I \cdot R_{\text{Beton}} \quad (41)$$

Im vorliegenden Fall kann U_0 auf der sicheren Seite liegend zu 1,5 V abgeschätzt werden, für $\Delta U = 1\text{mV}$ ergibt sich dann eine maximale Ausschaltzeit von $\Delta t = 1,24\text{ s}$, mit $R=1\text{k}\Omega$ und $C=1 \cdot 10^{-5}\text{ F/cm}^2$, $A = 17\text{ cm}^2$ als konservativ gewählten Randparametern. Die DIN EN 12696 [5] empfiehlt für die Messung von Ausschaltpotentialen Ausschaltzeiten zwischen 0,5 und 1,0 s. Für die Ermittlung der Spannungsabfälle im Beton wurde im vorliegenden Fall eine Ausschaltzeit von etwa 1 s gewählt. Abbildung 73 zeigt die Entwicklung der Ohmschen Spannungsabfälle im Elektrolyten als Funktion der Polarisationszeit. Die einzelnen Werte wurden für die ersten drei Monate als Mittelwerte aus neun Proben, zwischen drei und sechs Monaten als Mittelwerte aus sechs Proben und innerhalb des restlichen Zeitraums aus den verbleibenden drei Proben jeder Serie gebildet. Die zugehörigen Standardabweichungen wurden als vertikale relative Fehlerbalken dargestellt.

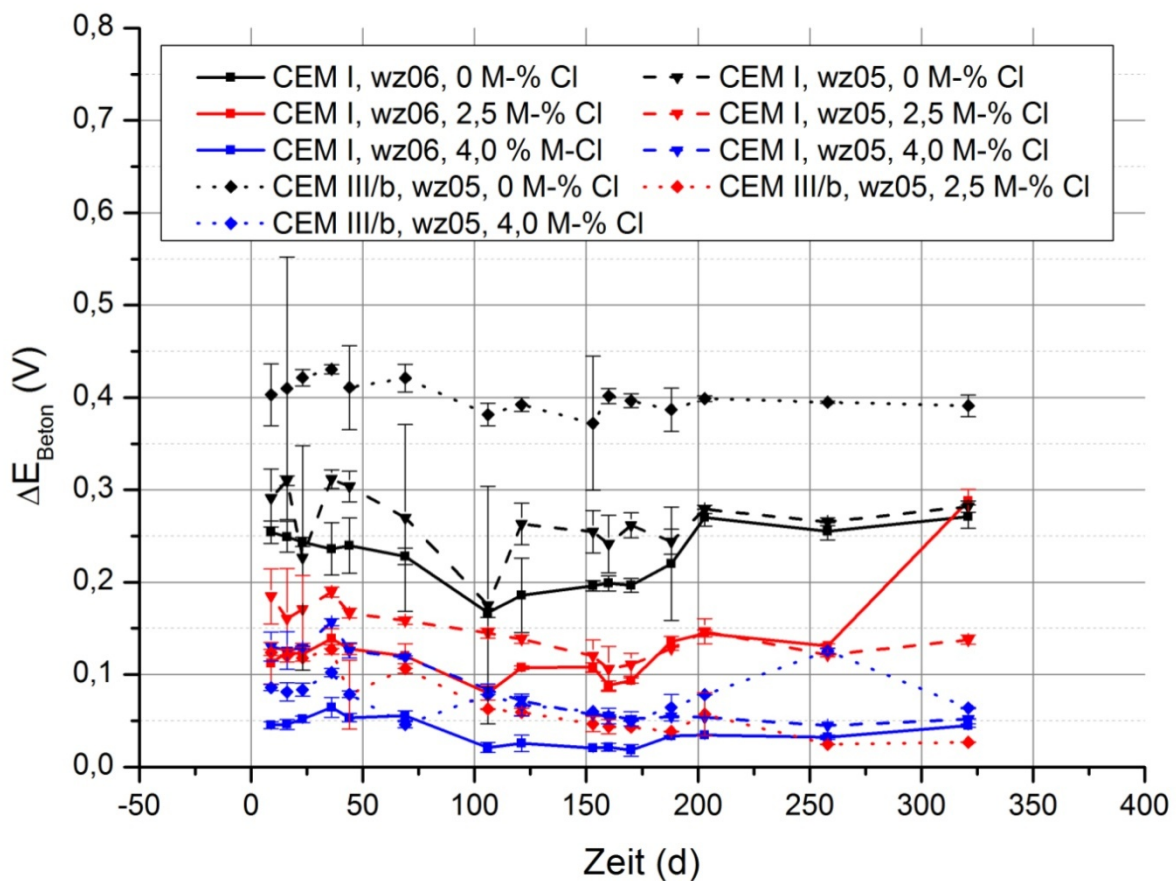


Abbildung 73: Entwicklung der Ohmschen Spannungsabfälle im Beton als Funktion der Polarisationsdauer

Die Ergebnisse der Spannungsabfallmessungen verdeutlichen, dass die Elektrolytwiderstände mit steigenden Chloridgehalten unabhängig von der Zementart sinken. Die größten Spannungsabfälle können erwartungsgemäß für die CEM III/b-Proben beobachtet werden. Demnach muss der in Abbildung 72 gezeigte Effekt, dass die Ladungsmengen mit steigendem Chloridgehalt geringer

werden, auf die Spannungsabfälle an der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt zurückzuführen sein. Die Gegenelektroden (Fremdstromanoden) bestanden aus einem weitgehend inerten Material (ein mit Edelmetallmischoxyden beschichtetes Titangitter), dessen elektrochemische Kinetik unter den gegebenen Randbedingungen im Wesentlichen der der Sauerstoffelektrode entspricht. Grundsätzlich muss demnach der Spannungsabfall an der Gegenelektrode zur Beschreibung des Gesamtsystems berücksichtigt werden. Die Fläche der Gegenelektrode betrug etwa 125 cm^2 und war somit nahezu eine Größenordnung größer als die der Arbeitselektrode, woraus folgt, dass der maßgebliche Beitrag zum Spannungsabfall an der Phasengrenze Elektrode / Beton an den Kathoden zu finden sein wird.

Die Abbildungen 74 bis 76 zeigen die mittleren, nach ca. 1 s gemessenen, Ausschaltpotentiale der Serien 1-12 mit den zugehörigen Standardabweichungen als relative Fehlerbalken.

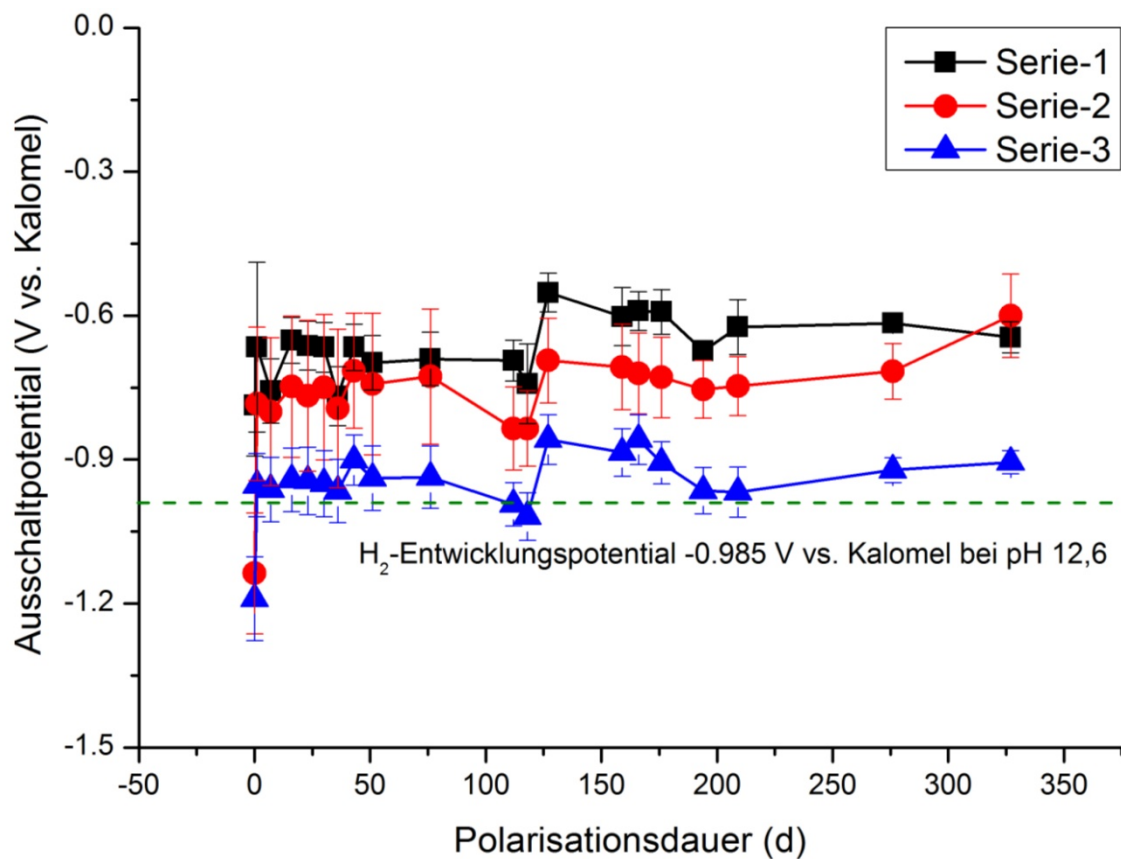


Abbildung 74: Mittelwerte der 1 s Ausschaltpotentiale der Serien 1-3 als Funktion der Polarisationsdauer

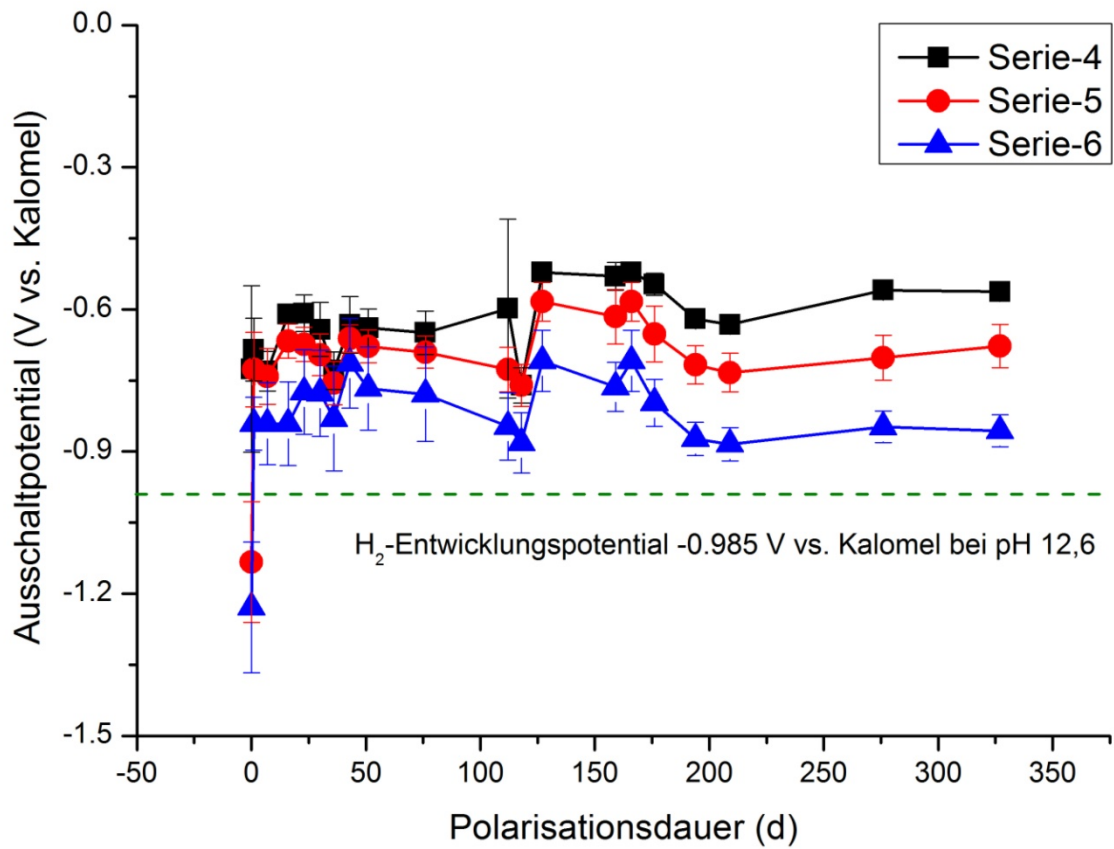


Abbildung 75: Mittelwerte der 1 s Ausschaltpotentiale der Serien 4-6 als Funktion der Polarisationsdauer

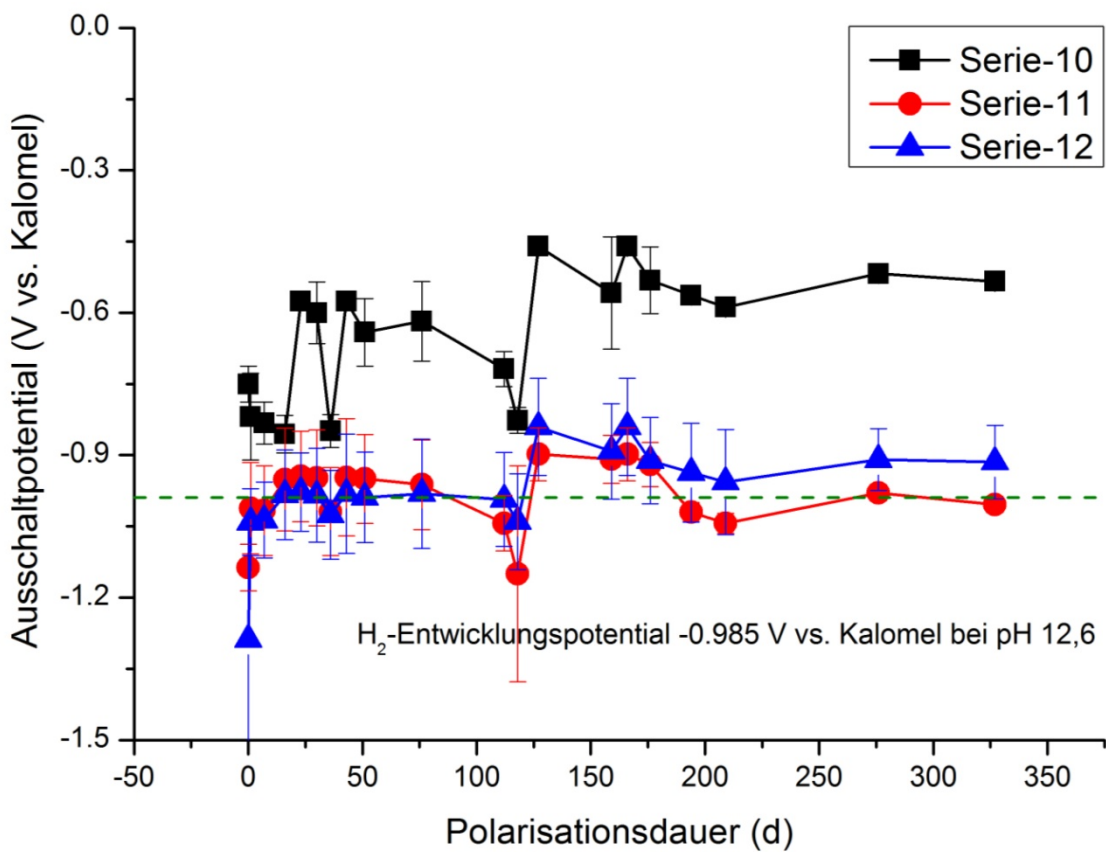


Abbildung 76: Mittelwerte der 1 s Ausschaltpotentiale der Serien 10-12 als Funktion der Polarisationsdauer

Es zeigt sich, dass die Ausschaltpotentiale der Stähle in chloridhaltigem Mörtel deutlich negativer sind, als diejenigen der Proben in chloridfreiem Mörtel. Dies kann zu einem gewissen Teil auf die größere, zur Polarisation der Elektroden verfügbare, Spannung zurückgeführt werden, da mit steigendem Chloridgehalt die Spannungsabfälle im Beton geringer werden. Zum besseren Verständnis dieses Phänomens kann die Polarisationscharakteristik der Probekörperserien herangezogen werden.

Aus den bereits in Kap. IV.3.2.3.1 erwähnten Stromdichte-Potential-Kurven wurden aus Gründen der Darstellbarkeit und den vergleichsweise großen Streuungen Modellkurven mit drei Stützstellen ermittelt. Anders als bei den Lösungsversuchen, war es bei der graphischen Auswertung der Daten der Lollipopproben erforderlich, auch bzw. gerade bei den chloridfreien Systemen, zwischen zwei unterschiedlichen Tafelbereichen zu differenzieren. Die graphische Ermittlung der Austauschstromdichte i_0 , des Freien Korrosionspotentials E_{corr} und der ersten kathodischen Tafelsteigung $b_{c,0}$ sind lediglich mit kleinen Fehlern behaftet, da der Einfluss der IR-Kompensation in diesem Polarisationsbereich relativ gering ist. Im Bereich der zweiten Tafelsteigung sowie der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte werden die Fehler jedoch deutlich größer, da wegen der höheren Stromdichten bereits geringe Fehler bei der IR-Kompensation ungleich größere Auswirkungen haben. Von einer kinetischen Deutung der Parameter soll wegen der sehr inhomogenen Verhältnisse weitgehend abgesehen werden. Die dargestellten Kurven dienen daher eher zur modellhaften Beschreibung der Verhältnisse denn zur Modellierung der Mechanismen. Abbildung 77 zeigt für alle Serien die graphisch ermittelten und gemittelten Stromdichte-Potential-Kurven als Modellkurven aus drei Stützpunkten.

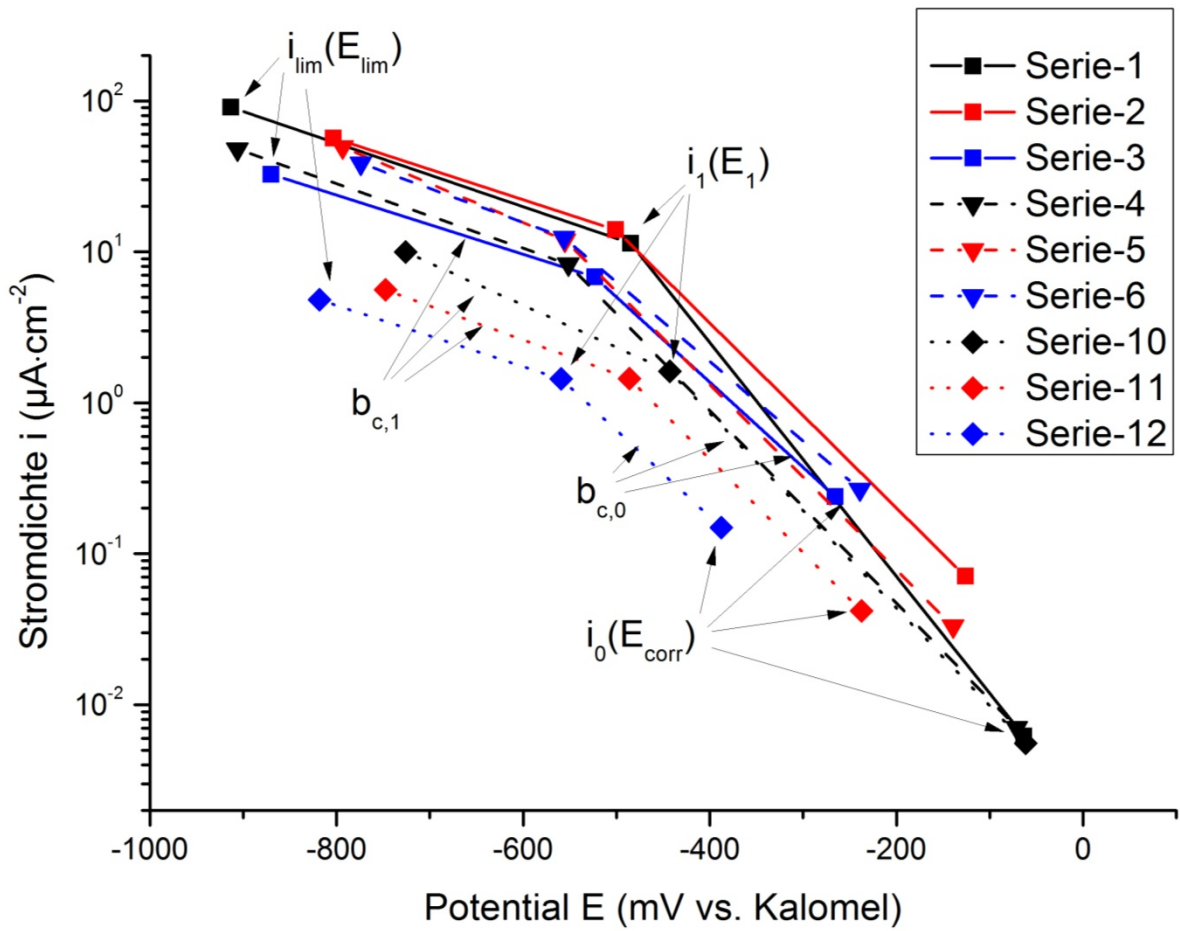


Abbildung 77: Graphische Darstellung der modellhaften Stromdichte-Potential-Kurven der Serien 1-12 im Ausgangszustand vor Beginn der kathodischen Dauerpolarisation

Mathematisch lassen sich die dargestellten Kurven abschnittsweise mit Hilfe von Gleichung 42 beschreiben.

$$i(\pi) = i_i \cdot 10^{\left(\frac{\pi}{b_{c,i}}\right)} \text{ gültig für } i_i \leq i \leq i_{i+1} \wedge E_{corr} \leq E \leq E_{lim} \quad (42)$$

Für $i > 1$ gilt für die Polarisation: $\pi = E - E_1$.

Anhand der Kurven der Serien-1 und -12 aus Abbildung 77 lässt sich nun anschaulich erklären, warum zum einen die Ladungsmengen mit zunehmendem Chloridgehalt sinken und zum anderen die Polarisationspotentiale der Proben in chloridhaltigem Mörtel deutlich negativer sind, als die in chloridfreiem Mörtel. Abbildung 78 zeigt die Polarisationscharakteristiken der Serien-1 und -12, die geschätzte Kinetik der Gegenelektrode sowie die, um die jeweiligen Spannungsabfälle im Beton bereinigten, Treibspannungen zur kathodischen Polarisation.

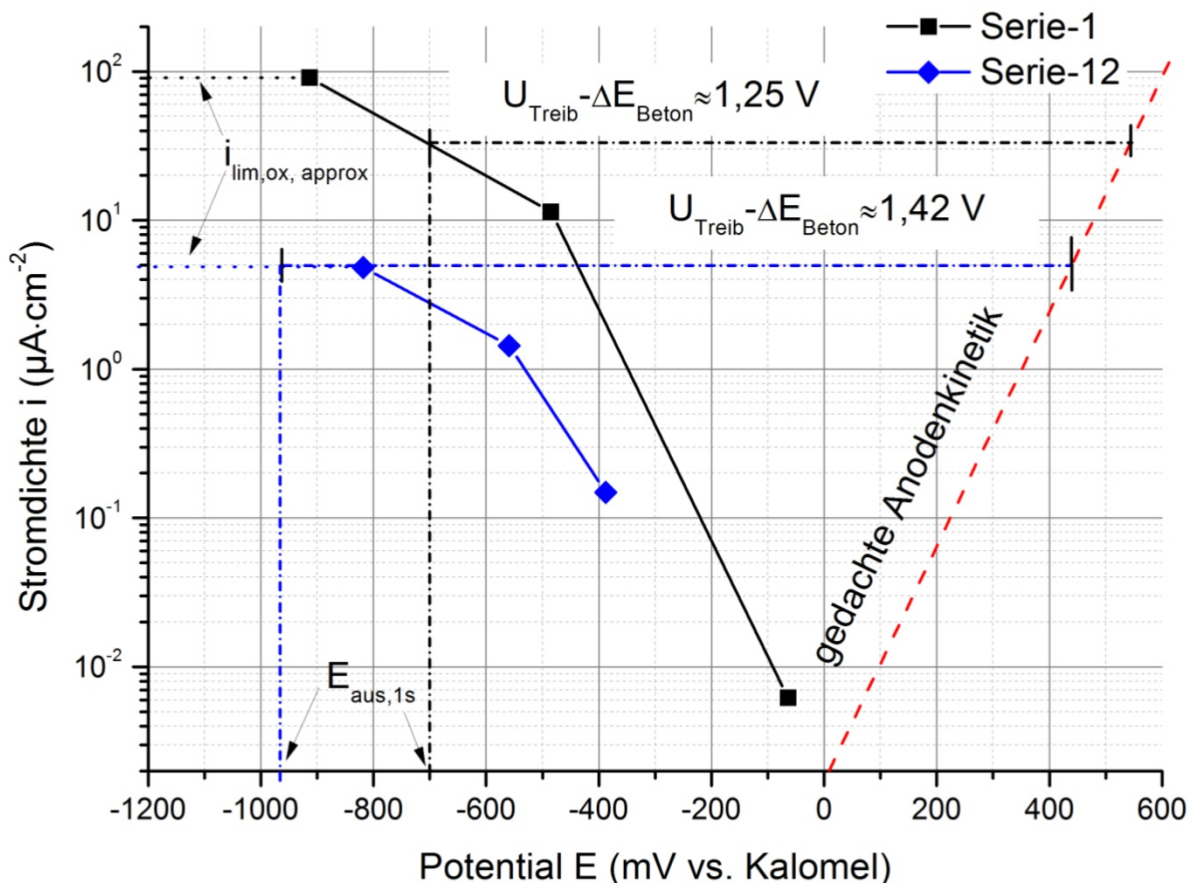


Abbildung 78: Veranschaulichende Darstellung des Zusammenwirkens der Polarisationscharakteristiken von Anode und Kathode bei der Fremdstrompolarisation

Die passiven Proben der Serie-1 (CEM I, $w/z = 0,6$, $Cl = 0,4 \text{ M\%Cl/CEM}$) zeigen im Mittel Tafelsteigungen von $b_{c,0} = -125 \text{ mV}$ und $b_{c,1} = -486 \text{ mV}$, was im ersten Bereich gut mit der von Kaesche in [6] beschriebenen Neigung der Tafel-Geraden (-120 mV) der Sauerstoffreduktion an oxydfreiem Reineisen, sowie mit dem theoretischen Wert von -118 mV , übereinstimmt. Die aktiven Proben der Serie-12 hingegen (CEM III/b, $w/z = 0,5$, $Cl = 4 \text{ M\%Cl/CEM}$) zeigen demgegenüber eine leicht veränderte Kinetik mit $b_{c,0} = -193 \text{ mV}$ und deutlich höherer Austauschstromdichte von $i_0 = -1,5 \cdot 10^{-1} \mu\text{A/cm}^2$ (gegenüber $i_{0,\text{Serie-1}} = 6,2 \cdot 10^{-3} \mu\text{A/cm}^2$). Entscheidend für die Lage der Polarisationspotentiale und der während der Polarisation geflossenen Ladungsmengen ist, wie aus Abbildung 78 ersichtlich wird, die Kinetik der kathodischen Teilreaktion(en) an den betreffenden Elektroden. Beim Vergleich von Proben in CEM III/b- und CEM I-Mörteln sind die Unterschiede wegen der verschiedenen Redoxsysteme naturgemäß am auffälligsten. Wie aus Abbildung 77 ersichtlich, ist dies jedoch auch beim Vergleich der Proben gleichen Zements und gleichen w/z -Werte gültig, vgl. Serie-1 und Serie-3. Lediglich die Proben der Serien-4 bis -6 zeigen kaum Unterschiede hinsichtlich der kathodischen Polarisationscharakteristik (mit Ausnahme der Austauschstromdichten). Berücksichtigt man dazu den in Abbildung 72 gezeigten Zusammenhang zwischen Chloridgehalt und geflossener Ladung, ergibt sich wiederum ein schlüssiges Bild, da für den Zeitpunkt t_1 , also nach 3-monatiger Polarisationsdauer, so gut wie keine Abnahme der Ladungsmengen mit steigendem Chloridgehalt gezeigt werden können. Dieses Phänomen tritt bei den Serien 4-6 erst nach längeren Polarisationszeiten auf. Ein weiterer wesentlicher Aspekt bei den gezeigten Zusammenhängen zwischen Treibspannung, Anoden- und Kathodenkinetik sowie Elektrolytwiderstand, ist das Auftreten einer Diffusionsgrenzstromdichte. Während bei den Stahlproben in chloridhaltigem Mörtel die

Ermittlung von Diffusionsgrenzstromdichten weitgehend problemlos möglich war, stellte sich dieses Unterfangen bei den chloridfreien Proben als durchaus problematisch heraus. Die in Abbildung 79 gezeigten IR-kompensierten Stromdichte-Potential-Kurven je einer Probe in chloridhaltigem sowie in chloridfreiem Mörtel, verdeutlichen das Problem.

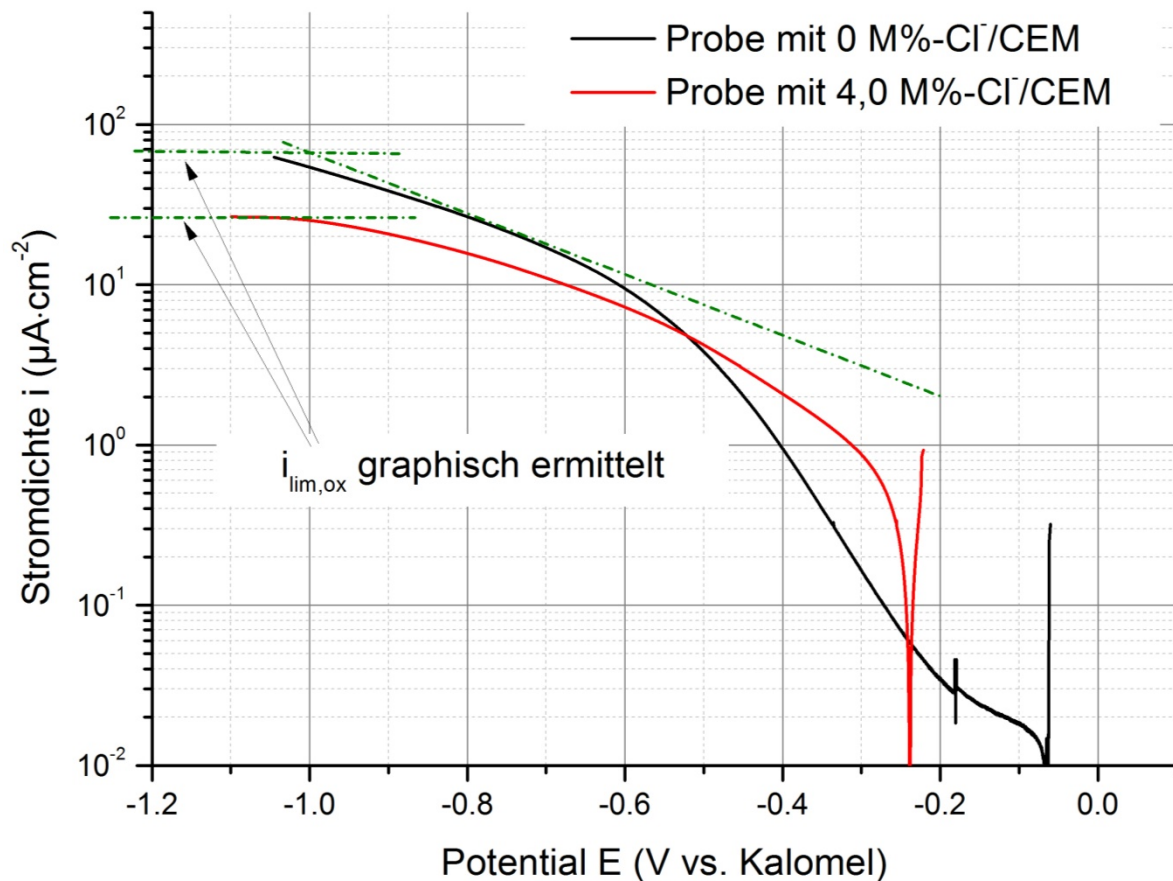


Abbildung 79: Exemplarische Darstellung der graphischen Ermittlung der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichten anhand der Stromdichte-Potential-Kurven, zweier verschiedener Proben der Serien-1 bzw.-3

Während für die Probe in chloridhaltigem Mörtel ein sehr deutliches Diffusionsplateau zwischen etwa -1,1 V und -1,2 V erkennbar ist, zeigt sich dies bei der Probe in chloridfreiem Mörtel nicht. Erschwert wird das Ermitteln der Grenzstromdichte zusätzlich dadurch, dass bei vielen Proben die Diffusionsgrenzstromdichte durch Wasserstoffentwicklung überlagert wird. Häufig ist in diesem Falle, ebenso wie bei der Probe in chloridfreiem Mörtel in Abbildung 79, zunächst zu beobachten, dass die Steigung der Kurve mit zunehmender Polarisierung geringer wird, diese dann jedoch nicht in einem Plateau mündet, sondern nach Durchlaufen eines Wendepunktes wieder stärker steigt. In solchen Fällen wurde die Stromdichte im Wendepunkt der Kurve als Diffusionsgrenzstromdichte angenommen. Die Vorgehensweise verdeutlicht, dass die für das Polarisationsverhalten der Systeme wichtige Größe $i_{lim,ox}$ bei chloridfreien Proben eher eine gute Schätzung ist denn ein tatsächlicher Messwert, wie es bei den chloridhaltigen Proben der Fall ist. Es sei jedoch an dieser Stelle angemerkt, dass diese Abschätzung auf der sicheren Seite liegt, d.h. eher zu niedrige Diffusionsgrenzströme ergibt.

Die wesentlichen Parameter zur Beschreibung der Veränderungen der Polarisationscharakteristik der Proben in Abhängigkeit von der geflossenen Ladung sind, wie aus den gezeigten Betrachtungen hervorgeht, die Austauschstromdichte i_0 , die Steigung der ersten Tafelgeraden $b_{c,0}$ und die

Diffusionsgrenzstromdichte $i_{lim,ox}$. Aus Abbildung 67 geht hervor, dass die Austauschstromdichten von der Zementart und dem w/z-Wert nur in geringem Maß, vom Chloridgehalt der Proben jedoch maßgeblich beeinflusst werden. Gleiches gilt für die Tafelsteigung $b_{c,0}$. Die Höhe der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichten hängen sowohl von der Zementart, als auch vom Chloridgehalt maßgeblich ab. Zur Vereinfachung der Darstellung der Ergebnisse soll jedoch zunächst bei allen drei Parametern der Fokus auf den Chloridgehalt der Proben gelegt werden. Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils die Mittelwerte der Parameter $b_{c,0}$, i_0 und $i_{lim,ox}$ als Funktionen der bei der kathodischen Polarisation geflossenen Ladung Q . Ergänzend dazu werden die Standardabweichungen, außer bei $i_{lim,ox}(Cl, Q)$, als relative Fehlerbalken dargestellt. Da die Unterschiede hinsichtlich der Höhe der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichten zwischen CEM III/b und CEM I im Bereich einer Größenordnung liegen, macht die ergänzende Darstellung der Standardabweichungen in diesem Falle keinen Sinn.

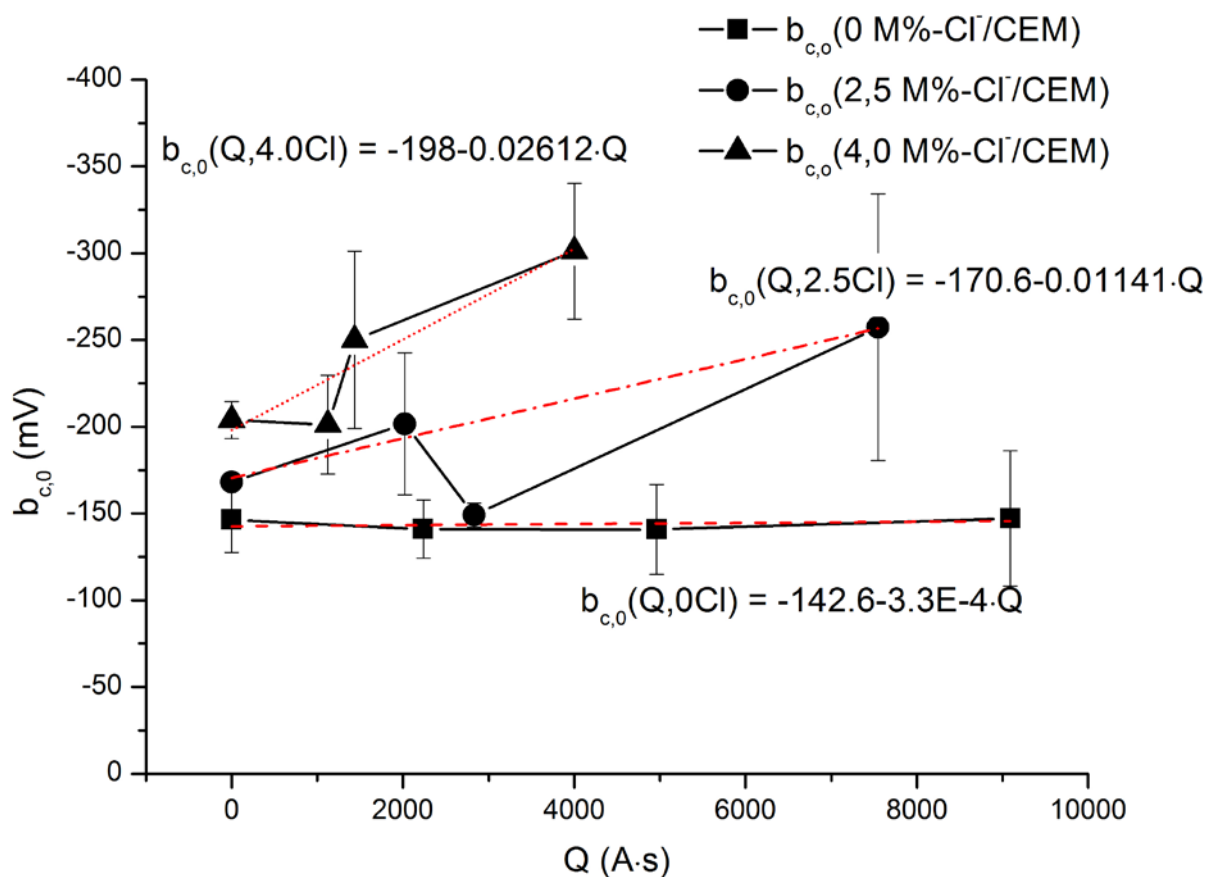


Abbildung 80: Änderung der mittleren kathodischen Tafelsteigungen $b_{c,0}$ als Funktionen der mittleren Ladung und des Chloridgehaltes der Probekörper

In Abbildung 80 sind die Änderungen der kathodischen Tafelsteigungen als Funktionen der Ladung und des Chloridgehaltes der Probekörper dargestellt. Die Werte wurden aus allen Serien gleichen Chloridgehaltes ohne Berücksichtigung der Zementart oder des w/z-Wertes gemittelt. Es ist offensichtlich, dass der Chloridgehalt der Proben einen essentiellen Einfluss auf die Höhe der Steigung im Ausgangszustand und auf die Zunahme der Steigung mit der geflossenen Ladung hat. Die Änderung der Tafelsteigung der passiven Proben ist nahezu null, während der Quotient $\frac{\Delta b_{c,0}}{\Delta Q}$ augenscheinlich ein Maß für den Chloridgehalt der Proben ist.

Abbildung 81 zeigt die nach der gleichen Vorgehensweise ermittelten Austauschstromdichten als Funktionen der Ladung.

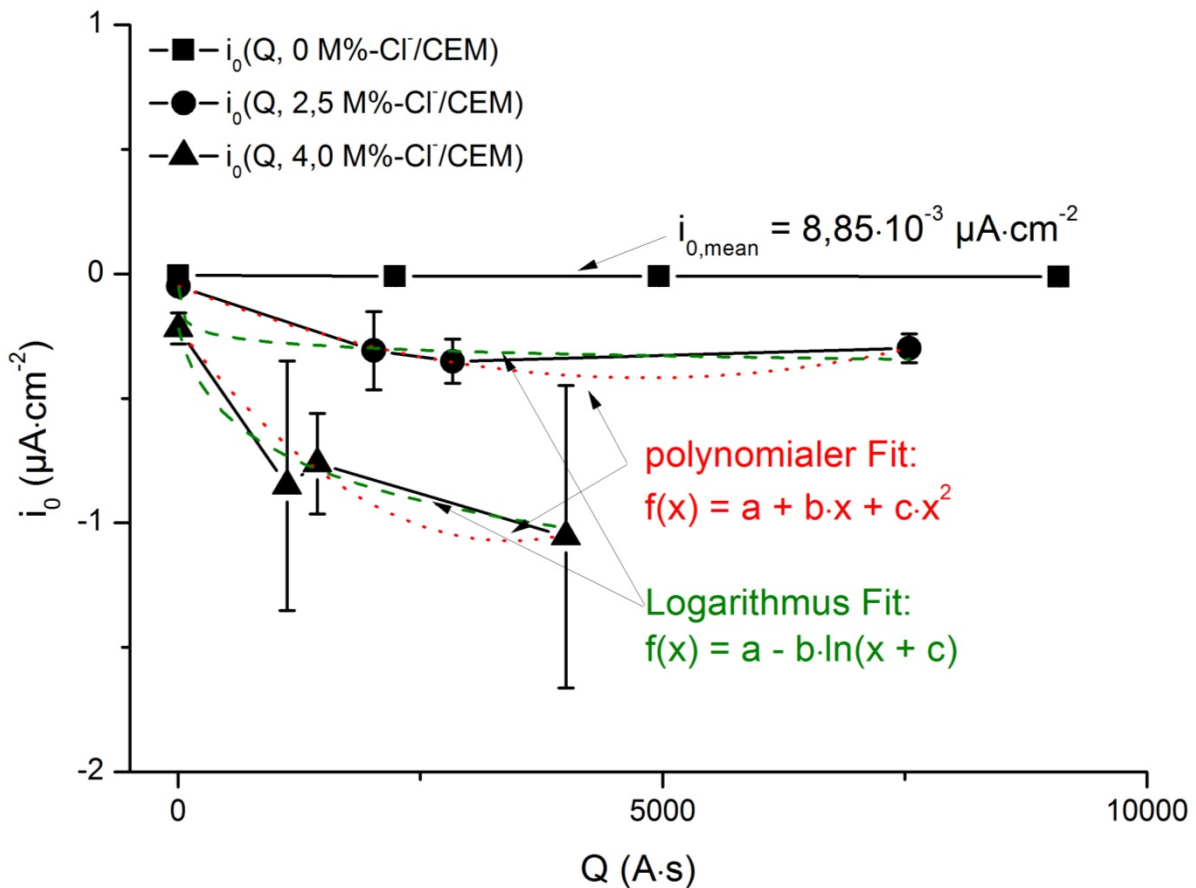


Abbildung 81: Änderung der mittleren Austauschstromdichten i_0 als Funktionen der mittleren Ladung und des Chloridgehaltes der Probekörper

Die Austauschstromdichten der passiven Proben zeigen wie auch schon die Tafelsteigungen nahezu keine Änderung mit Zunahme der zugeführten Ladungsmenge. Demgegenüber zeigt sich bei den chloridhaltigen Proben erneut ein funktionaler Zusammenhang mit der geflossenen Ladung. Bei etwa 7500 As weisen die Austauschstromdichten der Proben mit 2,5 M%-Cl⁻/CEM einen leicht sinkenden Trend, nachdem sie zuvor in geringer werdendem Maß gestiegen sind. Aus dieser Beobachtung ergeben sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten für den weiteren Verlauf der Funktion. Entweder sie streben aus mathematischer Sicht gegen $-\infty$, was für technische Systeme mit endlichen Ladungsmengen einen endlichen Grenzwert bedeutete, oder sie streben nach einer endlichen geflossenen Ladungsmenge dem passiven Zustand entgegen. Im ersteren Fall wäre die Approximation der Daten mit Hilfe der in Abbildung 65 dargestellten Logarithmus-Funktion möglich. Im letzteren Fall wäre der polynomiale Fit mit dem ebenfalls in Abbildung 65 dargestellten Polynom möglich. Die Auswertung der Kurven liefert folgende Ergebnisse:

$$i_0(Q; 2,5\% \text{ Cl}^-) = -0,04112 - 0,03373 \cdot \ln(Q + 0,5); R^2 = 0,904 \quad (43)$$

$$i_0(Q; 2,5\% \text{ Cl}^-) = -0,04853 - 1,52743 \cdot 10^{-4} \cdot Q + 1,58564 \cdot 10^{-8} \cdot Q^2;$$

$$R^2 = 0,999 \quad (43a)$$

$$i_0(Q; 4,0\% \text{ Cl}^-) = -1,02627 - 0,24558 \cdot \ln(Q + 158,104); R^2 = 0,977 \quad (44)$$

$$i_0(Q; 4,0\% \text{ Cl}^-) = -0,21857 - 4,99331 \cdot 10^{-4} \cdot Q + 7,30847 \cdot 10^{-8} \cdot Q^2;$$

$$R^2 = 0,962 \quad (44a)$$

Hinsichtlich der Plausibilität der Ergebnisse sowie der physikalischen Bedeutung der einzelnen Parameter stellt sich bei der Logarithmus-Funktion die Frage, wie der Parameter a zu interpretieren ist. Dieser stimmt zwar bei den 2,5 %-Proben relativ gut mit der Austauschstromdichte des Ausgangszustandes überein, jedoch bei den 4 %-Proben lässt sich keine sinnvolle Erklärung finden. Die polynomiale Approximation hingegen liefert vergleichsweise geringe Fehler, ohne dass Schwierigkeiten hinsichtlich der Interpretation der Parameter auftreten. Berücksichtigt man die Tatsache, dass sich weder die Austauschstromdichten noch die Tafelsteigungen der passiven Proben wesentlich mit der geflossenen Ladung verändern, erscheint die Möglichkeit, dass sich nach endlicher Zeit, bzw. endlicher geflossener Ladung auch an den zuvor aktiven Proben wieder Verhältnisse einstellen, die denen der passiven Proben ähneln, als nicht gänzlich unwahrscheinlich. Abbildung 82 zeigt die Graphen der beiden approximierten Polynomfunktionen zweiten Grades.

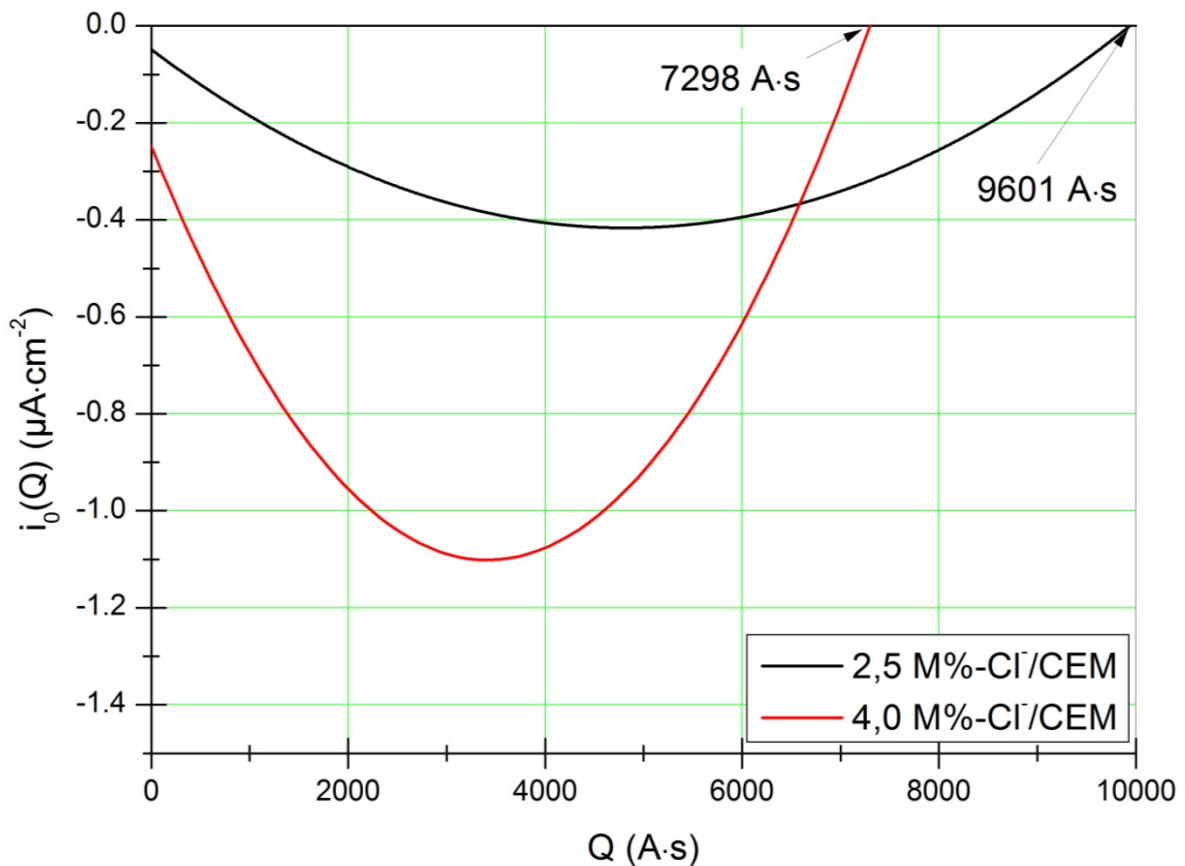


Abbildung 82: Graphische Darstellung der beiden Approximationsfunktionen der Proben mit 2,5 bzw. 4,0 M%-Cl-/CEM

Das Betrachten der Nullstellen der beiden Funktionen zeigt, dass die gesamte Ladungsmenge zur Wiederherstellung eines passivitätsähnlichen Zustandes bei den Proben mit höherem Chloridgehalt geringer sein müsste. Dies stellt die Plausibilität der Approximation jedoch in Frage. Bei den 4,0%-Proben sind nicht nur die Chloridgehalte höher, sondern auch, wie aus den Abbildungen 66 und 67 hervorgeht, die Korrosionsraten. Demzufolge hat sich auch eine größere Menge an

Korrosionsprodukten auf der Stahloberfläche gebildet. Damit sich erneut der Zustand der Passivität, bzw. ein Zustand, welcher der Passivität nahe kommt, nach erfolgter Depassivierung einstellen kann, müssten verschiedene Voraussetzungen durch die kathodische Polarisation der Proben geschaffen werden. Die vorhandenen Chloride müssen zumindest in ausreichendem Maße von der Stahloberfläche wegtransportiert werden. Der pH-Wert muss in solchen Bereichen, in denen er durch Hydrolyse abgesenkt wurde, wieder auf sein Ausgangsniveau angehoben werden, was eventuell auch die Reduktion prozesshemmender Oxydschichten erforderlich macht. Demzufolge sollte die erforderliche Ladungsmenge zur Wiederherstellung passivierender Bedingungen mit steigendem Chloridgehalt ebenfalls steigen. Die Klärung der Fragestellung, ob sich die Austauschstromdichten denen der passiven Proben, bei ausreichend langer Polarisation, wieder annähern, lässt sich auf Grundlage der vorliegenden Daten nicht restlos klären. Hierzu wären weiterführende zielgerichtete Langzeituntersuchungen notwendig.

Abbildung 83 zeigt die Veränderung der Höhe der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte als Funktion der Ladung.

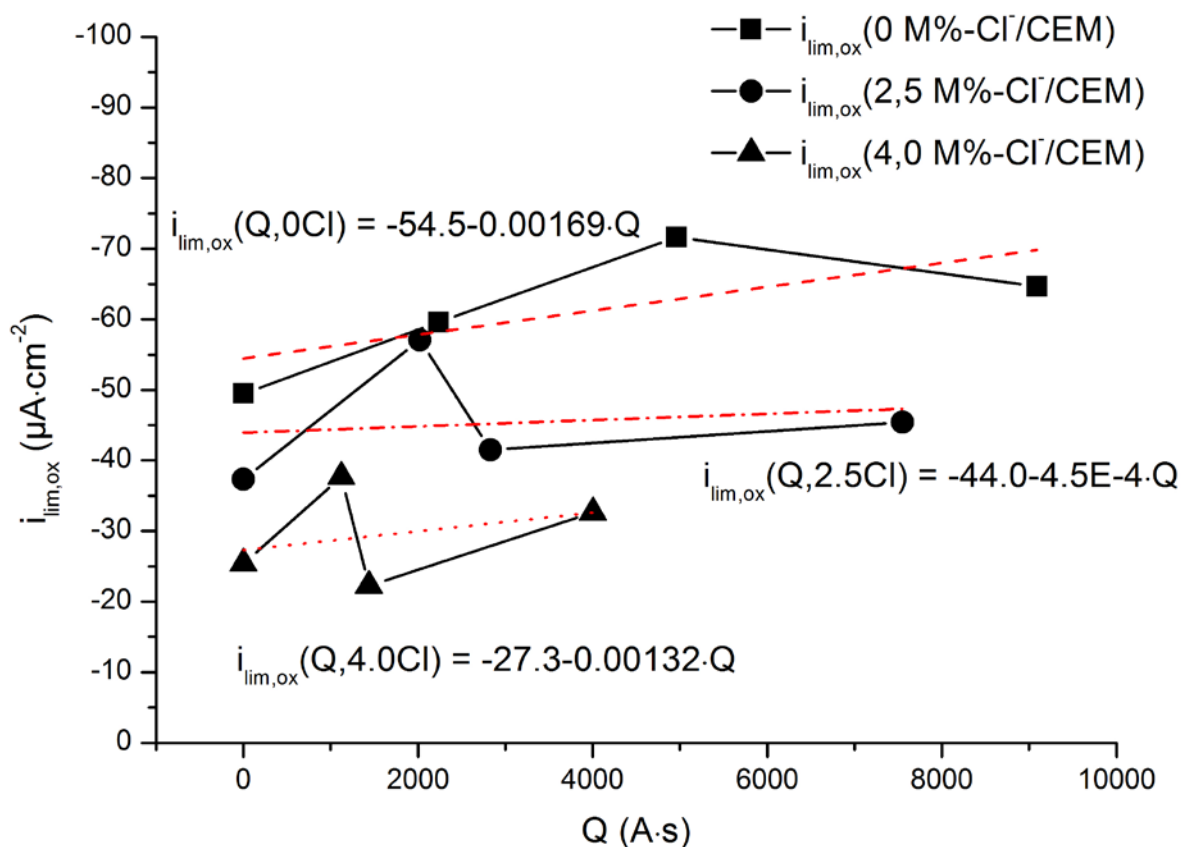


Abbildung 83: Änderung der mittleren Diffusionsgrenzstromdichten $i_{lim,ox}$ als Funktionen der mittleren Ladung und des Chloridgehaltes der Probekörper

Die Auswertung der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichten ist, wie bereits weiter oben erläutert und anhand von Abbildung 79 veranschaulicht, mit vergleichsweise großen Fehlern behaftet. Durch die Mittelung von Stromdichten verschiedener Größenordnung wird zusätzlich die Realität nur in geringem Maß widerspiegelt. Die in Abbildung 83 gezeigten Ergebnisse dienen daher nicht dem Zweck, die Änderungen analytisch zu beschreiben, sondern lediglich der qualitativen Darstellung von Tendenzen. Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle festgehalten werden, dass die

Diffusionsgrenzstromdichten mit fortschreitender Polarisationsdauer (bzw. zunehmender geflossener Ladung), wenn auch in geringem Maß, steigen. Bei Berücksichtigung der Tatsache, dass die Grenzstromdichten ein Maß für den Chloridgehalt der Proben darstellen, lässt sich aus der Beobachtung steigender Stromdichten ein weiteres Indiz für die Annäherung der Systeme an passivitätsähnliche Zustände ableiten.

Zur Überprüfung der These, dass sich die Systeme einem passivitätsähnlichen bzw. passivierbaren Zustand annähern, wurden die anodischen SPKn zusätzlich zu den kathodischen nach jeweils ca. 3, 6 und 12 Monaten kathodischer Polarisation aufgezeichnet. Die anodischen SPKn wurden im Anschluss an die kathodischen SPKn nach etwa 14-tägiger Depolarisation aufgezeichnet. Die Parameter wurden analog zu den bereits in den vorherigen Kapiteln über die Lösungsversuche gewählt ($dE/dt = 0,05 \text{ mV/s}$). Abbildung 84 zeigt exemplarisch die Stromdichte-Potential-Kurven je einer Probe jeder Serie vergleichend nach 3, 6 und 12 Monaten kathodischer Polarisation.

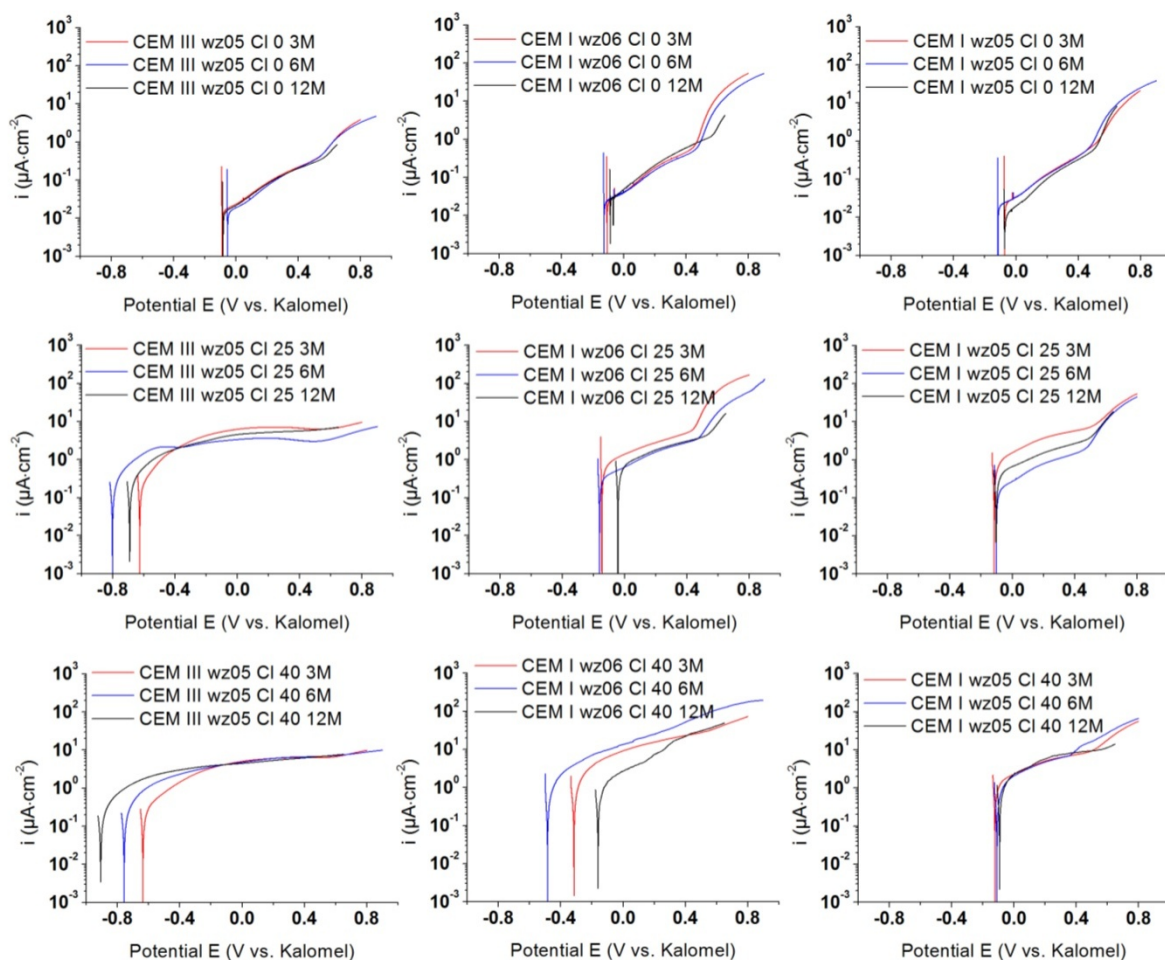


Abbildung 84: Exemplarische und vergleichende Darstellung je einer Stromdichte-Potential-Kurve aller Versuchsserien nach 3, 6 und 12 Monaten (3M, 6M, 12M) kathodischer Polarisation

Anhand der kathodischen Stromdichte-Potential-Kurven konnte gezeigt werden, dass die kathodische Dauerpolarisation keine signifikante Veränderung der relevanten Systemparameter der passiven Proben verursacht hat. Erwartungsgemäß bestätigen die anodischen SPKn diesen Befund. Weder die Polarisationsdauer noch die Zementart oder der w/z-Wert haben im vorliegenden Fall einen erkennbaren Einfluss auf die anodische Polarisationscharakteristik der Proben in Abwesenheit von Chloriden. Lediglich die Höhe der Stromdichten im transpassiven Bereich, ab etwa 0,5 bis 0,6 V

gegenüber der Referenzelektrode zeigen, dass die Transporthemmung für die Polarisations-eigenschaften der Proben im CEM III/b-Mörtel eine größere Bedeutung hat als bei den Proben im CEM I-Mörtel. Die chloridhaltigen Proben weisen keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des Verhaltens nach unterschiedlichen Polarisationszeiten (geflossenen Ladungsmengen) auf. Bei den CEM I-Proben liegen die Stromdichten bei 4 M%-Cl⁻/CEM im Mittel etwa um den Faktor 5-10 höher als bei 2,5 M%-Cl⁻/CEM. Dies steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den aus den kathodischen Polarisationskurven ermittelten Austauschstromdichten. Die CEM III/b-Proben hingegen zeigen vergleichsweise einheitlich eine auf etwa 5 - 10 μA/cm² begrenzte anodische Stromdichte, was den bereits erwähnten starken Einfluss der Transporthemmung belegt. Es ist auffällig, dass bei betrachteten Proben mit 2,5 M%-Cl⁻/CEM kein signifikantes Indiz für das Auftreten von Lochkorrosion beobachtet werden kann. Der steile Anstieg der Stromdichte-Potential-Kurven beginnt ausnahmslos im Bereich der Sauerstoffentwicklung bzw. im transpassiven Bereich. Bei den Proben mit 4 M%-Cl⁻/CEM liegen wenig ausgeprägte kritische Potentiale zwischen etwa 0,2 V und 0,4 V gegenüber der Kalomelektrode vor. Abbildung 85 zeigt exemplarisch die Verschiebung der kritischen Potentiale in anodische Richtung.

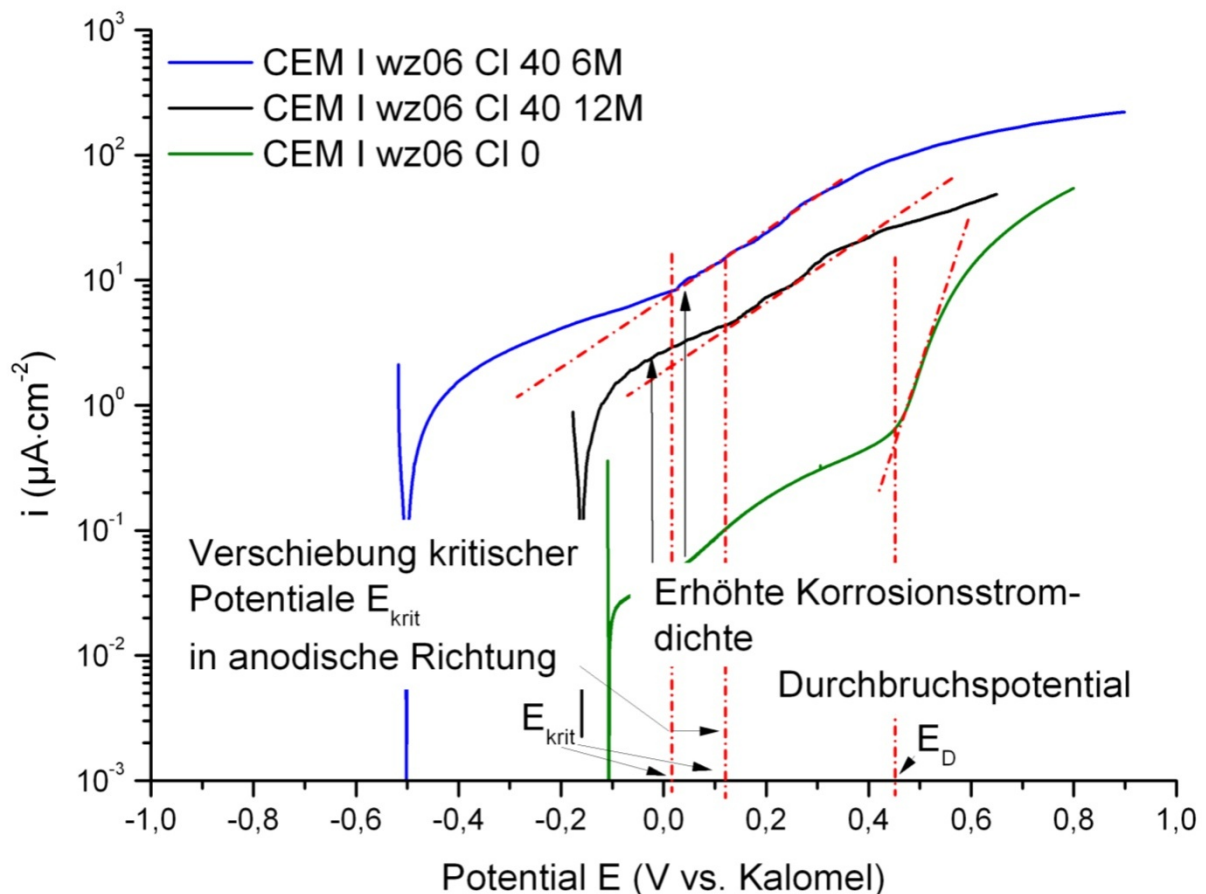


Abbildung 85: Veranschaulichende Darstellung der Verschiebung kritischer Potentiale in anodische Richtung

Wie bereits im Kapitel II.4 dargelegt, ist eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten von Lochkorrosion die Passivität des betrachteten Werkstoffs. Da im vorliegenden Fall aufgrund der erhöhten anodischen Stromdichten nicht von der Passivität der chloridhaltigen Systeme ausgegangen werden kann, erscheint die Verwendung des Begriffs „kritisches Potential“ notwendig, um die phenomenologische Abgrenzung hervorzuheben. Die in Abbildung 85 erkennbaren kritischen Potentiale können am ehesten als Grenzpotentiale, bei denen mindestens ein zusätzlicher

Korrosionsmechanismus an den Proben auftritt und die bis dahin zu beobachtende Korrosionsercheinung überlagert, gedeutet werden. Wahrscheinlich ist das Auftreten von örtlicher Korrosion mit dem jeweiligen kritischen Potential verbunden. Denkbar ist hier das Eintreten von sog. Muldenkorrosion, deren notwendige Voraussetzung nicht die Passivität der Werkstoffoberfläche ist, jedoch durch Anwesenheit von Chloriden begünstigt werden kann. An dieser Stelle sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die gezeigte Verschiebung von kritischen Potentialen zwar ein Indiz für die Präsenz der sekundären Schutzmechanismen ist, sich jedoch im vorliegenden Fall nicht zur Quantifizierung des Effektes eignet, da sie wegen der systembedingt großen Streuungen statistisch gesehen nicht signifikant ist.

V Diskussion und Schlussfolgerungen

Ziel dieser Arbeit war die Klärung einiger, für den kathodischen Korrosionsschutz von Stahl in Beton, essentieller Fragestellungen bezüglich der Auswirkungen der sog. sekundären Schutzeffekte. Auf Grundlage verschiedener Untersuchungen in künstlichen Betonporenlösungen sollte zunächst geklärt werden, welchen Einfluss die Verringerung der Chloridkonzentration im Korrosionsmedium sowie die pH-Wert-Erhöhung an der Phasengrenze Stahl / Elektrolyt auf das Korrosionsverhalten bereits korrodierender Bewehrungsstähle hat. An Betonstahlproben in Mörtelprobekörpern wurden die Umverteilung der Chloride sowie die Veränderungen des Korrosionszustandes der Bewehrung aufgrund der kathodischen Polarisation des Stahls untersucht. Die in den vorherigen Kapiteln gezeigten und beschriebenen Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden kurz diskutiert.

V.1 Versuche in künstlicher Betonporenlösung

V.1.1 Veränderung des Korrosionszustandes der Proben durch Verringerung der Chloridionenkonzentration des Elektrolyten

Im Rahmen der gezeigten Untersuchungen wurden Betonstahlproben in künstlichen Betonporenlösungen mit unterschiedlichen pH-Werten sowie unterschiedlichen Chloridkonzentrationen mit verschiedenen elektrochemischen Methoden untersucht. Ausgangspunkt für alle Untersuchungen waren, mit Ausnahme der Proben der galvanischen Korrosionsuntersuchungen, gleichermaßen galvanostatisch vorgeschädigte Proben. Die zur Vorschädigung aufgeprägte Stromdichte betrug einheitlich $36,6 \text{ mA/m}^2$ bezogen auf die gesamte Probenoberfläche. Wie aus Untersuchungen von Raupach sowie von Warkus und Raupach [14, 160, 161] hervorgeht, liegt diese Stromdichte im Rahmen typischer, auf die gesamte, chloridexponierte Probenoberfläche bezogene, Makrozellstromdichten für das System Stahl / Beton. Dabei zeigte sich bereits bei der Bewertung des Korrosionszustandes nach der Vorschädigung, dass sowohl die Chloridkonzentration der Betonporenlösung als auch ihr pH-Wert einen signifikanten Einfluss auf die Korrosionsbereitschaft der Proben hatten. Während beim pH-Wert von 12,6 bereits bei einer Chloridkonzentration von 98 mmol/l stabile Lochkorrosion an den Proben erzeugt werden konnte, wurde beim pH-Wert 13,1 nach erfolglosen Tastversuchen mit Konzentrationen von bis zu 960 mmol/l , direkt die Sättigungsgrenze als Ausgangskonzentration gewählt. Beim pH-Wert 13,6 konnte selbst in gesättigter Chloridlösung lediglich metastabile Lochkorrosion durch die Vorschädigung hervorgerufen werden. Die Untersuchungen von Breit [24] haben gezeigt, dass der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt bei einem pH-Wert von 13,6 ($[\text{OH}^-]=0,398$) etwa bei 143 mmol/l liegt, vgl. Gleichung 10a. Dementsprechend hätten 4589 mmol/l , wie im Rahmen der gezeigten Versuche

gewählt, ausreichen müssen, um stabile Lochkorrosion am Werkstoff zu erzeugen. Die Literaturlauswertungen in [25] zeigen, dass das Verhältnis $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$, welches als korrosionsauslösend für Stahl in alkalischen Lösungen festgestellt wurde, zwischen etwa 0,09 und 45 liegt. Im vorliegenden Fall lagen die Konzentrationsverhältnisse zwischen 2,46 (bei pH=12,6 und $[Cl^-] = 98 \text{ mmol/l}$) und 40,11 (bei pH=13,1 und $[Cl^-] = 5049 \text{ mmol/l}$), vgl. Tabelle 11. Beim pH-Wert 13,6 betrug dieses Verhältnis etwa 11,55, woraus sich keine Begründung für die, in diesem Fall, geringe Korrosionsneigung ableiten lässt. Berücksichtigt man neuere Erkenntnisse zu den Startvorgängen der Lochkorrosion, vgl. z.B. Marcus et. al [21], erscheint es wahrscheinlich, dass nicht nur dissoziierte OH^- -Ionen, welche maßgeblich den pH-Wert einer Lösung bestimmen, bei der Initiierung sowie der Stabilisierung der Lochkorrosion eine Rolle spielen, sondern auch die nicht-dissoziierten OH^- -Ionen, welche die Pufferkapazität der Lösung bestimmen. Diese Annahme wird beispielsweise von Page in [148] bestätigt. Die Titrationsergebnisse, vgl. Abbildung 7, zeigen, dass die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Betonporenlösungen mit steigendem pH-Wert auch steigenden Streuungen hinsichtlich ihrer $[OH^-]$ unterliegen. Im Rahmen zukünftiger Untersuchungen empfiehlt es sich aus Gründen der Vergleichbarkeit nicht den pH-Wert der Lösung sondern die tatsächlich vorhandene Konzentration (bzw. Aktivität) der betreffenden Spezies zu definieren. Für die hier diskutierten Ergebnisse der Untersuchungen zu den Auswirkungen der Verringerung der Chloridkonzentration auf das Korrosionsverhalten der Proben bedeutet das, dass die Streuungen der $[OH^-]$ bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden müssen und die Aussagefähigkeit der Ergebnisse einer gewissen Gewichtung zugunsten niedrigerer pH-Werte unterliegt.

Mit Hilfe anodischer, galvanostatischer Halteversuche konnte gezeigt werden, dass die Verringerung der Chloridkonzentration von Betonporenlösungen unterschiedlichen, jedoch konstanten pH-Wertes, in jedem der untersuchten Fälle mit der Abnahme der Korrosionsneigung einher ging, sofern stabile Lochkorrosion durch die Vorschädigung erzeugt werden konnte. Die nach Gleichung 33 abgeschätzten Korrosionsraten verringerten sich, je nach Ausgangszustand des Systems, um den Faktor 2,5 - 33,4. Die Untersuchungen zum Korrosionszustand der Proben im Ausgangs- und Finalzustand erfolgten im Wesentlichen auf Basis zweier, unterschiedlicher Methoden: der elektrochemischen Impedanzspektroskopie sowie potentiodynamischer Polarisation. Die Auswertung der Impedanzspektren hat gezeigt, dass sich durch die Verringerung der Chloridkonzentration der Lösungen die Kontrollanteile an der Gesamtreaktion verändern. Bei stabiler Lochkorrosion lag der Quotient aus σ_{diff} und R_{ct} zwischen 0,8 und 2,0, woraus sich ableiten lässt, dass der Korrosionsfortschritt einer ausgeprägten Mischkontrolle aus Durchtrittsreaktion und Massentransport unterliegt. Die Wachstumskinetik chloridinduzierter Löcher an Eisenwerkstoffen in verschiedenen Medien wird in der Literatur, vgl. z.B. [6, 28, 137], häufig als diffusionskontrolliert beschrieben. Für die Klassifizierung des Elektrodenzustandes bietet sich folglich die Betrachtung des Verhältnisses der Teilwiderstände aus Diffusion und Durchtrittsreaktion an. Wie aus Gleichung 27c leicht zu erkennen ist, strebt der Betrag der Diffusionsimpedanz mit sinkender Frequenz gegen unendlich. Der sog. Warburg-Koeffizient σ_{diff} ist eine konstante Größe, kann als Maß für die frequenzabhängige Änderung der Diffusionsimpedanz angesehen werden und eignet sich folglich als Eingangsparameter für die Klassifizierung. Durch die Verringerung der Chloridkonzentration der Lösung veränderte sich der Quotient aus σ und R_{ct} zugunsten der Durchtrittskontrolle und sank bei einem pH-Wert von 12,6 auf Werte zwischen 0,1 und 0,2.

Eine Verringerung der Korrosionsneigung der Systeme aufgrund der Verringerung der Chloridkonzentration der Betonporenlösung konnte also eindeutig nachgewiesen werden. Aus den

Ergebnissen lässt sich ebenso folgern, dass sich die Zusammensetzung des Lochelektrolyten verändert haben muss. Primär muss angenommen werden, dass die verringerte Korrosionsrate, auf der Verringerung der Chloridkonzentration im Lochelektrolyten zurückzuführen ist. Untermauert wird diese Annahme beispielsweise von Herbsleb und Engell [162], die auf Grundlage von Untersuchungen an Weicheisen in chloridhaltiger Schwefelsäure zeigen konnten, dass die Lochwachstumsgeschwindigkeit von der Chloridkonzentration des Mediums abhängig ist. Es ist wahrscheinlich, dass die Verringerung der Chloridkonzentration im Lochelektrolyten weitere Veränderungen der Korrosionskinetik des Systems nach sich zieht, welche die Folge von Sekundärreaktionen sind. Am Wahrscheinlichsten ist die Bildung korrosionshemmender Deckschichten durch die Erhöhung des pH-Wertes des Lochelektrolyten als Folge einer gehemmten Hydrolysereaktion, welche eine Verringerung der Löslichkeit verschiedener, in Frage kommender Oxydspezies nach sich zieht. Aus jüngsten Untersuchungen von Neff et.al. [101] geht hervor, dass die in Frage kommenden Oxyde hauptsächlich Goethit (α -FeO(OH)) und Magnetit (Fe_2O_3) sind, vgl. hierzu Abbildung 19. Auf Grundlage der Verringerung der kapazitiven Anteile der Systemimpedanzen nach Verringerung der Chloridkonzentration der Lösung, lässt sich belegen, dass sowohl bei pH 12,6, vgl. Tabelle 16, als auch bei pH 13,1, vgl. Tabelle 18, eine gegenüber dem Ausgangszustand homogenere Oberfläche im Loch durch die Verringerung der Chloridkonzentration hervorgerufen worden sein muss. Der Exponent α des CPE stieg im Mittel um 4 % bis 57 %. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Oberflächenrauigkeit der Proben verringerte, vgl. hierzu z.B. [131, 163-165]. Die Quotienten der mittleren Gesamtkapazitäten bei einer Frequenz von 0,01 Hz, vgl. Tabelle 46, zeigen, dass die kapazitiven Anteile an der Gesamtimpedanz bei allen Proben durch Verringerung der Chloridkonzentration sanken. Vereinfachend kann anschaulich anhand der Kondensator-Gleichung (45): $C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d}$, mit der Kapazität C (F), der Permittivität $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ ($A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$), der Elektrodenfläche A (m^2) und dem Abstand zwischen den Elektroden d (m), dargestellt werden, dass eine etwaige Verringerung der Rauigkeit, welche mit der Verringerung der Oberfläche einhergeht, zu geringeren Kapazitäten führt.

Tabelle 46: Zusammenstellung der Quotienten der mittleren Kapazitäten, der Quotienten der mittleren CPE-Faktoren sowie der Quotienten der mittleren Polarisationswiderstände aus unterschiedlichen Systemzuständen der Serien 1260100_AP bis 131SAT_AP (mit und ohne Verringerung der Chloridkonzentration)

Serie	$\frac{ C_{ges} _{[Cl^-]_{final}}(\omega = 0,063)}{ C_{ges} _{[Cl^-]_{init}}(\omega = 0,063)}$	$\frac{Y_{0[Cl^-]_{final}}}{Y_{0[Cl^-]_{init}}}$	$\frac{\alpha_{CPE[Cl^-]_{final}}}{\alpha_{CPE[Cl^-]_{init}}}$	$\frac{R_{p,[Cl^-]_{final}}}{R_{p,[Cl^-]_{init}}}$
	(-)	(-)	(-)	(-)
1260100_AP	0,281	0,40	1,04	2,5
1260150_AP	0,069	0,12	1,15	33,4
1261250_AP	0,154	0,29	1,57	14,8
131SAT_AP	0,183	-	-	29,8

Bei pH 13,6 lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Systemen bei verringerter Chloridkonzentration und bei Ausgangskonzentration feststellen. Ebenso lassen sich keine signifikanten Unterschiede zu passiven Systemen in chloridfreier Lösung feststellen. Aus den

Potentialdaten bei galvanostatischer Polarisation geht hervor, dass zumindest metastabile Lochkorrosion an den Proben in gesättigter Chloridlösung aufgetreten sein muss. Auf Basis der durchgeführten und gezeigten Untersuchungen lässt sich folglich feststellen, dass hier eine echte Repassivierung stattgefunden hat, d.h. der Zustand der Passivität wurde nach erfolgter, lokaler, Depassivierung erneut erreicht. Der Umstand, dass die Lochbildungsrate (Transientenzahl) mit der Polarisationszeit abnimmt (was im vorliegenden Fall aus den sinkenden Standardabweichungen und dem Anstieg der Potentialmittelwerte geschlossen werden kann), konnte schon von Böhni und Stockert [135] an hochlegierten Stählen beobachtet und unter Berücksichtigung der allgemein anerkannten Theorien zur Lochinitiierung erklärt werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Korrosionsraten im Ausgangszustand mit steigendem pH-Wert sanken, stellt sich die Frage, ob ein kritischer Vorschädigungsgrad existiert, ab dem eine Repassivierung des Systems innerhalb der in Frage kommenden Zeiträume nicht mehr möglich ist. Dies und weiterführende Fragen zur Veränderung der Lochmorphologie sowie zur Initiierung der Lochkorrosion bei sehr hohen pH-Werten und sehr hohen Chloridkonzentrationen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Es erscheint jedoch sinnvoll bei zukünftigen Untersuchungen derartigen Fragestellungen nachzugehen.

Zur Verifikation der bei anodischer Polarisation gefundenen Chloridgrenzen zur Verringerung der Korrosionsrate wurden galvanische Korrosionsversuche durchgeführt, welche deutlich höhere initiale Korrosionsraten, bei nährungsweise natürlichem Korrosionsverhalten, ermöglichten. Tabelle 47 fasst die kritischen zur Reduktion der Korrosionsrate erforderlichen Chloridgehalte bei anodischer Polarisation sowie galvanischer Korrosion zusammen.

Tabelle 47: Zusammenstellung der für die Serien 1260100_AP-136SAT_AP und 1261250_GK-136SAT_GK relevanten Chloridkonzentrationen

Versuchsserie	pH-Wert	$[Cl^-]_{init}^{1)}$	$[Cl^-]_{final}^{1)}$	$[Cl^-]_{corr,red}$	$\frac{[Cl^-]_{final}}{[OH^-]}$	$\frac{[Cl^-]_{corr,red}}{[OH^-]}$
	(-)	(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/l)	(-)	(-)
1260100_AP	12,6	98	10	16-10	0,25	0,40-0,25
1260150_AP	12,6	152	9	15-9	0,23	0,38-0,23
1261250_AP	12,6	1223	7	20-7	0,18	0,50-0,18
131SAT_AP	13,1	5049	300	477-300	2,38	3,79-2,38
136SAT_AP	13,6	4598	1123	1947-1123	2,82	4,89-2,82
121250_GK	12,6	1244	3	6-3	0,08	0,15-0,08
131SAT_GK	13,1	5110	128	332-128	1,02	2,64-1,02
136SAT_GK	13,6	4874	1470	3410-1470	3,69	8,57-3,69

1) Die Chloridkonzentrationen der einzelnen Lösungen wurden mittels Ionenchromatographie bestimmt

Die während der 72 h Vorschädigung geflossenen (messbaren) Ladungsmengen betragen 168,9 As (1261250_GK), 70 As (131SAT_GK) und 19,1 As (136SAT_GK) bei den galvanischen Korrosionsversuchen. Die Ladungsmengen zur Vorschädigung bei den _AP Versuchen betragen etwa 3,9 As. In keinem der Fälle kann ausgeschlossen werden, dass stahlseitig neben der anodischen Teilreaktion nach Gleichung 5 noch andere mögliche Reaktionen zum Ladungsumsatz beigetragen haben. Anhand der geflossenen Ladung kann jedoch qualitativ darauf geschlossen werden, dass sich die

Vorschädigungsgrade signifikant unterscheiden. Die Unterschiede bei $[Cl^-]_{corr,red}$ sind folglich aller Wahrscheinlichkeit nach auf die unterschiedlichen Vorschädigungsgrade zurückzuführen. Wie aus den Abbildungen 27-30 hervorgeht, waren die Prozesse, die durch die Verringerung der Chloridkonzentration, innerhalb einer Konzentrationsstufe, in Gang gesetzt worden sind nicht abgeschlossen, d.h. es hat sich innerhalb des 72 h Intervalls kein stationärer Zustand eingestellt. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass der Vorschädigungsgrad tatsächlich eher Einfluss auf die Zeit hat, die die Systeme benötigen, um einen stabilen Zustand anzunehmen, als dass die zur Verringerung der Korrosionsrate erforderliche Verringerung der Chloridkonzentration größer wird. Dies erscheint vor dem Hintergrund, dass Diffusions- und Migrationsprozessen zwischen Lochelektrolyt und Außenelektrolyt wesentlich für die beobachteten Phänomene sind logisch und plausibel. Die höheren Werte für $[Cl^-]_{corr,red}$ bei geringerer Vorschädigung eignen sich demzufolge für die gewählte Versuchskonfiguration zur Abschätzung einer kritischen Grenze der Chloridkonzentration bei gegebenen pH-Wert. Gleichung 46 stellt diese kritische Grenze als Funktion der $[OH^-]$ dar:

$$[Cl^-]_{corr,red} = 4,242 \cdot [OH^-] - 0,152; \text{ mit } R^2 = 0,999 \quad (46)$$

Die dargestellt Gleichung muss vor dem Hintergrund, dass es sich hierbei um eine Approximation mit drei Stützstellen handelt, betrachtet werden. Es kann also keine allgemeine Gültigkeit für Gleichung 46 herrschen, bzw. eine solche wäre überwiegend stochastischer Natur. Sie ist jedoch unter Berücksichtigung der Versuchsparameter gültig für den betrachteten pH-Bereich (12,6 bis 13,6) und den Bereich der getesteten Chloridkonzentrationen (98 mmol/l bis 5049 mmol/l).

Wie aus den o.g. Beobachtungen hervorgeht, sind anodische Teilprozesse, bzw. die Bildung korrosionshemmender Deckschichten für die Verringerung der Korrosionsrate infolge der Verringerung der Chloridkonzentration der Betonporenlösung von entscheidender Bedeutung. Es muss daher die Frage gestellt werden, ob die Ergebnisse der anodischen, galvanostatischen Polarisationsversuche sowie der galvanischen Korrosionsversuche auf kathodisch polarisierte Systeme übertragbar sind. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden analog zu den galvanostatischen Halteversuchen bei anodischer Polarisation Untersuchungen bei kathodischer Polarisation durchgeführt. Die Versuchsparameter waren bis auf die Polarisationsrichtung identisch mit den zuvor gezeigten. Einschränkend muss hinzugefügt werden, dass an den kathodisch polarisierten Systemen vor jeder Verringerung der Chloridkonzentration Depolarisationsmessungen durchgeführt wurden, um Hinweise auf eine eventuelle Veränderung des Korrosionszustandes der Proben zu erhalten. Die Ausnahme bildeten hier die jeweiligen Vergleichsproben der Versuchsserien, die ohne Depolarisationsphasen dauerpolarisiert wurden.

Die Ergebnisse der galvanostatischen, kathodischen Polarisationsversuche sind eindeutig. Bei pH 12,6 und einer Ausgangskonzentration von nominell 1250 mmol/l Cl^- lassen sich die Proben nach 72 stündiger Vorschädigung, selbst mit einer Schutzstromdichte die gleich groß der Vorschädigungsstromdichte ist, nicht signifikant polarisieren. Der kathodische Korrosionsschutz ist in diesem Fall mit einer Schutzstromdichte von 36,6 mA/m² Stahloberfläche nicht möglich. Anders verhält es sich, wenn die Chloridkonzentration der Betonporenlösung verringert wird. Mit abnehmender Chloridkonzentration nimmt die Polarisierbarkeit des Systems zu. Die in Abbildung 33 gezeigte Differenz der Einschaltpotentiale ($\Delta E_{ein} = E_{72h,ein} - E_{inst,ein}$) veranschaulicht diese Beobachtung. Es ist wahrscheinlich, dass auch im Falle der kathodischen Polarisation des Gesamtsystems, anodische Bereiche im Loch verbleiben, die zur Ausbildung von

reaktionshemmenden Deckschichten führen. Wie der Vergleich mit den Proben bei unveränderter Chloridkonzentration zeigt, muss die Anodenstromdichte deutlich größer als $36,6 \text{ mA/m}^2$ sein, da keine signifikante Polarisierung durch die Erhöhung der Kathodenstromdichte um besagte $36,6 \text{ mA/m}^2$ zu verzeichnen war. Die Erhöhung der Polarisierbarkeit der Proben beruht bei Verringerung der Chloridkonzentration vermutlich auf der Überlagerung verschiedener Effekte:

- Der Chloridtransport in das Loch wird durch die Vergrößerung der chemischen Potentialdifferenz (aus der Chloridkonzentration) zwischen Lochelektrolyten und Betonporenlösung erschwert.
- Durch die kathodische Polarisierung des Systems wird die Potentialdifferenz zwischen anodischen und kathodischen Bereichen verringert, wodurch die treibende Kraft sowohl für die Makrozellkorrosion als auch für den Stofftransport (Chlorid und Reaktionsprodukte) verringert wird.

Sofern die Oberflächen im Loch ebenfalls kathodisch polarisiert werden, können zwei unterschiedliche Mechanismen für eine Veränderung der Zusammensetzung des Lochelektrolyten beitragen. Zum einen kann eine, durch den behinderten Chloridtransport, gehemmte Hydrolysereaktion nach Gleichung 11a in einer effektiven Verringerung der Hydroniumionenkonzentration resultieren und zum anderen das Forcieren der kathodischen Teilreaktion nach Gleichung 11b, den gleichen Effekt hervorrufen. Beide Prozesse führten, ähnlich wie bei den anodischen Polarisationsversuchen beobachtet, zu einer Verringerung der Korrosionsrate. Wegen der insgesamt geringeren anodischen Stromdichte bei kathodisch polarisierten Systemen würde die Ausbildung korrosionshemmender Deckschichten im Loch mehr oder weniger stark behindert werden und die Mechanismen, welche eine etwaige Verringerung der Korrosionsrate des Systems bewirken, komplexer werden. Die Ursache ist jedoch in beiden Fällen die Verringerung der Chloridkonzentration der Betonporenlösung.

Bei pH 13,1 in gesättigter Chloridlösung bestätigt sich, was schon in den anderen Versuchsserien im gleichen Elektrolyten deutlich wurde. Die Korrosionsraten der Proben sind nach der Vorschädigung im Vergleich zu den Serien 1261250_AP und _CP offensichtlich deutlich geringer, woraus eine wesentlich bessere kathodische Polarisierbarkeit resultiert. Der Vergleich der Proben zeigt keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des Polarisationsverhaltens bei galvanostatischer Polarisierung. Für einen ausreichenden kathodischen Korrosionsschutz des Stahls sind demzufolge bei pH 13,1 und der vorliegenden Korrosionsrate keine sekundären Schutzeffekte erforderlich.

Die im Anschluss an die galvanostatischen Polarisationsversuche aufgezeichneten Impedanzspektren bestätigen, dass sich die Korrosionsraten der Systeme direkt nach der Vorschädigung deutlich unterscheiden. Die nach Gleichung 33 berechneten Polarisationswiderstände der Serie 1261250_CP betragen nur etwa 20 % der Polarisationswiderstände der Serie 131SAT_CP, was auf eine ca. 5-mal höhere Korrosionsrate nach der Vorschädigung schließen lässt. Die Veränderungen, die nach Abschluss der galvanostatischen Polarisierung anhand der Impedanzdaten beobachtet werden können bestätigen, dass bei der Serie 1261250_CP ohne Verringerung der Chloridkonzentration der Betonporenlösung der kathodische Korrosionsschutz der Proben mit einer Stromdichte von $36,6 \text{ mA/m}^2$ nicht möglich war. Die numerische Approximation der Impedanzspektren der Serie 1261250_CP bei $[\text{Cl}]_{\text{final}} = [\text{Cl}]_{\text{init}}$ zeigt jedoch, dass die kathodische Polarisierung Auswirkungen auf die Korrosionskinetik hatte. Anstelle einer Warburgimpedanz musste ein ohmscher Widerstand in das zur Approximation der Daten verwendete Ersatzschaltbild eingefügt werden. Daraus lässt sich

folgern, dass der im Wesentlichen für die Diffusionsimpedanz verantwortliche Salzfilm am Lochgrund strukturellen Veränderungen unterlegen sein muss und sich von einer amorphen zu einer oxydischen Struktur gewandelt hat. Die Daten deuten weiterhin auf eine verhältnismäßig gute Leitfähigkeit der Oxydschicht am Lochgrund hin. Als gut leitfähiges Oxyd kommt unter den vorherrschenden Bedingungen lediglich Fe_3O_4 in Frage. Wie Ishikawa et.al. in [138] zeigen konnten bildet sich Fe_3O_4 bei der Korrosion von Eisen in chloridhaltiger, sauerstofffreier Umgebung. Die Bildungsrate (R) für Fe_3O_4 ist dabei vom Konzentrationsverhältnis $\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Fe(II)}]}$ abhängig und durchläuft für $R = 2$ ein Maximum. Ob sich aufgrund der kathodischen Polarisation der Proben tatsächlich solche Verhältnisse einstellen, dass sich eine dichte Fe_3O_4 -Schicht im Loch ausbildet, lässt sich anhand der durchgeführten Untersuchungen nicht entscheiden. Die Impedanzdaten sprechen zwar für einen derartigen Prozess, allerdings wären zum Beweis der These weiterführende Untersuchungen mit dem Ziel der Charakterisierung von Oxydphasen im Lochelektrolyten erforderlich. Fest steht jedoch, dass die kathodische Polarisation eine Veränderung des Systems hervorgerufen hat. Ein derartiger Prozess ist möglicherweise die Vorstufe zu den Veränderungen, die bei gleichzeitiger Chloridverarmung in der Betonporenlösung beobachtet werden können. Hier lässt sich ebenfalls eine Veränderung des Korrosionsmechanismus zeigen, jedoch geht diese mit einem starken Anstieg der Systemimpedanzen einher. Die Quantifizierung der Effekte auf Grundlage der Ergebnisse der numerischen Approximation bietet sich wegen der Komplexität der Ersatzschaltbilder nicht an. Die verwendeten Ersatzschaltbilder geben jedoch Anlass zu der Vermutung, dass sich nicht- bzw. schlecht leitende Schichten auf den Elektrodenflächen abgelagert haben. Derartige Phänomene sind aus der Literatur bekannt, vgl. hierzu z.B. [139, 140, 142-147]. Die Abscheidung nicht- bzw. schlechtleitender Schichten auf der Elektrodenoberfläche führt unzweifelhaft zu einer Verringerung der aktiven Kathodenfläche, womit eine scheinbare Erhöhung des kathodischen Polarisationswiderstandes durchaus erklärt werden kann. Die tatsächliche kathodische Stromdichte an den aktiven Kathodenflächen hinge in diesem Fall vom Bedeckungsgrad der gesamten Oberfläche ab. Warum ein derartiger Effekt beim pH-Wert 13,1 nicht beobachtet werden konnte, kann auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse nicht plausibel erklärt werden. Folglich bleibt festzuhalten, dass eventuelle Einflüsse aus der kathodischen Abscheidung von nichtleitenden (Calcit-) Schichten bei zukünftigen Untersuchungen berücksichtigt werden sollten.

Beim pH-Wert 13,1 sind die Veränderungen deutlicher und weniger komplex, was vermutlich auf den geringeren Vorschädigungsgrad zurückzuführen ist. In beiden Fällen, sowohl bei Verringerung der Chloridkonzentration als auch bei konstanter Chloridkonzentration ist der nach Gleichung 33 berechnete mittlere Polarisationswiderstand der Proben nach der kathodischen Polarisation (auf Niveau der Freien Korrosionspotentiale) deutlich angestiegen. Direkt nach der Vorschädigung lag dieser bei $22099 \Omega\text{cm}^2$. Nach Abschluss der galvanostatischen Polarisation bei $273823 \Omega\text{cm}^2$ ($[\text{Cl}^-] = 396 \text{ mmol/l}$) bzw. $77267 \Omega\text{cm}^2$ ($[\text{Cl}^-] = 5300 \text{ mmol/l}$). Während sich bei verringerter Chloridkonzentration ein überwiegend durchtrittskontrolliertes System entwickelt hat, ist der Anstieg des Polarisationswiderstandes bei konstanter Chloridkonzentration auf eine sehr große Diffusionsimpedanz zurückzuführen. Der Verringerung der Korrosionsraten liegen also zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen zugrunde.

Ergänzend zu den Impedanzspektren wurden von allen Proben nach Abschluss der Messungen Stromdichte-Potential-Kurven aufgezeichnet. Die Kurven belegen, dass sich die Kinetik der kathodischen Teilreaktion aufgrund der Chloridverarmung der Betonporenlösung signifikant verändert hat. Beim pH-Wert 12,6 kann anhand der Austauschstromdichten leicht nachvollzogen

werden, dass die Korrosionsraten durch die Verringerung der Chloridkonzentration etwa um den Faktor 100 verringert haben, jedoch eindeutig keine Passivität erzeugt wurde. Beim pH-Wert 13,1 hingegen ist der Verlauf der kathodischen SPK nahezu identisch mit dem einer passiven Vergleichsprobe. Zumindest dann, wenn Depolarisationsphasen vorgesehen waren.

Insgesamt muss aufgrund der durchgeführten Untersuchungen festgehalten werden, dass die Mechanismen, die zu einer dauerhaften Verringerung der Korrosionsbereitschaft der Systeme führen bei kathodischer Polarisation deutlich komplexer sind als bei anodischer Polarisation, wenn die Chloridkonzentration der Betonporenlösung verringert wird. Der Effekt ist letztendlich derselbe, wenn auch in unterschiedlich starker Ausprägung. Die Ergebnisse der Untersuchungen sowohl bei anodischer als auch bei kathodischer Polarisation geben Anlass zu der Vermutung, dass sich durch die Chloridverarmung der direkten Lochumgebung Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Lochelektrolyten erbeben, die sich auf die Korrosionsbereitschaft des Systems positiv im Sinne der Werterhaltung auswirken. Mögliche Mechanismen sind unter Anderem:

- Die Veränderung des pH-Wertes des Lochelektrolyten aufgrund gehemmter Hydrolyse und
- die Ausbildung korrosionshemmender Deckschichten im Loch.

Ein direkter Beweis dieser Thesen kann auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen nicht geführt werden. Sofern die Veränderung des pH-Wertes des Lochelektrolyten eine Rolle spielt müssten die hier beobachteten Effekte ebenfalls dann auftreten, wenn der pH-Wert der Betonporenlösung anstelle der Chloridkonzentration verändert wird. Die hierzu durchgeführten Untersuchungen werden im Folgenden kurz diskutiert.

V.1.2 Veränderung des Korrosionszustandes der Proben durch Erhöhung der Hydroxidionenkonzentration in Lösung

Die Untersuchungen zum Einfluss der Erhöhung des pH-Wertes auf das Korrosionsverhalten von Betonstahl in chloridhaltiger Betonporenlösung wurde analog zu den bereits gezeigten und diskutierten Untersuchungen zu Änderung der Chloridkonzentration bei galvanostatischer anodischer Polarisation durchgeführt. Als wesentliches Ergebnis der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass bei den gewählten Versuchsbedingungen die kritischer OH^- -Ionenkonzentration ($[OH^-]_{corr,red}$), welche erforderlich ist, um bei einer bestimmten Chloridkonzentration eine signifikante Verringerung der Korrosionsrate zu bewirken eine Funktion der Form:

$$[OH^-]_{corr,red} = 0,2134 \cdot [Cl^-] + 0,1295 \text{ mit } R^2 = 0,999 \quad (37)$$

ist. Aus den Impedanzspektren lässt sich ableiten, dass der Effekt den die Erhöhung der $[OH^-]$ auf die Verringerung der Korrosionsrate hat deutlich ausgeprägter ist, als es bei der Verringerung der $[Cl^-]$ zu beobachten war. Tabelle 48 fasst die wesentlichen Ergebnisse zusammen.

Tabelle 48: Zusammenstellung der wesentlichen Ergebnisse der Impedanzspektroskopie nach Erhöhung des pH-Wertes der Betonporenlösung

Serie	pH_{init}	pH_{final}	$\frac{R_{p,pH_{final}}}{R_{p,pH_{final}=init}}$	$\left(\frac{\sigma_{diff}}{R_{ct}}\right)_{pH_{final}}$	$\left(\frac{\sigma_{diff}}{R_{ct}}\right)_{pH_{final}=init}$
	(-)	(-)	(-)	$(s^{-\frac{1}{2}})$	$(s^{-\frac{1}{2}})$
1260150_pH	12,6	13,4	1491	0,016	17,234
1261250_pH	12,6	13,6	1426	0,021	7,396
1262500_pH	12,6	13,8	1082	0,014	1,403

Die wiederum nach Gleichung 33 berechneten Polarisationswiderstände steigen durch die Erhöhung des pH-Wertes der Betonporenlösung um mehr als den Faktor 1000 an. Anhand der Quotienten aus σ_{diff} und R_{ct} lässt sich wie auch schon bei den vorher diskutierten Versuchsserien deutlich erkennen, dass die Systeme bei anodischer Polarisation überwiegend diffusionskontrolliert sind, sofern der pH-Wert der Betonporenlösung konstant gehalten wird. Bei Erhöhung desselben überwiegt deutlich die Durchtrittskontrolle. Die Quotienten aus σ_{diff} und R_{ct} verdeutlichen jedoch auch, dass sich der Zustand der Passivität in keinem der betrachteten Fälle wieder eingestellt hat. Dies kann anhand der Stromdichte-Potential-Kurven, vgl. Abbildung 46, bestätigt werden. Da die Systeme kaum konvektiven Prozessen unterliegen muss jedoch die Frage gestellt werden, ob nach endlichen Standzeiten aus den Systemen mit verringerter Korrosionsrate wieder passive Systeme werden können. Dies erscheint vor dem Hintergrund, dass für die klassische Passivierung eine kritische Passivierungsstromdichte überschritten werden muss, unwahrscheinlich. Jedoch ist diese kritische Passivierungsstromdichte für Eisen in hochalkalischen Elektrolyten vergleichsweise klein, so dass der Nachweis dieser These weitere Untersuchungen erfordert. Die beobachteten Veränderungen des Korrosionsverhaltens der Proben sind mit den Veränderungen, welche bei Verringerung der $[Cl^-]$ beobachtet werden konnten vergleichbar. Die These, dass die Verringerung der Korrosionsrate auf den pH-Wert des Lochelektrolyten zurückzuführen ist, wird dadurch gestützt. Zur endgültigen Klärung der Mechanismen sind weiterführende Untersuchungen erforderlich, welche geeignet sind nicht nur die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Lochelektrolyten zu ermitteln sondern auch die Lochmorphologie und die Wachstumskinetik in Abhängigkeit dieser Veränderungen zu beschreiben.

Aus den gezeigten und diskutierten Untersuchungen an BSt 500 KR Betonstahlproben in künstlichen Betonporenlösungen lassen sich folgende wesentliche Schlüsse ziehen:

- Die Verringerung der Chloridkonzentration der Betonporenlösung führte in jedem der untersuchten Fälle zu einer signifikanten Verringerung der Korrosionsrate des Systems, wenn eine kritische Konzentrationsgrenze $[Cl^-]_{corr,red}$ unterschritten wurde.
- $[Cl^-]_{corr,red}$ ist eine Funktion der Hydroxidionenkonzentration $[OH^-]$ der Lösung.
- Der Vorschädigungsgrad der Proben hat einen signifikanten Einfluss auf den Grad der Verringerung der Korrosionsrate.
- Die Repassivierung der Systeme konnte nur in Ausnahmefällen beobachtet werden.

- Es ist wahrscheinlich, dass ein kritischer Vorschädigungsgrad existiert, ab dem keine Repassivierung mehr möglich ist.
- Die sekundären Schutzmechanismen beim kathodischen Korrosionsschutz bewirken aller Wahrscheinlichkeit nach Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Lochelektrolyten, woraus durch Sekundärreaktionen die kinetische Hemmung der anodischen Teilreaktion im Loch resultiert.
- Durch lange kathodische Polarisation wird die Kinetik der Kathode verändert, so dass die zur Polarisation erforderlichen Stromdichten (bezogen auf die gesamte Probenoberfläche) sinken. Ursächlich hierfür können z.B. kathodisch abgeschiedene nichtleitende Schichten, wie beispielsweise Calcitschichten, sein.
- Die Erhöhung des pH-Wertes der Betonporenlösung hat einen ähnlichen Effekt auf das Korrosionssystem wie die Verringerung der Chloridkonzentration.
- Bei galvanostatischer anodischer Polarisation ist die kritische Grenze der Hydroxidionenkonzentration $[OH^-]_{corr,red}$, welche für eine signifikante Verringerung der Korrosionsrate des Systems erforderlich ist, eine Funktion der $[Cl^-]$.

In Abbildung 86 sind die beiden kritischen Konzentrationen ($[Cl^-]_{corr,red}$ und $[OH^-]_{corr,red}$) nach Gleichung 37 und 46 dargestellt.

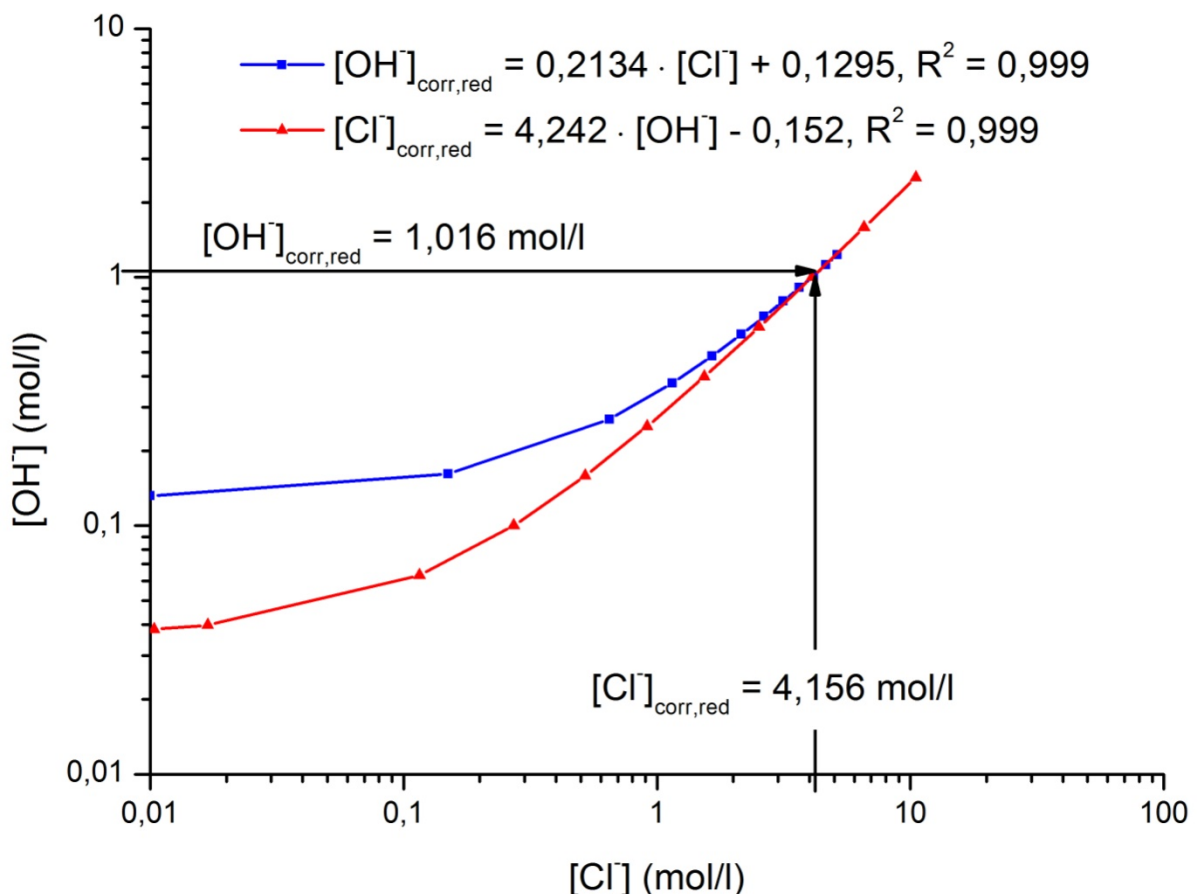


Abbildung 86: Graphische Darstellung der Gleichungen 37 und 46

Wie aus der graphischen Darstellung unschwer zu erkennen ist, führt die Verringerung der Chloridionenkonzentration der Betonporenlösung bereits bei geringeren Hydroxidionenkonzentrationen zu

einer signifikanten Verringerung der Korrosionsrate des Systems. Erst ab einem pH-Wert größer 14 wird der Einfluss aus der Erhöhung des pH-Wertes dominant. Wie aus den nach Gleichung 33 ermittelten Polarisationswiderständen hervorgeht, führt die Erhöhung des pH-Wertes jedoch zu einer deutlich größeren Verringerung der im System verbleibenden Korrosionsrate. Berücksichtigt man diesen Umstand, sowie die Tatsache, dass der Faktor Zeit lediglich in begrenztem Maße berücksichtigt werden konnte, ergeben sich aus der Betrachtung der dargestellten Grenzwerte neue Fragestellungen bezüglich der zeitabhängigen Veränderung des Lochelektrolyten bei Änderung der Umgebungsbedingungen. Die Beantwortung derart komplexer Fragestellungen unterliegt allein schon aufgrund des Faktors Zeit experimentellen Grenzen, welche in zukünftigen Untersuchungen sinnvoller Weise durch numerische Verfahren und die Simulation der relevanten Prozesse kompensiert werden sollten. Für die im Folgenden diskutierten Untersuchungen an Betonstahlproben in Mörtelprobekörpern bedeuten die Ergebnisse, dass der Fokus der Untersuchungen, welche auf der Migration der Chloride beim kathodischen Korrosionsschutz von Stahl in Beton liegt, richtig gesetzt worden ist.

V.2 Versuche in Mörtelprobekörpern

V.2.1 Ermittlung des Migrationskoeffizienten an Mörtelplatten

Zur Ermittlung des mörtelspezifischen Migrationskoeffizienten wurden verschiedene plattenartige Probekörper untersucht, deren Aufbau in Abbildung 48 schematisch dargestellt ist. Die Probekörper wurden mit zwei nominell unterschiedlichen Chloridgehalten, durch direkte Zugabe der Chloride, in Form von NaCl, zum Zugabewasser, hergestellt. Zur Verifikation der These, dass die ionalen Interaktionen bei der Berechnung der Migrationskoeffizienten eine untergeordnete Rolle spielen, wurde zusätzlich zum Chloridgehalt und zum w/z-Wert die angelegte Treibspannung variiert.

Wie aus Tabelle 41 hervorgeht, sind die auf die Elektrodenfläche bezogenen Polarisationsstromdichten zum Teil deutlich höher als beim kathodischen Korrosionsschutz von Stahl in Beton üblich, während die angelegten Treibspannungen in etwa dem entsprechen, was in der Praxis vorkommt. Auch die spezifischen Widerstände des Mörtels (etwa $100 \Omega\text{m}$ - $1000 \Omega\text{m}$) liegen im Bereich dessen, was für reale Betonbauwerke üblich ist, vgl. [166]. Die erhöhten Stromdichten müssen demnach aus, im Vergleich zu Installationen aus der Praxis, niedrigen Übergangs- und Ausbreitwiderständen an den Elektroden resultieren. Das verwendete Rechenmodell berücksichtigt als treibende Kraft für den Chloridtransport lediglich den Potentialgradienten zwischen Anode und Kathode, so dass eventuelle Effekte aus unterschiedlich hohen Stromdichten keine Rolle spielen sollten.

In Abbildung 87 sind die Leitfähigkeiten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, künstlichen Betonporenlösung als Funktionen der Chloridkonzentration dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Leitfähigkeiten der Lösungen mit steigender Chloridkonzentration zunehmen. Bei geringen Konzentrationen ist diese Zunahme zwar vernachlässigbar, jedoch im korrosionsrelevanten Bereich ab etwa 100 mmol/l signifikant. Berücksichtigt man die Tatsache, dass die Erhöhung des Chloridgehaltes der Mörtelprobekörper von $2,5 \text{ M-\%Cl}^-/\text{CEM}$ auf $4,0 \text{ M-\%Cl}^-/\text{CEM}$ zu einer Leitfähigkeitssteigerung um 94 % bei einem w/z-Wert von 0,5 und um knapp 40 % bei einem w/z-Wert von 0,6 geführt hat, muss daraus der Schluss gezogen werden, dass die Vernachlässigung der Elektroneutralitätsbedingung faktisch falsch ist. Die Berücksichtigung der Elektroneutralität sowie ionaler Interaktionen würde jedoch bedeuten, dass für alle in der Betonporenlösung vorkommenden Ionenspezies, die Diffusionskoeffizienten, Ionenmobilitäten und Konzentrationen bekannt sein

müssten. Dies wiederum ist, wenn überhaupt, nur mit erheblichem experimentellem Aufwand möglich.

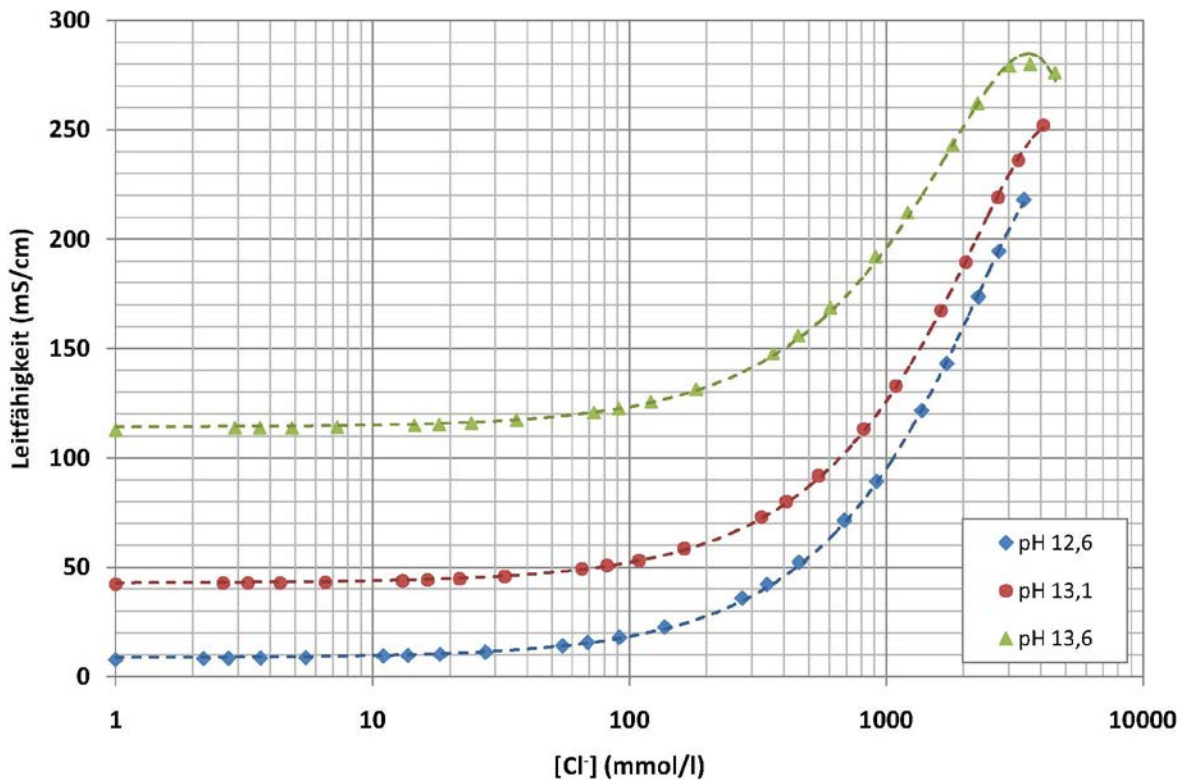


Abbildung 87: Graphische Darstellung der Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen an den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten künstlichen Betonporenlösungen, Leitfähigkeit als Funktion der Chloridkonzentration

Es erscheint daher sinnvoll, die hier durchgeführten Untersuchungen unter Berücksichtigung der vorgenommenen Vereinfachungen zu bewerten. Aus Publikationen zur elektrochemischen Chloridextraktion ist bekannt, dass die Überföhrungszahlen, d.h. der Anteil des im Beton elektrolytisch transportierten Stromes, zwischen 0,1 und 0,6 liegen, vgl. Kap II.3.2. Diese wurden jedoch bei deutlich grööeren Stromdichten ($1 \text{ A/m}^2 - 4 \text{ A/m}^2$) ermittelt und sind folglich nicht zwangsläufig auf die hier betrachteten Verhältnisse übertragbar. Das Einföhren des Begriffs „Migrationskoeffizient“ ist also unter Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen ein folgerichtiger Schritt. Insgesamt zeigen die Ergebnisse trotz aller möglichen Fehlerquellen ein deutliches Bild. Die Feldstärke im KKS-relevanten Bereich ist ausreichend groß, um signifikante Veränderungen des Chloridgehaltes im elektrodennahen Raum zu verursachen. Die schon in den Vorversuchen beobachtete gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit gemessenen Werten zeigt, dass das stark vereinfachte Modell zur Beschreibung und Quantifizierung der Effekte angewendet werden kann. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die schwierige Kalibrierung der LIBS-Messungen noch ein deutliches Potential zur Steigerung der Verlässlichkeit der Ergebnisse aufweist. Als Ergebnis und Eingangsparameter für die folgenden Untersuchungen konnte ein funktionaler Zusammenhang zwischen Migrationskoeffizient und Betonwiderstand gefunden werden:

$$\bar{D}_{Cl^-}(r) = 7,04145 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{1}{r^{1,86513}}, R^2 = 0,546 \quad (40)$$

$$\bar{D}_{Na^+}(r) = 4,61982 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{1}{r^{1,86501}}, R^2 = 0,545 \quad (40a)$$

Wie aus Abbildung 59 ersichtlich ist, zeigt das Bestimmtheitsmaß der Funktionen, dass die Approximation mit großen Abweichungen verbunden ist. Ob diese Abweichungen der Approximationsfunktion, oder vorhergehenden systematischen Fehlern geschuldet ist, kann auf Grundlage der Ergebnisse nicht entschieden werden. Untersuchungen anderer, vgl. [156], geben zumindest Anlass zu der Vermutung, dass die Grundfunktion der Approximation richtig gewählt wurde. Zur Überprüfung der These und zur abschließenden Beurteilung sind jedoch weiterführende Untersuchungen erforderlich, insbesondere zur statistischen Absicherung der Ergebnisse.

V.2.2 Simulation und Messung der Veränderung Chloridverteilung durch kathodische Polarisation

Das in Kap. V.2.1 diskutierte Modell zur Chloridmigration beim kathodischen Korrosionsschutz sollte anhand der Änderung der Chloridverteilung in Lollipopprobekörpern verifiziert werden. Eingangsparameter für die Simulation waren sowohl die Betriebsdaten der Probekörper (Strom und Spannung sowie Spannungsabfall im Elektrolyten) als auch die in den vorhergehenden Untersuchungen ermittelten Migrationskoeffizienten.

Wie aus den Abbildungen 61 bis 64 ersichtlich ist, sind die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Profilen verhältnismäßig groß, sodass dem Modell nicht attestiert werden kann, verlässliche Prognosen zu liefern. Das größte Problem stellte in diesem Zusammenhang erneut die Quantifizierung der LIBS-Messungen dar. Aus den bisher gewonnenen Daten und Ergebnissen muss daher geschlussfolgert werden, dass hinsichtlich der Verlässlichkeit der Quantifizierung von LIBS-Messungen am Baustoff Beton bzw. Mörtel noch Forschungsbedarf besteht. Die Eingangsparameter der Berechnungen, vgl. Gleichungen 40 und 40a, stellen einen zusätzlichen, verhältnismäßig großen Unsicherheitsfaktor hinsichtlich der Vorhersage der Chloridmigration dar. Genauere Modelle wären an dieser Stelle wünschenswert. Für zukünftige Untersuchungen sollte über eine Korrelation zwischen der Porosität des Baustoffs, seiner Leitfähigkeit sowie den maßgeblichen Migrationskoeffizienten nachgedacht werden. Derartige Untersuchungen waren im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich.

Die Daten zeigen eindeutig, dass eine signifikante Umverteilung von Chlorid und Natrium im Probekörper aufgrund der Wirkung des elektrischen Feldes stattgefunden hat. Die bereits zuvor getroffene Aussage, dass (zumindest innerhalb der betrachteten Zeiträume) gebundene Chloride nicht zum Stofftransport beitragen, bestätigt sich. Dies steht zwar den Schlussfolgerungen von Tritthart et.al. [167] entgegen, wird jedoch durch die Ausführungen von Elsener et. al. [39, 48] gestützt. Vor dem Hintergrund, dass derzeit keine geeigneten, genaueren Messmethoden zur Quantifizierung der Chloridverteilung in Beton / Mörtel existieren, können die erzielten Ergebnisse trotz aller Unzulänglichkeiten als erfolgreicher erster Schritt gewertet werden. Die eingesetzten Methoden sind geeignet, um unter bestimmten Voraussetzungen und in Kombination, Aussagen über den Stofftransport im Baustoff zu ermöglichen.

V.2.3 Veränderung des Korrosionszustandes der Proben aufgrund sekundärer Schutzeffekte

Die Veränderung der Korrosionskinetik sowie der vorherrschenden Korrosionsraten aufgrund der kathodischen Polarisation der Systeme war Gegenstand elektrochemischer Untersuchungen an den bereits beschriebenen Lollipopprobekörpern. Zum Einsatz kamen hierbei die bereits ausführlich erläuterten und diskutierten Methoden.

In einem ersten Arbeitsschritt wurde der Korrosionszustand von ca. 12 Monate alten Proben ermittelt. Die Ergebnisse entsprachen tendenziell den Erwartungen. Mit steigendem Chloridgehalt stiegen die Austauschstromdichten der Proben, was steigenden Korrosionsraten gleichkommt. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse der Lösungsversuche ist in diesem Punkt gegeben, da im Falle der Untersuchungen in künstlichen Betonporenlösungen ebenfalls festgestellt werden konnte, dass die Korrosionsraten nicht nur vom pH-Wert der Lösung, sondern auch von ihrer Chloridkonzentration abhängig waren. Auch die aus den Impedanzspektren ermittelten Quotienten aus σ und R_{ct} konnten als Klassifizierungskriterium für den Elektrodenzustand angewendet werden. Dabei musste jedoch berücksichtigt werden, dass aufgrund der Struktur des Elektrolyten die Transporthemmung bei den betrachteten Prozessen einen deutlich größeren Einfluss hat als es in reinen Lösungen der Fall ist. Die aus den Spektren ermittelten Kapazitäten steigen bei nicht korrodierenden Proben tendenziell mit dem w/z-Wert des Mörtels, was vermutlich auf eine höhere Porosität in der Kontaktzone Stahl / Mörtel zurückzuführen ist. Untersuchungen zur Charakterisierung von Mörtel und Beton mittels Impedanzspektroskopie existieren zwar, vgl. z.B.: [168], jedoch zielen diese überwiegend darauf ab, den Baustoff an sich zu charakterisieren und nicht die Kontaktzone zwischen Stahl und Beton bzw. Mörtel. Die Feststellung, dass mit steigendem w/z-Wert der Kapillarporenanteil im Mörtel steigt, lässt sich zwar ohne weiteres treffen, vgl. hierzu z.B.: [154], jedoch fehlen bislang aussagefähige Untersuchungen zum Einfluss der Porosität auf den kapazitiven Anteil des Elektrodenprozesses. Plausibel erscheint diese Annahme zumindest vor dem Hintergrund, dass mit steigendem Kapillarporenanteil auch die effektiv für den Elektrodenprozess zur Verfügung stehende Elektrodenfläche steigt. Wie aus den Lösungsversuchen am selben Betonstahl zu entnehmen ist, liegen die Kapazitäten für eine vollflächig eingetauchte, passive Elektrode in chloridfreier Lösung etwa zwischen $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ und $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ F/cm}^2$, während die passiven Elektroden im betrachteten Fall Doppelschichtkapazitäten von im Mittel $4,87 \cdot 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ bei $w/z = 0,6$ und $2,50 \cdot 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ bei $w/z = 0,5$ liegen. Der Flächenansatz allein stellt demnach keine zufriedenstellende Erklärung dar. Ein weiteres Indiz, welches die These des Einflusses der Porosität stützt, ergibt sich bei Betrachtung von Tabelle 43 aus den Warburgkoeffizienten, welche beim w/z-Wert von 0,5 mehr als doppelt so groß sind wie beim w/z-Wert 0,6. Auffällig ist auch, dass die Impedanzspektren, welche an den CEM III/b-Probekörpern aufgezeichnet wurden, sich einer Auswertung mittels numerischer Approximation entzogen. Ob tatsächlich die im Verhältnis zum Durchtrittswiderstand großen Elektrolytwiderstände ursächlich hierfür sind, oder ob durch den deutlich stärker behinderten Massentransport in CEM III-Mörteln ein anderes Frequenzband zur Erfassung der relevanten Elektrodenprozesse erforderlich ist, lässt sich auf Grundlage der Ergebnisse nicht beurteilen. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass Untersuchungen zu den gezeigten Effekten im Rahmen zukünftiger Forschungsvorhaben lohnenswert erscheinen. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Untersuchungen in künstlichen Betonporenlösungen auf das System Stahl / Mörtel scheint grundsätzlich zunächst gegeben, obwohl der Faktor Massentransport im zementösen Baustoff deutlich dominanter erscheint als in Lösung.

Der Vergleich der EIS-Messungen nach 3-, 6- und 12-monatiger Polarisation mit den im Ausgangszustand gemessenen Impedanzspektren liefert ein verhältnismäßig heterogenes Bild, vgl. Tabelle 45. Ebenso wie die Ausgangszustände sind auch die Elektrodenzustände nach der Polarisation großen Streuungen unterworfen. Die Tendenz, dass die Systemimpedanzen durch die kathodische Polarisation geringer werden, lässt sich jedoch klar aus den Ergebnissen ableiten. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zu den in Lösung gewonnenen Erkenntnissen dar. Während durch die Lösungsversuche eindeutig festgestellt werden konnte, dass die sekundären Effekte und auch die kathodische Polarisation allein (im Falle des ausreichenden Schutzes), mit einer signifikanten und über die Polarisationwirkung hinaus anhaltenden Verringerung der im System verbleibenden Korrosionsraten einhergingen, trat bei den Lollipopproben das Gegenteil auf. In der Literatur, [40, 43, 44], werden erhöhte Korrosionsraten nach elektrochemischer Chloridextraktion häufig mit alkalischer Korrosion aufgrund einer starken Alkalisierung der Kontaktzone Stahl / Beton erklärt. Wie aus den Untersuchungen von Pourbaix [7] hervorgeht, existiert ein Bereich zwischen dem kathodischen Schutzpotential und dem anodischen Passivierungspotential, in dem Eisen auch bei hohen pH-Werten schwach bis mäßig korrodieren kann.

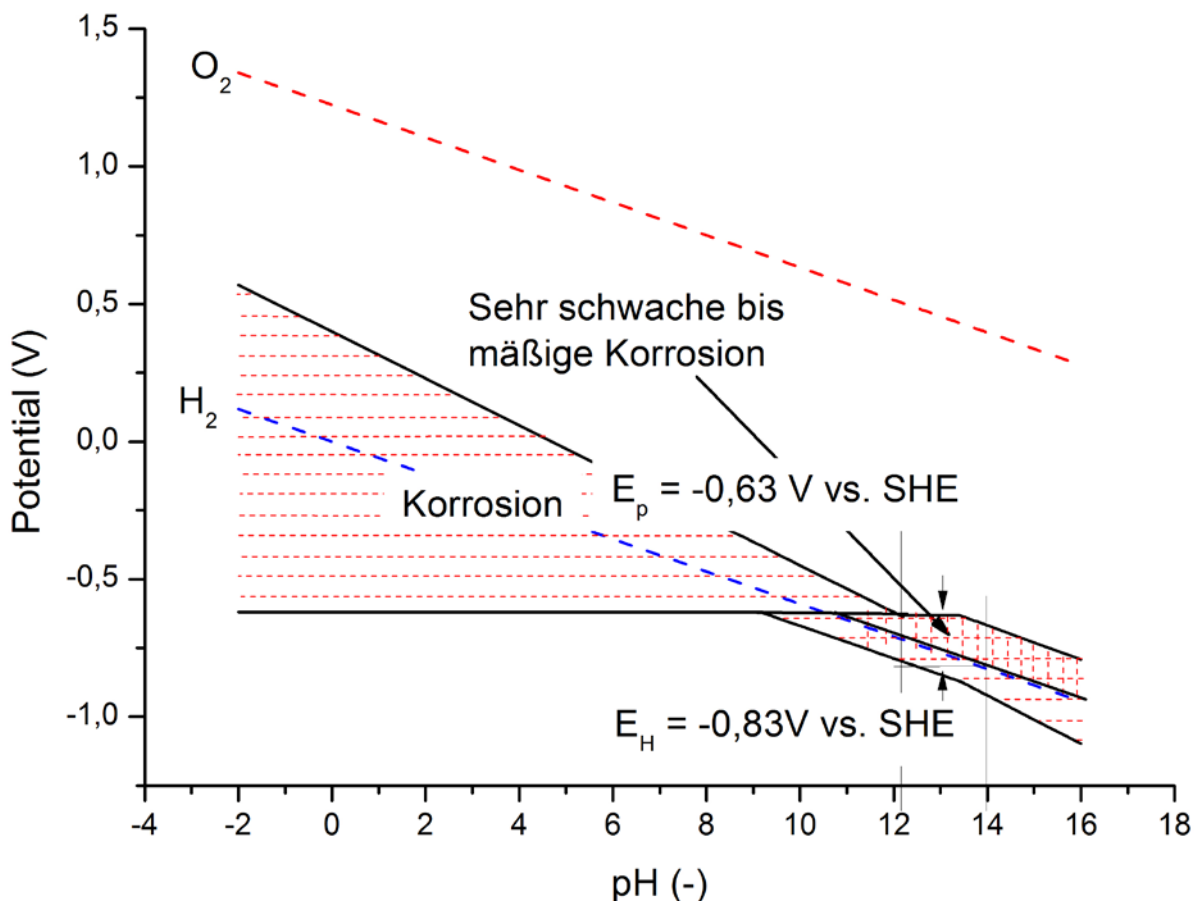


Abbildung 88: Graphische Darstellung des Bereichs zwischen anodischer Passivierung und kathodischem Schutz nach Pourbaix [7]

Der für diese Arbeit relevante Bereich liegt zwischen pH 12 und pH 14 und in einem Potentialbereich zwischen -0,63 V gegen SHE und -0,83 V gegen SHE, was etwa -0,83 V bis -1,030 V gegen sat. Ag/AgCl entspricht. Sofern sich also unter freien Korrosionsbedingungen das Eisen / Medium-Potential im relevanten Bereich befindet, kann das Phänomen der alkalischen Korrosion bei sehr geringen bis mäßigen Korrosionsraten vorliegen. Wie aus Abbildung 71 hervorgeht, liegen die Freien

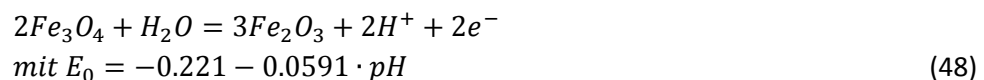
Korrosionspotentiale der Proben im Mittel während des gesamten Versuchszeitraumes positiver als -830 mV gegen Ag/AgCl. Aus diesen Daten lässt sich demnach kein Hinweis auf alkalische Korrosion der CEM I-Proben finden. Bei den CEM III/b-Proben hingegen liegen die Streuungen durchaus in einem Bereich, in dem dieses Phänomen auftreten kann, weshalb in diesem Falle zumindest die Möglichkeit der Korrosion bei hohen pH-Werten in Betracht gezogen werden sollte.

Die Austauschstromdichten nach 12-monatiger Klimalagerung, vgl. Abbildung 67, weisen auf verhältnismäßig moderate Korrosionsraten im Ausgangszustand hin. Die Freien Korrosionspotentiale sowie deren zeitliche Entwicklung korrespondieren nur mäßig mit den ermittelten kathodischen Austauschstromdichten. Der Trend, dass bei positiveren Freien Korrosionspotentialen höhere Austauschstromdichten zu beobachten sind, lässt sich wie aus Abbildung 31 anschaulich erkennbar ist, nur dann erklären, wenn die anodische Teilreaktion einer geringeren Hemmung unterliegt. Dieser Ansatz ist plausibel erklärbar, berücksichtigt man, dass durch die kathodische Polarisation Oxydschichten reduziert werden können, vgl. hierzu [84], was zur Aktivierung der gesamten Elektrodenoberfläche führen kann. In diesem Falle wären die höheren Austauschstromdichten ohne Weiteres erklärbar. Aufgrund des bei vorliegender Lochkorrosion zwangsläufig falschen Flächenbezuges würde dies auch bedeuten, dass die verbleibenden Korrosionsraten nicht zwangsläufig größer sein müssten als im Ausgangszustand. Bekanntermaßen ist für das Erreichen des Zustandes der Passivität das Überschreiten der sog. kritischen Passivierungsstromdichte erforderlich. Untersuchungen von Pourbaix [7] zufolge liegen diese für den betrachteten pH-Wertebereich zwischen $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Aus den gemessenen Austauschstromdichten geht hervor, dass diese auch nach langer Polarisationszeit deutlich geringer sind, so dass die erhöhten Stromdichten dadurch erklärt werden können, dass eine notwendige Passivierungsbedingung nicht erfüllt wird. Ein wesentlicher Schwachpunkt dieser These ist, dass derartige Effekte bei passiven Proben nicht erkennbar sind. Eine mögliche Erklärung hierfür ergibt sich aus den Abbildungen 74 bis 76. Legt man die Existenz des sog. Flade-Potentials nach Gleichung 19 und des Passivierungspotentials nach Gleichung 47 zugrunde sowie die Deutung des ersteren nach Heusler et. al [87], muss davon ausgegangen werden, dass die Reduktion der passivitätsrelevanten Oxydspezies im Potentialbereich zwischen etwa -460 mV gegen Kalomel und -890 mV gegen Kalomel, stattfindet.

$$E_{Fl} = +0.58 - 0.058 \cdot pH \quad (V \text{ gegen SHE}) \quad (19)$$

$$E_p = +0.2 - 0.062 \cdot pH \quad (V \text{ gegen SHE}) \quad (47)$$

Auffällig ist hierbei, dass die Polarisationspotentiale der Proben in chloridfreiem Mörtel in jedem Fall mit Abstand am positivsten und selten deutlich negativer als ca. -600 mV gegen Kalomel waren. Möglicherweise spielt das $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gleichgewichtspotential nach Gleichung 48 (vgl. [7]) bei dem zu beobachtenden Phänomen eine entscheidende Rolle:



In diesem Fall wäre die Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 im betrachteten pH-Bereich (12,6 - 14) erst ab Potentialen negativer als -675 mV gegen Kalomel bzw. -849 mV gegen Kalomel möglich, woraus sich der Umstand einer im wesentlichen intakten Passivschicht (aus Fe_3O_4 und Fe_2O_3) an den Proben in chloridfreiem Mörtel und einer nicht vollständig ausgebildeten Passivschicht (lediglich aus Fe_3O_4) auf den „passiven Teilflächen“ der Proben in chloridhaltigem Mörtel ergäbe. Bei letzteren müssten zur vollständigen Beschreibung der relevanten Prozesse weitere Spezies (z.B. $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ etc.) und

deren Stabilitätsbereiche berücksichtigt werden. Wie aus Abbildung 80 zu erkennen ist, findet mit zunehmend geflossener Ladungsmenge in chloridhaltigem Mörtel eine deutliche Veränderung der kathodischen Tafelsteigungen statt, welche in chloridfreiem Mörtel nicht zu beobachten ist. Es muss bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Parameter zur Beschreibung der Kinetik der Elektroden sowie deren Veränderung einer theoretischen Überprüfung nicht zwangsläufig standhalten können. Nicht vermeidbare Messfehler, welche sich beispielsweise aus der IR-Kompensation ergeben oder die Überlagerung mehrerer Teilreaktionen an einer Elektrode erschweren die Interpretation der Ergebnisse und begrenzen deren Aussagefähigkeit bezüglich der Determination der relevanten Mechanismen. Die Komplexität des Systems Stahl / Mörtel erschwert die Interpretation der Daten zusätzlich. Anschaulich ist jedoch ersichtlich, dass im Falle der korrodierenden Proben im chloridhaltigen Mörtel die Überlagerung mehrerer kathodischer Teilreaktionen in Frage kommt, während am passiven System im chloridfreien Medium im Wesentlichen nur die Teilreaktion nach Gleichung 17, jedoch in umgekehrter Richtung, in Frage kommt. Die Veränderung der Reaktionskinetik aufgrund der Veränderung der chemischen Umgebung des Stahls erscheint daher nicht unwahrscheinlich, auch wenn genauere Aussagen hierzu Untersuchungen erfordern, welche die Klärung der Mechanismen und nicht die Quantifizierung der Effekte als Zielsetzung haben.

Die in Abbildung 84 exemplarisch dargestellten anodischen SPKn geben Anlass zu der Vermutung, dass sich neben der kathodischen Polarisationscharakteristik mit zunehmender Polarisationsdauer auch die Kinetik der anodischen Teilreaktion verändert. Die Systemkonstanz der Proben in chloridfreiem Mörtel wird bestätigt, während bei den Proben in chloridhaltigem Mörtel zumindest geringe Veränderungen erkennbar sind. Tendenziell korrespondiert die in Abbildung 85 veranschaulichend dargestellte Veredelung kritischer Potentiale mit den Ergebnissen der Untersuchungen zur Chloridmigration gut überein. Die verhältnismäßig geringen Korrosionsraten bei hohen Chloridgehalten (bis zu 4 M-%) geben jedoch Anlass, die praktische Relevanz der Ergebnisse in Frage zu stellen.

Als resümierende Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen an Mörtelprobekörpern kann festgehalten werden, dass die kathodische Polarisation über einen Zeitraum von 12 Monaten signifikante Veränderungen der Kinetik der kathodischen Teilreaktionen hervorgerufen hat. Aus den Impedanzmessungen geht deutlich hervor, dass der Einfluss aus Transporthemmung auf den Gesamtprozess im Mörtel deutliche stärker ausgeprägt ist als in Lösungen und die Ergebnisse daher nur bedingt von einem System auf das andere übertragbar sind. Es ist wahrscheinlich, dass die gewählten Untersuchungszeiträume für die Charakterisierung der relevanten Prozesse zu kurz sind, um Aussagen zu treffen, die inhaltlich mehr umfassen, als das Aufzeigen von Tendenzen. Für zukünftige Untersuchungen empfiehlt es sich daher weniger Parameter, diese jedoch im Hinblick auf die zeitlichen Veränderungen genauer zu untersuchen. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Migrationskoeffizienten liegen im Rahmen dessen, was als üblich für Beton angesehen werden kann, so dass auch die beobachteten Effekte hinsichtlich der Migration von Chlorid und Natrium zumindest eine gute Grundlage für weiterführende Untersuchungen sind.

VI Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Klärung verschiedener, für den kathodischen Korrosionsschutz von Stahl in Beton relevanter Fragestellungen. Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche Untersuchungen an Betonstahlproben in künstlichen Betonporenlösungen und an Betonstahlproben in Mörtelkörpern durchgeführt. Folgende Fragen standen im Fokus der Untersuchungen:

- I. Findet durch die kathodische Polarisation von korrodierenden Betonstahlproben in chloridhaltigen, alkalischen Elektrolyten mittelbar oder unmittelbar eine Repassivierung nach der in Kap II.4 erläuterten Definition statt?
- II. Welchen Auswirkungen haben die sekundären Schutzmechanismen auf das Korrosionsverhalten von Betonstahl in künstlichen Betonporenlösungen?
- III. In welchem Ausmaß lassen sich die sekundären Schutzmechanismen, insbesondere die Verringerung der Chloridkonzentration in der Kontaktzone Stahl / Mörtel, beobachten und ist die Quantifizierung des Effektes möglich?
- IV. Lassen sich die Ergebnisse der Untersuchungen in künstlichen Betonporenlösungen auf das System Stahl / Mörtel übertragen?

I. Die Beantwortung der ersten Frage ist auf Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen eindeutig möglich. Die Lösungsversuche haben gezeigt, dass die Repassivierung des Systems nur dann auftrat, wenn der Vorschädigungsgrad gering war, d.h. mehr oder weniger korrosionsbereite Proben vorlagen, diese jedoch nicht signifikant geschädigt waren. In allen anderen Fällen wiesen die Untersuchungsergebnisse im günstigsten Fall auf die Ausbildung korrosionshemmender Deckschichten hin, welche nicht als Passivschichten entsprechend der Definition nach Kap. II.4 gelten.

II. Die Frage nach den Auswirkungen der sekundären Schutzmechanismen mündete in der Feststellung, dass eine signifikante und dauerhafte Verringerung der im System verbleibenden Korrosionsraten sowohl durch die Verringerung der Chloridkonzentration der Lösung als auch durch die Erhöhung ihrer Hydroxidionenkonzentration möglich ist, wenn die in Abbildung 91 dargestellten Grenzwerte unterschritten werden. Es hat sich gezeigt, dass sich die Systeme dabei von überwiegend diffusionskontrolliert bzw. mischkontrolliert zu durchtrittskontrolliert veränderten. Die Abbildungen 89 und 90 fassen die wesentlichen Ergebnisse hinsichtlich der resultierenden Veränderung der Systeme, mit $K_{diff} = \frac{\sigma_{diff}}{R_{ct}}$, anschaulich zusammen.

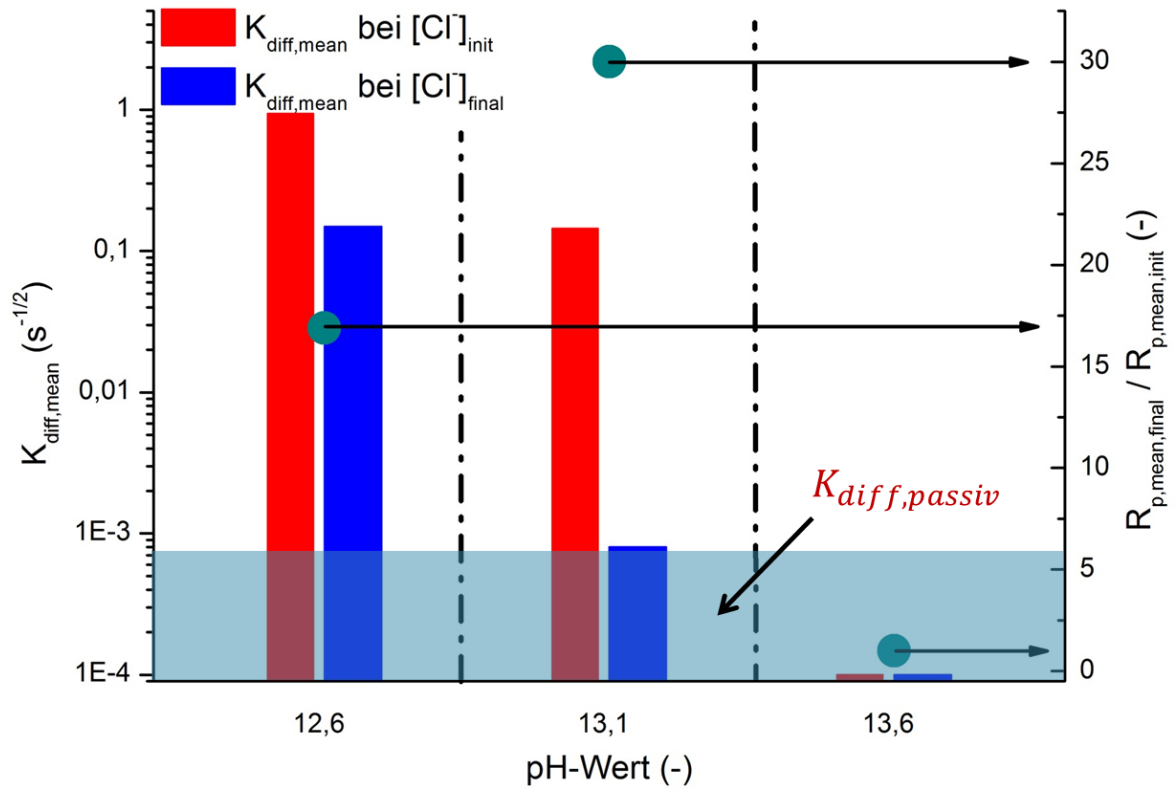


Abbildung 89: Veränderung der Kontrollfaktoren K_{diff} sowie der Polarisationwiderstände nach Gleichung 33 bei Verringerung der $[Cl]$

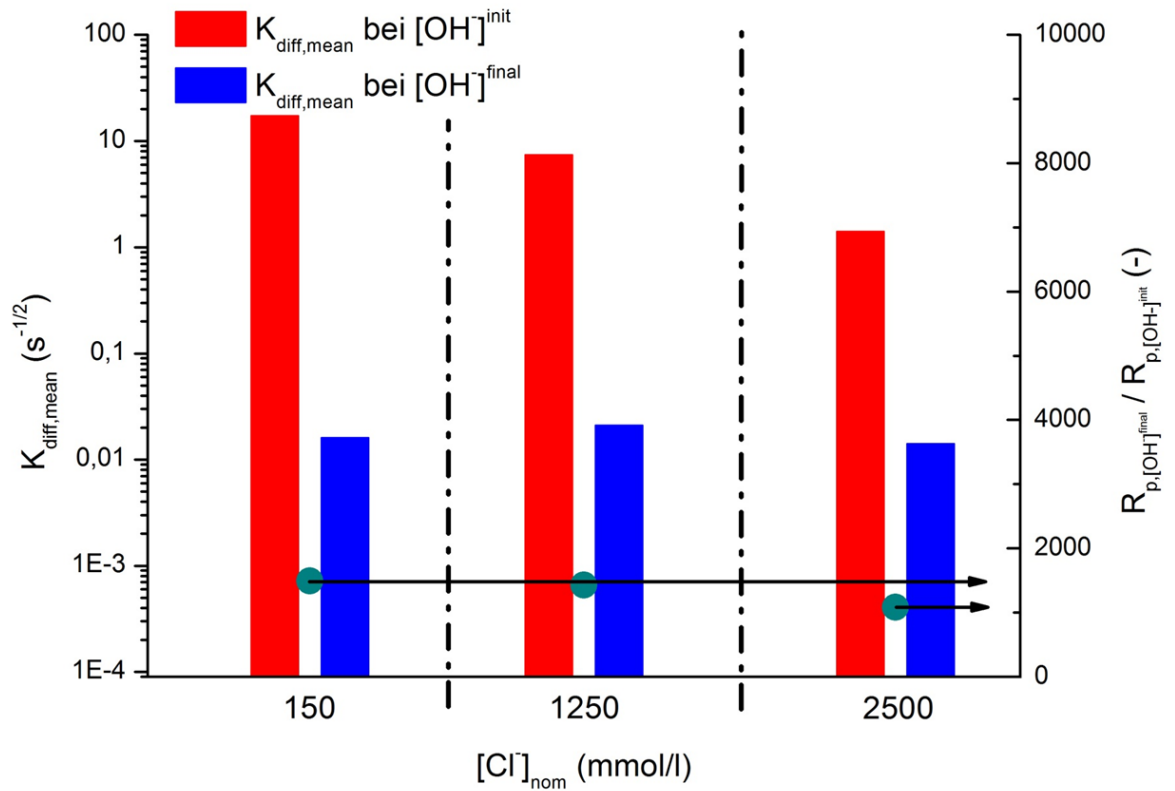


Abbildung 90: Veränderung der Kontrollfaktoren K_{diff} sowie der Polarisationwiderstände nach Gleichung 33 bei Erhöhung der $[OH]$

Die Grenzkonzentrationen nach den Gleichungen 46 und 37,

$$[Cl^-]_{corr,red} = 4,242 \cdot [OH^-] - 0,152 \quad (46)$$

$$[OH^-]_{corr,red} = 0,2134 \cdot [Cl^-] + 0,1295 \quad (37)$$

können als konservativ angesehen werden und führten mindestens zu einer Verringerung der im System verbleibenden Korrosionsrate um den Faktor 10. Die ermittelten Grenzwerte sind anhand anodischer, galvanostatischer Polarisationsversuche ermittelt worden und gelten für die im Rahmen dieser Arbeiten verwendeten Randparameter (Zusammensetzung, pH-Wert und Chloridkonzentrationen der künstlichen Betonporenlösungen).

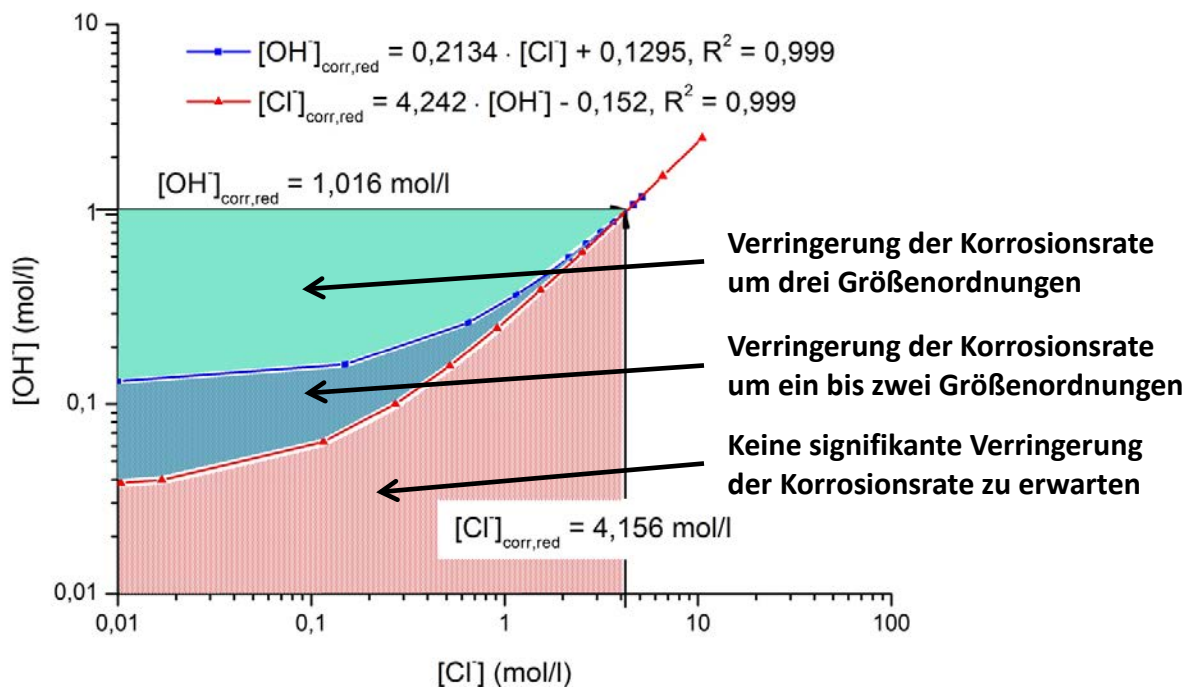


Abbildung 91: Zusammenfassende Darstellung der funktionalen Zusammenhänge bei Verringerung der $[Cl^-]$ bzw. Erhöhung der $[OH^-]$ im 3-Bereichsdiagramm

Die Ergebnisse der im Anschluss an die anodischen Polarisationsversuche durchgeführten kathodischen Polarisationsversuche wiesen darauf hin, dass die Mechanismen, welche bei kathodischer Polarisation zu der beobachteten Verringerung der Korrosionsrate führen, komplexer sind, als bei anodischer Polarisation. Die Ursache für beide Prozesse besteht jedoch gleichermaßen in der Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Lochelektrolyten und den damit einhergehenden Veränderungen der Korrosionskinetik der Elektroden. Die Effekte, welche sich nach kathodischer Polarisation zeigten waren bei sonst gleichen Randbedingungen deutlicher ausgeprägter als bei anodischer Polarisation, worin der Schluss, dass die gefundenen Grenzwerte konservativ sind, begründet liegt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der Vorschädigungsgrad der Proben einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der Untersuchungen hatte. Die aufgezeigten Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses des Vorschädigungsgrades warfen weiterführende Fragen bezüglich des Faktors Zeit auf, welche nicht erschöpfend beantwortet werden konnten. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Systeme häufig keinen stationären Zustand erreichen konnten, bevor die erneute Veränderung eines Rahmenparameters durchgeführt werden musste. Die Fluktuationen waren zwar so gering, dass ein quasi-stationärer Zustand attestiert werden konnte,

jedoch ausreichend groß, um im betreffenden Zeitraum feststellbar zu sein. Dementsprechend ist es wahrscheinlich, dass die auf Grundlage der gezeigten Ergebnisse ermittelten Grenzwerte nicht nur konservativ sind, sondern bei kathodischer Polarisation deutlich höher liegen. Für praktische Belange besteht grundsätzlich das Interesse, Grenzwerte so zu definieren, dass bei einer möglichst geringen Versagenswahrscheinlichkeit ein möglichst hoher Ausnutzungsgrad des Systems erreicht wird. Dementsprechend wäre das Ermitteln höherer und genauerer Grenzwerte ein, aus praktischer Sicht, erstrebenswertes Ziel. Das dauerhafte Absenken der im System verbleibenden Korrosionsrate um den Faktor 10 ist im vorliegenden Fall mit einer Verlängerung der Restlebensdauer, ebenfalls um den Faktor 10, verbunden. Für das Bauwesen ist eine derartige Steigerung der Restlebensdauer eine signifikante Größe, da sich hieraus wirtschaftliche Momente ergeben, welche die Instandsetzungs- und -haltungszyklen maßgeblich beeinflussen können. Der Anwendbarkeit der Ergebnisse aus den Untersuchungen in künstlichen Betonporenlösungen auf reale Systeme kommt eine dementsprechend hohe Bedeutung zu. Zusammenfassend können die Fragestellungen I und II wie folgt beantwortet werden:

- Eine Repassivierung des Systems war nur in Ausnahmefällen zu beobachten.
- Durch die Wirkung der sekundären Schutzeffekte kann die im System verbleibende Korrosionsrate signifikant und nachhaltig verringert werden.

Zusätzlich dazu ergaben sich neue Ansatzpunkte für zukünftige Untersuchungen. Es zeigte sich, dass bei einem pH-Wert der Betonporenlösung von 13,6 mit den gegebenen Randparametern keine stabile Lochkorrosion mehr erzeugt werden konnte (selbst in gesättigten Chloridlösungen nicht). Die Ergebnisse anderer Autoren weisen nicht darauf hin, dass ein pH-Wert existieren könnte, ab dem Lochkorrosion nicht mehr auftreten kann. Weiterhin liegen die aus der Literatur, für diesen pH-Wert, zu entnehmenden Grenzkonzentrationen für Chlorid deutlich unter den im Rahmen dieser Arbeit gefundenen. Aus diesen Feststellungen ergeben sich Fragen bezüglich der Passivität und der Initiierung von Lochkorrosion bei sehr hohen pH-Werten und sehr hohen Chloridgehalten ebenso wie die Frage, ob im Stahlbetonbau nicht tatsächlich das maßgebende Phänomen Spaltkorrosion ist und nicht Lochkorrosion, welche bisher für gewöhnlich im Fokus der Untersuchungen zur chloridinduzierten Korrosion stand.

III. Die Ergebnisse der Untersuchungen an Betonstahlproben in Mörtelkörpern sowie der Untersuchungen zum Migrationskoeffizienten der verwendeten Mörtelmischungen ergaben folgende wesentliche Ergebnisse:

- Die Migrationskoeffizienten der verwendeten Mörtelmischungen sind Funktionen der spezifischen Widerstände des Mörtels und können mit dem von Minagawa et. al. [156] vorgeschlagenen Ansatz: $\bar{D}_i = \alpha \cdot \frac{1}{\rho \beta}$, mit \bar{D}_i (m^2/s) dem Migrationskoeffizienten der Spezies i , den Regressionskoeffizienten α ($\text{V} \cdot \text{m}^3/\text{A} \cdot \text{s}$) und β (-) sowie des spezifischen Elektrolytwiderstandes des Mörtels ρ ($\Omega \cdot \text{m}$), abgebildet werden.
- Die Streuungen der Ergebnisse sind erwartungsgemäß groß und belegen die Heterogenität des Elektrolyten.
- Es konnten signifikante Änderungen hinsichtlich der Chlorid- und Natriumverteilung in den Probekörper durch die Wirkung des für die kathodische Polarisation der Proben angelegten Feldes beobachtet werden.

- Das gewählte Modell zur Beschreibung der Prozesse (keine Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung) liefert plausible Werte und kann zur nährungsweisen Beschreibung der betrachteten Transportprozesse verwendet werden.
- Die im Rahmen zur Bestimmung der Chloridprofile angewandte Messmethode (LIBS) erzeugte wegen der problematischen Kalibrierung der Messwerte nur mäßig genaue Werte, welche eine zusätzliche Streuung sowie die Fehlerfortpflanzung auf die Ergebnisse der Simulationsrechnungen verursachte.
- Die Veränderung der Kinetik der kathodischen Teilreaktion konnte nährungs- und abschnittsweise durch die Gleichungen 42 bis 44a beschrieben werden. Dabei hat sich gezeigt, dass die Korrosionsbereitschaft der Proben im chloridhaltigen Mörtel durch die kathodische Polarisierung stieg, während keine signifikanten Veränderungen im chloridfreien Mörtel beobachtet werden konnten. Im Rahmen der Lösungsversuche deutete sich bereits an, dass bei kathodischer Polarisierung die Prozesse, welche zur Verringerung der Korrosionsraten und der damit verbundenen Veränderungen des Lochelektrolyten führen, deutlich langsamer sind als bei anodischer Polarisierung. Im Mörtel wirkt sich dieser Umstand wahrscheinlich wesentlich stärker aus, so dass anzunehmen ist, dass die Veränderungen des Systemzustandes in einem deutlich größeren Zeitraum nach Beendigung der externen Polarisierung stattfinden. Die erhöhte Korrosionsbereitschaft der Proben wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine zumindest teilweise Aktivierung der passiven Oberflächenbereiche der Proben verursacht und ist nicht auf stärkere Lochkorrosion zurückzuführen.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen haben also gezeigt, dass durch die kathodische Polarisierung signifikante Veränderungen der Korrosionskinetik der Betonstahlproben hervorgerufen werden können und dass zumindest ein sekundärer Schutzeffekt, nämlich die Chloridmigration, quantifizierbar ist.

IV. Die Beantwortung Frage nach der Übertragbarkeit der Ergebnisse von einem auf das andere System erfordert eine differenzierte Betrachtung der gewonnenen Erkenntnisse. Es muss klar festgehalten werden, dass mechanistischen Schlussfolgerungen aus den phänomenologischen Untersuchungen, wie sie anhand der Untersuchungen in künstlichen Betonporenlösungen gezogen werden können, auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse für das System Betonstahl / Mörtel nicht möglich sind. Unter Berücksichtigung der vorhandenen Literatur zu den Auswirkungen der sekundären Schutzeffekte sowie zur Korrosion von Stahl in Beton im Allgemeinen erscheint es unzweifelhaft, dass Korrosionsmechanismen in künstlichen Betonporenlösungen und im Beton bzw. Mörtel grundsätzlich gleicher Natur sind. Die Kinetik der Prozesse ist jedoch, wegen des starken Einflusses der Transporthemmung, im Beton bzw. Mörtel, eine Andere. Der Ansatzpunkt dieser Arbeit war die grundsätzliche Klärung der Auswirkungen der sekundären Schutzmechanismen, welche beim kathodischen Korrosionsschutz von Stahl in Beton auftreten, auf die Korrosionskinetik des Systems. Die Repassivierung der Betonstahlproben war im chloridhaltigen Mörtel nicht zu beobachten. Eine etwaige Verringerung der verbleibenden Korrosionsraten konnte im Mörtel auch nicht beobachtet werden. Ausgehend von der These, dass in den beiden betrachteten Systemen dieselben Korrosionsmechanismen wirken, ist die Schlussfolgerung, dass die Elektrodenzustände, welche nach der kathodischen Polarisierung der Betonstahlproben im Mörtel beobachtet werden konnten, lediglich Übergangszustände sind, naheliegend. Dies wiederum würde für zukünftige Forschungsarbeiten auf dem hier behandelten Gebiet bedeuten, dass Fragen nach den Mechanismen

solchen weichen sollten, die sich mit der Lebensdauer sowie der zeitlichen Veränderung der Systeme befassen und den Massentransport als geschwindigkeitsbestimmenden Teilprozess in den Fokus der Untersuchungen setzen. Aus praktischer Sicht scheint es sinnvoll bei der Lebensdauerbemessung von kathodischen Korrosionsschutzsystemen nicht, wie bisher, allein die Lebensdauer der Anoden zu berücksichtigen, sondern vielmehr das System als Ganzes zu betrachten. Die Berücksichtigung der Verlängerung der Restlebensdauer durch die Wirkung der sekundären Schutzeffekte bietet neue Möglichkeiten die Wirtschaftlichkeit von KKS-Systemen im Stahlbetonbau darzustellen. Wie die Ergebnisse der Untersuchungen von Christodoulou et. al. [83] belegen, sind die zuvor genannten Effekte auch an realen Bauwerken, zumindest qualitativ, nachweisbar, woraus sich letztendlich auch die Frage nach der Quantifizierung ableitet, da eine sichere Planung und Lebensdauerbemessung nicht auf Grundlage qualitativer, sondern auf Grundlage quantitativer Daten erfolgen sollte.

VII Literatur

- [1] J. P. Broomfield, Corrosion of Steel in Concrete; Understanding, investigation and repair (E&FN SPON, London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1997).
- [2] R. F. Stratful, Experimental Cathodic Protection of a Bridge Deck, (California Department of Transportation, Sacramento, CA 95807, 1974) p. 56.
- [3] BRITE-Project : Electrochemically-based Techniques for Assessing and Preventing Corrosion of Steel in Concrete Final technical report, (1990).
- [4] J. Mietz, J. Fischer and B. Isecke, Materials and Corrosion / Werkstoffe und Korrosion 52 (2001) 920.
- [5] DIN EN 12696 Kathodischer Korrosionsschutz von Stahl in Beton, in "Deutsche Fassung EN 12696:2000" (2000-06).
- [6] H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, 1990).
- [7] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (NACE, Houston, Texas, USA, 1974).
- [8] U. Nürnberger, Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen, Band 1 Grundlagen, Betonbau (Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, 1995).
- [9] K. J. Vetter, Elektrochemische Kinetik (Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961).
- [10] B. Isecke, M. Schütze and H.-H. Strehblow, in "Springer Handbook of Materials Measurement Methods", edited by H. Czychos, T. Saito and L. Smith (Springer, 2006) p. 611.
- [11] W. v. Baeckmann and W. Schwenk, eds., Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes (Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999).
- [12] C. H. Hamann and W. Vielstich, Elektrochemie (Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 2003).
- [13] K. Schäfer, Physikalische Chemie (Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York, 1964).
- [14] M. Raupach, Zur chloridinduzierten Makroelementkorrosion von Stahl in Beton, (Deutscher Ausschuß für Stahlbeton Heft 433, 1992).
- [15] B. Isecke, in "Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes", edited by W. v. Baeckmann and W. Schwenk (Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999).
- [16] D. F. Hunkeler, Corrosion of reinforced concrete structures (Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, Boca Raton Boston New York Washington, DC, 2005).
- [17] E. Koelliker, Beton- und Stahlbetonbau 85 (1990) 148.
- [18] E. Koelliker, Beton- und Stahlbetonbau 85 (1990) 187.
- [19] DIN EN ISO 8044 "Korrosion von Metallen und Legierungen Grundbegriffe und Definitionen", Deutsche Fassung EN ISO 8044, (1999).
- [20] H. H. Strehblow, Materials and Corrosion / Werkstoffe und Korrosion 27 (1976) 792.
- [21] P. Marcus, V. Maurice and H. H. Strehblow, Corrosion Science 50 (2008) 2698.
- [22] H. S. Klapper, Der Einfluss des kathodischen Prozesses auf das elektrochemische Rauschen bei den Keimbildungsprozessen der Lochkorrosion, (Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, 2009).
- [23] H. P. Leckie and H. H. Uhlig, Journal of The Electrochemical Society 113 (1966) 1262.
- [24] W. Breit, Materials and Corrosion 49 (1998) 539.
- [25] U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen and Ø. Vennesland, Cement and Concrete Research 39 (2009) 1122.
- [26] K. J. Vetter and H.-H. Strehblow, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem 74 (1970) 449.
- [27] C. Alonso, M. Castellote and C. Andrade, Electrochimica Acta 47 (2002) 3469.
- [28] G. S. Frankel, Journal of The Electrochemical Society 145 (1998) 2186.
- [29] H. Böhni, in "Corrosion Mechanisms", edited by F. Mansfeld (Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1987) p. 455.

- [30] M. Beck, Zur Entwicklung der Eigenkorrosion von Stahl in Beton, in "Fakultät für Bauingenieurwesen der RWTH-Aachen" (Rheinisch Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 2010) p. 140.
- [31] J. Mietz, ed., *Electrochemical Rehabilitation Methods for Reinforced Concrete Structures - A State of the Art Report* (The Institute of Materials, 1998).
- [32] J. Mietz, *Materials and Corrosion* 46 (1995) 527.
- [33] P. F. G. Banfill, *Construction and Building Materials* 11 (1997) 255.
- [34] J. González, A. Cobo, M. González and E. Otero, *Materials and Corrosion* 51 (2000) 97.
- [35] W. Yeih and J. J. Chang, *Construction and Building Materials* 19 (2005) 516.
- [36] C. Andrade, M. Castellote, J. Sarría and C. Alonso, *Materials and Structures* 32 (1999) 427.
- [37] M. Castellote, I. Llorente, C. Andrade, X. Turrillas, C. Alonso and J. Campo, *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 791.
- [38] L. Bertolini, M. Carsana and E. Redaelli, *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008) 376.
- [39] B. Elsener, M. Molina and H. Böhni, *Corrosion Science* 35 (1993) 1563.
- [40] W. K. Green, S. B. Lyon and J. D. Scantlebury, *Corrosion Science* 35 (1993) 1627.
- [41] R. B. Polder, *Construction and Building Materials* 10 (1996) 83.
- [42] Q. Sa'id-Shawqi, C. Arya and P. R. Vassie, *Cement and Concrete Research* 28 (1998) 391.
- [43] T. D. Marcotte, C. M. Hansson and B. B. Hope, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1555.
- [44] T. D. Marcotte, C. M. Hansson and B. B. Hope, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1561.
- [45] M. Castellote, C. Andrade and C. Alonso, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 615.
- [46] L. Y. Li and C. L. Page, *Corrosion Science* 42 (2000) 2145.
- [47] J. J. Chang, *Construction and Building Materials* 17 (2003) 281.
- [48] B. Elsener and U. Angst, *Corrosion Science* 49 (2007) 4504.
- [49] P. Garcés, M. J. Sánchez de Rojas and M. A. Climent, *Corrosion Science* 48 (2006) 531.
- [50] J. M. Miranda, A. Cobo, E. Otero and J. A. González, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 596.
- [51] J. M. Miranda, J. A. González, A. Cobo and E. Otero, *Corrosion Science* 48 (2006) 2172.
- [52] E. Otero, J. A. González, A. Cobo and M. N. González, *Materials and Corrosion* 52 (2001) 581.
- [53] A. Pérez, M. A. Climent and P. Garcés, *Corrosion Science* 52 (2010) 1576.
- [54] J. S. Reou and K. Y. Ann, *Corrosion Science* 52 (2010) 2197.
- [55] M. Siegwart, J. F. Lyness and B. J. McFarland, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1211.
- [56] Y. Wang, L. Y. Li and C. L. Page, *Computational Materials Science* 20 (2001) 196.
- [57] W. Yeih, J. J. Chang and C. C. Hung, *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 562.
- [58] W. H. A. Peelen, R. B. Polder, E. Redaelli and L. Bertolini, *Materials and Corrosion* 59 (2008) 81.
- [59] J. E. Bennet, J. J. Bartholomew, T. Turk, W. H. Hartt, D. R. Lankard, A. A. Sagüés and R. Savinell, *Control Criteria and Materials Performance Studies for Cathodic Protection of Reinforced Concrete*, (Strategic Highway Research Program, Washington, DC, 1993).
- [60] B. Isecke, H. Arup, K. Pithouse and A. Windisch, *Electrochemically-based techniques for assessing and preventing corrosion of steel in concrete*, in "BRITE - Basic Research for Industrial Technologies in Europe" (1991).
- [61] M. Funahasi and J. B. Bushman, *Corrosion* 47 (1991) 376.
- [62] G. K. Glass and N. R. Buenfeld, *Corrosion Science* 37 (1995) 1643.
- [63] P. Pedferri, *Construction and Building Materials* 10 (1996) 391.
- [64] G. Sergi, C. Page and D. Thompson, *Materials and Structures* 24 (1991) 359.
- [65] O. Batic, V. Vetere, R. Romagnoli, J. Sota, I. Lucchini and R. Carbonari, *Materials and Structures* 34 (2001) 27.
- [66] D. A. Hausmann, *Materials Protection* 8 (1969) 23.
- [67] J. J. Chang, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 657.

- [68] D. A. Koleva, J. Hu, A. L. A. Fraaij, P. Stroeven, N. Boshkov and K. van Breugel, *Cement and Concrete Composites* 28 (2006) 696.
- [69] D. A. Koleva, Z. Guo, K. van Breugel and J. H. W. de Wit, *Materials and Corrosion* 60 (2009) 704.
- [70] F. Pruckner, J. Theiner, J. Eri and G. E. Nauer, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1233.
- [71] G. K. Glass and N. R. Buenfeld, *Corrosion Science* 42 (2000) 923.
- [72] G. K. Glass and A. M. Hassanein, *The Journal of Corrosion Science and Engineering* 4 (2003).
- [73] G. K. Glass, A. M. Hassanein and N. R. Buenfeld, *Corrosion Science* 43 (2001) 1111.
- [74] G. K. Glass, A. M. Hassanein and N. R. Buenfeld, *Corrosion Science* 39 (1997) 1451.
- [75] A. M. Hassanein, G. K. Glass and N. R. Buenfeld, *Cement and Concrete Composites* 24 (2002) 159.
- [76] A. M. Hassanein, G. K. Glass and N. R. Buenfeld, *Br. Corros. J.* 34 (1999) 254261.
- [77] G. K. Glass, N. Davison and A. C. Roberts, *The Journal of Corrosion Science and Engineering* 9 (2004).
- [78] L. Bertolini, P. Pedferri, E. Redaelli and T. Pastore, *Materials and Corrosion* 54 (2003) 163.
- [79] L. Bertolini, F. Bolzoni, M. Gastaldi, T. Pastore, P. Pedferri and E. Redaelli, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1452.
- [80] T. Eichler, B. Isecke, G. Wilsch, S. Goldschmidt and M. Bruns, *Materials and Corrosion* 61 (2010) 512.
- [81] M. D. Tkalenko, D. A. Tkalenko and V. S. Kublanovs'kyi, *Material Science* 38 (202) 394.
- [82] P. Novák, M. Kouril, S. Msallamová and S. Krticka, Cathodic Passivation, in "1st International Conference "Corrosion and Material Protection"" (1st International Conference "Corrosion and Material Protection" EFC event no. 294, Prague, 2007).
- [83] C. Christodoulou, G. Glass, J. Webb, S. Austin and C. Goodier, *Corrosion Science* 52 (2010) 2671.
- [84] T. Eichler, B. Isecke and R. Bäßler, *Materials and Corrosion* 60 (2009) 119.
- [85] R. B. Polder, W. H. A. Peelen, B. T. J. Stoop and E. A. C. Neeft, *Materials and Corrosion* (2010) n/a.
- [86] K. J. Vetter, *Zeitschrift für Elektrochemie* 62 (1958) 642.
- [87] K. E. Heusler, K. G. Weil and K. F. Bonhoeffer, *Zeitschrift für physikalische Chemie Neue Folge* 15 (1958) 149.
- [88] U. F. Franck, *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* 9 (1958) 504.
- [89] K. Schwabe, *Electrochimica Acta* 3 (1960) 186.
- [90] M. C. Bloom and L. Goldenberg, *Corrosion Science* 5 (1965) 623.
- [91] K. E. Heusler, *Chemie Ingenieur Technik - CIT* 36 (1964) 589.
- [92] T. Markovic, *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* 15 (1964) 543.
- [93] R. S. Schrebler Guzmán, J. R. Vilche and A. J. Arvía, *Electrochimica Acta* 24 (1979) 395.
- [94] K. J. Vetter, *Electrochimica Acta* 16 (1971) 1923.
- [95] A. Bäumel, *Zement Kalk Gips* 12 (1959) 294.
- [96] A. Bäumel and H.-J. Engell, *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 30 (1959) 417.
- [97] H. Kaesche, *Zement Kalk Gips* 12 (1959) 289.
- [98] H. Kaesche, *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 36 (1965) 911.
- [99] C. L. Page and K. W. J. Treadaway, *Nature* 297 (1982) 109.
- [100] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses* (Wiley-VCH Verlag GmbH&Co KGaA, Weinheim, 2003).
- [101] D. Neff, J. Harnisch, M. Beck, V. L'Hostis, J. Goebbels and D. Meinel, *Materials and Corrosion* 62 (2011) 861.
- [102] M. Pourbaix, *Materials and Corrosion / Werkstoffe und Korrosion* 20 (1969) 772.
- [103] H. Gräfen and D. Kuron, *Materials and Corrosion / Werkstoffe und Korrosion* 47 (1996) 16.
- [104] R. Kumar and B. Bhattacharjee, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 155.
- [105] T. Luping and L.-O. Nilsson, *Cement and Concrete Research* 22 (1992) 541.
- [106] T. Luping, *Cement and Concrete Research* 16 (1986) 87.

- [107] Y.-X. Li, Y.-M. Chen, J.-X. Wei, X.-Y. He, H.-T. Zhang and W.-S. Zhang, *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 1740.
- [108] P. Grübl, H. Weigler and S. Karl, *Beton: Arten, Herstellung und Eigenschaften* (Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Berlin, 2001).
- [109] DIN 1045-2: "Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität - Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1", (Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2008-08).
- [110] C. C. Yang, *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 1304.
- [111] K. Wesche, *Baustoffe für tragende Bauteile Band 2: Beton* (Bauverlag, Wiesbaden und Berlin, 1981).
- [112] A. Delagrave, J. P. Bigas, J. P. Ollivier, J. Marchand and M. Pigeon, *Advanced Cement Based Materials* 5 (1997) 86.
- [113] M. Hisada, S. Nagataki and N. Otsuki, *Cement and Concrete Composites* 21 (1999) 443.
- [114] A. Leemann, R. Loser and B. Münch, *Cement and Concrete Composites* 32 (2010) 116.
- [115] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith and R. G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering* (Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Fallstone, Maryland, 2003).
- [116] B. A. Boukamp, *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995) 1885.
- [117] P. Agarwal, M. E. Orazem and L. H. Garcia-Rubio, in "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation", edited by J. R. Scully, D. C. Silverman and M. W. Kendig (ASTM, Philadelphia, 1993) p. 115.
- [118] C. Gabrielli, M. Keddam and H. Takenouti, in "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation", edited by J. R. Scully, D. C. Silverman and M. W. Kendig (ASTM, Philadelphia, 1993) p. 140.
- [119] B. J. Dougherty and S. I. Smedley, in "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation", edited by J. R. Scully, D. C. Silverman and M. W. Kendig (ASTM, Philadelphia, 1993) p. 154.
- [120] P. Lay, P. F. Lawrence, N. J. M. Wilkins and D. E. Williams, *Journal of Applied Electrochemistry* 15 (1985) 755.
- [121] M. Arpaia, P. Pernice and A. Costantini, *Materials Chemistry and Physics* 24 (1990) 525.
- [122] A. A. Sagüés, S. C. Kranc and E. I. Moreno, *Corrosion Science* 37 (1995) 1097.
- [123] A. A. Sagüés, S. C. Kranc and E. I. Moreno, *Electrochimica Acta* 41 (1995) 1239.
- [124] C. Andrade, P. Merino, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez and L. Soler, *Mater. Sci. Forum* 192-194 (1995) 891.
- [125] V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu, *Corrosion Science* 40 (1998) 995.
- [126] V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu, *Corrosion Science* 40 (1998) 975.
- [127] M. Sánchez, J. Gregori, M. C. Alonso, J. J. García-Jareño and F. Vicente, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 47.
- [128] M. Sánchez, J. Gregori, C. Alonso, J. J. García-Jareño, H. Takenouti and F. Vicente, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7634.
- [129] M. Sánchez-Moreno, H. Takenouti, J. J. García-Jareño, F. Vicente and C. Alonso, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7222.
- [130] Y. Huang, H. Shih and F. Mansfeld, *Materials and Corrosion* 61 (2010) 302.
- [131] J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère and B. Tribollet, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1473.
- [132] D. W. Shoesmith, in "Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering", edited by P. E. Philip A. Schweitzer (Marcel Dekker, Inc., New York Basel, 2003) p. 426.
- [133] L. Li and A. A. Sagüés, *Metallurgical Effects on Chloride Ion Corrosion Threshold of Steel in Concrete*, (Department of Civil and Environmental Engineering, University of South Florida Tampa, 2001).
- [134] J. Sherwood, F. Stagnitti, M. Kokkinn and W. Williams, *Int. J. Salt Lake Res.* 1 (1992) 1.
- [135] H. Böhni and L. Stockert, *Materials and Corrosion* 40 (1989) 63.
- [136] T. Rayment, A. J. Davenport, A. J. Dent, J.-P. Tinnes, R. J. K. Wiltshire, C. Martin, G. Clark, P. Quinn and J. F. W. Mosselmanns, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 855.

- [137] H.-H. Strehblow, in "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", edited by P. Marcus (Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2002) p. 243
- [138] T. Ishikawa, Y. Kondo, A. Yasukawa and K. Kandori, *Corrosion Science* 40 (1998) 1239.
- [139] C. Barchiche, C. Deslouis, O. Gil, P. Refait and B. Tribollet, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2833.
- [140] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain and B. Tribollet, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1891.
- [141] C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin and B. Tribollet, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 482.
- [142] C. Deslouis, C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset, B. Tribollet and M. Zidoune, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1219.
- [143] O. Devos, C. Gabrielli and B. Tribollet, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 285.
- [144] O. Devos, C. Gabrielli and B. Tribollet, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1413.
- [145] C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset and M. Zidoune, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1207.
- [146] A. Neville and A. P. Morizot, *J. Cryst. Growth* 243 (2002) 490.
- [147] C. Rousseau, F. Baraud, L. Leleyter, M. Jeannin and O. Gil, *Corrosion Science* 52 (2010) 2206.
- [148] C. L. Page, *Nature* 258 (1975) 514.
- [149] A. Molkenhain, Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur hochauflösenden Analyse der Ionenverteilung in zementgebundenen Feststoffen, in "BAM-Dissertationsreihe Band 42, Berlin 2009" (Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Duisburg-Essen) p. 130.
- [150] M. Müller, Neue Wege zur Quantifizierung mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS), in "BAM-Dissertationsreihe Band 52, Berlin 2010" (Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin) p. 149.
- [151] G. Wilsch, F. Weritz, D. Schaurich and H. Wiggenhauser, *Construction and Building Materials* 19 (2005) 724.
- [152] P. F. McGrath and R. D. Hooton, *Cement and Concrete Research* 26 (1996) 1239.
- [153] DAfStb Heft 401 Anleitung zur Bestimmung der Chloridgehaltes von Beton, edited by Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Berlin, 1989.
- [154] P. Grübl, H. Weigler and S. Kar, *Beton - Arten, Herstellung und Eigenschaften* (Ernst & Sohn, Berlin, 2001).
- [155] W. Richartz, *Zement Kalk Gips* 22 (1969) 10.
- [156] H. Minagawa, M. Hisada and A. Ehara, in *Concrete under severe Conditions, Environment and Loading*, edited by P. Castro-Borges, E. I. Moreno, K. Sakai, O. E. Gjörv and N. Banthia (CRC Press Taylor&Francis Group, Mérida, Yucatán, Mexico, 2010) p. 641.
- [157] C. Dauberschmidt, Untersuchungen zu den Korrosionsmechanismen von Stahlfasern in chloridhaltigem Beton, in "Fakultät für Bauingenieurwesen der RWTH-Aachen" (Rheinisch Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 2006) p. 139.
- [158] W. Schwenk, *Materials and Corrosion* 34 (1983) 287.
- [159] A. Cox and S. B. Lyon, *Corrosion Science* 36 (1994) 1177.
- [160] J. Warkus and M. Raupach, *Materials and Corrosion* 57 (2006) 920.
- [161] J. Warkus and M. Raupach, *Materials and Corrosion* 59 (2008) 122.
- [162] G. Herbsleb and H.-J. Engell, *Materials and Corrosion* 17 (1966) 365.
- [163] E. D. Bidóia, L. O. S. Bulhões and R. C. Rocha-Filho, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 763.
- [164] T. Pajkossy, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1997.
- [165] U. Rammelt and G. Reinhard, *Electrochimica Acta* 35 (1990) 1045.
- [166] R. Polder, C. Andrade, B. Elsener, Ø. Vennesland, J. Gulikers, R. Weidert and M. Raupach, *Materials and Structures* 33 (2000) 603.
- [167] J. Tritthart, K. Pettersson and B. Sorensen, *Cement and Concrete Research* 23 (1993) 1095.
- [168] M. Cabeza, P. Merino, A. Miranda, X. R. Nóvoa and I. Sanchez, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 881.