

**Untersuchungen zur Effizienz des kathodischen
Korrosionsschutzes an Stahl in Beton
mittels der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS)
und der linearen Polarisationswiderstandsmessung (LPR)**

Diplomarbeit zur Erlangung des akademischen Grades

Magister rer. nat.

an der Formal- und Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Wien

vorgelegt von Franz Pruckner

Wien, April 1996

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien in der Arbeitsgruppe Elektrochemie unter der Leitung von Herrn Univ. Prof. Dr. A. Neckel.

Für die Themenstellung und die ausführliche Diskussion der Ergebnisse will ich mich bei Herrn Prof. Neckel sehr herzlich bedanken.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. G. Nauer für die Betreuung, für die vielen Tips während der Durchführung meiner Arbeiten und für die Korrektur der Diplomarbeit.

Weiters möchte ich mich bei Herrn Dr. Dipl-Chem. ETH W. Schwarz für die sachdienlichen Hinweise bedanken

Herzlicher Dank gilt allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Elektrochemie, im besonderen Herrn Mag. J. Theiner für die Hilfestellungen bei der Bedienung des Auswerteprogramms SCADA.

Meinen Eltern danke ich für die finanzielle und moralische Unterstützung während meines Studiums und das Vertrauen, das sie in mich gesetzt haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung und Zielsetzung	1
2.	Korrosion	3
2.1.	Was ist Korrosion?.....	3
2.2.	Das Korrosionssystem Stahl/Beton.....	4
3.	Kathodischer Korrosionsschutz von Stahl in Beton	7
3.1.	Schutzkriterien für den kathodischen Korrosionsschutz "Status quo"	9
3.1.1.	Der "-850mV Schutzpotentialwert"	9
3.1.2.	Das "E-log I-Kriterium"	9
3.1.3.	Das "100mV Depolarisationskriterium"	10
4.	Theorie der Messung des Polarisationswiderstandes und der Impedanz	15
4.1.	Messung des Polarisationswiderstandes.....	15
4.2.	Der Polarisationswiderstand bei Sauerstoffkorrosion	16
4.3.	Impedanzmessung.....	20
4.4.	Impedanzelemente	22
5.	Voruntersuchungen an einem Stahlmakroelement mit Impedanzspektroskopie.....	29
5.1.	Versuchsdurchführung	30
5.2.	Überlegungen zur Auswertung.....	32
5.3.	Ergebnisse und Diskussion der Voruntersuchung	34
6.	Untersuchungen am System Stahl in Beton.....	38
6.1.	Experimentelles.....	38
6.1.1.	Herstellung der Betonprobenkörper für die Korrosionsuntersuchungen	38
6.1.2.	Die Graphitelektroden.....	39
6.1.3.	Die Cu/CuSO ₄ -Referenzelektrode.....	40
6.2.	Das "Kathodische Korrosionsschutzsystem"	41
6.3.	Aufbau der Meßapparatur	42
6.3.1.	Aufbau der Apparatur für die Impedanzspektroskopie	42
6.3.2.	Aufbau der Apparatur für die Polarisationswiderstandsmessung	43
6.4.	Stromverbrauch während des kathodischen Schutzes.....	44

7.	Ergebnisse	47
7.1.	Korrelation der Meßgrößen R_p - R_Ω und R_D bei fortschreitendem Ladungsumsatz des kathodischen Korrosionsschutzes	49
7.2.	Änderung der relativen Korrosionsraten im Laufe des kathodischen Schutzes	45
7.3.	Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse	53
8.	Weitere Untersuchungen	55
8.1.	Potentialverhalten der Stahlbewehrung im chloridhaltigen Beton	55
8.1.1.	Herstellung der chloridsensitiven Ag/AgCl-Elektroden	55
8.1.2.	Eichmessung der Ag/AgCl-Elektroden	56
8.1.3.	Mörtelprüfkörper	57
8.1.4.	Messung des Potentials der Stahlbewehrung	57
8.2.	Zusammenhang Potential - Konzentration	57
9.	Zusammenfassung und Ausblick	60
10.	Literaturliste	62

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Seit man in der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts begann, Stahl in eine Mischung von Portland-Zement, Sand und Wasser einzubetten, um bewehrten Beton - eben Stahlbeton - zu erhalten, sind Stahlbeton-Bauwerke in großer Verschiedenheit weit verbreitet. Stahlbeton ist - je nach seinem Verwendungszweck - den verschiedensten Umwelteinflüssen ausgesetzt, sodaß die Dauerhaftigkeit dieses Baumaterials sowie die allenfalls notwendige Wartung in Betracht zu ziehen sind, um die erforderliche Beständigkeit und Stabilität von Bauwerken für zumindest mehrere Jahrzehnte zu gewährleisten. Stahlbeton hat an und für sich bemerkenswerte Eigenschaften, und es gibt viele Beispiele von ausgezeichneter Langzeitstabilität.

Einige Prozesse reduzieren jedoch die Lebensdauer eines Stahlbetonbauwerkes beträchtlich, in den schlimmsten Fällen führen sie auch zum gänzlichen Zusammenbruch. Meistens handelt es sich hierbei um die Korrosion des Bewehrungsstahls. Die Korrosionsprodukte beanspruchen ein sehr viel größeres Volumen als der ursprüngliche Stahl und verursachen daher enorme Kräfte an der Grenzschicht Bewehrungsstahl/Betonmatrix und Risse im Bauwerk. Die Haftung zwischen Bewehrung und Beton geht verloren und Abplatzungen der die Bewehrung überdeckenden Betonschichten treten auf. Die konventionellen Sanierungsmöglichkeiten sind meist beschränkt, ein Abreißen und Neuerrichten der Bauwerke verursacht enorme primäre Kosten und meist noch sekundäre Kosten (z.B.: durch Sperre von Brücken erforderliche Errichtung von Behelfsanlagen oder Verkehrumleitung für längere Zeit) in vergleichbarer Höhe.

Eine alternative Möglichkeit stellt der zeitgerechte Einsatz von kathodischem Korrosionsschutz dar, als der einzig wirksamen Reparaturmethode¹, um den Korrosionsvorgang aufzuhalten, wodurch in vielen Fällen ohne direkte oder längere Beeinträchtigung der Nutzung des Bauwerks gravierende und irreversible Schäden an seiner Struktur vermieden werden können.

Von großer ökonomischer Bedeutung sind die makroskopischen Auswirkungen der Korrosionsvorgänge in Beton: Etwa 300.000 Brücken in den U.S.A. sind bereits korrosionsgeschädigt und daher potentielle Kandidaten für eine kathodische Korrosionsschutzanlage. Reparaturmaßnahmen und die Installation einer Anlage für kathodischen Schutz würden einen Aufwand von rund 23 Mrd. US \$ erfordern, das Abreißen und Neuerrichten dieser Bauwerke hingegen etwa 89 Mrd. US \$ mehr². Die Tatsache, daß die Methode des kathodischen Korrosionsschutzes bei Betonbauwerken die einzige Möglichkeit eines weitgehend zerstörungsfreien Schutzes der Armierung vor Korrosion, bzw. der Verringerung der Konzentration korrosionsfördernder Ionen (z.B.: Cl⁻) darstellt¹, begründet die zunehmende Attraktivität dieser Art der Betonsanierung.

Ziel dieser Arbeit war die Erarbeitung einer einfach anwendbaren und billig zu installierenden Methode zur Registrierung der relativen Änderung des Korrosionszustandes einer Stahlbewehrung in Beton im Laufe des kathodischen Korrosionsschutzes, um die Effizienz einer Anlage für kathodischen Schutz von Stahl in Beton zu verfolgen.

Es wurde die Technik der Impedanzmessung eingesetzt und ihre Eignung für die Charakterisierung untersucht. Bei der Auswertung der Meßdaten wurde versucht, die Information über die relative Änderung der Bewehrung aus der bei wenigen Frequenzen gemessenen Impedanz des Systems zu erhalten. Die Ergebnisse der Messungen mit dieser Methode wurden mit Daten der Polarisationswiderstandsmessung verglichen, wobei eine weitgehende Übereinstimmung beobachtet werden konnte.

2. KORROSION

2.1. Was ist Korrosion?

Unter Korrosion versteht man die Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung (Luft, Wasser, etc.), die eine meßbare Veränderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften bewirkt und zu einem Korrosionsschaden (einer Verminderung der Brauchbarkeit) führen kann.³ Die ablaufenden Korrosionsreaktionen sind bei metallischen Werkstoffen und wäßrigen Medien im allgemeinen elektrochemischer Art. Dabei sind beide Reaktionspartner (metallischer Werkstoff, Elektrolytlösung) elektrische Leiter. Bei den Korrosionsreaktionen liegt zumindest ein elektrochemischer Teilschritt vor, der durch elektrische Variable beeinflusst wird. Dazu zählt der elektrische Strom I , der durch die Phasengrenzfläche Metall/Elektrolytlösung fließt, und das gegen eine Bezugselektrode meßbare Elektrodenpotential E .

Elektrochemische Korrosionsvorgänge können elektrisch beeinflusst werden; das bedeutet, daß die die Korrosionsgeschwindigkeit beschreibenden Größen (Abtragsrate, Lochbildungsrate, etc.) vom Potential abhängig sind. Das an der Grenzfläche herrschende Potential kann durch chemische (Einwirken eines Redoxsystems) oder elektrische Wirkung (Fluß von elektrischen Strömen) verändert werden, wobei der Ablauf der Korrosion gehindert oder gefördert wird.

Die Kenntnis der Potentialabhängigkeit der ablaufenden Korrosionsvorgänge ist die Voraussetzung für die Konzeption elektrochemischer Korrosionsschutzverfahren.

Elektrochemischer Korrosionsschutz hat die Aufgabe eine Korrosionsgefährdung eines Werkstückes zu vermindern oder möglichst ganz aufzuheben. Beim kathodischen Korrosionsschutz wird durch gezieltes Einwirken eines Gleichstromes das zu schützende Objekt (z.B.: die Bewehrung in Beton) in einen Potentialbereich gebracht, in dem kein Korrosionsschaden auftreten kann.

Bei Korrosionsvorgängen an Metallen besteht die anodische Teilreaktion in der Metallauflösung, die kathodische Teilreaktion in der Reduktion von Protonen zu Wasserstoff ("Säurekorrosion") oder in der Reduktion von Sauerstoff zu OH^- Ionen oder H_2O (z.B. bei der Rostbildung)⁴.

Bei der Korrosion von Eisen in neutralen und basischen Elektrolyten sind dies die beiden Teilreaktionen



Bei Abwesenheit von Sauerstoff ist auch die Zersetzung von Wasser als kathodische Teilreaktion möglich:



In weiterer Folge bilden sich durch Reaktion von Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} mit den Bestandteilen des Elektrolyten α -FeOOH (Goethit), β -FeOOH (Akaganeit, wird mit zunehmenden Chloridgehalt stabilisiert, daher die Formel $\text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})^5$), γ -FeOOH (Lepidokrokit), δ -FeOOH, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, α - Fe_2O_3 (Hämatit), γ - Fe_2O_3 (Maghemit) und Fe_3O_4 (Magnetit)

2.2 Das Korrosionssystem Stahl/Beton

Beton ist ein Gemenge aus grobkörnigen Zuschlagstoffen und Bindemitteln (meist Zement) und Wasser, ist nach dem Abmischen verformbar und erhärtet nach einer gewissen Zeit durch eine chemische Reaktion (Hydratation) zwischen Wasser, Bindemitteln und den Zuschlagstoffen⁶.

Der Binder, Portland-Zement, besteht in seiner unhydratisierten Form im wesentlichen aus folgenden vier Mineralien der ungefähren Zusammensetzung⁷: Trikalziumsilicat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Dikalziumsilicat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Trikalzium-aluminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), Tetrakalziumaluminatferrit ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). In der Zementchemie werden diese Mineralien C3S, C2S, C3A und C4AF bezeichnet. Portlandzement (PZ) enthält außer gemahlenem Zementklinker noch zwischen 3 und 5% Gips oder Anhydrit. Beim Anrühren mit Wasser unterliegen diese Mineralien einer Folge von komplexen Hydratationsreaktionen, die die Paste allmählich in eine ausgehärtete Matrix hydratisierter Produkte umformen. In die wichtigsten Reaktionen, die den Aufbau der physikalischen Struktur und die mechanischen Eigenschaften bestimmen, sind C3S und C2S involviert, die in ein Gel von Kalziumsilicathydraten von undefinierter Zusammensetzung und Struktur (C-S-H-Gel) und Kalziumhydroxid in der Form von Portlandit-Kristallen umgewandelt werden. In einer ausgehärteten (vollständig hydratisierten Probe) beträgt der Anteil des CSH Gels etwa 70% des Gewichtes der festen Probe, der von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ etwa 20%.⁸ Die Porosität und die Porengrößenverteilung des Endproduktes Beton wird hauptsächlich durch das Verhältnis Wasser/Zement (W/Z-Wert) bestimmt.

Bei der Zementhydratation enthält die Lösung, die mit den hydratisierenden Zementkörnern in Kontakt steht, Hydroxide und Sulfate von Kalzium, Natrium und Kalium. Die Sulfationen werden durch die Bildung eines schwerlöslichen Kalzium-Sulpho-Aluminat-Hydrats

$(3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O})^9$ rasch verbraucht, sodaß die wäßrige Phase mit Natrium- und Kaliumhydroxid angereichert wird und rasch einen hohen pH-Wert erreicht. Die Konzentration von Kalziumhydroxid in der wäßrigen Phase nimmt dem Löslichkeitsprodukt von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entsprechend ab. Das bedeutet, daß nach einigen Wochen Hydratisierung der pH-Wert des Betonporenwassers etwa 12,5 - 13 beträgt. Dies ist für die Stabilität von Eisen in Beton von entscheidender Bedeutung.

Eisen ist in alkalischer Umgebung dem Pourbaix-Diagramm¹⁰ nach (Abb. 2.1.) über einen weiten Potentialbereich passiv.

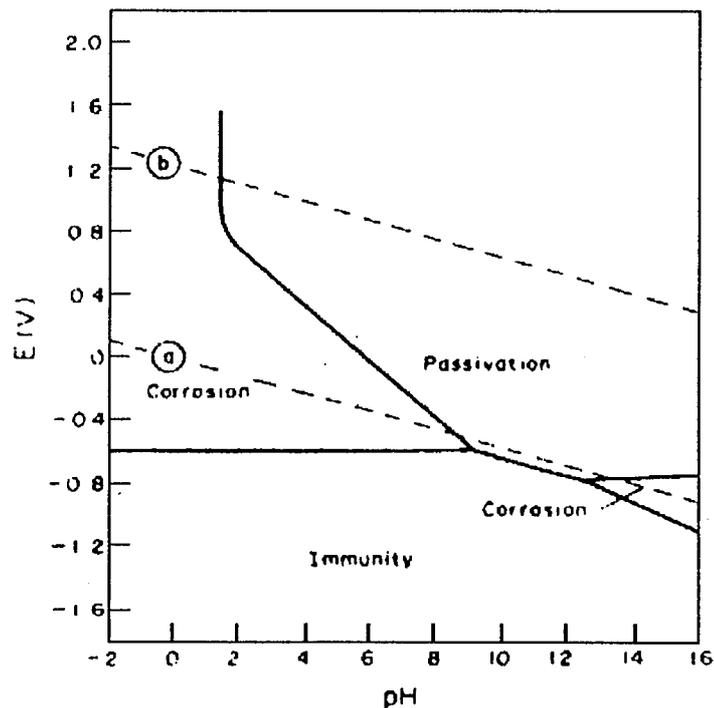


Abb.2.1.: Pourbaix-Diagramm für Eisen¹⁰.

Thermodynamische Stabilitätsverhältnisse für Eisen:

Korrosion (Metallauflösung), Immunität (das Metall ist thermodynamisch stabil und daher nicht korrodierbar) und Passivierung (das Metall ist mit einer schützenden Oxidschicht bedeckt).

Potential E gemessen gegen die Normalwasserstoffelektrode

In Stahlbeton- und Spannbeton-Bauten wird ein chemischer Korrosionsschutz des Bewehrungsstahls durch die Alkalität des Beton-Porenwassers bewirkt. Unter den üblicherweise vorherrschenden Bedingungen passiviert der Stahl. Eine große Bedeutung hat die Betonüberdeckung als physikalische Barriere zur äußeren Umgebung, indem sie den Eintrag von sauren bzw. korrosionsfördernden Substanzen aus der Umwelt (z.B.: CO_2) vermindert und dadurch zur Erhaltung des hohen pH-Wertes an der Grenzschicht Stahl/Beton beiträgt.

Wenn der durch die hohe Alkalität der Betonmatrix stabilisierte dünne Film von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ an der Stahloberfläche durch eine Herabsetzung des pH-Wertes des Porenwassers (bei Karbonatisierung), oder durch ein Eindringen aggressiver Ionen (z.B. Chlorid-Ionen) geschädigt wird, bestimmen der elektrische Widerstand des Betons und die Verfügbarkeit von Sauerstoff an der Stahloberfläche die weitere Korrosion. Beton stellt aufgrund seiner Porenstruktur und wegen seiner Tendenz zur Ribbildung nur eine beschränkte Barriere für die O_2 - oder Cl^- -Diffusion dar. Der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in Beton beträgt abhängig vom W/Z-Wert zwischen 2.0 und $3.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}^{11}$, für Chlorid zwischen 1.3 und $15.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}^{12}$. Selbst Beton guter Qualität ist für Sauerstoff durchlässig, aber eingedrungener Sauerstoff muß nicht kausal Korrosionsprobleme verursachen, solange durch einen hohen pH-Wert der Matrix die Passivität des Bewehrungsstahls gewährleistet wird.

Atmosphärisches Kohlendioxid wirkt als pH-Wert absenkende Spezies. CO_2 reagiert mit der alkalischen Zementpaste und es entsteht eine karbonatisierte Zone, die graduell in den Beton hineinreicht; in diesen Zonen kann der pH-Wert unterhalb von 9 absinken. Die Geschwindigkeit für die Karbonatisierung ist normalerweise sehr gering ($<1\text{mm/a}$)⁷, niedrige Betonqualität und/oder eine geringe Überdeckung der Bewehrung durch Beton ($<25\text{mm}$) können jedoch zu Karbonatisierung und in weiterer Folge zu Korrosionsschäden führen.

Aggressive Chloridionen gelangen in den Beton nicht nur durch nachträgliche Einwanderung (z.B.: Meerwasser, Tausalze, HCl aus verunreinigter Luft) sondern bereits mit den Ausgangsstoffen bei der Betonherstellung (z.B. Zement, Zuschläge, Anmachwasser) oder durch Zuschläge zum Frischbeton. So wurde bis in die sechziger Jahre dieses Jahrhunderts Kalziumchlorid (CaCl_2) als Erhärtungsbeschleuniger eingesetzt. Ebenfalls fördern SO_2 und NO_x (Luftverschmutzung) die Korrosion von Stahl. Aus Schwefeldioxid entsteht in der Betonmatrix durch Hydrolyse und Oxidation nach Gleichung (2-4)¹³



Schwefelsäure, wodurch der pH-Wert im Beton drastisch verringert werden kann.

Während der Nutzung eines Bauwerkes können Chloride (Streusalz, Meerwasser) bis zur Bewehrung vordringen und die passive Schutzschicht der Bewehrung depassivieren. Bei geringer Verfügbarkeit von Sauerstoff (z.B. Beton unter Wasser) wird noch immer keine große Gefährdung vorliegen, weil die kathodische Teilreaktion nach Gleichung (2-2) an keiner Stelle der Bewehrung stattfinden kann.¹⁴ Bei hinreichender Verfügbarkeit von Sauerstoff kommt es bei einem hohen Verhältnis $\frac{\text{Fläche der kathodischen Teilbereiche}}{\text{Fläche der anodischen Teilbereiche}}$ zu Lochkorrosion mit schwerwiegenden Schäden am Bauwerk.

3. KATHODISCHER KORROSIONSSCHUTZ VON STAHL IM BETON

Der kathodische Schutz besitzt in vielen technischen Bereichen eine langjährige Tradition. In den meisten Fällen wird er als zusätzliches Korrosionsschutzverfahren in Verbindung mit Beschichtungen auf Werkstoffen eingesetzt, um beispielsweise bei erdverlegten Rohrleitungen die aus Fehlstellen in der Beschichtung resultierenden, mit dem Korrosionsmedium in Kontakt stehenden Oberflächenbereiche zu schützen.

Der Gedanke, kathodischen Schutz auch bei der Sanierung korrosionsgefährdeter Stahlbetonbauten einzusetzen, wurde in den siebziger Jahre in den USA entwickelt. 1973 applizierte Richard Stratfull kathodischen Korrosionsschutz an die Sly Park Brücke in Kalifornien¹⁵. Das System war erfolgreich und seit dieser Zeit hat sich die Methode des kathodischen Korrosionsschutzes aufgrund des Erfolgs bei der Sanierung von Stahlbetonbrücken des Interstate Highway Systems, die durch häufige Verwendung von Streusalz stark geschädigt waren und bei denen die konventionellen Sanierungsansätze erfolglos blieben, ausgezeichnet bewährt.

Häufig wird durch sogenanntes "Patch Repair", d. i. lokales Ausbessern der geschädigten Bereiche mit Reparaturmörtel, das Korrosionsverhalten der Bewehrung verschlechtert, weil dadurch ein zusätzliches galvanisches Element geschaffen wird und dadurch die Korrosion weiterhin fortschreiten kann (siehe Abb. 3.1).

Das Prinzip des kathodischen Korrosionsschutzes beruht darauf, daß die anodische Teilreaktion der Korrosionsreaktion, nämlich die Eisenauflösung, durch einen entgegengesetzt gerichteten Gleichstrom unterbunden wird. Hierzu wird auf die Betonoberfläche eine dauerhafte Anode aufgebracht. Die an einer Stelle freigelegte Bewehrung wird an den Minuspol und die Anode an den Pluspol eines als Stromquelle dienenden Gleichrichters angeschlossen. Nach Einschalten der Stromquelle wird durch den Elektronenfluß die Bewehrung kathodisch polarisiert, sodaß eine anodische Metallauflösung weitgehend unterbunden wird und durch die kathodische Teilreaktion und der damit verbundenen pH-Wert-Erhöhung die Bewehrung repassiviert. Das Verfahren bietet den Vorteil, daß chloridverseuchte Zonen im Gegensatz zu konventionellen Methoden nicht mehr abgetragen werden müssen.

Zusätzlich werden Elektroden eingebaut, mit denen die Funktion der Anlage und des Schutzes laufend überprüft werden kann.

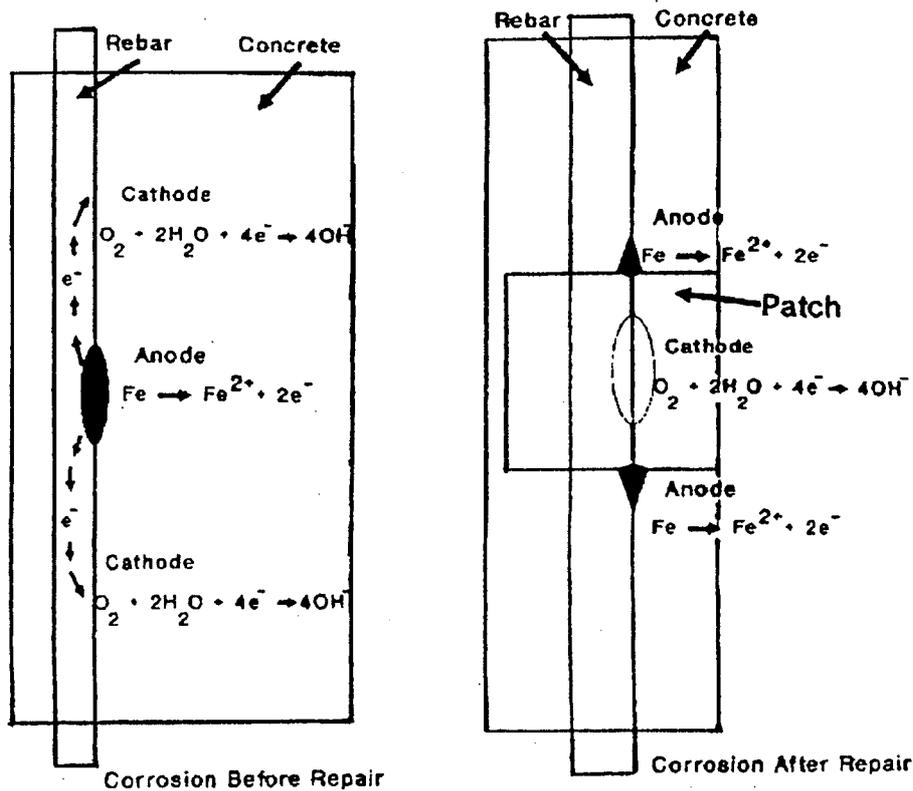


Abb. 3.1.: Herstellung einer Lokalanode rund um die Ausbesserungsstelle¹⁶

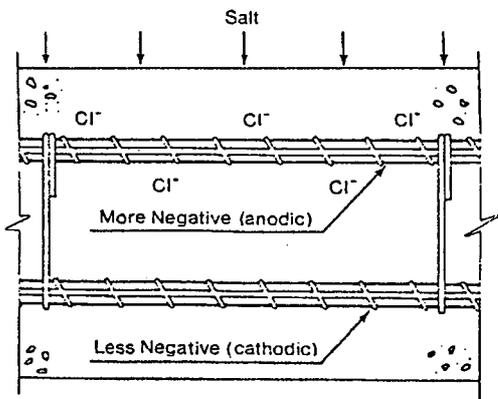


Abb. 3.2.: Korrosion durch Makroelementbildung* aufgrund unterschiedlicher Salzkonzentration

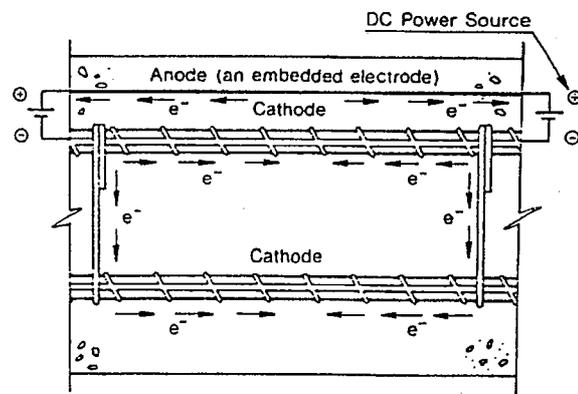


Abb. 3.3.: Unterbinden der Korrosion durch Installation eines kathodischen Korrosionsschutzsystemes¹⁷

* Ein Makroelement ist im einfachsten Fall eine (ausgedehnte) heterogene Mischelektrode, die aus zwei homogenen Bereichen besteht. Bei Kurzschluß fließt aufgrund der Potentialdifferenz zwischen den beiden Teilbereichen ein Elementstrom, der zu örtlicher Korrosion führt. Örtliche Unterschiede im Medium (z.B. unterschiedliche Cl^- -Konzentration im Betonporenwasser) führen zur Entstehung eines Makroelementes. Entscheidend für die Korrosionsgefährdung bei Elementbildung ist das Flächenverhältnis von Kathoden zu Anoden, das bei hohen Werten zu schwerwiegenden Schäden führen kann.

3.1. Schutzkriterien für den kathodischen Schutz

"Status quo"

Einer der strittigen Punkte des kathodischen Korrosionsschutzes von Stahl in Beton ist, welche Methode herangezogen werden soll, um festzustellen, ob ein ausreichender Schutzstrom an das Bauwerk angelegt ist, um Korrosion zu verhindern. Eine Größe, die über die erforderliche Stärke eines kathodischen Schutzstromes Auskunft geben könnte, ist nicht direkt meßbar, daher wurden verschiedene "Schutzkriterien" vorgeschlagen.

Sie kommen größtenteils aus der Technik des Korrosionsschutzes von erdverlegten Rohrleitungen, sind aber nicht direkt auf das hier behandelte Korrosionsproblem übertragbar.

Einige der wichtigsten Meßmethoden, die sich zumindest als teilweise brauchbar zur Überprüfung der Schutzverhältnisse einer Stahlbewehrung im Beton erwiesen haben, sind im folgenden aufgelistet:

- Der "-850mV Schutzpotentialwert"¹⁸ (versus Cu/CuSO₄)
- Das "E-log I-Kriterium"¹⁹
- Das "100mV Depolarisationskriterium"¹⁹

3.1.1. Der "-850mV Schutzpotentialwert"

Dieses Kriterium besagt, daß ein ausreichender Korrosionsschutz besteht, wenn das zu schützende Objekt mit Hilfe des Schutzstromes auf einen Potentialwert von -850mV (gegenüber einer Cu/CuSO₄-Bezugselektrode) gebracht wird. Es findet seine Anwendung vor allem für die Kontrolle der Wirksamkeit des kathodischen Schutzes von Stahl in wäßriger Umgebung oder im Erdboden. Es eignet sich jedoch nur bedingt für die Kontrolle des kathodischen Schutzes von Stahl in Beton, da in diesem Fall bereits ein kathodischer Überschutz nicht auszuschließen ist, der einerseits zu teilweisem Verlust der Haftung des Stahls in Beton führen kann, andererseits aufgrund der unterschiedlichen Widerstandsverhältnisse im Beton einige Teile der Stahlbewehrung in den Bereich der Wasserstoffentwicklung bringen kann²⁰.

3.1.2. Das "E-log I-Kriterium"

Dieses Kriterium basiert auf empirischen Erfahrungen und wird durch die elektrochemische Theorie der Korrosion nicht unterstützt.

Es wird hierbei ein bekanntes Spannungsinkrement von einer externen Gegenelektrode an die Bewehrung angelegt, üblicherweise in Schritten von 2 bis 10mV, bis sich das Potential der

Bewehrung um etwa 200mV ins Kathodische geändert hat. Das Potential der Stahlbewehrung wird dabei mit Referenzelektroden bei den "anodischen Stellen" gemessen. Die um den durch den kathodischen Schutzstrom bewirkten IR -Abfall korrigierte Spannungsänderung wird sodann gegen den Logarithmus des Stroms aufgetragen (Abb. 3.4). Aus dem aus der Steigung des linearen Bereichs der Kurve ("linear behaviour segment" in Abb. 3.4.) erhaltenen Korrosionsstrom kann dann der erforderliche kathodische Schutzstrom berechnet werden. Der für den kathodischen Schutz erforderliche Wert des Schutzstromes wird im "E-log I"-Diagramm durch den Beginn des linearen Bereiches bestimmt.

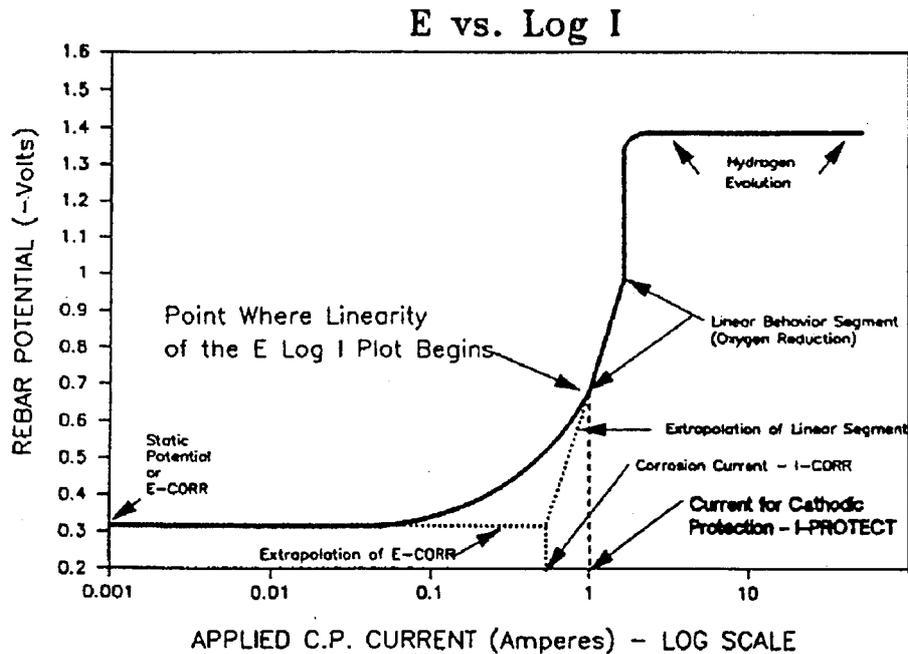


Abb. 3.4: "E-log I"-Diagramm. Bestimmung des erforderlichen Schutzstromes mit Hilfe der "E-log I"-Analyse. Der Schutzstromwert wird durch den Beginn des linearen Bereiches der Kurve bestimmt.

Da sich diese Methode an permanenten kathodischen Schutzsystemen aufgrund der involvierten Schritte von notwendigen Spannungszinkrementen nur schwer automatisieren läßt und weil die an die Bewehrung applizierte Stromdichte nicht unbedingt einheitlich ist, vor allem aber, weil die Linearität aus dem Diagramm oft schwierig erkennbar ist, bleibt die Anwendung dieser Methode zur Messung vor Ort eine offene Frage.

3.1.3. Das "100mV Depolarisationskriterium"

Dieses Kriterium ist das derzeit am meisten akzeptierte und das am weitesten angewandte, obwohl noch immer Unsicherheiten in der Anwendung und im Verständnis bestehen²¹. Wird es erfüllt, so erwartet man sich eine Reduktion der Korrosion um 90%. Es beruht auf der Methode der Tafelextrapolation.

In Abb. 3.5 ist eine Depolarisationskurve einer Bewehrung in Beton dargestellt (gemessen an einer chloridfreien Betonprobe, siehe Kap. 6), anhand derer dieses Kriterium erläutert werden soll.

In den anodischen Bereichen soll der Bewehrungsstahl im Beton durch den applizierten Schutzstrom mindestens 100mV im Vergleich zum Ruhepotential kathodisch polarisiert sein (Abb. 3.5, Bereich A "On-Potential"). Nach Abschalten des Schutzstromes soll sich das Potential der Bewehrung unter Berücksichtigung des sogenannten "IR-Abfalls" ("Instant-Off-Potential"; der "IR-Abfall" hängt maßgeblich vom Betonwiderstand ab) nach 24 Stunden auf einen Potentialwert 100mV anodischer als das IR-freie "On-Potential" einstellen (Abb. 3.5, Bereich B; bei dieser Probe wurde dieser Wert bereits nach einigen Stunden erreicht). Die durch den "IR-Abfall" bedingte Potentialdifferenz wird durch die Differenz des Potentialwerts bei fließendem Schutzstrom und des Werts, gemessen ca. 1 Sekunde nach Abschalten des Schutzstromes, definiert. Der Wert von 100mV soll die (anodische) Tafelkonstante für Stahl im Beton repräsentieren. Die Methode der Tafelextrapolation kann dann herangezogen werden, um an Hand von verschiedenen Werten der Depolarisation die Korrosionsrate zu bestimmen.

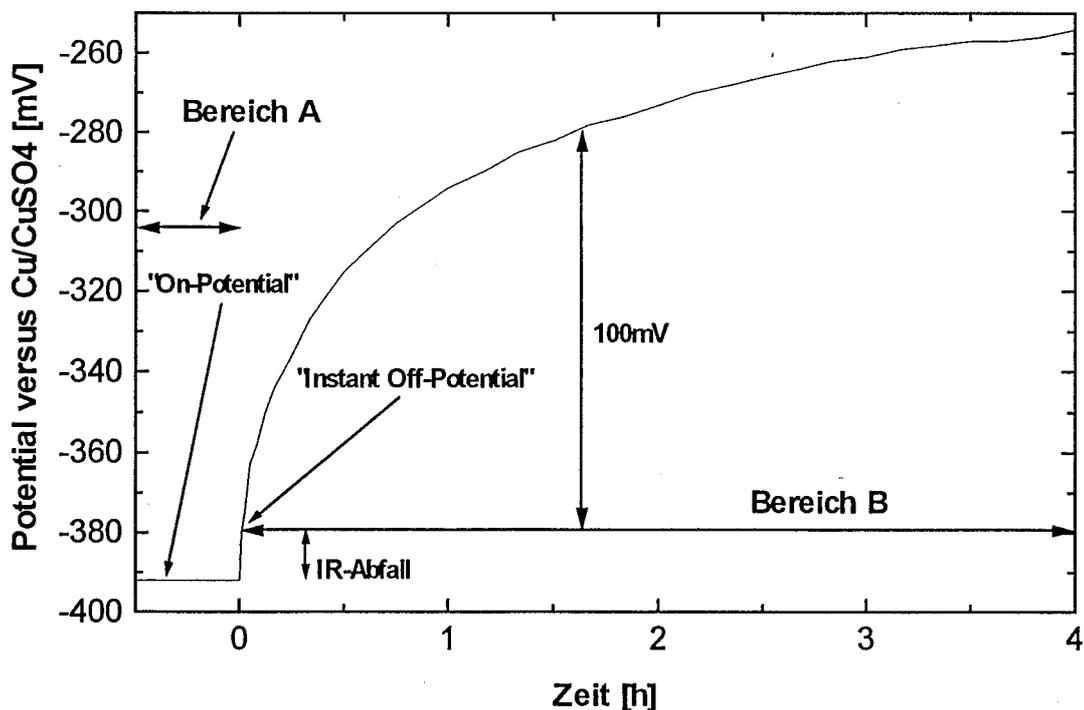


Abb. 3.5: Typische Depolarisationskurve einer Stahlbewehrung in Beton nach Abschalten des kathodischen Schutzstromes

Das "On-Potential" ist das durch den Schutzstrom und dem IR-Abfall bedingte Bewehrungs-Potential. Das "Instant Off-Potential" entspricht dem IR-freien Schutzpotential; von diesem Potential weg wird die Depolarisation gemessen.

Wenn Potentiale der Bewehrung gegen den Strom aufgetragen werden, dann erhält man eine Kurve wie in Abb.3.6. Diese Darstellung nennt man "Evans"-Diagramm. Die idealisierte Kurve ist bei geringen Überspannungen nicht linear, bei großen Überspannungen wird sie jedoch bei halblogarithmischer Auftragung linear.

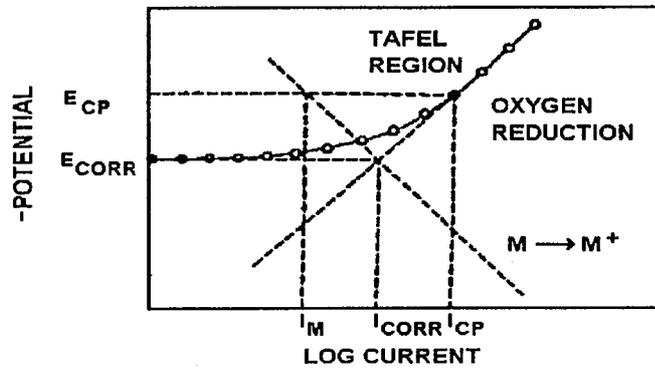


Abb. 3.6: Idealisiertes "Evans"-Diagramm

- E_{CORR} Korrosionspotential
- I_{CORR} Korrosionsstromdichte
- E_{CP} Schutzpotential
- I_{CP} Schutzstromdichte
- I_M Stromdichte der Metallauflösung beim Schutzpotential

Den linearen Bereich der Kurve nennt man Tafelbereich - er kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$E = a \pm b \cdot \log|i| \quad (3-1)$$

$a = \text{const.}, b = \text{const.}$

+ : anodischer Bereich

- : kathodischer Bereich

Die Konstante b nennt man den Tafelanstieg oder die Tafelkonstante. Wird das Potential um den Wert der Tafelkonstante verschoben, so ändert sich die Korrosionsstromdichte um eine Größenordnung.

Nach der Mischpotentialtheorie²² kann das lineare Verhalten der Strom-Potentialkurve auch folgendermaßen beschrieben werden:

$$E - E_{CORR} = \pm b \cdot \log \frac{i}{i_{CORR}} \quad (3-2)$$

E_{corr}	Korrosionspotential
i_{corr}	Korrosionsstromdichte
b	Tafelkonstante
i	Stromdichte, bewirkt durch das angelegte Potential E

Sind Korrosionsstrom und Tafelkonstante bekannt, so kann für verschiedene Werte der Polarisierung ($E-E_{\text{corr}}$) die Korrosionsrate abgeschätzt werden. Die Korrosionsstromdichten liegen üblicherweise zwischen $3.2 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei rein passivem Stahl²³ und $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei Stahl in Beton mit 2% Cl^- (Zementgewicht) und 100% relativer Luftfeuchtigkeit²⁴. Die Abschätzung der Tafelkonstanten ist jedoch ungleich schwieriger.

Locke und Siman²⁵ erhielten für anodische Tafelanstiege 320 bis 1570 mV pro Dekade, abhängig von der Salzkonzentration. Solch hohe Werte sind äußerst unwahrscheinlich.

Um eine ausreichende Genauigkeit zu gewährleisten, muß der Tafelbereich mindestens eine Größenordnung der Stromdichte überstreichen, darf nur durch *eine* elektrochemischen Reaktion bestimmt sein und darf nicht mit einer Konzentrationspolarisation interferieren. Daten für Stahl in Beton sind aus obigen Gründen äußerst schwierig zu erhalten und scheinen zur Zeit auch nicht verfügbar zu sein. In der Vergangenheit wurden Tafelkonstanten zwischen 30 und 150 mV angegeben. Die National Association of Corrosion Engineers (NACE) gibt als Richtwert für einen ausreichenden kathodischen Schutz *innerhalb von 4 Stunden mindestens 100 mV Änderung des Potentials der Bewehrung in positive Richtung vom IR-freien Potential während des Schutzes zum depolarisierten Potential hin* an¹⁹.

Die Anwendung dieses Kriteriums hat aber folgende Schwachpunkte:

- Der wahre Wert der Tafelkonstante für den zu untersuchenden Bereich der Bewehrung ist unbekannt.
- Die erforderliche Zeit, um eine Verschiebung des Potentials von 100 mV zu erhalten, ist abhängig vom Grad der ursprünglichen Polarisierung, vom physikalischen und chemischen Zustand des Betons, von der Temperatur, von den klimatischen Bedingungen und vom Wassersättigungsgrad.
- Die Platzierung der Referenzelektrode ist sehr wichtig. Der Wert der Depolarisation in chloridverseuchter Umgebung kann sich wesentlich von Werten in chloridfreien Bereichen des Betons unterscheiden.
- Wenn das Schutzsystem lange Zeit in Betrieb war und sich das elektrochemische Verhalten der Bewehrung aufgrund der kathodischen Reaktion (Bildung einer neuen Passivschicht

durch Alkalität) verändert hat, wird auch ein geringerer Schutzstrom und damit verbunden auch ein geringerer Wert der Potentialverschiebung notwendig sein, um einen Überschutz zu vermeiden.

Es ist daher äußerst wichtig, weitere elektrochemische Methoden zu finden, um den Korrosionszustand einer Bewehrung im Laufe des kathodischen Korrosionsschutzes möglichst einfach, leicht automatisierbar, rasch und billig verfolgen zu können.

In dieser Arbeit wurde versucht, eine Methode zu entwickeln, mit der man tatsächlich relativ einfach, automatisierbar und billig die relative Änderung des Korrosionszustandes einer Stahlbewehrung in Beton im Laufe des kathodischen Korrosionsschutzes verfolgen kann.

Es wurde die Technik der Impedanzmessung eingesetzt und ihre Eignung für die Charakterisierung untersucht. Bei der Auswertung der Meßdaten wurde versucht, die Information über die relative Änderung der Bewehrung aus der bei wenigen Frequenzen gemessenen Impedanz des Systems zu erhalten. Die Ergebnisse der Messungen mit dieser Methode wurden mit Daten der Polarisationswiderstandsmessung verglichen, wobei eine weitgehende Übereinstimmung beobachtet werden konnte.

4. THEORIE DER MESSUNG DES POLARISATIONS- WIDERSTANDES UND DER IMPEDANZ

4.1. Messung des Polarisationswiderstandes

Mit dieser bereits öfters angewandten Technik läßt sich die Korrosionsgeschwindigkeit von Bewehrungsstahl in Beton messen²⁶.

Allgemein handelt es sich bei Korrosionsvorgängen um elektrochemische Prozesse. Der Korrosionsgeschwindigkeit läßt sich ein Korrosionsstrom i_{corr} zuordnen, der umgekehrt proportional dem Polarisationswiderstand R_p ist²⁷.

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \qquad \frac{1}{R_p} = \left[\frac{di}{de} \right]_{e_R} \qquad (4-1)$$

B Polarisationswiderstandskonstante

e_R Ruhepotential

R_p Polarisationswiderstand

(Der Polarisationswiderstand ist unter Vernachlässigung des Elektrolytwiderstandes gleich dem Durchtrittswiderstand.)

Die Konstante B erhält man aus den anodischen und kathodischen Tafelanstiegen b_a und b_c , folgend der Beziehung von Stern und Geary²⁸:

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 \cdot (b_a + b_c)} \qquad (4-2)$$

Bei geringen Überspannungen ($\eta \leq 10\text{mV}$) ist der Einfluß der Diffusion der jeweiligen elektroaktiven Spezies vernachlässigbar, sodaß in diesem Bereich die Durchtrittsreaktion den experimentellen Verlauf der Strom-Spannungskurve bestimmt (Gleichung (4-3)).

$$i_D = i_D^+ + i_D^- = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right] \right\} \qquad (4-3)$$

Durchtritts-Strom-Spannungs-Beziehung ("Butler-Volmer-Gleichung") für eine durchtrittskontrollierte Redoxreaktion.

i_D^+ , i_D^- anodische und kathodische Durchtrittsströme

α Durchtrittsfaktor

η Überspannung

Im Bereich kleiner Überspannungen ($\eta \leq 10\text{mV}$) sind die Exponenten in Gleichung (4-3) hinreichend klein ($\frac{F}{RT} = 3.89 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$ für 25°C), sodaß die "Butler-Volmer-Gleichung" als Reihenentwicklung mit Abbruch nach dem zweiten Glied angeschrieben werden kann²⁹. Somit erhält man:

$$i_D = i_0 \cdot \frac{nF}{RT} \cdot \eta \quad (4-4)$$

Bei kleinen Überspannungen geht somit die Durchtritts-Strom-Spannungskurve in eine Gerade über.

Da $i_0 \cdot \frac{nF}{RT} \cdot \eta$ die Einheit einer Stromdichte hat, muß $\frac{RT}{i_0 nF}$ die Einheit Widerstand \times Fläche annehmen; der sich ergebende Ausdruck wird als Durchtrittswiderstand (R_D) bezeichnet.

$$R_D = \frac{RT}{nFi_0} = \frac{d\eta}{di_D} \quad (4-5)$$

Der Durchtrittswiderstand R_D entspricht dem Kehrwert des Anstiegs der Stromdichte-Potentialkurve am Korrosionspotential.

Für die Ermittlung des Polarisationswiderstandes R_p wird an die Meßelektrode eine Dreiecksspannung mit kleiner Amplitude ($\pm 10\text{mV}$) und langsamer Vorschubgeschwindigkeit ($\pm 1\text{mV/sec}$) angelegt. (Höhere Vorschubgeschwindigkeiten liefern zu geringe Werte für R_p ³⁰). Der Polarisationswiderstand, den man aus dem Anstieg der Strom-Spannungskurve erhält, enthält neben dem Durchtrittswiderstand auch den Elektrolytwiderstand.

$$R_p = R_\Omega + R_D \quad (4-6)$$

Bei Einsatz dieser Technik für Korrosionsuntersuchungen in hochohmigen Lösungen ist dies zu beachten.

4.2. Der Polarisationswiderstand bei Sauerstoffkorrosion³¹:

Für die Gleichung der Summenstrom-Spannungskurve gilt unter Vernachlässigung der Wasserstoffentwicklung:

$$i_S(\epsilon) = i_{\text{Me},+}(\epsilon) + i_{\text{O}_2,-}(\epsilon) \quad (4-7)$$

$i_S(\epsilon)$ Summenstrom als Funktion des Potentials

Für die anodische Metallabscheidung gilt:

$$i_{\text{Me},+}(\varepsilon) = B_{\text{Me}} \cdot \exp\left\{\frac{\varepsilon}{b'_{\text{Me}}}\right\} \quad (4-8)$$

B_{Me} materialabhängige Größe

$$b'_{\text{Me}} = \frac{RT}{\alpha nF}$$

Für die kathodische Sauerstoffreduktion gilt:

$$i_{\text{O}_2,-} = -A_{\text{O}_2} \cdot \left(1 - \frac{i_{\text{O}_2,-}}{i_{\text{O}_2,\text{D}}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{a'_{\text{O}_2}}\right) \quad (4-9)$$

$i_{\text{O}_2,\text{D}}$... Diffusions-Grenzstromdichte

$$a'_{\text{O}_2} = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

Gleichung (4-9) berücksichtigt (näherungsweise) Durchtrittsüberspannung und Diffusionsüberspannung.

Für die Gleichung der Summenstrom-Spannungskurve ergibt sich:

$$i_{\text{S}}(\varepsilon) = B_{\text{Me}} \cdot \exp\left\{\frac{\varepsilon}{b'_{\text{Me}}}\right\} - A_{\text{O}_2} \cdot \left(1 - \frac{i_{\text{O}_2,-}}{i_{\text{O}_2,\text{D}}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{a'_{\text{O}_2}}\right) \quad (4-10)$$

Abbildung 4.1 zeigt zwei Fälle der Sauerstoffkorrosion. Fall 1: die Sauerstoffreduktion erfolgt durchtrittskontrolliert (anodischer Ast A_1). Fall 2: die Sauerstoffreduktion erfolgt im Grenzstrombereich (anodischer Ast A_2).

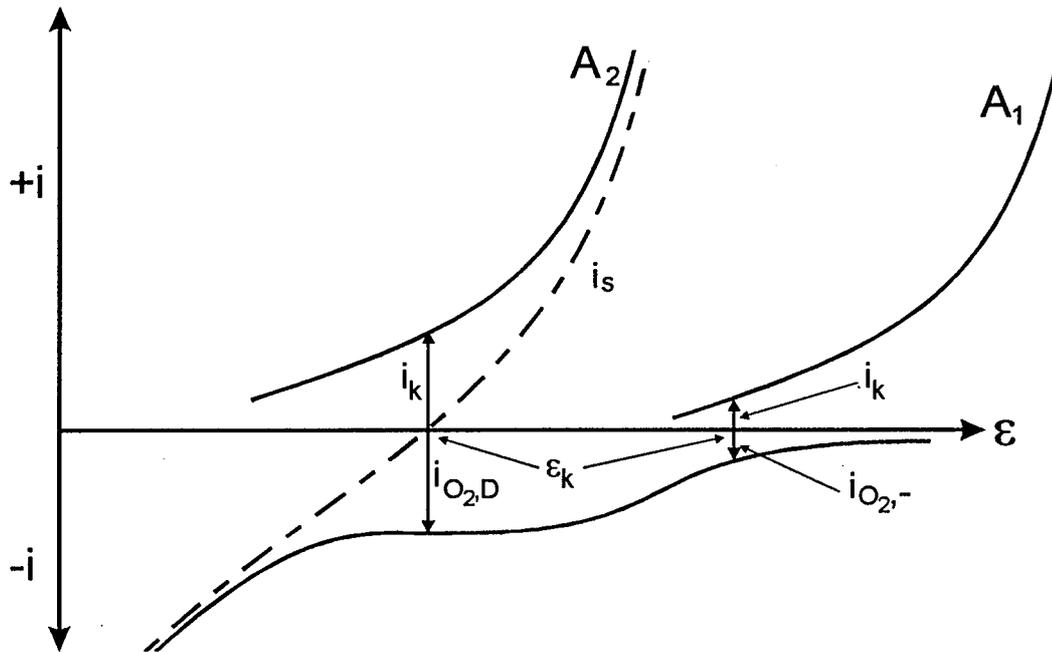


Abb. 4.1: Schematisches Strom-Spannungs-Diagramm der Korrosion bei Vorliegen von Durchtrittskontrolle (Fall 1, anodischer Ast: A_1) und Diffusionskontrolle (Fall 2, anodischer Ast: A_2) unter Vernachlässigung der Wasserstoffentwicklung

i_k Korrosionsstromdichte
 ϵ_k Korrosionspotential

Fall 1: Sauerstoffreduktion erfolgt durchtrittskontrolliert:

$$i_{O_2,-} \ll i_{O_2,D} \quad (4-11)$$

Die Gleichung für die Summenstrom-Spannungskurve lautet:

$$i_S(\epsilon) = B_{Me} \cdot \exp\left\{\frac{\epsilon}{b'_{Me}}\right\} - A_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{a'_{O_2}}\right) \quad (4-12)$$

Bei $\epsilon = \epsilon_k$ ist $i_S(\epsilon_k) = 0$ und für die Korrosionsstromdichte i_k gilt:

$$i_k = B_{Me} \cdot \exp\left\{\frac{\epsilon_k}{b'_{Me}}\right\} = A_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_k}{a'_{O_2}}\right) \quad (4-13)$$

Bei Anlegen eines Potentials gilt für das Verhältnis der anodischen Teilstromdichte zur Korrosionsstromdichte:

$$\frac{i_{\text{Me},+}}{i_k} = \frac{B_{\text{Me}} \cdot \exp\left\{\frac{\varepsilon}{b'_{\text{Me}}}\right\}}{B_{\text{Me}} \cdot \exp\left\{\frac{\varepsilon_k}{b'_{\text{Me}}}\right\}} = \exp\left\{\frac{\varepsilon - \varepsilon_k}{b'_{\text{Me}}}\right\} = \exp\left\{\frac{\pi}{b'_{\text{Me}}}\right\} \quad (4-14)$$

π Polarisation

Analog gilt für das Verhältnis der kathodischen Teilstromdichte zur Korrosionsstromdichte:

$$\frac{i_{\text{O}_2,-}}{i_k} = -\exp\left\{-\frac{\pi}{a'_{\text{Me}}}\right\} \quad (4-15)$$

Somit erhält man für die Summenstrom-Spannungskurve folgenden Ausdruck:

$$i_S(\varepsilon) = i_k \left\{ \exp\left(\frac{\pi}{b'_{\text{Me}}}\right) - \exp\left(-\frac{\pi}{a'_{\text{Me}}}\right) \right\} \quad (4-16)$$

Durch Reihenentwicklung des exponentiellen Ausdrucks und Abbruch nach dem zweiten Glied reduziert sich die Gleichung zu

$$i_S = i_k \cdot \left(\frac{a'_{\text{O}_2} + b'_{\text{Me}}}{a'_{\text{O}_2} \cdot b'_{\text{Me}}} \right) \cdot \pi \quad (4-17)$$

$$\text{oder: } i_k = \left(\frac{a'_{\text{O}_2} \cdot b'_{\text{Me}}}{a'_{\text{O}_2} + b'_{\text{Me}}} \right) \cdot \left[\frac{di_S(\varepsilon)}{d\pi} \right]_{\varepsilon_k} = \left(\frac{a_{\text{O}_2} \cdot b_{\text{Me}}}{2.3 \cdot (a_{\text{O}_2} + b_{\text{Me}})} \right) \cdot \left[\frac{di_S(\varepsilon)}{d\pi} \right]_{\varepsilon_k} \quad (4-18)$$

Gleichung (4-18) ist mit Gleichung (4-1) identisch.

Fall 2: Sauerstoffreduktion erfolgt im Grenzstrombereich:

Hier gilt für die kathodische Teilstromdichte:

$$i_{\text{O}_2,-} = i_{\text{O}_2,D} \quad (4-19)$$

Die Gleichung für die Summenstrom-Spannungskurve lautet:

$$i_S(\varepsilon) = B_{Me} \cdot \exp\left\{\frac{\varepsilon}{b'_{Me}}\right\} + i_{O_2,D} \quad (4-20)$$

Beim Korrosionspotential ε_k gilt:

$$i_k = B_{Me} \cdot \exp\left\{\frac{\varepsilon_k}{b'_{Me}}\right\} = -i_{O_2,D} \quad (4.21)$$

Somit erhält man analog Gleichung (4.16) folgenden Ausdruck für die Summenstromspannungskurve:

$$i_S(\varepsilon) = i_k \left\{ \exp\left(\frac{\pi}{b'_{Me}}\right) - 1 \right\} \quad (4-22)$$

Durch Reihenentwicklung des exponentiellen Ausdrucks und Abbruch nach dem zweiten Glied reduziert sich die Gleichung zu

$$i_S = i_k \cdot \left(\frac{1}{b'_{Me}}\right) \cdot \pi \quad (4-23)$$

$$\text{oder } i_k = b'_{Me} \cdot \left[\frac{di_S(\varepsilon)}{d\pi}\right]_{\varepsilon_k} = \frac{b_{Me}}{2.3} \cdot \left[\frac{di_S(\varepsilon)}{d\pi}\right]_{\varepsilon_k} \quad (4-24)$$

Für reale Systeme, wo dicke Rostschichten am Eisen auftreten und die Teilstromdichten der Korrosion überall auf der Metalloberfläche nicht mehr konstant sind, gelten die oben abgeleiteten Formeln nicht mehr. Für die Bestimmung von Korrosionsraten ist dann sehr viel Empirie nötig.

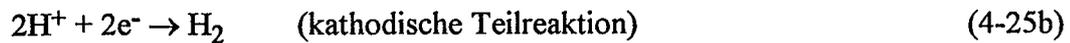
4.3. Impedanzmessung

Der einfachste Fall eines Korrosionsprozesses ist die Kombination einer gleichmäßigen Korrosionsreaktion, wobei nur eine anodische und eine kathodische Teilreaktion beteiligt sind, mit einer Doppelschicht³². Zum Beispiel fällt die Korrosion von Kohlenstoffstahl in 1 molarer Schwefelsäure in diese Kategorie.

Die ablaufende Reaktion (4-25)



kann als Kombination zweier elektrochemischer Teilschritte dargestellt werden:



Durch Kombination von Schaltelementen (Widerständen und Kondensatoren unterschiedlicher Größe) kann ein Schaltkreis (Netzwerk) erstellt werden, der bei Anlegen von Wechselspannung unterschiedlicher Frequenz das gleiche Verhalten zeigt wie eine elektrochemische Zelle, in der die Korrosionsreaktion (4-25) kontrolliert abläuft.

Der Widerstand R_D repräsentiert den Widerstand für den Durchtritt von Ladungen an der Grenzschicht Metall/Elektrolyt. Die Kapazität C_D stellt ein Maß für die elektrolytische Doppelschicht an der Metalloberfläche dar, die sich durch Adsorption von geladenen Teilchen ausbildet und ist gleichzeitig ein Maß für die elektrochemisch aktive Elektrodenoberfläche. Das Netzwerkelement R_Ω beschreibt den Elektrolytwiderstand, der - in Kombination mit R_D - den Polarisationswiderstand R_P (Gl. (4-6)) ergibt.

Die Korrosionsreaktion (4-25) kann elektrisch durch einen Widerstand R_D , für den Ladungsdurchtritt vom Metall zum Elektrolyten, und einer dazu parallel geschalteten Kapazität C_D , für die Oberfläche des Metalls, die in Gegenwart von oxidierenden Substanzen, wie sauerstoffhaltiges Wasser, als Oxid oder Hydroxid vorliegt, beschrieben werden.

Für das elektrische Verhalten einer einfachen Korrosionsreaktion ist z.B. das in Abb. 4.2 dargestellte Ersatzschaltbild anwendbar:

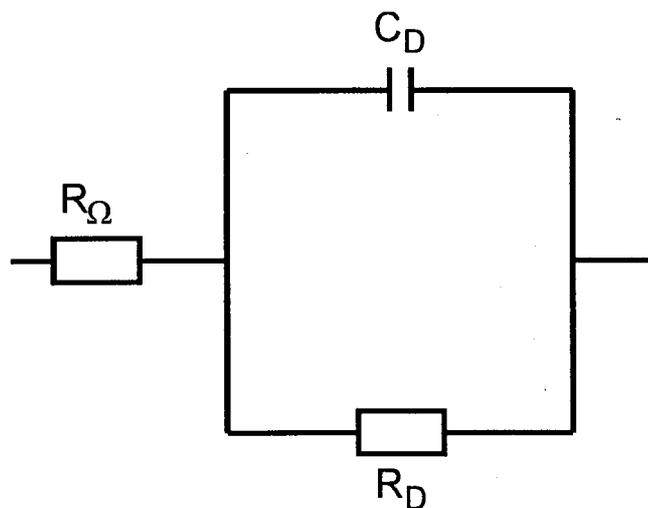


Abb. 4.2.: Ersatzschaltbild für eine durch den Durchtrittswiderstand R_D , die Doppelschichtkapazität C_D und den Elektrolytwiderstand R_Ω bestimmte Korrosionsreaktion.

Im Gegensatz zur Polarisationswiderstandsmessung erlaubt die Technik der Impedanzmessung die experimentelle Bestimmung von Elektrolytwiderstand und Durchtrittswiderstand, sowie die Erfassung der Doppelschichtkapazität.

Zur Messung dient eine 3-Elektroden Anordnung, bestehend aus Meß- oder Arbeitselektrode aus dem jeweils zu untersuchenden Material bzw. Werkstoff, einer Gegen- und einer Bezugselektrode. Ein Potentiostat hält im zeitlichen Mittel das Potential der Arbeitselektrode gegenüber der Bezugselektrode konstant, während an der Arbeitselektrode dem anliegenden Potential eine sinusförmige Wechselspannung $U(\omega, t)$ der Frequenz f überlagert wird (Gleichung (4-26)).

$$U(\omega, t) = U_A \cdot \exp[i\omega t] \quad (4-26)$$

ω Kreisfrequenz = $2\pi f$

f Frequenz der Wechselspannung

U_A ... Spannungsamplitude

Ist die Spannungsamplitude U_A hinreichend klein, so wird auch der resultierende Wechselstrom $I(\omega, t)$ sinusförmig sein.

Der Wechselstrom $I(\omega, t)$ ist gegenüber der angelegten Wechselspannung $U(\omega, t)$ um den Winkel ϕ phasenverschoben.

$$I(\omega, t) = I_A(\omega) \cdot \exp[i\omega t - \phi(\omega)] \quad (4-27)$$

Unter Berücksichtigung des Ohmschen Gesetz kann die sogenannte Impedanz $Z(\omega)$ als der Quotient aus $U(\omega, t)$ und $I(\omega, t)$ definiert werden (Gleichung (4-28)).

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{U_A}{I_A(\omega)} \cdot \exp[i\phi(\omega)] \quad (4-28)$$

Die komplexe Impedanz erhält man durch Messung der Amplitude des Wechselstromes $I_A(\omega)$ und der zur anregenden Wechselspannung auftretenden Phasenverschiebung des Wechselstroms.

4.4. Impedanzelemente

Die an einer Elektrode ablaufenden Prozesse (Adsorption von elektrisch geladenen Teilchen, Durchtrittsreaktion, Durchtrittsreaktion mit vorgelagertem Diffusionsschritt, Massentransport) beeinflussen in charakteristischer Weise die Impedanz³³. Diesen Prozessen können jeweils Kombinationen von Impedanzelementen zugeordnet werden. Das angenommene

Ersatzschaltbild resultiert aus der Art der Verknüpfung der einzelnen Impedanzelemente, die das Zusammenspiel der Elektrodenprozesse beschreiben.

Diese Impedanzelemente werden zu einem Netzwerk (Ersatzschaltbild) verknüpft, dessen Widerstandsverhalten dem der elektrochemischen Zelle beim Auftreten der jeweiligen Elektrodenprozesse unter gleichen Anregungsbedingungen entsprechen soll.

Ohm'scher Widerstand R

Ein rein ohm'scher Widerstand tritt zum Beispiel auf als Deckschichtwiderstand oder als Spannungsabfall im Elektrolyten (Elektrolytwiderstand).

Impedanzelement:

$$Z_R = R \quad (4-29)$$

(Phasenwinkel $\phi = 0$)

Kapazität C

Kapazitive Widerstände werden durch das Auftreten von Raum- oder Flächenladungen bedingt. Die an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt auftretende geordnete Dipolschicht (Helmholtzschicht) ist ein Beispiel hierfür (elektrochemische Doppelschicht, Doppelschichtkapazität).

Für die Kapazität nach Art des Plattenkondensators gilt:

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (4-30)$$

A = Fläche

d = Abstand der Platten

ε_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($8.85 \cdot 10^{-12}$ As/Vm)

ε = relative Dielektrizitätskonstante des Mediums

Impedanzelement:

$$Z_C = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C} \quad (4-31)$$

(Phasenwinkel $\phi = -\pi/2$, Strom eilt Spannung um $\pi/2$ voraus)

Das Produkt aus R und C bezeichnet man als Zeitkonstante τ ; sie gibt die Zeit an, in der der Kapazitätsstrom nach Anlegen einer konstanten Spannung U auf 1/e ihres Wertes abfällt.

$$\tau = RC \quad (4-32)$$

Elektrodenimpedanz

Das in Abb. 4.2 vorgestellte Ersatzschaltbild eines Korrosionssystems kann mit den angeführten Impedanzelementen folgendermaßen beschrieben werden (Gleichung (4-33)):

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_D - i \cdot \omega \cdot R_D^2 \cdot C_D}{1 + \omega^2 \cdot R_D^2 \cdot C_D^2} \quad (4-33)$$

Die komplexe Impedanz wird graphisch üblicherweise als Nyquist- oder als Bode-Diagramm dargestellt³².

Nyquist-Diagramm:

Hier wird der Imaginärteil der Impedanz $-\text{Im}(Z)$ über den Realteil $\text{Re}(Z)$ aufgetragen. Der Durchtrittswiderstand (R_D), parallel geschaltet mit einem Kondensator (C_D), ergibt einen Halbkreis mit dem Radius $R/2$. Ein ohmscher Widerstand dazu in Serie (R_{Ω}) verschiebt den Halbkreis entsprechend auf der Realteilachse (Abb. 4.3.).

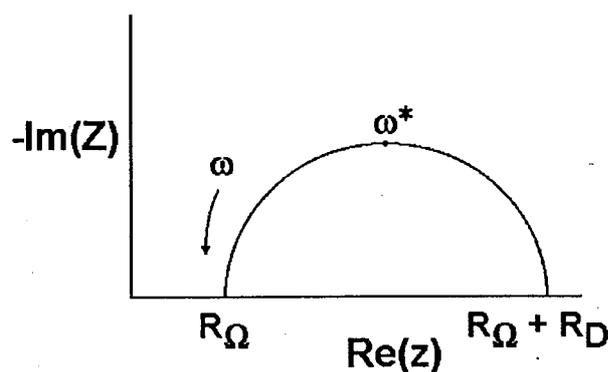


Abb. 4.3.: Darstellung des Impedanzverhaltens des in Abb. 4.2 gezeigten Netzwerks in einem Nyquist-Diagramm

ω^* Peakfrequenz des Halbkreises

R_{Ω} und R_D lassen sich an den Schnittpunkten des Kreises mit der Realteilachse ablesen.
Die Kapazität C_D läßt sich aus dem Maximum der Kurve und der Peakfrequenz ω^* bestimmen:

$$\omega^* = \frac{1}{R_D \cdot C_D} = \frac{1}{\tau} \quad (4-34)$$

Bode-Diagramm (Abb. 4.4.):

Hier werden der Logarithmus des Betrages des Widerstandes $\log |Z|$ und der Phasenwinkel (ϕ) über den Logarithmus der Frequenz ($\log f$) aufgetragen ($Z = |Z| \cdot \exp[i\phi]$). Im "Bode-Diagramm" wird das Verhalten des Netzwerkes in Abhängigkeit von der Frequenz gleichmäßiger erfaßt als im Nyquist-Diagramm, der Nachteil ist, daß dabei gewisse Feinheiten in der Änderung von $|Z|$ nicht entsprechend abgebildet werden. Die Widerstände R_{Ω} und R_D des in Abb. 4.2 angeführten Ersatzschaltbildes ergeben sich aus den waagrechten (frequenzunabhängigen) Stücken der Kurve des Impedanzbetrages (siehe Abb. 4.4.).

$$R_{\Omega} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z \quad (4-35)$$

$$R_{\Omega} + R_D = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z \quad (4-36)$$

Die Kapazität C_D läßt sich aus der Geraden

$$\log(Z) = -\log(\omega C_D) = \log(1/C_D) - \log(\omega) \quad (4-37)$$

an der Stelle $\omega=1$ ermitteln. Die Steigung der Geraden ist an dieser Stelle -1.

Der maximale Phasenwinkel ϕ_{\max} und die zugehörige Frequenz f_{\max} sind gegeben durch:

$$\phi_{\max} = \arctan \frac{R_D}{2\sqrt{R_{\Omega}(R_{\Omega} + R_D)}} \quad (4-38)$$

$$f_{\max} = \frac{1}{2\pi R_D C_D} \cdot \sqrt{1 + \frac{R_D}{R_{\Omega}}} \quad (4-39)$$

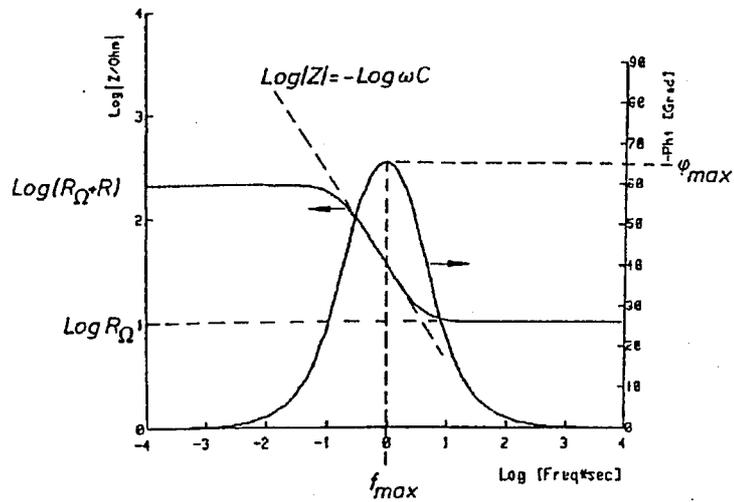


Abb. 4.4. Darstellung des Impedanzverhaltens des in Abb. 4.2 gezeigten Netzwerkes im Bode-Diagramm

Weitere Impedanzelemente:

Verlustkapazität C_V ³³

Im Fall eines idealen Kondensators sitzen die Ladungen als Flächenladungen auf der Grenzfläche des Dielektrikums. Bei einer ortsabhängigen Kapazität, zum Beispiel bei Oxidschichten, wo Ladungen abhängig von der angelegten Frequenz verschieden tief in die Oxidschicht eindringen können, kommt es zu einer Frequenzabhängigkeit der Kapazität. Dieses Verhalten entspricht nur mehr in grober Näherung einem idealen Kondensator und kann rein phänomenologisch als eine Verlustkapazität beschrieben werden. Das Impedanzelement eines Verlustkondensators ist:

$$Z_V = \frac{1}{C\omega_0 \cdot \left(\frac{i\omega}{\omega_0}\right)^p} = \frac{1}{\omega C \cdot \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^{(1-p)}} \cdot \exp\left[-ip \frac{\pi}{2}\right] \quad (4-40)$$

$$0 < p \leq 1$$

ω_0 Bezugsfrequenz

ω angelegte Frequenz

ω_0 wird dabei willkürlich gewählt, sodaß der Wert von C so festgelegt wird, daß bei $\omega = \omega_0$ der Impedanzbetrag von Z_V mit dem Impedanzbetrag Z_C einer reinen Kapazität übereinstimmt.

Für $p = 1$ beschreibt Gleichung (4-40) einen idealen Kondensator mit einer Phasenverschiebung von -90° . Bei $p < 1$ beträgt die Phasenverschiebung $p \cdot (-90^\circ)$, ist also betragsmäßig kleiner. Die Kapazität des Verlustkondensators nimmt mit steigender Frequenz ab.

$$C' = C(\omega_0/\omega)^{1-p} \quad (4-41)$$

In der Darstellung des Frequenzverhaltens im Nyquist-Diagramm erfolgt eine Verschiebung des Kreismittelpunktes unter die Realteilachse ("depressed semi-circle"). Im Bode-Diagramm weicht die Steigung des Impedanzbetrages von -1 ab, auch die Kurve für den Phasenwinkel wird flacher³⁴.

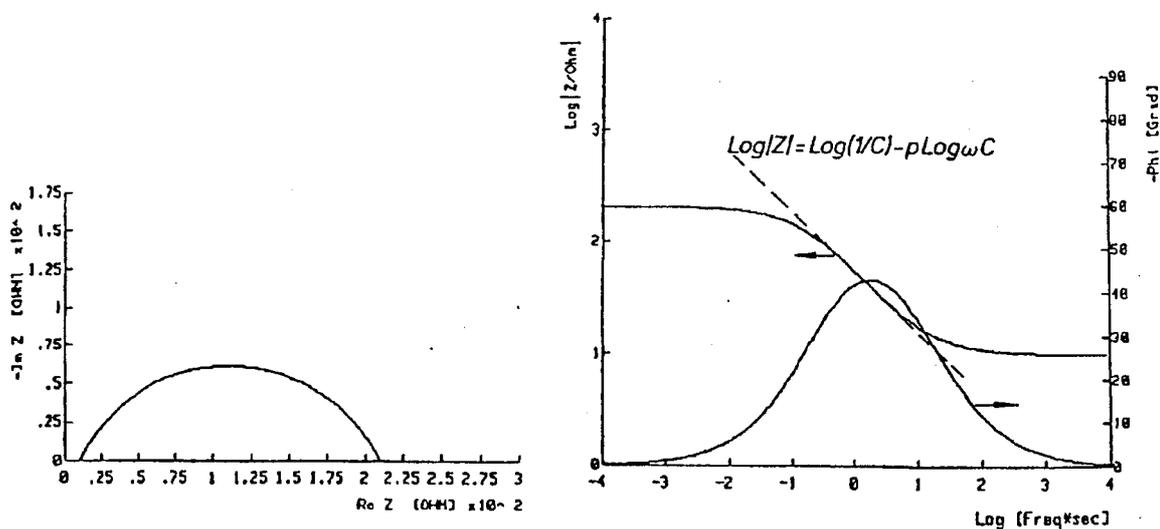


Abb.4.5.: Darstellung des Impedanzverhaltens eines Netzwerkes wie in Abb. 4.2 gezeigt mit einem nicht idealen Kondensator

Warburg-Impedanz W

Erfolgt der Stofftransport zwischen Elektrodenoberfläche und Lösungsinerem allein durch lineare Diffusion, dann entstehen an der Elektrode Konzentrationsschwingungen, die sich in Form einer gedämpften Welle in das Lösungsinere fortsetzt, wobei die Amplitude längs der Strecke

$$d = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \quad D \dots \text{Diffusionskonstante} \quad (4-42)$$

auf ihren e -ten Teil abklingt.

Für die nach Warburg³⁵ benannten Impedanz erhält man

$$Z_W = \frac{RT}{z^2 F^2 D^{1/2} c^\infty i^{1/2} \omega^{1/2}} = \frac{W}{\sqrt{i\omega}} \quad (4-43)$$

c^∞ Stoffkonzentration im Elektrolytinneren

Für den Fall, daß die Durchtrittsreaktion vom Antransport eines bestimmten Stoffes abhängig ist, tritt an die Stelle des Durchtrittswiderstandes R_D der Widerstand

$$Z = R_D \left(1 + \frac{W}{\sqrt{i\omega}} \right) \quad (4-44)$$

Die Warburg-Impedanz wird in realen Systemen mit verknüpften verschiedenen Impedanzelementen nur bei niedriger Frequenz zutage treten. Das Auftreten einer Warburg-Impedanz ist im Nyquist-Diagramm durch eine charakteristische Gerade, der Warburg-Geraden, mit einer Steigung von 1 und im Bode-Diagramm durch ein Ansteigen des Phasenwinkels auf -45° ersichtlich.

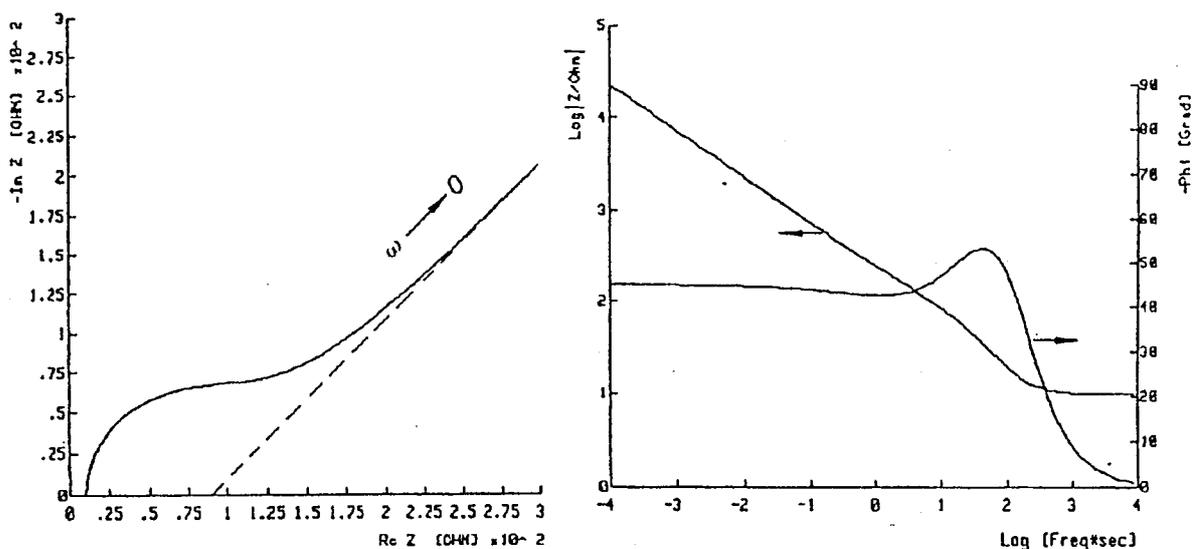


Abb.4.6.: Darstellung des Impedanzverhaltens eines Netzwerkes wie in Abb. 4.2 gezeigt mit einem nach (4-44) modifiziertem Widerstand Z im Nyquist- und Bode-Diagramm

5. VORUNTERSUCHUNGEN AN EINEM STAHLMAKROELEMENT MIT IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

Als Stahlmakroelement diente bei den vorliegenden Untersuchungen ein 50 cm langer Stab aus säurebeständigem Stahl (\varnothing 8mm), in dessen Mitte ein 5cm langes Baustahlstück (\varnothing 8mm) eingeschraubt wurde. In 0.1 N Schwefelsäure geht das Baustahlstück aktiv in Lösung und generiert mit dem säurebeständigem Stahl ein Makroelement (siehe Seite 8). Diese galvanische Zelle, bei der das Verhältnis der kathodischen und anodischen Flächen bekannt war, diente in der Arbeit von Wenger und Galland³⁶ zur Simulation des Korrosionsverhaltens des Systems "Stahl in Beton mit partiell auftretender Korrosion".

Für die Charakterisierung dieses Modellsystems einer lokal korrodierenden Bewehrung wurde von Wenger und Galland die Impedanzspektroskopie herangezogen. Sie untersuchten die laterale Verteilung des Korrosionszustandes dieses Makroelementes an einer im Vergleich zur Gegenelektrode überdimensionierten Werkstoffelektrode. Mit der "Elektrochemischen Impedanzspektroskopie" (EIS) konnten in Schwefelsäure korrodierende Teilbereiche großer metallischer Strukturen lokalisiert und quantitativ analysiert werden. Die Impedanz wurde mit einer Elektrodenkonstruktion mit einer nahe beisammen liegenden Referenz- und Gegenelektrode, die parallel zum Stab bewegt wurde, gemessen.

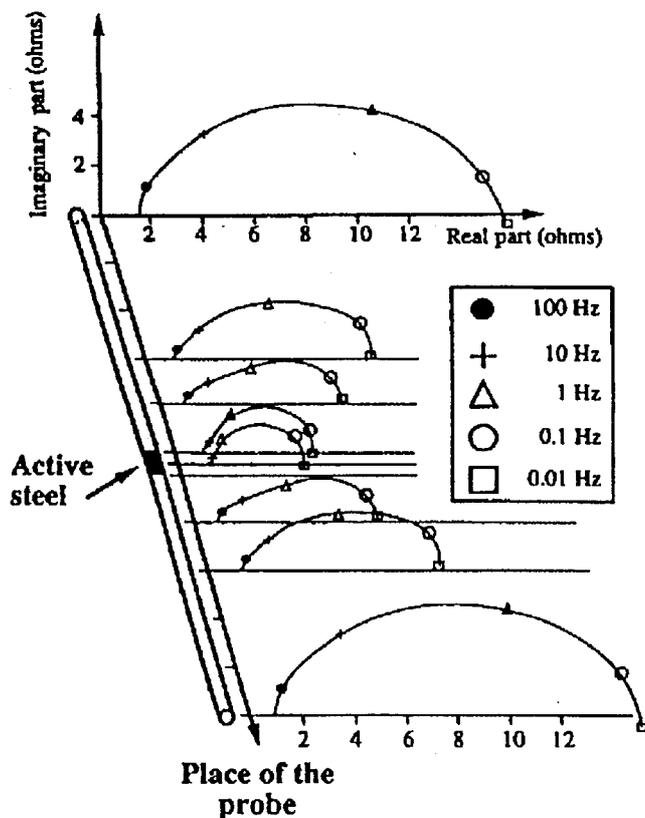


Abb.5.1.: Detektion lokaler Korrosion mit Impedanzspektroskopie. Impedanzkurven als Funktion der Platzierung der beweglichen Meßanordnung (Referenz- und Gegenelektrode), (Abb. aus Wenger und Galland³⁶).

Ein Ergebnis ihrer Untersuchungen war, daß das Aussehen von Impedanzdiagrammen in Nyquistdarstellung sich gravierend ändert, wenn man die Meßanordnung aus Referenz- und Gegenelektrode vom passiven zum aktiven Bereich bewegte (Abb. 5.1).

Aufbauend auf dieser Veröffentlichung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Methode entwickelt, die sich zeitlich aufgrund eines Schutzstromes ändernde Impedanz einer in einer Betonmatrix lokal korrodierenden Bewehrung an der Korrosionsstelle mit Hilfe von eingebetteten Elektroden direkt zu verfolgen.

5.1. Versuchsdurchführung

Für die ersten Tests wurde ein gleich dem von Wenger und Galland angegebenes Makroelement simuliert (Abb. 5.2.):



Abb. 5.2.: Stahlmakroelement

In 0.1 N Schwefelsäure ist der säurebeständige Teil passiviert, das Baustahlstück jedoch aktiv korrodierend.

Mit einer $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_{4,\text{ges.}}$ -Referenzelektrode in unmittelbarer Nähe zu einem Platindraht als Gegenelektrode wurden entlang der Längsachse des Stahlstabes Impedanzspektren im Abstand von ca. 1cm zum Stab aufgenommen (siehe Abb. 5.3.).

Der Frequenzbereich der angelegten Wechselspannung reichte von 1kHz bis 10 mHz und die Amplitude der Wechselspannung betrug 10mV p-p (peak to peak).

Es wurden ähnliche Spektren wie die in der Literatur beschriebenen³⁶ erhalten (siehe Abb. 5.4). Die Werte für den (differentiellen) Durchtrittswiderstand in der Nähe der aktiven Stelle sind beträchtlich kleiner als die im passiven Bereich. Die Werte für die (differentielle) Deckschichtkapazität der aktiven Teilbereiche sind höher als die für die passiven Teilbereiche.

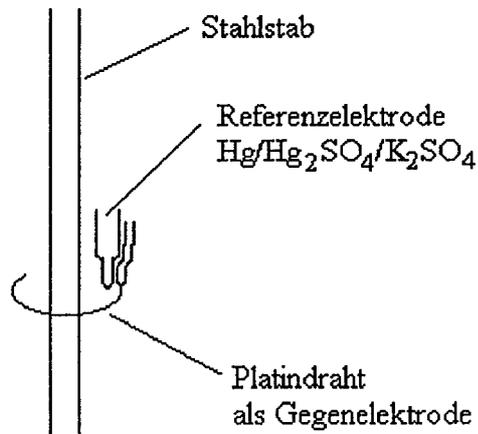


Abb. 5.3.: Anordnung des Stahlstabes, der Referenz- und Gegenelektrode bei der Impedanzmessung eines Stahlmakroelements in 0.1 N H₂SO₄.

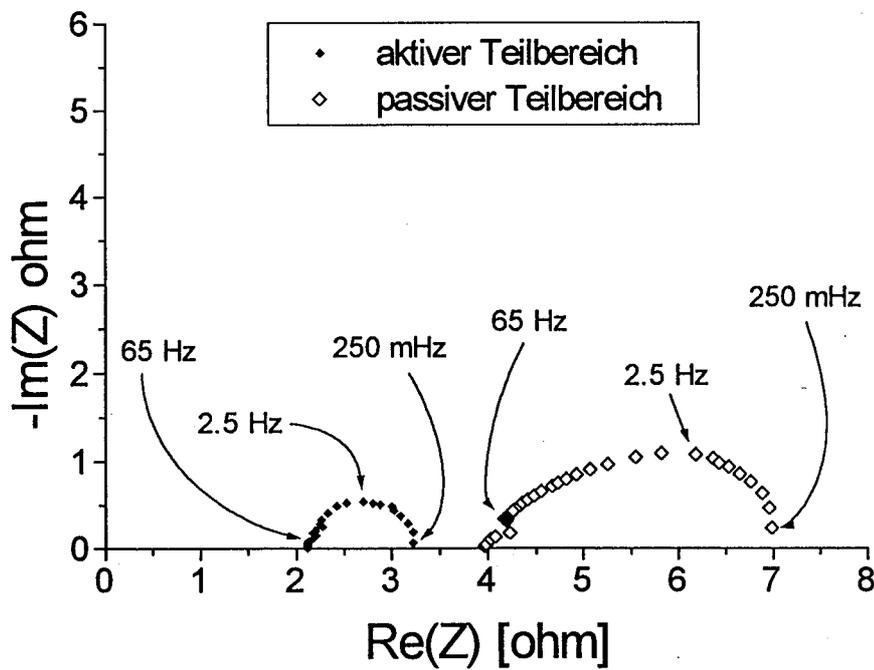


Abb. 5.4.: Nyquistdiagramme für das Stahlmakroelement in verdünnter Schwefelsäure.

Für die Auswertung der Spektren wurde ein einfaches Ersatzschaltbild mit einem Widerstand parallel zu einer Verlustkapazität und einem Widerstand in Serie, wie in Abb. 4.2 dargestellt, herangezogen. Benutzt wurde das Meßwerterfassungs- und Auswerteprogramm S.C.A.D.A.³⁷. In Abb. 5.5 sind die errechneten relativen R_D - und C_D -Werte für die jeweiligen Meßpunkte (alle 5 cm am Stahlmakroelement) dargestellt. Signifikant sind die Änderungen im Bereich des korrodierenden Baustahlstücks.

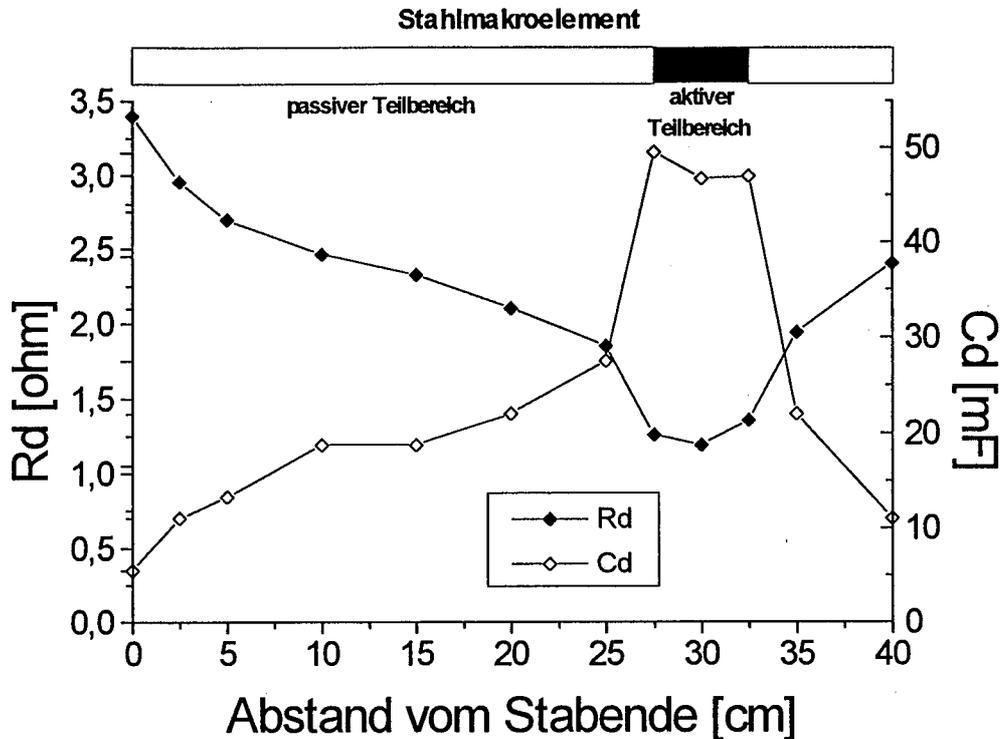


Abb. 5.5.: Relative R_D - und C_D -Werte, lateral aufgelöst bestimmt am Stahlmakroelement

Abbildung 5.5 zeigt, daß der gemessene Durchtrittswiderstand des aktiven Baustahlstückes deutlich geringer ist als der am passiven Teilbereich gemessene. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Erwartung, daß die Korrosionsstromdichte des aktiven Teilstückes höher ist als die der passiven Teilbereiche.

5.2. Überlegungen zur Auswertung

Zur Verkürzung der Meßzeit (wesentlich für eine technische Applikation) wurde versucht, die gleiche relative Information auch durch Messung von nur zwei oder einer Frequenzen erhalten. Für die Ermittlung des Durchtrittswiderstandes wäre eine Messung bei zwei Frequenzen ausreichend, wobei ein Wert bei hoher Frequenz für den ohmschen Anteil (R_Ω), ein zweiter Wert bei niedriger Frequenz für ($R_\Omega + R_D$) gemessen werden müßte³⁸.

$$R_D = |Z(i\omega)|_{\omega \rightarrow 0} - |Z(i\omega)|_{\omega \rightarrow \infty} \quad (5-1)$$

Da jedoch bei dem später behandelten System "Stahl in Beton" bei der Impedanzmessung mit sehr niedrigen Frequenzen (2.5mHz) noch immer ein sehr hoher Imaginäranteil gefunden wurde, konnte R_D auf diese Art nicht bestimmt werden. In der Literatur wird eine Zeitkonstante für Stahl in Beton in der Größenordnung von $t \approx 1000$ s angegeben. Abbildung 5.6 zeigt zwei gemessene Impedanzspektren für Stahl in Beton.

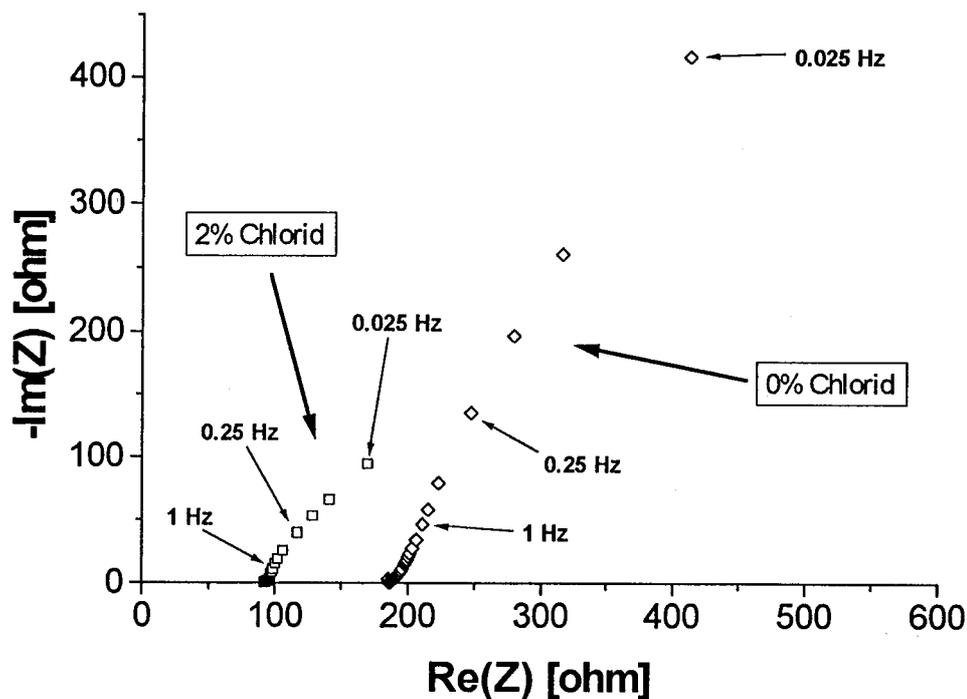


Abb.5.6.: Gemessene Impedanzspektren für eine Probe mit 0% Chloridgehalt und eine Probe mit 2% Chloridgehalt

Werte für R_D lassen sich aber mit der Methode des „Thales-Kreise“ abschätzen.

Für eine Auswertung mit zwei Frequenzen wurde als Vereinfachung angenommen, daß ein Impedanz-Element mit idealer Kapazität ($\phi = -90^\circ$) vorliegt und somit eine Ermittlung des Durchtrittswiderstandes im Nyquist-Diagramm via Thales-Kreis möglich ist. (Abb. 5.7.) Dazu ist nur die Kenntnis eines Impedanzwertes bei hoher Frequenz (R_Ω) und eines Wertes im mittleren Frequenzbereich notwendig.

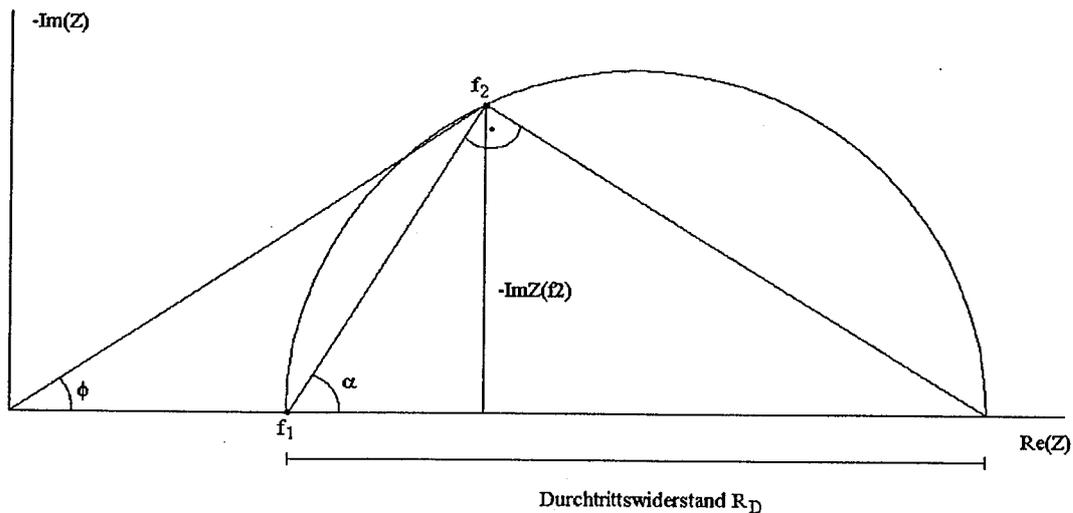


Abb.5.7.: Abschätzung des Durchtrittswiderstandes via Thaleskreis

Berechnung des Durchtrittswiderstandes R_D unter Verwendung des Thales-Kreises:

Aus der Ähnlichkeit der rechtwinkligen Dreiecke (Vgl. Abb. 5.7.)

$$R_D = \frac{R_D}{\{[Z'(f_2) - Z'(f_1)]^2 + [Z''(f_2)]^2\}^{1/2}} = \frac{\{[Z'(f_2) - Z'(f_1)]^2 + [Z''(f_2)]^2\}^{1/2}}{Z'(f_2) - Z'(f_1)} \quad (5-2)$$

folgt:

$$R_D = \frac{[Z'(f_2) - Z'(f_1)]^2 + [Z''(f_2)]^2}{[Z'(f_2) - Z'(f_1)]} \quad (5-3)$$

$$Z' = \text{Re}(Z) \quad (\text{Realteil von } Z)$$

$$Z'' = -\text{Im}(Z) \quad (\text{negativer Imaginärteil von } Z)$$

5.3. Ergebnisse und Diskussion der Voruntersuchung

Obwohl die Kreismittelpunkte in den tatsächlich erhaltenen Nyquist-Diagrammen unterhalb der Realteilachse liegen (Abb. 5.8) und somit bei Anwendung dieser Methode zu kleine Werte für den Durchtrittswiderstand erhalten werden, korrelieren diese "zu kleinen Durchtrittswiderstände" linear mit den tatsächlichen (Abb. 5.9).

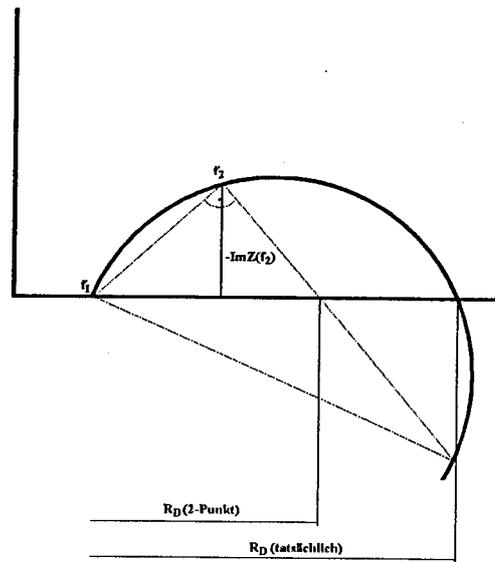


Abb.5.8.: Extrapolation auf einen "zu kleinen Durchtrittswiderstand"

Erklärung zu Abbildung 5.8.:

Bei Aufnahme eines Impedanzspektrums über den gesamten Frequenzbereich erhält man R_D (tatsächlich), den *tatsächlichen* Durchtrittswiderstand, dagegen liefert die Extrapolation mit Hilfe des Thales-Kreises den Widerstandswert R_D (2-Punkt), der bei Vorliegen einer Parallelschaltung von Verlustkapazität und Durchtrittswiderstand ("depressed semicircle"), systematisch kleinere Werte annimmt, als R_D (tatsächlich).

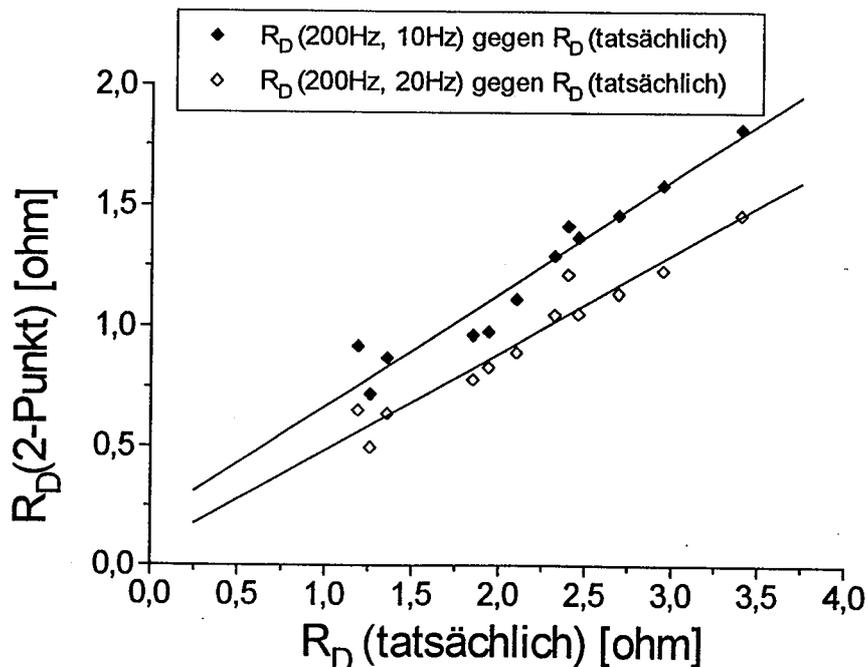


Abb.5.9.: Korrelation zwischen den tatsächlichen R_D -Werten und R_D -Werten, die aus einer Messung bei zwei Frequenzen und Extrapolation via Thales-Kreis bestimmt wurden (R_D (2-Punkt)).

R_D (tatsächlich) wurde nach Gleichung (5-1) bestimmt. Für die Ermittlung von R_Ω wurde die Frequenz $f_1 = 200$ Hz (Impedanz $Z_1(200$ Hz)) herangezogen, als zweiter Meßpunkt diente der Wert der Impedanz (Z_2) bei einer Frequenz f_2 von 10 Hz ($Z_2(10$ Hz)), bzw. 20 Hz ($Z_2(20$ Hz)). (Bei etwa 10 Hz trat bei allen Spektren der maximale Phasenwinkel im Bodediagramm auf.) Die so extrapolierten Durchtrittswiderstände korrelieren linear mit den tatsächlichen Durchtrittswiderständen. Für das untersuchte Stahlmakroelement (S. 30) ergeben sich die unten angegebenen Regressionen:

Die lineare Regression der mit $Z_1(200$ Hz) und $Z_2(10$ Hz) extrapolierten Werte von R_D ergibt die Gleichung (5-2),

$$R_D(200 \text{ Hz}, 10 \text{ Hz}) = 0.470 \cdot R_D(\text{tatsächlich}) + 0.194 \text{ [}\Omega\text{]} \quad (r = 0.96) \quad (5-2)$$

der mit $Z_1(200$ Hz) und $Z_2(20$ Hz) extrapolierten Werte von R_D Gleichung (5-3)

$$R_D(200 \text{ Hz}, 20 \text{ Hz}) = 0.239 \cdot R_D(\text{tatsächlich}) + 0.074 \text{ [}\Omega\text{]} \quad (r = 0.97) \quad (5-3)$$

Weiters wurde untersucht, ob der tatsächlich gemessene Durchtrittswiderstand mit dem Imaginärteil der Impedanz bei der Frequenz f_2 korreliert (Abb. 5.10):

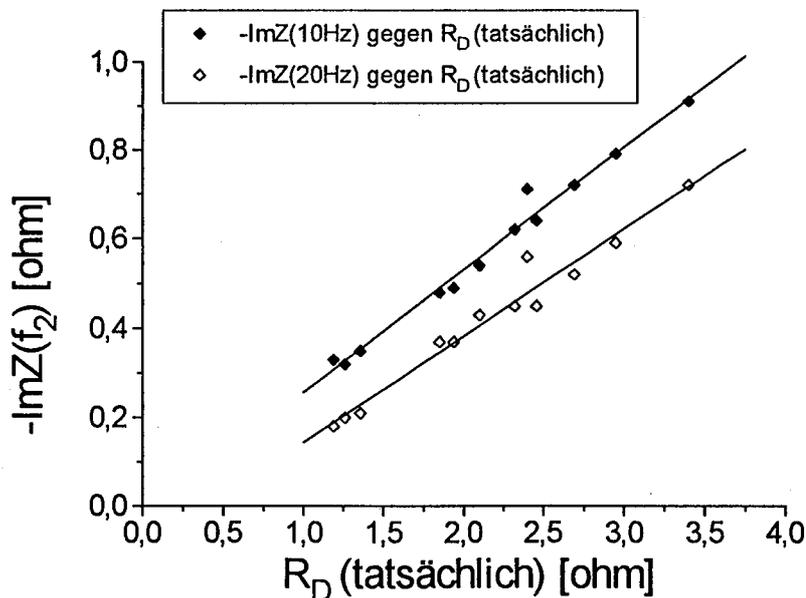


Abb.5.10.: Korrelation zwischen den Imaginärteilen der Impedanz, die bei einer Messung bei 10 Hz und 20 Hz bestimmt wurden, und den tatsächlichen R_D -Werten

Eine lineare Regression für die Korrelation des Imaginärteiles der Impedanz bei $f_2 = 10$ Hz mit dem tatsächlichen Wert von R_D ergibt Gleichung (5-4),

$$-\text{Im}Z(10 \text{ Hz}) = 0.275 \cdot R_D(\text{tatsächlich}) + 0.019 \text{ [}\Omega\text{]} \quad (r = 0.991) \quad (5-4)$$

für die Korrelation des Imaginärteiles der Impedanz bei $f_2 = 20$ Hz mit dem tatsächlichen Wert von R_D Gleichung (5-5):

$$-\text{Im}Z(20 \text{ Hz}) = 0.239 \cdot R_D(\text{tatsächlich}) + 0.098 [\Omega] \quad (r = 0.98) \quad (5-5)$$

Aus diesen einfachen Messungen läßt sich bereits eine Aussage über den aktuellen Korrosionszustand von Bereichen eines Makroelementes relativ zu einem Bezugspunkt treffen. Da der Durchtrittswiderstand einer korrodierenden Elektrode umgekehrt proportional zu ihrer Korrosionsstromdichte bzw. ihrer Korrosionsrate ist, kann mit den Kehrwerten von R_D ein qualitatives Bild über die Korrosionsverhältnisse des Stahlmakroelementes in 0.1 N H_2SO_4 erstellt werden. Dabei wurden zum Vergleich die nach den verschiedenen Auswertemethoden ermittelten R_D -Werte, normiert auf den Wert an einem Ende des Stahlmakroelementes, dargestellt. Es ergibt sich ein lateral aufgelöstes Bild der Korrosionsrate (Abb. 5.11.).

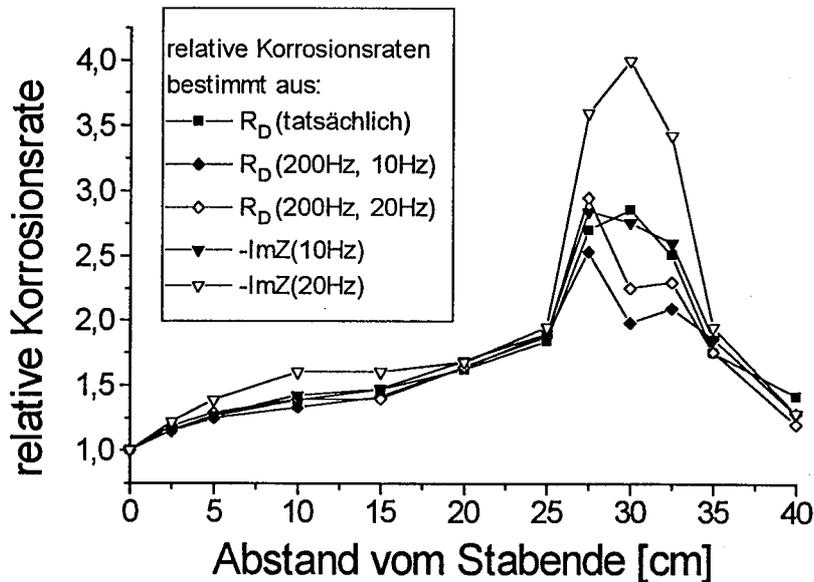


Abb.5.11.: Vergleich der relativen Korrosionsraten, die aus den Werten für R_D (tatsächlich), R_D (200 Hz, 20 Hz), R_D (200 Hz, 10 Hz), $-\text{Im}Z(20$ Hz) und $-\text{Im}Z(10$ Hz) erhalten wurden, in Abhängigkeit des Abstands vom Ende eines Stahlmakroelementes.

Schlußfolgerung:

Es ist möglich, mit Hilfe einer Impedanzmessung bei zwei oder auch nur einer Frequenz den Korrosionszustand der Probe gegenüber einem Bezugswert abzuschätzen, oder den Korrosionszustand relativ zu einem Anfangswert zu verfolgen. Das ist für die Kontrolle der Effektivität des kathodischen Korrosionsschutzes von Stahl in Beton von wesentlicher Bedeutung.

6. UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM STAHL IN BETON

Die in Kapitel 5 entwickelte und diskutierte Art der Auswertung wurde herangezogen, um eine durch den kathodischen Korrosionsschutz hervorgerufene Änderung (Passivierung) der Stahlbewehrung zeitlich zu verfolgen. Hierzu wurden die erhaltenen Meßdaten mit den durch das System geflossenen Ladungsmengen in Beziehung gesetzt.

Zur Absicherung der Meßergebnisse wurden parallel zur Impedanzmessung Polarisationswiderstandsmessungen vorgenommen. Eine andere Methode ist grundsätzlich notwendig, da R_D aus den Impedanzspektren nicht direkt ablesbar ist. Die um den Elektrolytwiderstand korrigierten Werte für R_p wurden dabei mit den Daten aus der Zwei-Punkt- bzw. Einpunktauswertung der EIS-Messung korreliert. Auch wurde das sich während des kathodischen Schutzes neu einstellende Ruhepotential der Bewehrung mittels einer externen gesättigten Cu/CuSO₄-Referenzelektrode gemessen.

Neben den Impedanz- und Polarisationswiderstands-Messungen von Stahl in Beton wurde auch der Einfluß von Chlorid auf das Potential der Stahlbewehrung untersucht. Für diese Korrosionsuntersuchungen wurden Prüfkörper mit verschiedenen Chloridgehalten hergestellt. Die Ergebnisse dieser Experimente werden im Kapitel 8 diskutiert.

6.1. Experimentelles

6.1.1. Herstellung der Betonprobekörper für die Korrosionsuntersuchungen

Es wurden vier Stück Betonprobekörper (Abb. 6.1) der Abmessung 10×10×50cm aus Sand, Portlandzement (300 kg/m³ Beton) mit einem W/Z-Wert von 0.5 hergestellt. Die Korngröße des Sandes betrug maximal 10 mm. Die frische Mörtelmasse wurde in Formen aus Hartfaser gegossen und leicht verdichtet. In den Formen war in der Mitte entlang der Längsachse ein Torstahl-Bewehrungsstück (Ø 8mm) eingebracht, dessen Enden zur Vermeidung von Randeffekten mit Schrumpfschlauch isoliert wurden. In den feuchten Mörtel wurden in 10cm Abständen je acht Graphitelektroden, jeweils vier auf einer und vier auf der anderen Seite der Bewehrung, im Abstand von ca. 5mm zur Bewehrung eingebracht. Die Proben wurden mit einer PE-Abdeckfolie umwickelt, 28 Tage in der Laboratmosphäre gelagert und dann ausgeschalt. Die Proben enthielten 0%, 1%, 2% und 3% Chlorid pro Zementmasse, das bei der Probenherstellung dem Anmachwasser als NaCl zugesetzt worden war.

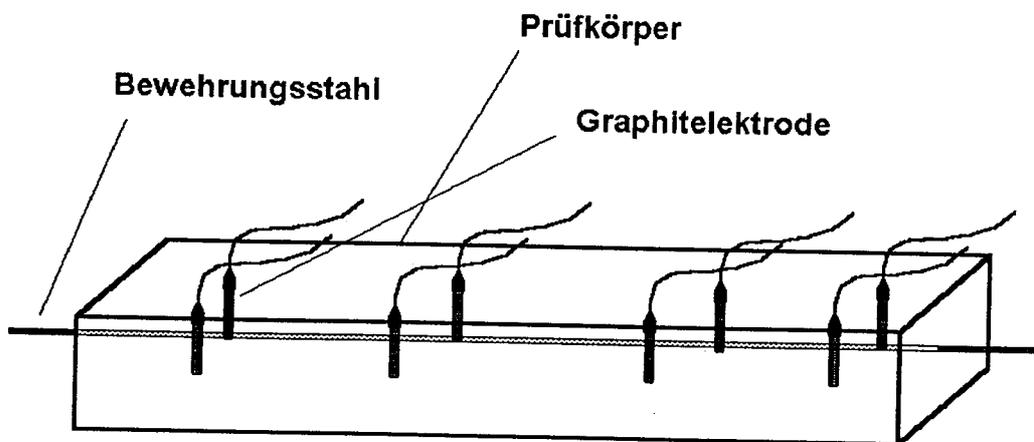


Abb.6.1.: Probekörper mit eingebettetem Bewehrungsstahl und Graphitelektroden

6.1.2. Die Graphitelektroden

Für Impedanz- oder Polarisationswiderstandsmessung ist die Verwendung von Graphitelektroden als Gegen- und als (Pseudo-) Referenzelektrode möglich (Abb. 6.2). Graphit ist elektrisch gut leitend und damit für eine Verwendung als Gegenelektrode geeignet; zudem weist in Beton Graphit ein stabiles Ruhepotential auf. (Graphit wird kommerziell auch zur Potentialmessung verwendet.)

Das Potential von Graphit in einer mit Sauerstoff gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung liegt bei etwa -80mV versus $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{ges}}$. Da das Potential dieser Elektrode, in Beton eingebettet, für mindestens einige Tage stabil ist, ist sie für Relativmessungen, wie die Verfolgung einer Depolarisation der Bewehrung, hinreichend geeignet; zudem ist sie im Vergleich zu anderen verwendbaren Referenzelektroden, wie $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ ³⁹ oder Ag/AgCl ⁴⁰ relativ einfach und billig herzustellen⁴¹. In dieser Arbeit wurden alle EIS- und LPR (Linear Polarisation Resistance) -Messungen beim Korrosionspotential der Bewehrung durchgeführt, die Meßzeiten betragen einige Minuten. Daher wurde die Verwendung von Graphitelektroden als gerechtfertigt erachtet.

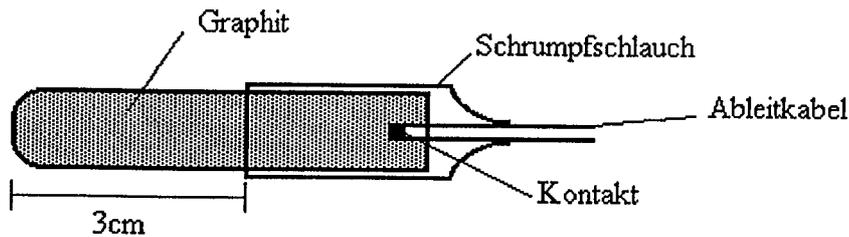


Abb.6.2.: In Beton einbettbare Graphitelektrode (Im Labor selbst hergestellt).

6.1.3. Die Cu/CuSO₄-Referenzelektrode

Für die Registrierung des Potentials der Bewehrung diene eine gesättigte Cu/CuSO₄-Elektrode (Abb. 6.3). Diese wurde selbst hergestellt. Sie bestand aus einem 1.5mm dicken Cu-Draht in gesättigter CuSO₄-Lösung. Als Diaphragma diente Fichtenholz. Das Potential dieser Elektrode betrug +75mV versus Hg/Hg₂Cl₂/KCl ges.

Bei der Messung wurde die Kupfer-Kupfersulfatelektrode auf den Probekörper auf gepresst und die Potentialdifferenz zwischen Bewehrung und dieser Referenzelektrode bestimmt.

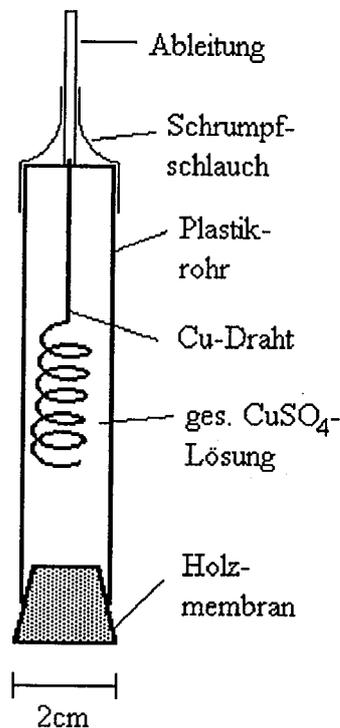


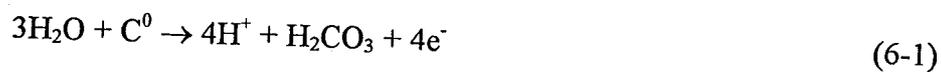
Abb.6.3.: Cu/CuSO₄-Referenzelektrode, mit der durch Aufpressen auf den Probekörper das Potential der Bewehrung gemessen wird.

6.2. Das "Kathodische Korrosionsschutzsystem"

Als Anodenmaterial beim kathodischen Korrosionsschutz diente ein leitfähiges Polymer^{42,43}, welches als wässrige Dispersion auf zwei gegenüberliegende Oberflächen der Beton-Prüfkörper aufgebracht wurde. Das leitfähige Anodenmaterial wird von der Firma ELTAC (Innsbruck, Tirol) hergestellt und für verschiedenste Zwecke eingesetzt.

In der elektroosmotischen Kellertrockenlegung wurden leitfähige Polymere dieses Typs schon viele Jahre erfolgreich als Anodenmaterial eingesetzt. In Kooperation mit der Firma COATING INTERNATIONAL a/s (Mjøndalen, Norwegen) finden diese Materialien Verwendung bei kathodischen Korrosionsschutzanlagen von Stahl in Beton.

Mögliche Anodenreaktionen an einer graphithältigen Polymerelektrode sind⁴⁴:



Als Zuleitung diente ein, gemeinsam mit dem Polymer aufgebrachtes, feines Silberband. Der grundlegende Vorteil bei Verwendung von leitfähigen Lacken als Anodenmaterial liegt in der Einfachheit der Applizierung und in den geringen Kosten.

Mit einer Gleichstrom-Spannungsversorgung wurde bei allen Proben eine konstante Spannung von 2V zwischen der Bewehrung als Kathode und dem leitfähigen Lack als Anode angelegt. Die Anlage lief 47 Tage lang mit Unterbrechungen für die Messung des jeweils sich einstellenden Korrosionspotentials, sowie für die Messung der Polarisationswiderstände und für die Impedanzmessung. Die Messungen erfolgten etwa 20 Stunden nach Abschalten des Schutzstromes, um vollständige Depolarisierung zu gewährleisten.

6.3. Aufbau der Meßapparatur

6.3.1. Aufbau der Apparatur für die Impedanzspektroskopie

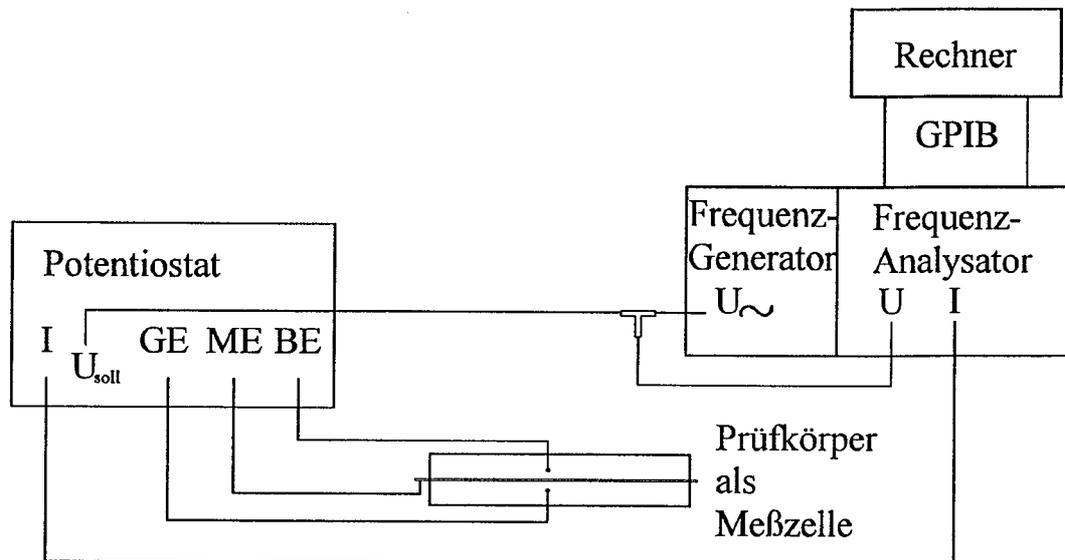


Abb.6.4.: Aufbau der Apparatur für die Impedanzmessung

- I Strom
- U_{soll} ... Soll-Spannung
- ME Anschluß für Meßelektrode
- BE Anschluß für Bezugselektrode
- GE Anschluß für Gegenelektrode

Ein FFT-Analysator (TR9404) und Frequenzgenerator (TR98202, beide Advantest, Japan) in Kombination mit einem Potentiostaten (IMP83, Jaissle Elektronik, Waiblingen, Stuttgart) wurden für die Impedanz-Messungen verwendet (Abb. 6.4). Der Frequenzbereich bei den Messungen in Beton reichte von 1 kHz bis 250 mHz. Die Frequenzen wurden von hoher zu niedriger Frequenz variiert. Bei jeder Frequenz wurden vier Meßwerte registriert, deren Mittelwert für die weiteren Rechnungen eingesetzt wurde. Die Daten wurden auf einen IBM-kompatiblen PC transferiert und mit Hilfe des Datenerfassungs- und Auswerteprogrammes S.C.A.D.A.³⁷ ausgewertet und dargestellt.

Für die Zwei-Punktauswertung wurden die bei den Frequenzen 1 kHz und 250 mHz ermittelten Werte herangezogen, für die 1-Punkt-Messung von $-\text{Im}(Z)$ die bei der Frequenz 250 mHz bestimmten Werte.

6.3.2. Aufbau der Apparatur für die Polarisationswiderstandsmessung

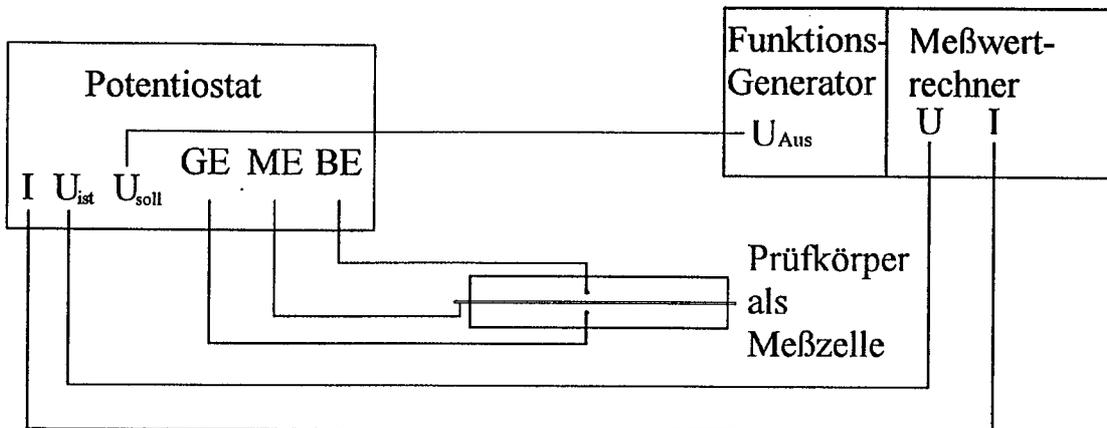


Abb.6.5.: Aufbau der Apparatur für die Polarisationswiderstandsmessung

- I Strom
- U_{soll} Soll-Spannung
- U_{ist} Ist-Spannung
- ME Anschluß für Meßelektrode
- BE Anschluß für Bezugselektrode
- GE Anschluß für Gegenelektrode

Ein Funktionsgenerator liefert ein Dreieckspannungssignal, welches vom Potentiostaten dem Ruhepotential der Meßelektrode überlagert wird. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt 1mV/sec . Die Größe der Amplitude ist $\pm 5\text{ mV}$ rund um das Ruhepotential der Meßelektrode. Das tatsächlich anliegende Potential (U_{ist}) und das Stromsignal werden mit Hilfe des Programmes CSTATIE⁴⁵ erfaßt. (Dieses Programm ermöglicht ein automatisches Nachführen der Spannung bei Meßelektroden mit driftendem Ruhepotential.) Der Widerstandswert, der sich aus der Steigung der Strom-Spannungskurve ergibt, wird um den Wert des Elektrolytwiderstandes (bestimmt aus einer Hochfrequenz-Widerstandsmessung mit $f = 1000\text{ Hz}$) korrigiert.

6.4. Stromverbrauch während des kathodischen Schutzes

Der Stromverbrauch beim kathodischen Korrosionsschutz (Einheit der Stromdichte: $[mA/m^2]$ auf die geometrische Bewehrungsfläche bezogen) ist abhängig von der Temperatur und von der Feuchtigkeit. Höhere Salzgehalte bedingen aufgrund der Hygroskopizität von Salz einen höheren Feuchtigkeitsgehalt des Betons und somit auch einen höheren Stromverbrauch. Innerhalb der ersten 30 Tage nach dem Einschalten sinkt der Stromverbrauch auf einen nahezu konstanten Wert ab.

In den Abb. 6.5.a bis 6.5.d ist die Größe des Schutzstroms bei Vorgabe einer konstanten Spannung von 2V zwischen Bewehrung und Anode in Abhängigkeit von der Zeit für die vier Betonproben mit unterschiedlichen Cl^- -Gehalten dargestellt. Die Probe mit dem höchsten Cl^- -Gehalt (Abb. 6.5.d) zeigt die höchste Schutzstromdichte.

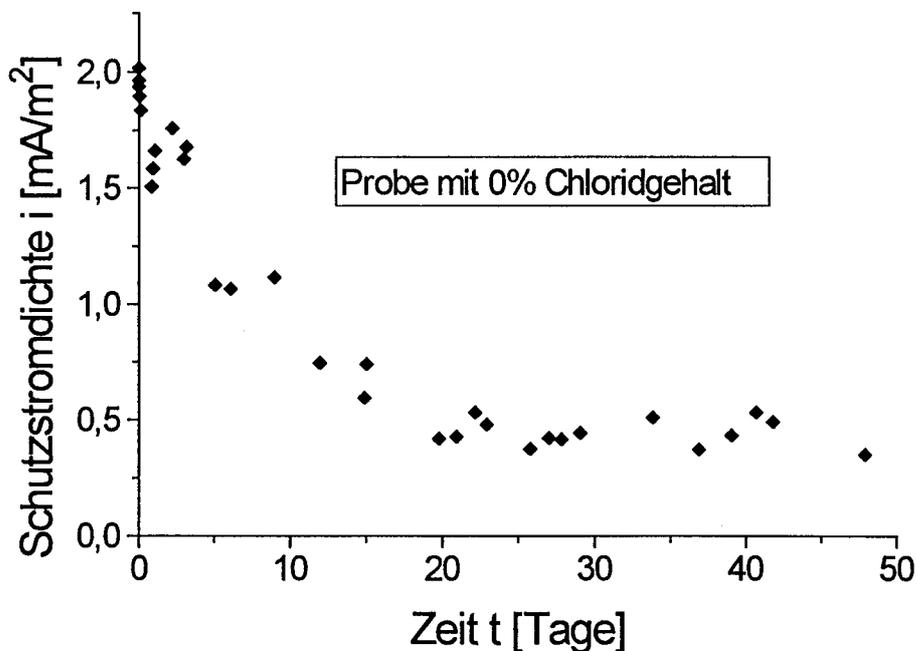


Abb.6.5.a: Schutzstromdichte der Bewehrung des Prüfkörpers mit 0% Chloridgehalt

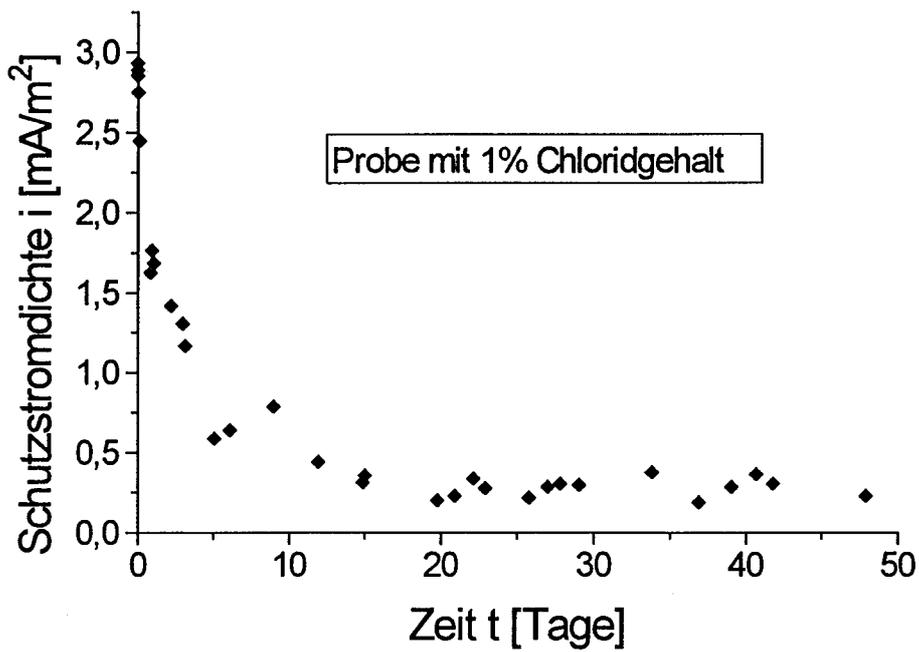


Abb.6.5.b: Schutzstromdichte der Bewehrung des Prüfkörpers mit 1% Chloridgehalt

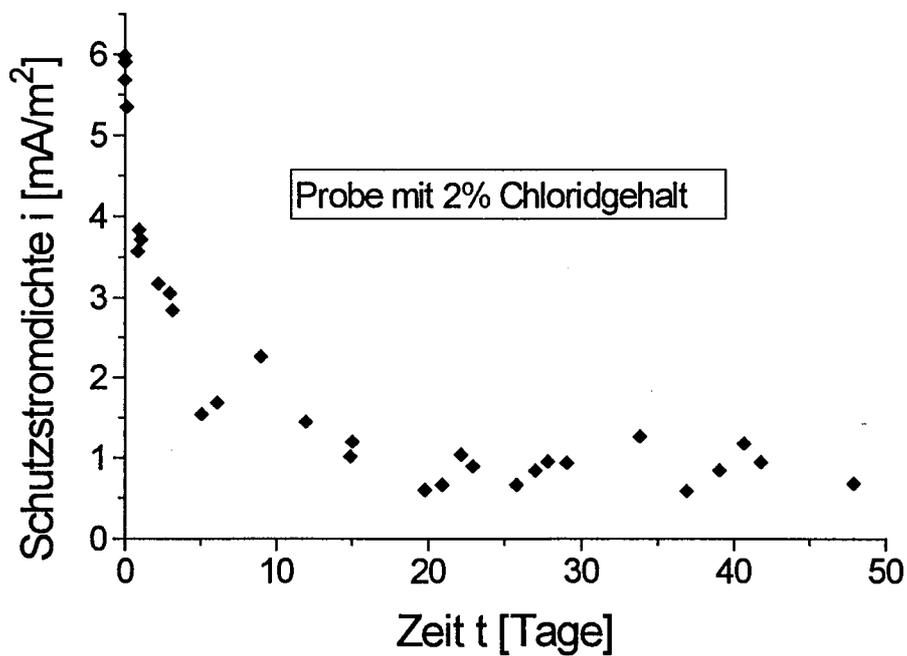


Abb.6.5.c Schutzstromdichte der Bewehrung des Prüfkörpers mit 2% Chloridgehalt

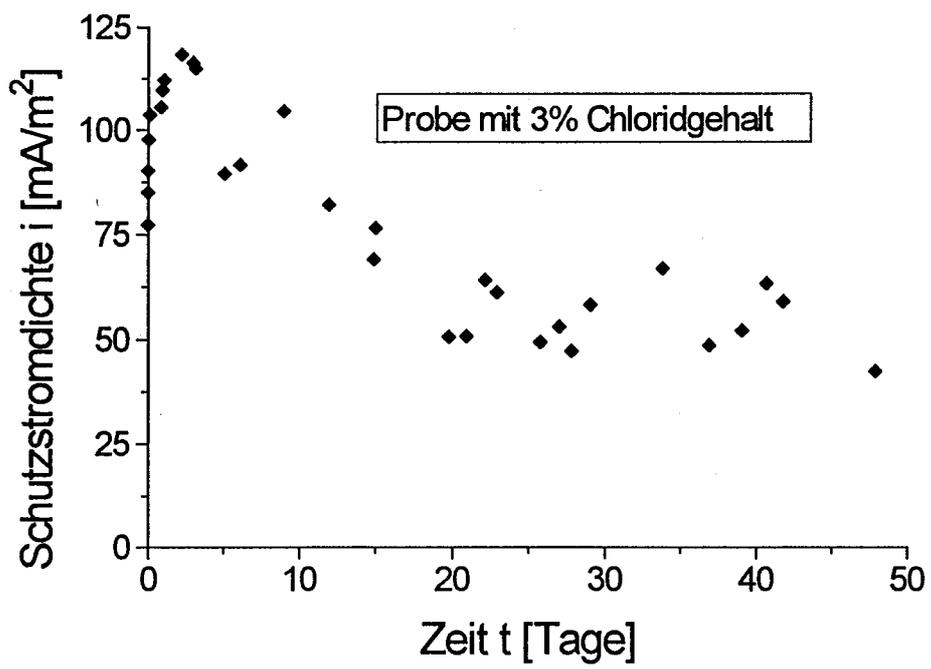


Abb.6.5.d Schutzstromdichte der Bewehrung des Prüfkörpers mit 3% Chloridgehalt

7. ERGEBNISSE

Aus dem Stromverlauf der Schutzstromdichte wurde durch Integration über die Zeit der Ladungsumsatz in $[\text{Cb}/(\text{cm}^2 \text{ Bewehrungsfläche})]$ errechnet; mit diesen Werten wurden dann die Daten der Potential-, Polarisationswiderstands- und Impedanzmessungen korreliert. In Abständen von etwa einer Woche wurden das Korrosionsschutzsystem für einen Tag abgeschaltet, um für die Messungen vollständig depolarisierte Proben zu gewährleisten. In jedem Probekörper waren vier Elektrodenpaare eingebettet, daher wurden vier Messungen an jeder Probe vorgenommen und daraus ein Mittelwert gebildet. Die Standardabweichung des Mittelwertes betrug zwischen 5% und 20% und war bei den Proben mit den höchsten Chloridgehalten am niedrigsten. Dies kann auf die durch die höhere Betonleitfähigkeit bedingte höhere Meßgenauigkeit zurückgeführt werden. Auch das Potential der Bewehrung wurde mit der Cu/CuSO_4 -Referenzelektrode an vier Punkten des Probekörpers gemessen und gemittelt. Die Widerstandswerte aus der "Linearen Polarisationsmessung" R_p wurden um R_Ω , den Hochfrequenzwiderstand bei 1kHz (Elektrolytwiderstand), korrigiert. Die Werte für die vier Probekörper sind in den Tabellen 7.1.a-7.1.d zusammengestellt.

Tabelle 7.1.

Ladungsumsätze, Potentiale der Bewehrung, Durchtrittswiderstände (aus LPR- und EIS-Messungen) und Werte für den Imaginärteil der Impedanz bei 250 mHz (Angabe mit der Standardabweichung) für vier untersuchte Probekörper mit unterschiedlichen Chloridgehalten, gemessen bei unterbrochenem Schutzstrom nach 0, 9, 15, 22, 29, 39 und 47 Tagen.

Tabelle 7.1.a Probekörper I (0% Chlorid)

Ladungsumsatz [Cb/cm ²]	Potential versus Cu/CuSO ₄ [mV]	R _p -R _Ω aus LPR- Messung [Ω]	R _D aus EIS (2-Punkt) [Ω]	-Im(Z) (250 mHz) [Ω]
0.000	-21	470±49	191±18	86.6±24
0.100	-79	516±47	210±24	82.0±8.4
0.135	-24	536±52	215±24	91.1±11
0.163	-32	502±57	220±18	96.0±10
0.187	-28	469±51	223±26	100±12
0.226	-27	482±66	204±16	93.3±10
0.256	-14	364±56	230±32	107±16

Tabelle 7.1.b. Probekörper II (1% Chlorid)

Ladungsumsatz [Cb/cm ²]	Potential versus Cu/CuSO ₄ [mV]	R _p -R _Ω aus LPR- Messung [Ω]	R _D aus EIS (2-Punkt) [Ω]	-Im(Z) (250 mHz) [Ω]
0.000	-343	198±27	104±17	51.0±8
0.076	-307	277±52	147±26	67.4±12
0.095	-265	340±63	167±32	81.8±16
0.109	-253	375±83	176±33	86.7±17
0.125	-226	418±110	188±43	91.7±22
0.151	-211	405±91	176±35	87.0±18
0.171	-192	419±78	210±43	104±22

Tabelle 7.1.c Probekörper III (2% Chlorid)

Ladungsumsatz [Cb/cm ²]	Potential versus Cu/CuSO ₄ [mV]	R _p -R _Ω aus LPR- Messung [Ω]	R _D aus EIS (2-Punkt) [Ω]	-Im(Z) (250 mHz) [Ω]
0	-367	90.1±9.5	62.9±5.9	30.0±4.3
0.188	-331	132±10	84.3±5.7	37.3±4.5
0.251	-298	149±18	89.7±16	42.0±8.0
0.295	-283	185±14	104±6.5	48.0±6.6
0.343	-257	200±27	110±9.6	51.4±7.4
0.246	-253	216±10	104±7.0	48.0±6.2
0.487	-234	229±20	120±9.9	57.1±7.4

Tabelle 7.1.d Probekörper IV (3% Chlorid)

Ladungsumsatz [Cb/cm ²]	Potential versus Cu/CuSO ₄ [mV]	R _p -R _Ω aus LPR- Messung [Ω]	R _D aus EIS (2-Punkt) [Ω]	-Im(Z) (250 mHz) [Ω]
0	442	63.6±6.5	42.4±3.7	20.9±2.0
8.00	304	95.6±16	54.7±3.8	26.7±3.0
11.9	297	104±11	55.4±3.4	26.7±2.6
15.2	318	108±14	55.6±3.4	27.0±2.5
18.1	294	110±14	61.9±4.9	29.9±3.0
23.1	287	123±14	65.6±4.0	31.2±2.3
26.8	286	121±28	71.8±5.3	35.0±3.0

Bei den chloridhaltigen Betonproben steigt der Durchtrittswiderstand R_D als Folge der kathodischen Polarisation an, während in der chloridfreien Probe keine signifikante Änderung beobachtet werden konnte. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Erwartung, daß sich die Korrosionsrate von passivem Bewehrungsstahl während der kathodischen Polarisation nicht ändern sollte

Die "Lineare Polarisations-Widerstandsmessung" (LPR) wurde herangezogen, um die Daten aus der Impedanzspektroskopie (1-Punkt-, 2-Punkt-Auswertung) mit einer zweiten Methode zu verifizieren. Ähnlich wie beim Stahlmakroelement in Schwefelsäure wurde hier der R_D -Wert aus der 2-Punktauswertung (100 Hz, 250 mHz), bzw. bei der Ein-Punkt-Auswertung der negative Imaginärteil der Impedanz bei einer Frequenz, $-ImZ$ (250 mHz), mit dem Durchtrittswiderstand, der hier aus der LPR-Messung (minus dem Elektrolytwiderstand aus der EIS-Messung) erhalten wurde, in Beziehung gesetzt.

Auch hier zeigt sich eine gute lineare Abhängigkeit der beiden Größen. (siehe Abb. 7.1 und 7.2.)

7.1. Korrelation der Meßgrößen $R_P - R_\Omega$ und R_D bei fortschreitendem Ladungsumsatz des kathodischen Korrosionsschutzes

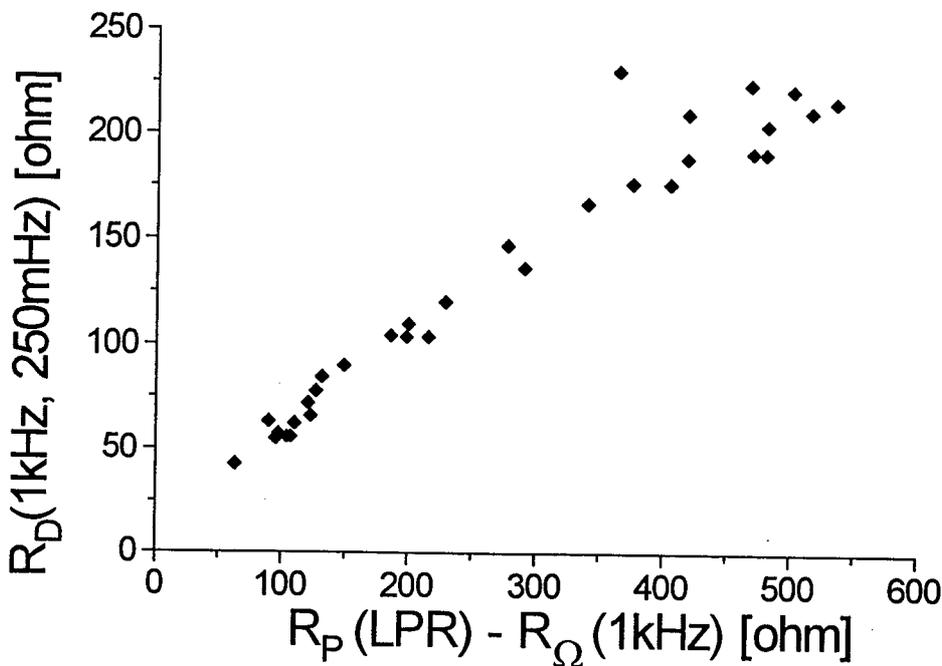


Abb.7.1.: Korrelation: $R_P - R_\Omega$ (aus LPR-Messung) zu R_D (EIS, 2-Punkt-Auswertung) für unterschiedliche Ladungsumsätze beim kathodischen Schutz.

In den beiden Abbildungen 7.1. und 7.2. wurden die Meßdaten (Mittelung aus vier Meßpunkten) aufgetragen. Eine eindeutige Tendenz ist aus den Diagrammen erkennbar.

Aus den Darstellungen ist ersichtlich, daß die Aussagekraft einer Polarisationswiderstandsmessung und der Impedanzmessung bei einer oder zwei Frequenzen die gleiche ist. Somit muß es möglich sein, mit Hilfe der EIS relative Änderungen des Korrosionsverhaltens einer Stahlbewehrung in Beton zu verfolgen und daraus Rückschlüsse auf die Funktionstüchtigkeit eines kathodischen Korrosionsschutzsystemes zu ziehen.

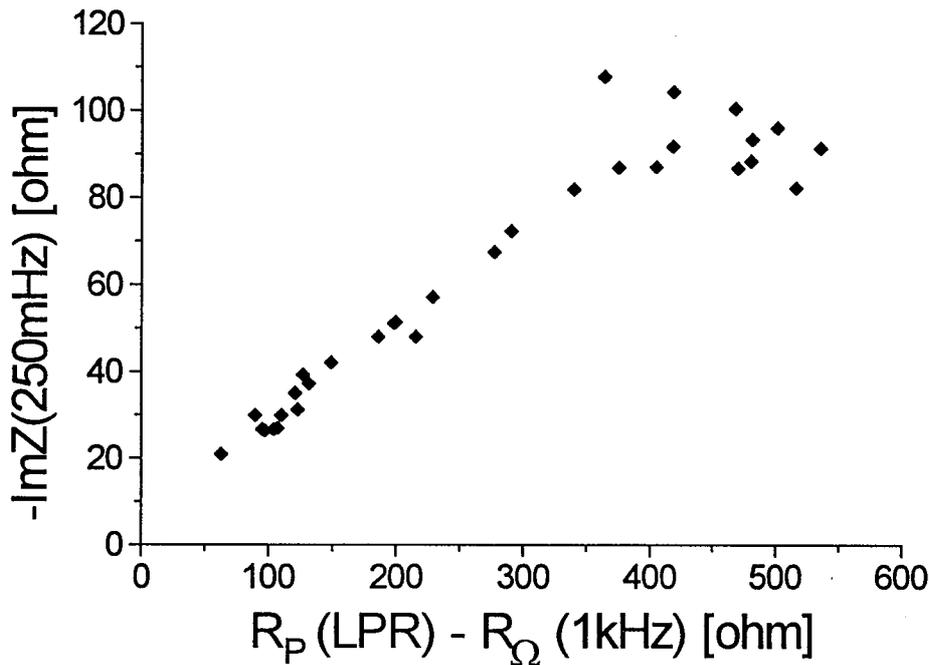


Abb.7.2.: Korrelation: $R_p - R_\Omega$ (aus LPR-Messung) zu $-\text{Im}(Z)$ ($f=250$ mHz) für unterschiedliche Ladungsumsätze beim kathodischen Schutz.

7.2. Änderung der relativen Korrosionsraten im Laufe des kathodischen Schutzes

Durch den kathodischen Schutz steigt mit zunehmendem Ladungsumsatz R_D und damit sinkt die Korrosionsrate. Um die Änderung der relativen Korrosionsrate bei den einzelnen Proben deutlich zu machen, wurde die relative Korrosionsrate einer jeden Probe vor der Applizierung des kathodischen Korrosionsschutzsystemes willkürlich mit 1 festgelegt.

Die Änderung der relativen Korrosionsrate ergab sich dann aus dem Kehrwert von $R_p - R_\Omega$ (Polarisationswiderstands-Messung), R_D (2-Punkt, EIS) und $-\text{Im}(Z)$ (1-Punkt, EIS) bezogen auf den Ausgangswert. Schon in der kurzen Zeit von nur 47 Tagen zeigte sich ein deutliches Absinken der relativen Korrosionsraten auf rund 0.5.

Verständlich aber auch sehr interessant ist das nahezu Konstantbleiben der Meßgrößen bei der Probe mit 0% Chlorid, obwohl der Betonwiderstand während dieser Zeit beträchtlich (von

rund 160Ω auf durchschnittlich etwa 780Ω in der gewählten Anordnung) zunahm. Die Zunahme des Beton- (Elektrolyt-)widerstandes kann durch den Verzicht auf eine Lagerung der Prüfkörper in einer Umgebung mit konstanter hoher relativer Luftfeuchtigkeit und konstanter Temperatur erklärt werden.

In den folgenden Darstellungen (Abb. 7.3.a bis 7.3.d) ist neben der Änderung der relativen Korrosionsraten auch die Änderung des Bewehrungspotentials versus Cu/CuSO₄ eingetragen. Das Korrosionspotential wandert mit zunehmender umgesetzter Ladungsmenge in anodische Richtung (außer bei der Probe mit 0% Chlorid). Dies deutet auf eine Passivierung der Bewehrung oder durch eine Abwanderung der Cl⁻-Ionen durch den kathodischen Korrosionsschutz hin.

Abkürzungen für die Abbildungen 7.3.a bis 7.3.d:

- LPR Auswertung mit "Linearer Polarisationswiderstandsmessung"
- EIS Auswertung mit EIS
- ImZ Auswertung mit -ImZ
- U. Änderung des Korrosionspotentials

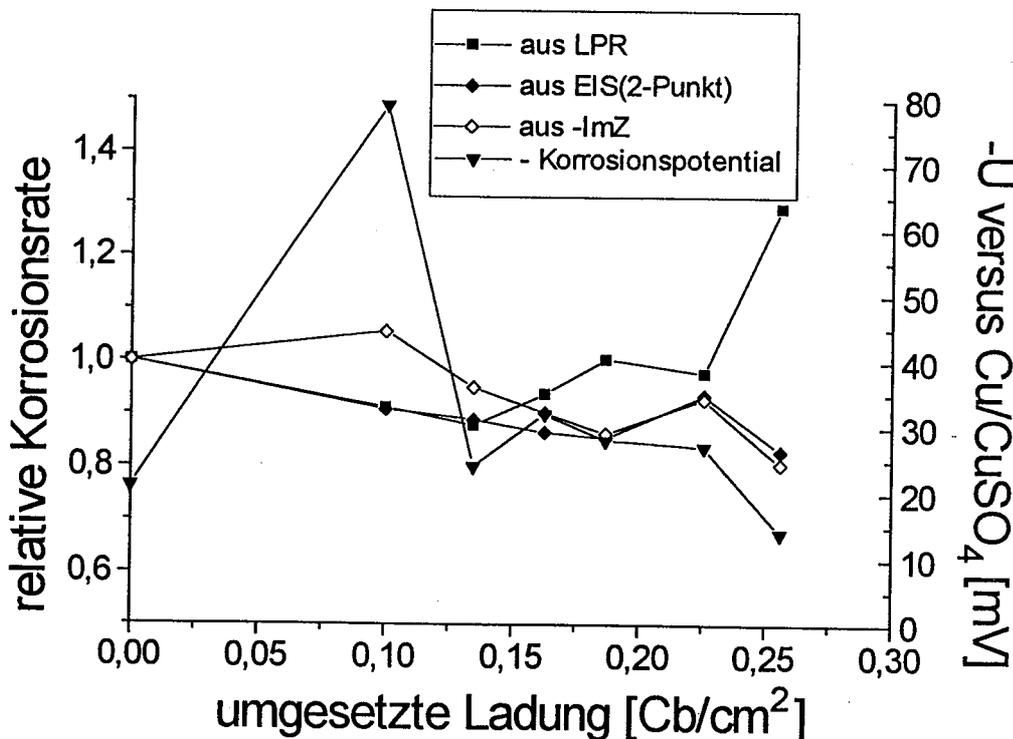


Abb.7.3.a.: Änderung des Korrosionszustandes der Probe mit 0% Chlorid

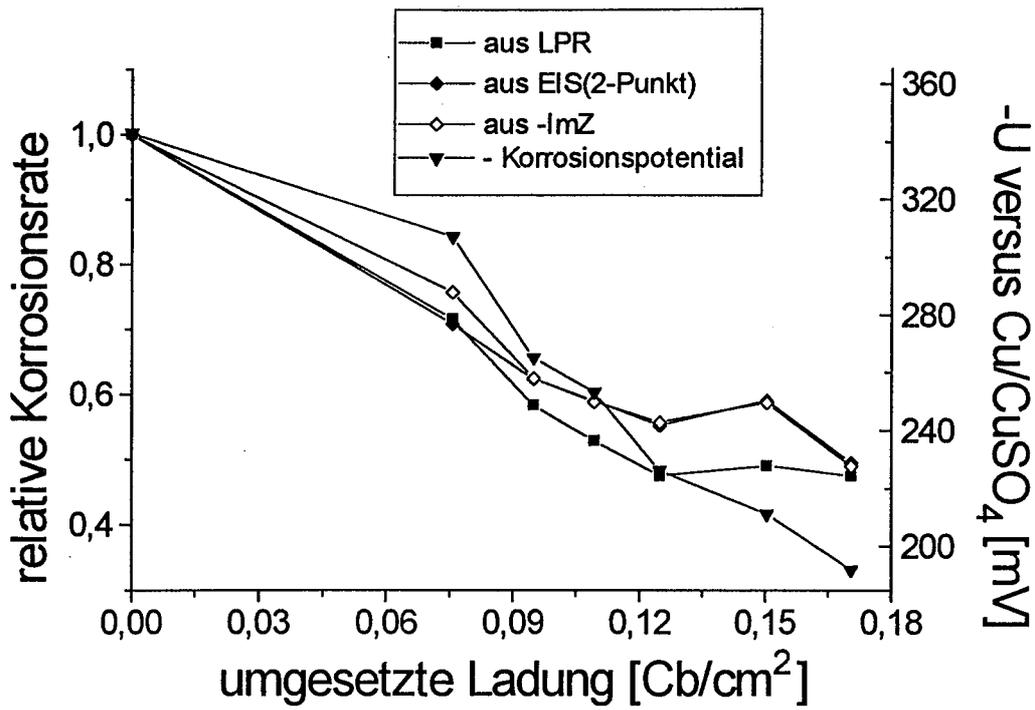


Abb.7.3.b.: Änderung des Korrosionszustandes der Probe mit 1% Chlorid

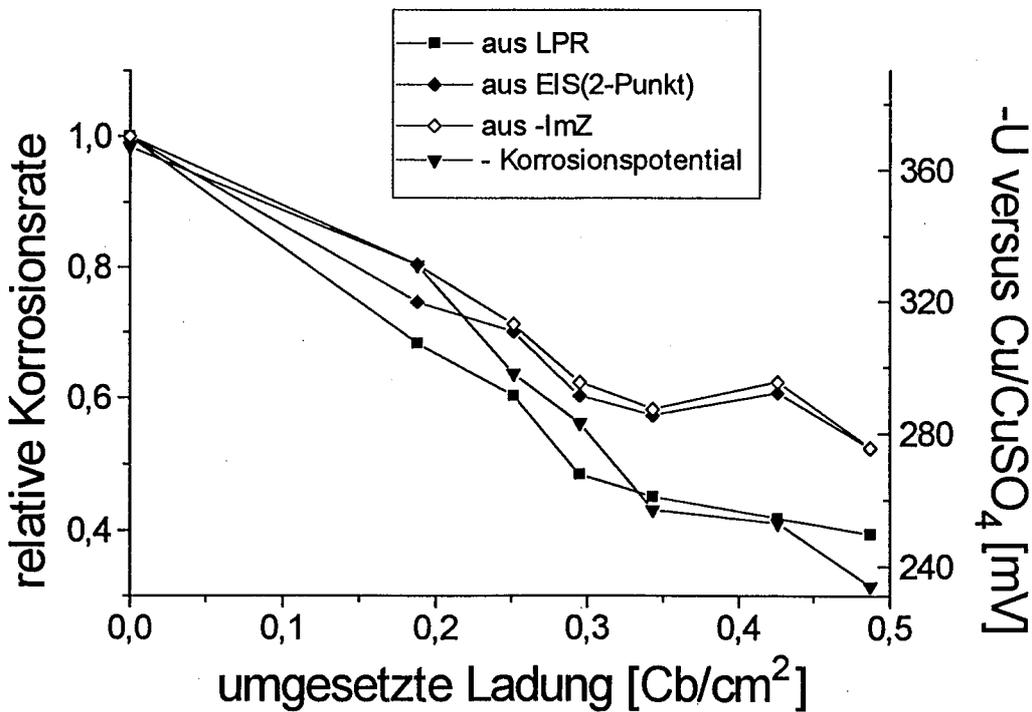


Abb.7.3.c.: Änderung des Korrosionszustandes der Probe mit 2% Chlorid

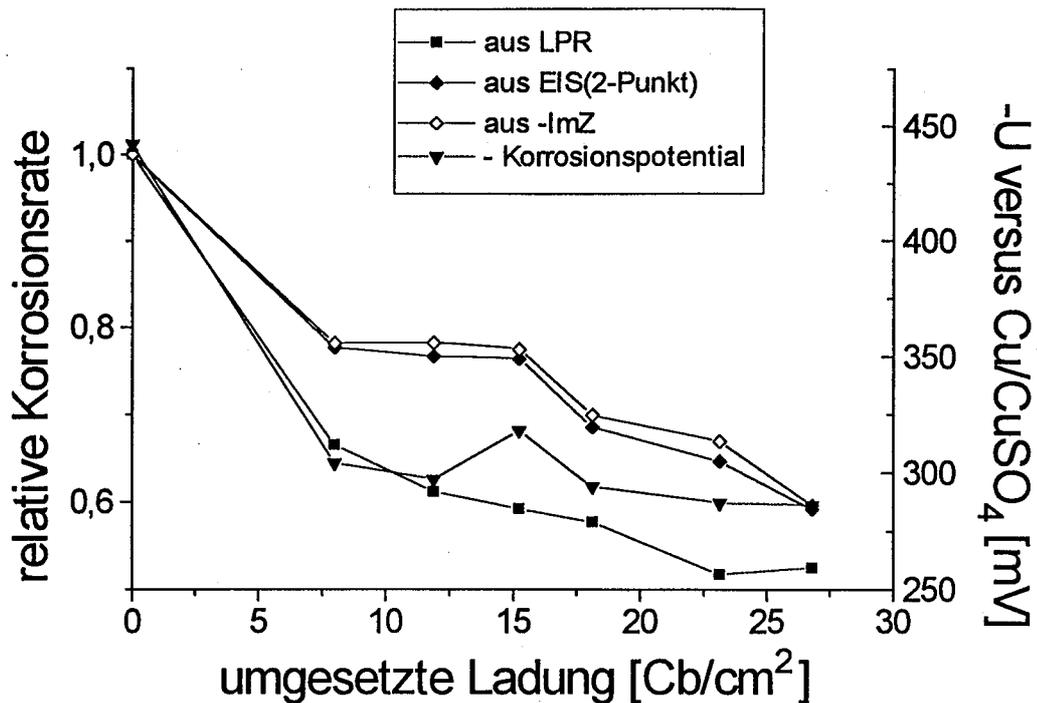


Abb.7.3.d.: Änderung des Korrosionszustandes der Probe mit 3% Chlorid

7.3. Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse können folgende Schlüsse gezogen werden.

1. Der (lokale) Durchtrittswiderstand korreliert linear mit dem Imaginärteil der Impedanz einer bestimmten Frequenz und mit dem "abgeschätzten" (lokalen,) Durchtrittswiderstand, den man mit Hilfe des Thales-Kreises aus einer Impedanzmessung bei zwei Frequenzen erhält.
2. Die Polarisationswiderstandsmessung und die Impedanzmessung bei einer oder zwei ausgewählten Frequenzen liefern die gleiche relative Information über die Korrosionsraten von Stahl in Beton.
3. Mit zunehmendem Ladungsumsatz wird die Bewehrung passiviert und die Korrosionsrate nimmt ab.
4. Es ist möglich, mit Hilfe der Impedanzspektroskopie bei Messung bei einer oder zwei ausgewählten Frequenzen Aussagen über die Wirkung eines kathodischen Korrosionsschutzsystemes von Stahl in Beton zu treffen.

5. Es kann daher, aufbauend auf den vorliegenden Arbeiten, ein relativ einfaches elektronisches System zur Erfassung der Änderung des Korrosionszustandes einer Bewehrung in Beton während des kathodischen Korrosionsschutzes entwickelt und in bestehenden Korrosionsschutzsystemen eingesetzt werden.

Mit dem Einsatz eines solchen Gerätes sollte es möglich sein, die Effizienz kathodischer Korrosionsschutzanlagen zu verfolgen.

8. WEITER UNTERSUCHUNGEN

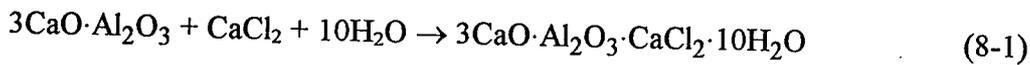
Hier soll dargestellt werden, inwieweit das Korrosionspotential einer Stahlbewehrung in Beton von der Chloridkonzentration im Betonporenwasser beeinflusst wird. Diese Messungen wurden deshalb durchgeführt, weil für die impedanzspektroskopische Charakterisierung von Stahl in Beton Chlorid als variabler Parameter bei der Betonmischung Verwendung fand. Chlorid trägt durch Zerstörung der die Bewehrung umgebenden, passivierenden Portlandit-Schicht maßgeblich zur Korrosion bei⁴⁶.

Die Konzentration im Porenwasser wurde mit Hilfe von eingebetteten chloridsensitiven Ag/AgCl-Elektroden (siehe 8.1.1.) bestimmt. Die erhaltenen Messwerte wurden dann mit dem Korrosionspotential der Bewehrung korreliert.

Als Grundlage dieser Untersuchungen diente die Arbeit von M. Molina⁴⁷.

8.1. Potentialverhalten der Stahlbewehrung im chloridhaltigen Beton.

Nicht alle im Beton vorhandenen Chloridionen beeinflussen bzw. verstärken die Korrosion der Stahlbewehrung, da sie teilweise chemisch oder physikalisch im Zementstein gebunden werden. So reagiert Chlorid mit den aluminat-ferritischen Zementklinkerbestandteilen unter Bildung von Mischkristallen (das Friedel'sche Salz) nach⁴⁸ (Gleichung 8-1)



Bis zu einem Gehalt von 0,4% (bezogen auf das Zementgewicht) wird Chlorid als Friedelsches Salz gebunden⁴⁹. Gehalte von etwa 3% bedingen jedoch eine Konzentration von bis zu 1 mol/L Cl⁻ im Betonporenwasser, wie die hier durchgeführten Messungen zeigten. Das verbleibende Chlorid im Porenwasser des Betons ist vollständig gelöst und steht im Gleichgewicht mit dem chemisch oder physikalisch in der Betonmatrix gebundenen Chlorid.

8.1.1. Herstellung der chloridsensitiven Ag/AgCl-Elektroden.

Etwa 20 feine Silberdrähte (Durchmesser 0,15mm) wurden verseilt, auf passende Länge (3cm) geschnitten und mit einem Kupferkabel verlötet. Die Lötstelle wurde mit einem Schrumpfschlauch isoliert. Eine AgCl-Schicht wurde durch elektrolytische Abscheidung von AgCl auf die Ag-Drähte in 0,1M NaCl-Lösung hergestellt. Der aktive Bereich der Halbzelle war etwa 1cm lang. Vor der Eichung, bzw. vor dem Einbetten in den Mörtelprüfkörper wurden die Elektroden in 0,01 molarer NaCl-Lösung aufbewahrt.

Die Silberchloridschicht ist mechanisch stabil, daher konnte die Halbzelle direkt in die Mörtelprobe eingebettet werden.

8.1.2. Eichmessung der Ag/AgCl-Elektroden.

Die Elektroden wurden in NaCl-Eichlösungen in einem Konzentrationsbereich von 0.005M bis 4 M bei Raumtemperatur geeicht, wobei der pH-Wert der Lösungen 12.5 betrug. Das Potential wurde gegen eine Kalomelelektrode (ges. KCl) gemessen.

Die potentiometrische Eichung von 12 chloridsensitiven Elektroden in Lösung bei pH=12.5 gegen eine Hg/Hg₂Cl₂/KCl ges.-Elektrode ergibt eine lineare Abhängigkeit des Potentials vom Logarithmus der Chloridkonzentration im Bereich von 0.005 bis 4 Mol/L. (Abb. 8.1.)

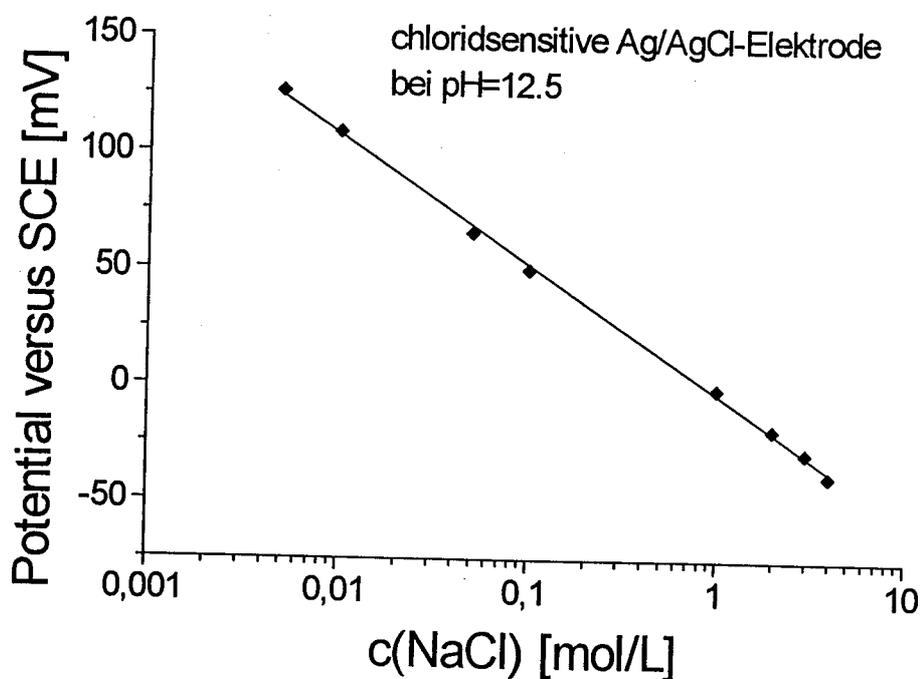


Abb.8.1.: Eichkurve der Ag/AgCl-Halbzelle; Potential gemessen in unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen versus eine Hg/Hg₂Cl₂/KCl ges.-Elektrode.

Die lineare Regression der gemittelten Messwerte ergibt die Gleichung (8-2)

$$U(\text{mV}) = -3.2 - 55.3 \cdot \ln[\text{Cl}^-] \quad (8-2)$$

mit U als gegen eine $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{ges.}}$ -Elektrode gemessenes Potential und $[\text{Cl}^-]$ als die Chloridkonzentration der Lösung.

8.1.3. Mörtelprüfkörper

Zur Untersuchung der Potentialabhängigkeit von Stahl in chloridverseuchtem Beton wurden quaderförmige (23x11x4.5cm) Prüfkörper hergestellt.

Dazu wurde eine Fertig-Mörtelmischung mit maximaler Korngröße der Zuschlagstoffe von 4mm (Oslo Mørtelverket) verwendet. Das W/Z-Verhältnis betrug 0.75 bei allen Proben mit 0.0, 1.0, 2.0 und 3.0 % Chlorid-Gehalt bezogen auf das Zementgewicht. Chlorid wurde dem Anmachwasser als NaCl zugesetzt. In der Mitte des Körpers wurde die Bewehrung eingebettet und das herausragende Ende mit einem Schrumpfschlauch isoliert, um eventuelle Randeffekte zu vermeiden. In jeden Körper wurden je drei chloridsensitive Elektroden eingebettet, wobei der Abstand zur Bewehrung etwa 5mm betrug.

Die Proben wurden ständig bei 75% relativer Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur aufbewahrt.

8.1.4. Messung des Potentials der Stahlbewehrung

Das Potential der Stahlbewehrung wurde mit Hilfe einer Kalomel-Aufpreßelektrode untersucht.

Dazu diente eine handelsübliche $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{ges.}}$ -Referenzelektrode, die in ein mit gesättigter KCl-Lösung befülltes Plastikrohr eingebracht war, dessen oberes Ende mit Schrumpfschlauch abgedichtet wurde, und dessen unteres Ende mit einer Holz-Membran versehen wurde, um sie als externe Referenzelektrode durch Aufpressen auf den Prüfkörper verwenden zu können (Kalomelelektrode mit integrierter Meßbrücke).

8.2. Zusammenhang Potential - Konzentration

Zur Bestimmung eines Zusammenhangs zwischen dem Potential der Bewehrung und der gemessenen Chloridkonzentration im Betonporenwasser wurden die Daten herangezogen, die zwischen 375 und 1000 Stunden nach der Herstellung der Proben gemessen worden waren.

In Abb. 8.2 ist die Änderung der Cl^- -Konzentration im Porenwasser während der Aushärtungsperiode (bis zu 1000 h) dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Chloridkonzentration im Porenwasser während der Aushärtung abnimmt, da ein Teil chemisch gebunden wird (siehe Gleichung 8-1). In Abb. 8.3. die Korrelation zwischen dem Potential der Bewehrung und der Chloridkonzentration im Porenwasser.

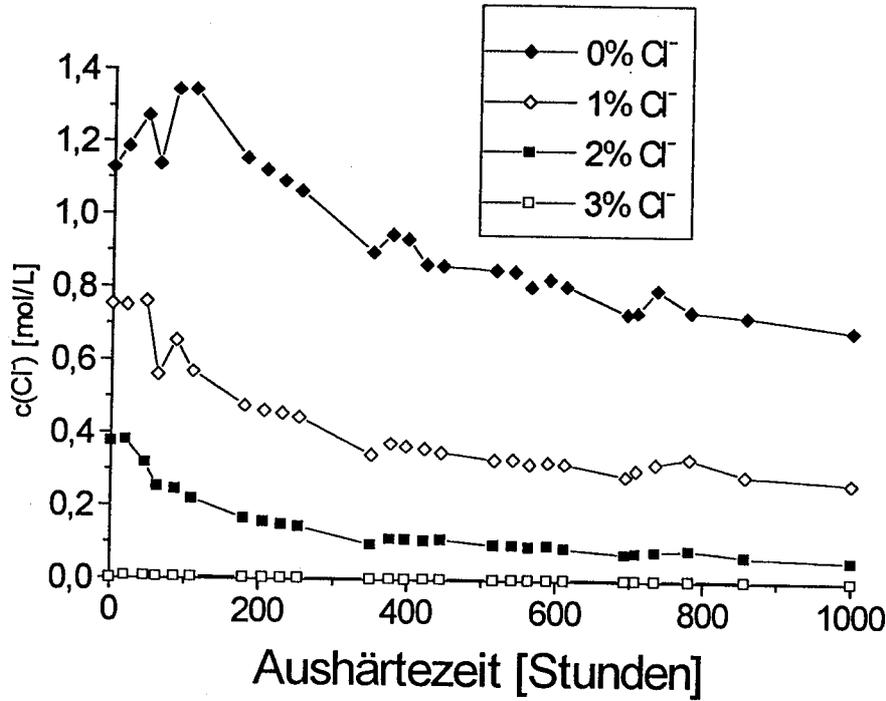


Abb.8.2.: Änderung der Chloridkonzentration im Porenwasser während der Aushärtung

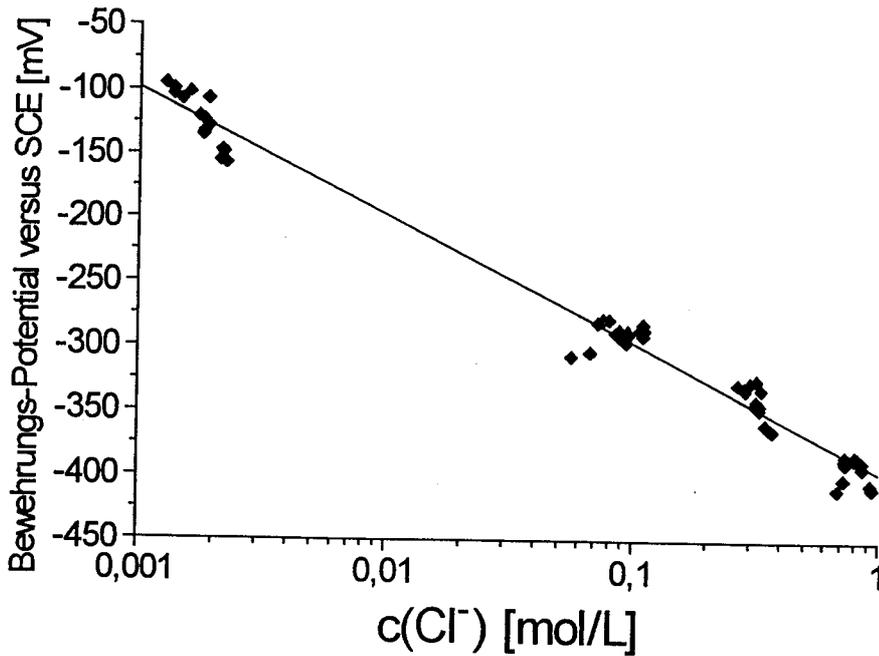


Abb.8.3.: Zusammenhang: Korrosionspotential der Stahlbewehrung - Cl^- -Konzentration

Die lineare Regression der Meßwerte ergibt die Gleichung (8-3)

$$U(\text{mV}) = -396.0 - 99.2 \cdot \log[\text{Cl}^-] \quad (8-3)$$

mit U als Potential der Bewehrung versus $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ ges. und mit $[\text{Cl}^-]$ als gemessener Chloridkonzentration der Porenwasserlösung.

Eine Änderung der Chloridkonzentration des Porenwassers um eine Größenordnung hat demnach eine *kathodische Verschiebung des Korrosionspotentials um etwa 100mV* zur Folge. Die Verschiebung des Korrosionspotentials der Bewehrung zu anodischeren Werten durch Anlegen eines kathodischen Korrosionsschutzsystemes kann mit Hilfe der Abbildung 8.3 auch durch eine elektro-osmotische Entfernung von Chlorid aus der Umgebung der Bewehrung bedingt werden.

9. ZUSAMMENFASSUNG und AUSBLICK

Aufgrund der Notwendigkeit weitere elektrochemische Methoden zu finden, um den Korrosionszustand einer Bewehrung im Laufe des kathodischen Korrosionsschutzes möglichst einfach, leicht automatisierbar, rasch und billig verfolgen zu können, wurde versucht, die Technik der Impedanzspektroskopie unter Anwendung einer einfachen Auswertemethode für diese Fragestellung zu adaptieren.

In der vorliegenden Arbeit wurde dokumentiert, daß die Kenntnis der Impedanz bei nur zwei Frequenzen ausreichend ist, um die durch einen kathodischen Schutzstrom bewirkte relative Änderung des Korrosionszustandes einer Bewehrung in Beton zu zeigen.

Das einfache Auswertemodell, welches eine Abschätzung des Durchtrittswiderstandes durch Extrapolation mit Hilfe des Thales-Kreises annimmt, liefert nachweislich richtige Aussagen, solange man sich auf eine relative Änderung des Durchtrittswiderstandes bzw. des Korrosionszustandes auf der Zeitachse (oder Ortsachse) beschränkt.

Die Meßgrößen über den Korrosionszustand, die mit der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) erhaltenen wurden, korrelieren gut mit Werten, die mit der Technik der Linearen Polarisationswiderstandsmessung (LPR) erhalten wurden.

Ob mit Hilfe der hier vorgestellten Methode auch Aussagen über einen eventuellen kathodischen Überschutz, der zu einer Wasserstoffversprödung der Bewehrung führen kann, möglich ist, wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Aufgrund der Arbeiten von Elsener et al. über elektrochemische Chloridentfernung⁵⁰, bei der sehr hohe Stromdichten (bis 1 A/m^2) und hohe Spannungen zwischen Bewehrung und externer Anode (bis 40 V) angelegt werden, kann jedoch gesagt werden, daß auch unter "Überschutzbedingungen" eine Repassivierung der Bewehrung eintritt. Somit wird es wohl nicht möglich sein, mit einer Methode, die den Verlauf einer (Re-)Passivierung durch Messen der Änderung des Durchtrittswiderstandes R_D verfolgt, Aussagen über einen Überschutz zu treffen.

Wenn es möglich ist, ein kostengünstiges Gerät für die Messung der Impedanz bei zwei ausgewählten Frequenzen zu entwickeln, kann von einer Erfüllung der Aufgabenstellung gesprochen werden,

denn:

- die Verwendung von Graphitelektroden ist preisgünstig,
- die Dauer für die Impedanzmessung bei den zwei ausgewählten Frequenzen beträgt nur einige Minuten,
- ein Potentiostat ist bei Messung beim Ruhepotential nicht nötig,
- die Messungen können ferngesteuert durchgeführt werden, und
- für die Auswertung genügen einfache Computerprogramme.

Leicht vorstellbar ist eine Kombination der von NACE (National Association of Corrosion Engineers) empfohlenen Depolarisationsmessung zur Überwachung einer kathodischen Korrosionsschutzanlage mit der in dieser Arbeit entwickelten Methode, da kommerziell auch für Depolarisationsmessungen eingebettete Graphitelektroden verwendet werden. Diese Graphitelektroden kann man auch für die Impedanzmessung heranziehen.

Es ist daran gedacht, die im Labor erarbeitete Methode bei einem Feldversuch auf die Eignung bei schwankenden klimatischen Bedingungen zu testen.

10. LITERATURLISTE

- ¹ J.A. Lehmann
CATHODIC PROTECTION FOR CONCRETE STRUCTURES (Other than Bridge Decks)
Proceedings of the Conference on Cathodic Protection of Reinforced Concrete Bridge Decks, San Antonio, Texas, February 12-13, 1985, pp 150-155
- ² B. S. Wyatt
CATHODIC PROTECTION OF STEEL IN CONCRETE
Corrosion Science, 35, pp. 1601-1615, 1993
- ³ M.G. Fontana
CORROSION ENGINEERING
Third Edition, McGraw-Hill Book Company, Singapore 1987
- ⁴ W. v. Beckmann, W. Schwenk, W. Prinz
HANDBUCH DES KATHODISCHEN KORROSIONSSCHUTZES
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland, 1989, S 27
- ⁵ K.K. Sagoe-Crentsil, F.P. Glasser
CONSTITUTION OF GREEN RUST AND ITS SIGNIFICANCE TO THE CORROSION OF STEEL IN PORTLAND CEMENT
Corrosion, 49, pp. 457-463, 1993
- ⁶ Meyers großes Taschenlexikon, Band 3, S197, 3., aktualisierte Auflage, Mannheim, 1990
- ⁷ C.L. Page, K.W.J. Treadaway
ASPECTS OF THE ELECTROCHEMISTRY OF STEEL IN CONCRETE
Nature, 297, 13 May 1982, pp. 109-115
- ⁸ S. Diamond
PROC. CONF. ON HYDRAULIC CEMENT PASTE: THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES
Sheffield, 2-30 (Cement and Concrete Association, Slough, 1976)
- ⁹ M.H. Roberts
BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT CURRENT PAPER CP 61/68
BRE, Garston, 1968
- ¹⁰ M. Pourbaix
THERMODYNAMICS AND CORROSION
Corrosion Science, 30, pp. 963-988, 1990
- ¹¹ O.E. GjØrv, Ø. Vennesland, A.H.S. El-Busaidy
DIFFUSION OF DISSOLVED OXYGEN THROUGH CONCRETE
Materials Performance, 12/86, pp. 39-44

-
- ¹² M.D.A. Thomas, J.D. Matthews, C.A. Haynes
CHLORIDE DIFFUSION AND REINFORCEMENT CORROSION IN MARINE
EXPOSED CONCRETES CONTAINING PULVERIZED-FUEL ASH
in: Corrosion of Reinforcement in Concrete
edited by C.L. Page, K.W.J. Treadaway, P.B. Bamforth, Elsevier, London, 1990, pp. 198-
212
- ¹³ R. Baboian
ENVIRONMENTAL ASPECTS OF AUTOMOTIVE CORROSION CONTROL
Materials Performance, 5/93, pp. 46-49, 1993
- ¹⁴ W. v. Beckmann, W. Schwenk, W. Prinz
HANDBUCH DES KATHODISCHEN KORROSIONSSCHUTZES
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989, S 412
- ¹⁵ W.R. Schutt
CATHODIC PROTECTION FOR REINFORCED CONCRETE STRUCTURES
THE U.S.A. EXPERIENCE,
in: Corrosion of Reinforcement in Concrete,
edited by C.L. Page, K.W.J. Treadaway, P.B. Bamforth, Elsevier, London, 1990, pp. 507-
514
- ¹⁶ G. Glass, D.C. Pockock
CATHODIC PROTECTION OF STEEL IN CONCRETE
Comett Course Aachen, 1992 February 17th to 19th
- ¹⁷ G. K. Chou
REBAR CORROSION AND CATHODIC PROTECTION
AN INTRODUCTION
Raychem Corporation, Menlo Park, California, 1983
- ¹⁸ K.G.C. Berkeley, S. Pathmanaban
CATHODIC PROTECTION OF REINFORCEMENT STEEL IN CONCRETE
Butterworths & Co. (Publishers) Ltd., London, 1990
- ¹⁹ Standard Recommended Practice
CATHODIC PROTECTION OF REINFORCING STEEL IN ATMOSPHERICALLY
EXPOSED CONCRETE STRUCTURES
NACE Standard RP0290-90, Item No. 53072, Houston, 1990
- ²⁰ J.B. Vrable, B.E. Wilde
ELECTRICAL-POTENTIAL REQUIREMENTS FOR CATHODIC PROTECTION OF
STEEL IN SIMULATED CONCRETE ENVIRONMENTS
Corrosion, 36, 1, pp. 18-23, 1980
- ²¹ J.E. Bennett, T.A. Mitchell
DEPOLARIZATION TESTING OF CATHODICALLY PROTECTED REINFORCING
STEEL IN CONCRETE
Materials Performance, 12/90, pp. 20-25, 1990

-
- ²² C. Wagner, W. Traud
ÜBER DIE DEUTUNG VON KORROSIONSVORGÄNGEN DURCH
ÜBERLAGERUNG VON ELEKTROCHEMISCHEN TEILVORGÄNGEN UND ÜBER
DIE POTENTIALBILDUNG AN MISCHELEKTRODEN
Zeitschrift für Elektrochemie, 44, S. 391-402, 1938
- ²³ F. Wenger, L. Lemoine
MÉTHODE DE CONTROLE DE LA CORROSION DES ARMATURES DE BÉTON EN
MILIEU MARINE
Int. Symp. Behaviour of Offshore Concrete Structures, 1980 (F), Paper III-8
- ²⁴ C. Andrade, J.A. Gonzalez
THE DETERMINATION OF THE CORROSION RATE OF STEEL EMBEDDED IN
CONCRETE BY POLARISATION RESISTANCE AND AC IMPEDANCE METHODS
Corrosion Effect of Stray Currents and the Techniques for Evaluating Corrosion of Rebars
in Concrete, Edit. by V. Chaker, ASTM Publ., Philadelphia, 1984
- ²⁵ C.E. Locke, A. Siman
CORROSION OF REINFORCING STEEL IN CONCRETE
STM STP 713, eds. D.E. Tonini and J.M. Gaidis, (Philadelphia, PA: ASTM, 1980), pp. 3-
16
- ²⁶ C. Andrade and J. A. Gonzalez
QUANTITATIVE MEASUREMENTS OF CORROSION RATE OF REINFORCING
STEELS EMBEDDED IN CONCRETE USING POLARIZATION RESISTANCE
MEASUREMENTS
Werkstoffe und Korrosion 29, 515-519, 1978
- ²⁷ R. Grauer, P.J. Moreland, G. Pini
A LITERATURE REVIEW OF POLARISATION RESISTANCE CONSTANT (B)
VALUES FOR THE MEASUREMENT OF CORROSION RATE
published by NACE, Houston, Texas, 1982
- ²⁸ M. Stern, A.L. Geary
ELECTROCHEMICAL POLARIZATION
I. A THEORETICAL ANALYSIS OF THE SHAPE OF POLARIZATION CURVES
J. Electrochem. Soc., 104, pp.56-63, 1957
- ²⁹ C.H. Hamann, W. Vielstich
ELEKTROCHEMIE II
ELEKTRODENPROZESSE; ANGEWANDTE ELEKTROCHEMIE
Taschentext 42, VCH, Weinheim 1981
- ³⁰ G. Rocchini
DEPENDENCE OF THE POLARIZATION RESISTANCE ON THE VOLTAGE SWEEP
RATE
Corrosion Science, 36, pp. 1063-1076, 1994

-
- ³¹ H. Kaesche
DIE KORROSION DER METALLE
3. Auflage, Springer Berlin, Heidelberg, New York, 1990
- ³² D.C. Silvermann
PRIMER ON THE AC IMPEDANCE TECHNIQUE
Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering, edited by R. Baboian
NACE, Houston, Texas, 1986
- ³³ H. Göhr
ÜBER BEITRÄGE EINZELNER ELEKTRODENPROZESSE ZUR IMPEDANZ
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85, pp. 274-280, 1981
- ³⁴ R. Feser
CHARAKTERISIERUNG DES ELEKTROCHEMISCHEN VERHALTENS
BESCHICHTETER ALUMINIUMWERKSTOFFE MIT HILFE DER AC-
IMPEDANZMETHODE
Diplomarbeit, Erlangen, Juli 1986
- ³⁵ E. Warburg
UEBER DAS VERHALTEN SOGENANNTER UNPOLARISIERBARER
ELEKTRODEN GEGEN WECHSELSTROM
Annalen der Physik und Chemie, 67, S. 493-499, 1899
- ³⁶ F. Wenger and J. Galland
ANALYSIS OF LOCAL CORROSION OF LARGE METALLIC STRUCTURES OR
REINFORCED CONCRETE STRUCTURES BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE
SPECTROSCOPY (EIS)
Electrochimica Acta, 35, pp. 1573-1578, 1990
- ³⁷ S.C.A.D.A. ist ein Meßwerterfassungs- und Datenauswerteprogramm,
entwickelt am Institut für Physikalische Chemie von Johannes Theiner, 1993
- ³⁸ M.C.H. McKubre, D.D. Macdonald,
APPLICATION OF IMPEDANCE SPECTROSCOPY
in: Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems, edited by J.R.
Macdonald,
John Wiley & Sons Inc., New York 1987, p. 154
- ³⁹ H. Arup, B. Sørensen
A NEW EMBEDDABLE REFERENCE ELECTRODE FOR USE IN CONCRETE
Corrosion 92, Paper No. 208, NACE 1992
- ⁴⁰ K. N. Gurusamy, M.P. Geoghegan
THE LONG TERM PERFORMANCE OF EMBEDDED REFERENCE ELECTRODES
FOR CATHODIC PROTECTION AND IN SITU MONITORING OF STEEL IN
CONCRETE,
in: Corrosion of Reinforcement in Concrete, edited by C.L. Page, K.W.J. Treadaway, P.B.
Bamforth, Elsevier, London, 1990, pp. 333-347

-
- ⁴¹ A.A. Sohangpurwala, W.T. Scannell
IMPROVEMENT IN GRAPHITE REFERENCE CELL FOR REINFORCED
CONCRETE
Corrosion 94, Paper No. 307, NACE 1994
- ⁴² H. Oppitz
VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ELEKTRISCH LEITENDEN
VERBUNDWERKSTOFFEN
OE Patent Nr. 313 588 (1970)
- ⁴³ H. Oppitz
KORROSIONSSCHUTZVERFAHREN FÜR IN EINEM SCHUTZMANTEL
EINGEBETTETE METALLTEILE
PCT WO86/04099 (1986)
- ⁴⁴ R.P. Brown, J.S. Tinnea
CATHODIC PROTECTION DESIGN PROBLEMS FOR REINFORCED CONCRETE
Materials Performance, 8/91, pp. 28-31, 1991
- ⁴⁵ CSTATIE ist ein Programm zur Erfassung von stationären Strom-Spannungskurven,
entwickelt von Johannes Theiner (1992)
- ⁴⁶ D.S. Leek, A.B. Poole
THE BREAKDOWN OF THE PASSIVE FILM ON HIGH YIELD MILD STEEL BY
CHLORIDE
in: Corrosion of Reinforcement in Concrete
edited by C.L. Page, K.W.J. Treadaway, P.B. Bamforth, Elsevier, London, 1990, pp. 65-73
- ⁴⁷ M. Molina
ZERSTÖRUNGSFREIE ERFASSUNG DER GELÖSTEN CHLORIDE IM BETON
Dissertation ETH Nr. 10315, Zürich, 1993
- ⁴⁸ GMELINS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE
System-Nummer 35, S. 567, VCH, Berlin 1934
- ⁴⁹ P. Schießl
INITIATION OF CORROSION
CARBONATION OF CONCRETE AND PENETRATION OF CHLORIDES
Comett Course Aachen, 1992 February 17th to 19th
- ⁵⁰ B. Elsener, M. Molina, H. Böhni
THE ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF CHLORIDES FROM REINFORCED
CONCRETE
Corrosion Science, 35, pp. 1563-1570, 1993

Lebenslauf

Franz Pruckner

geb. am 27. 2. 1969 in Amstetten

Staatsbürgerschaft: Österreich

1975 bis 1979 Volksschule in Euratsfeld

1979 bis 1987 Humanistisches Gymnasium der Benediktiner in Seitenstetten

17. Juni 1987 Matura

1987 bis 1996 Studium der Chemie an der Universität Wien