

Messung der Korrosionswahrscheinlichkeit an Makrozellen aus segmentierter Bewehrung

F. Pruckner¹

Ingenieurkonsulent für Chemie/Graduated consulting engineer for chemistry/Ingénieur-conseil de la chimie

¹ Braunshofstraße 11, AT-3324 Euratsfeld

franz.pruckner@betondoktor.com

Kurzfassung

Die Korrosion von Stahl in Beton kann durch Messung der galvanischen Stromdichte einer Makrozelle charakterisiert werden. Ist der Stahl nicht polarisiert, können auch andere elektrochemische Techniken wie die Messungen des linearen Polarisationswiderstands verwendet werden, um den elektrochemischen Zustand von Stahl in Beton zu charakterisieren. Bei bestehenden Bauwerken mit ihren großen Abmessungen und örtlich unterschiedlichen Expositionsbedingungen stellen sich lokale Unterschiede im elektrochemischen Zustand der eingebetteten Bewehrung ein, die zu Potentialunterschieden entlang der Bewehrung führen und weiter zu galvanischen Strömen, die diese Unterschiede ausgleichen. Wenn es möglich ist, anodische Bereiche vom Rest der Bewehrung zu isolieren, sind sowohl galvanische Strommessungen als auch die Bestimmung des Polarisationswiderstands auf den abgetrennten anodischen Bereichen und der Triebkraft zwischen den anodischen Segmenten und der Bewehrung möglich. In dieser Arbeit wird dieses Verfahren an einem realen Bauwerk, wo anodische Bereichen durch Risse im Überdeckungsбетон entstanden, diskutiert, verifiziert und die Ergebnisse präsentiert.

Schlüsselwörter: segmentierte Bewehrung, galvanischer Strom, Korrosionsstrom, Linearer Polarisationswiderstand, Umwelteinflüsse

Symposium

Kathodischer Korrosionsschutz(KKS) von Stahlbetonbauwerken

Fachtagung über Ist-Zustandserfassung, Planung, Ausführung, Betrieb und Wartung

07. + 08. Dez. 2023 Ostfildern und Online

1 EINLEITUNG

Die einfachste Möglichkeit, Aussagen über den elektrochemischen Zustand der Bewehrung zu erhalten, ist die Messung des Korrosionspotentials. Das Potential kann im Zeitverlauf Änderungen in der Korrosionsaktivität, z. B. durch Chlorideintrag, beschreiben. Quantitative Informationen über die Korrosionsgeschwindigkeit der Bewehrung liefert das Korrosionspotential jedoch nicht. Daher werden weitere elektrochemische Messmethoden eingesetzt, um die Korrosionsrate von Stahl in Beton zu erfassen. Für die Zustandserfassung gibt es Handmessgeräte, die auf Basis der Messung des linearen Polarisationswiderstands (LPR) oder der galvanostatischen Pulsmessung zur Abschätzung der lokalen Korrosionsrate verwendet werden. Dieselben elektrochemischen Messmethoden werden auch mit dauerhaft eingebetteten Sensoren verwendet, um die Änderungen der Korrosionsrate der Bewehrung mit der Zeit zu überwachen. Diese weiteren Techniken eignen sich vorzüglich für Stahl, bei dem nur Mikrozellenkorrosion auftritt. In einer Mikrozelle werden anodische und kathodische Bereiche abwechselnd entlang der Oberfläche desselben Bewehrungsstabs in sehr geringer Nähe zueinander gebildet. Wenn sich auf dem Stahl jedoch eine Makrozelle bildet, werden mit diesen elektrochemischen Techniken an polarisierten Systemen scheinbare Korrosionsraten gemessen, welche nicht einfach interpretiert werden können. In solchen Fällen kann die Technik der galvanischen Strommessung wertvollere Informationen liefern.

Makrozellen entstehen durch Unterschiede in der Belüftung (Sauerstoff), der Alkalität (Carbonatisierung) oder der Salzkonzentration (Chlorideintrag). Bei aktiv/passiven Makrozellen kann die Antriebskraft mehrere Hundert Millivolt betragen. In Fällen, in denen es möglich ist, Segmente aktiver Bereiche von passiven Bereichen eines Bewehrungsnetzwerks zu isolieren, ist es möglich mit verschiedenen elektrochemischen Techniken Informationen über die Korrosionsrate, die sowohl durch Mikrozellen- als auch Makrozellenkorrosion verursacht wird, und die miteinander in Beziehung stehenden Messwerte zu ermitteln. Es wird erwartet, dass dadurch ein genaueres Bild des Korrosionszustandes gewonnen wird.

2 THEORETISCHER HINTERGRUND

Um galvanische Stromdichten und Korrosionsstromdichten vergleichen zu können kann man eine vereinfachte galvanische Korrosionszelle, bestehend aus zwei unterschiedlichen Metallen betrachten. In dieser Zelle

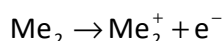
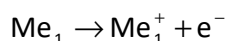
1. gibt es in der Lösung keinen ohmscher Spannungsabfall,
2. unterliegen sowohl die Oxidations- als auch die Reduktionsreaktion der Aktivierungskontrolle und die Reduktionsreaktion an beiden Metallen ist die Wasserstoffentwicklung,
3. ist das Metall Me_1 edler als das Metall Me_2 , was bedeutet, dass

$$E_{\text{corr}}(Me_1) < E_{\text{corr}}(Me_2),$$

4. läuft die Wasserstoffentwicklung am edleren Metall bevorzugt ab:

$$|i_{0, H_2}(Me_1)| \gg |i_{0, H_2}(Me_2)| \text{ und}$$

5. sind die möglichen Korrosionsreaktionen:



Solange die beiden unterschiedlichen Metalle galvanisch getrennt sind (offener Stromkreis), unterliegt jedes Metall der Eigenkorrosion gemäß der Mischmetalltheorie [1], wobei die Eigenkorrosionsrate gegeben ist durch:

$$I_{\text{corr}} = |I_{\text{red}}| \text{ für jedes Metall.}$$

Die Eigenkorrosionsraten können an den Schnittpunkten der Tafel-Neigungen für Oxidations- und Reduktionsreaktionen für jedes Metall separat bestimmt werden, wodurch das Korrosionspotential und die Korrosionsrate für jedes Metall definiert sind. Die Differenz der Korrosionspotentiale kann man als die treibende Kraft des galvanischen Elements, bestehend aus edlerem und unedlerem Metall ansehen:

$$\Delta U_{\text{circuit}} = E_{\text{corr}}(\text{Me}_2) - E_{\text{corr}}(\text{Me}_1) \text{ bei offenem Stromkreis.} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Wird der Stromkreis geschlossen, stellt sich, sofern die Ohm'schen Spannungsabfälle in der Lösung und in den externen Stromkreisen vernachlässigbar sind, für beide Metalle das gleiche Potential ein,:

$$E_{\text{galvanic couple}} = E_{\text{Me}_1} = E_{\text{Me}_2} \text{ bei geschlossenem Stromkreis.} \quad \text{Gl. 2-3}$$

Bei diesem speziellen Potential muss die Summe aller Oxidationsraten gleich der Summe aller Reduktionsraten sein:

$$\sum I_{\text{ox}} = \sum |I_{\text{red}}| \quad \text{Gl. 2-4}$$

Für das galvanische Element, wie in Abb. 2-1, dargestellt, kann Gl. 2-4 erweitert werden zu:

$$I_{\text{corr}}(\text{Me}_1 - \text{Me}_2) + I_{\text{corr}}(\text{Me}_1 - \underline{\text{Me}_2}) = |I_{\text{H}_2}(\text{Me}_1)| + |I_{\text{H}_2}(\text{Me}_2)| \quad \text{Gl. 2-5}$$

Wobei

$I_{\text{corr}}(\text{Me}_1 - \text{Me}_2)$ die Korrosionsrate von Me_1 bei galvanischer Verbindung mit Me_2 beschreibt,

$I_{\text{corr}}(\text{Me}_1 - \underline{\text{Me}_2})$ die Korrosionsrate von Me_2 bei galvanischer Verbindung mit Me_1 beschreibt,

$|I_{\text{H}_2}(\text{Me}_1)|$ die Rate der Wasserstoffentwicklung an Me_1 bedeutet und

$|I_{\text{H}_2}(\text{Me}_2)|$ die Rate der Wasserstoffentwicklung an Me_2 .

Ist die Wasserstoffentwicklung am edleren Metall begünstigt, kann obige Gleichung Gl. 2-5 vereinfacht werden zu:

$$I_{\text{corr}}(\text{Me}_1 - \underline{\text{Me}_2}) = |I_{\text{H}_2}(\text{Me}_1)| \quad \text{Gl. 2-6}$$

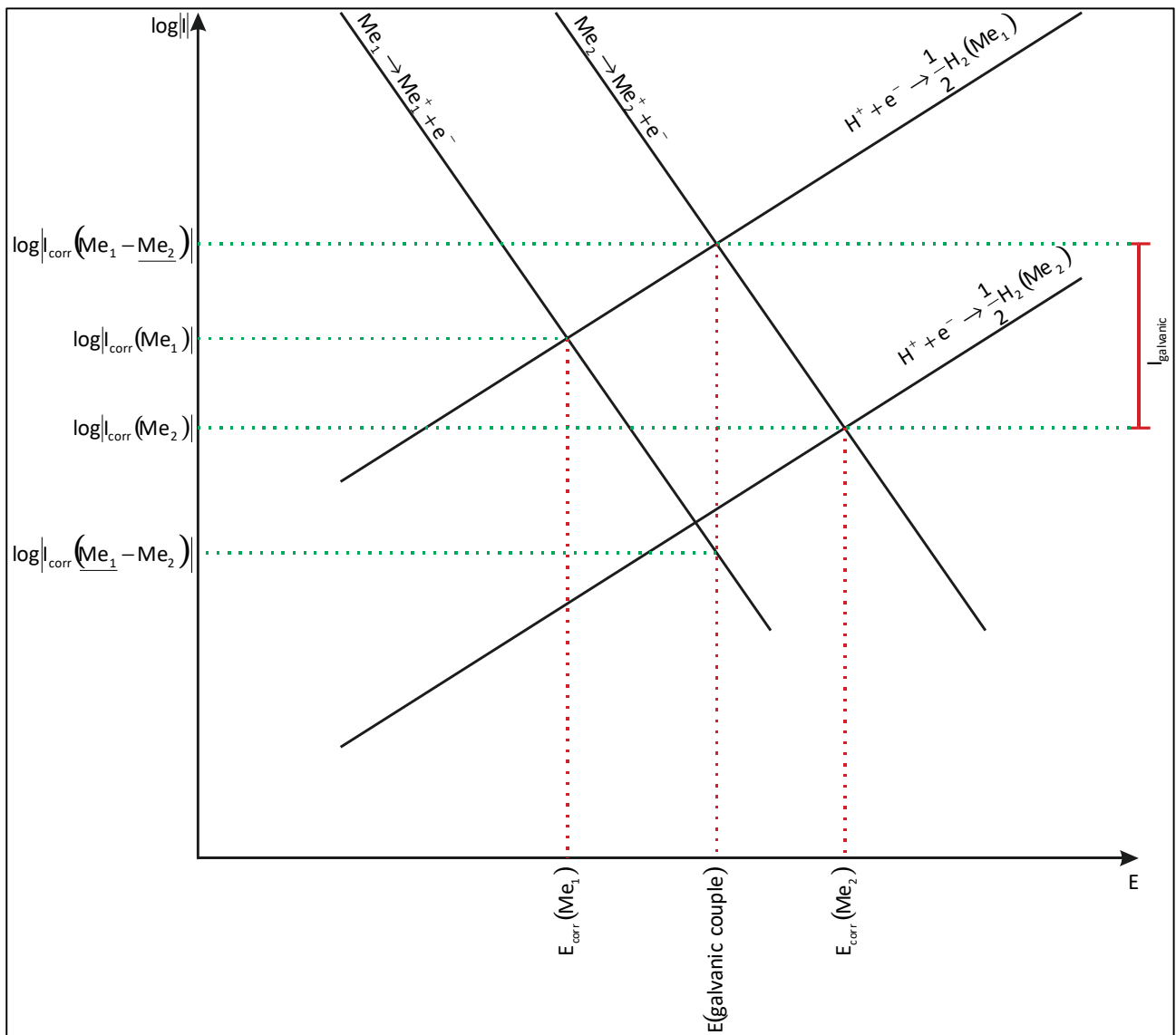


Abb. 2-1: Anwendung von Tafel-Darstellungen zur Bestimmung der Korrosionsrate bei galvanischer Verbindung

Dieser Korrosionsstrom ist jedoch nicht derselbe wie der bei geschlossenem Stromkreis fließende galvanische Strom. Der gemäß Abb. 2-1 fließende galvanische Strom ist definiert als:

$$I_{\text{galvanic couple}} = I_{\text{corr}}(\text{Me}_1 - \text{Me}_2) - I_{\text{corr}}(\text{Me}_2) \tag{Gl. 2-7}$$

Man muss diese Tatsache berücksichtigen, wenn man die Korrosionsrate, ermittelt mit der Polarisationwiderstandsmethode mit dem an derselben Messprobe gemessenen galvanischen Strom vergleicht. Für den in Abb. 2-1 beschriebenen Idealfall ist der galvanische Strom $I_{\text{galvanic couple}}$ höher als der Korrosionsstrom $I_{\text{corr}}(\text{Me}_2)$. In der Praxis kann die treibende Kraft für ein galvanisches Element zwischen edleren und unedleren Teilen des Bewehrungsnetzwerks so klein sein, dass der Korrosionsstrom den galvanischen Strom übersteigt. In Fällen, wo das als anodisch eingeschätzte Segment kathodischer ist als der Rest des Bewehrungsnetzwerks, wird der galvanische Strom sogar negativ. In der Praxis dürften also grundsätzlich folgende Fälle möglich sein:

1. $I_{\text{galvanic couple}} > I_{\text{corr}}(\text{Me}_2)$
2. $I_{\text{galvanic couple}} < I_{\text{corr}}(\text{Me}_2)$

$$3. \quad i_{\text{galvanic couple}} < 0$$

Darüber hinaus ist die Korrosionsstromdichte auch von der Umgebungstemperatur abhängig. Im Idealfall nimmt die Korrosionsstromdichte mit der Temperatur zu und zeigt eine lineare Korrelation zwischen dem Logarithmus von $i_{\text{corr}, T}$ und der reziproken Temperatur (elektrochemisches Arrhenius-Diagramm):

$$i_{\text{corr}, T} = i_{\text{corr}, 298\text{K}} \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298\text{K}}\right)\right] \quad \text{Gl. 2-8}$$

mit:

$i_{\text{corr}, 298\text{K}}$ der Korrosionsstromdichte bei 298 K
 E_A der Aktivierungsenergie für die Korrosionsreaktion
 R der Gaskonstante ($8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Für die Aktivierungsenergie werden in der Literatur Werte zwischen 10 und 35 kJ/mol angegeben. Mit zunehmendem Chloridgehalt nehmen die Aktivierungsenergien tendenziell zu [2-4].

3 UMFANG DER UNTERSUCHUNG

Ziel dieser Arbeit war es, die oben abgeleiteten theoretischen Überlegungen zu verifizieren und den Unterschied zwischen dem galvanischen Korrosionsstrom eines mit dem Bewehrungsnetz kurzgeschlossenen Segments der Bewehrung und dem Korrosionsstrom - bestimmt durch LPR - des gleichen, aber isolierten Bewehrungssegments zu quantifizieren.

Es war auch von Interesse, die treibende Kraft des galvanischen Elements und die Entwicklung dieser drei Parameter über die Zeit zu bestimmen, um Umwelteinflüsse auf die Entwicklung einer Korrosionszelle im Bewehrungsnetzwerk zu quantifizieren.

4 EXPERIMENTELLES

4.1 Messaufbau

Alle Messungen wurden an einem realen Bauwerk, an einer Tiefgarage in Heidelberg durchgeführt. Die Installation der Messtechnik erfolgte, als das Bauwerk etwa 10 Jahre alt war. Die Grundüberlegung bestand darin, die Korrosionsrate/Korrosionsgefährdung der Bewehrung in den Rissbereichen des Überdeckungsbetons zu überwachen und wie Umwelteinflüsse das Korrosionsrisiko/ die Korrosionsrate in diesen Bereichen beeinflussen.

Im vorhandenen Bewehrungsnetz aus Betonstahl $\varnothing = 12 \text{ mm}$ wurden mittels Kernbohrung Bewehrungssegmente von 100 mm Länge galvanisch getrennt. Anschließend wurden elektrische Verbindungen durch Anschweißen von Drähten an die Schnittflächen der Bewehrung und der isolierten Segmente (=Messproben) hergestellt. Für die Platzierung der MnO_2 -Referenzelektrode (Typ "ERE-20" von Force Technology, DK) und eines PT-1000-Temperatursensors wurden zwei zusätzliche Bohrlöcher vorbereitet. Schließlich wurde ein Schlitz für die Platzierung der Gegenelektrode (CE), einem 20 mm x 120 mm großen Ti/MMO-Streckmetallband (HISEO® Mesh Ribbon 20 mm, Chemical Newtech SpA, IT) vorbereitet. Die Referenz- und Gegenelektroden wurden, wie in Abb. 4-1 bis Abb. 4-3 dargestellt, mit einem Vergussmörtel hoher elektrischer Leitfähigkeit (MasterProtect 815 CP von Master Builders Solution GmbH, DE) eingebettet.

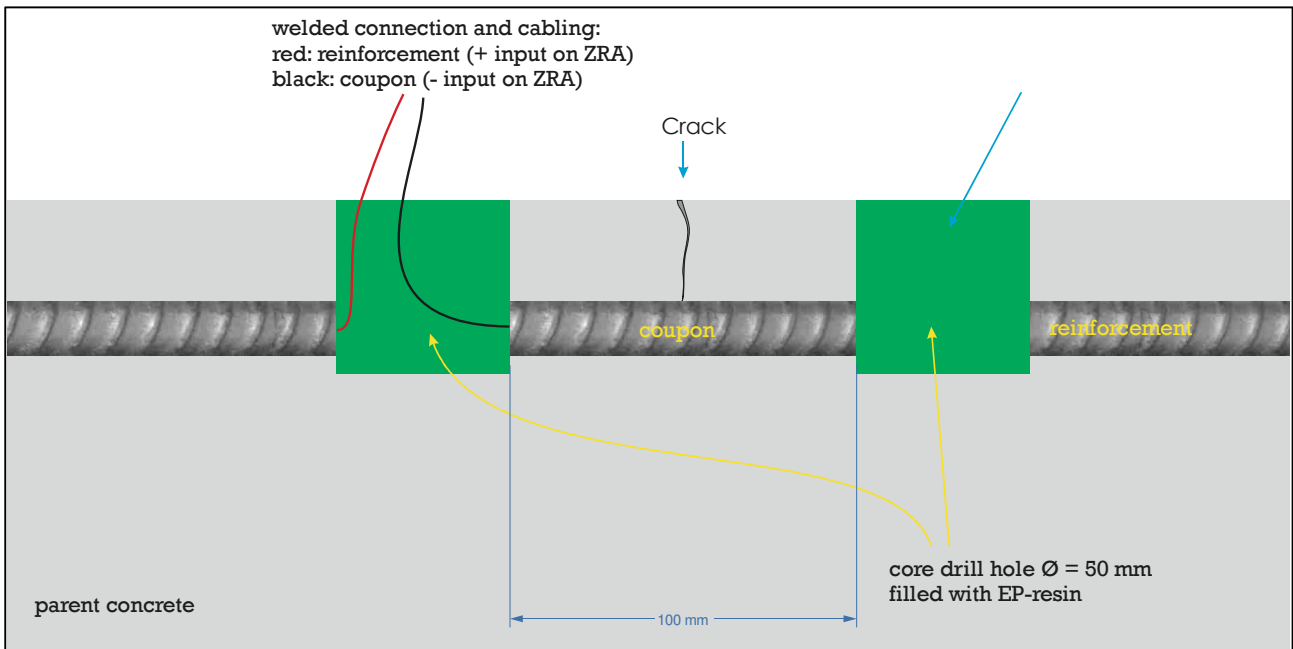


Abb. 4-1: Abtrennen der Messprobe (des Bewehrungssegments) und Befestigen der Kabel

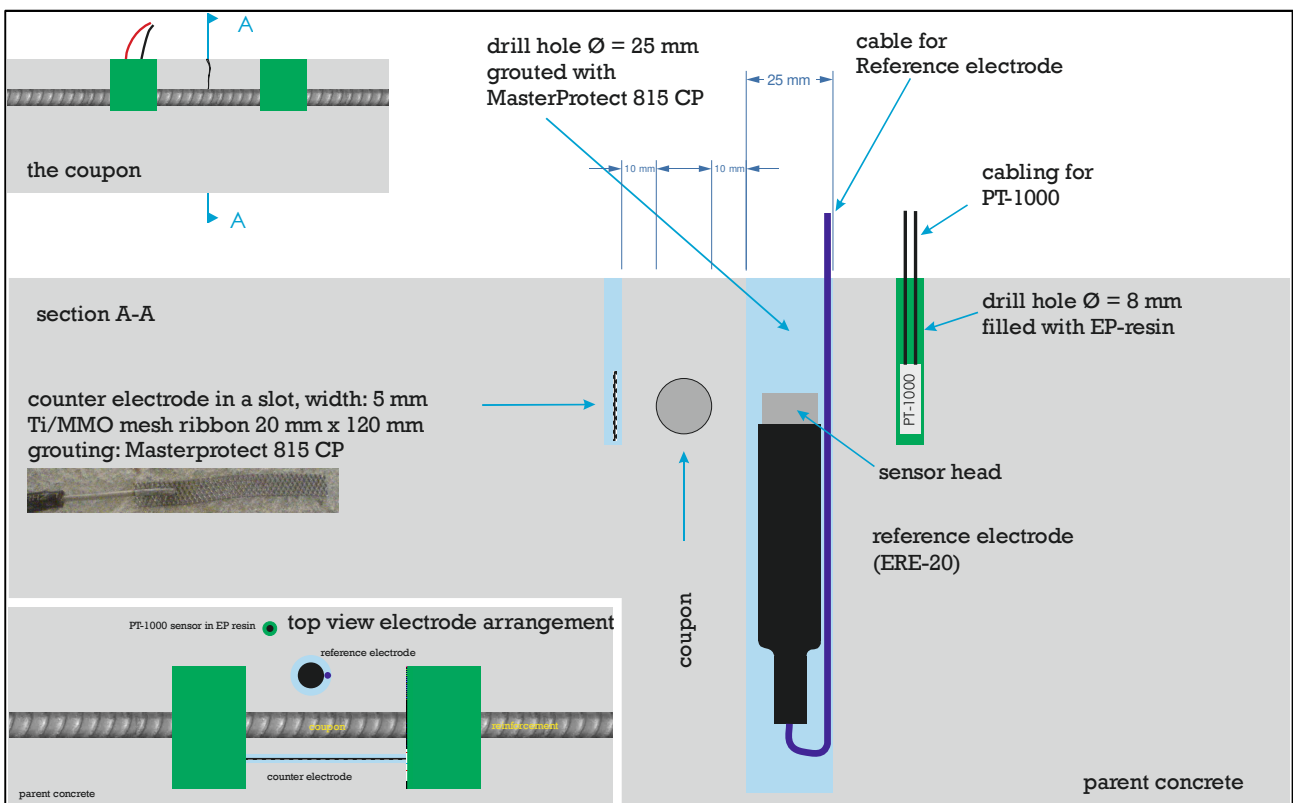


Abb. 4-2: Instrumentierung mit Referenzelektrode, Gegenelektrode und einem Temperatursensor

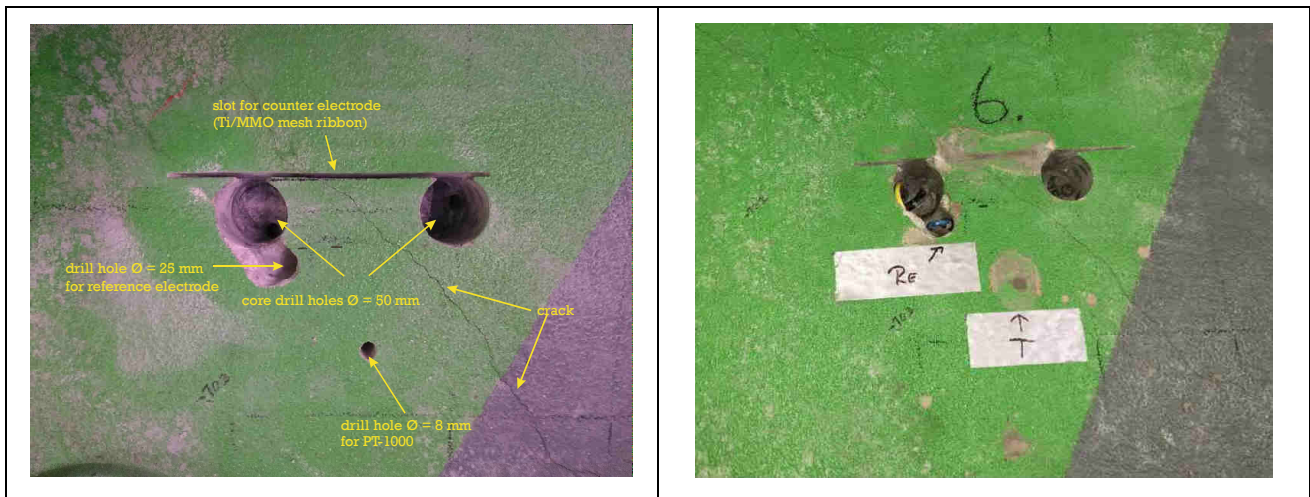


Abb. 4-3: Arbeitsvorbereitung für die Installation in der Zwischendecke der Tiefgarage. Im rechten Bild sind die Sensoren bereits installiert. Die Verkabelung erfolgte an der Deckenunterseite.

4.2 Messprogramm

Das Messprogramm ist wie folgt:

1. Ein Intervall von sieben Tagen wurde für die Verbindung und Trennung der Messprobe von der Bewehrung festgelegt (6 Tage verbunden, 1 Tag getrennt)
2. Während der Phase der galvanischen Verbindung wurden stündlich das Messprobenpotential, das Bewehrungspotential, der galvanische Strom zwischen Messprobe und Bewehrung sowie die Betontemperatur gemessen.
3. Während der galvanischen Trennung wurden das Messprobenpotential und das Bewehrungspotential in einem Intervall von 15 Minuten gemessen. Die ersten Werte (Instant-Off-Werte) wurden 0,5 Sekunden nach dem Trennen der Bewehrung von der Messprobe gemessen
4. Am Ende der Trennphase wurde eine LPR-Messung an der abgetrennten Messprobe unter Verwendung der eingebetteten Gegen- und Referenzelektrode durchgeführt.
5. Witterungsdaten (Lufttemperatur, Niederschlag) wurden einer Wetterstation in 3,5 km Entfernung zur Tiefgarage entnommen.

Die Messungen werden mit dem Monitoringsystem "Camur-II" (Protector a.s., NO) durchgeführt.

4.3 Temperaturmessungen

Die Temperatur des die Messprobe umgebenden Betons wurde mit eingebetteten PT1000-Sensoren gemessen. Zusätzlich wurden die Umgebungslufttemperatur, die von einer Wetterstation in etwa 3,5 km Entfernung von der Tiefgarage in 20 cm Höhe über dem Boden gemessen wurde, sowie die von dieser Station gemessene täglichen Menge des Niederschlags für die Auswertungen verwendet.

4.4 Potentialmessungen

Mit den eingebetteten Referenzelektroden wurden sowohl die Potentiale der Messproben als auch die der angrenzenden Bewehrung gemessen. Die Messungen erfolgten bei offenem und geschlossenem Stromkreis

zwischen der Messprobe und der Bewehrung. Bei geschlossenem Stromkreis maß das ZRA den galvanischen Strom zwischen Messprobe und Bewehrung. Nach der galvanischen Trennung der Messprobe von der Bewehrung depolarisierten die Messprobe und die Bewehrung in entgegengesetzte Richtung. Die nach 24 Stunden Depolarisation gemessene Potentialdifferenz wird in dieser Arbeit als treibende Kraft der Makrozelle betrachtet, auch wenn die Depolarisation möglicherweise nicht in jedem Fall nach 24 Stunden abgeschlossen war. Eine typische Entwicklung der Messproben- und Bewehrungspotentiale im Zeitregime einer Depolarisation zeigt Abb. 4-4. Darin ist auch die galvanische Stromdichte bezogen auf die Messprobenoberfläche gezeigt.

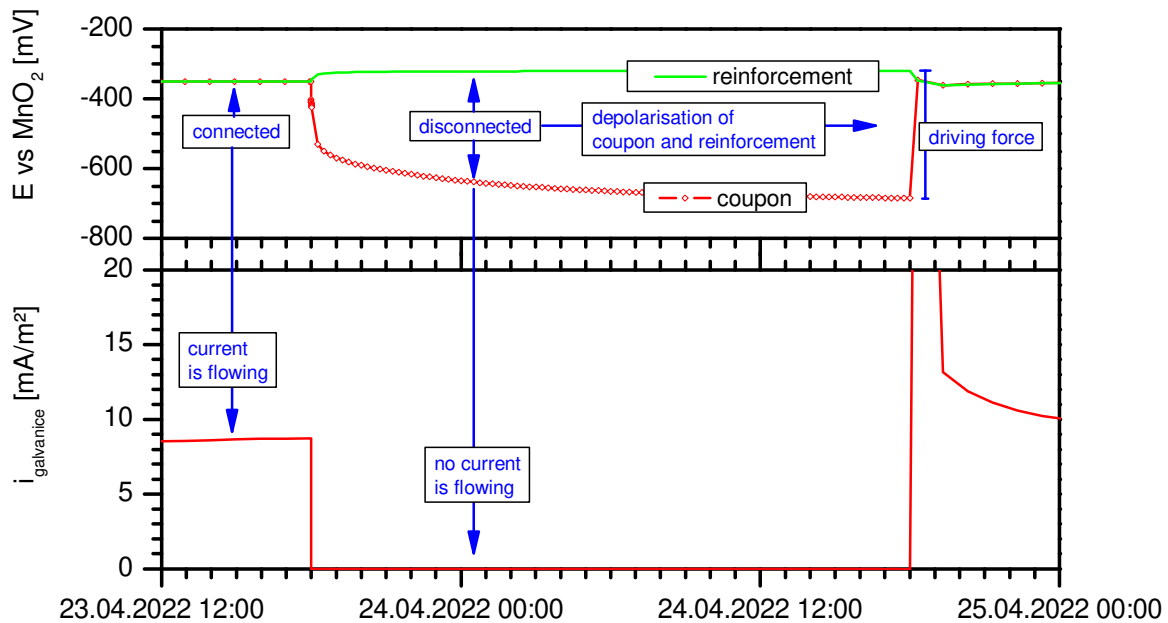


Abb. 4-4: Entwicklung des Messproben- und Bewehrungspotentials sowie der galvanischen Stromdichte vor und nach der galvanischen Trennung der Messprobe von der Bewehrung

4.5 Messung des galvanischen Stroms

Bei der galvanischen Strommessung misst man den Makroelementstrom, der von einem anodisch wirkenden Bereich zu einem kathodisch wirkenden Bereich des Bewehrungssystems fließt. Die Schwierigkeit besteht darin, ein anodisches Segment der Bewehrung innerhalb des ausgedehnten Bewehrungsnetzwerks zu identifizieren. Im vorliegenden Fall wurde angenommen, dass sich der anodische Bereich der Bewehrung in unmittelbarer Nähe eines die Bewehrung kreuzenden Risses befindet (siehe Abb. 4-3). Die meisten der neun aus segmentierter Bewehrung hergestellten Messproben verhielten sich bezüglich des Bewehrungsnetzwerkes auch anodisch, einige wenige jedoch kathodisch.

Der galvanische Strom wurde mit einem Messmodul des Camur-II-Systems, basierend auf der ZRA-Technik (Zero Resistance Amperemeter) erfasst. An den negativen Messeingang des ZRA wurde die Messprobe und an den positiven die Bewehrung angeschlossen. Bei dieser Anordnung ist der gemessene Strom positiv, wenn die Messprobe in Bezug auf die Bewehrung anodisch ist, und negativ, wenn die Messprobe

kathodisch ist. Der (positive) Messprobenstrom kann dann als die durch galvanische Kopplung verursachte Korrosionsrate interpretiert werden.

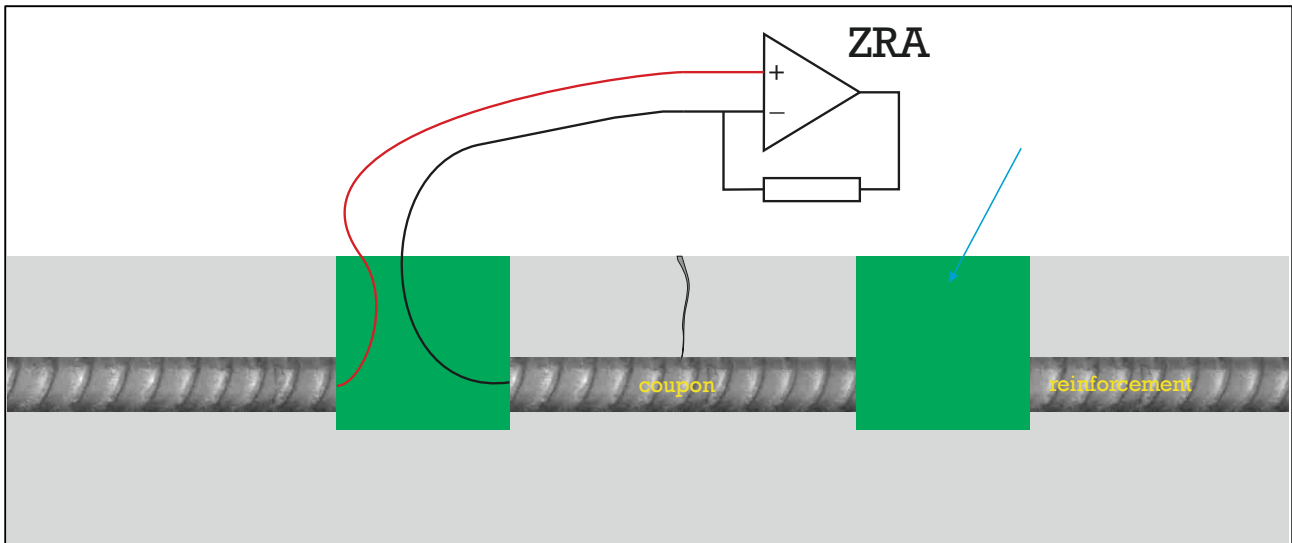


Abb. 4-5: Anschluss des Nullwiderstands-Amperemeters an die Messprobe und die Bewehrung

4.6 LPR-Messungen

Die Technik der linearen Polarisationswiderstandsmessung (**Linear Polarization Resistance, LPR**) beruht auf der Beobachtung, dass in der Nähe des freien Korrosionspotentials einer korrodierenden Elektrode die Abhängigkeit des Stroms von der Polarisierung annähernd linear ist und dass die Steigung dieser Reaktion (= linearer Polarisationswiderstand) umgekehrt proportional der Korrosionsrate ist. LPR-Messungen an Stahl in Beton werden üblicherweise mit einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt, die aus der Arbeitselektrode (Bewehrungsstab), einer Referenzelektrode und einer Gegenelektrode ("inertes" Ti/MMO oder ähnliches) besteht. Das Potential der Arbeitselektrode wird gegen die Referenzelektrode gemessen und die Arbeitselektrode wird dann durch einen Strom von einer externen Quelle mit Hilfe der Gegenelektrode polarisiert.

Stern und Geary fanden heraus, dass bei kleinen Auslenkungen um das Korrosionspotential die Korrosionsstromdichte proportional zur angelegten Stromdichte dividiert durch die Potentialverschiebung ist, die der Kehrwert des Polarisationswiderstands R_p ist [5].

Der Polarisationswiderstand ist somit definiert als die Steigung der Stromdichte-Potential-Kurve beim Korrosionspotential E_{corr} .

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_{corr}} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Dabei ist dE die Potentialänderung (Polarisation) und i die Stromdichte. Die Beziehung zwischen $i_{corr, LPR}$ und R_p ist als "Stern-Geary"-Beziehung bekannt [6]:

$$i_{corr, LPR} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Für die praktische Anwendbarkeit der Bestimmung von Korrosionsraten aus Polarisationswiderständen muss die Größe B für die Aktivierungspolarisation nahezu konstant sein. Dies ist jedoch in der Regel nicht der Fall, da die Größe B von der anodischen und der kathodischen Tafel-Neigung b_a und b_c abhängt. Die Stern-Geary-Beziehung in ihrer allgemeinen Form lautet:

$$\frac{1}{R_p} = i_{\text{corr}} \cdot \left(\frac{2,3}{b_a} + \frac{2,3}{b_c} \right) \quad \text{Gl. 4-3}$$

Für Stahl in Beton variieren die gemessenen Werte für die anodischen Tafel-Neigung von $1,0 \cdot 10^{-12}$ V/Dekade bis 1,570 V/Dekade und für die kathodische Tafel-Neigung von 0,01 V/Dekade bis 1,250 V/Dekade [7].

Allerdings sind im vorliegenden Fall der Beton und seine Exposition an allen Messorten ähnlich. Daher wird davon ausgegangen, dass die Größe "B" für alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen vergleichbar und eine Umrechnung der gemessenen Polarisationswiderstände in Korrosionsstromdichten daher gerechtfertigt ist. Darüber hinaus sind in erster Linie die relativen Änderungen der durch LPR ermittelten Korrosionsraten von Interesse und nicht die Absolutwerte.

Die Form einer Polarisationskurve für ein korrodierendes Metall hängt im wesentlichen davon ab, wie die elektrochemischen Messungen durchgeführt wurden. Insbesondere, wenn eine Polarisationskurve mehrere Zyklen lang zwischen den Werten $E_{\text{corr}} + \Delta E$ und $E_{\text{corr}} - \Delta E$ wiederholt wird, kann man manchmal beobachten, dass sich die anodischen oder kathodischen Äste nicht überlagern und die Hysterese eines Zyklus (Fläche zwischen den Kurven) von der Vorschubgeschwindigkeit abhängt [8].

Trägt man den Strom gegen das Potential auf, erhält man nach González [9] ein deformiertes Parallelogramm mit einer Steigung von $1/R_{el}$ zu Beginn der Potentialauslenkung und einer Steigung von $1/(R_{el} + R_p)$ gegen Ende der Auslenkung (siehe Abb. 4-6).

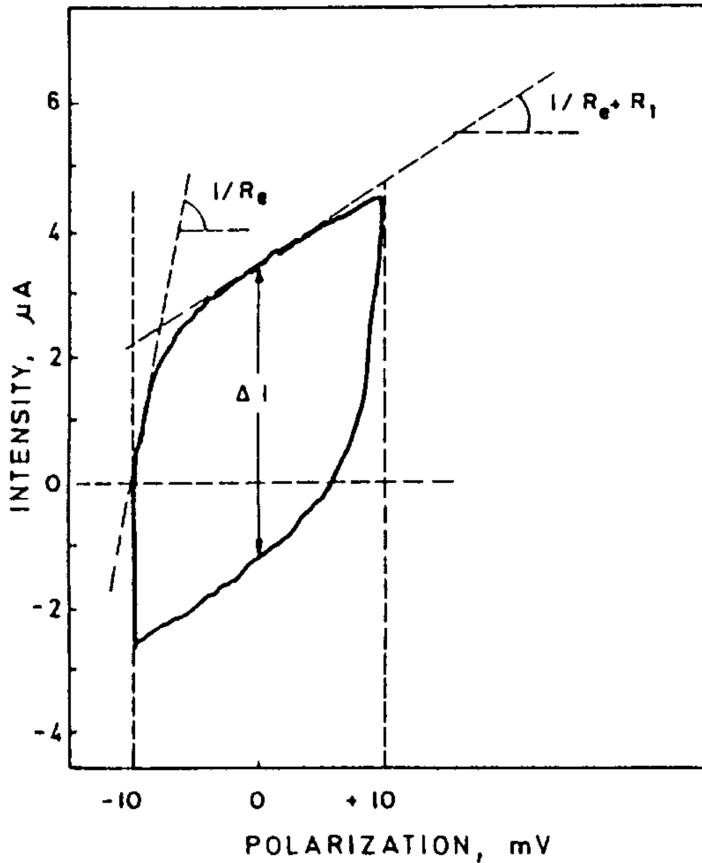


Abb. 4-6: Abhängigkeit des Stroms eines korrodierenden Systems auf eine zyklische potentiodynamische Polarisierung (aus [9])

Die Steigung der Polarisationskurve am Endpunkt einer Halbwelle kann als scheinbarer Polarisationswiderstand R_{app} bezeichnet werden:

$$R_{app} = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{E_{corr} \pm \Delta E_{max}}, \quad \text{Gl. 4-4}$$

wobei ΔE_{max} 20 mV nicht überschreiten sollte, um die Linearität obiger Beziehung zu gewährleisten.

Wertet man eine Polarisationskurve zur Ermittlung des Polarisationswiderstandes hinsichtlich R_{app} und R_D , dem Diagonalwiderstand, der nach Referenz [10] die Steigung der Linie ist, die die Endpunkte des Voltammogramms verbindet (Abb. 4-7), so erkennt man, dass R_{app} Werte liefert, die näher am wahren Polarisationswiderstand liegen als R_D . Das Verfahren zur Durchführung von LPR-Messungen mit potentiostatischen Schritten ist an anderer Stelle beschrieben [11].

Die Kompensierung des IR-Abfalls wurde nicht als ernstes Problem angesehen, da die Referenzelektrode bezüglich der Gegenelektrode auf der gegenüberliegenden Seite der Bewehrung platziert war. Die Stromlinien sind dort weit weniger ausgeprägt, was zu einem weniger starken elektrischen Feld zwischen der Referenzelektrode und der Messprobe führt (siehe Abb. 4-9). Der Strom um die Messprobe (I_0) bezogen auf den Strom des der Gegenelektrode zugewandten Bereichs (I_{max}) wird gemäß Referenz [12] wie folgt angegeben:

$$\frac{i_{\theta}}{i_{\max}} = \frac{(1-b)^2}{1-2b \cdot \cos \theta + b^2} \quad \text{Gl. 4-5}$$

$$\text{mit } b = \frac{d}{r} - \sqrt{\frac{d^2}{r^2} - 1}$$

Bei einem Durchmesser der Messprobe von typischerweise 12 mm und einem Abstand der Gegenelektrode zur Messprobe von typischerweise 10 mm ist die Stromverteilung um den Bewehrungsstab als Funktion des Winkels θ in Abb. 4-9 dargestellt. Der Strom auf der der Gegenelektrode abgewandten Seite der Messprobe beträgt nur die Hälfte als der auf der der Gegenelektrode zugewandten Seite der Messprobe. Der IR-Abfall zwischen RE und WE beträgt daher maximal die Hälfte des Wertes, als wenn sich die Referenzelektrode auf derselben Seite der Messprobe wie die Gegenelektrode befinden würde.

In dieser Arbeit wurden LPR-Messungen wie folgt durchgeführt:

Beginnend beim Korrosionspotential wurden kleine Potentialschritte (2 mV alle 20 Sekunden) angelegt, bis eine Polarisation $\Delta E = +20$ mV erreicht wurde, dann wurde die Arbeitselektrode (WE) schrittweise in entgegengesetzte Richtung polarisiert, bis eine Polarisation $\Delta E = -20$ mV erreicht wurde und danach wieder zurück bis zu einer Polarisation von $\Delta E = +20$ mV.

Der resultierende Datensatz (Potential/Stromdichte) wurde wie in Abb. 4-7 beschrieben behandelt, um den Wert von R_{app} zu erhalten, der dem wahren Wert für den Polarisationswiderstand $R_{p, true}$ und seiner Standardabweichung am nächsten kommt:

$$R_{app} + \sigma_D(R_{app}) = \frac{R_{p1} + R_{p2}}{2} \pm \sqrt{\left(R_{p1} - \frac{R_{p1} + R_{p2}}{2}\right)^2 + \left(R_{p2} - \frac{R_{p1} + R_{p2}}{2}\right)^2} \quad \text{Gl. 4-6}$$

Die Standardabweichung für die Korrosionsstromdichte berechnet man dem entsprechend:

$$i_{corr, LPR} + \sigma_D(i_{corr, LPR}) = \frac{B}{2} \cdot \frac{R_{p1} + R_{p2}}{R_{p1} \cdot R_{p2}} \pm \sqrt{\left(\frac{B}{R_{p1}} - \frac{B}{2} \cdot \frac{R_{p1} + R_{p2}}{R_{p1} \cdot R_{p2}}\right)^2 + \left(\frac{B}{R_{p2}} - \frac{B}{2} \cdot \frac{R_{p1} + R_{p2}}{R_{p1} \cdot R_{p2}}\right)^2} \quad \text{Gl. 4-7}$$

Wenn sich R_{p1} und R_{p2} nicht wesentlich unterscheiden, kann man davon ausgehen, dass sich das System in einem stationären Zustand befindet und/oder dass die Messauflösung ausreichend hoch ist. Als Maß für die Zuverlässigkeit des ermittelten Polarisationswiderstandes dient die Standardabweichung der Mittelwerte für R_{p1} und R_{p2} .

Bei der Darstellung von Korrosionsstromdichten wird dagegen die Standardabweichung gemäß Gl. 4-7 verwendet. Der aus R_{app} berechnete Wert für $i_{corr, LPR}$ liegt den zuvor genannten Überlegungen gemäß näher dem wahren Wert für i_{corr} als der Wert für $i_{corr, LPR}$ berechnet aus R_D . Letzterer steigt auch viel schneller mit der Vorschubgeschwindigkeit (Abb. 4-8).

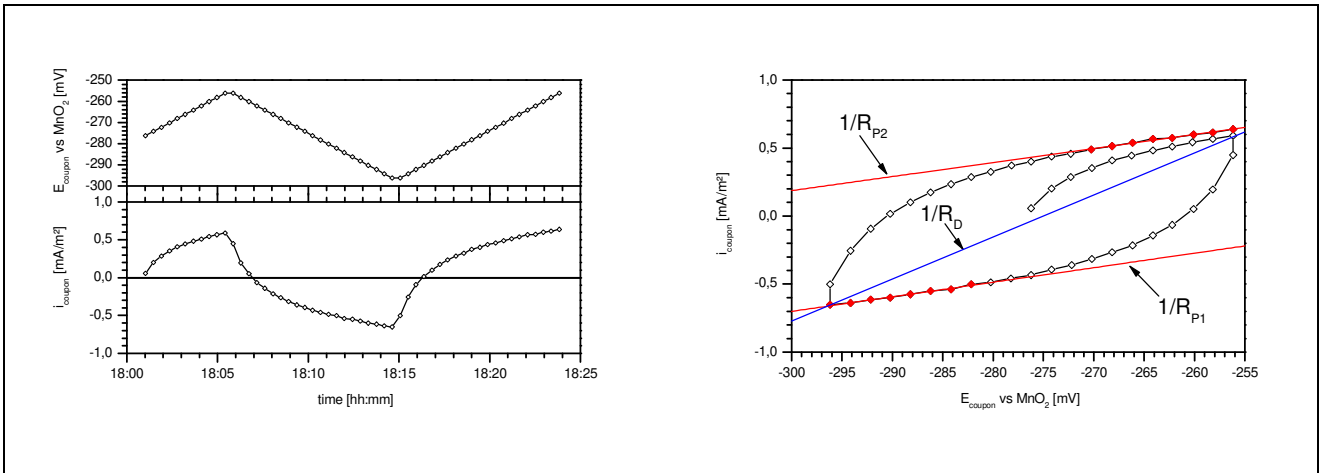


Abb. 4-7: Angewandte Vorgangsweise und Auswertung von (potentiostatischen) linearen Polarisationswiderstandsmessungen.

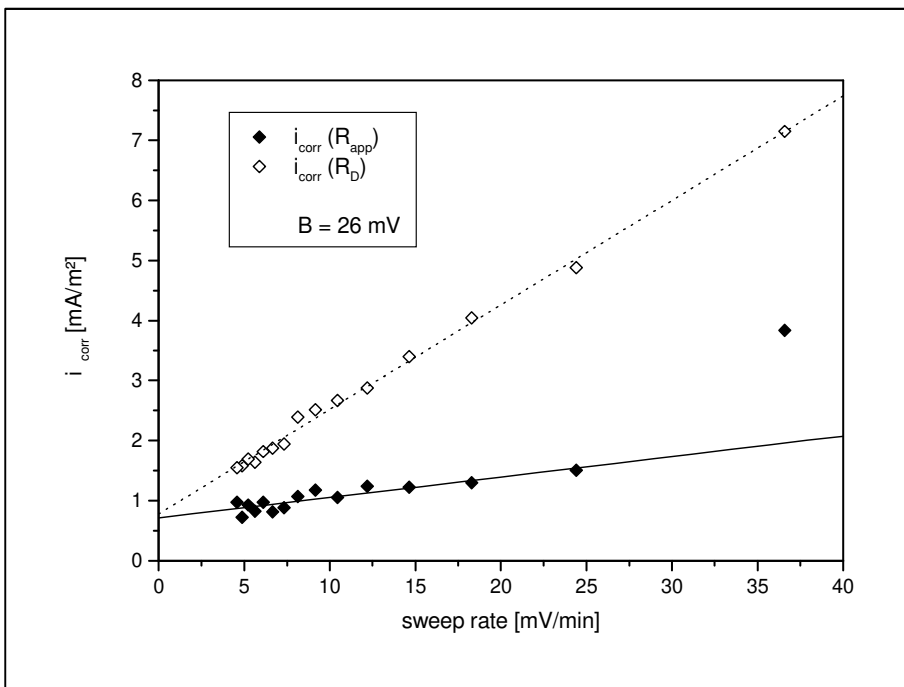


Abb. 4-8: Abhängigkeit der aus R_{app} und R_D mit Gl. 4-1 berechneten Werte für i_{corr} von der Vorschubgeschwindigkeit. (aus [11])

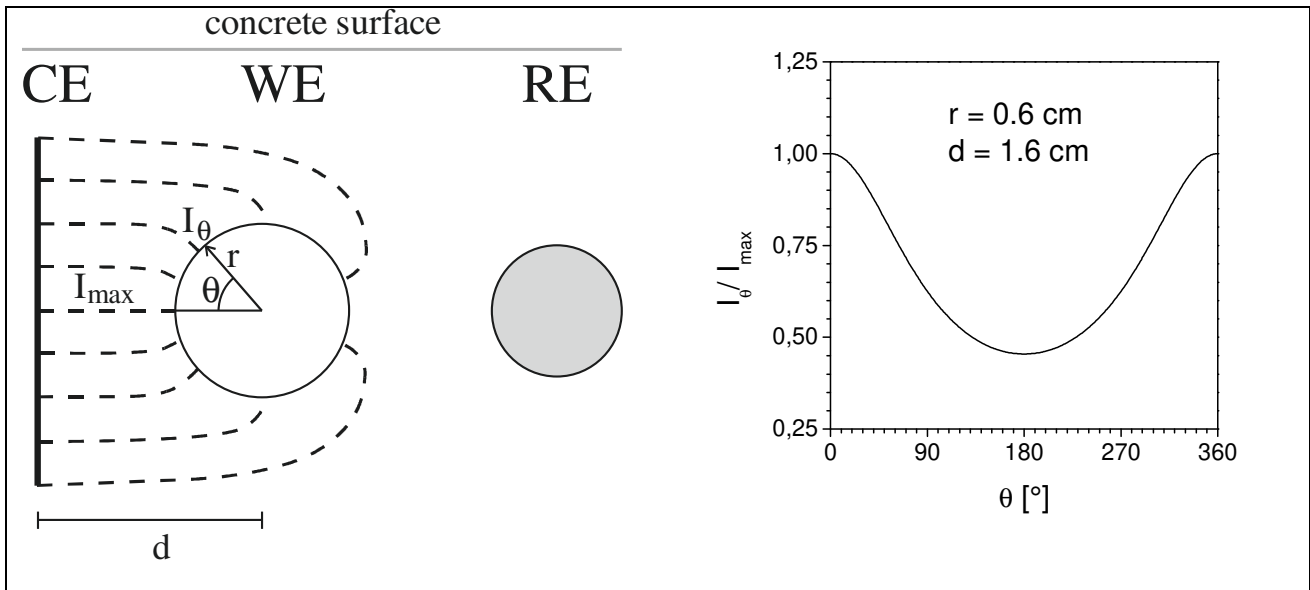


Abb. 4-9: Schematische Stromlinien zwischen Gegenelektrode und Messprobe (links) und Verhältnis des vom Stahl am Ort θ aufgenommenen Stroms zum der Gegenelektrode zugewandten Ort (rechts).

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Messungen wurden über einen Zeitraum von etwa einem Jahr durchgeführt. Für drei Messstellen in der Tiefgarage werden die Messungen diskutiert:

MST-1.....Parkplatz im ersten Untergeschoss

MST-7.....Fahrspur im dritten Untergeschoss

MST-9.....Fahrspur im dritten Untergeschoss

Abb. 5-1 zeigt in den oberen Diagrammen die Entwicklung der Betontemperatur an den Messstellen MST-1 und MST-9 sowie die Lufttemperatur, gemessen bei der etwa 3,5 km von der Tiefgarage entfernten Wetterstation. In den mittleren Diagrammen ist die zeitliche Entwicklung der Messproben- und Bewehrungspotentiale dargestellt und in den unteren Diagrammen die galvanischen Stromdichten bezogen auf die Messprobenoberflächen.

Die vertikalen Linien in den Potential- und Stromdiagrammen von Abb. 5-1 werden durch die periodische Trennung der Messproben von der Bewehrung verursacht und lösen sich auf wie in Abb. 4-4 auf, wenn man in die Zeitskala hineinzoomt.

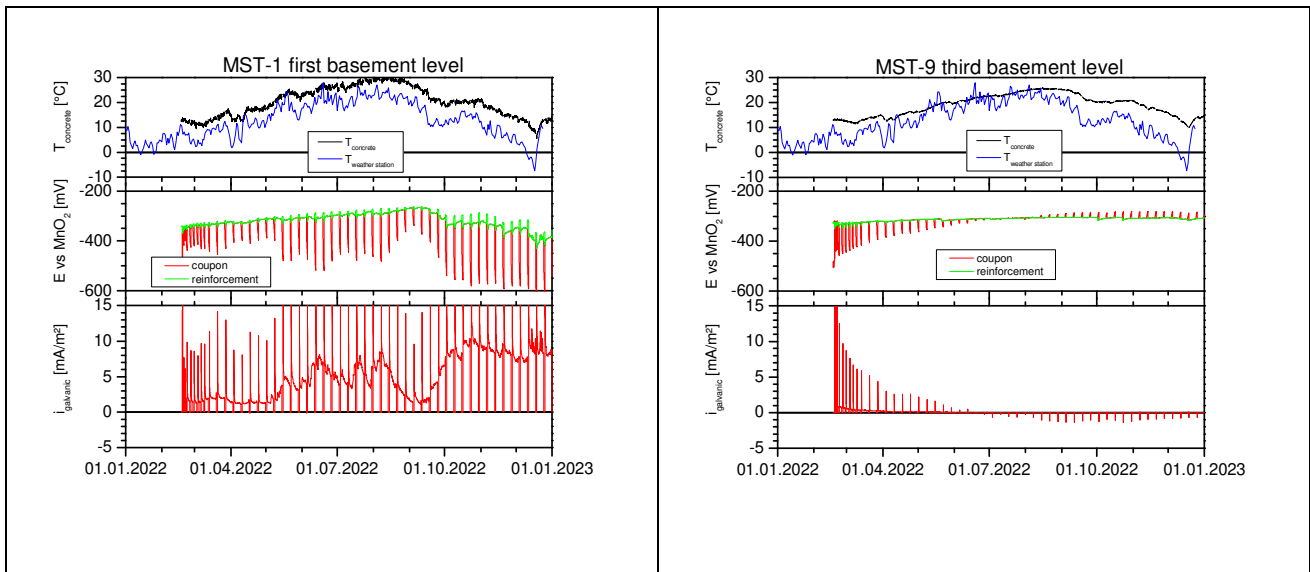


Abb. 5-1: Darstellung der Beton- und Umgebungstemperatur, Messproben- und Bewehrungspotentiale sowie der galvanischen Stromdichten für die Messstellen MST-1 (links) und MST-9 (rechts)

Abb. 5 2 zeigt die galvanischen Stromdichten unmittelbar vor dem Trennen der segmentierten Messproben von der Bewehrung und die am Ende der Trennphase gemessenen Korrosionsstromdichten zusammen mit der Beton- und Umgebungstemperatur für die Messstellen MST-1 und MST-9. Während für die Messstelle MST-1 die gemessene Korrosionsstromdichte (LPR) bei etwa 5 mA/m² Probenoberfläche liegt und ähnlich hoch ist wie die galvanische Stromdichte, liegt die Korrosionsstromdichte (LPR) an MST-9 eine Größenordnung niedriger und die galvanische Stromdichte erreicht negative Werte. Nach einiger Zeit wurde die Messprobe offensichtlich etwas edler als die Bewehrung.

Die galvanische Stromdichte schwankt den Messungen zufolge stärker als die Korrosionsstromdichte (LPR) und kann höher oder niedriger als die Korrosionsstromdichte sein oder sogar negative Werte annehmen, wie in Absatz 2 (Theoretischer Hintergrund) erläutert. Das zeigen Abb. 5-2 und Abb. 5-3 deutlich.

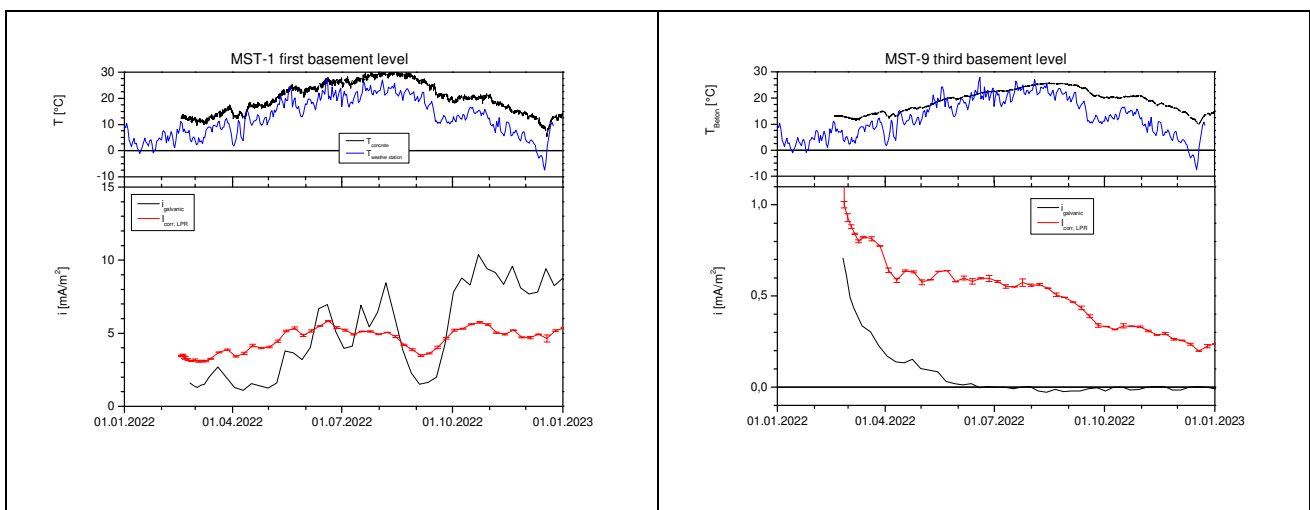


Abb. 5-2: Galvanische und Korrosionsstromdichte (LPR) sowie Beton- und Umgebungstemperatur für die Messstellen MST-1 (links) und MST-9 (rechts)

Aus den Depolarisierungsdaten für die Messprobe und für die Bewehrung können eine Reihe von Parametern abgeleitet werden. Die Depolarisation der Messprobe innerhalb von etwa 0,5 Sekunden geteilt durch den galvanischen Strom kann als Ausbreitwiderstand der Messprobe betrachtet werden, die 24-Stunden-Depolarisation der Messprobe (im Zeitraum von 0,5 Sekunden bis 24 Stunden) geteilt durch den galvanischen Strom als Polarisationswiderstand der Messprobe. Schließlich die Potentialdifferenz zwischen Messprobe und der Bewehrung nach 24 Stunden Depolarisation als treibende Kraft der Makrozelle bestehend aus Messprobe und Bewehrung.

Abb. 5-3 zeigt den IR-Abfall der Messprobe ($\Delta E_{iR, coupon}$), den 24-Stunden-Depolarisationswert der Messprobe ($\Delta E_{24-h depol, coupon}$) und die treibende Kraft der Makrozelle ($\Delta U_{circuit}$) mit der Zeit für die Messstellen MST-1 und MST-9. Die treibende Kraft der Makrozelle bei MST-1 erreichte bis zu 300 mV. Die für die Makrozelle bei MST-9 wurde mit der Zeit negativ, was bedeutet, dass die Messprobe im Vergleich zur Bewehrung kathodisch wurde und Korrosion der Messprobe aufgrund der galvanischen Kopplung aufhörte.

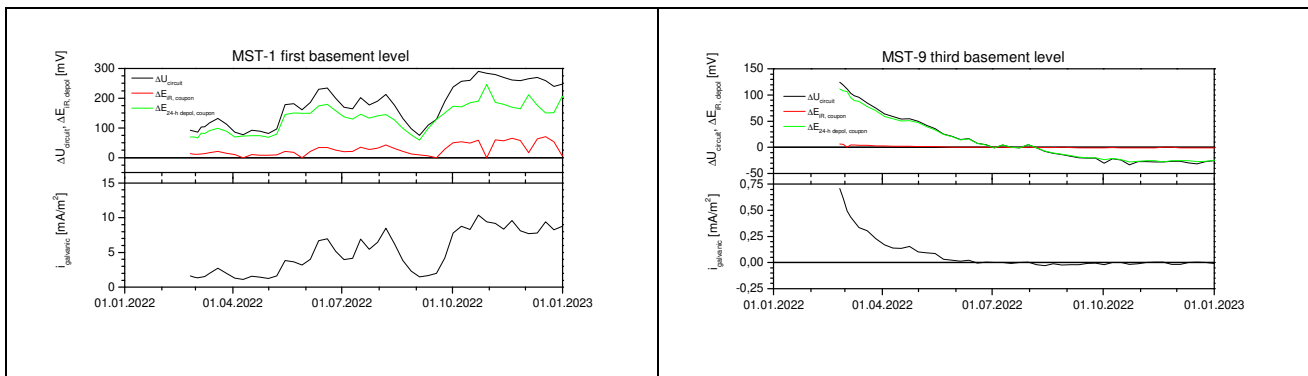


Abb. 5-3: IR-Abfall, 24-h-Depolarisationswert der Messprobe und treibenden Kraft sowie galvanische Stromdichte mit der Zeit für die Messstellen MST-1 (links) und MST-9 (rechts)

An der Messstelle MST-7 verursachte offensichtlich Niederschlag einen plötzlichen Anstieg sowohl der galvanischen Stromdichte der Messprobe als auch der mit LPR bestimmten Korrosionsstromdichte (Abb. 5-4). In einem Zeitraum von 6 Tagen (15.-20.11.2022) stieg die galvanische Stromdichte um das 8-fache an und die Korrosionsstromdichte (LPR) auf das doppelte, wie in Abb. 5-4 dargestellt. Die Temperaturschwankung in diesem Zeitraum wäre viel zu klein, um einen solchen Anstieg zu bewirken. Der Anstieg der galvanischen sowie der Korrosionsstromdichte war jedoch nicht nachhaltig. Die Werte für die galvanische Stromdichte und die Korrosionsstromdichte sanken innerhalb weniger Tage in die Nähe der Werte wie sie vor dem Wassereintrag waren.

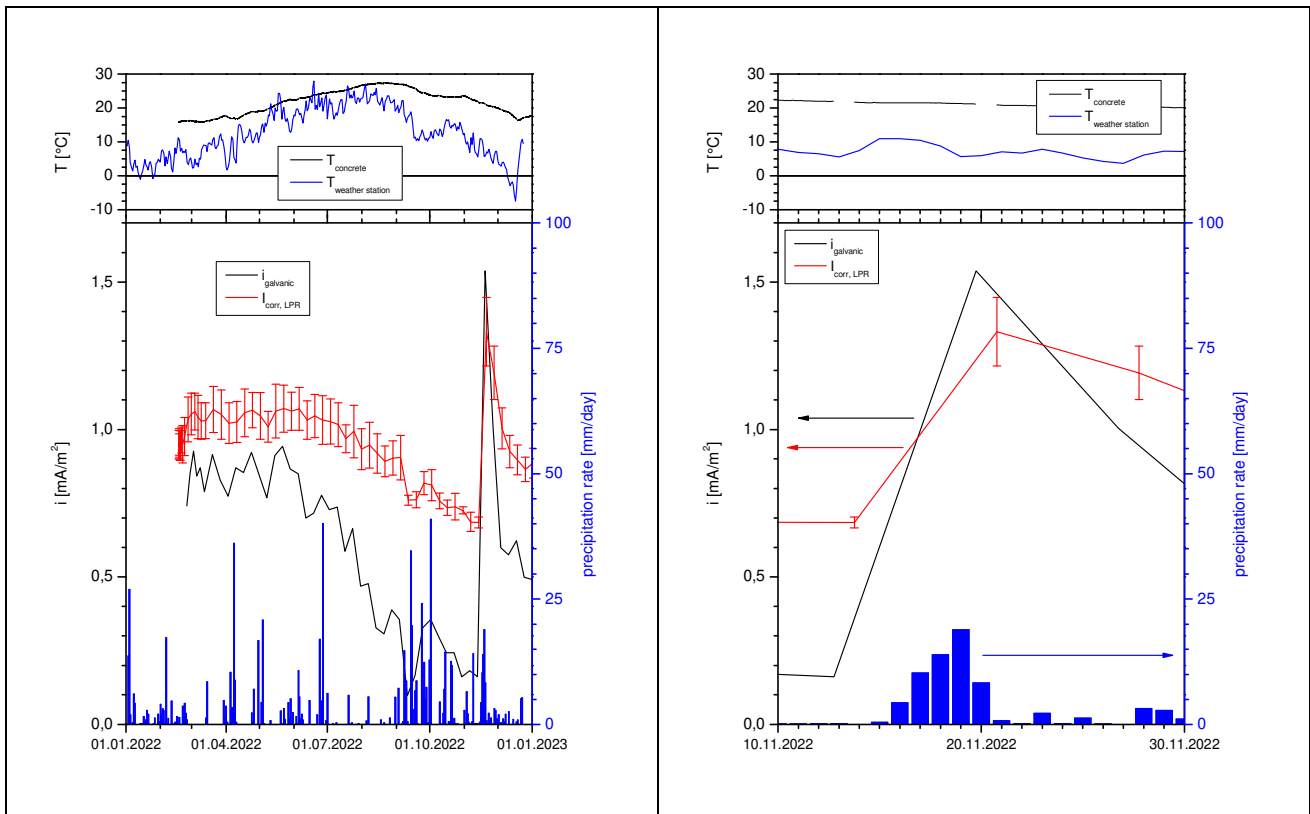


Abb. 5-4: Zeitliche Entwicklung der galvanischen Stromdichte und der Korrosionsstromdichte (LPR) zusammen mit der Betontemperatur an der Messstelle MST-7 sowie der Umgebungstemperatur und der der täglichen Niederschlagsmenge.

Für die Messstelle MST-1 war Wassereintrag als Ursache für die Änderung der Korrosionsstromdichte weniger offensichtlich. Um zwischen Korrosionsstromänderungen aufgrund von Änderungen der Betontemperatur und aufgrund von Änderungen des die Messprobe umgebenden Elektrolyten (d. h. Wassereintrag aufgrund von Niederschlag) zu unterscheiden, wurde die gemessene Korrosionsstromdichte um den Temperatureffekt korrigiert. Dafür wurden die Korrosionsstromdichten an der Messstelle MST-1 unter Verwendung der Arrhenius-Gleichung auf 298 K standardisiert (Gl. 2-8). Für diese Messstelle ist ein Wert von $E_A = 27,5 \text{ kJ/mol}$ am besten geeignet, um die temperaturbedingte Störung des Korrosionsstromtransienten zu minimieren. Es lässt sich deutlich zeigen, dass die gemessenen Schwankungen der Korrosionsstromdichte bis Anfang September 2022 hauptsächlich durch Temperaturschwankungen verursacht wurden, wohingegen der Anstieg der auf 298 K standardisierten Korrosionsstromdichte ab September 2022 offensichtlich auf Feuchtigkeitseinträge als Folge der erhöhten Niederschlagsrate zurückzuführen war.

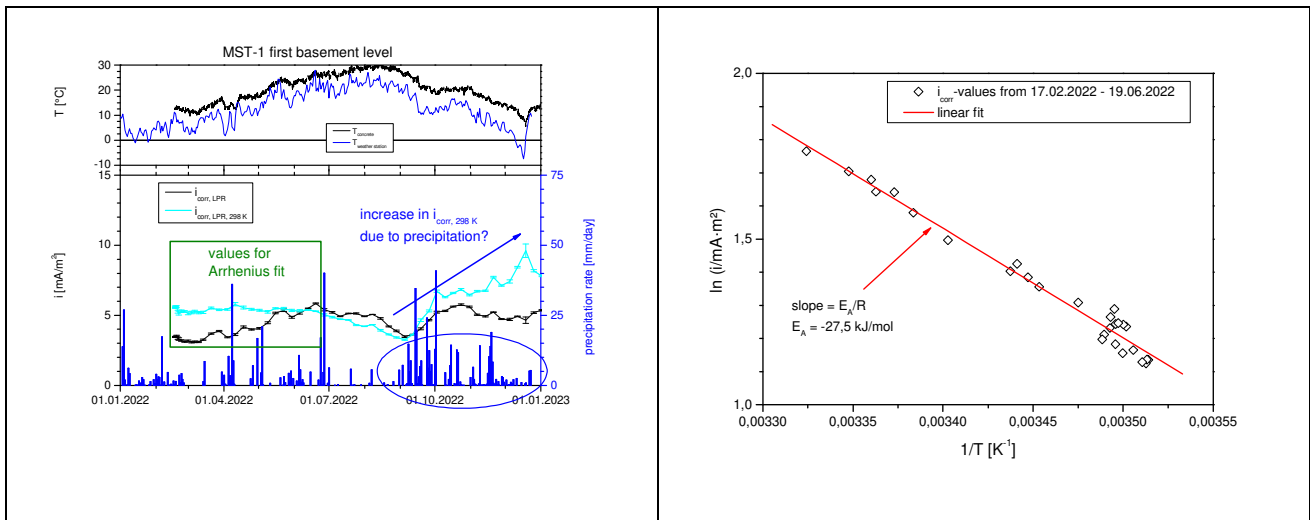


Abb. 5-5: Zeitliche Entwicklung der Korrosionsstromdichte, der Beton- und Umgebungstemperatur sowie des Tagesniederschlags. Die cyanfarbene Linie ist die standardisierte Korrosionsstromdichte nach Anwendung der Arrhenius-Gleichung (links). Die Werte vom 17.02. bis 19.06.2022 wurden zur Standardisierung der Korrosionsstromdichte mit dem Arrhenius'schen Gesetz verwendet (rechts).

6 SCHLUSSFOLGERUNGEN

- 1 Es konnte gezeigt werden, dass Messungen von galvanischen Strömen und Korrosionsströmen am gleichen segmentierten Bewehrungsstück (Messprobe) durchgeführt werden können und daraus $i_{galvanic}$ und $i_{corr, LPR}$ berechnet werden können. Das Abtrennen eines Segments von der Bewehrung ermöglicht auch die Bestimmung der Triebkraft $\Delta U_{circuit}$ für die Makrozelle und die Bestimmung der Korrosionsstromdichte am depolarisierten Segment der Bewehrung.
- 2 Die gewählte Technik für die LPR-Messung ermöglicht die Bestimmung des Polarisationswiderstands, welcher nahe am tatsächlichen Wert liegt.
- 3 Der Wert für $i_{corr, LPR}$ liegt in einem ähnlichen Bereich wie $i_{galvanic}$. Jedoch kann der Wert für die galvanische Stromdichte der Messprobe höher oder niedriger sein als $i_{corr, LPR}$ und er kann sogar negativ sein.
- 4 Die Korrosionsstromdichte wird durch Umgebungsparameter beeinflusst. Eine Korrektur der Temperaturabhängigkeit mithilfe der elektrochemischen Arrhenius-Beziehung kann helfen, dass sich der Einfluss anderer Umgebungsparameter auf die Korrosionsrate als die Temperatur in einer Darstellung des Korrosionsstroms oder des galvanischen Stroms mit der Zeit stärker hervorheben.

7 DANKSAGUNG

Der Betreiber der Tiefgarage (Stadtwerke Heidelberg Garagen GmbH) und die Ingenieurgruppe Bauen PartG mbB ermöglichten die Installation und Nutzung der Messdaten. Ich danke auch der instakorr GmbH für die sorgfältig durchgeführte Installation und Master Builder Solutions Deutschland GmbH für die Finanzierung des Projekts.

8 LITERATURVERWEISE

- [1] C. Wagner, W. Traud
Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden
Zeitschrift für Elektrochemie, **44**, 391-454 (1938)
- [2] S.E. Benjamin, J.M. Sykes
Effect of Mix Proportions on Corrosion of Swedish Iron in Ordinary Portland Cement Mortars at Elevated Temperatures
The Arabian Journal for Science and Engineering, **20**, 269-278 (1995)
- [3] F. Pruckner
The Influence of Temperature on the Corrosion of Steel in Concrete
Proceedings on the Second International Conference on Concrete under Severe Conditions, CONSEC 98, Tromsø, Norway, June 21 – 24, 1998, pp. 519-527
- [4] R.R. Hussain
Groundbreaking Electrochemical Computation of Dispersed Individual Activation Energies and Development of Activation Energy Model for Chloride Induced Corrosion of RC Structures under Ambient Temperature
Int. J. Electrochem. Sci., **7**, 3656 – 3671 (2012)
- [5] M. Stern, A.L. Geary
Electrochemical Polarization (I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves)
J. Electrochem. Soc., **104**, 56-63 (1957)
- [6] E. Heitz, W. Schwenk
Theoretische Grundlagen zur Ermittlung von Korrosionsstromdichten aus Polarisationswiderständen
Werkstoffe und Korrosion, **27**, 241-245 (1976)
- [7] E. Garcia, J. Torres, N. Rebolledo, R. Arrabal, J. Sanchez
Corrosion of Steel Rebars in Anoxic Environments. Part I: Electrochemical Measurements
Materials **14**, 2491 (2021)
- [8] G. Rocchini
Dependence of the Polarisation Resistance on the Voltage Sweep Rate
Corrosion Science, **36**, 1063-1076 (1994)
- [9] J.A. González, A. Molina, M.L. Escudero and C. Andrade
Errors in the Electrochemical Evaluation of very small Corrosion Rates - I. Polarisation Resistance Method applied to Corrosion of Steel in Concrete
Corrosion Science, **25**, 917-930 (1985)
- [10] D.D. Macdonald
An Impedance Interpretation of Small Amplitude Cyclic Voltammetry
I. Theoretical Analysis for a Resistive-Capacitive System
J. Electrochem. Soc., **125**, 1443-1449 (1978)
- [11] F. Pruckner
Corrosion and Protection of Reinforcement in Concrete
Measurements and Interpretation
Doctoral Thesis, University of Vienna, May 2001
- [12] S. Feliu, J.A. González, C. Andrade
Effect of Current Distribution on Corrosion Rate Measurements in Reinforced Concrete
Corrosion **51**, 79-86 (1995)