

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
LEHRSTUHL FÜR WERKSTOFFE UND WERKSTOFFPRÜFUNG IM BAUWESEN

**Zur quantitativen Bewertung des Korrosionsschutzpotentials
epoxidharzbeschichteter Bewehrung**

Marc Zintel

Vollständiger Abdruck der von der Ingenieur fakultät Bau Geo Umwelt
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Christoph Gehlen
2. Prof. Dr. Bernhard Elsener, ETH Zürich

Die Dissertation wurde am 25.01.2016 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Ingenieur fakultät Bau Geo Umwelt am 03.06.2016 angenommen.

Vorwort

Diese Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstoffe und Werkstoffprüfung der Technischen Universität München. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn PROF. DR.-ING. CHRISTOPH GEHLEN, für seine menschlich und fachlich herausragende Betreuung. Er hat mir in den vergangenen 6 Jahren sein Vertrauen geschenkt und stand mir jederzeit hilfreich und motivierend zur Seite. Persönlich sehr gefreut hat mich die Übernahme des Zweitgutachtens durch Herrn PROF. DR. BERNHARD ELSENER sowie die Übernahme des Prüfungsvorsitzes durch Herrn PROF. DR.-ING. DETLEF HEINZ. An dieser Stelle möchte ich mich für das Interesse an meiner Dissertation bedanken.

Meine Forschungsarbeiten wurden von der AKZO NOBEL POWDER COATINGS GMBH gefördert. Die gewährten Freiheiten sowie die Flexibilität hinsichtlich der Bearbeitung der Fragestellungen bildeten das Fundament und das Dach dieser Arbeit. Mein besonderer Dank gilt hier Herrn DR. VOLKER BÖRSCHEL und Herrn DIETER SCHEMBERGER.

Frau DR. SYLVIA KEBLER hat mit ihrer unermüdlichen Unterstützung, ihrem Optimismus und ihrem Fachwissen entscheidenden Anteil am Gelingen dieser Arbeit. Für ihre konstruktiven Anregungen und ihre ständige Diskussionsbereitschaft gilt ihr mein aufrichtiger Dank.

Des Weiteren spreche ich meinen Dank Herrn DR. ANDREAS VOLKWEIN aus, dessen fachliche Anregungen zur elektrochemischen Messtechnik und Versuchskonzeptionierung maßgeblich zum Erfolg der Untersuchungen beigetragen haben.

Großen Dank spreche ich meinen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe „Stahl und Korrosion“ und meinen studentischen sowie wissenschaftlichen Hilfskräften aus, die mich bei der Durchführung der Labor- und Bauwerksuntersuchungen tatkräftig unterstützt haben.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Centrum für Baustoffe und Materialprüfung gilt an dieser Stelle mein herzlicher Dank für die angenehme und fruchtbare Arbeitsatmosphäre über all die Jahre.

Meinen Eltern BRIGITTE und MANFRED ZINTEL danke ich für ihre grenzenlose Liebe, Unterstützung und Geduld, auf die ich mich jederzeit verlassen konnte.

Nicht zuletzt gilt mein spezieller Dank meiner Verlobten KATHRIN EHRHARDT für ihre uneingeschränkte Unterstützung und für ihr maximales Verständnis während der Entstehungsphase der vorliegenden Arbeit.

München, im Juni 2016

Marc Zintel

Kurzfassung

Um die Korrosion von Stahl in Beton infolge Chlorideinwirkung zu ver- oder zumindest zu behindern, werden bisher vornehmlich in Nordamerika beachtliche Mengen epoxidharzbeschichteter Bewehrung (ECR) eingesetzt. Bei der chloridinduzierten Korrosion unterscheidet man grundsätzlich zwischen einer Einleitungs- und einer Schädigungsphase. Das Ende der Einleitungsphase beschreibt die Korrosionsinitiierung, bei der eine bestimmte kritische Chloridkonzentration bei ECR in der Fehlstelle erreicht wird. Mit dem experimentellen Nachweis zunehmender kritischer Chloridgehalte bei abnehmender Fehlstellengröße von ECR konnte eine verlängerte Einleitungsphase gegenüber unbeschichtetem Betonstahl (BSt) quantifiziert werden. Betrachtet man auch den Korrosionsprozess setzt sich dieser anteilig aus Makro- und Mikrozellkorrosion zusammen. Anhand in Lösung und Beton durchgeführter Makrokorrosionsversuche (ECR-Serien mit unterschiedlichen Fehlstellenflächen vs. BSt) wurden über die Versuchsdauer Parameter für ein Makrokorrosionsmodell bestimmt. Zur Bestimmung der Modellparameter wurden elektrochemische Untersuchungen sowie numerische Simulationen durchgeführt. Das Korrosionsmodell wurde anschließend über gemessene Korrosionsströme erfolgreich validiert und entscheidende Modelleinflussgrößen quantifiziert. Aufgrund stark reduzierter Makrokorrosionsraten bei ECR, ist von einem hohen Mikrokorrosionsanteil auszugehen. Der gesamte Masseverlust von ECR aus Makro- und Mikrokorrosion wurde nach Versuchsende mittels Konfokal-Mikroskopie bestimmt. Der ermittelte gesamte Masseverlust von ECR war erheblich kleiner als der Masseverlust von BSt infolge reiner Makrokorrosion. Der erbrachte quantitative Nachweis zur Wirksamkeit von ECR mit tolerierbaren Fehlstellen eröffnet neue Anwendungsfelder im Stahlbetonbau, wo höchste Ansprüche an die Dauerhaftigkeit auch unter aggressiven Umgebungsbedingungen gestellt werden.

Abstract

Until now considerable amounts of Epoxy-coated reinforcement (ECR) have been used as a measure against chloride-induced corrosion of steel in concrete particularly in North America. Nevertheless, in literature the mechanism of action and the potential corrosion protection effect of ECR with defects are controversially discussed. The corrosion process can be divided into an initiation and a degradation phase. For ECR the initiation phase ends, if a critical chloride content reaches the steel surface exposed in the defect area. With the experimental proof of a higher critical chloride content in small defects of ECR a prolongation of the initiation phase compared to uncoated reinforcement (BSt) was quantified. The corrosion process in the degradation phase consists proportionately of macro and micro corrosion. Based in solution and concrete performed macro corrosion tests (ECR-Series with varying defects vs. BSt) different parameters for a macro corrosion model were determined periodically by electrochemical and numerical tests. The model was finally validated with measured macro corrosion currents and corresponding key input parameters were quantified. On the basis of very low macro corrosion rates the micro corrosion is the dominating factor in the whole corrosion process of ECR. The total mass loss of ECR from micro and macro corrosion was finally determined by means of confocal microscopy and significantly smaller than the mass loss of uncoated BSt due to macro corrosion. The verification of the effectiveness of ECR in the presence of tolerable defects offers new fields of application for reinforced concrete constructions, where high claims in terms of durability even under aggressive environments are required.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Ausgangslage	1
1.2	Motivation	3
1.3	Ziele und Aufbau dieser Arbeit	6
2	Korrosion von Stahl in Beton infolge Chloridangriff – Stand der Technik	10
2.1	Die Einleitungsphase - Von Passivität bis Depassivierung	10
2.1.1	Passivität	10
2.1.2	Depassivierung und der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt	11
2.1.3	Einflussgrößen auf den kritischen Chloridgehalt	13
2.2	Die Schädigungsphase – Korrosionsbedingter Materialverlust	17
2.2.1	Der Mechanismus der chloridinduzierten Korrosion	17
2.2.2	Arbeitsmodell und Beschreibung der Eingangsparameter	24
3	Korrosionsschutz durch epoxidharzbeschichtete Bewehrung (ECR)	28
3.1	Epoxidharz als Beschichtungsmaterial	28
3.2	Herstellungsprozess von ECR	28
3.3	Bestehende Normen und Richtlinien von ECR	30
3.4	Voraussetzungen zur Wirksamkeit von ECR	31
3.4.1	Allgemein	31
3.4.2	Adhäsion der Beschichtung	33
3.4.3	Verhalten der Epoxidharzbeschichtung im Elektrolyten	34
3.4.4	Korrosionsinitiierung von ECR bei vorhandenen Fehlstellen	38
3.4.5	Verhalten von ECR unter aktiven Korrosionsbedingungen	41
3.5	Mögliche Schädigungs- und Versagensmechanismen von ECR	43
3.5.1	Verminderte Nasshaftung	43
3.5.2	Blasenbildung	44
3.5.3	Kathodische Enthftung infolge Fehlstellen	45
4	Angewandte Prüf- / Messmethodik	49
4.1	Hintergrund	49
4.1.1	Intakter Beschichtungsbereich	49
4.1.2	Bereich der Fehlstellen	50
4.2	Versuchsproben - Gegenstand der Untersuchungen	51
4.2.1	Allgemeines	51
4.2.2	ECR und epoxidharzbeschichtete Platten	52
4.3	Mikroskopie und digitale Datenbearbeitung	54
4.3.1	Auf- und Durchlichtmikroskopie	54
4.3.2	Konfokalmikroskopie	54

4.4	Gravimetrische Untersuchungen	55
4.5	Bestimmung des Beschichtungswiderstands	55
4.6	Kernspin-Resonanz-Technik – Single-sided NMR	56
4.6.1	NMR-Grundlagen	56
4.6.2	Single-sided NMR mittels NMR-MOUSE®	58
4.7	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)	66
4.8	Laserablation (LA-ICP-MS)	66
4.9	Numerische Simulation	68
4.9.1	Allgemein	68
4.9.2	Boundary Elements Methode (BEM)	69
4.9.3	Simulation der Geometriekonstante k	70
4.10	Elektrochemische Messmethoden	71
4.10.1	Bestimmung des Ruhepotentials (OCP)	71
4.10.2	Bestimmung des Polarisationswiderstandes	72
4.10.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	72
4.10.4	Bestimmung des Elektrolytwiderstandes	74
4.10.5	Bestimmung des Makrozellkorrosionsstroms	76
4.10.6	Kathodischer Enthaftungsversuch	77
4.11	Bestimmung der Anoden- Kathodenflächen mittels digitaler Datenverarbeitung	79
5	Porenstruktur von ECR und epoxidharzbeschichteter Platten	80
5.1	Allgemein	80
5.2	Probenpräparation und Versuchsdurchführung	80
5.3	Ergebnisse zur Porenstruktur	82
5.4	Zusammenfassung	85
6	Wasseraufnahme- und Austrocknungsverhalten der Epoxidharzbeschichtung	87
6.1	Versuchsaufbau	87
6.2	Ergebnisse zum Wasseraufnahmeverhalten in Lösung und im Beton	89
6.2.1	Gravimetrische Wasseraufnahme und zugehörige Beschichtungswiderstände	89
6.2.2	Wasseraufnahmeverhalten anhand NMR-Untersuchungen	94
6.3	Ergebnisse zum Austrocknungsverhalten bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen	97
6.4	Zusammenfassung	99
7	Untersuchungen zur Barrierewirkung der Epoxidharzbeschichtung	100
7.1	Hintergrund	100
7.2	Analyse zum Ionentransport durch Versuche mit Diffusionszellen	100
7.2.1	Versuchsaufbau	100
7.2.2	Ergebnisse zum Ionentransport durch Analyse der Zellflüssigkeiten	101
7.3	Vorversuche zur Anwendung der Laserablation an Epoxidharzbeschichtungen	103

7.4	Analyse zum zeitabhängigen Ionentransport mittels Laserablation	107
7.4.1	Versuchsaufbau	107
7.4.2	Ergebnisse zum zeitlichen Eindringverhalten verschieden geladener Ionen	109
7.5	Zusammenfassung zum Ionentransportverhalten in Epoxidharzen	112
8	Untersuchungen zur Korrosionsinitiierung von ECR bei vorhandenen Fehlstellen	114
8.1	Allgemein	114
8.2	Versuchsaufbau	114
8.3	Ergebnisse zum fehlstellenabhängigen kritischen Chloridgehalt bei ECR	115
8.4	Zusammenfassung	119
9	Untersuchungen zum aktiven Korrosionsverhalten von ECR	121
9.1	Allgemein	121
9.2	Vorversuche zur kathodischen Enthftung der Beschichtung in Lösung/Beton	121
9.2.1	Versuchsaufbau	121
9.2.2	Ergebnisse	124
9.2.3	Zusammenfassung	127
9.3	Numerische Untersuchungen zur Geometriekonstante	128
9.3.1	Allgemein	128
9.3.2	Versuchsaufbau	129
9.3.3	Ergebnisse	129
9.4	Quantifizierte Modellparameter anhand Makrokorrosionsversuchen in Lösung/Beton	131
9.4.1	Allgemein	131
9.4.2	Versuchsaufbau	131
9.4.3	Ergebnisse zum spezifischen Elektrolytwiderstand	137
9.4.4	Ergebnisse zur Treibspannung	139
9.4.5	Dokumentation und Ergebnisse zu Kathoden- und Anodenflächen	141
9.4.6	Ergebnisse zu den spezifischen Polarisationswiderständen	159
9.4.7	Auswertung gemessener Makrokorrosionsströme	161
9.4.8	Berechnung von Makrokorrosionsströmen anhand ermittelter Modellparameter	164
9.5	Untersuchungen zum Mikrokorrosionsanteil in Beton	176
9.5.1	Allgemein	176
9.5.2	Methodisches Vorgehen zur Bestimmung des Materialabtrags infolge Korrosion	178
9.5.3	Ergebnisse	181
9.6	Zusammenfassung	184
10	Ergebnisse zum Langzeitverhalten von ECR anhand Bauwerksuntersuchungen	192
10.1	Allgemein	192
10.2	Die Brücke „Schießbergstraße“ in Leverkusen (D)	192
10.2.1	Das Bauwerk	192

10.2.2 Ergebnisse am Bauwerk	193
10.3 Brücke in Spiez (CH)	194
10.3.1 Das Bauwerk	194
10.3.2 Ergebnisse am Bauwerk	196
10.4 Ergebniszusammenführung: Labor und Praxis	198
11 ECR unter Dauerschwingbeanspruchung – Bewertung anhand Bauteilversuchen	202
11.1 Allgemein	202
11.2 Versuchsaufbau	203
11.3 Ergebnisse	205
12 Zusammenfassung und Ausblick	207
12.1 Allgemein	207
12.2 Einleitungsphase	208
12.3 Korrosionsinitiierung	210
12.4 Schädigungsphase	211
12.5 Sonderuntersuchungen	216
12.6 Lebensdauerbetrachtung: BSt vs. ECR	216
12.7 Ausblick	219
Literaturverzeichnis	221
Anhang	231
Anhang A: Normen- und Richtlinienvergleich zu ECR	
Anhang B: Verwendete Betonen und Betonporenlösungen	
Anhang C: NMR	
Anhang D: Laserablation	
Anhang E: Makrokorrosionsversuche	
Anhang F: ECR unter Dauerschwingbeanspruchung	

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Ausgangslage

Stahlbeton ist nicht nur der Konstruktionswerkstoff des vergangenen Jahrhunderts, er wird sich wahrscheinlich auch in Zukunft aufgrund seiner vielgestaltigen Einsatzmöglichkeiten und niedrigen Herstellungskosten großer Beliebtheit erfreuen. Die Dauerhaftigkeit dieses Baustoffs ist eng mit dem Zustand bzw. der Funktionstüchtigkeit des im Beton eingebetteten Stahls verknüpft. Gelangen Schadstoffe ins Betongefüge, die entweder den Stahl angreifen (z.B. Chloride aus Tausalz) oder das den Stahl vor Korrosion schützende Milieu im Beton zerstören (Carbonatisierung), dann kann der Prozess der Bewehrungskorrosion beginnen. In einem fortgeschrittenen Stadium kann dies bis zum Verlust der Tragfähigkeit der Bewehrung führen.

Die Korrosion der Bewehrung ist weltweit eine der Hauptursachen für Schäden an Stahlbetonbauwerken und verschlingt hierdurch enorme Ressourcen. Dies gilt speziell für Verkehrsbauwerke, die direkt oder indirekt mit Tausalzen in den Wintermonaten in Berührung kommen. Dies führte dazu, dass z.B. von den rund 39.000 Brücken im deutschen Bundesfernstraßennetz, von denen rund 90% Stahl- oder Spannbetonbrücken sind, rund 45% Schäden aufwiesen, die eine Instandsetzung innerhalb der nächsten Jahre erforderlich macht (Stand 2012, [BMVI13]). Circa 71% der registrierten Schäden an Brückenbauwerken im deutschen Autobahnnetz können der Bewehrungskorrosion zugeordnet werden [SCHI07]; hiervon entfallen allein 66% auf die tausalzinduzierte (chloridinduzierte) Korrosion. Das Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung [BMVI13] schätzt den Bedarf für die Erhaltung der Bundesfernstraßen bis 2025 insgesamt auf über 3 Mrd. € jährlich ein. Dies wäre im Vergleich zum Jahr 2013 eine Steigerung von 0,5 Mrd. €. Im Jahr 2007 entfielen 82 Mio. € von einer Gesamtinvestition von 326 Mio. € im deutschen Autobahnnetz (d.h. circa 25%) allein auf Betoninstandsetzungen [HAAR09].

Vor diesem Hintergrund stellt die nachhaltige und systematische Erhaltung von Infrastrukturbauwerken eine zentrale Aufgabe für die Gesellschaft dar. Aufgrund limitierter Haushaltsmittel spielen hierbei besonders Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen über die gesamte Nutzungsdauer des Bauwerks eine große Rolle. Dabei ist zu beachten, dass eine Baumaßnahme nicht zwingend dann ökonomisch ist, wenn Planungs- und Herstellungskosten gering sind. Vielmehr kann eine Investition aus ökonomischer Sicht erst dann erschöpfend beurteilt werden, wenn neben den Neubaukosten auch alle relevanten Folgekosten von anfallenden Erhaltungsmaßnahmen bis hin zum Abriss in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen mit einfließen. Der Einsatz epoxidharzbeschichteter Bewehrung (ECR) könnte in dieser Hinsicht beim Neubau eine vielversprechende Option sein [ZINT11].

Seit Anfang der siebziger Jahre werden in den USA in großem Umfang epoxidharzbeschichtete Bewehrungsstähle (ECR) eingesetzt, um einen verbesserten Korrosionsschutz der Bewehrung bei aggressiven Umgebungsbedingungen, insbesondere bei Chlorideinwirkung, zu erreichen [ISECK87]. Mitte der achtziger Jahre begann man auch in der Schweiz und in Deutschland Richtlinien zu erarbeiten, die den Umgang mit diesem Produkt regeln sollten. Ende der achtziger Jahre wurden jedoch Schäden an Brückenbauten in Florida, USA, (Florida Key Bridges [SAGÜ94]) bekannt, bei denen epoxidharzbeschichtete Bewehrungen in Pfeilern in der Wasserwechsel- und Spritzwasserzone Korrosionsschäden in weniger als zehn Jahren nach der Herstellung gezeigt haben.

Nicht zuletzt wegen dieser Schäden und damit zusammenhängender Fragen zur generellen Dauerhaftigkeit beschichteter Bewehrungen kam die Anwendung epoxidharzbeschichteter Bewehrungen in der Schweiz und in Deutschland quasi beim Start schon wieder zum Erliegen. Auch die Gültigkeit zweier Richtlinien aus Deutschland [DIBT90] und der Schweiz [AST91] mit weit über dem Niveau der damaligen in den USA gültigen Regelwerke (ASTM A775 [ASTM07], 1. Ausgabe von 1981) liegenden Qualitätsanforderungen für epoxidharzbeschichtete Betonstähle änderte daran nichts. Die Anwendung in der Schweiz und Deutschland beschränkte sich deshalb nur auf wenige, bereits geplante Pilotprojekte. Erstmals in Deutschland wurde ECR 1987 in einer Rückkühlanlage der BASF SE eingesetzt [FEIN90]. Die durch die Schäden verursachte Skepsis gegenüber der Anwendung von ECR wurde durch mangelnde Langzeiterfahrung und durch die Empfindlichkeit des Produktes gegenüber Transport und Handhabung (Bildung von Fehlstellen in der Beschichtung sowie deren Auswirkung auf mögliche Korrosionsprozesse) verstärkt [SCHI90].

In den USA wurde ECR aufgrund des Negativbeispiels jedoch nur in einzelnen Bundesstaaten vom Markt genommen. In allen anderen Staaten wurde es weiter, in den meisten Staaten bis heute verwendet. Auch im Nahen Osten und vereinzelt in Asien fand die epoxidharzbeschichtete Bewehrung zunehmend Eingang in die Märkte [MCD11]. Die Produktionszahlen von ECR in 2011 sind nicht unerheblich:

- Nordamerika: 600.000 t/Jahr (Anteil von ECR an ges. Betonstahlproduktion: ca. 10-15%)
- Mittlerer Osten: 150.000 t/Jahr

Um den in Europa nach dem Negativbeispiel aufgeworfenen Fragen zur generellen Korrosionsschutzwirkung begegnen zu können, wurden in den neunziger Jahren von der europäischen Beschichtungsindustrie (Pulverhersteller und Betonstahlbeschichtungsbetriebe) erhebliche Anstrengungen unternommen, verloren gegangenes Vertrauen durch eine verbesserte Beschichtungstechnologie wieder herzustellen. Durch diese Anstrengungen entstanden verbesserte Beschichtungsstoffe und -verfahren, die deutlich höhere Korrosionswiderstände garantieren als die Beschichtungen der alten Generation [HART94].

Neben der Verbesserung der Beschichtungstechnologie war aber auch die Entwicklung von Prüftechniken erforderlich, die eine quantitative Bewertung der Beschichtungsqualität bezüglich der erreichbaren Lebensdauererlängerung von Bauwerken durch den Einsatz beschichteter Bewehrung ermöglichen. Über erste Ansätze wurde in den neunziger Jahren berichtet [SCHI94a; SCHI96]. Aufgrund der in Europa nie richtig entwickelten Nachfrage verlagerte sich auch auf Seiten der Hersteller das wirtschaftliche Interesse an dem Produkt in Richtung anderer Anwendungsbereiche (z.B. Pipeline-Beschichtung), so dass solche Ansätze im Bewehrungsbereich in den letzten zwei Jahrzehnten zunächst nicht weiter verfolgt wurden.

Inzwischen haben die wenigen damals in Europa ausgeführten Pilotprojekte ein Alter von gut 20 Jahren erreicht. Zwei Objekte (jeweils eine Brücke in Deutschland und der Schweiz) konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit intensiv untersucht werden (siehe Kapitel 10). Hierdurch gewonnene neue Erkenntnisse zur Langzeitstabilität der Beschichtung sowie ein deutlich gesteigertes Verständnis von Korrosionsmechanismen an in Beton eingebetteten Stählen [SCHI12a; SCHI12b] rechtfertigen

eine umfassende Neubewertung der Korrosionsschutzwirksamkeit von epoxidharzbeschichteter Bewehrung (ECR mit/ohne Fehlstellen) im Vergleich zu unbeschichtetem Betonstahl (BSt).

1.2 Motivation

Nicht zuletzt wegen den großen volkswirtschaftlichen Aufwendungen für die Instandsetzung von Schäden an Infrastrukturbauwerken beschäftigten sich diverse Forschungsarbeiten bis Ende der 1990er Jahre intensiv mit den Ursachen und folglich den maßgebenden Schädigungsmechanismen. Ausgangspunkt und Arbeitshypothese vieler dieser Arbeiten stellte der 1982 von TUUTTI [TUU82] entwickelte vereinfachte Ansatz zur Beschreibung des Schädigungsverlaufs der chloridinduzierten Korrosion dar. Hierbei wird der Schädigungsverlauf in folgende Phasen unterteilt:

1. Einleitungsphase:
Infolge der hohen Alkalität des Betons wird der Stahl durch eine schützende Oxidschicht (Passivschicht) geschützt. Chloride liegen an der Betonoberfläche an und dringen über Transportprozesse bis zum Stahl im Beton vor. Die Bewehrung liegt noch komplett im passiven Zustand vor.
2. Zeitpunkt der Korrosionsinitiierung (Depassivierung):
Überschreiten die auf Bewehrungshöhe ankommenden Chloride einen bestimmten kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt, wird die schützende Passivschicht der Bewehrung lokal zerstört. Man spricht bei diesem Vorgang von einer lokalen Depassivierung der Bewehrung. An diesen Initiierungspunkten liegt der Stahl „korrosionsbereit“ vor.
3. Schädigungsphase (aktive Korrosion):
Nach der Depassivierung beginnt der eigentliche aktive Korrosionsprozess. Dieser elektrochemische Vorgang bewirkt einen Materialabtrag, der sich bis hin zu tragfähigkeitsrelevanten Querschnittsverlusten steigern kann. In dieser Phase können vom Planer individuelle Grenzzustände wie z.B. der Gebrauchstauglichkeit (SLS) bzw. der Tragfähigkeit (ULS) aufgestellt werden, die nach Überschreiten mit Handlungsmaßnahmen (z.B. Instandsetzungsmaßnahmen) verknüpft sind.

In Bild 1-1 ist der Schädigungsfortschritt über die zuvor genannten Phasen skizziert.

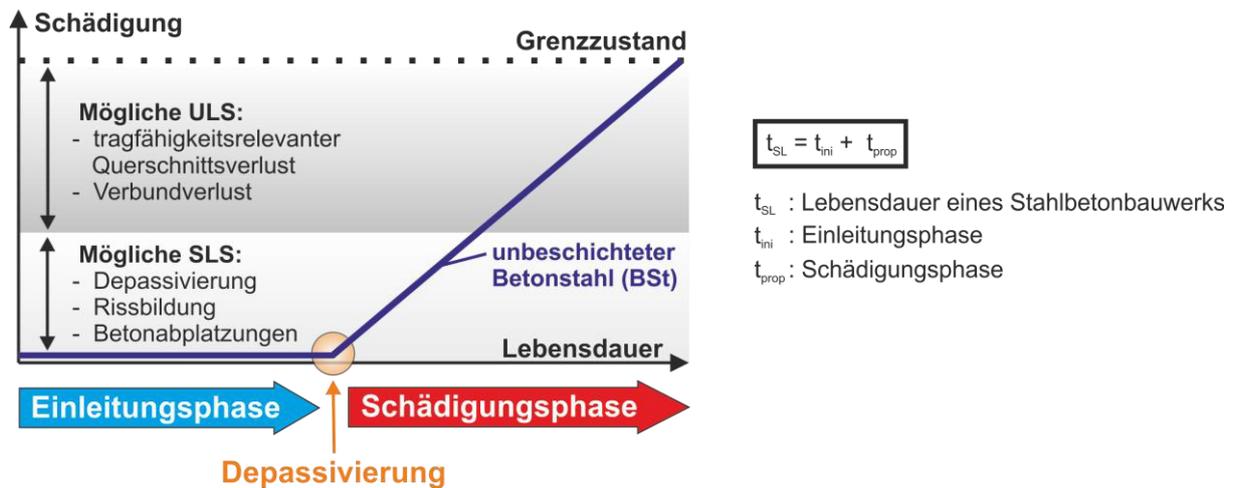


Bild 1-1: Schematischer Schädigungsverlauf der chloridinduzierten Korrosion eines Stahlbetonbauteils nach Tuutti [Tuutti82]

Diverse Forschungsarbeiten beschäftigten sich zunächst mit dem Thema der Korrosion ausgelöst durch Chloride. Weitere Forschungsziele waren dann, die Grundlagen zur Entstehung sowie den Ablauf des chloridinduzierten Korrosionsprozesses von Stahl in Beton naturwissenschaftlich zu erklären, siehe z.B. [DUR00; TANG96; BREI97; SCHI88; NÖG90; RAU92]. Mit dem Ziel, einen ganzheitlichen Modellansatz zur Beschreibung des Schädigungsverlaufs zu entwickeln, wurde z.T. parallel begonnen, die vorhandenen Bausteine aus der Forschung in Modellansätzen zusammenzuführen. Derzeit stehen anerkannte probabilistische Modelle [GEH00; FIB06] zur Beschreibung der Einleitungsphase bis zur Depassivierung zur Verfügung („Chloridtransportmodell“). Mit Hilfe dieser Modelle können heutzutage Stahlbetonbauwerke in der Einleitungsphase bewertet sowie Zustandsprognosen berechnet werden, vgl. [FIB15].

Neuere Forschungsarbeiten aus den letzten Jahren widmeten sich dem Schädigungsverlauf eines Stahlbetonbauteils in der aktiven Korrosionsphase (hier speziell die DFG-Forschergruppe 537: [SCHI12a; SCHI12b]). Ziel hierbei war die Schädigungsphase mit einem probabilistischen Modell zu erfassen und das bestehende Lebensdauerbemessungskonzept (bisher auf Einleitungsphase beschränkt) auf die Schädigungsphase zu erweitern.

In Gleichung 1 ist die grundlegende Arbeitshypothese der DFG-Forschergruppe 537 abgebildet. Es handelt sich um ein Schädigungsmodell für die Bewehrungskorrosion, welches aus einem Makrozell- und einem Mikrokorrosionsanteil besteht. Der Gesamtkorrosionsstrom I_{corr} stellt sich als Summe aus Makrozell- und Mikrozellaktivität dar.

$$I_{corr} = I_{macro} + I_{micro} = \frac{\Delta E}{R_{P,C} + R_{P,A} + R_{el}} + I_{micro} \quad (\text{Gleichung 1})$$

I_{corr} :	Absoluter Gesamtkorrosionsstrom	[A]
I_{macro} :	Korrosionsstrom infolge Makrozellkorrosion	[A]
I_{micro} :	Korrosionsstrom infolge Mikrozellkorrosion	[A]
ΔE :	Treibspannung des Makrozelelements	[V]
$R_{P,C}$:	Absoluter Polarisationswiderstand der Kathode	[Ω]

$R_{P,A}$: Absoluter Polarisationswiderstand der Anode $[\Omega]$

R_{el} : Absoluter Elektrolytwiderstand im Makroelement $[\Omega]$

Für eine reale Berechnung der Korrosionsstromdichte des Gesamtsystems (i_{corr}) müssen einzelne Modellparameter aus Gleichung 1 in messbare Größen überführt werden. Die vollständige Arbeitshypothese der DFG-Forschergruppe 537 ist in Gleichung 2 abgebildet. Weiterführende Erläuterungen zum Modell sowie dessen Parametern sind Kapitel 2.2 zu entnehmen.

$$i_{corr} = \frac{1}{A_A} \cdot \left(\frac{E_{0,C} - E_{0,A}}{\frac{r_{P,C}}{A_C} + \frac{r_{P,A}}{A_A} + \frac{\rho_{el}}{k}} + I_{micro} \right) \quad (\text{Gleichung 2})$$

i_{corr} : Korrosionsstromdichte des Gesamtsystems $[A/m^2]$

A_A : Anodenfläche (korrodierende Stahloberfläche) $[m^2]$

A_C : Kathodenfläche $[m^2]$

$E_{0,C}$: Ruhepotential der Kathode $[V]$

$E_{0,A}$: Ruhepotential der Anode $[V]$

$r_{P,C}$: Integraler spezifischer Polarisationswiderstand der Kathode $[\Omega m^2]$

$r_{P,A}$: Integraler spezifischer Polarisationswiderstand der Anode $[\Omega m^2]$

ρ_{el} : Spezifischer Elektrolytwiderstand $[\Omega m]$

k : Geometriekonstante der Makrozelle $[m]$

I_{micro} : Korrosionsstrom infolge Mikrozellkorrosion $[A]$

Die drei parallel ablaufenden elektrochemischen Teilprozesse (an Anode, Kathode und im Elektrolyten) unterliegen zeitlichen Veränderungen. Die Ursachen hierfür sind vielfältig und beeinflussen sich zum Teil gegenseitig. Beispielsweise kann eine korrosionsbedingte Deckschichtbildung im Anodenbereich zu einer positiven Verschiebung des Ruhepotentialwerts ($E_{0,A}$) führen. Als weitere Folge der gebildeten Eisenoxidschicht ist i.d.R. mit einer Änderung des Ladungsdurchtritts an der Anode ($R_{P,A}$) zu rechnen. Infolgedessen oder auch davon unabhängig werden sich anodische und kathodische Flächen über die Zeit verändern. Anodenflächen (A_A) können wachsen und sich z.B. zusammenschließen, Kathodenflächen können je nach klimabedingtem Feuchtezustand und der damit verbundenen Reichweite der Polarisierbarkeit wachsen bzw. sich verkleinern (A_C). Alle Änderungen an den Elektrodenflächen (A_A und/oder A_C) wirken sich letztlich direkt auf die geometrische Ausbreitung des Makrokorrosionselements (k) aus.

Der Ursprung des dargestellten Schädigungsmodells geht auf ein Makrozellkorrosionsmodell von SCHWENK [16] zurück. Damalige Intension war, den Korrosionsstrom galvanisch gekoppelter Metalle mit unterschiedlichen Ruhepotentialen zu berechnen. Basis des Modells ist das Ohm'sche Gesetz, bei dem Strom über den Quotienten aus Potentialdifferenz und Systemwiderstand (anodischer, kathodischer und elektrolytischer Teilprozess) berechnet wird. Die Übertragbarkeit auf den Fall der Bewehrungskorrosion wurde von RAUPACH [RAU92] nachgewiesen. Da das ursprüngliche Makrozellkorrosionsmodell den Stromanteil aus Mikrokorrosion vernachlässigt, wurde das Modell um den Term I_{micro} ergänzt. Da das gezeigte Modell alle wesentlichen Mechanismen der Bewehrungskorrosion

abdeckt und alle korrespondierenden Modellparameter experimentell bestimmbar sind, wurde das Modell auch in dieser Arbeit als Arbeitshypothese zur Untersuchung des Schädigungsverlaufs epoxidharzbeschichteter Bewehrung herangezogen. Etwaige Unterschiede im Schädigungsverlauf von ECR und BSt (z.B. hinsichtlich gemessener Makrokorrosionsströme) können dann anhand unterschiedlicher über die Zeit bestimmter Modellparameter quantifiziert werden. Hierzu sind experimentelle Versuche notwendig, in denen Ergebnisse aus Prüfserien von ECR sowie Serien von BSt vergleichend über die Versuchsdauer gegenübergestellt werden können (siehe Kapitel 9).

Speziell folgende neue Erkenntnisse innerhalb der DFG-Forschergruppe sollten es ermöglichen, die Korrosionsschutzwirkung von ECR gegenüber BSt neu zu bewerten und zu validieren:

- Neue Ergebnisse zum zeitabhängigen Verhalten elektrochemischer Kenngrößen (vgl. $R_{P,A/C}$ über t) bei der chloridinduzierten Korrosion von Stahl in Beton, siehe [HARN12].
- Neue Ergebnisse zum Mechanismus / zur Entwicklung der Mikrokorrosion sowie Möglichkeiten zur Ableitung von Mikrokorrosionsanteilen im Verhältnis zur Gesamtkorrosion (vgl. I_{micro}), siehe [BECK12].
- Neue Erkenntnisse anhand numerischer Simulationen hinsichtlich des Geometrie-Effektes bei Makrozellkorrosion (vgl. k) und dessen Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit, siehe [WAR12].

1.3 Ziele und Aufbau dieser Arbeit

Der im vorangegangenen Kapitel beschriebene neue Kenntnisstand zum Schädigungsverlauf der chloridinduzierten Korrosion bei konventionellem Betonstahl (BSt) und die hierdurch geschaffene Möglichkeit die einzelnen Phasen (Einleitungs- und Schädigungsphase) mit Modellen zu quantifizieren, liefert die Basis, auch andere/neue Bewehrungssysteme (hier ECR) hinsichtlich ihrer Korrosionsschutzwirkung vergleichend einzuordnen. Sind die Schädigungsmechanismen von BSt mit dem neuen Produkt/System vergleichbar, dann kann auch ein quantitativer Vergleich bzw. Bewertung des neuen Systems (ECR) erfolgen.

Die Intention des Einsatzes epoxidharzbeschichteter Bewehrung (höhere Investitionskosten im Vergleich zu BSt) wird in der Praxis durch einen höheren wirksamen Korrosionsschutz und eine damit verbundene höhere Lebensdauer gerechtfertigt. Auch wenn die generelle Wirksamkeit von ECR anhand Laboruntersuchungen vielfach dokumentiert wurde (z.B. in [LEE04], [KAH98], [HART01], [STUR10] oder [ERDO01]), fallen die Berichte zum Korrosionsschutzpotential im Praxisfall am Bauwerk deutlich heterogener aus. Erste Ansätze und Erklärungsversuche zu Hintergründen und beteiligter Effekte wurden bisher meist nur qualitativ formuliert [ELS90], [SCHI90]. Das dargestellte Arbeitsmodell in Gleichung 2 hingegen erlaubt erstmalig die Haupteinflussgrößen eines Korrosionsprozesses anhand messbarer Modellparameter über einen bestimmten Versuchszeitraum ganzheitlich zu erfassen und zu quantifizieren. Ziel ist es, quantitative Aussagen zum gesamten Korrosionsprozess von ECR im Vergleich zu BSt zu treffen. Dies betrifft die Einleitungs- und Schädigungsphase inklusive kombinierter Betrachtung von Makro- und Mikrokorrosion.

Trotz aller Anstrengungen kann auch bei einem sorgsam durchgeführten Herstellungsprozess und einer sorgfältigen Baustelleninstallation für den eingebauten Zustand kein komplett fehlerstellenfreies Produkt (ECR) garantiert werden. Die Fragestellung des Korrosionsfortschritts eines Systems mit keinen oder gerade noch tolerierbaren Fehlerstellen ist Gegenstand dieser Arbeit. In Bild 1-2 ist der mögliche Korrosionsschutzeffekt (ESL: engl. Extra-Service-Life, INI: engl. Initiation, PROP: engl. Propagation) von ECR im Vergleich zu unbeschichtetem Betonstahl (BSt) über die Lebensdauer schematisch dargestellt.

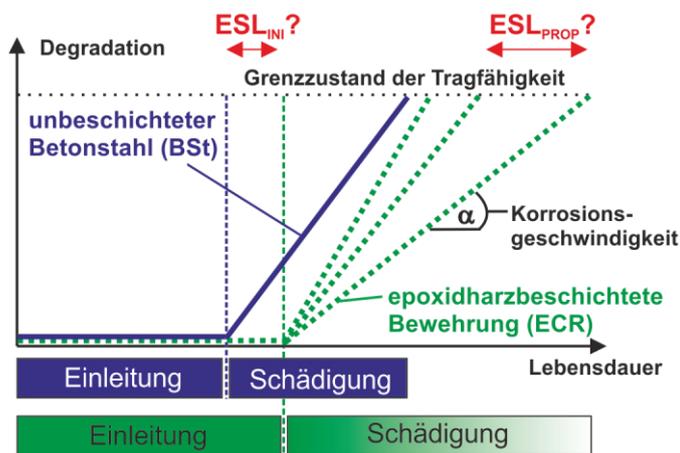


Bild 1-2 Möglicher Korrosionsschutzeffekt epoxidharzbeschichteter Bewehrung (ECR) im Vergleich zu unbeschichtetem Betonstahl (BSt)

Im Unterschied zu BSt beschreibt die Einleitungsphase bei ECR eine intakte bzw. normgemäße Beschichtung mit einer maximal zulässigen Anzahl an kleinen Fehlerstellen, sogenannten „pinholes“. Die Einleitungsphase endet im Fall ECR bzw. BSt sobald an einer exponierten Stahloberfläche der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt überschritten wird und lokal eine Depassivierung stattfindet (Übergang in die Schädigungsphase). Ein großer Unterschied von ECR und BSt liegt in den zur Korrosionsinitiation zur Verfügung stehenden Flächen. Bei ECR mit normgemäßer Beschichtung sind lediglich etwaige kleine Fehlerstellen den depassivierenden Medien (z.B. Chlorid) ausgesetzt. Bei BSt hingegen ist die gesamte Stahloberfläche eine mögliche Angriffsfläche für Chloride.

Das gesamte Korrosionsschutzpotential von ECR gegenüber BSt (ESL_{TOTAL}) kann prinzipiell als Summe der in Einleitungs- (ESL_{INI}) und Schädigungsphase (ESL_{PROP}) erreichten Vorteile gegenüber BSt verstanden werden.

Zur Zielerreichung müssen in Einleitungsphase und Schädigungsphase von ECR unterschiedliche Fragestellungen beantwortet werden. In Bild 1-3 ist der Aufbau der vorliegenden Arbeit dargestellt.

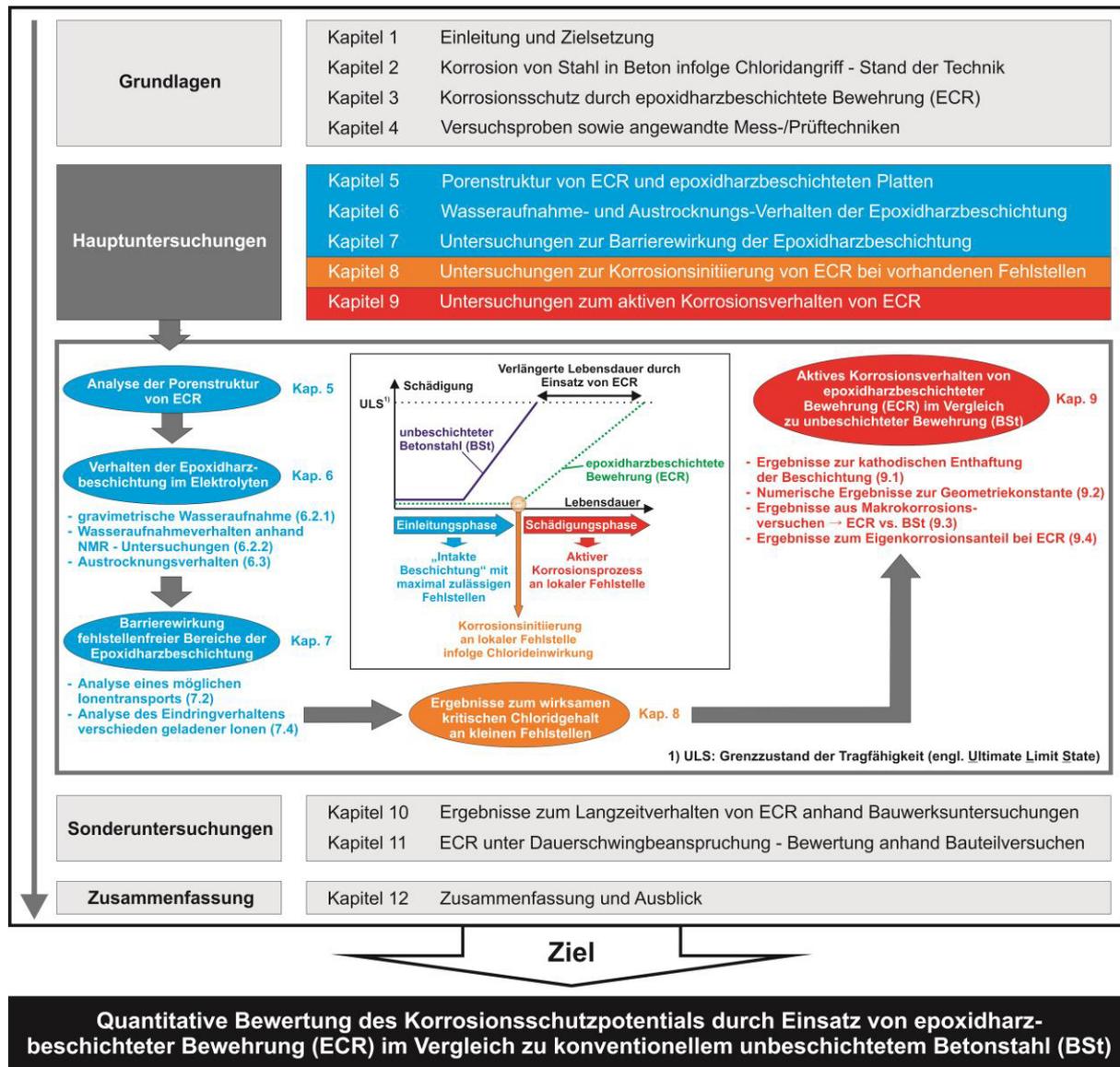


Bild 1-3: Aufbau sowie Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Die Arbeit gliedert sich in vier Hauptblöcke: Grundlagen, Hauptuntersuchungen, Sonderuntersuchungen und Zusammenfassung.

Im ersten Block (Grundlagen: Kapitel 1 bis 4) werden die für das Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen und die neuen Erkenntnisse zur Korrosion von unbeschichtetem Stahl in Beton erläutert. Danach wird der Untersuchungsgegenstand vorgestellt, die epoxidharzbeschichtete Bewehrung. Die Ausführungen widmen sich im Wesentlichen dem Produkt und seinem Herstellungsprozess sowie den potentiellen Hypothesen zu dessen Wirkung. Dann folgt eine kurze Vorstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben sowie der angewandten Mess- und Untersuchungsmethoden.

Der zweite Block (Hauptuntersuchungen: Kapitel 5 bis 9) beschäftigt sich mit den wesentlichen Laboruntersuchungen. In einem ersten Schritt wurde die Porenstruktur der zur Verfügung stehenden beschichteten Proben analysiert. Anschließend wurde versucht, die einzelnen Themenkomplexe den nach Tuutti definierten Phasen zuzuordnen. Passend zur transportbedingten Einleitungsphase wird demnach das Verhalten der vornehmlich fehlstellenfreien Epoxidharzbeschichtung im Elektrolyten

untersucht. Im Fokus stehen hier das Wasseraufnahme- und Austrocknungsverhalten der reinen Epoxidharzbeschichtung in künstlicher Porenlösung sowie in Beton. Findet eine Wasseraufnahme statt, stellt sich die Frage, ob und wenn ja, wie leicht Ionen vom Elektrolyten (z.B. Chlorid) in die Beschichtung eindringen bzw. wie hoch letztlich die Barrierewirkung der Beschichtung gegen eindringende Ionen ist. Am Übergangspunkt zwischen Einleitungs- und Schädigungsphase wird der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt an ECR-Proben mit kleinen definierten Fehlstellen in Lösungsversuchen untersucht. Passend zur Schädigungsphase wird das aktive Korrosionsverhalten von ECR im Vergleich zu BSt untersucht. Hierbei stehen Makrokorrosionsversuche in künstlicher Porenlösung sowie in Beton im Vordergrund. Es werden Prüfserien mit unterschiedlichen Fehlstellenanteilen im Fall von ECR gegenüber Referenzserien (BSt) betrachtet. Anhand über die Versuchsdauer bestimmten Parameter aus dem Arbeitsmodell sollen die wesentlichen Einflussfaktoren zur Beschreibung des Korrosionsverhaltens von ECR ermittelt und in Relation zu Ergebnissen parallel geprüfter Referenzserien (BSt) gesetzt werden. Nach Ende der Versuche wird erstmalig der Mikrokorrosionsanteil von ECR mit einem neuen Verfahren bestimmt.

Im dritten Hauptblock (Kapitel 10 bis 11) werden mit Sonderuntersuchungen spezielle Aspekte wie das Langzeitverhalten von ECR in Beton anhand Bauwerksuntersuchungen und die Dauerschwingbeanspruchung von ECR in Bauteilversuchen untersucht. Die Langzeitbeständigkeit von ECR wird beispielsweise anhand zweier mehr als 20 Jahre alter Brückenbauwerke aus Deutschland und der Schweiz überprüft.

Im letzten Hauptblock (Kapitel 12) steht die Verknüpfung der Einzelergebnisse durch eine zielorientierte Zusammenfassung im Vordergrund. Im Kontext der Zielstellung wird dann eine quantitative Bewertung des Korrosionsschutzpotentials möglich sein, sowie auf dieser Basis ein Ausblick gegeben.

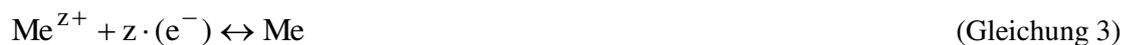
2 Korrosion von Stahl in Beton infolge Chloridangriff – Stand der Technik

2.1 Die Einleitungsphase - Von Passivität bis Depassivierung

2.1.1 Passivität

Bewehrungsstahl ist aus thermodynamischer Sicht instabil, da das Material im energieintensiven Herstellungsprozess auf ein höheres und damit instabiles Energieniveau gehoben wurde. Als Beispiel ist hier die Verhüttung natürlich vorkommender Eisenerze (FeO) zu Roheisen (Fe) zu nennen. Generell ist ein System nur dann stabil, wenn es sich in einem energetisch günstigen Zustand, also auf dem niedrigsten Energieniveau befindet. Durch den Korrosionsprozess gelangen Metalle wieder in ihren stabilen Ausgangszustand zurück (z.B. FeO).

Eine grundlegende Voraussetzung zur elektrochemischen Korrosion ist die Ausbildung einer Potentialdifferenz zwischen den beteiligten Elektroden. Unter einem elektrochemischen Potential wird die Ionisierbarkeit eines Metalls in einem bestimmten Elektrolyten verstanden. Kommt ein unedles Metall mit einem Elektrolyten in Berührung, stellt sich an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt ein Gleichgewichtszustand zwischen i.d.R. positiv geladenen Metallkationen (z.B. Me^+) an der Metalloberfläche und den negativ geladenen Elektroden (e^-) im Metall ein. Ursache hierfür sind die unterschiedlichen chemischen Potentiale von Metall und Elektrolyt. Die allgemein ablaufende Ausgleichsreaktion ist in Gleichung 3 dargestellt:



An der Metalloberfläche gehen Metallkationen in Lösung während Elektroden zurückbleiben, d.h., das Metall lädt sich negativ auf. Durch die Bildung von weiteren Metallkationen entsteht an der Phasengrenze ein elektrisches Feld, welches eine weitere Bildung von Metallkationen zunehmend behindert. Die in Lösung gegangenen Metallkationen versuchen sich der Metalloberfläche möglichst weit zu nähern. Letztlich bildet sich eine sogenannte Ladungsdoppelschicht zu beiden Seiten der Phasengrenzen aus [HAM98].

In Lösung gegangene Metallkationen werden aufgrund des elektrischen Feldes der Doppelschicht nah an der Stahloberfläche gehalten und reagieren dort bevorzugt mit Sauerstoff und Wasser zu Metalloxiden (MeO) bzw. -hydroxiden. Die Art der gebildeten Metallverbindungen wird vornehmlich vom pH-Wert des Elektrolyten sowie dem Potential des Metalls bestimmt. Welche Verbindung dabei die stabilste ist, kann aus den Gesetzen der Thermodynamik abgeleitet werden. In dieser Arbeit ist das System „Eisen in wässriger Lösung“ von besonderer Bedeutung. Bild 2-1 zeigt die Zusammenhänge aus den Daten der Nernst'schen Gleichungen nach POURBAIX [POU64].

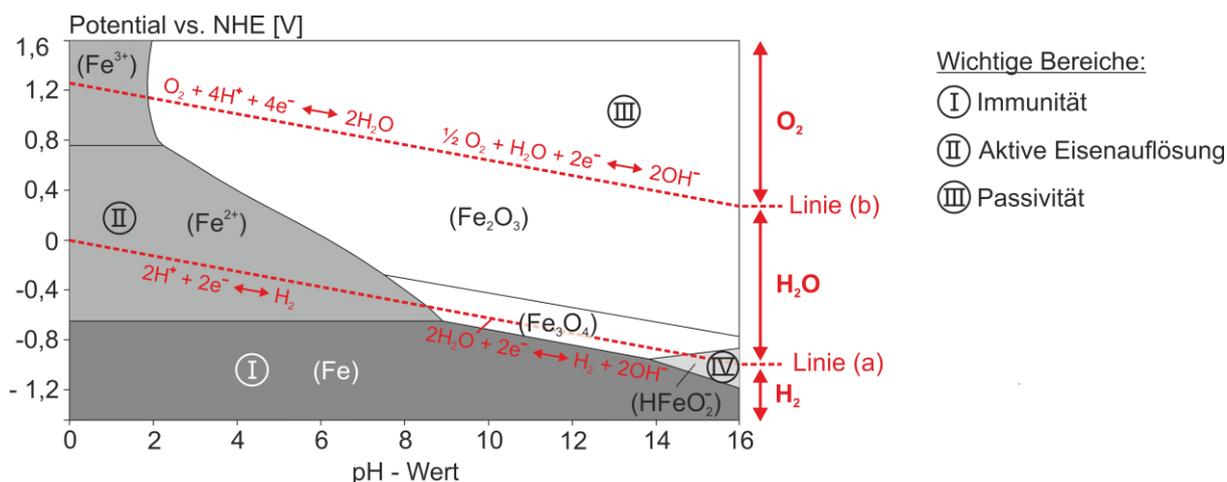


Bild 2-1: pH-Wert-Potential-Diagramm für Eisen in wässrigen Lösungen bei 25°C und einer Eisenionenkonzentration $C[\text{Fe}^{2+}]$ bzw. $C[\text{Fe}^{3+}]$ von 10^{-6} mol/l nach [POU64]

Neben den Gleichgewichtspotentialen der Sauerstoffelektrode (Linie a) enthält Bild 2-1 die Gleichgewichtspotentiale der Wasserstoffelektrode (Linie b) sowie deren mögliche Redoxreaktionen. Zwischen beiden Linien liegt der Existenzbereich des Wassers. Oberhalb bzw. unterhalb der beiden Linien wird das Wasser in Abhängigkeit des pH-Wertes zersetzt. Dabei kommt es unterhalb der Linie (a) zu einer Zersetzung unter Bildung von Wasserstoff und OH^- -Ionen. Oberhalb der Linie (b) zersetzt sich das Wasser hingegen unter Bildung von Sauerstoff und Wasserstoffionen.

Für die Korrosion von Stahl können drei wichtige Bereiche im pH-Wert-Potential-Diagramm unterschieden werden (siehe Bild 2-1). Um die Dauerhaftigkeit von Stahl zu gewährleisten, sind die Bereiche der Immunität (I) bzw. Passivität (III) durch geeignete Maßnahmen sicherzustellen. In Abhängigkeit des pH-Wertes entstehen unterschiedliche Korrosionsprodukte, z.B. im Bereich (II) bzw. der aktiven Eisenauflösung bilden sich vornehmlich $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Im baupraktisch relevanten pH-Bereich ($\text{pH} = 12 - 14$) bilden sich im Bereich III feste Korrosionsprodukte aus, die an der Stahloberfläche einen dichten und wenige Nanometer dicken Oxidfilm entstehen lassen und eine weitere Auflösung des darunter liegenden Stahls praktisch vollständig unterbinden [KAE90]. Man spricht hier bei diesem Vorgang von einer Passivierung der Stahloberfläche. Verantwortlich für die hohe Alkalität des Betons ist die den Stahl umgebende alkalische Porenlösung (durch Calciumhydroxid gepufferte Kalium-/Natriumhydroxid-Lösung). In diesem Milieu bildet sich die erwähnte passivierende Oxidschicht gleich nach dem Betonieren aus.

Das passive Verhalten von Stahl in hochalkalischen Elektrolyten ist eine Grundvoraussetzung für die Dauerhaftigkeit des Materials Stahlbeton. Diese Grundbedingung ist i.d.R. bei der Einbettung von Stahl in Beton mit pH-Werten > 10 gegeben und nicht zuletzt auch einer der Hauptgründe für den Siegeszug dieses einzigartigen Verbundwerkstoffs seit seiner Erfindung vor mehr als 150 Jahren.

2.1.2 Depassivierung und der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt

Der Zusammenbruch der Passivschicht wird als Depassivierung bezeichnet und markiert den Übergangspunkt zwischen Einleitungs- und Schädigungsphase. Verantwortlich für diesen Vorgang sind vornehmlich zwei Mechanismen: Die Carbonatisierung des Betons (Verringerung des pH-Wertes des Betons) und / oder das Eindringen von Chloriden.

Weltweit wird ECR primär als Schutzsystem gegen chloridinduzierte Bewehrungskorrosion eingesetzt. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ausschließlich dieser Schädigungsmechanismus betrachtet.

Generell sind für das Eindringen der an der Betonoberfläche anliegenden Chloride verschiedene Transportmechanismen (vornehmlich Diffusion, Konvektion und Dispersion) oder deren Kombination verantwortlich. Von chloridinduzierter Korrosion sind besonders Stahlbetonbauteile betroffen, die Meerwasser (z.B. Gründungspfeiler von Brücken) oder Tausalzen (z.B. Brückenkappen oder Tiefgaragendecken) ausgesetzt sind. Für die chloridinduzierte Korrosion sind lediglich die freien und ungebundenen Chloride von Bedeutung. Als Transportmedium kommt dem Wasser eine entscheidende Bedeutung zu. Je nach Feuchtegehalt und Porosität des Betons können Chloride beispielsweise kapillar oder über Diffusion transportiert werden. Je nach Transportprozess kann das Chlorideindringen mit Hilfe mathematischer Modelle abgeschätzt werden, siehe [LUP07], [RUCK06]. Durchdringen die Chloride die Betondeckung und erreichen den Bewehrungsstahl in einer bestimmten kritischen Konzentration, wird die Passivschicht lokal zerstört. Der Gehalt dieser frei beweglichen Chloride wird als kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt (Cl_{crit}) bezeichnet. Der kritische Chloridgehalt kann vereinfacht als der Chloridgehalt definiert werden, unterhalb dessen der Bewehrungsstahl im Beton weiterhin passiv vorliegt und oberhalb welchem Korrosion einsetzt. Über den Grenzwert für unbeschichteten Bewehrungsstahl (BSt) im Beton herrscht in der Literatur Uneinigkeit [ALO00; ANG09; BREI97]. Als akzeptiert gilt jedoch, dass er in erster Linie vom pH-Wert der Betonporenlösung, vom Stahlpotential, und von den Bedingungen an der Stahl/Beton-Grenzfläche abhängt (siehe Kapitel 2.1.3). Um dem Einfluss der schützenden Alkalität der Betonporenlösung Rechnung zu tragen, wird er vielfach als Verhältnis der Konzentrationen von Chlorid- zu Hydroxidionen ausgedrückt, kurz Cl^-/OH^- . Auch wenn die entsprechenden Literaturwerte über einen weiten Bereich streuen, dürfte das kritische Verhältnis Cl^-/OH^- für gewöhnlichen Bewehrungsstahl in einer alkalischen Lösung in der Größenordnung 0,1 bis 2 liegen [ANG09]. Ausgedrückt als totaler Chloridgehalt im Beton bezogen auf das Zementgewicht liegen in der Praxis übliche Werte für den kritischen Chloridgehalt in einem Bereich von 0,2 bis 1,0 M.-%. In [BREI01] werden kritische Chloridgehalte mit Korrosionswahrscheinlichkeiten verknüpft, siehe Bild 2-2.

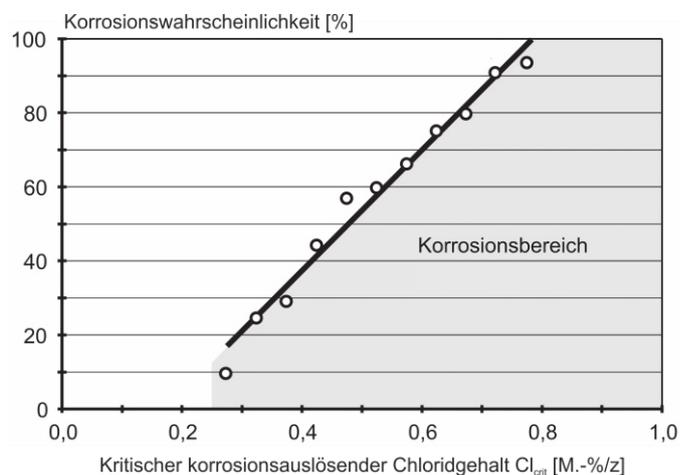


Bild 2-2: Zusammenhang von Korrosionswahrscheinlichkeit und kritischem korrosionsauslösendem Chloridgehalt Cl_{crit} nach [BREI01]

Hier kann abgelesen werden, dass bei Chloridwerten $< 0,25 \text{ M.-%/z}$ die Korrosionswahrscheinlichkeit unter 10% liegt. Ab einem Gehalt von $0,85 \text{ M.-%/z}$ tritt unter den Versuchsbedingungen, die BREIT wählte, mit 100%iger Wahrscheinlichkeit Korrosion ein. Normativ [DIN01; EN01] wird der bei der Herstellung von Beton maximal zulässige Gesamtchloridgehalt in der Praxis auf $0,4 \text{ M.-%/z}$ begrenzt.

2.1.3 Einflussgrößen auf den kritischen Chloridgehalt

Der kritische Chloridgehalt von Stahl in Beton ist keineswegs ein fester Wert, sondern vielmehr eine statistische Größe, die von einer Reihe von Einflussfaktoren abhängt. Darunter fallen die Eigenschaften des Stahls und des umgebenden Betons genauso wie die Umgebungs- und Versuchsbedingungen, bei denen der kritische Chloridgehalt experimentell bestimmt wird. Erklärbar wird dies durch die Tatsache, dass der wirksame kritische Chloridgehalt umso kleiner ausfällt, desto mehr „negative“ Einflussfaktoren lokal an einer bestimmten Stelle an der Stahloberfläche zusammenfallen (vgl. auch Kapitel 3.4.4). Versuchstechnisch wird der kritische Chloridgehalt meist als die geringste Chloridkonzentration definiert, in der bei einem Einzelexperiment lokal eine Depassivierung der Stahloberfläche festgestellt wurde. Bedingt durch diese übliche Konvention spielt die Anzahl der durchgeführten Einzelexperimente sowie die individuelle Probengröße (hier speziell die exponierte Stahllänge) eine entscheidende Rolle. Nicht zuletzt verbindet man den kritischen Chloridgehalt deswegen nicht mit einer konstanten Größe, sondern vielmehr mit einer Depassivierungs- bzw. Korrosionswahrscheinlichkeit, die mit zunehmenden Chloridkonzentrationen ansteigt, vgl. Bild 2-2.

In Bild 2-3 sind die wesentlichen Einflussfaktoren auf den kritischen Chloridgehalt bei BSt zusammengefasst. Für eine weiterführende Diskussion wird auf [BRE97], [DAU06] bzw. [LI01] verwiesen.



Bild 2-3: Einflussgrößen auf den kritischen, korrosionsauslösenden Chloridgehalt von Stahl in Beton (nach [DAU06])

Nachfolgend werden im Wesentlichen die für die epoxidharzbeschichtete Bewehrung relevanten Einflussfaktoren erläutert:

Betontechnologische Einflüsse auf den kritischen Chloridgehalt

Generell wirken in der Porenlösung nur ungebundene und damit freie Chloride korrosionsauslösend. Speziell das alkalische Milieu des den Stahl umgebenden Betons bestimmt in hohem Maße den kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt. Neben dem klassischen externen Chlorideintrag, z.B. durch Tausalze in der Praxis oder intermittierende Laborbeaufschlagung können Chloride auch in den Ausgangsstoffen des Betons enthalten sein. Aus versuchstechnischen Gründen werden Chloride z.T. auch beim Mischen zugegeben. Diese sogenannten internen Chloride können während der Hydratation über die Phasen des Zementklinkers gebunden werden. Nach [STA01] können je nach Umgebungsbedingung bis zu 0,25 M.-% Chlorid bei der Bildung der CSH-Phasen eingebaut werden. Auch erhärteter Beton besitzt ein gewisses Chloridbindevermögen. Verantwortlich hierfür ist im Wesentlichen der Bindemittelgehalt an C_3A - bzw. C_4AF [STA01].

Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des Stahls

Diverse Veröffentlichungen ([LI01]; [MAM96]; [MOH05]) belegen, dass der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt mit einer durch mechanische Behandlung vergleichmäßigten bzw. homogenisierten Stahloberfläche ansteigt. Eine Oberflächenvorbehandlung wie z.B. Sandstrahlen entfernt die Walzhaut und etwaig vorhandenen Flugrost (Oxide). Mit steigender Intensität der Stahlvorbehandlung (z.B. Schleifen oder Polieren) werden auch lokale Fehlstellen an der Stahloberfläche, welche als Korrosionskeime fungieren können, reduziert. In Abhängigkeit des Grades der Oberflächenfeinheit können sich dichtere und nahezu fehlerstellenfreie Passivschichten ausbilden. Die höchsten kritischen Chloridgehalte sind demnach an polierten Stahloberflächen zu erwarten, siehe Bild 2-4. Mittels Sandstrahlen wurden bei Versuchen von LI ET AL. [LI01] die Stahloberflächen gereinigt und gleichmäßig angeraut. Diese Maßnahme führte in Lösungsversuchen zu einer Verdopplung des korrosionsauslösenden Chloridgehalts im Vergleich zu unbehandelten Proben, siehe Bild 2-5.

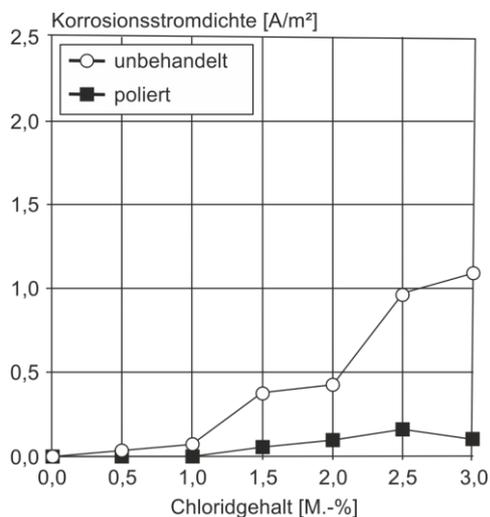


Bild 2-4: Einfluss der Oberflächenvorbehandlung von Stahl auf Cl_{crit} nach [MAM96]

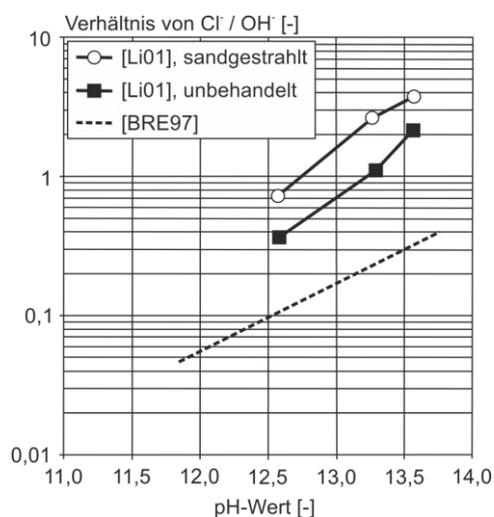


Bild 2-5: Kritisches Cl^-/OH^- -Verhältnis in Abhängigkeit des pH-Werts nach [LI01]

Bei polierten Stahlproben mit einer Oberflächenrauigkeit von $6\ \mu\text{m}$ konnte in Versuchen von MAMMOLITI ET AL. auch bei künstlich zugegebenen Chloridgehalten von bis zu 10,0 M.-% in künstlicher Porenlösung ($\text{pH} = 13,3$) eine intakte Passivschicht nachgewiesen werden [MAM96]. An

unbehandelten Betonstahloberflächen bildeten sich in Versuchen von MOHAMMED ET AL. speziell an Fehlstellen in der Walzhaut zahlreiche anodische Bereiche aus. An polierten Vergleichsserien bildete sich dagegen nur eine Anode aus [MOH05].

Einfluss der Reife der Passivschicht

Prinzipiell wird zwischen einer direkten Chloridzugabe während der Betonage und einer nachträglichen Zugabe beim erhärteten Beton unterschieden. Bei der nachträglichen Zugabe müssen die meist oberflächlich anliegenden Chloride in einem ersten Schritt bis zum Stahl transportiert werden. In der Regel erreichen die Chloride den Stahl erst, nachdem die Festigkeitsentwicklung abgeschlossen ist. In Untersuchungen von BREIT [BRE97] und LI ET AL. [LI01] führte eine direkte Chloridzugabe in Versuchen mit künstlicher Porenlösung gegenüber einer nachträglichen Chloridzugabe zu kleineren kritischen Chloridgehalten. Erklärt wird dieses Phänomen durch die Abhängigkeit des kritischen Chloridgehalts vom Alter bzw. der Reife der Passivschicht. Ab einer Vorpassivierungsdauer von drei Tagen spielte der Zeitpunkt der Chloridzugabe keine Rolle mehr [LI01].

Einfluss der Umgebungsbedingungen

Das aktive Korrosionsverhalten von Stahl in Beton wird maßgeblich durch die Feuchteverhältnisse in der Kontaktzone zwischen Stahl und Beton bestimmt. Je nach chemischer Betonzusammensetzung und Höhe der Betondeckung wird diese Zone durch die vorherrschenden Umgebungsbedingungen (Exposition) beeinflusst. Eine direkte Abhängigkeit des kritischen Chloridgehalts vom Feuchtezustand in der Kontaktzone liegt nicht vor. Vielmehr werden in der Praxis Informationen zum Feuchtezustand genutzt, um Korrosionsgeschwindigkeiten nach bereits erfolgter Depassivierung abzuschätzen. Im Fall der Temperatur konnte hingegen ein konkreter Zusammenhang nachgewiesen werden. BENJAMIN ET AL. [BEN90] konnte in Lösungsversuchen (0,2 M NaOH) bei einer Erhöhung der Lösungstemperatur von 20 auf 40°C einen Rückgang von Cl_{crit} um ca. 38% feststellen.

Einfluss der Kontaktzone zwischen Stahl und Beton

Über die genaue chemische Zusammensetzung der Kontaktzone zwischen Stahl und Beton gehen die Meinungen in der Wissenschaft auseinander. Die Kontaktzone hat einen entscheidenden Einfluss auf die Depassivierung, da sie einen physikalischen und chemischen Schutz darstellt. PAGE sowie LEEK & POOLE [PAG75, LEEK90] beschreiben die Kontaktzone als dünne, reine Portlandschicht (5 bis 15 μm). Bei SAGOE-CRENTSIL ET AL. [SAG90] sowie GLASS ET AL. [GLAS01] unterscheidet sich die Zusammensetzung der Kontaktzone nicht vom Kernbeton. Letztlich bestimmen die Porigkeit und eventuelle Fehlstellen dieser dünnen Schicht entscheidend die Chloridzufuhr zur schützenden Passivschicht. Stehen an einer lokalen Stelle die Zementsteinmatrix bzw. inerte Gesteinskörnungen in direktem Kontakt mit dem Stahl, wird hier ein Zutritt von Chloriden an die Stahloberfläche verhindert. Ist die Stahloberfläche hingegen z.B. infolge Poren direkt der Porenlösung ausgesetzt, können Anreicherungen von Chloriden entstehen. Diverse Untersuchungen [YON88; BREI97; PAG75] haben gezeigt, dass der kritische Chloridgehalt von Stahl in Beton zumeist größer ist als in korrespondierender reiner Porenlösung (speziell bei geringer Porosität des Betons in der Kontaktzone). Der Zusammenhang, dass mit einer zunehmenden Zahl an Fehlstellen in der Kontaktzone ein überproportionaler Abfall des kritischen Chloridgehalts verbunden ist, konnten diverse Autoren [YON88, GLAS02, NYG03] in Experimenten bestätigen. GLASS & REDDY [GLAS02] beispielsweise unter-

suchten in umfangreichen Versuchsreihen die Depassivierung von Stählen in Betonprobekörpern anhand von Korrosionsstrommessungen. In Bild 2-6 ist der ermittelte kritische Chloridgehalt über den korrespondierenden Porenanteil in der exponierten Kontaktzone aufgetragen.

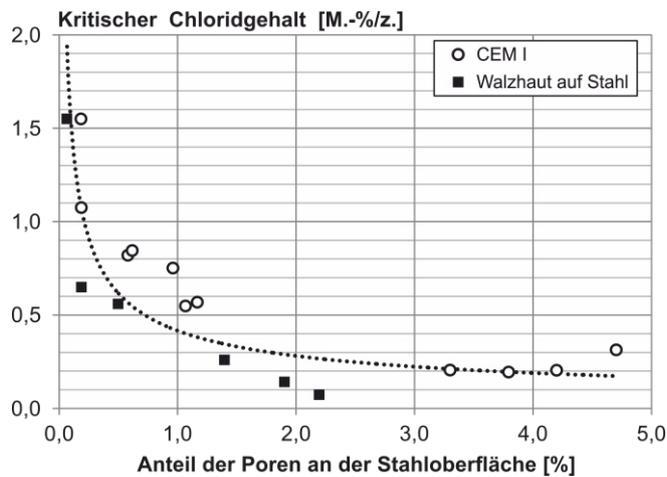


Bild 2-6: Zusammenhang zwischen dem Porenanteil in der Kontaktzone Stahl/Beton und dem kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt [GLAS02]

Auffallend ist hier der signifikante Abfall des kritischen Chloridgehalts infolge eines Anstiegs des Porenflächenanteils von ca. 0 bis 1,0%. Ausgehend von einem kritischen Chloridgehalt von rd. 1,5 M.-%/z bei einem Porenanteil von rd. 0,2% sinkt der kritische Chloridgehalt bereits auf Werte < 0,5 M.-%/z sobald der Porenanteil rd. 1,0% erreicht.

Einfluss der Probekörpergröße

Derzeit gibt es keinen einheitlichen Versuchsaufbau zur Bestimmung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalts Cl_{crit} von Stahl in Beton. Variierende Versuchsaufbauten, hier speziell große Schwankungen in den Probekörperdimensionen und der Anzahl an Einzelergebnissen, lassen deshalb einen quantitativen Vergleich von Versuchsergebnissen verschiedener Autoren nur selten zu. In Untersuchungen von BURSTEIN & ILEVARE [BUR96] sowie LI & SAGÜES [LI04] wurden mit kleineren Probekörperdimensionen größere mittlere Lochfraßpotentiale für Edelstahl in neutraler und für gewöhnlichen Betonstahl in alkalischer Lösung (mit Chloridzusatz) gemessen, wobei sich die Streuung der Potentiale zu kleineren Probekörpern hin vergrößerte. Generell sind lokale Fehlstellen an der Stahloberfläche (z.B. Einschlüsse und Gitterfehler) statistisch über die Oberfläche verteilt. Speziell an diesen Schwachstellen im Mikrogefüge (Korrosionskeime) findet die Korrosionsinitiierung bevorzugt statt. Hieraus kann gefolgert werden, dass die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein solcher Schwachstellen mit zunehmender Größe der exponierten Fläche zunimmt. ANGST [ANG11] zeigt diesen Zusammenhang anhand ausgewerteter Versuchsergebnisse von BREIT [BREI01] und ZIMMERMANN [ZIM00], siehe Bild 2-7.

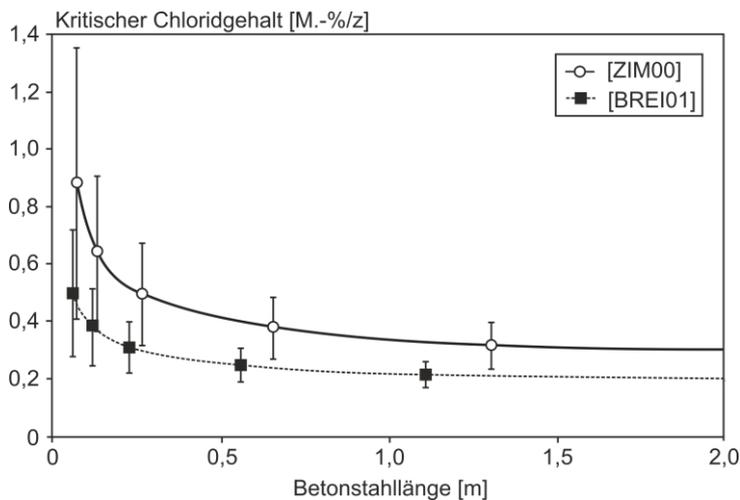


Bild 2-7: Von ANGST berechnete Mittelwerte und Standardabweichungen des kritischen Chloridgehalts als Funktion der Probekörpergröße [ANG11]

Bei der Gegenüberstellung von kritischen Chloridgehalten und der Probekörpergröße (Betonstahllänge) ist ein progressiver Anstieg von Cl_{crit} hinzu sehr kleinen Probekörpergrößen ($< 0,25$ m) zu erkennen.

Allein durch die Darstellung der für die epoxidharzbeschichtete Bewehrung relevanten Einflussfaktoren, die den kritischen Chloridgehalt von Stahl im Beton beeinflussen, kann angenommen werden, dass sich die Ergebnisse für Cl_{crit} im Fall von ECR im Vergleich zu BSt unterscheiden werden. Die aufgeführten Ergebnisse aus der Literaturrecherche deuten auf eine Abhängigkeit des kritischen Chloridgehaltes von der exponierten Stahloberfläche hin. Daher sind für den Anwendungsfall von ECR im Vergleich zu BSt Vorteile zu erwarten.

2.2 Die Schädigungsphase – Korrosionsbedingter Materialverlust

2.2.1 Der Mechanismus der chloridinduzierten Korrosion

Nach der Depassivierung der Betonstahloberfläche infolge Chlorideindringen endet die Einleitungsphase und die Schädigungsphase beginnt, siehe Bild 1-1. In dieser Phase kommt es zu einer charakteristischen Elementbildung zwischen den depassivierten und damit anodischen Bereichen sowie den umgebenden passiven (kathodischen) Stahloberflächen. Sind anodische und kathodische Bereiche räumlich voneinander getrennt, spricht man von einem Makrokorrosionselement oder auch von einer heterogenen Mischelektrode. Sind anodische und kathodische Bereiche lokal nicht voneinander zu trennen, sondern laufen die Teilprozesse in direkter Nachbarschaft zueinander ab, spricht man im Gegensatz zur Makrokorrosion von Mikro- bzw. Mikrokorrosion. Im Gegensatz zur flächigen Korrosion (z.B. infolge Carbonatisierung) bilden sich bei der chloridinduzierten Lochkorrosion zunächst vereinzelt kleine Anoden. Ein häufiges Erscheinungsbild bei der sogenannten Lochfraßkorrosion sind punktuelle Korrosionsnarben. Neben dem korrosionsbedingten Querschnittsverlust am Stahl führt das im Vergleich zu den Ausgangsprodukten höhere Volumen der Korrosionsprodukte (z.B. Eisenhydroxide) zum Aufbau von Zugspannungen im Betongefüge. Werden die aufnehmbaren Zug-

spannungen überschritten, kann es zur Rissbildung und im weiteren Verlauf zu Abplatzungen der Betondeckung kommen.

Das Bindeglied zwischen der genannten anodischen und kathodischen Teilreaktion stellt der elektrolytische Transportprozess im Beton dar. Durch die anodischen Teilreaktion (Oxidation) gehen positiv geladene Eisenionen in Lösung, siehe Gleichung 3.



Die frei werdenden Elektronen bewirken einen lokal messbaren Potentialabfall hin zu negativen Werten. Die positiv geladenen Eisenionen sammeln sich nun an der durch die negativen Elektronen aufgeladenen Anodenfläche. Als Folge werden die Eisenionen durch die in der alkalischen Betonporenlösung ausreichend vorhandenen Hydroxidionen in einem ersten Schritt zu Eisen(II)-Hydroxid (Gleichung 4) und in einem zweiten Schritt unter weiterem Sauerstoffzutritt zu Eisen(III)-Hydroxid (Gleichung 5) oxidiert.



Die zuvor an der Anode frei gewordenen Elektronen werden im weiteren Verlauf in kathodische Bereiche abgeleitet, wo in der Porenlösung vorhandene Sauerstoffatome und Wassermoleküle zu Hydroxidionen reagieren, siehe Gleichung 6. Die an der Stahloberfläche ablaufende Reduktion wird als kathodische Teilreaktion (Sauerstofftyp) bezeichnet. Geschwindigkeitsbestimmende Faktoren dieser Reaktion sind die zur Verfügung stehenden Konzentrationen an Sauerstoffionen und Wassermolekülen.



In belüfteten Bauteilen folgt die kathodische Teilreaktion in der Regel dem Sauerstofftyp, Gleichung 6.

Der den Stahl umgebenden Beton ist nicht nur ein entscheidender Einflussparameter was die Depassivierung betrifft (vgl. Kapitel 2.1.3), sondern spielt auch im Fall der Schädigungsphase eine wesentliche Rolle. Da der Kreislauf eines Korrosionselements neben der obligatorischen elektrischen Verbindung durch den Ionentransport im Elektrolyten geschlossen wird, kommt der Porosität bzw. der Leitfähigkeit des Betons bei der Interaktion von anodischen und kathodischen Teilprozessen eine entscheidende Bedeutung zu. Der kathodische Teilprozess wird vom Sauerstoffangebot bestimmt, der wiederum von der Permeabilität und vom Feuchtegehalt des Betons abhängig ist. Da in der Regel unter baupraktischen Bedingungen (kein wassergesättigter Beton) ausreichend Wasser und Sauerstoff zur kathodischen Teilreaktion zur Verfügung stehen, wird die Leistungsfähigkeit der Kathode lediglich durch den Ladungsübergang beeinflusst. Die Bereitwilligkeit für einen Ladungsaustausch kann durch den kathodischen Polarisationswiderstand $R_{p,C}$ ausgedrückt werden. Die kathodische Teilreaktion, welche vom kathodischen Polarisationswiderstand $R_{p,C}$ bestimmt wird, ist nach RAUPACH [RAU01] der geschwindigkeitsbestimmende Einflussfaktor im Fall der chloridinduzierten Makroelementkorrosion von Stahl in Beton. Letztlich beeinflusst der Beton mit seinen bereits

genannten spezifischen Eigenschaften (z.B. Porosität, Leitfähigkeit) natürlich auch den anodischen Teilprozess. Insbesondere der Chloridantransport und das damit verbundene Chloridangebot an der Anode, aber auch der Abtransport von Korrosionsprodukten werden hierdurch gesteuert. Auch eine dichte Schicht an entstandenen Korrosionsprodukten kann ein weiteres in Lösung gehen von Eisenionen behindern und die anodische Teilreaktion hemmen. Messbar wird dies beispielsweise durch einen steigenden Polarisationswiderstand an der Anode $R_{P,A}$.

Auf Grundlage des Ohm'schen Gesetzes können die am Makrokorrosionsprozess beteiligten Teilprozesse (immer Sauerstofftyp) modellhaft in ein elektrisches Ersatzschaltbild (ESB) überführt werden, siehe Bild 2-8. Zur Berechnung des Makrokorrosionsstromes I_{macro} stehen sich im Quotienten die Treibspannung (ΔE) und die Summe aller Systemwiderstände ($R_{P,C}$, $R_{P,A}$, R_{el}) gegenüber, vergleiche Gleichung 1. Eine direkte Berechnung des Mikrokorrosionsstromes (I_{micro}) ist im Gegensatz zum Makrokorrosionsstrom nicht möglich. Da ein Korrosionssystem aus einer Kombination aus Makro- und Mikrokorrosionsanteilen besteht und nicht zuletzt der Gesamtkorrosionsstrom der Zelle (I_{corr}) die Summe aus I_{macro} und I_{micro} darstellt (Gleichung 1), wird bei der Angabe von reinen Makrokorrosionsströmen in Versuchen meist der Mikrokorrosionsanteil vernachlässigt. Der zusätzliche Korrosionsstromanteil/Masseverlust durch I_{micro} ist an der Anode im ESB in Bild 2-8 symbolisch angedeutet. Untersuchungen in Beton von HARNISCH [HAR12] haben gezeigt, dass der mittlere Mikrokorrosionsanteil etwa 11 bis 53% des Gesamtkorrosionsstromes betragen kann.

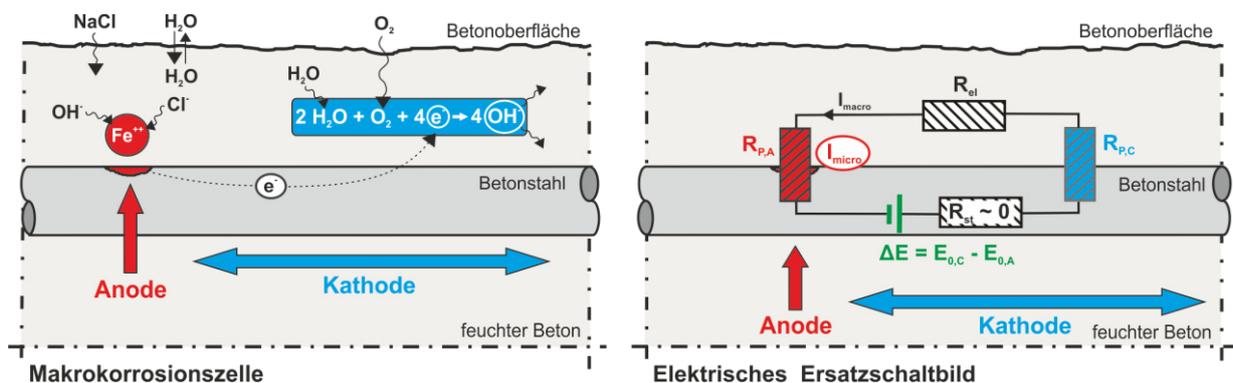


Bild 2-8: Makrokorrosionszelle und zugehöriges elektrisches Ersatzschaltbild zur Modellierung des Korrosionsfortschritts

Für den Fall eines hohen wirksamen Chloridgehalts an kleinen Anoden kann nach BECK [BECK10] ein Teil der Bewehrungskorrosion ebenso nach dem Wasserstofftyp ablaufen, Bild 2-9. Der Korrosionsmechanismus gemäß dem Wasserstofftyp ist charakteristisch für die Mikrokorrosion. Selbst bei sehr kleinen Korrosionszellen gemäß dem Sauerstofftyp ist eine klare Trennung von Anode und Kathode vielfach nur schwer möglich. Diese Korrosionsaktivitäten müssen definitionsgemäß auch der Mikrokorrosion zugeordnet werden. Generell laufen Makrokorrosionsaktivitäten immer nach dem Sauerstofftyp ab, wo hingegen die Mikrokorrosionsprozesse dem Prinzip des Sauerstoff- und/oder des Wasserstofftyps folgen können.

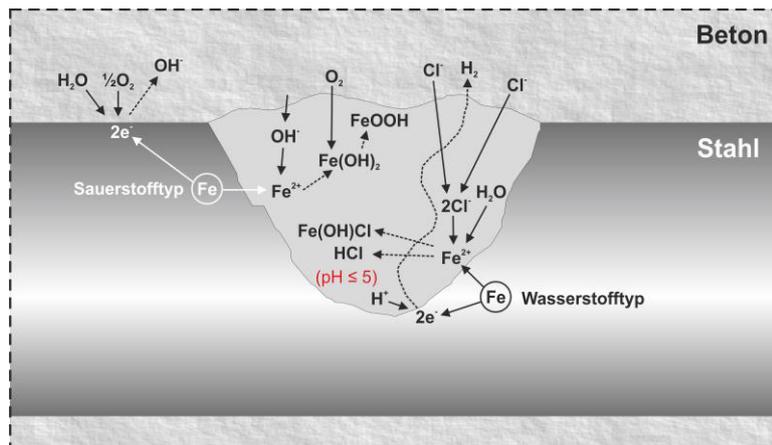


Bild 2-9: Schadensmechanismus der chloridinduzierten Lochkorrosion in Anlehnung an [BECK10]

Die Reaktion der anodischen Eisenauflösung läuft weiterhin gemäß Gleichung 3 ab. Jedoch reagieren die in Lösung gegangenen Eisenionen in einem Zwischenschritt mit vorhandenen Chloridionen zu Eisenchlorid und Salzsäure, Gleichung 7. Die Folge ist eine pH-Wertabsenkung am Grund der Korrosionsnarbe auf Werte $< \text{pH } 5$.



Unter den stark sauren Bedingungen werden ein Teil der Protonen unter Wasserstoffbildung reduziert, Gleichung 8.



Für ein kontinuierliches Lochwachstum müssen durchgehend Chloride zur Verfügung stehen. Wird der Chloridzutritt zur Korrosionsnarbe beispielsweise durch aufgewachsene Korrosionsprodukte (Rostschicht) behindert, reduziert sich folglich auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

In der Regel liegen die Bereiche des Sauerstoff- und Wasserstofftyps (als anaerober Korrosionsprozess) nebeneinander vor. Wie stark die jeweils einzelne Ausprägung ist, hängt von zahlreichen Faktoren ab. Hierzu gehören neben betontechnologischen Randbedingungen (z.B. Porosität der Kontaktzone zwischen Stahl und Beton: Zutritt von Wasser, Sauerstoff und Chloriden zum Stahl) und den lokalen Umgebungsbedingungen an Anode (z.B. Chloridversorgung beim Wasserstofftyp) und Kathode (z.B. Sauerstoffversorgung beim Sauerstofftyp) auch die Geometrieverhältnisse der Elektroden (z.B. Größe und Entfernung von Anode und Kathode).

Bei der chloridinduzierten Bewehrungskorrosion kommt es nach erfolgter lokaler Depassivierung zur Bildung von aktiven und passiven Bereichen auf dem Stahl. Die Teilreaktionen an Anode und Kathode laufen aufgrund der meist ungleichen Elektrodenflächen unterschiedlich intensiv ab. An der Anode findet die Eisenauflösung statt. Hier bilden sich aufgrund der meist kleinen Flächen hohe Stromdichten aus, die mit sehr niedrigen Potentialen einhergehen. An den angrenzenden und im Vergleich zur Anode großen Kathodenflächen fallen die Stromdichten weitaus geringer aus. Sind Anode und Kathode kurzgeschlossen, streben diese einen Potentialausgleich an. Die Folge ist eine entgegengesetzte Polarisierung. Das Polarisationsverhalten ist in Bild 2-10 schematisch dargestellt.

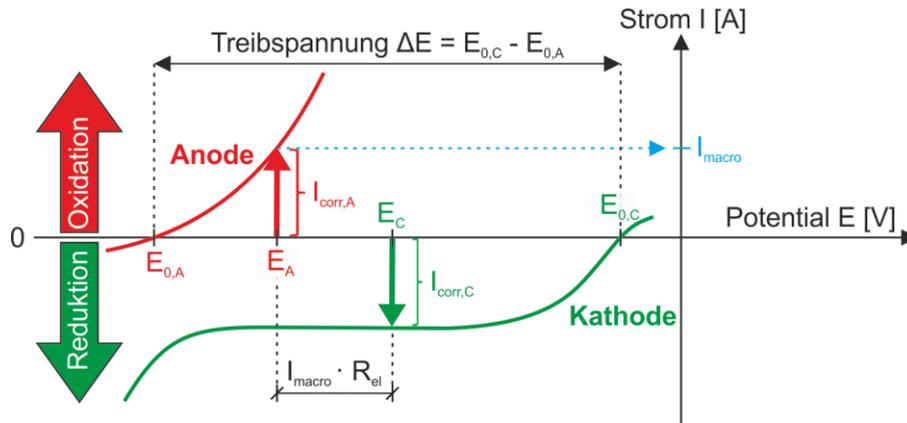


Bild 2-10: Schematische Darstellung der anodischen und kathodischen Strom-Potentialkurven einer heterogenen Mischelektrode

In Bild 2-10 ist beispielhaft die Strom-Potentialkurve einer Stahlanode in chloridhaltiger Betonporenlösung (rote Kurve) und einer Stahlkathode in chloridfreier Betonporenlösung (grüne Kurve) dargestellt. Die Porenlösung hat einen pH-Wert von ca. 13. Das Ruhepotential der Kathode ($E_{0,C}$) ist positiver als das der Anode ($E_{0,A}$). Solange Anode und Kathode nicht elektrisch miteinander gekoppelt sind, liegen die einzelnen Potentiale im Bereich der jeweiligen Ruhepotentiale und kein Elektronentransfer kann stattfinden. Anode und Kathode sind über die Porenlösung mit dem Widerstand R_{el} elektrolytisch verbunden. Erst wenn zwischen Anode und Kathode ein elektrischer Kontakt besteht, werden diese polarisiert und es fließt ein Strom (siehe blaue Markierung auf der Stromachse: I_{macro}). Die Treibspannung (ΔE) im gekoppelten System wird als Differenz aus kathodischem und anodischem Ruhepotential definiert. Bei der nun ablaufenden Oxidationsreaktion (Eisenauflösung) an der Anode werden Elektronen in das Metall abgegeben, was definitionsgemäß zu einem positiven Strom führt (siehe roter vertikaler Pfeil mit der Bezeichnung $I_{corr,A}$). In der Makrozelle werden alle an der Anode freigesetzten Elektronen an der Kathode verbraucht ($I_{corr,A} = I_{corr,C}$). Definitionsgemäß wird dieser Elektronenverbrauch als negativer Strom bezeichnet, siehe grüner vertikaler Pfeil mit der Bezeichnung $I_{corr,C}$. Da die Eisenauflösung an der Anode abläuft, wird die Elektrode ausgehend vom Ruhepotential $E_{0,A}$ in Richtung positiverer Potentiale auf das Potential E_A ausgelenkt. Die Kathode wird entgegengesetzt zur Anode in negative Richtung auf das Potential E_C polarisiert. Der Widerstand R_{el} im Elektrolyten ist für den Potentialabfall und nicht zuletzt für die Differenz der Potentiale an Kathode (E_C) und Anode (E_A) verantwortlich. Den Hintergrund hierfür liefert das Ohm'sche Gesetz:

$$E_C - E_A = I_{macro} \cdot R_{el} \quad (\text{Gleichung 9})$$

E_C :	Korrosionspotential der polarisierten Kathode	[V]
E_A :	Korrosionspotential der polarisierten Anode	[V]
I_{macro} :	Makrozellkorrosionsstrom	[A]
R_{el} :	Elektrolytwiderstand	[Ω]

Der gesamte Zusammenhang zwischen Korrosionsstrom und Potential in einem Makroelement kann graphisch in einem Evans-Diagramm dargestellt werden, Bild 2-11. Die Treibspannung entspricht hierbei der Summe der Potentialänderungen an Anode und Kathode. Man spricht hierbei von einem

Verbrauch der Treibspannung durch die drei Teilreaktionen des Korrosionsprozesses (Spannungsabfall im Stahl vernachlässigt).

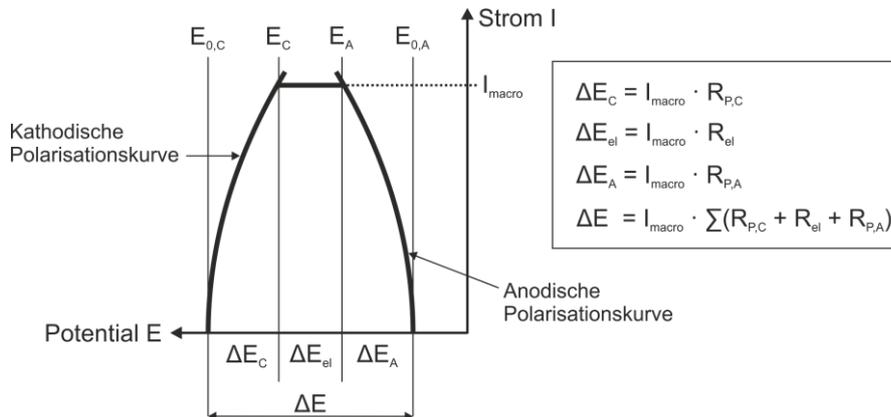


Bild 2-11: Schematisches Strom-Potential-Diagramm (EVANS-Diagramm) für ein Makrokorrosionselement

Wird der Strom auf die Elektrodenoberfläche bezogen, erhält man die Stromdichte i . In der Regel sind die Elektrodenoberflächen von Anode und Kathode nicht gleich groß. Unter der Grundbedingung der Elektroneutralität ($I_{\text{corr,A}} = I_{\text{corr,C}}$) müssen die Flächenanteile mit berücksichtigt werden. Der Zusammenhang wird als Flächenregel bezeichnet:

$$i_{\text{corr,A}} \cdot A_A = |i_{\text{corr,C}}| \cdot A_C \quad \Leftrightarrow \quad i_{\text{corr,A}} = |i_{\text{corr,C}}| \cdot \left(\frac{A_C}{A_A} \right) \quad (\text{Gleichung 10})$$

$i_{\text{corr,A}}$: Korrosionsstromdichte infolge anodischer Teilreaktion [A/m²]

A_A : Anodenfläche [m²]

$i_{\text{corr,C}}$: Korrosionsstromdichte infolge kathodischer Teilreaktion [A/m²]

A_C : Kathodenfläche [m²]

In Gleichung 10 ist die Korrelation zwischen der anodischen Stromdichte $i_{\text{corr,A}}$ und dem Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A) offensichtlich. Die anodische Stromdichte steigt mit kleiner werdenden Anodenflächen und/oder größeren Kathodenflächen. Der lineare Zusammenhang bleibt primär auf den Fall von Stahl in Lösung begrenzt. Für den Fall von Stahl in Beton konnte WARKUS [WAR12] mit Hilfe numerischer Untersuchungen eine unterproportionale Abhängigkeit vom Flächenverhältnis speziell bei großen A_C/A_A -Werten feststellen, siehe Bild 2-12. Auch NÖGGERATH [NÖG90] konnte in Laborversuchen ab A_C/A_A -Werten größer ca. 300 keine lineare Abhängigkeit mehr feststellen. Hintergrund ist die begrenzte Reichweite einer Anode. Nach WARKUS [WAR12] wird die Reichweite einer Makroanode als die Entfernung definiert, bis zu der 95% des kathodischen Stromes anfallen. Auch unter optimalen Bedingungen, d.h. bei geringem Elektrolytwiderstand (100 Ωm) und einer unendlich großen angebotenen Kathodenfläche, lag die maximale Reichweite einer Anode bei 1,5 m [WAR12].

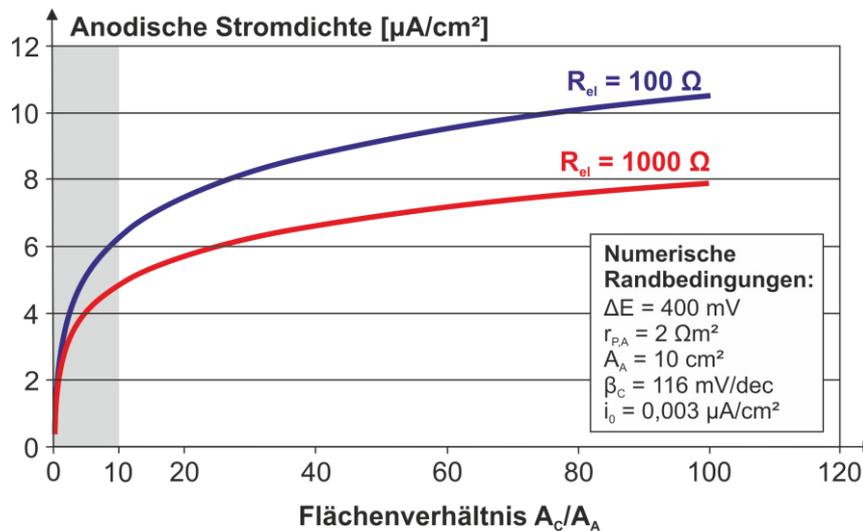


Bild 2-12: Numerische Ergebnisse von WARKUS [WAR12] zur Abhängigkeit der anodischen Stromdichte vom Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A)

Betrachtet man den Zusammenhang von Korrosionsstromdichte und Flächenverhältnis begrenzt auf kleine A_C/A_A -Werte (z.B. kleiner 10, siehe grau markierter Bereich in Bild 2-12), so würde zumindest für diesen engen Bereich eine näherungsweise lineare Korrelation eine gute Übereinstimmung liefern. Die Annahme einer linearen Abhängigkeit des Korrosionsstromes über die gesamte Bandbreite des Kathoden-/Anodenverhältnisses würde speziell bei großen A_C/A_A -Werten zu einer deutlichen Überschätzung führen. Dennoch wird der Trend bestätigt, dass eine größer werdende Kathodenfläche bei gleichbleibender Anodenfläche zu einem deutlichen Anstieg des Korrosionsstroms führt und umgekehrt.

Der Stromfluss im Korrosionselement $I_{\text{corr},A}$ ist proportional zum Masseverlust. Der Zusammenhang wird durch das Faraday'sche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\Delta m_{\text{corr}}}{\Delta t} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I_{\text{corr},A} \quad (\text{Gleichung 11})$$

Δm_{corr} :	Masseverlust infolge Korrosion	[g]
M:	Molare Masse von Eisen ($M_{\text{Fe}} = 55,845$)	[g/mol]
$I_{\text{corr},A}$:	Anodischer Korrosionsstrom	[A]
Δt :	Zeitintervall	[s]
z:	Anzahl der Valenzelektronen von Eisen (hier: 2)	[-]
F:	Faraday-Konstante (96487)	[(A · s)/mol]

Zur Berechnung des Masseverlustes wird zunächst der anodische Korrosionsstrom über die Zeit integriert. Das Ergebnis ist die über die Zeit geflossene Ladungsmenge (Einheit: [A · s]). Über die Dichte des Eisens ($7,874 \text{ g/cm}^3$) kann der Masseverlust in das entsprechende Korrosionsvolumen umgerechnet werden.

2.2.2 Arbeitsmodell und Beschreibung der Eingangsparameter

Das allgemeine Modell für die Berechnung des Gesamtkorrosionsstromes I_{corr} lässt sich analog zu Gleichung 1 und 2 in folgender Form darstellen:

$$I_{\text{corr}} = I_{\text{macro}} + I_{\text{micro}} = \frac{\Delta E}{R_{P,C} + R_{P,A} + R_{el}} + I_{\text{micro}} = \frac{E_{0,C} - E_{0,A}}{\frac{r_{P,C}}{A_C} + \frac{r_{P,A}}{A_A} + \frac{\rho_{el}}{k}} + I_{\text{micro}} \quad (\text{Gleichung 12})$$

Die Differenz der Ruhepotentiale im Zähler steht für den thermodynamischen Ausgangszustand, der von den Verhältnissen an Anode und Kathode bestimmt wird. Die Summe der Systemwiderstände im Nenner ($\sum R = R_{P,C} + R_{P,A} + R_{el}$) steht für die Kinetik des Korrosionsprozesses. Angenommen die Systemwiderstände sind vernachlässigbar klein ($\sum R \rightarrow 0$), dann würde die Eisenauflösung theoretisch mit unendlich großer Geschwindigkeit ablaufen. In der Realität wird die Korrosionsgeschwindigkeit dagegen durch die Systemwiderstände im Nenner begrenzt.

Die anodische und kathodische Teilreaktion

Die gesamte anodische Teilreaktion wird durch das Ruhepotential $E_{0,A}$ der Anode, den spezifischen Polarisationswiderstand der Anode $r_{P,A}$ und die tatsächliche Stahloberfläche an der die anodische Teilreaktion abläuft (A_A) repräsentiert. Die kathodische Teilreaktion wird im Modell durch das Ruhepotential $E_{0,C}$ der Kathode, den spezifischen Polarisationswiderstand der Kathode $r_{P,C}$ sowie die wirksame Reaktionsoberfläche, an der die kathodische Teilreaktion abläuft, (A_C) abgebildet.

Der in dieser Arbeit verwendete lineare Polarisationswiderstand ergibt sich gemäß dem Ohm'schen Gesetz als Quotient aus einer aufgetragenen Potentialdifferenz und korrespondierender Summenstromdifferenz. Nachfolgend ist der Zusammenhang beispielhaft anhand des anodischen Polarisationswiderstands $R_{P,A}$ dargestellt ($R_{P,C}$ analog):

$$R_{P,A} = \frac{\Delta E_{\text{pol}}}{\Delta I_{\text{pol}}} \quad (\text{Gleichung 13})$$

$R_{P,A}$: Linearer Polarisationswiderstand der Anode [Ω]

ΔE_{pol} : Aufgebrachte Potentialdifferenz [V]

ΔI_{pol} : Zur Potentialdifferenz korrespondierende Summenstromdifferenz [A]

Da die linearen Polarisationswiderstände von Anode und Kathode ($R_{P,C}$ und $R_{P,A}$) flächenabhängig sind, werden sie durch den jeweiligen Quotienten aus dem spezifischen Polarisationswiderstand ($r_{P,C}$, $r_{P,A}$) und der zugehörigen Arbeitselektrodenoberfläche (A_A , A_C) beschrieben. In Gleichung 14 ist der Zusammenhang beispielhaft für den spezifischen linearen Polarisationswiderstand an der Anode $r_{P,A}$ dargestellt ($r_{P,C}$ analog):

$$r_{P,A} = R_{P,A} \cdot A_{WE,A} \quad (\text{Gleichung 14})$$

$r_{P,A}$: Spezifischer linearer Polarisationswiderstand der Anode [Ωm^2]

$A_{WE,A}$: Wirksame Arbeitsoberfläche der Anode (WE: engl. Working Electrode) [m^2]

Eine ausführliche Beschreibung zur messtechnischen Bestimmung des linearen Polarisationswiderstands ist in Kapitel 4.10.2 zu finden.

Die Illustration des Polarisationswiderstands an Anode und Kathode als Einzelwiderstand, siehe z.B. elektrisches Ersatzschaltbild aus Bild 2-8, stellt prinzipiell eine Vereinfachung dar. Die Polarisationswiderstände ($R_{P,C/A}$) stehen vielmehr für eine Summe an Einzelwiderständen. Der kathodische Polarisationswiderstand ist auf der einen Seite von der thermodynamischen Reaktionskinetik ($R_{P,C,kin}$) und auf der anderen Seite vom Antransport (Diffusion) von Sauerstoffatomen zur Kathode abhängig (R_{P,C,O_2}), siehe Gleichung 15:

$$R_{P,C} = R_{P,C,kin} + R_{P,C,O_2} \quad (\text{Gleichung 15})$$

Der anodische Polarisationswiderstand $R_{P,A}$ setzt sich analog zu $R_{P,C}$ aus dem Durchtrittswiderstand $R_{P,A,kin}$, dem Widerstand des Chloridantransports $R_{P,A,Cl}$ sowie dem Widerstand infolge Deckschichtbildung $R_{P,A,Ox}$ zusammen, siehe Gleichung 16:

$$R_{P,A} = R_{P,A,kin} + R_{P,A,Cl} + R_{P,A,Ox} \quad (\text{Gleichung 16})$$

Der Elektrolytwiderstand des Betons

Der elektrolytische Stromfluss im Beton erfolgt generell durch Ionenmigration in der Porenlösung. Dieser elektrolytische Ladungstransport wird durch den spezifischen Widerstand des Elektrolyten (ρ_{el} in [Ωm]) und die Geometrie konstante der Makrozelle (k in [m]) ausgedrückt, siehe Gleichung 17.

$$R_{el} = \frac{\rho_{el}}{k} \quad (\text{Gleichung 17})$$

Über die Geometrie konstante k wird die Raumausdehnung des zum Ladungsaustausch zur Verfügung stehenden Betonkörpers berücksichtigt. Demnach spielen hier die Größe und Reichweite (Entfernung) von Anode und Kathoden eine wesentliche Rolle. Analog zum Flächenbezug des Polarisationswiderstands ($R_{P,C/A}$) stellt sich der Elektrolytwiderstand R_{el} mit seinem räumlichen Bezug als Quotient aus spezifischem Elektrolytwiderstand ρ_{el} und der Geometrie konstante k dar.

Der im Schädigungsmodell angegebene elektrolytische Widerstand R_{el} steht auch hier vereinfachend für eine Reihe von Einzelwiderständen. Der elektrolytische Widerstand setzt sich aus dem Ausbreitungswiderstand (engl.: Spreading resistance) an der Anode ($R_{Sp,A}$) und Kathode ($R_{Sp,A}$) sowie dem Elektrolytwiderstand zwischen Anode und Kathode ($R_{el,A-K}$) zusammen [NÖG90], siehe Gleichung 18:

$$R_{el} = R_{Sp,A} + R_{el,A-K} + R_{Sp,C} \quad (\text{Gleichung 18})$$

Die Ausbreitungswiderstände entstehen in unmittelbarer Nähe kleiner Elektrodenoberflächen, wo die Stromlinien aufgrund der engen Verhältnisse lokal gebündelt werden. Räumlich begrenzt ist dies häufig mit großen Spannungsabfällen verbunden. Während die Ausbreitungswiderstände bei großflächigen Elektrodenoberflächen vernachlässigbar klein sind, können kleine Elektrodenflächen infolge lokal hoher Stromliniendichten große Werte annehmen, siehe Bild 2-13.

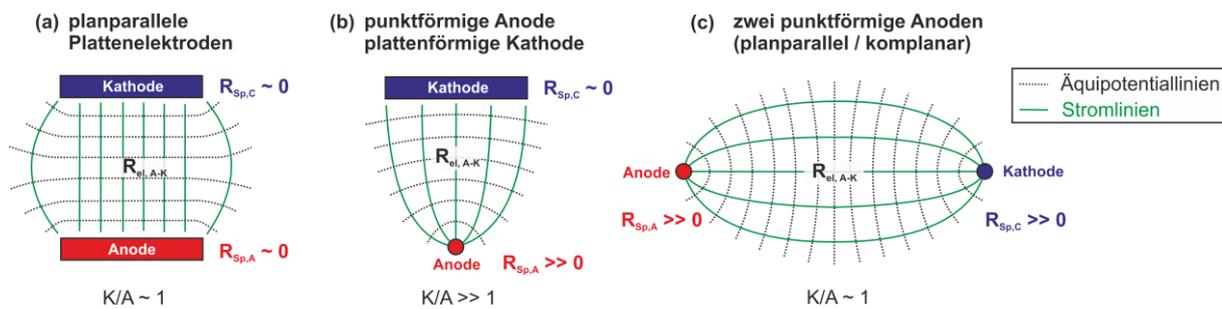


Bild 2-13: Bedeutung der Ausbreitungswiderstände $R_{Sp,A}$ und $R_{Sp,C}$ am Beispiel verschiedener Elektrodenformen, in Anlehnung an [RAU92]

In Untersuchungen von [NÖG90] an Makroelementen mit kleinen Anoden und großen Kathoden wurde festgestellt, dass der Ausbreitungswiderstand an der kleinen Anode $R_{Sp,A}$ die Korrosionsgeschwindigkeit maßgeblich beeinflusst. Der Ausbreitungswiderstand an der Kathode $R_{Sp,C}$ war hingegen vernachlässigbar klein. Im Bereich des kathodischen Korrosionsschutzes beim Pipelinebau können die Ausbreitungswiderstände von Anoden und Kathoden je nach Elektrodengeometrie (z.B. Kreisplatte oder Stabanode) mittels Handrechnung ermittelt werden [BAE90]. Speziell bei planparallelen Systemen kann die Geometriekonstante k überschlägig aus der Summe der Ausbreitungswiderstände von Anode und Kathode berechnet werden [WAR12].

Die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren im Schädigungsmodell sind demnach die spezifischen Widerstände ($r_{P,C}$, $r_{P,A}$, ρ_{el}), die Elektrodenoberflächen (A_A , A_C) sowie die Gestalt und Abmessung des sich bildenden Stromdichtefeldes (Geometriekonstante: k). Ergänzend zu den Modellparametern welche die Makrokorrosion betreffen, wurde der Stromanteil aus der Mikrokorrosionsaktivität als weiterer Term I_{micro} im Schädigungsmodell hinzuaddiert. Da die spezifischen Teilwiderstände ($r_{P,C}$, $r_{P,A}$, ρ_{el}) sowie die Kathodenfläche A_C und die Geometriekonstante k über den Elementstrom miteinander verknüpft sind, zieht eine einzelne Parameteränderung in Gleichung 12 auch eine Beeinflussung der fünf zuvor genannten abhängigen Parameter nach sich. Lediglich voneinander unabhängig sind die einzelnen Ruhepotentiale und damit auch die Treibspannung sowie die Anodengröße und der spezifische Elektrolytwiderstand. Aus Gleichung 12 wird ebenso ersichtlich, dass ein Korrosionsstromergebnis lediglich für die untersuchte Elementgeometrie Gültigkeit hat. Allein eine Änderung der Elektrodenflächen von Anode oder Kathode in Größe oder Lage hätte eine Änderung der Geometriekonstante zur Folge und würde demnach die Gewichtung der spezifischen Teilwiderstände ($r_{P,C}$, $r_{P,A}$, ρ_{el}) verändern. Letztlich unterliegen alle genannten Modellparameter einer zeitlichen Änderung. Um einen realistischen Korrosionsverlauf mit dem dargestellten Modell abbilden zu können, bedarf es deshalb einer zyklischen Erfassung der Modellparameter mit geeigneten Versuchstechniken. Eine singuläre Bestimmung der wichtigsten Parameter würde lediglich den stationären Korrosionszustand zum Messzeitpunkt widerspiegeln. Eine Prognose ist nur mit Hilfe weiterer Annahmen möglich.

Dominiert einer der drei zuvor genannten Teilwiderstände, dann spricht man von einem anodisch-, kathodisch- oder widerstandskontrollierten System [RAU01]. Nachfolgend sind die drei Unterscheidungskriterien dargestellt:

Anodische Kontrolle:	$R_{P,A}$	\gg	$R_{P,C}, R_{el}$
Kathodische Kontrolle:	$R_{P,C}$	\gg	$R_{P,A}, R_{el}$
Ohm'sche Kontrolle (Widerstandskontrolle):	R_{el}	\gg	$R_{P,A}, R_{P,C}$

Der Eigen- bzw. Mikrokorrosionsanteil

Aufgrund der sehr lokal begrenzt ablaufenden Prozesse bei der Mikrokorrosion (vgl. Bild 2-9) ist eine direkte Bestimmung des Mikrokorrosionsstroms analog zum Makrokorrosionsstrom in der Praxis kaum möglich. Jedoch erlaubt die regelmäßige Messung des Makrokorrosionsstromes mit Hilfe von Gleichung 11 eine Umrechnung in einen coulometrischen Masseverlust Δm_{macro} infolge geflossener Ladung. Aus der Differenz des gravimetrisch bestimmten Masseverlustes Δm_{corr} und dem Masseverlust Δm_{macro} kann z.B. nach Versuchsende der Masseverlust infolge Mikrokorrosion Δm_{micro} berechnet und ein Mikrokorrosionsanteil abgeleitet werden, siehe Gleichung 19:

$$\Delta m_{micro} = \Delta m_{corr} - \Delta m_{macro} \quad (\text{Gleichung 19})$$

Δm_{micro} : Masseverlust infolge Eigen- bzw. Mikrokorrosion [g]

Δm_{corr} : Gravimetrischer Masseverlust (gesamter Masseverlust) [g]

Δm_{macro} : Coulometrischer Masseverlust infolge Makrozellkorrosion [g]

Versuchsergebnisse von HARNISCH [HARN12] belegen durchschnittliche Mikrokorrosionsanteile von Stahl in Beton im Bereich von 11 bis 53%. Nach BECK [BECK10] kann der Anteil der Mikrokorrosion an der Gesamtkorrosion in Beton bei geringer Makrokorrosionsaktivität und begrenzten Kathodenflächen bis zu 95% betragen. Hohe gesamte jährliche Masseverluste konnten in seinen Untersuchungen auf eine gestiegene Makrokorrosionsaktivität zurückgeführt werden. In diesen Fällen reduzierte sich der Mikrokorrosionsanteil auf 20 bis 60%.

Unter Berücksichtigung des Arbeitsmodells zur Makrokorrosion (siehe Gleichung 12) sowie den korrespondierenden Eingangsparametern ist im Fall von ECR im Vergleich zu BSt mit reduzierten Makrokorrosionsströmen zu rechnen. Durch die Epoxidharzbeschichtung wird auch im Falle von vorhandenen Fehlstellen nur ein Bruchteil der Kathodenfläche (A_C) wirksam sein, welche normalerweise bei BSt aktiv wäre. Die wesentlich kleineren zur Verfügung stehenden Kathodenflächen im Fall von ECR werden zudem das Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A) automatisch zu kleinen Werten hin begrenzen. Zudem bedingen sehr kleine Anoden bzw. Fehlstellen, wie sie bei ECR in der Praxis zu erwarten sind, einen hohen Ausbreitungswiderstand (siehe Bild 2-13). Beide Faktoren (geringe Kathodenfläche und sehr kleine anodisch wirksame Fehlstellen) wirken sich direkt auf die Geometrie des Korrosionselements und damit die Größe der Geometrie konstante k aus. Generell werden bei ECR im Vergleich zu BSt kleinere Werte für k erwartet. Vorteile von ECR im Bereich der Mikrokorrosion sind aufgrund der begrenzten Kathodenflächen nicht zu erwarten. Letztlich wird sich das Korrosionsschutzpotential von ECR gegenüber BSt und damit ein potentieller Vorteil hinsichtlich eines ECR-Einsatzes nur über eine Summenbetrachtung ($I_{corr} = I_{macro} + I_{micro}$, siehe Gleichung 12) plausibel nachweisen lassen.

3 Korrosionsschutz durch epoxidharzbeschichtete Bewehrung (ECR)

3.1 Epoxidharz als Beschichtungsmaterial

Epoxidharz als organisches Beschichtungsmaterial zählt prinzipiell zu den duroplastischen Polymeren. Der Name „Epoxidharz“ leitet sich aus den griechischen Silben „epi“ (= außerhalb) und „oxygen“ (= Sauerstoff) ab und bezieht sich auf den ringförmig gebundenem Sauerstoff in der „Epoxidgruppe“. Die Erfindung der Epoxidharze geht weitestgehend auf die Patentschrift von Herrn P. CASTAN [CAS38] Ende der 1930er Jahre zurück. Die gebräuchlichsten Epoxidharze sind das Bisphenol-A-Epoxidharz kurz BPA, und das Epichlorhydrin. Grundsätzlich erfolgt die Härtung der Epoxidharze über reaktive bi- oder polyfunktionelle Gruppen (z.B. aminische oder Anhydrid-Härter). Die Vernetzung von Epoxidharz und Härter erfolgt in einer exothermen Polyadditionsreaktion. In Bild 3-1 ist exemplarisch die Vernetzungsreaktion von einem Epoxidharz und einem aminischen Härter dargestellt. Hierbei wird der Dreiering des Epoxidharzes unter Bildung einer Hydroxylgruppe aufgetrennt, die erneut mit einer weiteren Epoxidgruppe reagieren kann.

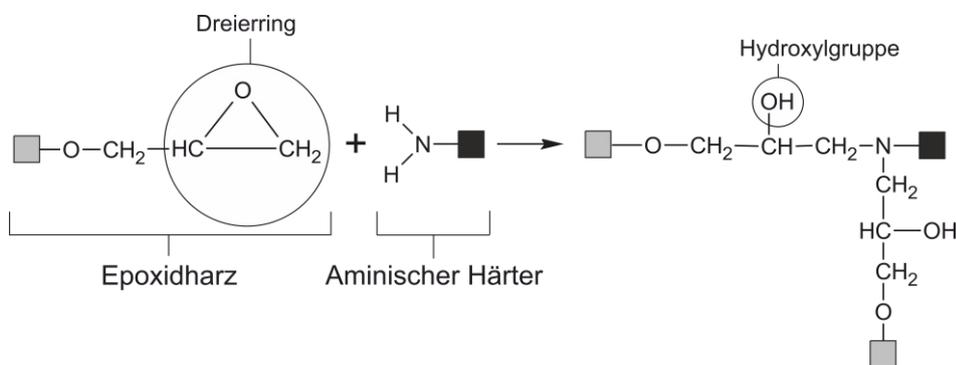


Bild 3-1: Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion zwischen einem Epoxidharz und einem aminischen Härter

Für zahlreiche Anwendungsfälle können die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften der reinen Polymere durch Hilfs- und Füllstoffe (z.B. Pigment, Füllstoffe, Additive) maßgeblich beeinflusst werden [WOL09]. Typische Anwendungsgebiete sind Grundierungen von Autolacken sowie die Grund- und Zwischenanstriche im schweren Korrosionsschutz von Stahlbrücken.

Die Eigenschaften eines Epoxidharzes umfassen hohe Haftfestigkeiten, eine hohe Wärmebeständigkeit (bis ca. 120°C), eine ausgezeichnete Alkalienbeständigkeit sowie einen hohen Abriebwiderstand und liefern somit beste Rahmenbedingungen für einen Einsatz auf Bewehrungsstahl in Beton [GIEL06].

In Gegenwart von Sonnenlicht (UV-Strahlung) kommt es bei Epoxidharzen zu einem relativ schnellen Abbau des Bindemittels, was sich in einem Kreiden (Ablösen von Pigmenten und Füllstoffen) der Beschichtung äußert. Dieser Umstand stellt im eingebauten Zustand kein Problem dar, jedoch müssen bis zum Einbau (Transport, Lagerung) besondere Vorkehrungen zum Schutz eingehalten werden [LAM96].

3.2 Herstellungsprozess von ECR

Zur Herstellung von epoxidharzbeschichteter Bewehrung kommt das elektrostatische Pulverbeschichtungsverfahren zum Einsatz [PIET10]. Das Ausgangsmaterial der Pulverlacke sind Monomere

oder niedermolekulare Oligomere, diese sind lösemittelfrei und bestehen zu 100% aus Feststoff. Vor der eigentlichen Applikation der Beschichtung wird die Stahloberfläche durch Sandstrahlen gereinigt und angeraut (z.B. Oberflächenrauigkeit SA 2 ½ gemäß [DIBT90]). Danach wird die Bewehrung durch Induktions-Heizspulen auf rd. 250°C erhitzt und in die Beschichtungskabine transportiert. Das elektrostatisch aufgeladene Pulver setzt sich auf der Bewehrung ab, schmilzt, fließt und bildet eine gleichmäßige Schicht aus. Während des Applikationsvorgangs findet die thermische Vernetzung statt, bei der sich aus den niedermolekularen Bestandteilen hochmolekulare Duroplaste bilden. Nach Abkühlung der Beschichtung wird diese mittels Detektoren auf Fehlstellen untersucht. Eine schematische Darstellung der Applikationsanlage ist in Bild 3-2 dargestellt.

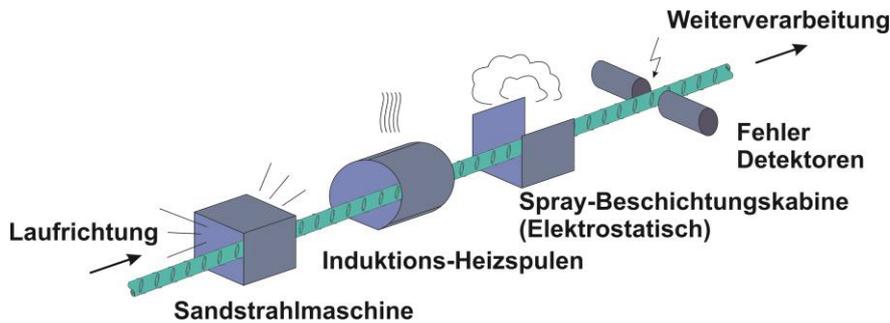


Bild 3-2: Schematische Darstellung einer Applikationsanlage zur Herstellung von epoxidharzbeschichteter Bewehrung im Pulverbeschichtungsverfahren

Bei der elektrostatischen Pulverbeschichtung werden die Pulverpartikel durch eine Corona oder durch Triboelektrizität elektrisch negativ geladen. Der geerdete Betonstahl (positiv geladen) zieht die Partikel elektrostatisch an. Diese bewegen sich entlang den Feldlinien des elektrischen Feldes auf den Betonstahl zu. Es kommt zu einer gleichmäßigen Beschichtung, deren Dicke im Wesentlichen von der Dichte des Pulver-/Luftgemisches und der Verweildauer des Werkstücks in der Beschichtungskabine abhängig ist. In Bild 3-3 ist exemplarisch das Corona-Verfahren abgebildet.

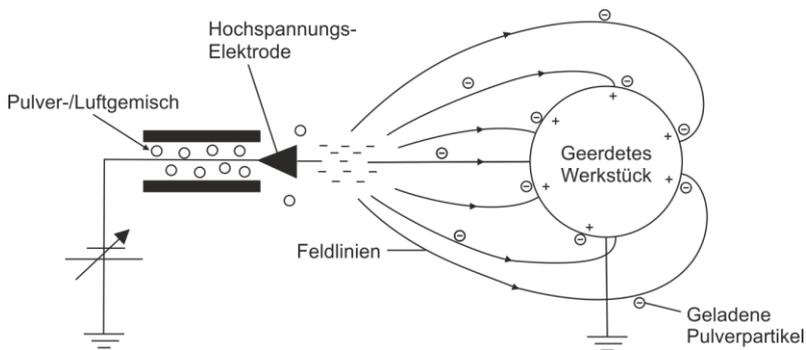


Bild 3-3: Schematische Darstellung einer elektrostatischen Pulverapplikation im Corona-Verfahren nach [PIET10]

Im Herstellungsprozess werden mittlere Beschichtungsdicken von ca. 300 µm eingestellt. Typische Abweichungen vom Mittelwert liegen bei ca. 15% (Variationskoeffizient).

3.3 Bestehende Normen und Richtlinien von ECR

Wie schon in Kapitel 1 angesprochen, wurde ECR erstmalig Anfang der 1970er Jahre in den USA für einen erhöhten Schutz der Bewehrung vor Korrosion eingesetzt. Hintergrund war die in den 1960er Jahren von den meisten staatlichen Autobahnbehörden unterzeichnete „Bare road policy“, die innerhalb 10 Jahre nach Einführung zu einem um Faktor vier höheren Tausalzeinsatz führte. Aufgrund der erhöhten Chloridbelastung kam es bereits nach kurzer Zeit zu erheblichen Schäden an Infrastrukturbauwerken aus Stahlbeton (speziell Brücken). Die Notwendigkeit eines erhöhten Korrosionsschutzes für Stahl in Beton führte im Anschluss zu einem groß angelegten staatlichen Untersuchungsprogramm mit dem Ziel, neue Konzepte und Materialien für den Einsatz in neuen und bestehenden Brücken zu finden und zu bewerten. Im Fokus des Projekts standen speziell Beschichtungssysteme. Das größte Korrosionsschutzpotential wurde hierbei der epoxidharzbeschichteten Bewehrung zugesprochen, welche u.a. in elektrochemischen und Verbundversuchen die besten Resultate lieferte. Als Ergebnis der Studie wurde im Jahr 1973 in Conshohocken, Pennsylvania (USA) die weltweit erste Brücke mit epoxidharzbeschichteter Bewehrung fertiggestellt. Der Einsatz und die damit verbundenen Produktionsmengen von ECR stiegen in den Folgejahren rasant an. Beispielsweise wurden im Jahr 1974 in Pennsylvania bereits ca. 21% neuer Brücken mit ECR ausgeführt. Bis 1981 war ECR von mehr als 40 staatlichen Autobahnbehörden als zusätzliche Korrosionsschutzmaßnahme vorgeschrieben. Die landesweite Produktion von ECR lag im gleichen Jahr bereits bei 100.000 t. Bis 1989 stieg die Produktionsmenge auf 260.000 t weiter an. [ZEM96]

Im Jahr 1981 trat die erste amerikanische (Prüf-)norm für epoxidharzbeschichtete Bewehrung (ASTM A 775 – 81) in Kraft. Die aktuelle Version stellt die Norm ASTM A 775/A 775M - 07b [ASTM07] aus dem Jahr 2007 dar. Die in der ASTM A775 festgelegten Qualitätsstandards wurden über die Zeit laufend verschärft, siehe Tabelle 3-1.

Tabelle 3-1: Chronologie der Änderungen an der ASTM A775 [ASTM07]

Jahr	Änderung in ASTM A775	Vorversion
1981	Erste Einführung der ASTM-Norm	-
1989	Produktion: Reduzierung zulässiger Beschichtungsschäden auf 1%* (Stablänge: 0,3 m)	2%
1990	Alle Schäden müssen repariert werden	Reparatur von Schäden > 0,1 in ²
1993	Erhöhung der Beschichtungsdicke 7 - 12 mil (~ 178 - 305 µm)	90 % zwischen 5 and 12 mil
1994	Erhöhung des Biegewinkels im Biegeversuch auf 180°	120°
1995	Reduzierung der zulässigen Fehlstellen auf 3 pro Meter (1 pro Fuß)	2 pro Fuß
1995	Verkürzung der Zeit zwischen Vorbehandlung und Beschichtung auf 3 h	8 h
1997	Einführung des "Cathodic Disbondment Test" (Überprüfung der Adhäsion)	-
1997	Stäbe sind mit Folie vor Umgebungsbedingungen (Sonnenlicht, Wetter, Spritzwasser) zu schützen, wenn die Außenlagerungsdauer > 2 Monate	-
2004	Für Stäbe mit Durchmesser 19,05 - 57,3 mm (Nos. 6 - 18) sind erhöhte Beschichtungsdicken erlaubt: 7 - 16 mil (~ 178 - 406 µm)	7 - 12 mil für alle Stäbe
2004	Neue Anforderungen zur Schichtdickenmessung: Keine Einzelmessung < 80% der Minimal- bzw. > 120% der Maximalanforderungen	-
2007	Einführung separater Anforderungen für das Reparaturmaterial	-

*) Auf der Baustelle gilt immer noch ein Grenzwert von 2% (Stablänge: 0,3 m)

In Großbritannien wurde erstmalig im Jahre 1990 eine Norm BS 7295:1990 eingeführt, die neun Jahre später durch die heute gültige Norm BS ISO 14654 [BS99] ersetzt wurde.

In anderen europäischen Ländern wurden bisher nur Richtlinien eingeführt:

- Deutschland, Institut für Bautechnik (DIBt), 1990 [DIBT90]
- Schweiz, Bundesamt für Straßen (ASTRA), 1991 [AST91]
- Niederlande, CUR Recommendation 29, 1992 [CUR92]

In Anhang A: „Normen- und Richtlinienvergleich zu ECR“ sind die wesentlichen Prüfkriterien und zu erfüllenden Anforderungen der fünf zuvor erwähnten Normen und Richtlinien in einer Übersicht zusammengestellt.

3.4 Voraussetzungen zur Wirksamkeit von ECR

3.4.1 Allgemein

Für den Ablauf der elektrochemischen Korrosion muss sowohl ein Elektrolyt (z.B. Wasser / Betonporenlösung), als auch ein Oxidationsmittel (z.B. Sauerstoff) vorhanden sein. Organische Beschichtungen gehören zur Gruppe der passiven Korrosionsschutzsysteme, bei denen die korrosionshemmende Wirkung vollständig auf der Barrierewirkung der Beschichtung gegenüber anliegenden korrosionsfördernden Stoffen, wie z.B. Wasser, Sauerstoff und Chloriden beruht. Durch die Abschirmung der Betonstahloberfläche bzw. die Trennung der Reaktionspartner Metall und Korrosionsmedium wird ein effektiver Korrosionsschutz erreicht. Der genannte Effekt der Abschirmung ist eng mit der Dichtigkeit und nicht zuletzt mit dem Beschichtungswiderstand der Epoxidharzbeschichtung selbst verknüpft. Epoxidharzbeschichtungen, wie auch alle anderen organischen Beschichtungen, sind je nach Zusammensetzung nur begrenzt undurchlässig gegen Wasser und Sauerstoff. Aus diesem Grund können Korrosionsprozesse unterhalb solcher Beschichtungen nicht komplett ausgeschlossen werden. Die dazugehörigen Transportprozesse sind in der Regel diffusionskontrolliert.

Der Korrosionsschutzeffekt (Barrierewirkung) geht prinzipiell verloren, wenn die Dichtigkeit der Beschichtung nicht gegeben bzw. Fehlstellen die Barrierewirkung lokal aufheben.

Für einen optimalen Korrosionsschutzeffekt von ECR müssen über den gesamten Herstellungsprozess bis zur Lieferung auf die Baustelle besondere Qualitätsanforderungen beachtet werden:

- Ausreichende mechanische Vorbehandlung des Betonstahls (Einhaltung von Rautiefen)
- Entfernung von Verschmutzungen an der Stahloberfläche (Öl, Chloride, Staub)
- Qualitätsnachweis des Beschichtungsmaterials (Diffusionseigenschaften, Flexibilität, und Adhäsionsverhalten des ausgehärteten Epoxidharzfilmes)
- Ausreichende Beschichtungsdicken und Einhaltung der maximal zulässigen Anzahl und Größe von Fehlstellen
- Besondere Vorkehrungen beim Transport von ECR bis zur Baustelle

Hinsichtlich Lagerung, Verarbeitung und Dauerhaftigkeit epoxidharzbeschichteter Bewehrung sind zusätzliche Anforderungen für den praktischen Einsatz unerlässlich:

- Zusätzlicher Lagerungsschutz (Abdeckung von ECR zum Schutz vor UV-Strahlung und ggf. salzhaltiger Meeresluft)
- Vorschriften zur Handhabung von ECR im Baustelleneinsatz, um die Gefahr zusätzlicher Fehlstellen bei Verladung und Installation zu minimieren
- Ausreichende Biegefähigkeit (keine Risse, Enthftung oder Quetschungen bei Weiterverarbeitung vor Ort)
- Reparatur/Ausbessern aller detektierbaren Fehlstellen auf der Baustelle mit geeignetem Reparaturmaterial (z.B. Zwei-Komponenten-Epoxidharz)
- Ausreichende Alkali- und Alterungsbeständigkeit (Betonporenlösung: pH > 13 möglich)
- Ausreichende Verbundfestigkeit zwischen ECR und Beton
- Widerstand gegen dynamische Beanspruchung (keine Risse, Schäden)
- Möglichkeit zur Inspektion und Zustandsbewertung von ECR im Bauwerksbetrieb

Alle aufgeführten Anforderungen (außer Inspizierbarkeit und Zustandsbewertung) sind im Wesentlichen in allen derzeit gültigen Normen/Richtlinien (ab 1990) berücksichtigt, wobei Prüfverfahren und/oder Grenzwerte zum Teil länderübergreifend unterschiedlich ausfallen können (vgl. Bild A-1 im Anhang A: „Normen- und Richtlinienvergleich zu ECR“).

Auch bei Einhaltung aller genannten Anforderungen ist ein komplett fehlerstellenfreies Produkt in der Praxis nicht zu erwarten. Genau dieser Umstand ist bei der Bewertung des Korrosionsschutzpotentials von ECR zu berücksichtigen und ist deshalb ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. In Bild 3-4 ist der mögliche Korrosionsschutzeffekt (ESL: engl. Extra-Service-Life, INI: engl. Initiation, PROP: engl. Propagation) von ECR im Vergleich zu unbeschichtetem Betonstahl (BSt) über die Lebensdauer noch einmal schematisch dargestellt (vgl. auch Bild 1-2).

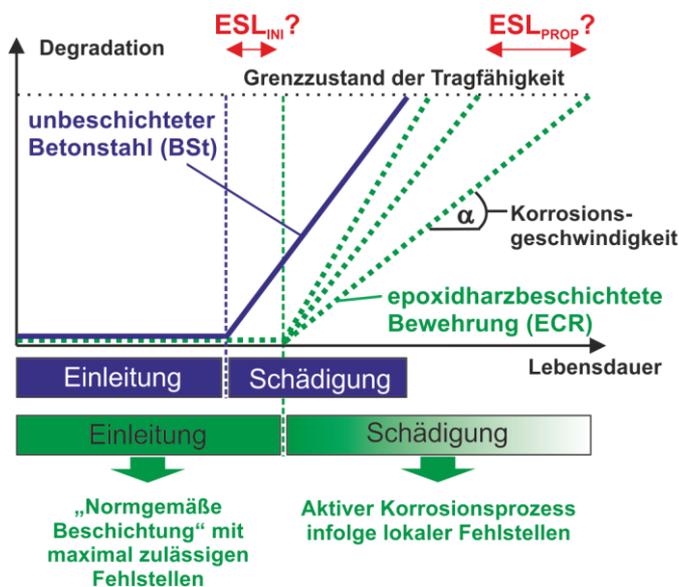


Bild 3-4 Möglicher Korrosionsschutzeffekt epoxidharzbeschichteter Bewehrung (ECR) im Vergleich zu unbeschichtetem Betonstahl (BSt)

Im Unterschied zu BSt beschreibt die Einleitungsphase (engl. Initiation phase) bei ECR eine normgemäße Beschichtung mit maximal zulässigen Fehlstellen. Je nach Expositionsbedingung (z.B. infolge

Temperatur / -feuchte und Art des umgebenden Betons) stellen sich unterschiedliche Feuchtegehalte innerhalb der Beschichtung ein. Eine Wasseraufnahme der Beschichtung über die Zeit ist eng mit dem Rückgang der elektrisch-isolierenden Wirkung der Beschichtung (Beschichtungswiderstand) verknüpft. Die Einleitungsphase endet, sobald an einer Fehlstelle Korrosion initiiert wird. Drei mögliche Vorteile für ECR hinsichtlich einer verspäteten Korrosionsinitiierung bzw. verlängerten Einleitungsphase sind:

- (1) In fehlerstellenfreien Bereichen entstehen auch in der Nutzungsphase keine neuen Defekte. Die Barrierewirkung der Beschichtung (hoher Beschichtungswiderstand) gegen depassivierende Medien bleibt erhalten (siehe Kapitel 3.4.3). Das Bauteil/Bauwerk verbleibt über die geplante Lebensdauer in der Einleitungsphase, d.h., eine Korrosionsinitiierung findet erst gar nicht statt.
- (2) In zuvor fehlerstellenfreien Bereichen entstehen in der Nutzungsphase neue Defekte (Hinweise zu Ursachen siehe Kapitel 3.5). Eine zeitlich verzögerte Fehlerstellenentwicklung in der Nutzungsphase (nach Erreichen der Chloridfront im Defektbereich) führt zu einer verspäteten Korrosionsinitiierung im Vergleich zu BSt.
- (3) Ein erhöhter wirksamer kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt bei vorhandenen kleinen Fehlerstellen führt zu einer verlängerten Einleitungsphase im Vergleich zu BSt (siehe Kapitel 3.4.4)

Alle drei genannten Vorteile wirken sich direkt auf die Größe des in Bild 3-4 dargestellten ESL_{INI} (Einleitungsphase) aus. Die Korrosionsgeschwindigkeit in der nachfolgenden Schädigungsphase (engl. Propagation phase) wird maßgeblich von der Fehlerstellengröße bestimmt. Die polarisierbare Elektrodenfläche bzw. Fehlerstellenfläche ist ein entscheidender Faktor beim korrosionsbedingten Materialumsatz infolge aktiver Makro- bzw. Mikrokorrosionselemente. Die prinzipiell kleineren polarisierbaren Elektrodenflächen (speziell Kathodenflächen) bei ECR im Vergleich zu BSt könnten tendenziell zu einer geringeren Korrosionsgeschwindigkeit führen, vergleiche Kapitel 2.2.1. Eine verringerte Korrosionsgeschwindigkeit durch Einsatz von ECR wird in Bild 3-4 schematisch als ESL_{PROP} angegeben. Die Summe aus ESL_{INI} und ESL_{PROP} stellt das insgesamt mögliche Korrosionsschutzpotential und damit den Vorteil von ECR gegenüber BSt in Form einer zusätzlichen Lebensdauer dar.

3.4.2 Adhäsion der Beschichtung

Die Hauptaufgabe einer Korrosionsschutzbeschichtung besteht in der Isolierung der Metalloberfläche von anliegenden korrosionsfördernden Medien (Wasser, Sauerstoff und Chloriden). Der Korrosionsschutz einer Beschichtung hängt beispielsweise aber auch von der elektrischen Isolation von anodischen und kathodischen Bereichen auf dem gleichen Bewehrungsstab ab, die mikroskopisch klein sein können. Wesentlich ist hier die Verhinderung eines Ionenaustauschs zwischen Anode und Kathode entlang der Grenzfläche Betonstahl/Beschichtung. Grundvoraussetzung zur Erfüllung der genannten Anforderungen ist die bestmögliche Haftung der Beschichtung sowie die vollflächige Benetzung der Metalloberfläche. Die Summe aller Einflüsse, die die Haftung eines Stoffes auf einem anderen Stoff beschreiben, wird Adhäsion genannt [DUT00]. Man unterscheidet im Wesentlichen zwischen einer mechanischen und spezifischen Adhäsion. In der Realität findet bei der Adhäsion zwischen zwei Stoffen eine Überlagerung einzelner Mechanismen statt. Nachfolgend werden die zwei

grundlegenden Adhäsionsmechanismen hinsichtlich Epoxidharzpulverbeschichtungen auf Betonstahl erläutert.

Mechanische Adhäsion

Die mechanische Adhäsion ist erstens auf das Eindringen von Polymeren in die Poren und Vertiefungen der Substratoberfläche und zweitens auf die dadurch eintretende mechanische Verzahnung des darin verbleibenden, ausgehärteten Beschichtungsstoffes zurückzuführen. Die Güte einer mechanischen Verzahnung hängt somit unter anderem von der Rauheit der behandelten Betonstahloberfläche ab. Die Summe der Kontaktflächen zwischen Substrat und Beschichtung nimmt mit zunehmender Rauheit zu. Dadurch wird die spezifische Oberfläche des Substrats vergrößert. Der Beschichtungsfilm kann bei größerer spezifischer Oberfläche des Substrats mehr Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche eingehen, was zu erhöhten Werten bei Haftzugprüfungen führt.

Spezifische Adhäsion

Die spezifische oder thermodynamische Adhäsion beruht auf Oberflächenkräften zwischen Substrat und Beschichtungsstoff. Die Existenz der Oberflächenkräfte hängt von der chemischen Zusammensetzung der Kontaktflächen und von deren Abstand zueinander ab. Bei den Oberflächenkräften zwischen Festkörpern unterscheidet man im Wesentlichen zwischen molekularen Kräften (z.B. van-der-Waals-Kräfte), elektrostatischen Kräften, Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen sowie Wechselwirkungen, die zur Bildung chemischer Bindungen führen können [DUT00]. Die chemische Vorbehandlung der Betonstahloberfläche (z.B. Chromatierung) und die chemische Zusammensetzung des Beschichtungsfilms selbst spielen hier eine entscheidende Rolle [McHA96]. Bei der untersuchten epoxidharzbeschichteten Bewehrung wurde auf eine chemische Vorbehandlung verzichtet.

Einen großen Einfluss auf die Adhäsion besitzt vorhandenes Wasser in der Grenzschicht zwischen Stahl und Beschichtung. Da organische Beschichtungen in feuchter Umgebung in der Regel Wasser über diffusionsgesteuerte Transportprozess aufnehmen, kann das Wasser auch bis zum Metallsubstrat vordringen. Folge hiervon ist eine reduzierte Adhäsion, da die Dipol-Wechselwirkungen nicht mehr zwischen dem Metallsubstrat und der Beschichtung, sondern zwischen dem Metallsubstrat und den eindiffundierten Wassermolekülen stattfinden. [LEGG09, NGUY96, ZHOU99]

3.4.3 Verhalten der Epoxidharzbeschichtung im Elektrolyten

Epoxidharzbeschichtungen sind nur beschränkt undurchlässig gegen Wasser, Sauerstoff oder gelöste Ionen. Die Permeabilität einer intakten und fehlerstellenfreien Beschichtung wird von der Zusammensetzung des Epoxidharzes, der Beschichtungsdicke sowie der Temperatur bestimmt. In Wasserlagerung erreichen 2-Komponenten-Epoxidharze am Sättigungspunkt Werte zwischen 1 und 5 M.-% [ÖCHS05], in Ausnahmefällen sind auch Werte bis 7 M.-% möglich [ZHOU99]. Die Ursache für die große Bandbreite der Maximalwerte ist hauptsächlich in den unterschiedlichen Zusammensetzungen zu suchen. Neben dem Grundharz beeinflusst primär der eingesetzte Härter den Mechanismus der Einbindung der Wassermoleküle in die Polymerstruktur [SOL00].

Im Gegensatz zu porösen Baustoffen, wie z.B. Beton, besitzt ein ordnungsgemäß ausgehärtetes Epoxidharz keine Kapillar- oder Gelporen. Die typischerweise in Epoxidharzen aufzufindenden Poren gehören nach [SOL00] zu den Nanoporen mit mittleren Radien zwischen ca. 0,2 bis 0,5 nm (vgl. Radius Wassermolekül: ca. 0,13 nm). Der prinzipielle Verlauf der Wasseraufnahme von Epoxidharzen

kann in zwei Phasen unterschieden werden. In einer ersten Phase erfolgt eine Wasseraufnahme an der Oberfläche des Polymers bis die maximale Wasseraufnahme erreicht ist und sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Wasseraufnahme und -abgabe eingestellt hat [CRAN75]. In der zweiten Phase stellt sich in gleicher Weise eine maximale Wasseraufnahme im gesamten Innern des Polymers ein. Die Folge ist eine Massekonstanz. In der Literatur wird die Wasseraufnahme von Epoxidharzen in zwei Mechanismen unterschieden, die in der Regel parallel ablaufen [SOL00]:

- Wassermoleküle werden über Wasserstoff-Brückenbindungen in das polymere Netzwerk eingebunden [ZHOU99]. Eine Wassereinlagerung erfolgt primär über singuläre, vereinzelt auch über multiple Wasserstoffbrückenbindungen, siehe Bild 3-5. Im Fall der singulären Wasserstoffbrückenbindung ist eine vollständige Desorption (bis zur Erreichung der Ausgangsmasse) infolge einer sehr geringeren Aktivierungsenergie praktisch ohne zusätzliche Energiezufuhr möglich. Bei der multiplen Wasserstoffbrückenbindung ist hingegen eine vollständige Desorption nur durch zusätzliche Energiezufuhr (z.B. Temperaturerhöhung) möglich.

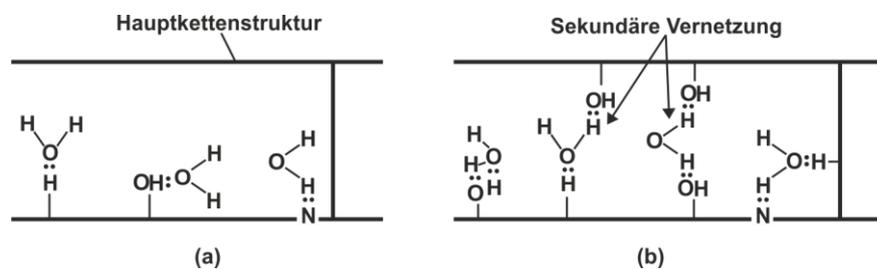


Bild 3-5 Mögliche Bindungsarten von Wasser in Epoxidharz-Polymeren nach [ZHOU99]:
 (a) Singuläre Wasserstoffbrückenbindung (geringere Aktivierungsenergie)
 (b) Multiple Wasserstoffbrückenbindung über sekundären Vernetzungspunkte

- Lösungsdiffusion bzw. „Free-Volume Theory“: Hierbei wird Wasser an der Oberfläche absorbiert und über vorhandene Mikrohohlräume mit Hilfe sogenannter „Platzwechselvorgänge“ ausschließlich in flüssiger Form in tiefere Polymerschichten weitertransportiert [KLO74, NEO96]. Ursache für die Stofftransporte durch eine Beschichtung („Membran“) sind die Konzentrationsunterschiede zwischen den Grenzflächen Elektrolyt/Beschichtung und Beschichtung/Bewehrungsstahl (vgl. Fick'sche Diffusionsgesetze). Bei dieser Art der Wasseraufnahme spielt die chemische Zusammensetzung des Polymers nur eine untergeordnete Rolle [SOL00]. In Bild 3-6 ist das Transportmodell zur Lösungsdiffusion beim System ECR in Anwesenheit eines Elektrolyten (z.B. Betonporenlösung) schematisch dargestellt.

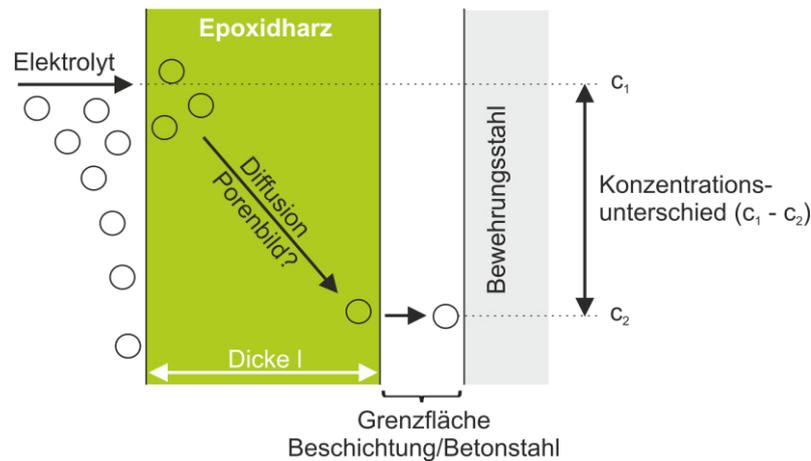


Bild 3-6 Vereinfachtes Transportmodell zur Lösungsdiffusion nach [WIJ95]

Die Wasseraufnahme ist abhängig von der Porenstruktur bzw. den Hohlräumen, die ein Wassermolekül aufnehmen können. Damit Wassermoleküle in Hohlräume eingelagert werden können, müssen diese genügend kinetische Energie aufweisen, um die Van der Waals-Kräfte der Polymerketten zu überwinden. Diese Energieschwelle wird Aktivierungsenergie für die Diffusion genannt. Da das Ausmaß der Lösungsdiffusion von der Porenstruktur der Beschichtung abhängt, wurde diese direkt an ECR-Proben quantitativ untersucht (siehe Kapitel 5).

Unterschiedliche Temperaturen von Prüflösungen oder wechselnde Umgebungstemperaturen und -feuchten wirken sich direkt auf das Wasseraufnahmeverhalten von Epoxidharzen aus. Während bei einem idealen Fick'schen Diffusionsverhalten die absolute Wasseraufnahme von der Temperatur unabhängig ist, führt eine Temperaturerhöhung zu größeren Diffusionskoeffizienten [ZHOU99]. Hierbei steigt die Diffusionsrate nach einer Arrhenius-Beziehung proportional mit der Temperatur an [KLO74]. Mit steigender Temperatur erhöht sich sowohl der Energiegehalt der Wassermoleküle als auch die Intensität der Bewegung in den Polymerketten. Die Temperatur ist somit ein wichtiger Einflussparameter des Transportvorgangs. Auch wenn die generelle Anwendbarkeit der Fick'schen Diffusionsgesetze bei Epoxidharzen in der Literatur kontrovers diskutiert wird, kann nach WETJEN [WET89] davon ausgegangen werden, dass die Anwendung dennoch technisch befriedigende Ergebnisse liefert.

Die Präsenz von Wasser sowie Sauerstoff in der Grenzfläche Bewehrungsstahl/Beschichtung ist für den Ablauf der kathodischen Teilreaktion essentiell, vgl. Gleichung 6. Liegen neben Wasser auch korrosionsfördernde Ionen (z.B. Cl^-) in der Grenzfläche vor und erreichen diese den lokalen kritischen Chloridgehalt (Cl_{crit}), dann können theoretisch neben kathodischen Bereichen auch anodische Bereiche unterhalb der Beschichtung entstehen. Hieraus folgt, dass neben der Wasser- und Sauerstoffdiffusion auch das Ausmaß der Ionendiffusion ebenso ein entscheidendes Kriterium für die Korrosionsschutzwirkung einer Beschichtung ist. Eine direkte Übertragung der Diffusionseigenschaften von Wasser auf darin gelöste Ionen ist nicht allgemein gültig. Nach CORTI [CORT82] muss davon ausgegangen werden, dass Ionen je nach Molekülgröße tendenziell langsamer oder maximal so schnell wie das Wasser durch Epoxidharze diffundieren (Wasser ist lediglich Transportmedium für Ionen). Generell werden jedoch kleine Moleküle sowie gering geladene Ionen schneller durch eine Beschichtung diffundieren als große Moleküle oder stark geladene Ionen [NEO96].

Nach DEFLORIAN weisen die meisten Polymerfilme eine selektive Durchlässigkeit für Kationen auf. Nicht der reine Ionenradius, sondern der hydratisierte Ionenradius (z.B. Na^+ : 2,8 Å vs. K^+ : 2,3 Å) entscheidet hier über eine mögliche Ionendiffusion. Die Anionen-Diffusion spielt eine entscheidende Rolle im Fall der Diffusion positiv geladener Ionen, da die negativ geladenen Ionen durch ihren Ladungsausgleich die Kationen-Diffusionsrate erhöhen können. [Def06]

Einen Unterschied im Wasseraufnahmeverhalten von Epoxidharzen infolge unterschiedlicher Prüflösungen (destilliertes Wasser bzw. künstlicher Betonporenlösung) konnte WOLFF [WOL09] in Versuchen nicht feststellen.

Neben den zuvor erwähnten korrosionsfördernden Ionen wirken auch alle anderen in der Grenzfläche Bewehrungsstahl/Beschichtung vorliegenden Ionen dem Korrosionsschutzprinzip einer Beschichtung entgegen. Unabhängig vom Diffusionspfad beeinflussen vorliegende Ionen in der Grenzfläche die Ausbildung und damit die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht. In Bild 3-7 ist der Einfluss einer organischen Beschichtung auf das Elektrodenpotential und die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht an der Stahloberfläche nach [GRU00] dargestellt. Eine schnelle und ungehinderte Eisenauflösung führt im Fehlstellenbereich infolge des großen elektrischen Feldes (10^7 V/cm) zu einem negativen Elektrodenpotential, Bild 3-7a. Auch wenn Wasser und Sauerstoff bis zur Grenzfläche Betonstahl/Beschichtung diffundieren, führen fehlende Ionen zur Bildung einer weit ausgehnten diffusen Doppelschicht, welche elektrochemische Reaktionen an der Stahloberfläche verhindert, Bild 3-7b.

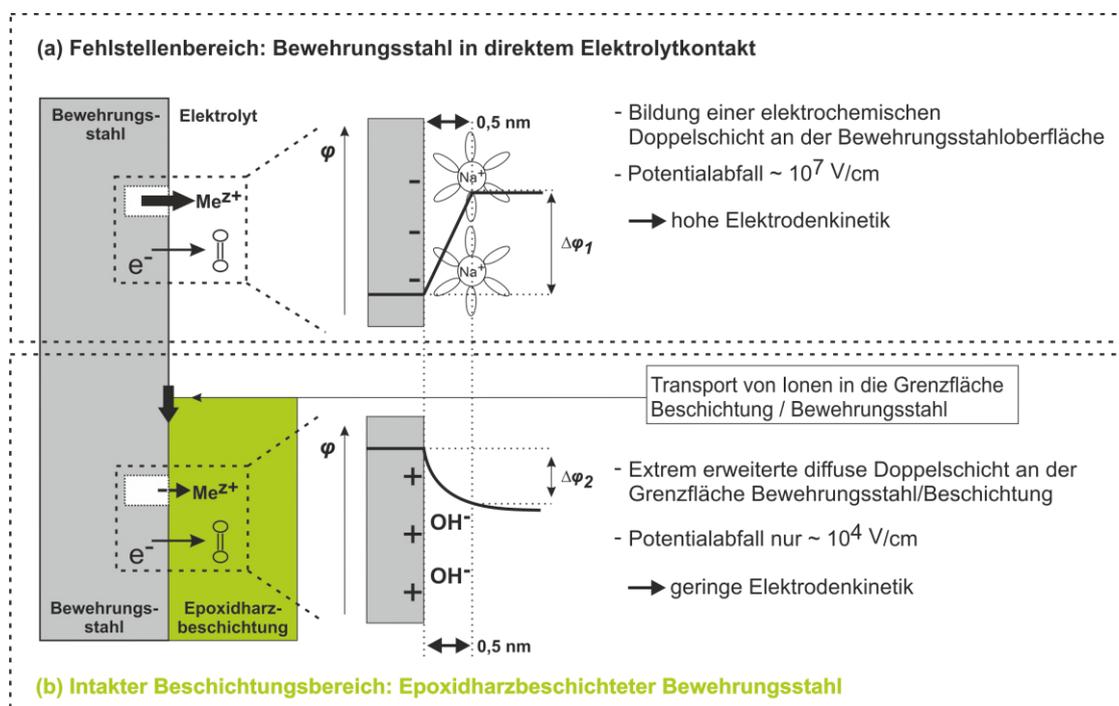


Bild 3-7 Schematische Darstellung der Gestalt der elektrochemischen Doppelschicht nach [GRU00] für:
 (a) Fehlstellenbereich: Bewehrungsstahl in direktem Elektrolytkontakt
 (b) Intakter Beschichtungsbereich: Epoxidharzbeschichteter Bewehrungsstahl

Der direkte Weg zur Bestimmung der Wasseraufnahme einer Beschichtung erfolgt durch Gewichtsmessungen (gravimetrische Bestimmung, siehe Kapitel 6.2). Die Barrierewirkung der Beschichtung

resultiert aus dem hohen elektrischen Widerstand, der den Ionenfluss zwischen anodischen und kathodischen Bereichen unterbindet. Nach KITTELBERGER [KIT46] besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Ionendiffusion und dem Kehrwert des elektrolytischen Widerstandes der Beschichtung. Der Beschichtungswiderstand wird in der Praxis als Wechselstromwiderstand (Impedanz Z) über zerstörungsfreie dynamische Messverfahren bestimmt. Vielfach wird hierbei die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) als Messverfahren eingesetzt, siehe Kapitel 4.10.3. In der Regel verfügen organische Beschichtungen über eine ausreichende Korrosionsschutzwirkung, wenn die mittels EIS gemessenen Beschichtungswiderstände auch im feuchtegesättigten Zustand noch Werte $> 10^6 \Omega \text{cm}^2$ erreichen [BAC48].

In der vorliegenden Arbeit wird die Wasseraufnahme sowohl mittels gravimetrischen Experimenten als auch mittels Kernspinresonanztechnik (Single-sided NMR) in Lösung wie auch im Beton untersucht, siehe Kapitel 6.2. Das Austrocknungsverhalten bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen beschreibt Kapitel 6.3. Weiterhin wird mittels Diffusionszellen ein möglicher Ionendurchtritt durch einen freien Beschichtungsfilm geprüft, siehe Kapitel 7.2. Zusätzlich wird das Eindringverhalten relevanter Ionen in die Beschichtung (z.B. Cl^-) an beschichteten Laborproben mit Hilfe einer Laserablation inklusive anschließender ionenselektiver Analyse (LA-ICP-MS) untersucht, siehe Kapitel 7.3.

3.4.4 Korrosionsinitiierung von ECR bei vorhandenen Fehlstellen

Auch wenn Fehlstellen in ECR vom Produktionsprozess, über die Auslieferung bis hin zum Einbau auf der Baustelle nicht zu 100% verhindert werden können, müssen normativ gesetzte maximale Grenzwerte für die Anzahl und Größe von Defekten eingehalten werden, vgl. Kapitel 3.3. Im Vergleich zu BSt kann dennoch ein normgemäßes und damit fehlstellenbehaftetes ECR-System Vorteile hinsichtlich einer verspäteten Korrosionsinitiierung aufweisen, vgl. $ESL_{\text{INI}} > 0$ in Bild 3-4. Zur Beurteilung des Korrosionsschutzpotenzials von ECR im Vergleich zu BSt ist der kritische Chloridgehalt (Cl_{crit} , vgl. Kapitel 2.1.2) ein zentraler Parameter, da dieser die Dauer der Initiierungsphase bestimmt. Für den Fall einer beschichteten Bewehrung ist letztlich der kritische Chloridgehalt an vorhandenen Fehlstellen maßgebend. Dieser dürfte höher als der Grenzwert für herkömmlichen Bewehrungsstahl ausfallen. Hintergrund sind im Wesentlichen zwei der in Kapitel 2.1.3 aufgeführten Einflussgrößen auf den kritischen Chloridgehalt bei unbeschichtetem Betonstahl (BSt):

- Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des Stahls: Der an der Fehlstelle freiliegende Stahl weist aufgrund des Herstellungsprozesses von ECR eine sandgestrahlte Oberfläche auf (z.B. Rautiefe mindestens 0,04 mm nach [ASTM07]). Die Stahloberfläche normalen Betonstahls besteht üblicherweise aus einer Walzhaut sowie gegebenenfalls vorhandener Korrosionsprodukte (z.B. Flugrost). Da durch die mechanische Vorbehandlung die Stahloberfläche von bereits vorhandenen Oxiden befreit wird, kann sich im Nachgang unter anderem auch eine dichtere und fehlstellenfreiere Passivschicht ausbilden. Diverse Studien [MAM96; MOH06] haben gezeigt, dass der kritische Chloridgehalt polierter bzw. sandgestrahlter Oberflächen höher liegt als jener im „Anlieferungszustand“.
- Einfluss der Probekörpergröße: Nach ANGST [ANG11] fällt der Korrosionswiderstand von Stahl gegenüber chloridinduzierter Korrosion bei Prüfkörpern umso höher aus, je kleiner die exponierte Oberfläche ist. Dies kann damit begründet werden, dass Lochfraßkorrosion bevor-

zugt an Schwachstellen im Mikrogefüge einsetzt. Die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein solcher Schwachstellen nimmt mit der Fläche zu. Die Hintergründe für den Fall von Stahl im Beton sind in [ANG11] detailliert beschrieben. Da durch Fehlstellen in der Beschichtung üblicherweise nur sehr geringe Stahlflächen freiliegen, dürfte der kritische Chloridgehalt dieser Fehlstellen entsprechend hoch sein.

In Untersuchungen von BETTENDORF und LI [BET97; LI04] wurden Bewehrungsstahlproben mit Stahloberflächen von 0,8 bis 60 cm² in alkalischer und chloridhaltiger Lösung gelagert und Lochfraßpotentiale gemessen. Es konnte jeweils gezeigt werden, dass die Anfälligkeit für Lochfraßkorrosion bei größeren Proben und damit größeren exponierten Stahloberflächen zunahm. Nicht zuletzt erhöht sich mit größeren Probekörpern auch die Wahrscheinlichkeit der Präsenz metallurgischer Fehlstellen (z.B. Gitterfehler) [ANG11]. In der Praxis werden sich die vorhandenen Fehlstellen von ECR kleiner bzw. noch im Bereich von 1 cm² bewegen. Aufgrund der kleinen zu erwarteten Fehlstellen wird bei ECR im Vergleich zu BSt ein erheblich größerer Widerstand gegen die Initiierung von chlorid-induzierter Korrosion vermutet.

Der allgemeine Zusammenhang zur Erklärung erhöhter kritischer Chloridgehalte bei ECR im Vergleich zu BSt ist in Bild 3-8 schematisch zusammengefasst.

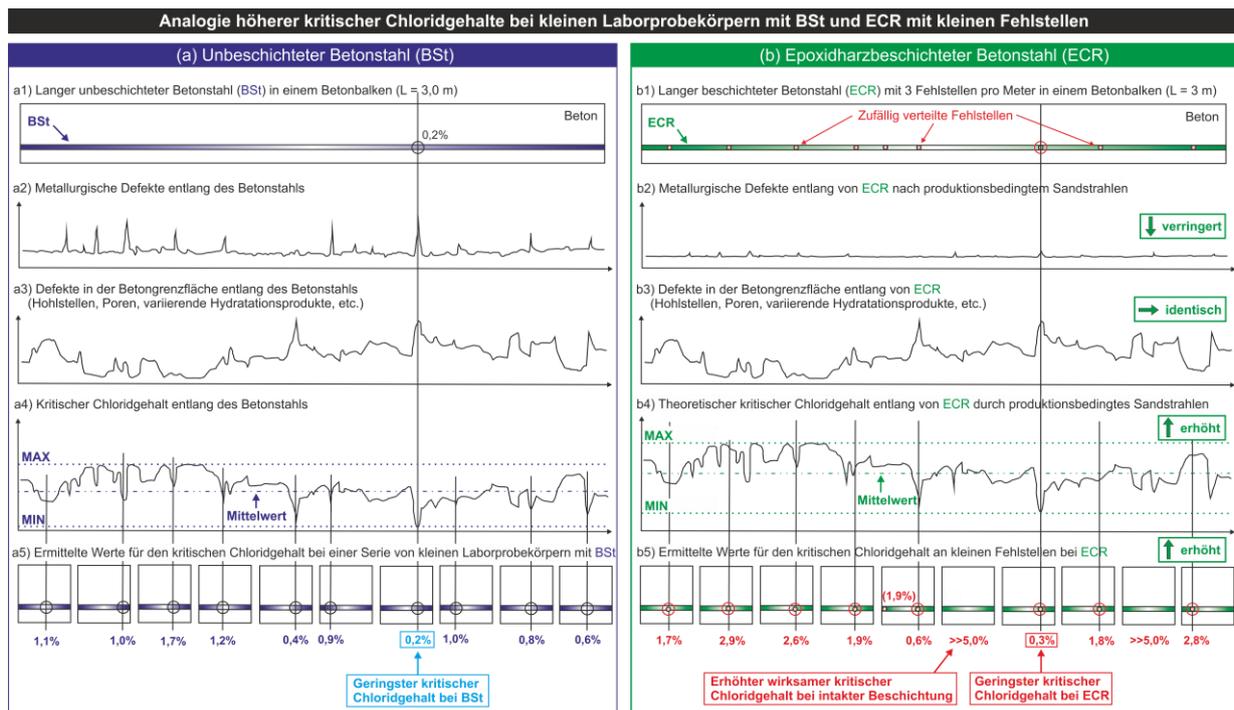


Bild 3-8: Analogie zur Erklärung erhöhter kritischer Chloridgehalte bei kleinen Laborprobekörpern mit BSt (a1 – a5) und ECR (b1 – b5) mit kleinen Fehlstellen (in Anlehnung an [ANG11])

Ausgangspunkt der Betrachtung ist ein einzelner unbeschichteter Bewehrungsstab (BSt), der in einen 3 m langen Betonbalken eingebettet ist, siehe Bild 3-8 a1 (BSt, li.). Analog hierzu ist in Bild 3-8 b1 (ECR, re.) der gleiche Bewehrungsstab hypothetisch mit einer zusätzlichen Epoxidharzbeschichtung gemäß des Herstellungsprozesses von ECR (siehe Kapitel 3.2) beschichtet und im gleichen 3 m langen Betonbalken einbetoniert. Die normgemäße Beschichtung enthält neun zufällig über die Stahllänge verteilte Fehlstellen. Hierbei entsprechen die genannten Fehlstellen in Größe und Anzahl den maximal

zulässigen Grenzwerten des Normenwerks aus dem Jahr 2007 [ASTM07]. Hierin sind derzeit drei Fehlstellen pro Meter gerade noch zulässig, siehe Anhang A: Normen- und Richtlinienvergleich zu ECR.

In Bild 3-8 a2 ist die Verteilung der metallurgischen Defekte entlang des unbeschichteten Betonstahls dargestellt, wobei die Peaks diverse Einschlüsse und Gitterfehler repräsentieren. Im Gegensatz zu BSt werden im Fall von ECR (Bild 3-8 b2) die zuvor genannten metallurgischen Defekte infolge der produktionsbedingten Oberflächenvorbehandlung durch Sandstrahlen minimiert.

Weiterhin ist in Bild 3-8 a3 die Qualität der anliegenden Betongrenzfläche über die Länge des Betonstahls aufgetragen. Beeinträchtigungen dieser betonseitigen Grenzfläche werden im Wesentlichen durch Hohlstellen, Poren oder variierende Hydratationsprodukte infolge unterschiedlicher lokaler pH-Werte hervorgerufen. Hier sind keine Unterschiede zwischen BSt und ECR zu erwarten, vgl. Bild 3-8 a3 sowie b3.

Der lokale Widerstand gegen Chloridangriff wird vornehmlich durch lokale Defekte in der Betongrenzfläche sowie der Präsenz lokaler metallurgischer Defekte an der Stahlgrenzfläche bestimmt. Nach ANGST [ANG11] sind die beiden Kenngrößen statistisch unabhängig voneinander. Treffen beide Parameter an einer lokalen Stelle ungünstig zusammen (= „lokale Schwachstelle“), dann reichen bereits sehr geringe Chloridgehalte (Cl_{crit}) aus, um Korrosion zu initiieren. In Bild 3-8 a4 und b4 ist Cl_{crit} als Funktion der zuvor genannten Beton- und Stahleigenschaften aufgetragen. Aufgrund der zusätzlichen mechanischen Oberflächenvorbehandlung bei ECR werden die theoretischen Werte für Cl_{crit} entlang des Betonstahls im Vergleich zu BSt generell höher ausfallen, vgl. Bild 3-8 a4 und b4.

Bei der hypothetischen Annahme einer gleichmäßig von der Betonoberfläche eindringenden Chloridfront würde die Korrosion des Betonstahls als erstes an einer sogenannten „lokalen Schwachstelle“ initiiert werden. Im vorliegenden Beispiel von BSt (Bild 3-8 a5) würde eine lokale Korrosionsinitiiierung bereits bei einem Chloridgehalt von 0,2% einsetzen, bei ECR (Bild 3-8 b5) erst ab 0,3%. Würden anstatt des 3 m lange Betonbalkens zehn gleich lange Probekörper mit einer jeweiligen Länge von 30 cm auf deren wirksamen kritischen Chloridgehalt hin untersucht werden, so würden die Werte für Cl_{crit} je nach Probekörper schwanken. Nur ein Probekörper würde im Fall BSt wie auch ECR mit dem gleichen Wert des großen Betonbalkens (0,2 bzw. 0,3%) übereinstimmen (Bild 3-8 a5 und b5). Die Möglichkeiten für eine Korrosionsinitiiierung sind bei ECR im Vergleich zu BSt infolge der kleinen und wenigen exponierten Stahloberflächen (nur Fehlstellen sind wirksam) um Größenordnungen geringer. Zudem sinkt die Wahrscheinlichkeit von Defekten in der Mikrostruktur hin zu kleineren exponierten Oberflächen. Weiterhin ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass lokale Schwachstellen und Fehlstellen in der Beschichtung örtlich zusammentreffen, als gering einzuschätzen. Im optimalen Fall wird die „lokale Schwachstelle“ durch die intakte Beschichtung vor Korrosion geschützt, was große und unrealistische kritische Chloridgehalte impliziert, siehe Werte $\gg 5,0\%$ in Bild 3-8 b5. Die statistische Auswertung des wirksamen kritischen Chloridgehalts würde für ECR im Vergleich zu BSt zu deutlich erhöhten Kennwerten führen (Mittelwert, Standardabweichung, MIN, MAX) und somit eine verlängerte Einleitungsphase bedingen.

Angenommen zur Untersuchung von Cl_{crit} ständen weniger als zehn Probekörper zur Verfügung, dann wäre die Wahrscheinlichkeit, den geringsten wirksamen Wert für Cl_{crit} zu finden, weitaus geringer.

Eine geringe Anzahl kleiner paralleler Probekörper würde in der Praxis zu erhöhten Streuungen bei der Angabe von Cl_{crit} führen. [ANG11]

3.4.5 Verhalten von ECR unter aktiven Korrosionsbedingungen

Sobald an einer Fehlstelle der epoxidharzbeschichteten Bewehrung der kritische Chloridgehalt (Cl_{crit}) erreicht wird, kommt es zur Depassivierung die den Übergang von der Einleitungsphase hin zur Schädigungsphase markiert. In der Schädigungsphase findet der eigentliche korrosionsbedingte Materialverlust statt. Die Praxiserfahrungen zur Korrosionsschutzwirkung von ECR in der Schädigungsphase fallen sehr unterschiedlich aus. Negativbeispiele zur Wirkung von ECR in der Praxis liefern beispielsweise [PIA05] und [SAGÜ08]. Sehr positiv sind hingegen die Praxiserfahrungen von [BOAT10], [PIN08], [LAW11] oder [SMIT96] zu werten. Im Wesentlichen werden die Nachweise jedoch mehr oder weniger qualitativ oder indirekt geführt. Dies gilt in gleichem Maße für Labor- und Bauwerksuntersuchungen. Das heißt beispielsweise im Falle von Laboruntersuchungen, dass in Makrokorrosionsversuchen gemessene Ströme verschiedener Serien von ECR (z.B. mit und ohne künstlich eingebrachter Fehlstellen) gegenüber BSt gemessen und anschließend einfach verglichen werden, siehe [LEE04] bzw. [KAH98]. Die niedrigen gemessenen Korrosionsströme bei ECR-Proben werden dann ggf. in Prozentwerte gegenüber den Werten der Referenzserie (BSt) übersetzt.

Neben einer verlängerten Einleitungsphase durch einen erhöhten wirksamen kritischen Chloridgehalt ($ESL_{INI} > 0$, siehe Kapitel 3.4.4) sind bei ECR im Vergleich zu BSt zudem Vorteile hinsichtlich der Schädigungsphase zu erwarten ($ESL_{PROP} > 0$), siehe Bild 3-4. Generell unterscheidet man beim Korrosionsprozess von Stahl in Beton zwei Anteile: Makro- und Mikrokorrosion, siehe Kapitel 2.2. Wirkt zum Beispiel eine Fehlstelle als Anode und eine zweite als Kathode, d.h., liegen anodische und kathodische Bereiche örtlich getrennt nebeneinander vor, dann spricht man von Makrozellkorrosion, siehe Bild 3-9. Die Gesamtkorrosion stellt sich jedoch als Summe aus Makrozell- und Mikrozellkorrosion dar. Im Fall reiner Mikrozellkorrosion können aktive Anodenbereiche (Metallauflösung) und die dazugehörigen Kathodenbereiche (Reduktion) örtlich nicht voneinander getrennt werden, d.h., beide Reaktionen laufen auf benachbarten Flächen der ein und selben Fehlstelle ab. Somit kann Mikrokorrosion auch in einer einzelnen Fehlstelle ablaufen, siehe Bild 3-9.

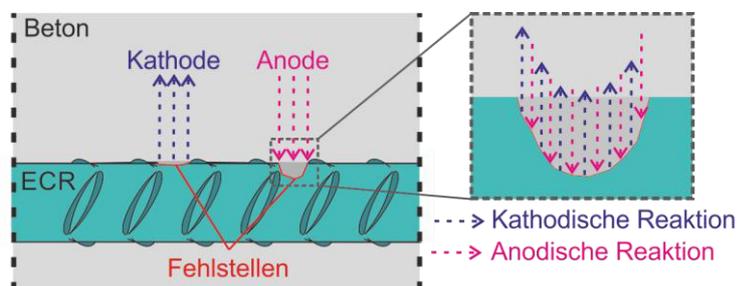


Bild 3-9: Schematische Darstellung von Makrozell- (li.) und Mikrozellkorrosion (re.) bei epoxidharzbeschichteter Bewehrung (ECR)

Da Beton in der Regel gut belüftet ist, läuft die kathodische Reaktion als Sauerstoffreduktion ab. Ist eine ausreichend hohe Chloridkonzentration an der Anode vorhanden, kann die kathodische Reaktion auch in den Wasserstofftyp (Reduktion von Wasserstoff) wechseln [BECK10]. Speziell im Fall von tiefen nadelartigen Korrosionsnarben konnte NEFF ET AL. [NEFF11] Phasen chlorierter Eisenoxide

nachweisen. Diese Oxidform entsteht speziell bei unvollständiger Redoxreaktion und geringem pH-Wert, welches eine typische Bedingung für die Reduktion von Wasserstoff darstellt. Nach BERTOLINI [BERT04] wird die Mikrozellkorrosion zudem durch niedrige pH-Werte (Bildung von Salzsäure) weiterhin beschleunigt. Neben der Chloridkonzentration wird die Entwicklung der Mikrokorrosion von verschiedenen Parametern wie der Zementart, dem w/z-Wert, Temperatur und der Feuchte dominiert. Ebenso sind die Eigenschaften der erhärtenden Zementmatrix von entscheidender Bedeutung. Die Permeabilität dieser Zementmatrix bestimmt nicht zuletzt das Trocknungsverhalten sowie den Sauerstofftransport durch den Beton bis zur Elektrodenoberfläche [BECK13]. Nach HARNISCH [HARN12] wird der Masseverlust infolge Mikrokorrosion ebenso von der geometrischen Ausbildung der Makrozelle bestimmt. In seinen Untersuchungen nimmt der Mikrokorrosionsanteil je nach Versuchsbedingung 11 bis 53% ein. In Untersuchungen in gut belüftetem Beton stellte ANDRADE [AND92] sogar einen überwiegenden Anteil an Mikrokorrosion fest. Hieraus wird ersichtlich, dass eine Ableitung von Lebensdauern rein auf Grundlage von Makrokorrosionsergebnissen zu deren Überschätzung überschätzt führt. In Untersuchungen von BECK ET AL. [BECK13] führte die Abwesenheit einer starken Kathode zu einem Masseverlust, der primär auf den Effekt von kleinen kathodischen Flächen innerhalb anodischer Bereiche, der Mikrozellkorrosion zurückzuführen ist. Das geringe Kathoden-/Anodenverhältnis beim Versuchsaufbau nach BECK ET AL. [BECK13] bewegt sich hierbei durchaus in der Größenordnung praxisrelevanter Werte für ECR. Dieser Zusammenhang lässt bezüglich des korrosionsbedingten Materialverlustes in einer potentiellen Fehlstelle von ECR eine erhöhte Mikrozellaktivität vermuten.

Der Materialumsatz bei Makrokorrosionselementen wird vornehmlich durch die Geometrie des Makrokorrosionselements bestimmt. Die entscheidenden Parameter sind hierbei die Kathoden- und Anodenfläche (A_C , A_A) sowie die Geometriekonstante k , siehe Bild 3-10.

$$I_{corr} = I_{macro} + I_{micro} = \frac{\Delta E}{R_{P,C} + R_{P,A} + R_{el}} + I_{micro} = \frac{E_{0,C} - E_{0,A}}{\frac{r_{P,C}}{A_C} + \frac{r_{P,A}}{A_A} + \frac{\rho_{el}}{k}} + I_{micro}$$

Bild 3-10: Allgemeines Modell für die Berechnung des Gesamtkorrosionsstromes I_{corr} (die im Wesentlichen von der Geometrie der Makrozelle abhängigen Parameter sind gelb markiert)

Auch wenn die Korrosion in einer Fehlstelle von ECR initiiert wird, so sind die Anoden- und Kathodenflächen dennoch begrenzt, da zu Beginn nur exponierte Stahloberflächen, d.h., vorhandene Fehlstellen als Anode oder Kathode wirken können. Der intakte Beschichtungsbereich, welcher den größten Anteil ausmacht (mindestens 98% der Stahloberfläche [ASTM07]), nimmt zunächst nicht an der Makrokorrosionsreaktion teil. Im Vergleich zu BSt sind generell bei ECR sehr viel kleinere Kathodenflächen (A_C) zu erwarten, die weiterhin das Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A) stark begrenzen werden. Es ist zudem anzunehmen, dass aufgrund der allgemein sehr kleinen exponierten Flächen (A_A und A_C) die Werte für die Geometriekonstante k im Vergleich zu BSt um Größenordnungen geringer ausfallen, Bild 2-13. Nicht zuletzt bestimmt im Wesentlichen die Fehlstellengröße den Ausbreitungswiderstand R_{Sp} und damit die Geometriekonstante k . In Bild 3-11 ist der Einfluss des Fehlstellendurchmessers D auf die Größe von R_{Sp} schematisch in einem Beispiel dargestellt.

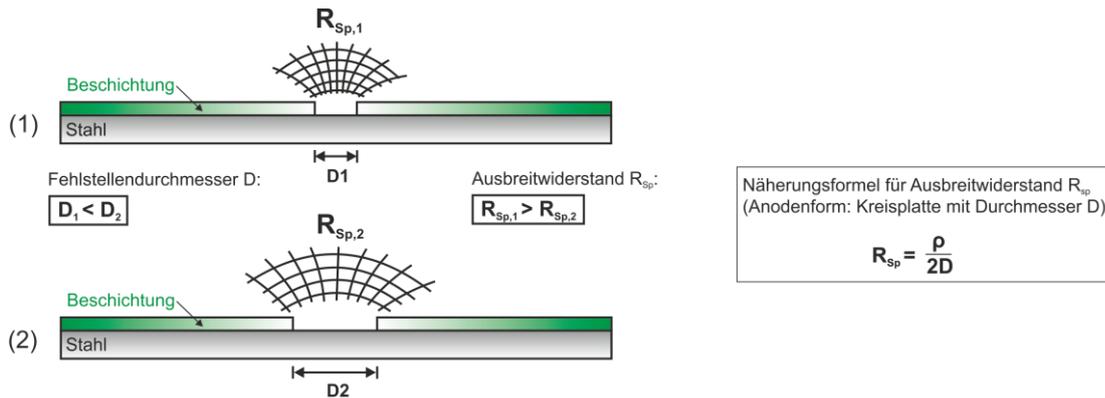


Bild 3-11: Schematische Darstellung und Näherungsformel zur Berechnung des Ausbreitungswiderstandes in Abhängigkeit des Fehlstellendurchmessers D

Die angegebene Näherungsformel für den Ausbreitungswiderstand gilt vornehmlich für große Elektrodengrößen ($\gg \text{cm}^2$), welche jenseits des Größenbereichs kleiner Fehlstellen in ECR liegen [BAE90]. Zudem befinden sich die Fehlstellen bei ECR nicht im unendlichen Halbraum, sondern sind von Bauteilabmessungen begrenzt. Aus genannten Gründen werden bei der Anwendung von Näherungsformeln Einbußen hinsichtlich der Berechnungsgenauigkeit im Vergleich zu numerischen Berechnungen (siehe Kapitel 4.9) erwartet.

Da bei ECR im Vergleich zu BSt mit kleineren Elektrodenflächen (A_C , A_A) zu rechnen ist und dies wiederum zu kleineren Geometriekonstanten k führt, sollte ECR bei Makrokorrosionselementbildung Vorteile haben. Ein weiterer positiver Aspekt könnte die relativ große Distanz von Anoden zu vorhandenen Kathoden (i.d.R. andere Fehlstellen) sein, da dies die elektrolytische Leitung der OH^- -Ionen zusätzlich erschwert. Letztlich sind alle Modellparameter (inkl. A_C , A_A , k) zeitabhängig und können je nach Schädigungsmechanismus und Umgebungsbedingung entsprechend variieren. Trotz möglicher erhöhter Mikrokorrosionsanteile haben speziell die reduzierten Modellparameter bei ECR (A_C , A_A , k) auch dauerhaft das Potential nur geringere Korrosionsraten (I_{corr}) im Vergleich zu BSt zuzulassen. Die Folge wäre eine verlängerte Schädigungsphase ($\text{ESL}_{\text{PROP}} > 0$) von ECR im Vergleich zu BSt. Diese Hypothese gilt es mit Hilfe dieser Arbeit zu beweisen.

3.5 Mögliche Schädigungs- und Versagensmechanismen von ECR

3.5.1 Verminderte Nasshaftung

Wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben, nehmen Epoxidharzbeschichtungen ohne Fehlstellen in nicht unerheblichem Maße Wasser auf [ÖCHS05; ZHOU99]. Wird Wasser bis zur Grenzfläche Stahl/Beschichtung transportiert, dann kann sich Wasser zwischen die Wasserstoffbrückenbindungen drängen und diese zerstören. Die Folge ist eine verringerte Haftung. In Untersuchungen von NUGYEN [NGUY96] nahm die Nasshaftung nach 60 Tagen Wasserlagerung um ca. 40% ab. Wurden die Proben anschließend getrocknet, stiegen die Haftungswerte wieder auf das Ausgangsniveau an. Diese Charakteristik deutet auf einen reversiblen Prozess hin. Speziell bei Bauwerken unter dauernder Nassbelastung (z.B. Meerwasserbauwerke) ist demnach mit dauerhaft reduzierten Haftzugfestigkeiten zu rechnen.

3.5.2 Blasenbildung

Blasenbildung ist häufig das erste Anzeichen dafür, dass der Schutz durch die organische Beschichtung lokal gestört ist. Ein häufiges Phänomen nach FUNKE [FUNK81] ist die Blasenbildung durch osmotische Prozesse. Die Ursache hierfür liegt in der Anwesenheit von hydrophilen Verunreinigungen an der Metalloberfläche infolge unzureichender Vorbehandlung/Reinigung des Substratmaterials. Diese wasserlöslichen, salzartigen Rückstände auf der Stahloberfläche bewirken einen osmotischen Transport des Wassers (aus dem Elektrolyten) durch die organische Beschichtung zur Grenzfläche [FUNK81]. Das Wasser dringt durch die organische Beschichtung, um die hohe Salzkonzentration an der Stahlsubstratoberfläche zu verdünnen. Je größer die Mengen an Verunreinigungen in einem Bereich vorhanden sind, desto stärker ist der Umfang an Wasser, das durch die Beschichtung dringen muss, um die unterschiedlichen Konzentrationen auszugleichen [MOR99]. Die Folge ist eine osmotische Blasenbildung, siehe Bild 3-12.

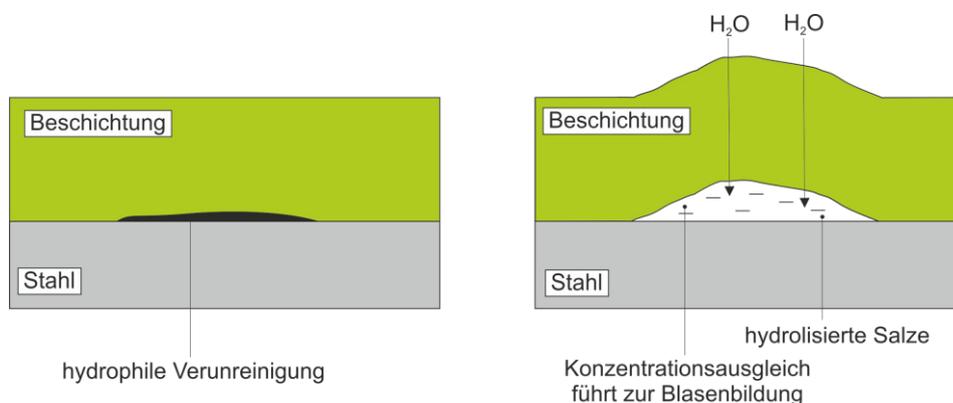


Bild 3-12: Schematische Darstellung der Blasenbildung infolge hydrophiler Verunreinigungen der Metalloberfläche nach [MOER98; MOR99]

Nach GRUNDMEIER [GRU03] kann eine osmotische Blasenbildung auch bei der Bildung von Korrosionsprodukten in der Grenzfläche zwischen Stahl und Beschichtung auftreten. Wenn das über die Beschichtung aufgenommene Wasser die Grenzfläche erreicht und dort Metallionen (z.B. Fe^{2+}) gebildet werden, kann aufgrund unterschiedlicher Ionenstärken auf beiden Seiten der Beschichtung vermehrt Wasser nachtransportiert werden. Dies ist ein Hauptmechanismus für Blasenbildung in Zusammenhang mit aktiver Korrosion.

Neben der osmotischen Blasenbildung kann eine Blasenbildung auch durch anodische Polarisation erfolgen. Hierbei kann nach SCHWENK [SCHW79] die anodische Polarisation durch passivierende Medien, z.B. eine hochalkalische Betonporenlösung (ohne Chloride) hervorgerufen werden. Der Fehlstellenbereich bleibt hierbei passiv und rostfrei. Ein etwaiger Wasserzutritt in Nachbarbereiche unterhalb der Beschichtung mit ggf. oberflächigen Chloridverunreinigungen lässt diese Bereiche als Anode fungieren. Es kommt zur Eisenauflösung infolge der initiierten anodischen Teilreaktion. Die unterhalb der Beschichtung gebildeten Fe^{2+} -Ionen können beispielsweise mit vorhandenen Chloridionen zu dem hydrophilen Salz FeCl_2 reagieren und wiederum zur osmotischen Wassereinlagerung und letztlich zur Blasenbildung führen. Generell ist der erläuterte Mechanismus dem Mechanismus der Spaltkorrosion sehr ähnlich [GRU03]. Als Spalt zählt hierbei die erweiterte Grenzfläche zwischen Stahl und Beschichtung. In Bild 3-13 ist die Blasenbildung infolge anodischer Polarisation schematisch dargestellt.

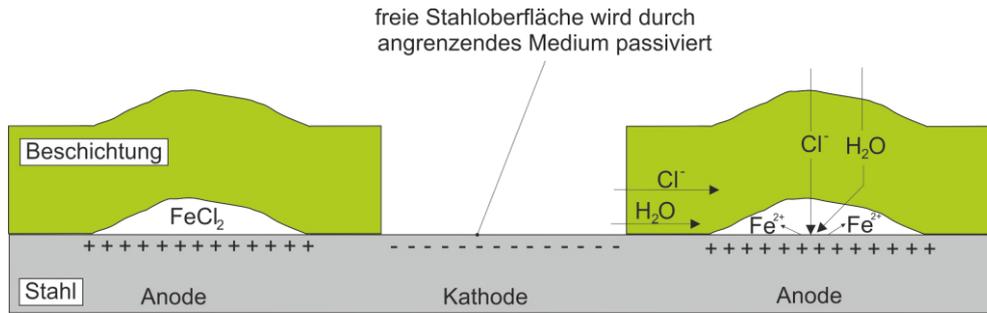


Bild 3-13: Schematische Darstellung der Blasenbildung infolge anodischer Polarisation nach [MOER98; SCHW79]

3.5.3 Kathodische Enthftung infolge Fehlstellen

Aus wirtschaftlicher Sicht ist die Haftung von Verbundwerkstoffen wie beispielsweise auch ECR von zentraler Bedeutung, da die Funktionsweise und Wirkung stark von der Haftung und Struktur der Phasengrenze bestimmt wird [WAP06]. Eine Beeinträchtigung der Haftung/Adhäsion kann durch den Prozess der kathodischen Enthftung hervorgerufen werden. Dabei ist die kathodische Enthftung ein Ergebnis elektrochemischer Reaktionen, die an korrodierenden Stahloberflächen ablaufen. Das Ergebnis der kathodischen Enthftung ist die Unterwanderung der Epoxidharzbeschichtung ausgehend von einer vorhandenen anodischen Fehlstelle bzw. eines Defekts. Der Prozess der kathodischen Enthftung wird in der Praxis durch die Trennung von anodischen und kathodischen Bereichen initiiert. Voraussetzung zur Bildung eines galvanischen Elements ist die Kopplung der anodischen Fehlstelle mit der Stahloberfläche unterhalb der Beschichtung (Kathode) über einen Elektrolyten (z.B. Betonporenlösung). Die für die Sauerstoffreduktion (kathodische Teilreaktion) benötigten Elektronen (e^-) werden von der Fehlstelle geliefert. Der Kreislauf des galvanischen Elements wird durch den Ladungstransport von Kationen (z.B. Na^+) entlang der enthfteten Grenzfläche Stahl/Beschichtung geschlossen. Das heißt, die Reaktionspartner müssen kontinuierlich aus dem Elektrolyten zu den kathodischen Bereichen transportiert werden. Nach GRUNDMEIER ET AL. [GRU03] ist der Transport von Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O) durch die Beschichtung prinzipiell ausreichend ist, um Korrosionsprozesse zu initiieren bzw. aufrecht zu erhalten. Aus diesem Grund hat sich der Transport von Natriumionen (Na^+) ausgehend von einem Defekt in Richtung kathodischer Bereiche unterhalb der Beschichtung, d.h. entlang der Grenzfläche „Stahl/Beschichtung“ als geschwindigkeitsbestimmender Schritt erwiesen [SOR10]. In Bild 3-14 ist der Prozess der kathodischen Enthftung vereinfacht in einer Prinzipskizze dargestellt.

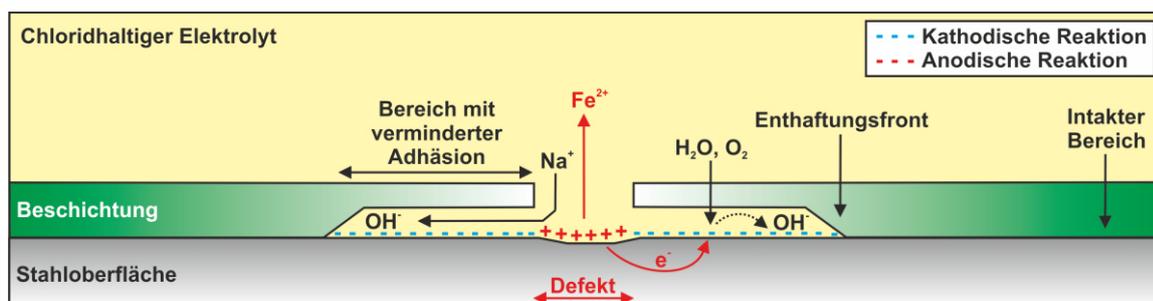


Bild 3-14: Vereinfachtes Schema der kathodischen Enthftung bei ECR in einem chloridhaltigen Elektrolyten ausgehend von einem lokalen Defekt (nach [SOR10])

In Bild 3-15 sind ergänzend die kathodischen und anodischen Teilreaktionen des kathodischen Enthaftungsprozesses inklusive Polarisationskurven schematisch dargestellt.

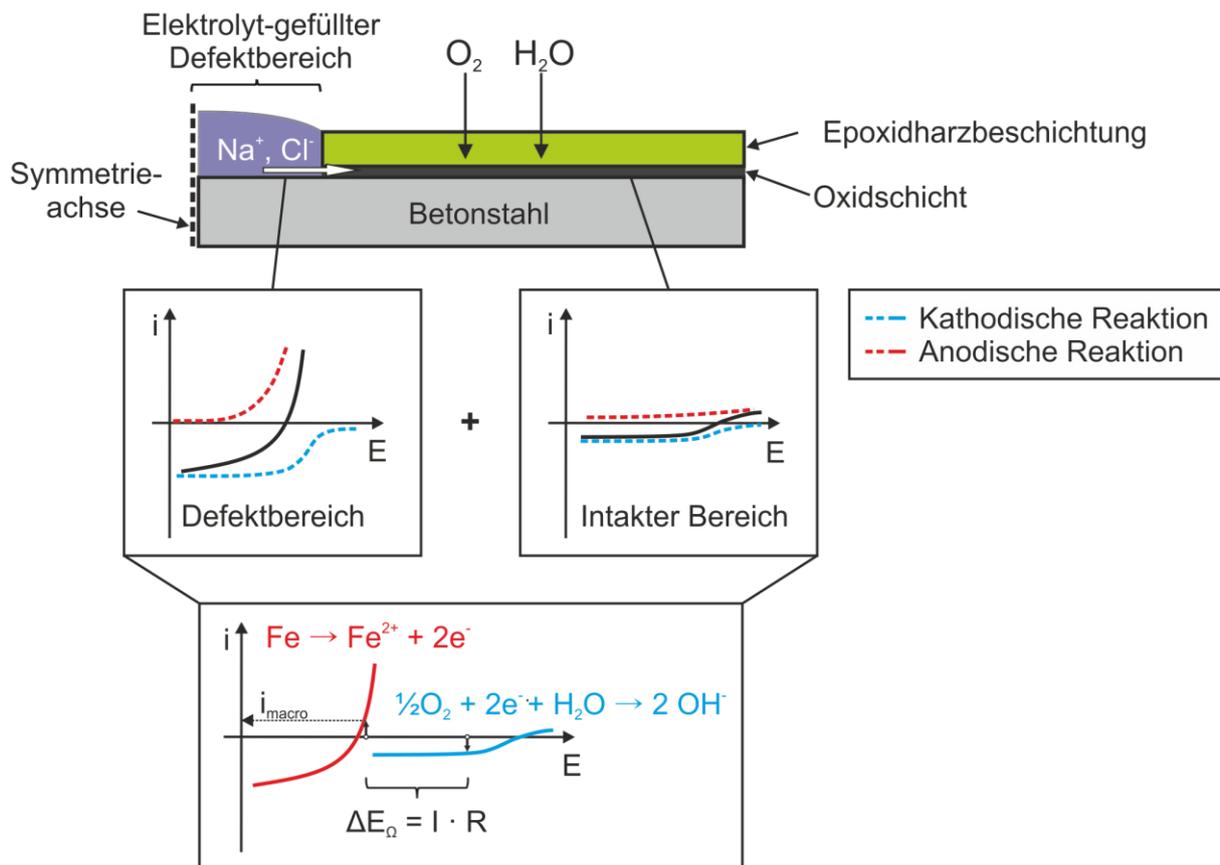


Bild 3-15: Schema der kathodischen und anodischen Teilreaktionen inklusive Polarisationskurven zugehörig zum kathodischen Enthaftungsprozess bei ECR ausgehend von einem lokalen Defekt (nach [LENG99])

In Bild 3-15 ist zu erkennen, dass nach erfolgter Depassivierung eines Defekts (Anode) die Eisenauflösung ungehindert ablaufen kann, siehe Polarisationskurve im Defektbereich in Bild 3-15. Im intakten Bereich von ECR wird hingegen eine Eisenauflösung unterhalb der Beschichtung infolge vollflächiger Adhäsion stark behindert, siehe Polarisationskurve im intakten Bereich in Bild 3-15. Der vorhandene Elektrolyt im Defekt (z.B. Betonporenlösung) diffundiert langsam in die Grenzfläche „Stahl/Beschichtung“, wo die darin enthaltenen Ionen als Ladungsträger fungieren und eine Reduktion von Sauerstoff unterhalb der Beschichtung ermöglichen [LEID83]. Bei dieser kathodischen Teilreaktion entstehen negativ geladene Hydroxylionen (OH^-). Um die lokale Ladungsneutralität zu gewährleisten, müssen positiv geladene Kationen (z.B. Na^+) vom Defekt aus über die Grenzfläche Stahl/Beschichtung in die kathodischen Bereiche (u.a. bis zur Enthaftungsfront) transportiert werden [LEID83]. Der ohmsche Potentialabfall (ΔE_{Ω}) zwischen dem Bereich der Fehlstelle und der Enthaftungsfront (siehe Bild 3-14) ergibt sich aus dem Produkt des ohmschen Widerstands und des Korrosionsstroms ($\Delta E_{\Omega} = R \cdot I$, siehe Bild 3-15). Die Präsenz positiv geladener Alkalimetallionen (Na^+ , K^+) und negativ geladener Hydroxylionen (OH^-) resultiert in einer dünnen hoch-alkalischen Grenzschicht (pH-Wert bis 14) [STRA94]. Neben reaktiven Zwischenprodukten [WRO92] wird speziell dieses hochalkalische Milieu unterhalb der Beschichtung als Ursache für die Beeinträchtigung der Adhäsion bzw. der kompletten Enthaftung angesehen.

In Untersuchungen von KNUDSEN & SKAR [KNUD08] konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Größe des aufgetragenen Potentials einen entscheidenden Einfluss auf das Ausmaß der Enthftung besitzt, siehe Bild 3-16.

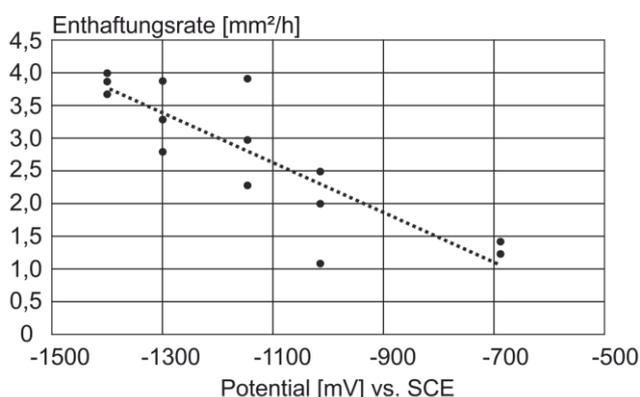


Bild 3-16: Enthftungsraten für Epoxidharzbeschichtungen in Abhängigkeit des aufgetragenen Potentials (Testbedingungen: 0,5% NaCl-Lösung, 21 Tage, 25°C) [KNUD08]

Mit zunehmender kathodischer Polarisierung in Richtung negativer Potentialwerte steigt die Enthftungsrate im Versuch linear an, siehe Bild 3-16. In der Realität hängt die maximale kathodische Auslenkung der Kathode ($\Delta E_C = E_{0,C} - E_C$) von der Größe der Treibspannung ΔE des betrachteten Makrokorrosionselements ab. Hierbei begrenzt die Größe der vorhandenen Treibspannung eines Korrosionssystems ($\Delta E = E_{0,C} - E_{0,A}$) die maximal mögliche kathodische Polarisierung (ΔE_C), vergleiche Bild 2-11. Eine Abhängigkeit zwischen verschiedenen praxisrelevanten Prüflösungen (beispielsweise Meerwasser oder 3%-ige NaCl-Lösung) konnte von KNUDSEN & SKAR [KNUD08] nicht nachgewiesen werden. Wurden vorhandene Fehlstellen nach bereits erfolgter Enthftung nachträglich mit einem 2K - Epoxidharz verschlossen, kam der Enthftungsprozess auch bei Versuchsfortführung zum Erliegen und keine erneute Enthftung wurde über die Zeit registriert. Wie alle elektrochemischen Prozesse unterliegt auch die kathodische Enthftung einem Temperatureinfluss. Der Effekt einer überproportionalen Enthftung mit steigender Temperatur konnte mit Untersuchungsergebnissen von NUGYEN [NGUY96] dokumentiert werden, siehe Bild 3-17.

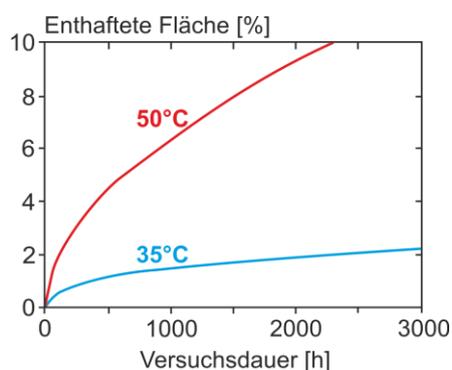


Bild 3-17: Zunahme der enthfteten Fläche über die Zeit in Abhängigkeit der Prüflösungstemperatur nach [NGUY96] (Elektrolyt: Gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung plus Zugabe von 3,5 M.-% NaCl)

In Langzeitversuchen der Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) [RICH01] zur kathodischen Enthftung von ECR in chloridhaltigem Beton konnte eine Abhängigkeit vom Chloridgehalt des umgebenden Betons abgeleitet werden. Bei den Versuchen wurden Fehlstellen

in Form eines sogenannten Gitterschnitts künstlich eingebracht. Die gemessenen Enthaltungen in Prozent der Gesamtfläche lagen bei Probekörpern mit einem Chloridgehalt von 5,0 M.-%/z nach vier Jahren bei rund 32%, wobei die Probekörper mit einem Chloridgehalt von 0,5 M.-%/z lediglich bei 0,1% lagen und damit fast zu vernachlässigen sind. Das bedeutet, dass die Chloridkonzentration im Fehlstellenbereich und damit auch letztlich alle auf Bewehrungshöhe ankommenden bzw. anstehenden Chloride förderlich für den Enthaltungsprozess sind.

Wie schon in Kapitel 3.4.2 beschrieben, ist die Güte der Adhäsion einer organischen Beschichtung ein entscheidender Parameter zur Gewährleistung der Korrosionsschutzwirkung von ECR. Hierzu spielt die Oberflächenvorbehandlung eine ganz zentrale Rolle. In Untersuchungen von MCHATTIE ET AL. [McHA96] konnte nachgewiesen werden, dass die Güte der Adhäsion auch einen entscheidenden Einfluss auf die kathodische Enthaltung besitzt. Hierbei wurden diverse positive Effekte aus verschiedenen Randbedingungen im Pulverbeschichtungsprozess wie z.B. Art des Strahlmittels oder der Oberflächenverunreinigung, unterschiedliche Prozesstemperaturen oder Aushärtezeiten für eine reduzierte kathodische Enthaltung zusammengetragen. Die effektivsten Maßnahmen im Rahmen des in Kapitel 3.2 vorgestellten Herstellungsprozesses sind folgende:

- Vergrößerung der Rautiefe bei der mechanischen Vorbehandlung durch Verwendung von gebrochenem Strahlgut (z.B. Splitt). Eine höhere Rautiefe verlängert zudem den Diffusionsweg für geladene Ionen, die sich zum Ladungsaustausch von einer vorhandenen Fehlstelle in Richtung Enthaltungsfront entlang der Grenzfläche Stahl/Beschichtung bewegen [SOR09].
- Entfernung von oberflächigen Verschmutzungen wie z.B. Ölresten, Chloridkontaminationen, oder Staubresten infolge Sandstrahlen durch chromatfreie und wasserbasierte Reinigungsmittel [McHA96].

Nachfolgend werden die Versuchsproben sowie angewandte Prüf- und Messmethoden vorgestellt, um das Ziel einer quantitativen Bewertung des Korrosionsschutzpotentials von ECR zu erreichen.

4 Angewandte Prüf- / Messmethodik

4.1 Hintergrund

Zur quantitativen Bewertung des Korrosionsschutzpotentials von ECR wurden zu diversen Fragestellungen unterschiedliche Hauptuntersuchungen (Kapitel 5 bis 9) durchgeführt, siehe Bild 1-3. Das Ausgangssystem ist immer eine epoxidharzbeschichtete Bewehrung mit maximal zulässigen Fehlstellen, hier gemäß [ASTM07]. Grundsätzlich werden für die entsprechenden Fragestellungen zwei Bereiche des ECR-Systems unterschieden:

- Intakter Beschichtungsbereich (ohne Fehlstellen)
- Bereich der Fehlstellen

4.1.1 Intakter Beschichtungsbereich

Der intakte Bereich stellt gemäß den Anforderungen der ASTM A775 [ASTM07] mit 98% der Gesamtoberfläche den mit Abstand größten Anteil einer epoxidharzbeschichteten Bewehrung dar. Für diesen Bereich ergeben sich folgende zentrale Fragestellungen:

- Wie weit beeinträchtigen eine Wasseraufnahme und ein möglicher Ionentransport (z.B. Chloridionen) durch die Beschichtung die Barrierewirkung?
- Ist die Barrierewirkung des intakten Beschichtungsbereichs so groß, dass die Stahloberflächen als passiv angesehen werden können und nicht in Interaktion mit elektrochemischen Korrosionsprozessen benachbarter Fehlstellen stehen?

Um diese Fragestellungen zur Einleitungsphase zu beantworten, wurden zielgerichtete Versuche durchgeführt. In Kapitel 4 werden vorweg die angewandten Prüf-/Messmethoden erläutert. Für eine bessere Übersicht werden den nachfolgend in Kapitel 5 - 7 beschriebenen Versuchen die korrespondierenden Kapitel der Prüf-/Messmethoden zugeordnet. Da verschiedene Prüf- bzw. Messmethoden z.T. in mehreren Hauptuntersuchungen zum Einsatz kamen, kommt es zu Mehrfachnennungen. Die zugehörigen Versuchsaufbauten / Versuchsproben und Ergebnisse sind in Kapitel 5 bis 7 zu finden.

Kapitel 5: Porenstruktur von ECR und epoxidharzbeschichteter Platten

Kapitel 5.3: Ergebnisse aus Anschliff- und Dünnschliffuntersuchung vgl. Kapitel 4.3

Kapitel 6: Wasseraufnahme- und Austrocknungsverhalten der Epoxidharzbeschichtung

Kapitel 6.2: Ergebnisse zum Wasseraufnahmeverhalten in Lösung und im Beton

- Gravimetrische Bestimmung der Wasseraufnahme vgl. Kapitel 4.4
- Bestimmung des Beschichtungswiderstands vgl. Kapitel 4.5
- Wasseraufnahmeverhalten anhand NMR-Untersuchungen vgl. Kapitel 4.6

Kapitel 6.3: Ergebnisse zum Austrocknungsverhalten bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen

- Gravimetrische Bestimmung der Wasseraufnahme bzw. -abgabe vgl. Kapitel 4.4
- Bestimmung des Beschichtungswiderstands vgl. Kapitel 4.5

Kapitel 7: Untersuchungen zur Barrierewirkung der Epoxidharzbeschichtung

Kapitel 7.2: Analyse eines möglichen Ionentransports durch Versuche mit Diffusionszellen

- Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) vgl. Kapitel 4.7

- Laserablation (LA-ICP-MS) vgl. Kapitel 4.8
- Konfokalmikroskopie vgl. Kapitel 4.3.2

Kapitel 7.4: Analyse des Eindringverhaltens verschieden geladener Ionen

- Laserablation (LA-ICP-MS) vgl. Kapitel 4.8
- Konfokalmikroskopie vgl. Kapitel 4.3.2

4.1.2 Bereich der Fehlstellen

Mit einer maximal auf der Baustelle erlaubten Fehlstellenfläche von 2% pro 0,3 m Stablänge sind nach der ASTM A775 [ASTM07] hohe Anforderungen an den Herstellungsprozess sowie eine spätere Handhabung von ECR auf der Baustelle gesetzt. Entsprechend liegt die maximal erlaubte Fehlstellenfläche in der Herstellung von ECR bei 1% pro 0,3 m Stablänge. Für den Fehlstellenbereich ergeben sich folgende zentrale Fragestellungen:

- Wie hoch ist der wirksame kritische korrosionsauslösende Chloridgehalte Cl_{crit} an kleinen Fehlstellen
- Wie groß ist die Korrosionsgeschwindigkeit nach der Depassivierung von ECR im Vergleich zu BSt? Wie hoch sind hierbei die Anteile von Mikro- und Makrokorrosion?

Um diese Fragestellungen für die Schädigungsphase zu beantworten, wurden zielgerichtete Versuche konzipiert und durchgeführt. Die Versuchsmethodik wird in Kapitel 4 vorgestellt, die zugehörigen Versuchsaufbauten und Ergebnisse sind in Kapitel 8 und 9 zu finden. Versuche und angewandte Prüf-/Messmethoden werden nachfolgend einander zugeordnet. Zusätzlich sind die Messtechniken gekennzeichnet, welche zur Bestimmung der Modellparameter dienen (siehe Symbole der Modellparameter).

Kapitel 8: Untersuchungen zur Korrosionsinitiierung von ECR bei vorhandenen Fehlstellen

Kapitel 8.3: Ergebnisse zum fehlstellenabhängigen kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt bei ECR

- Bestimmung des Ruhepotentials (OCP) vgl. Kapitel 4.10.1

Kapitel 9: Untersuchungen zum aktiven Korrosionsverhalten von ECR

Kapitel 9.2: Laborversuche zur kathodischen Enthaftung der Beschichtung in Lösung/Beton

- Bestimmung des Ruhepotentials (OCP) vgl. Kapitel 4.10.1
- Kathodischer Enthaftungsversuch vgl. Kapitel 4.10.6
- Bestimmung der Kathodenflächen mittels digitaler Datenverarbeitung vgl. Kapitel 4.11

Kapitel 9.3: Numerische Untersuchungen zur Geometriekonstante

- Numerische Simulation – Die Boundary Elemente Methode → k vgl. Kapitel 4.9

Kapitel 9.4: Quantifizierte Modellparameter anhand Makrokorrosionsversuchen in Lösung/Beton

- Bestimmung des Ruhepotentials (OCP) → $E_{0,C}, E_{0,A}$ vgl. Kapitel 4.10.1
- Bestimmung des Elektrolytwiderstandes → ρ_{el} vgl. Kapitel 4.10.4
- Bestimmung des Polarisationswiderstandes → $\Gamma_{P,C}, \Gamma_{P,A}$ vgl. Kapitel 4.10.2
- Bestimmung des Makrozellkorrosionsstroms → I_{macro} vgl. Kapitel 4.10.5
- Bestimmung des Kathoden- und Anodenflächenwachstums → A_C, A_A vgl. Kapitel 4.11

Kapitel 9.5: Untersuchungen zum Mikrokorrosionsanteil in Beton

- Konfokalmikroskopie → I_{corr} vgl. Kapitel 4.3.2

Neben den Hauptuntersuchungen (Kapitel 5 bis 9) wurden zusätzlich Sonderuntersuchungen zu speziellen Fragestellungen durchgeführt. Nachfolgend werden auch hier die eingesetzten Messtechniken aus Kapitel 4 zugeordnet:

Kapitel 10: Ergebnisse zum Langzeitverhalten von ECR anhand Bauwerksuntersuchungen

- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) vgl. Kapitel 4.10.3

Kapitel 11: ECR unter Dauerschwingbeanspruchung – Bewertung anhand Bauteilversuchen

- Bestimmung des Beschichtungswiderstands vgl. Kapitel 4.5
- Bestimmung des Makrozellkorrosionsstroms vgl. Kapitel 4.10.5
- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) vgl. Kapitel 4.10.3

In den folgenden Kapiteln 4.2 bis 4.11 werden die in den Haupt- und Sonderuntersuchungen verwendeten Versuchsproben sowie jede angewandte Prüf- bzw. Messtechnik detailliert beschrieben.

4.2 Versuchsproben - Gegenstand der Untersuchungen**4.2.1 Allgemeines**

Zur Durchführung der bereits genannten Untersuchungen standen prinzipiell zwei Grundtypen an Versuchsproben zur Verfügung (ECR und epoxidharzbeschichtete Platten). Die Platten können weiterhin anhand unterschiedlicher Substratmaterialien unterschieden werden. Den Versuchsproben werden nachfolgend zur besseren Übersicht die relevanten Kapitel zugeordnet. Da verschiedene Proben zum Teil parallel zum Einsatz kamen, kommt es teilweise zu Doppelnennungen.

(I) Epoxidharzbeschichtete Bewehrungsstähle (ECR)

- Kapitel 5: Porenstruktur
- Kapitel 8: Korrosionsinitiierung
- Kapitel 9: Aktives Korrosionsverhalten
- Kapitel 10: Langzeitverhalten von ECR
- Kapitel 11: ECR unter Dauerschwingbeanspruchung

(II) Epoxidharzbeschichtete Platten(a) Aluminium als Substratmaterial: Präparierung von freien Beschichtungsfilmen

- Kapitel 5: Porenstruktur
- Kapitel 7.2 + 7.3: Analyse zum Ionentransport durch Versuche mit Diffusionszellen

(b)Edelstahl (1.4529) als Substratmaterial (Platten):

- Kapitel 6: Wasseraufnahme- und Austrocknungsverhalten inkl. NMR
- Kapitel 7.4: Analyse zum zeitabhängigen Ionentransport mittels Laserablation

(c)Unlegierter Stahl als Substratmaterial (CD - Platten):

- Kapitel 9.2: Laborversuche zur kathodischen Enthftung der Beschichtung

Die beiden Grundtypen sind exemplarisch in Bild 4-1 abgebildet.

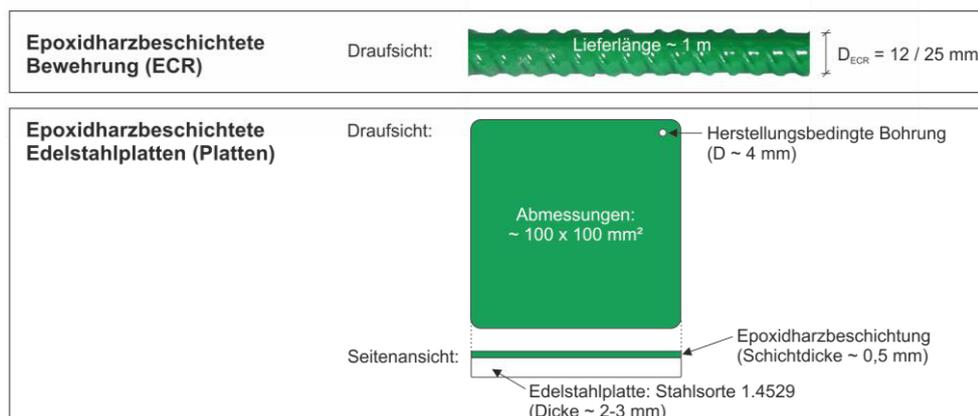


Bild 4-1: Schematische Darstellung der in Laborversuchen verwendeten epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstäbe (ECR) sowie exemplarisch die epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatten (Platten)

4.2.2 ECR und epoxidharzbeschichtete Platten

Die epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstäbe (ECR) wurden eigens in Kanada bei der Fa. Harris Supply Solutions nach den aktuellen amerikanischen Standards [ASTM07] hergestellt. Als Substratmaterial wurde deutscher Betonstabstahl (B500B) der Badischen Stahlwerke GmbH (BSW) in den Durchmessern 12 und 25 mm in 1 m langen Stäben eingesetzt, siehe Bild 4-1. In der Praxis werden epoxidharzbeschichtete Bewehrungsstäbe (ECR) mit unterschiedlichen Durchmessern eingesetzt. Um die reinen Eigenschaften der dünnen Beschichtung (ca. 300 μm) auf dem runden Stahlsubstrat näher zu untersuchen, bieten klassische beschichtete runde Bewehrungsstäbe nur begrenzte Möglichkeiten. Die direkte Bestimmung der Wasseraufnahme an ECR, z.B. durch gravimetrische Bestimmung, ist unter Praxisbedingungen fast unmöglich. Dies ist zum einen auf das im Vergleich zur dünnen Beschichtung um Größenordnungen höhere Eigengewicht des Bewehrungsstabes (Dichte der Epoxidharzbeschichtung: 1,221 g/cm^3) und zum anderen auf die minimalen zu erwartenden Wasseraufnahmen der Epoxidharzbeschichtung zurückzuführen (max. 7M.-%, siehe Kapitel 3.4.3). Je nach verwendeter Prüflösung (z.B. mit Chloridzusatz) können sich an freien exponierten Stahlflächen zudem Korrosionsprodukte bilden, die weiterhin die Messung beeinträchtigen. Ferner sind runde ECR-Stäbe aufgrund der ferromagnetischen Eigenschaften des Bewehrungsstahles beispielsweise für Sonderverfahren wie die Kernspinresonanztechnik (NMR) ungeeignet, vgl. Kapitel 4.6. Um exemplarisch auch das Ausmaß der Ionendiffusion mittels Diffusionszellen zu untersuchen, mussten zudem großflächige und freie Beschichtungsfilme als Membran eingesetzt werden.

Das heißt, für verschiedene Untersuchungen wie z.B. zum Wasseraufnahme- und Austrocknungsverhalten (Kapitel 6), zur Untersuchung der Barrierewirkung der Epoxidharzbeschichtung (Kapitel 7) sowie für die kathodischen Enthaftungsversuche (Kapitel 9.2) konnten keine ECR-Stäbe eingesetzt werden. Anstatt ECR wurden dann separate epoxidharzbeschichtete Platten eingesetzt, vgl. Kapitel 4.2.1. Die Platten wurden von der Fa. AKZO NOBEL POWDER COATINGS GMBH in Reutlingen hergestellt. Die verwendeten epoxidharzbeschichteten Platten unterschieden sich im Wesentlichen durch das Substratmaterial (Aluminium, Edelstahl oder unlegierter Stahl). Die grundsätzlichen Abmessungen der Platten sind Bild 4-1 zu entnehmen. Die CD-Platten für die kathodischen Enthaftungs-

versuche stellen einen Sonderfall dar, da hier die Beschichtung im Vergleich zu den sonst einseitig beschichteten Platten vollflächig ausgeführt wurde. Die epoxidharzbeschichteten Aluminiumplatten wurden nicht direkt in Versuchen eingesetzt. Aufgrund einer verminderten Adhäsion zwischen dem Substratmaterial Aluminium und der Epoxidharzbeschichtung konnte die komplette Beschichtung mit geringem mechanischem Aufwand vom Substrat entfernt werden. Zuschnitte der entfernten Beschichtung dienten zur Analyse der Porenstruktur (Kapitel 5) bzw. als Membran in den Diffusionsversuchen (Kapitel 7.2).

Das verwendete Beschichtungsmaterial wie auch die prozesstechnischen Randbedingungen des Pulverbeschichtungsverfahrens (mechanische Vorbehandlung, Temperaturen etc.) waren bei ECR und allen Platten identisch zur industriellen Beschichtung in Kanada.

Beschichtungsdicken

Die Messung der Schichtdicken bei ECR erfolgte zerstörungsfrei (magnetinduktiv) mittels eines kommerziellen Schichtdickenmessgeräts (ELCOMETER® 456 mit Sondendurchmesser von 3 mm). Die Datenbasis zur Auswertung der Messergebnisse umfasste bei ECR je Durchmesser ca. 70 Proben zu je 1 m. An jedem Stab wurden alle 10 cm auf beiden Längsrippen sowie auf beiden Rippenreihen (parallel/alternierend) jeweils Beschichtungsdickene für die Zwischenrippenräume und die Querrippen aufgenommen. Dies ergab ca. 54 Einzelmessungen je untersuchtem Stab. Generell variierte die Schichtdicke über die Länge und Umfang der Stäbe/Platten erwartungsgemäß erheblich, siehe Tabelle 4-1.

Tabelle 4-1: Beschichtungsdicken untersuchter epoxidharzbeschichteter Platten und ECR

Statistische Kennwerte/ Messbereich	ECR mit D=12 mm		ECR mit D=25 mm		Beschichtete Edelstahlplatten (Platten)
	Längsrippe, Querrippe und Bereich zwischen Querrippen	Nur Bereich zwischen Querrippen	Längsrippe, Querrippe und Bereich zwischen Querrippen	Nur Bereich zwischen Querrippen	
Mittelwert [μm]	288	253	281	229	520
Standardabweichung [μm]	43	26	48	21	86
Variationskoeffizient [%]	15	10	17	9	17
MIN [μm]	207	207	176	176	340
MAX [μm]	420	345	411	283	670

Selbst bei den epoxidharzbeschichteten Platten (ebenmäßige Oberfläche) fügte sich der Variationskoeffizient von 17% in die Bandbreite der kumulativen Werte für ECR (15 - 17%) ein. Bei den nicht ferromagnetischen Substratmaterialien wurden die Beschichtungsdicken im Wirbelstrom-Verfahren bestimmt (Messgerät: EddyCation®). Je Platte wurden zehn Einzelessungen durchgeführt. Wahrscheinlich ist die durch mechanische Vorbehandlung eingeprägte Oberflächentopographie für einen Großteil der Schwankungsbreite der Beschichtungsdicke verantwortlich. Demnach deuten die ähnlichen Variationskoeffizienten auf eine vergleichbare mechanische Vorbehandlung der betrachteten Proben (ECR vs. Platten) hin. Entscheidend für das Verhalten einer Beschichtung hinsichtlich der Kenngröße „Schichtdicke“ ist die minimale Schichtdicke. An der korrespondierenden Stelle ist die Schutzwirkung am geringsten, da die Diffusion korrosionsfördernder Stoffe durch die Beschichtung umgekehrt proportional zur Beschichtungsdicke ist. Die mittlere Schichtdicke über alle Messbereiche (Längsrippe, Querrippe und Bereich zwischen Querrippen) liegt mit 14% bei D = 12 mm und 23% bei D = 25 mm über dem Mittelwert für den speziellen Bereich zwischen den Querrippen. Dies kann

damit begründet werden, dass applikationsbedingt auf den exponierten Rippen eine erhöhte Feldlinienkonzentration vorherrscht und dies in erhöhten Schichtdicken resultiert. Gemäß den normativen Vorgaben [ASTM07] ist bei ECR mit Durchmesser 12 bzw. 25 mm ein maximaler Mittelwert von 300 μm zulässig, wobei ein maximaler Einzelwert 360 μm nicht überschritten werden darf. Diese Vorgaben werden im normrelevanten Bereich, d.h., im Bereich zwischen den Querrippen erfüllt. Hintergrund für eine Schichtdickenbegrenzung ist eine mögliche Beeinträchtigung des Verbundverhaltens von ECR, vgl. Kapitel 11.

4.3 Mikroskopie und digitale Datenbearbeitung

4.3.1 Auf- und Durchlichtmikroskopie

Für die Untersuchungen an Dünn- und Anschliffen von ECR bzw. den epoxidharzbeschichteten Platten stand ein digitales Lichtmikroskop der Fa. OLYMPUS (SC30: 3 MegaPixel-CMOS-Farbkamera) zur Verfügung. Durch den Einsatz des OLYMPUS analySIS Software-Pakets bestand die Möglichkeit, die gespeicherten Bilder einer digitalen Bildanalyse zu unterziehen [OLY11]. Ziel war es, die Porenstruktur der jeweiligen Beschichtung (ECR und epoxidharzbeschichtete Platten) quantitativ über die Filmdicke zu charakterisieren und zu vergleichen.

Bei der Porenanalyse mittels der OLYMPUS analySIS Software wurde das farbige Originalbild zunächst in ein Grauwertbild umgewandelt. Anschließend wurden Schwellenwerte für Grauwerte festgelegt, welche die gewünschten Poren in der zu untersuchenden Epoxidharzbeschichtung abbilden. Um Rauschpartikel bei der Auswertung auszuschließen, wurde eine Mindestpixelzahl je identifizierter Fläche definiert. Jede softwaregestützte Bildanalyse wurde im Nachgang per Hand auf zusätzliche digitale Analysefehler (z.B. kleine Verunreinigungen des Schliffes) kontrolliert. Falsch identifizierte „Poren“ konnten meist anhand einer unrunder Form über einen sogenannten „Formfaktor“ erkannt und von einer Auswertung ausgeschlossen werden.

4.3.2 Konfokalmikroskopie

Ein Konfokalmikroskop ist eine Variante des Lichtmikroskops und besitzt speziell Vorteile in der quantitativen Auflösung entlang der z-Achse. Dies ermöglicht es, Mikrostrukturen in allen drei Raumrichtungen abzubilden und zu vermessen. Das Grundprinzip des verwendeten Weißlicht-Konfokal-Mikroskops beruht auf der selektiven Fokussierung horizontaler optischer Schnitte von 3D-Objekten in mikroskopischer Auflösung. Das Ergebnis sind einzelne Bilder je Fokusebene. Durch berührungsloses Scannen aller Focusebenen und nachträglichem rechnergestützten Zusammensetzen entsteht wiederum eine 3D-Ansicht des untersuchten Objekts. Zur Messung ist keine Probenvorbereitung notwendig. [SCHR97]

Zum Einsatz kam das 3D-Konfokalmikroskop der Firma NanoFocus AG mit der Bezeichnung „ μ Surf explorer“ sowie das Software-Paket „ μ Soft analysis“. Unabhängig vom Optikmodul (Vergrößerung: 10x bis 60x) beträgt die Auflösung in x-, y- oder z-Richtung mindestens 3 μm [NANO15].

Mittels der genannten Konfokal-Technologie wurden künstlich eingebrachte Fehlstellen von ECR vor und nach Korrosionseinwirkung vermessen und korrespondierende Volumina bestimmt (siehe

Kapitel 9.5). In gleicher Weise wurde das durch Laserablation (siehe Kapitel 7.3 bzw. 7.4) abgetragene Epoxidharzvolumen bestimmt.

4.4 Gravimetrische Untersuchungen

Mittels gravimetrischer Messung wurden die Wasseraufnahmen von in unterschiedlichen Medien eingelagerten einseitig beschichteten Edelstahlplatten (siehe Kapitel 4.2.2) zyklisch erfasst. Bei der Plattenherstellung durch die AKZO NOBEL POWDER COATINGS GMBH wurde für jede Platte das Gewicht der reinen Epoxidharzbeschichtung sowie das Gesamtgewicht der Platte inklusive Epoxidharzbeschichtung dokumentiert und später beim Versand an das CENTRUM BAUSTOFFE UND MATERIALPRÜFUNG (CBM) der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT MÜNCHEN übermittelt. Alle weiteren Messungen am cbm erfolgten unter klimatisierten Laborbedingungen. Zur Messung wurde eine kalibrierte Präzisionswaage mit einer Auflösung von mindestens 1 mg (Linearität 3 mg) eingesetzt. Die Platten wurden in künstlicher Betonporenlösung (pH=13 und 3% Chlorid) als auch in Beton (CEM I und III bei Klima 20°C/85% r.F.) gelagert. Neben der Standardtemperatur von 20°C wurden nur bei den Lösungsversuchen zusätzlich auch die Wasseraufnahmen bei Lösungstemperaturen von 5, 10 und 60°C untersucht. Die aus dem Prüfmedium entnommenen Platten wurden mittels saugenden Zellulosetüchern immer soweit abgetrocknet, bis keine oberflächige Restfeuchte mit bloßen Auge mehr zu erkennen war. Um ein oberflächiges Austrocknen während der Handhabung an der Luft zu minimieren, wurde zusätzlich ein Zeitfenster von 30 Minuten vorgeschrieben, welches von der Entnahme bis zur Wägung und Messwertaufnahme nicht überschritten werden durfte. Durch die von der AKZO NOBEL POWDER COATINGS GMBH übermittelten Daten zum Anfangsgewicht der reinen Beschichtung sowie des Gesamtgewichts der Platte inklusive Beschichtung konnten die Wasseraufnahmen direkt in Masseprozent bezogen auf die Beschichtung angegeben werden.

4.5 Bestimmung des Beschichtungswiderstands

Parallel zur gravimetrischen Bestimmung der Wasseraufnahme wurde der mit der Wasseraufnahme einhergehende Abfall des Beschichtungswiderstands untersucht. Beide Kenngrößen wurden in einem Arbeitsgang in der Regel am gleichen Tag bestimmt. Das Vorgehen beim Abtrocknen usw. wurde analog zu Kapitel 4.4 durchgeführt. Das maximale Zeitfenster von 30 Minuten umfasste hierbei beide Messungen (Gravimetrie und Beschichtungswiderstand). Zur Messung wurde ein durchfeuchtetes Filterpapier ($d = 8 \text{ cm}$, $A = 50,3 \text{ cm}^2$) mittels des Eigengewichts eines Metallstempels vollständig auf die zu untersuchende Beschichtung gepresst. Über ein LCR-Multimeter wurde der Stempel und die Plattenunterseite elektrisch kontaktiert und so der Beschichtungswiderstand mit einer Wechselstrommessung bestimmt. Die Beschichtungswiderstände wurden generell bei einer Frequenz von 120 Hz und einer Testspannung von 50 mV mit einem MOTTECH MT-4080A LCR-MULTIMETER (Handmessgerät) bestimmt. Durch die Kenntnis der Schichtdicke der Beschichtung sowie der Elektrodenfläche bei der Messung (siehe Durchmesser Filterpapier) konnte der spezifische Beschichtungswiderstand in Ωm angegeben werden. Der Versuchsaufbau zur Ermittlung des Beschichtungswiderstands ist in Bild 4.2 dargestellt.

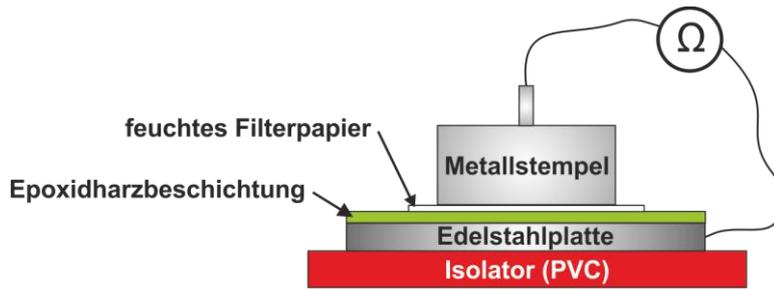


Bild 4-2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des Beschichtungswiderstands an einseitigbeschichteten Edelstahlplatten

4.6 Kernspin-Resonanz-Technik – Single-sided NMR

4.6.1 NMR-Grundlagen

Die Messung der kernmagnetischen Resonanz (NMR: engl. Nuclear Magnetic Resonance) stellt eine selektive Methode zur Bestimmung der im Probekörper-/Messvolumen vorhandenen Wasserstoffkerne dar. Für eine detaillierte Beschreibung der physikalischen Grundlagen der NMR wird auf [ABRA61] verwiesen.

Der positiv geladene Wasserstoffkern ^1H (Proton) besitzt einen mechanischen Drehimpuls, der ein magnetisches Dipolmoment bedingt, siehe Bild 4-3a. Liegt von außen ein permanentes magnetisches Feld B_0 an, dann verhalten sich die Wasserstoffkerne bzw. Protone wie kleine Miniaturmagnete. In diesem Feld kann das Proton nur zwei mögliche Energiezustände einnehmen, d.h., das Dipolmoment kann sich nur parallel oder antiparallel zur Feldrichtung orientieren, siehe Bild 4-3b. Die Energiedifferenz ΔE zwischen beiden Zuständen entspricht der charakteristischen Larmorfrequenz ω_0 . Die Larmorfrequenz ω_0 wird als Eigenfrequenz der Atomkerne bezeichnet und steigt proportional mit dem Energieniveau des permanenten Magnetfeldes B_0 an.

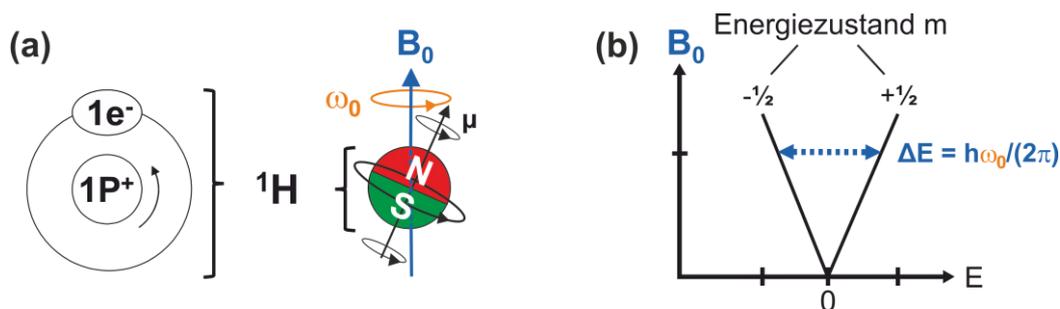


Bild 4-3: (a) Schematische Darstellung des magnetischen Dipolmoments μ des Wasserstoffkerns (Proton), das im Magnetfeld B_0 mit der Larmorfrequenz ω_0 um die Magnetfeldrichtung rotiert
(b) Schematische Darstellung der Energiezustände im Magnetfeld B_0

Die Aufteilung der Protonen auf die beiden Energiezustände ($m = \pm 1/2$) folgt der sogenannten „Boltzmann-Verteilung“, siehe Bild 4-4a. Induziert man mittels einer Spule ein magnetisches Wechselfeldes $B_1 \cdot \cos(\omega_0 t)$, absorbieren die Protonen Energie („Energie-Absorption“) und es kommt zu Übergängen zwischen den beiden Energiezuständen, siehe Bild 4-4b. Die auf die Larmorfrequenz ω_0 abgestimmten kurzen Pulse des B_1 -Feldes erzeugen bei den magnetischen Dipolen einen

Zustand der Phasenkohärenz. Schaltet man das Wechselfeld B_1 aus, bleibt die Phasenkohärenz noch kurze Zeit erhalten und die Dipole emittieren Energie, welche als Wechselspannung $M \cdot \cos(\omega_0 t)$ mit der gleichen Spule detektiert werden kann, siehe Bild 4-4c („Energie-Emission“). Das durch Relaxation geprägte NMR-Signal $S(t)$ eines einzelnen M-Puls ist in Bild 4-4d dargestellt. Aufgrund der sogenannten Spin-Spin- und Spin-Gitter-Wechselwirkungen beeinflussen sich die magnetischen Dipole gegenseitig, was zu einer langsamen Abnahme der Phasenkohärenz führt. Dieser Vorgang wird als transversale Relaxation bezeichnet und kann mittels der Zeitkonstante T_2 charakterisiert werden. Die Wiederherstellung des thermodynamischen Gleichgewichtszustands analog Bild 4-4a kann mittels der Zeitkonstante T_1 (longitudinale Relaxation) beschrieben werden.

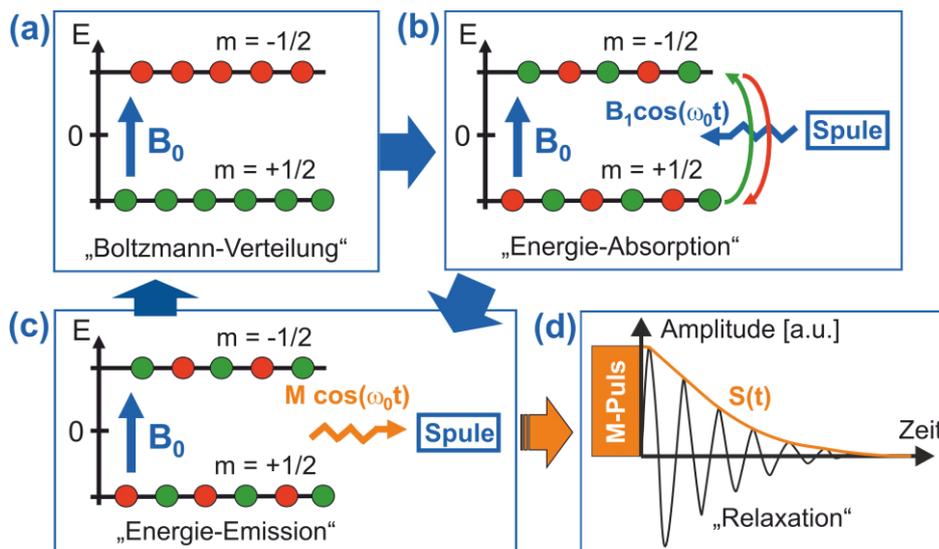


Bild 4-4: (a) Boltzmann-Verteilung der Protonen auf die beiden Energiezustände im Magnetfeld B_0
 (b) Energie-Absorption durch ein hochfrequentes magnetisches Wechselfeld der Spule (B_1)
 (c) Energie-Emission nach dem Abschalten von B_1
 (d) Schematische Darstellung eines NMR-Signals $S(t)$ nach einem einzelnen M-Puls

Die Abnahme bzw. der Verlust der Phasenkohärenz ist unter bestimmten Umständen reversibel. Zur Refokussierung des NMR-Signals werden deshalb vielfach Multipuls-Experimente mit einer Folge von mehreren B_1 -Pulsen bzw. Spinechos (z.B. CPMG-Pulsfolge nach Carr-Purcell-Meiboom-Gill) durchgeführt, siehe Bild 4-5. Die CPMG-Impulsfolge besteht prinzipiell aus zwei Pulstypen. Der erste 90° -Puls dreht die initiale longitudinale Magnetisierung in eine detektierbare transversale Magnetisierung. Die nachfolgenden 180° -Pulse refokussieren den Effekt der B_0 -Inhomogenitäten, um Spin-Echos zu generieren und den Signalzerfall („Relaxation“) aufzunehmen. Die Anzahl der 180° -Pulse richtet sich nach der Signallänge, d.h., diese ist materialspezifisch und muss individuell in Vorversuchen ermittelt werden. Der korrespondierende Messparameter ist die Anzahl der zu berücksichtigenden Echos (Echo-Anzahl). Der Maximalwert des Anfangssignals ist abhängig von der Protonendichte und der transversalen Relaxationszeit T_2 . Durch Variation des Pulsabstands t kann T_2 berechnet werden.

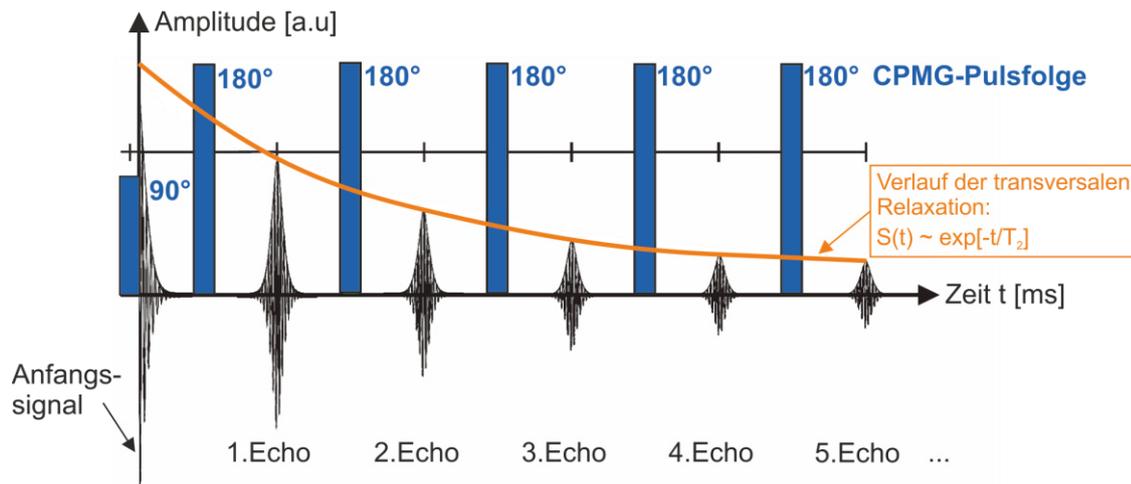


Bild 4-5: Multipuls-Experiment mit einer Folge von Spinechos (hier: CPMG-Pulsfolge)

4.6.2 Single-sided NMR mittels NMR-MOUSE®

Ziel der Untersuchungen war es, mittels Single-sided NMR qualitative Feuchteprofile über die Beschichtungsdicke und Zeit t zu generieren und mit Hilfe quantitativer Ergebnisse zum realen Feuchtezustand (hier: Feuchtegehalt in Masseprozent aus Gravimetrie) zu kombinieren, um die genannten qualitativen Profile in quantitative Feuchteprofile zu überführen. Letztlich bestimmt das Ausmaß der Wasseraufnahme und deren Verteilung entscheidend den Beschichtungswiderstand und damit die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung, siehe Kapitel 3.4.3. Bisher liegen keine Forschungsergebnisse zu zeitabhängigen Feuchtegradienten von Epoxidharzbeschichtungen auf einem metallischen Substratmaterial in praxisrelevanten Medien vor (z.B. künstliche Porenlösung oder Beton). Offene Fragen hierzu betreffen beispielsweise den Permeationsfortschritt und den möglichen Feuchtedurchtritt bis zur Grenzfläche Stahl/Beschichtung.

Bei der Single-sided oder unilateralen NMR wird im Vergleich zur konventionellen NMR-Technik (z.B. Kernspin-Tomographie in der Medizin) das sensitive Messvolumen bzw. der Messbereich außerhalb des Messgerätes erzeugt. Die eingesetzte NMR-MOUSE® wurde am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH AACHEN entwickelt und wird derzeit über die Fa. MAGRITEK in Aachen vertrieben. Das zur Verfügung stehende Grundmodell PM25 wiegt inklusive Spektrometer ca. 62 kg. Die NMR-MOUSE® besteht aus vier Permanentmagneten, die über ein Eisenjoch an der Unterseite verbunden sind, siehe Bild 4.6a.

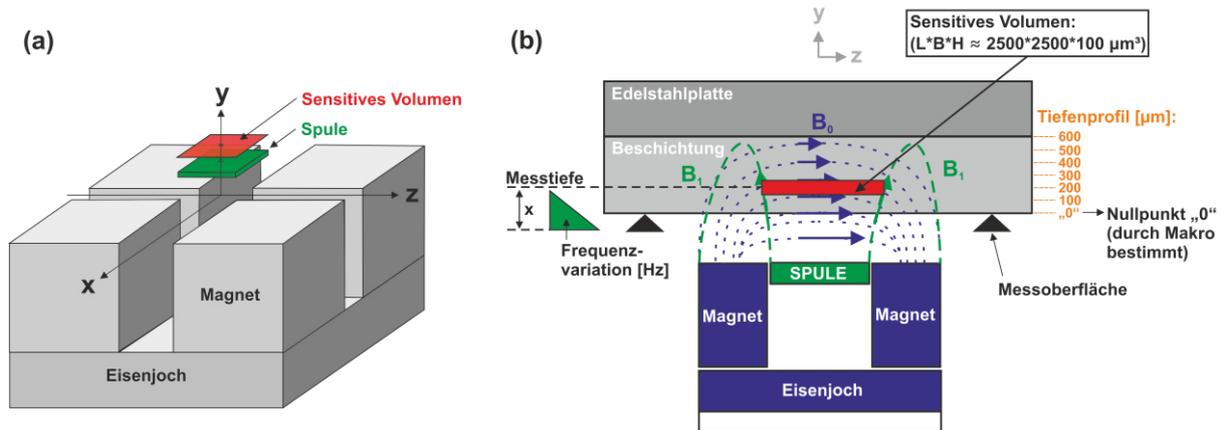


Bild 4-6: (a) Magnetgeometrie und Sensitives Volumen der NMR-MOUSE[®] in 3D-Ansicht nach [PER05]
 (b) Schematische Seitenansicht der Magnetfelder durch die Permanentmagnete (B_0) und die Hochfrequenz-Spule (B_1) sowie des korrespondierenden sensitiven Volumens innerhalb der zu untersuchenden Beschichtung

Um oberhalb der Permanentmagneten ein möglichst flaches Magnetfeld parallel zur Sensoroberfläche zu erzeugen, werden jeweils zwei Magnete in $-y$ und $+y$ -Richtung polarisiert. Bei der NMR-MOUSE[®] befindet sich die Probe im inhomogenen Streufeld eines einseitig an die Probe angelegten Magnetfeldes B_0 , siehe Bild 4.6b. Durch eine Hochfrequenz-Spule wird die Probe mit einem zweiten Magnetfeldes B_1 bestrahlt. Das Zusammenspiel der Magnetfelder B_0 und B_1 lässt ein definiertes sensitives Volumen entstehen. [BLÜ08]

Mit dem Ziel, ein Feuchteprofil über eine ca. $500\ \mu\text{m}$ dicke Epoxidharzbeschichtung auf einem metallischen aber nicht magnetischen Substratmaterial mittels NMR-Signalen zu detektieren, wurde vom Hersteller eine spezielle Spule (Magnetfeld B_1) in Handarbeit angefertigt. Die Messfläche richtet sich nach der Spulengeometrie und beträgt ca. $25 \times 25\ \text{mm}^2$. Die Auflösung, d.h., die Dicke der Messfläche, welche das sensitive Messvolumen bestimmt, ist in Grenzen einstellbar ($50 - 1000\ \mu\text{m}$). In den durchgeführten Versuchen wurde eine Auflösung von $100\ \mu\text{m}$ gewählt, welche ein Messvolumen von ca. $63\ \text{mm}^3$ bestimmt. Die Position des sensitiven Messvolumens innerhalb der zu untersuchenden Beschichtung (Messtiefe x) kann durch Frequenzvariation des B_1 -Pulses eingestellt werden, siehe Bild 4.6b. Durch Frequenzänderung erhält man tiefenabhängige NMR-Signale [BLÜ08].

Da der Abstand von Spule und Probekörper (beschichtete Edelstahlplatte) durch Einflüsse, wie z.B. nicht vermeidbare Umbauten der NMR-MOUSE[®] (Tausch von Spulenaufsätzen) durch Mitnutzer/Kollegen oder die Ebenheit der verwendeten Platten individuell je nach Platte schwankte, wurde vom Hersteller ein spezielles Makro entwickelt. Mit Hilfe des Makros wird in einer Vormessung die Tiefenlage des unteren Randes der Beschichtung detektiert und diese Messtiefe auf „0“ gesetzt, siehe Bild 4.6b. Innerhalb des Prüfprogramms „CPMGFast PLUS“ stand vom Hersteller zusätzlich ein Standard-Makro zur Verfügung, um verschiedene Messtiefen (Tiefenprofile) in einer Art Prüfsequenz ausgehend vom bestimmten Nullpunkt automatisiert hintereinander zu erfassen und zu dokumentieren. In Bild 4.6b sind die einzelnen Schritte eines Tiefenprofils beispielhaft ausgehend vom Nullpunkt „0“ über die Beschichtungsdicke (hier ca. $600\ \mu\text{m}$) abgebildet. Um jeweils die ge-

wünschte Messtiefe innerhalb der Prüfsequenz des Tiefenprofils anzusteuern, wird die Frequenz des B_1 -Pulses immer wieder neu angepasst.

Um ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Auflösung von $100\ \mu\text{m}$ zu erreichen, wurde die Scanrate, d.h., die CPMG-Pulssequenz wiederholt und ein mittleres Signal aus den verschiedenen Einzelscans berechnet. In Vorversuchen wurden verschiedene Scanraten variiert. Letztlich stellten sich ab einer Scanrate (Scan-Anzahl) von 8192 reproduzierbare Ergebnisse ein. Die Zeitspanne zwischen den einzelnen Scans wird als Wiederholungszeit bezeichnet und wurde auf Grundlage von Vorversuchen auf 100 ms gesetzt.

Generell wurden für jede Messung unabhängig vom vorherigen Lagerungsmedium immer die gleichen Messparameter verwendet. In Tabelle 4-2 sind die Messparameter noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 4-2: Verwendete Messeinstellungen bei der NMR-MOUSE®

Auflösung	Scan-Anzahl	Wiederholungszeit	Echo-Anzahl
[μm]	[-]	[ms]	[-]
100	8192	100	16

Da die verschiedenen Messparameter die Messdauer und die Qualität des Messergebnisses entscheidend beeinflussen, ist anhand von Vorversuchen ein optimales Verhältnis von Ergebnisqualität und Messdauer anzustreben. Mit den Messparametern aus Tabelle 4-2 beträgt die Messdauer für eine einzelne Messtiefe ca. 15 min. Bei einem durchschnittlichen Tiefenprofil mit acht Messtiefen beträgt die gesamte Messdauer ca. 120 min. In Bild 4-7 ist die NMR-MOUSE® inklusive des Prüfaufbaus abgebildet. Am Standort der NMR-MOUSE® herrschte ein konstantes Klima von 20°C und 65% r.F.

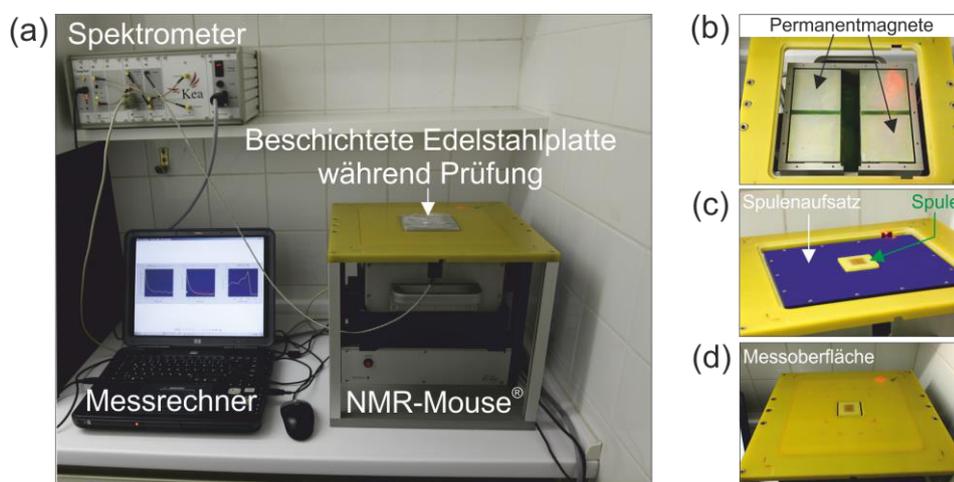


Bild 4-7: (a) Prüfaufbau der NMR-MOUSE® inklusive Spektrometer, Messrechner und Probe
 (b) Permanentmagnete (Magnetfeld B_0)
 (c) Spulenaufsatz (blau) mit zentrisch eingebauter Hochfrequenz-Spule (Magnetfeld B_1)
 (d) Freie Messoberfläche mit Probenmarkierungen (rot)

Um ein Austrocknen der Platten während einer NMR-Messung zu verhindern, wurden die Platten nach Entnahme aus dem Prüfmedium in kommerzielle Frischhaltefolie (Dicke: $11\text{-}14\ \mu\text{m}$) eingepackt. In Testversuchen mit sorgfältiger Applikation der Frischhaltefolie an die Beschichtungs-/Prüfoberfläche (d.h. ohne Falten und Überwerfungen) wurden keine nennenswerten Unterschiede im Messergebnis

zwischen einer Referenzplatte ohne Folie und der gleichen Platte mit Folie festgestellt. Der Effekt der Konservierung des Feuchtezustandes durch Einsatz von Frischhaltefolie konnte in Versuchen quantifiziert werden. Hierzu wurden jeweils drei Platten mit und ohne Frischhaltefolie nach einer 3-monatigen Lagerung in Porenlösung direkt auf einer Präzisionswaage in Klima 20°C/65% r.F. gelagert und zyklisch der Masseverlust bestimmt. Das Gesamtgewicht der reinen Beschichtung war vor Versuchsbeginn bekannt. Die Ergebnisse zum Masseverlust der Beschichtung über die Zeit sind in Bild 4-8 dargestellt.

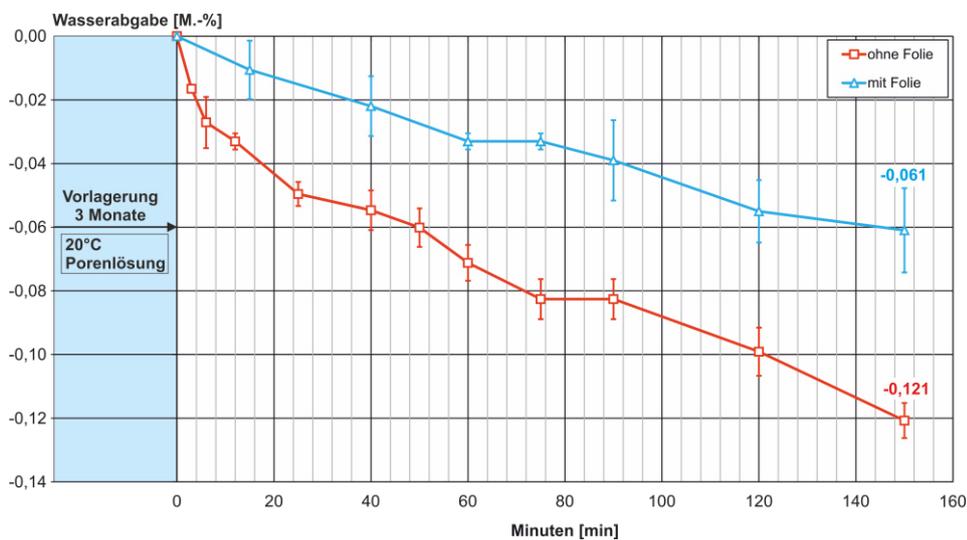


Bild 4-8: Kurzzeit-Austrocknungsverhalten feuchtegesättigter einseitig beschichteter Edelstahlplatten mit und ohne Folieneinsatz in Klima 20°C/65% r.F.

Durch den Einsatz der Frischhaltefolie (Serie: mit Folie) konnte der Feuchteverlust während der NMR-Messung (max. Dauer inkl. Gewichtsbestimmung und Umlagerung: 150 min) um ca. 50% im Vergleich zur ungeschützten Variante (Serie: ohne Folie) reduziert werden. Ausgehend von einer Sättigungsfeuchte der Beschichtung von ca. 1,5 M.-% reduzierte sich der Feuchtegehalt über die Versuchsdauer bei der Serie mit Folie nur um 4% im Vergleich zu 8% für die Serie ohne Folie.

Da bei der Beschichtung nicht zuletzt auch im Zuge des Produktionsprozesses im Anlieferungszustand von einer gewissen Eigenfeuchte auszugehen ist, wurde diese zusätzlich durch thermogravimetrische Untersuchungen (TG) bestimmt. Hierzu wurden je fünf Beschichtungsproben von unterschiedlichen epoxidharzbeschichteten Aluminiumplatten (Epoxidharzplättchen) und epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstäben (ECR, D = 12 mm) untersucht. Die extrahierten Beschichtungsbruchstücke wurden dann ausgehend von einer Starttemperatur von 25°C kontinuierlich bis auf 200°C erhitzt und zeitgleich die zugehörigen Masseverluste erfasst. Der Verlauf der Masseverluste über die Versuchstemperatur ist in Bild 4-9 exemplarisch für die Epoxidharzplättchen inklusive weiterer Versuchsdetails abgebildet.

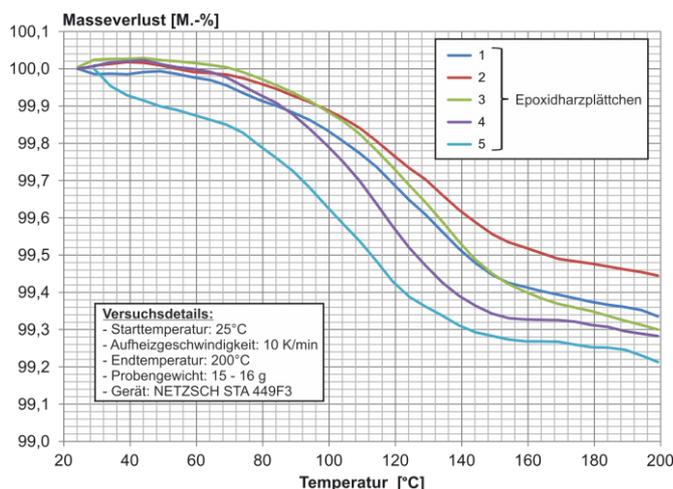


Bild 4-9: Beispielhafter Verlauf des Masseverlustes von „Epoxidharzplättchen“ in thermogravimetrischen Untersuchungen (TG)

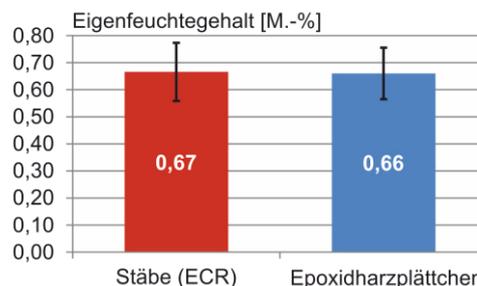


Bild 4-10: Ergebnisse zum Eigenfeuchtegehalt der untersuchten Beschichtungsproben

Die Auswertung aller Messergebnisse (Epoxidharzplättchen und ECR) ist in Bild 4-10 dargestellt. Die Eigenfeuchtegehalte der untersuchten Beschichtungsproben sind vom Mittelwert, wie auch von der bestimmten Standardabweichung absolut vergleichbar.

Nachfolgend wird an einem Beispiel die Signalerfassung, -verarbeitung und -auswertung einer NMR-Messung näher erläutert. Die Plattenbezeichnung, Lagerungsmillieu, Messzeitpunkt etc. sind Tabelle 4-3 zu entnehmen.

Tabelle 4-3: Beispielhaftes tabellarisches Ergebnis einer NMR-Messung über verschiedene Tiefenlagen (0 - 600µm) sowie einer Signalberücksichtigung bis zum 16. Echo

Plattenbezeichnung: V4A-16_PL
Lagerungsmillieu: künstliche Porenlösung (PL), 20°C
Beschichtungsdicke: 590 µm
Messzeitpunkt: 152 Tage
Messsignal der NMR-MOUSE®: Amplitude [a.u.]

Echo-anzahl [-]	Echo-intervall [ms]	Messtiefe von Oberfläche Beschichtung [µm]						
		0	100	200	300	400	500	600
1	0,076	8,254E-05	4,780E-05	4,432E-05	3,331E-05	3,557E-05	3,378E-05	1,888E-05
2	0,152	3,941E-05	2,824E-05	2,531E-05	1,692E-05	1,300E-05	1,044E-05	7,655E-06
3	0,228	2,128E-05	1,487E-05	1,453E-05	7,241E-06	7,651E-06	4,596E-06	5,739E-06
4	0,304	1,472E-05	8,666E-06	7,519E-06	6,261E-06	6,388E-06	3,239E-06	4,343E-06
5	0,380	1,121E-05	7,564E-06	8,226E-06	4,245E-06	4,986E-06	2,422E-06	4,762E-06
6	0,456	9,465E-06	3,808E-06	5,292E-06	3,195E-06	2,296E-06	3,022E-06	2,884E-06
7	0,532	8,470E-06	4,663E-06	3,593E-06	1,894E-06	2,434E-06	2,083E-06	2,653E-06
8	0,608	4,841E-06	1,063E-06	1,601E-06	2,636E-06	1,663E-06	2,300E-06	3,776E-06
9	0,684	5,840E-06	2,705E-06	9,475E-07	2,663E-06	2,398E-06	1,960E-06	2,781E-06
10	0,760	5,756E-06	1,207E-06	3,397E-06	4,760E-07	2,232E-06	3,141E-06	1,985E-06
11	0,836	5,114E-06	1,282E-06	2,695E-06	2,551E-06	2,229E-06	3,444E-06	4,309E-06
12	0,912	5,213E-06	1,819E-06	1,973E-06	4,569E-06	3,135E-06	1,193E-06	1,538E-06
13	0,988	5,391E-06	3,737E-06	1,604E-06	3,132E-06	1,255E-06	2,804E-06	1,603E-06
14	1,064	4,103E-06	1,363E-06	1,852E-06	2,480E-06	-4,806E-08	2,436E-06	4,049E-06
15	1,140	5,407E-06	8,207E-07	1,209E-06	5,251E-07	3,189E-07	3,855E-06	-2,284E-07
16	1,216	3,662E-06	1,775E-06	-4,554E-07	1,735E-06	4,237E-06	-2,375E-07	4,516E-07
Σ Echo (#1-16)*10 ⁴ [a.u.]		2,324	1,314	1,236	0,938	0,897	0,805	0,672

Um ein Feuchteprofil über die gesamte Beschichtungsdicke von 590 µm zu erfassen, wurden sechs Messtiefen im Abstand von 100 µm ausgehend vom Nullpunkt festgelegt (0, 100, 200, 300, 400, 500,

600 μm). Die dargestellten vertikalen NMR-Signale in der beliebigen Einheit „Amplitude [a.u.]“ beschreiben den freien Induktionszerfalls der mittels CPMG-Impulsfolge angeregten Wasserstoff-Isotope je Messtiefe. Initial wird bei der CPMG-Impulsfolge zunächst ein 90° -Puls zur transversalen Magnetisierung erzeugt, siehe Bild 4-5. Nach einer gewissen Verzögerung folgt ein erster 180° -Puls, der die transversale Magnetisierung umkehrt, so dass nach der Echozeit ein erstes Spin-Echo detektierbar wird. Im Beispiel konnte dieses erste Echo über alle Messtiefen immer nach 0,076 ms detektiert werden, siehe Tabelle 4-3. Nach dem ersten 180° -Puls folgen je nach Einstellung d.h. letztlich nach Signallänge (hier insgesamt 16 Echos) weitere 180° -Pulse mit gleichem Abstand zur wiederholten Echorefokussierung, um den Zerfall des NMR-Signals vollständig zu erfassen. Der mit steigender Echozahl einhergehende Signalzerfall der Spin-Echos ist auf die Dephasierung der Protonen infolge Spin-Spin-Effekten zurückzuführen [BLÜ08]. Dieser Effekt wird als transversale Relaxation T_2 bezeichnet. Das letzte Spin-Echo wurde über alle Messtiefen nach 1,216 ms gemessen, siehe Tabelle 4-3. Die Ergebnisse sind zusätzlich in Bild 4-11 je Messtiefe graphisch dargestellt.

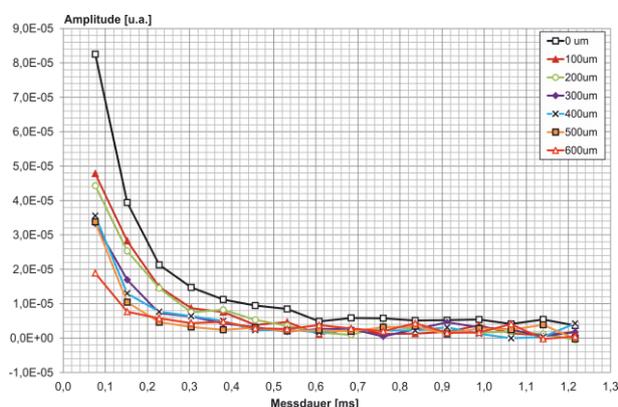


Bild 4-11: Graphische Darstellung der NMR-Messergebnisse aus Tabelle 5.1

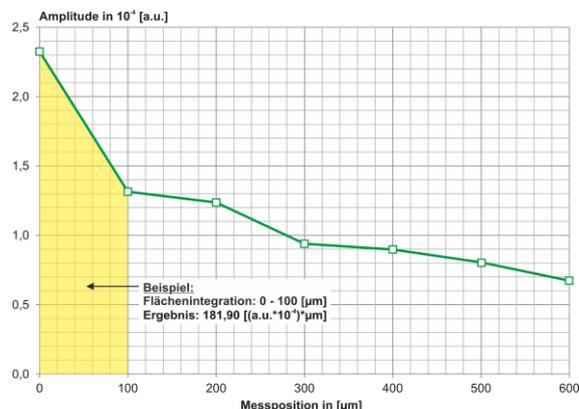


Bild 4-12: Graphische Darstellung der aufsummierten Echos (1-16) aus Tabelle 5.1

Vielfach kann die Zerfallskurve mit einer exponentiellen bzw. biexponentiellen Funktion abgebildet werden [CASA04]. ORLOWSKY [ORLO12] ermittelte die Protonendichte z.B. aus dem Integral der ersten drei NMR-Echos auf die CPMG-Impulsfolge. In Voruntersuchungen konnten weder durch eine Auswertung der T_2 -Zeiten noch durch eine Flächenintegration der ersten Echos ausreichend sensitive und reproduzierbare Ergebnisse generiert werden. Erst bei einer gewählten Scanrate von 8192 und bei Berücksichtigung der gesamten Signallänge (Echo 1-16) konnten wiederholt reproduzierbare Ergebnisse erzeugt werden. Durch die Aufsummation aller einzelnen Echos je Messtiefe konnte ein charakteristischer und im Vergleich zur klassischen Kurvenapproximation ein singulärer Kennwert erzeugt werden, siehe letzte Zeile in Tabelle 4-3. Zur Vereinfachung wurden die i.d.R. sehr kleinen Integralwerte mit 10.000 (10^4) multipliziert. In Bild 4-12 sind die aufsummierten Signalamplituden über die Messtiefe abgebildet. Generell gilt: Je höher die Dichte an Wasserstoff-Isotopen (Protonen) im angeregten sensitiven Messvolumen, desto höher sind die anfänglichen Signalintensitäten und desto langsamer ist der Zerfall der transversalen Magnetisierung. Im Beispiel weist die äußerste dem Lagerungsmedium zugewandte Lage der Beschichtung (siehe Kurve: 0 μm in Bild 4-11) die höchste Signalintensität sowie den langsamsten Zerfall der transversalen Magnetisierung und damit sehr wahrscheinlich den höchsten Feuchtegehalt auf. Eine Abnahme der Feuchte über die Beschichtungsstärke

bis zum Substratmaterial ist eindeutig zuerkennen (siehe Kurvenverläufe von 0 μm bis 600 μm in Bild 4-11). Durch Aufsummation der Signalamplituden über die Messposition (Beschichtungsdicke) entsteht der Graph aus Bild 4-12, welcher dem qualitativen Feuchtegradienten innerhalb der Beschichtung entspricht.

In der Annahme, dass die gesamte Fläche unterhalb des Graphen aus Bild 4-12, d.h., das Flächenintegral von 0 bis 600 μm zum Zeitpunkt $t = 152$ d dem quantitativen Feuchtegehalt der Beschichtung (hier: 2,083 M.-%) zum gleichen Zeitpunkt entspricht, dann können auch den Flächen aus einer abschnittswisen Integration (z.B. 0 - 100 μm , siehe gelber markierter Bereich in Bild 4-12) theoretisch anteilig quantitative Feuchtegehalte zugeordnet werden. In Tabelle 4-4a sind dementsprechend die Ergebnisse der tiefengestaffelten Flächenintegrationen der aufsummierten Echos in 100 μm -Schritten abgebildet und der prozentuale Anteil an der Gesamtfläche zugeordnet.

Tabelle 4-4: Schritte zur Überführung der qualitativen NMR-Messergebnisse in ein quantitatives Feuchteprofil am Beispiel der Platte V4A-16 zum Messzeitpunkt von 152 Tagen:

- Tiefengestaffelte Flächenintegration der aufsummierten Echos
- Gravimetrisch ermittelte Wasseraufnahme (inkl. Eigenfeuchteanteil)
- Berechnetes quantitatives Feuchteprofil zum Messzeitpunkt

(a)

Tiefenlage [μm]	Flächenintegration [(a.u.* 10^{-4})* μm]	Anteil an Gesamtfläche [%]
0 - 100	181,90	27,20
100 - 200	127,50	19,06
200 - 300	108,72	16,26
300 - 400	91,79	13,72
400 - 500	85,11	12,72
500 - 600	73,82	11,04
Summe	668,84	100,00

(b)

Messzeitpunkt [d]	Wasseraufnahme aus Gravimetrie [M.-%] ¹⁾
152	2,083

1) Wasseraufnahme nach 152 d inklusive einer rechnerischen Eigenfeuchte von 0,66 M.-% (Vgl. Kapitel 6.1)

(c)

Tiefenlage [μm]	Berechneter Feuchtegehalt nach 152 d [M.-%]
0 - 100	3,398
100 - 200	2,382
200 - 300	2,031
300 - 400	1,715
400 - 500	1,590
500 - 600	1,379
Mittelwert	2,083

Anteil an Gesamtfläche

z.B. $\frac{0,272}{0,1667} \cdot 2,083 \rightarrow$ Wasseraufnahme aus Gravimetrie nach 152d

6 Tiefenlagen

Anhand der durch Gravimetrie bestimmten Wasseraufnahme zum Zeitpunkt $t = 152$ d (siehe Tabelle 4-4b), können den Tiefenlagen zum gleichen Zeitpunkt quantitative Werte zugeordnet werden. In Tabelle 4-4c ist ein Berechnungsbeispiel für die Tiefenlage 0 - 100 μm dargestellt. Analog diesem Beispiel kann ein quantitatives Feuchteprofil zum Messzeitpunkt $t = 152$ d berechnet werden, siehe Tabelle 4-4c. Wiederholt man nun das erläuterte Vorgehen ausgehend von einer Nullmessung (0d: „trockener“ Zustand inkl. Eigenfeuchte vor Versuchsbeginn und Einlagerung ins Prüfmedium) zu verschiedenen Zeitpunkten, dann erhält man den gewünschten qualitativen Verlauf des vorhandenen

Feuchtgradienten über die Zeit anhand der aufsummierten Echos über alle Tiefenlagen und Messzeitpunkte, Bild 4-13a.

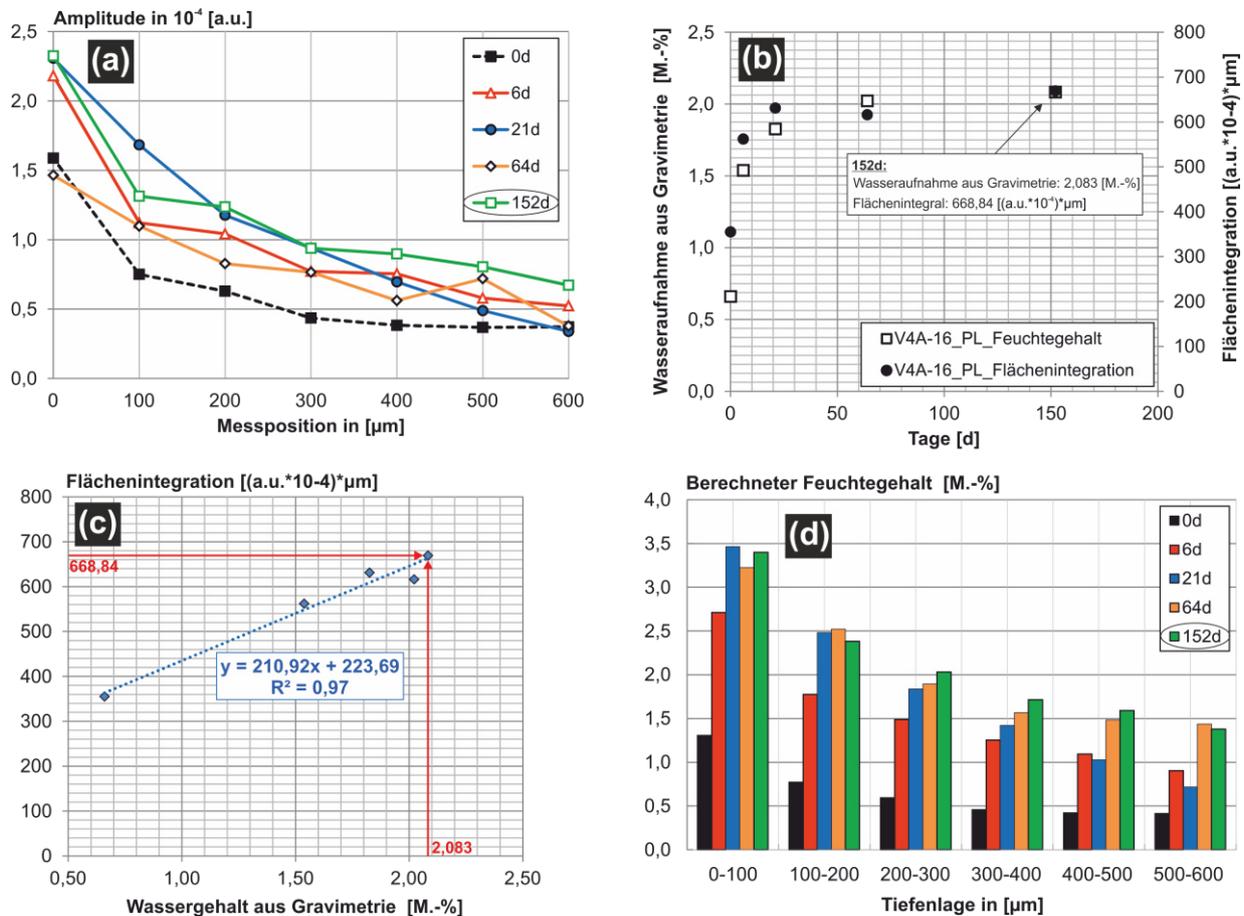


Bild 4-13: Überführung der qualitativen NMR-Messergebnisse in ein quantitatives Feuchteprofil am Beispiel der Platte V4A-16 im Messzeitraum von 0 bis 152 Tagen:

- Graphische Darstellung aufsummierter Echos zu verschiedenen Messzeitpunkten
- Graphische Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Flächenintegration und Wasseraufnahme aus Gravimetrie über die Zeit
- Korrelation der Ergebnisse aus Flächenintegration und Gravimetrie
- Berechnetes quantitatives Feuchteprofil zu verschiedenen Messzeitpunkten

Besteht zusätzlich eine eindeutige Korrelation von mittels Gravimetrie gemessener Wasseraufnahmen und korrespondierender Flächenintegrale (analog Bild 4-13b und c), dann können wiederum die qualitativen Feuchteprofile in quantitative Feuchteprofile überführt werden, Bild 4-13d.

Das erläuterte Vorgehen zur Generierung quantitativer Feuchteprofile von organischen Beschichtungen auf metallischem Substratmaterial durch Kombination von Single-sided NMR-Signalen der NMR-MOUSE[®] und gravimetrischen Ergebnissen wurde in der Literatur noch nicht angewendet. Eine Verifizierung und Überprüfung der erzeugten Ergebnisse ist nach aktuellem Stand der Technik nicht möglich. Die wesentlichen Ergebnisse für in künstlicher Porenlösung und Beton gelagerter einseitig beschichteter Edelstahlplatten sind in Kapitel 6.2 zusammengefasst.

4.7 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (engl.: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry = ICP-MS) ist eine sehr empfindliche und leistungsfähige Analysemethode zur schnellen quasisimultanen Multielementbestimmung im Spurenbereich [THOM04]. Für Messungen stand das Gerät NEXION® 300 ICP-MS der Firma PERKINELMER zur Verfügung. In der Regel werden hiermit chemischen Elemente in einer Prüflösung quantitativ erfasst. Mit Hilfe eines Zerstäubersystems wird die Prüflösung in ein feines Aerosol überführt, anschließend dem induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma (Argon = ICP-Ionenquelle) zugeführt und dort bei ca. 5.000 bis 10.000°C ionisiert, siehe ICP-Ionenquelle in Bild 4-14. Über einen QID (engl. Quadrupol Ion Deflector) werden die nicht zur Messung benötigten Photonen und Neutronen aus dem Ionenstrahl abgetrennt. Die weitergeführten Ionen werden dann in einem Quadrupol-Massenfilter nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung getrennt und anschließend zum Detektor beschleunigt, siehe Bild 4-14. Die Gerätesteuerung, Datenerfassung und Auswertung erfolgen mit Hilfe eines PCs.

Die ICP-MS erreicht massenunabhängig eine sensitive Bestimmungsgrenze im Bereich von wenigen µg/g bis ng/l. Chemische Elemente mit hohen Ionisierungspotentialen führen zu schlechteren Ionenausbeuten im Argonplasma und daher zu erhöhten Bestimmungsgrenzen. Davon betroffen sind beispielsweise die schwierig zu ionisierenden Halogene.

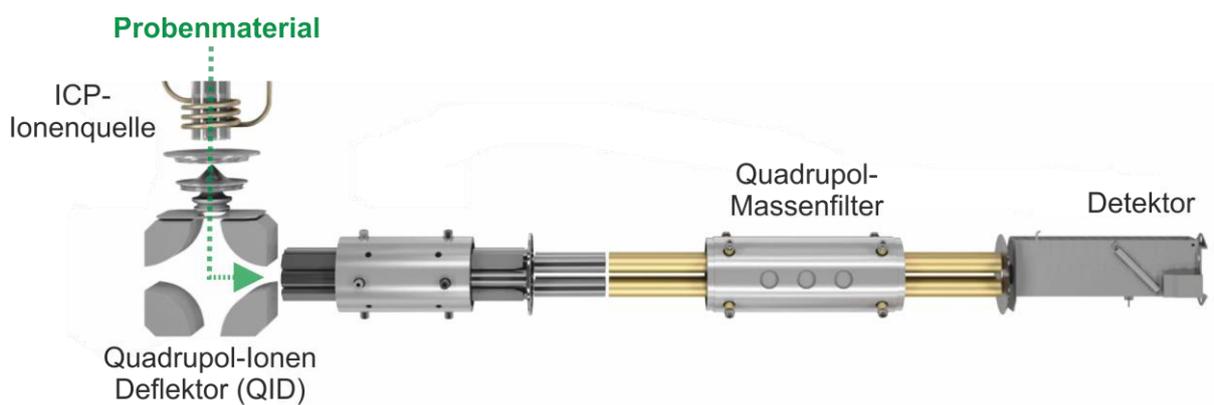


Bild 4-14: Darstellung des ionenoptischen Pfads der ICP-MS (in Anlehnung an [Perk04])

4.8 Laserablation (LA-ICP-MS)

Die Kopplung einer Laserablationseinrichtung (LA) mit einer ICP-MS (siehe Kapitel 4.7) ist inzwischen eine weit verbreitete Methode zur orts aufgelösten Analyse (qualitativ / quantitativ) von Elementzusammensetzungen [MÜLL12, NELS13]. Im Gegensatz zu einer reinen ICP-MS wird nicht eine Prüflösung untersucht, sondern das zu untersuchende Material wird mittels eines Lasers örtlich verdampft und das entstandene Feststoffaerosol analysiert. In Bild 4-15 ist der prinzipielle Aufbau einer LA-ICP-MS dargestellt. Alle weiteren Details und Erläuterungen beziehen sich auf das zur Verfügung gestellte System am CENTRUM BAUSTOFFE UND MATERIALPRÜFUNG (CBM) der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT MÜNCHEN.

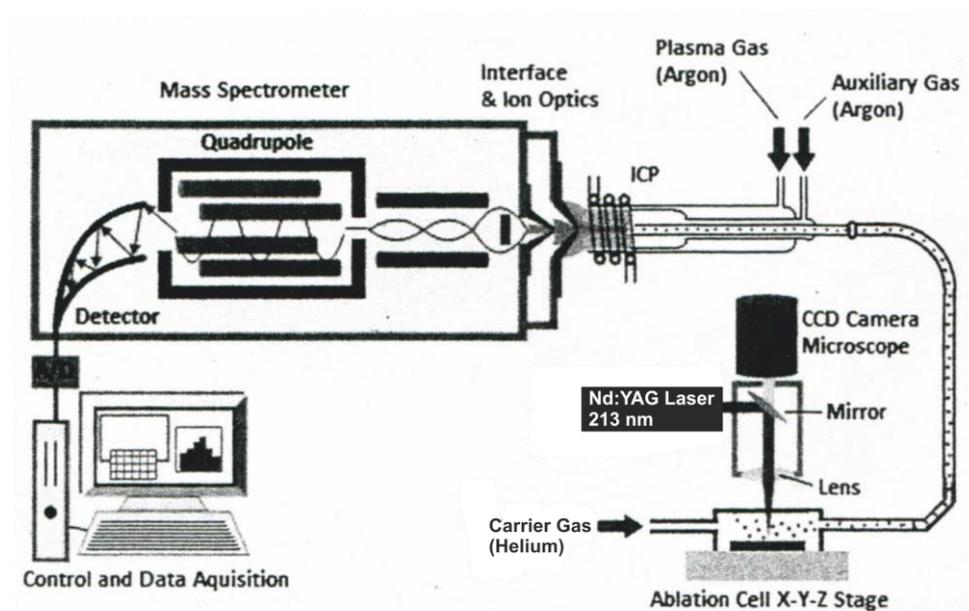


Bild 4-15: Schematischer Aufbau einer LA-ICP-MS Anlage (in Anlehnung an [NELS13])

Die Lasereinheit (LA) besteht aus einem Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 213 nm und einer Pulsdauer von 3 bis 5 ns (NWR213 der Firma „New Wave“). Als ICP-MS wird der Massenspektrometer NexION 300D der Firma „Perkin Elmer“ im System nachgeschaltet. Prinzipiell trifft ein definierter Laserpuls auf die Feststoffoberfläche einer Probe, wodurch Material verdampft und ein Feststoffaerosol entsteht. Durch eingeleitetes Helium als Trägergas wird das Feststoffaerosol aus der Ablationszelle in das Argon Plasma der ICP-MS überführt, siehe Bild 4-15. Erst dort werden die einzelnen Partikel verdampft, atomisiert und anschließend teilweise ionisiert, um über das Interface in die Ionenoptik zu gelangen [MÜLL12]. Das Interface besteht aus Sampler und Skimmer Konus und verbindet so die Ionenquelle mit dem Massenspektrometer. Anschließend folgt der Massenfilter in Form eines Quadrupol-Massenspektrometer. Hier werden durch vier parallel liegende Elektroden, an denen sowohl eine Gleich- als auch eine Wechselspannung anliegen, die Ionen nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis getrennt. Je nach angelegter Spannung erreicht nur eine bestimmte Masse den Detektor. Im Detektor selbst werden die ankommenden Ionen gemessen und in das Messsignal cps (counts per second) überführt [THOM04].

Der Spotdurchmesser des Lasers definiert den Brennpunkt des Lasers. Beim eingesetzten Lasersystem können Spotdurchmesser von 3 bis 110 μm gewählt werden. Mit zunehmender Größe des Spotdurchmessers steigt die Menge des vom Laser verdampften Materials an. Meist sind erhöhte Signalintensität aber geringere Nachweisgrenzen die Folge [GARC08]. Die Laser-Abtastrate, d.h. die Laserfrequenz, kann im Bereich von 5 bis 20 Hz eingestellt werden. Im Wesentlichen bestimmt die Kombination der Parameter: Spotdurchmesser, Laserabtastrate und Laser-Energieeinstellung (in %) die Ablationstiefe. Neben einer klassischen Spot-Ablation ist auch eine Linien-Ablation möglich. Das heißt, der Laser wird hier mit einer definierten Vorschubgeschwindigkeit (in $\mu\text{m/s}$) von einem Startpunkt zu einem Endpunkt gefahren. Im Vergleich zum Spot-Modus kann hier mehr Material in einer äquivalenten Tiefenlage analysiert werden, d.h., die Datengrundlage zur Bewertung steigt.

Die Vorschubgeschwindigkeit des Lasers besitzt jedoch einen großen Einfluss auf die Ortsauflösung. Ist die Geschwindigkeit zu hoch und nicht auf die Frequenz des Laserpulses abgestimmt, erfolgt kein homogener Materialabtrag. Stehen zum Beispiel eine kleine Laserabtastrate und ein kleiner Spotdurchmesser einer hohen Vorschubgeschwindigkeit gegenüber, dann liegen die Punkte, an denen der Laser Materie verdampft, weit voneinander entfernt. Ist die Frequenz hingegen zu hoch, der Spotdurchmesser zu groß eingestellt und die Vorschubgeschwindigkeit zu gering gewählt, dann wird Material sehr oft an der gleichen Stelle verdampft. Durch die hierbei entstehende örtlich sehr hohe Energiedichte können sowohl Veränderungen des Materials im Brennpunkt als auch im Aerosol auftreten, was letztlich zu erheblichen Verlusten in der Messgenauigkeit führen kann. [GARC08]

Die Beispiele zeigen, dass die zuvor genannten Parameter individuell aufeinander abgestimmt werden müssen, um je nach Ablationsmodus homogene Ablationsbedingungen zu erhalten. Diese Abstimmung erfolgte in Vorversuchen. In Tabelle 4-5 und 4-6 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lasereinstellungen je Ablationsmodus dargestellt.

Tabelle 4-5: Einstellungen für die nachträgliche Laserablation (Linienscan-Modus) der Beschichtungsproben aus den Diffusionsversuchen (siehe Kapitel 7.3)

Modus	Energieeinstellung des Lasers	Laser-Abtastrate	Spot-Breite	Energiedichte des Lasers	Länge des Linienscans	Vorschubgeschwindigkeit	Anzahl der Ablationsperioden	Ablationstiefe pro Ablationsperiode	Endtiefe nach letzter Ablationsperiode
[-]	[%]	[Hz]	[μm]	[J/cm^2]	[μm]	[$\mu\text{m}/\text{s}$]	[-]	[μm]	[μm]
Linienscan	40	10	50	4	600	10	4	20	80

Tabelle 4-6: Einstellungen der Laserablation (Spot-Modus) für mit unterschiedlichen Lösungen beaufschlagte Beschichtungsproben (siehe Kapitel 7.4)

Modus	Energieeinstellung des Lasers	Laser-Abtastrate	Spot-Durchmesser	Energiedichte des Lasers	Länge des Linienscans	Vorschubgeschwindigkeit	Anzahl der Ablationsperioden	Ablationstiefe pro Ablationsperiode	Endtiefe nach letzter Ablationsperiode
[-]	[%]	[Hz]	[μm]	[J/cm^2]	[μm]	[$\mu\text{m}/\text{s}$]	[-]	[μm]	[μm]
Spot	50	10	100	10	-	-	10	10	100

4.9 Numerische Simulation

4.9.1 Allgemein

Bereits seit vielen Jahren hilft der Einsatz von numerischen Simulationen bei der Erforschung, Vorhersage und Lösung von galvanischen Korrosionsproblemen. Ein Schwerpunkt des Anwendungsgebietes liegt in der Optimierung des kathodischen Korrosionsschutzes (KKS). Früher wurden KKS-Systeme in der Regel auf Grundlage empirischer Formeln und Erfahrung dimensioniert. Heutzutage können mit Hilfe computergestützter numerischer Simulationen beispielsweise die Anzahl, Form und Anordnung von Opferanoden um eine zu schützende Offshore-Stahlkonstruktion so optimiert werden, dass für jede geplante Nutzungsdauer die geringsten Lebensdauerkosten anfallen. Die Praxisanwendungen reichen neben der erwähnten Offshore-Industrie, über die Gas- und Ölindustrie (z.B. epoxidharzbeschichtete Pipelines) bis hin zur Bauindustrie, wo Stahlbetonkonstruktionen z.T. nachträglich im Zuge einer Instandsetzungsmaßnahme kathodisch geschützt werden.

Prinzipiell können drei numerische Methoden unterschieden werden: Die Methode der Finiten Differenzen (FDM), die Methode der Finiten Elemente (FEM) und die Methode der Randelemente

(BEM). Die im Verlauf der vorliegenden Arbeit durchgeführten numerischen Berechnungen erfolgten mit dem Simulationsprogramm BEASY, welches auf der Methode der Randelemente basiert. Die Software wurde von der Firma Computational Mechanics aus Southampton (UK) entwickelt. Sie verfügt über ein Corrosion Protection Modul, mit dem Korrosionsprozesse simuliert werden können. Aus diesem Grund wird nachfolgend nur die Boundary Elemente Methode (BEM) näher erläutert.

4.9.2 Boundary Elements Methode (BEM)

Im Gegensatz zur Methode der Finiten Elemente (FEM), wo Fläche oder Volumen mit einem Elementnetz diskretisiert werden, werden bei der BEM nur die Grenzlinien mit einem Netzwerk belegt. Im Fall der galvanischen Korrosion werden demnach nur die Metalloberflächen und der Elektrolyt diskretisiert. Das heißt, die unbekannt Zustandsgrößen befinden sich nur auf dem Rand. Die Integralgleichungen beschreiben die Eigenschaften des gesamten Gebietes und können in Differentialoperationen umgewandelt und zu einem Gleichungssystem zusammengefasst werden. Dieses Gleichungssystem lässt sich mit Hilfe numerischer Rechenmethoden lösen. Da bei der BEM allenfalls Elemente zweiter Dimension zum Einsatz kommen und damit die Anzahl der Knotenpunkte und letztlich auch die Anzahl der Freiheitsgrade im Vergleich zur FEM deutlich geringer sind, ist auch der Rechenaufwand (Rechenzeit und -leistung) zur Lösung der Gleichungssysteme weitaus geringer. Nach BREM [BREM04] ist die BEM für die Beschreibung / Lösung von den ohnehin nur an den Metalloberflächen ablaufenden Korrosionsprozessen (Potentiale und Korrosionsströme) bestens geeignet.

Zur numerischen Beschreibung eines galvanischen Systems benötigt man generell zwei Arten von Gleichungen. Zum einen wird die Laplace-Gleichung zur Beschreibung der Potentialverteilung im Elektrolyten verwendet. Zum anderen müssen die an den anodischen und kathodischen Oberflächen ablaufenden elektrochemischen und daher meist nichtlinearen Reaktionen abgebildet werden. Die mathematischen Hintergründe der BEM werden nachfolgend kurz skizziert. Für eine weiterführende Behandlung der Boundary Element Methode wird auf [KAT02] und [BREM04] verwiesen.

Für einen gleichmäßigen Elektrolyten als Beispiel für ein isotropes Medium kann gezeigt werden, dass sich der Stromfluss zwischen Anode und Kathode nach den Gesetzen der Laplace'schen Differentialgleichung (Gleichung 20) ausbildet und mit Gleichung 21 beschrieben werden kann [KAT02].

$$k \cdot \nabla^2 E = 0 \quad (\text{Gleichung 20})$$

$$I_{x_j} = \frac{1}{k} \cdot \frac{\partial E}{\partial x_j} \quad (\text{Gleichung 21})$$

∇^2 :	Laplace-Operator	[-]
E :	Potential	[V]
k :	Elektrische Leitfähigkeit	[1/(Ωcm^2)]
I_{x_j} :	Stromdichtefluss in Richtung x_j	[A/cm ²]

Die mathematische Lösung der aufgeführten Differentialgleichungen führt zu den Boundary-Element-Gleichungen. Diese können in einem linearen Gleichungssystem zusammengefasst werden, siehe Gleichung 22:

$$H \cdot E = G \cdot I \quad (\text{Gleichung 22})$$

In Gleichung 22 beschreiben die Variablen H und G Matrizen, die von der Geometrie bestimmt werden. Die Variablen E und I stehen für die Potential- bzw. Stromdichtevektoren [JÄG01]. Für jeden Knotenpunkt sind somit eine Gleichung, ein Potentialwert und eine Stromdichte unbekannt. Die Reaktionskinetik an den Elektroden kann mit den Gleichungen 24 und 25 beschrieben werden [KAT02].

$$i_a = f_a(E_a) \quad (\text{Gleichung 23})$$

$$i_c = f_c(E_c) \quad (\text{Gleichung 24})$$

$i_{a/c}$: Stromdichte der anodischen bzw. kathodischen Teilreaktion

$E_{a/c}$: Elektrodenpotential der Anode bzw. Kathode

$f_{a/c}$: Polarisationsfunktion der Anode bzw. Kathode

Analog Gleichung 22 folgt dann Gleichung 25:

$$\begin{bmatrix} h_{aa} & h_{ac} \\ h_{ca} & h_{cc} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_a \\ E_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ac} \\ g_{ca} & g_{cc} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} i_a \\ i_c \end{bmatrix} \quad (\text{Gleichung 25})$$

Jeder Unbekannten des Systems steht eine Gleichung zur Verfügung und das Gesamtsystem kann durch Iteration gelöst werden. Ergebnis sind dann die Stromdichten i und das Potential E an allen Knoten der Anode und Kathode. Allein die Polarisationsfunktion f der Anode bzw. Kathode (siehe Gleichung 23 und 25) ist noch unbekannt und muss durch elektrochemische Untersuchungen experimentell ermittelt oder mit Hilfe von Literaturangaben abgeschätzt werden.

Generell erfolgt die Modellierung einer konkreten Aufgabe mittels der BEM in drei Schritten [KAT02]. In einem ersten Schritt wird die Geometrie erzeugt und mit Netzelementen belegt, welche durch sogenannte Knotenpunkte verbunden sind. Durch Zuweisung von entsprechenden Stromdichte-Potential-Kurven bzw. durch definierte konstante Potentiale oder Stromdichten werden die anodisch und kathodisch wirksamen Flächen definiert und letztlich die Grenzflächenbedingungen gesetzt. Anschließend wird dem Elektrolyten eine Leitfähigkeit (Kehrwert des spezifischen Elektrolytwiderstands) zugeordnet. Im zweiten Schritt erfolgt die eigentliche iterative numerische Simulation. Hierbei werden im Simulationsmodell die Gleichungen an den Grenzflächen und des Elektrolyten zusammengefasst und mit den Polarisationsdaten verknüpft. Anschließend werden die Matrix-Gleichungen iterativ gelöst und die Werte der Stromdichten und Potentiale an allen Knotenpunkten berechnet. Im letzten Schritt müssen die Resultate auf Plausibilität geprüft und ausgewertet werden.

4.9.3 Simulation der Geometriekonstante k

Der Geometrieeffekt auf die Makrozellkorrosion bei epoxidharzbeschichteter Bewehrung kann analog Gleichung 12 mit der Geometriekonstante k beschrieben werden, siehe Kapitel 2.2.2. Entsprechend dieser Gleichung ist die Geometriekonstante k prinzipiell das Verhältnis zwischen dem spezifischen Elektrolytwiderstand ρ und dem absoluten Elektrolytwiderstand R_{el} zwischen zwei Elektroden, siehe Gleichung 26.

$$k = \frac{\rho_{el}}{R_{el}} \quad (\text{Gleichung 26})$$

ρ_{el} : Spezifischer Elektrolytwiderstand [Ωm]

R_{el} : Absoluter Elektrolytwiderstand im Makroelement [Ω]

Mit Hilfe numerischer Simulationen kann für jede Geometrie, d.h. für jegliche Anordnung von anodischen und kathodischen Bereichen (z.B. auch unterschiedlich große Fehlstellen), eine individuelle Geometriekonstante k berechnet werden. Im Fall von ECR wurden die als anodisch bzw. kathodisch definierten Elektrodenflächen (= Fehlstellen) mit einem Potential von 1 V bzw. 0 V belegt, d.h. $\Delta E_{sim} = 1$ V. Den übrigen Elektrodenflächen (z.B. intakter Beschichtungsbereich) wurde eine Stromdichte von 0 zugeordnet, d.h., diese Flächen wurden in der Simulation nicht weiter berücksichtigt. Zur Vereinfachung wurde der spezifische Elektrolytwiderstand $\rho_{el,sim}$ auf 1 Ωm gesetzt. Die Simulationsergebnisse lieferten den Stromfluss I_{sim} [A] im System. Dieser wurde über das Ohm'sche Gesetz in den absoluten Elektrolytwiderstand $R_{el,sim}$ umgerechnet, siehe Gleichung 27.

$$R_{el,sim} = \frac{\Delta E_{sim}}{I_{sim}} \quad (\text{Gleichung 27})$$

Die Geometriekonstante k wurde dann analog Gleichung 28 berechnet:

$$k = \frac{\rho_{el,sim}}{R_{el,sim}} \quad (\text{Gleichung 28})$$

Gemäß diesem Vorgehen wurden alle Zellkonstanten ermittelt, siehe Kapitel 9.3.

4.10 Elektrochemische Messmethoden

4.10.1 Bestimmung des Ruhepotentials (OCP)

Zur Charakterisierung der Treibspannung ΔE wurden an allen Serien der durchgeführten Makrokorrosionsversuche (in Lösung und Beton, siehe Kapitel 9.4.4) Ruhepotentialmessungen - als Messung des freien Korrosionspotentials E_0 der Arbeitselektrode bei Abwesenheit äußerer Korrosionsströme durchgeführt (OCP = Open Circuit Potential). Da sich die Treibspannung ΔE als Differenz aus dem Ruhepotential der Kathode $E_{0,C}$ und Anode $E_{0,A}$ darstellt, wurden beide Parameter immer möglichst zeitgleich an einem Probekörper bestimmt. Die Ruhepotentialmessungen wurden mit Messungen des linearen Polarisationswiderstands oder elektrochemischen Impedanzspektroskopie-Messungen (EIS-Messungen) kombiniert.

Die Bestimmung des Ruhepotentials erfolgte nach Trennung des Kurzschlusses von Anode und Kathode mittels eines hochohmigen Spannungsmessgerätes (Potentiostat) in einer klassischen Drei-Elektroden-Anordnung gemäß ISO 17475. Zur Durchführung von Ruhepotentialmessungen, Polarisationswiderstandsmessungen sowie zur Durchführung der EIS-Messungen (siehe Kapitel 4.10.1 bis 4.10.3) wurden ein POTENTIOSTAT 1286 und ein FREQUENZGANGANALYSATOR 1260 in Verbindung mit einem MULTIPLEXER 1281 (alle Firma SOLARTRON ANALYTICAL) eingesetzt. Mit diesem Messsystem konnten die Messungen computergesteuert und vollautomatisch an bis zu acht

Versuchsständen durchgeführt werden. Als Ruhepotential wurde der stabile Potentialwert definiert, bei dem sich nach einer kontinuierlichen Messung von mindestens fünf Minuten der Messwert einpendelt, d.h., der Verlauf des Ruhepotentials einen stabilen Endwert erreichte. Konnte kein stabiler Messwert nach fünf Minuten erreicht werden, wurde die Messung so oft wiederholt bzw. die Messdauer soweit verlängert, bis ein Ruhezustand erreicht wurde.

4.10.2 Bestimmung des Polarisationswiderstandes

Lineare Polarisationswiderstandsmessungen können neben Ruhepotentialmessungen auch als elektrochemische Untersuchungsmethode zur Charakterisierung des Korrosionszustands der Arbeitselektrode im Bereich ihres Ruhepotentials (d.h. bei äußerer Stromlosigkeit) herangezogen werden. Der Polarisationswiderstand kann durch verschiedene elektrochemische Messtechniken bestimmt werden [ELS05]. Mit dem in Kapitel 4.10.1 beschriebenen Drei-Elektroden-Aufbau wurde die Arbeitselektrode ausgehend von ihrem Ruhepotential um 20 mV in kathodischer Richtung ausgelenkt und anschließend kontinuierlich mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,0167 mV/s um 40 mV in anodischer Richtung polarisiert (potentiostatische Polarisation). Der lineare spezifische Polarisationswiderstand r_p in $[\Omega\text{m}^2]$ charakterisiert die Steigung der Stromdichte-Potential-Kurve im linearen Bereich [STERN57] und stellt damit den Quotienten der aufgetragenen Potentialänderung der Arbeitselektrode ΔE_p und der resultierenden Änderung der Korrosionsstromdichte Δi_p dar, siehe Bild 4-16. Hier steht der spezifische Polarisationswiderstand r_p für das Produkt aus R_p $[\Omega]$ und der wirksamen und polarisierten Elektrodenfläche A_{WE} $[\text{m}^2]$, siehe Gleichung 14.

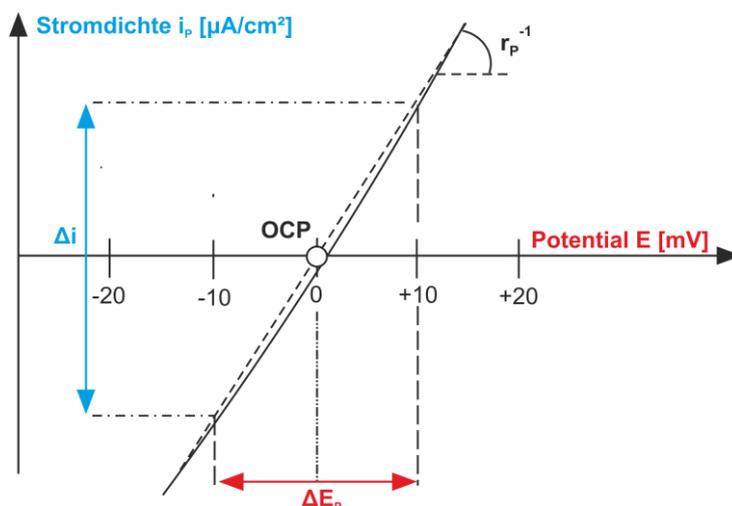


Bild 4-16: Bestimmung des linearen Polarisationswiderstands r_p als Steigung der Tangente im Stromdichte-Potential-Diagramm (schematisch)

Da die Polarisationswiderstände von Anode und Kathode ($r_{p,A}$, $r_{p,K}$) als Modelleingangsparameter zur Korrosionsstromberechnung unerlässlich sind (siehe Kapitel 2.2.2), wurden die entsprechenden Kennwerte zyklisch über die Versuchsdauer der genannten Makrokorrosionsversuche erfasst. Die Darstellung der Ergebnisse aus den Lösungs- und Betonversuchen ist in Kapitel 9.4 zu finden.

4.10.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist ein zerstörungsfreies dynamisches Messverfahren, um Messungen und Analysen elektrochemischer Systeme durchzuführen [ENDE93]. Eines der

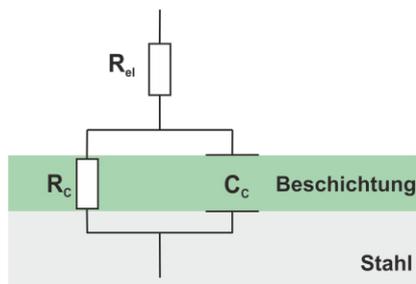
erfolgreichsten Anwendungsgebiete der EIS liegt in der Bewertung von Eigenschaften polymerbeschichteter Metalle, wie z.B. der Beschichtungswiderstand sowie dessen zeitlicher Verlauf [MAN95].

Die z.T. sehr hohen Beschichtungswiderstände erschweren den Einsatz von elektrochemischen Gleichstrommessungen (DC), da bei einer potentiostatischen Polarisation eines epoxidharzbeschichteten Metalls der Spannungsabfall über die Beschichtungsdicke um Größenordnungen größer ist als der Spannungsabfall in der Grenzschicht zwischen Beschichtung und Metall. Dieser Umstand führte neben der EIS zu einer Reihe von neuen elektrochemischen Untersuchungsmethoden: z.B. Raster-Kelvin-Mikroskopie, engl. SKP. Prinzipiell ermöglicht die EIS die Bestimmung des Widerstands der Beschichtung gegen Wasser bzw. Ionentransport. [GRU00]

In einer EIS-Messung wird das System durch eine Wechselspannung ($\Delta U = 10\text{mV}$) angeregt, dessen festzulegende Frequenz (ω) innerhalb eines weiten Bereiches variiert wird. Dadurch wird das System nur geringfügig aus seiner Gleichgewichtslage gebracht und seine resultierende Reaktion auf diese Auslenkung aufgezeichnet. Die Impedanz Z (Wechselstromwiderstand) lässt sich dabei als frequenzabhängiger Zusammenhang zwischen Erregersignal und Systemantwort definieren.

Bei der Auswertung der gemessenen Impedanzspektren werden die systemspezifischen physikalischen Parameter des elektrochemischen Systems durch ein Ersatzschaltbild (ESB) beschrieben, welches im Idealfall denselben Frequenzverlauf wie das gemessene Spektrum aufweist. Zur Bewertung einer intakten organischen Beschichtung mit hoher Schutzwirkung kann ein ESB entsprechend dem sogenannten Randles-Element verwendet werden [GRU00], siehe Bild 4-17a.

(a) Intakte Beschichtung ohne Fehlstelle



(b) Defekte Beschichtung mit Fehlstelle

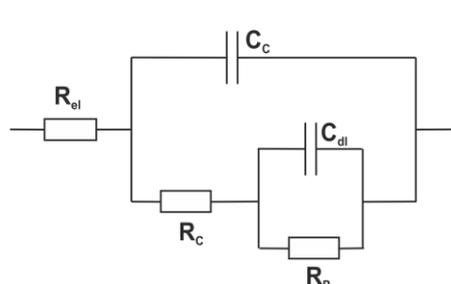


Bild 4-17 Schematische Darstellung verwendeter Ersatzschaltbilder für EIS-Auswertungen:

- (a) Ersatzschaltbild für eine intakte und fehlerfreie Beschichtung
- (b) Ersatzschaltbild für eine defekte Beschichtung (mit Fehlstelle)

Hierbei wird der Elektrolytwiderstand des Betons durch einen vorgeschalteten ohmschen Widerstand R_{el} abgebildet. Der Widerstand der Beschichtung und deren Kapazität werden durch ein parallel geschaltetes R-C-Element, bestehend aus dem Beschichtungswiderstand R_c und der Beschichtungskapazität C_c ausgedrückt, Bild 4-17a. Im Fall einer vorhandenen Fehlstelle (defekte Beschichtung) wird das ESB etwas komplexer, siehe Bild 4-17b. Ein weiteres R-C-Element wird hier für die dem Elektrolyten zugängliche Fehlstellenfläche eingesetzt. Hierbei steht R_p für den Polarisationswiderstand an der freien Stahloberfläche und C_{dl} für die zugehörige Doppelschichtkapazität.

Im Versuch werden Impedanzspektren durch rechnergestützte Messgeräte aufgenommen und ausgewertet. Die numerische Lösung von Transferfunktionen liefert quantitative Ergebnisse für die im ESB verwendeten Elemente. Die Ergebnisse für die einzelnen Elemente im ESB können im Nyquist-

und Bode-Plot (Ergebnis-Diagramm) graphisch dargestellt werden. In Bild 4-18 sind die grafischen Ergebnis-Plots beispielhaft für ein Randles-Element dargestellt.

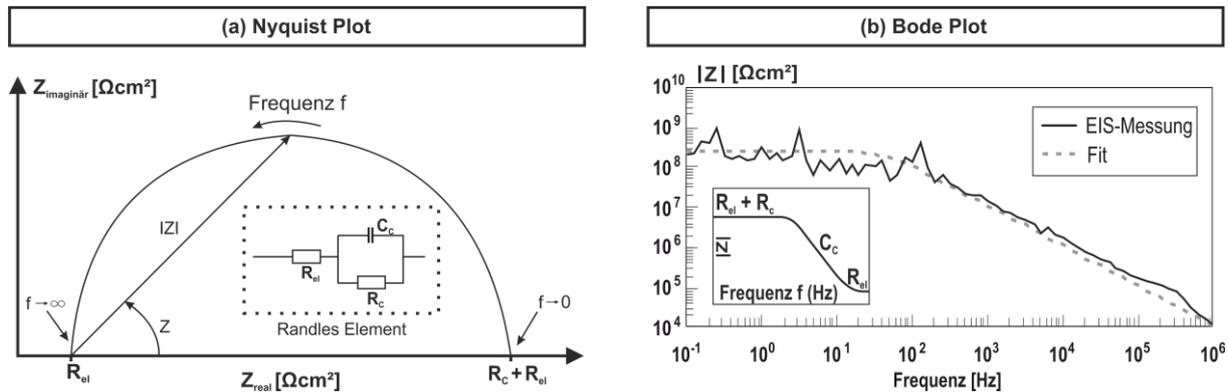


Bild 4-18 Ergebnis-Diagramme einer EIS-Messung inkl. schematischer Darstellung der graphischen Zusammenhänge für ein Randles-Element: (a) Nyquist-Plot, (b) Bode-Plot (Messdaten vs. Fit)

Durch die geringe Auslenkung des elektrochemischen Systems mittels ESB kann u.a. auch der Elektrolytwiderstand R_{el} auf einfache Weise ermittelt werden. Der Elektrolytwiderstand R_{el} kann bei hohen Frequenzen (> 10 kHz) bestimmt werden, wo der Beschichtungswiderstand R_c durch die Doppelschichtkapazität C_{dl} minimal wird. Die Ergebnisse zu R_{el} können weiterhin für eine IR-Kompensation bei der Bestimmung des linearen Polarisationswiderstands r_p (Kapitel 4.10.2) verwendet werden [OEL06].

4.10.4 Bestimmung des Elektrolytwiderstandes

Prinzipiell kann der Elektrolytwiderstand des Betons mit Gleichspannung oder Wechselspannung gemessen werden. Um unerwünschte Polarisations- oder Kondensatoreffekte bei der Bestimmung des Elektrolytwiderstandes von Beton oder einer Porenlösung zu vermeiden, erfolgte die Messung von Wechselstromwiderständen [RAU92]. Die Wechselstromwiderstände in dieser Arbeit (R_{LCR}) wurden bei einer Frequenz von 120 Hz und einer Testspannung von 50 mV mit einem MOTECH MT-4080A LCR-MULTIMETER bestimmt, vergleiche Kapitel 4.5. Um R_{LCR} in einen spezifischen Elektrolytwiderstand ρ_{el} zu überführen, muss die Geometrie konstante k analog Gleichung 17 berücksichtigt werden. Zur Bestimmung des spezifischen Elektrolytwiderstandes eines flüssigen Elektrolyten (hier: künstliche Betonporenlösung) wurde R_{LCR} in einem geometrisch definierten Plexiglasbehälter über eingelegte Edelstahlbleche gemessen, siehe Bild 4-19.

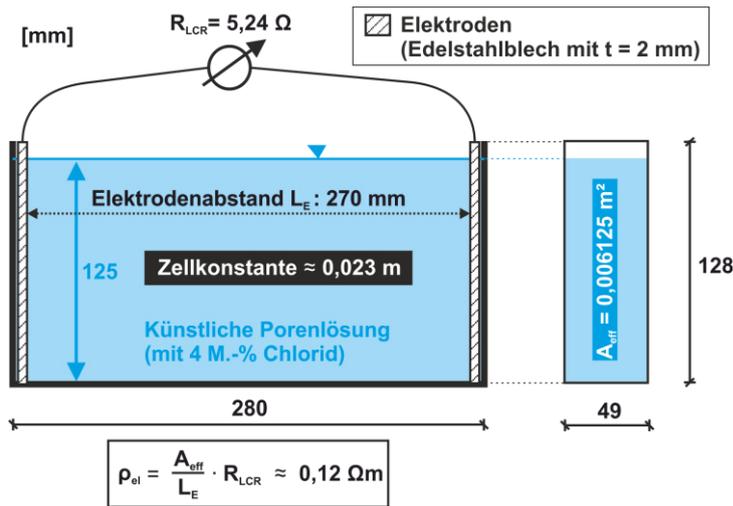


Bild 4-19: Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung des spezifischen Elektrolytwiderstands der eingesetzten künstlichen Porenlösung. Das dargestellte Messergebnis wurde bei einer Lösungstemperatur von 20°C erzielt

Anhand der geometrischen Anordnung der Elektroden (Edelstahlbleche) konnte die Geometrie-konstante k mittels Handrechnung abgeleitet und der spezifische Elektrolytwiderstand ρ_{el} berechnet werden, siehe Bild 4-19.

Die Bestimmung des spezifischen Elektrolytwiderstands von Betonprobekörpern erfolgte zum einen mittels eingebauter Multiring-Elektroden (MRE), die eine kontinuierliche Aufzeichnung tiefenge-staffelter Elektrolytwiderstandsprofile erlauben und zum andern über zwei im Probekörper befindliche Bewehrungsstähle (2EM: Zwei-Elektroden-Messung). Multiring-Elektroden bestehen i.d.R. aus neun ringförmigen Edelstahlelektroden (Durchmesser: 20 mm, Höhe 2,5 mm), die im Achsabstand von 5 mm durch PE-Isolierringe über die Höhe voneinander getrennt sind. Der Aufbau einer MRE ist in Bild 4-20 schematisch dargestellt.

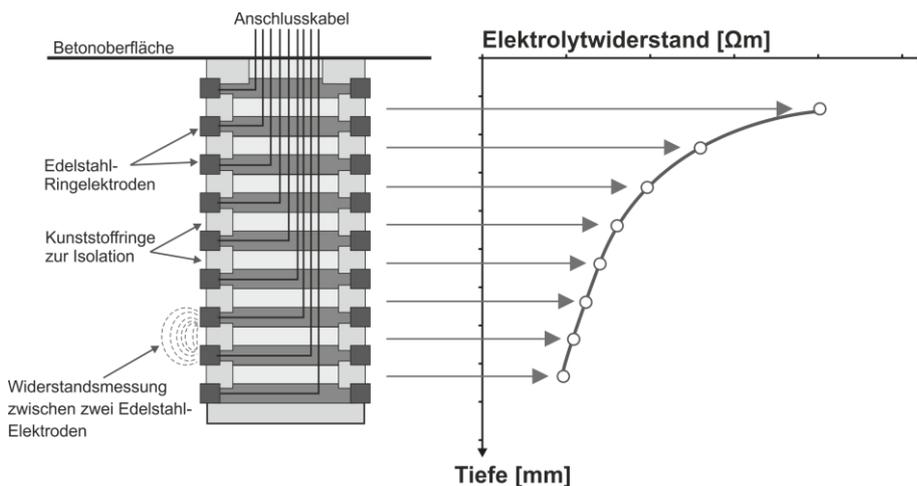


Bild 4-20: Schematische Darstellung einer Multi-Ring-Elektrode (MRE)

Die Umrechnung der mittels des genannten LCR-Multimeters bestimmten Widerstände (R_{LCR}) in spezi-fische Elektrolytwiderstände ρ_{el} erfolgte über die MRE-spezifische Zellkonstante von 0,1 m [WEY99].

Nachfolgend ist der Betonprobekörper inklusive dem Versuchsaufbau zur Bestimmung des spezifischen Elektrolytwiderstands des Betons (2EM) dargestellt, siehe Bild 4-21.

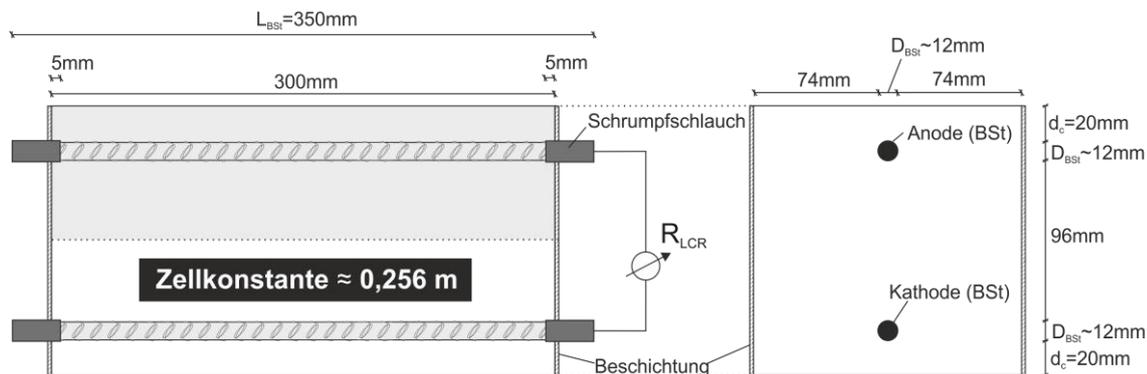


Bild 4-21: Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung des spezifischen Elektrolytwiderstands des eingesetzten Betons in der Referenzserie (REF)

Der Widerstand R_{LCR} zwischen den beiden einbetonierten und unbeschichteten Bewehrungsstählen (Anode und Kathode der Serie REF, siehe Kapitel 9.4) wurde wiederum mittels LCR-Multimeter bestimmt. Die Bestimmung der Geometrie konstante k konnte in diesem Fall nicht mittels Handrechnung erfolgen, sondern wurde analog Kapitel 4.9 numerisch bestimmt. Die berechnete Zellkonstante lag hier bei $0,256\text{ m}$. Im Anhang B: „Verwendete Betone und Betonporenlösungen“ sind die genauen Zusammensetzungen der in dieser Arbeit eingesetzten Betone und künstlichen Betonporenlösungen beschrieben.

4.10.5 Bestimmung des Makrozellkorrosionsstroms

Im Vergleich zu einem Mikrokorrosionselement sind bei einem Makroelement Anode und Kathode räumlich voneinander getrennt. Erst diese elektrische Trennung erlaubt eine direkte Messung des Korrosionsstromes. Die Makrokorrosionsströme zwischen beiden Elektroden wurden generell mittels eines Null-Ohm-Amperemeters gemessen. Zum einen stand hierfür ein „Handmessgerät“ (1-Kanal, Konzeption und Herstellung durch DR.-ING. A. VOLKWEIN) und ein industriell konfiguriertes und computergestütztes Messgerät mit 20 Kanälen zur Verfügung („Nanoamperemeter“).

Ein Null-Ohm-Amperemeter (ZRA, engl.: Zero Resistance Ammeter) gleicht den bei einer Messung auftretenden Spannungsabfall infolge des Messwiderstands im Arbeitselektrodenkreis aus. Hierbei wird der anliegende Spannungsabfall gemessen und sofort in den Elektrodenkreis wieder zurückgegeben. Hierdurch wird eine galvanische Korrosionszelle während des eigentlichen Messvorgangs nicht beeinflusst, d.h., es treten keine Potentialunterschiede zwischen den Elektroden auf. Dividiert man die induzierte Spannung zum Ausgleich des Spannungsabfalls durch den Messwiderstand, erhält man den galvanischen Kurzschlussstrom.

Handmessgerät (Null-Ohm-Amperemeter):

Beim Handmessgerät konnte über die Wahl zweier innenliegender Hochpräzisions-Widerstände (I: $1\text{ M}\Omega$, II: $10\text{ k}\Omega$) in zwei Messbereiche (I: $10\text{ }\mu\text{A}$, II: $1000\text{ }\mu\text{A}$) unterschieden werden. Der kleinste erfassbare Messwert lag im Messbereich I bei $0,001\text{ }\mu\text{A}$, im Messbereich II bei $0,1\text{ }\mu\text{A}$. In der Regel wurde das Handmessgerät im Vergleich zum „Nanoamperemeter“ nur bei Korrosionsströmen $> 1\text{ }\mu\text{A}$ verwendet. Prinzipiell wurden Anode und Kathode über die Versuchsdauer mittels einer speziell

angefertigten Messplatine kurzgeschlossen. Über einen Schalter konnten an der Platine zwei Einstellungen („Messen“ und „Stand-by“) gewählt werden. Im „Stand-by-Modus“ konnte der galvanische Kurzschlussstrom ungehindert fließen (Grundzustand). Zur eigentlichen Korrosionsstrommessung (Sonderzustand) wurde das Handmessgerät zuerst an die Platine angeschlossen. Erst nach Umschalten in den „Messen-Modus“ konnte der Korrosionsstrom über das Handmessgerät fließen. Wie schon zuvor erwähnt, wird der Spannungsabfall durch das Handmessgerät ausgeglichen und der Kurzschluss der Korrosionszelle blieb praktisch auch während des Messvorgangs erhalten. Nach jeder Messwerterfassung wurde die Platine wieder zurück auf „Stand-by“ (Grundzustand) geschaltet. Generell wurden dreimal pro Woche (i.d.R. Montag/Mittwoch/Freitag) Messwerte in einer Messkampagne erfasst und dokumentiert. Zu Beginn jeder Messkampagne wurde das Handgerät mittels Kalibrieradapter auf Funktionstüchtigkeit und Genauigkeit überprüft.

Nanoamperemeter (Null-Ohm-Amperemeter):

Das Nanoamperemeter wurde vom Hersteller AUTOMATISIERUNGSTECHNIK VOIGT GMBH speziell konfiguriert. Im Vergleich zum Handmessgerät stehen hier 20 Messkanäle zur Verfügung, die mittels eines Multiplexers angesteuert werden können. Die eigentliche Strommessung erfolgt beim Nanoamperemeter über den SourceMeter 2440 der Fa. KEITHLEY. Der vollständige Messbereich des KEITHLEY 2440 reicht von 10 pA bis 1 A. Die angegebenen Genauigkeiten im Messbereich von einem 1 μ A liegen bei 0,029% + 300 pA, im Messbereich von einem 10 μ A bei 0,027% + 700 pA. Als Multiplexer wurde ein KEITHLEY 2700 mit Multiplexerkarte KEITHLEY 7700 plus Relaiskarte KEITHLEY 7705 eingesetzt. Die Steuerung der Messgeräte erfolgte über eine speziell entwickelte Software auf Basis eines Desktop-Computers. Die Korrosionsstrommessungen erfolgten zyklisch in der Regel alle 2 Stunden. An jedem eingestellten Messzeitpunkt wurden alle 20 Kanäle nacheinander mittels Multiplexer durchgemessen und im CSV-Format gespeichert. Während der Messung eines einzelnen Kanals wurden jeweils alle anderen nicht betreffenden Kanäle mittels Relais-Schaltung auf Kurzschluss gehalten. Da der KEITHLEY 2440 im ZRA-Modus betrieben wurde, blieb analog zum Handmessgerät der Kurzschluss der Korrosionszelle praktisch auch während des Messvorgangs erhalten. Der Messfehler des Gesamtsystems wurde von der AUTOMATISIERUNGSTECHNIK VOIGT GMBH mittels einer kalibrierten Spannungsquelle ermittelt und lag im Messbereich von 20 bis 100 nA weit unter 1%.

Aufgrund der hohen nachgewiesenen Messgenauigkeit des Nanoamperemeters diente dieses als Referenz, um die Genauigkeit des Handmessgeräts zu überprüfen und Absolutwerte zu vergleichen. Sogenannte Vergleichsmessungen wurden in regelmäßigen Abständen durchgeführt.

4.10.6 Kathodischer Enthaftungsversuch

Der kathodische Enthaftungsversuch (engl.: Cathodic Disbondment-Test oder CD-Test) dient dazu, reale Enthaftungserscheinungen (vergleiche Kapitel 3.5.3) in Laborversuchen nachzustellen. Mit der Prüfung auf kathodische Enthaftung bzw. Unterwanderung wird der Zustand simuliert, der sich in Realität ausgehend von einer exponierten Fehlstelle durch kathodische Polarisation einstellt.

Die organische Beschichtung wird im Versuch durch eine Bohrung gezielt beschädigt, so dass der Stahl blank vorliegt. Anschließend wird die Versuchsprobe in eine chloridhaltige Lösung eingetaucht und in einem klassischen 3-Elektroden-Aufbau gegenüber einer Gegenelektrode (hier: Titanmisch-

oxid-Gitter mit großer Oberfläche) mittels eines Potentiostaten definiert kathodisch polarisiert. Für Enthaftungsstudien im Rahmen dieser Arbeit stand ein 10-Kanal-Potentiostat (MCP 94) der Fa. BANK ELEKTRONIK zur Verfügung.

Diffundiert der wässrige Elektrolyt in die Grenzfläche zwischen Stahl und Beschichtung, dann läuft die kathodische Reaktion neben der Fehlstelle selbst auch in der Feuchte durchdrungenen Grenzfläche der Beschichtung ab. Die Folge sind letztlich Enthaftungserscheinungen ausgelöst durch die Bildung von Hydroxid-Ionen, vergleiche Kapitel 3.5.3. Die Höhe der Polarisation sollte im Wesentlichen im Bereich der real zu erwartenden und damit der natürlichen Polarisation liegen. Nur dann können die erzeugten Enthaftungserscheinungen mit realen Schädigungen verglichen werden. Schnelltests mit stark erhöhter Polarisation können in kürzerer Zeit nicht das reale Verhalten nachbilden. Jedoch können mit Hilfe hoher kathodischer Polarisationen, gepaart mit kurzen Versuchslaufzeiten, schnell Ergebnisse erzeugt werden. Solch scharfe Angriffsbedingungen werden in der Praxis beispielsweise in der Qualitätssicherung des ECR-Herstellprozesses genutzt.

Für einen kathodischen Enthaftungsversuch gemäß [ASTM07] wird eine 25 cm lange ECR-Probe mit einer Fehlstellenbohrung von 3 mm verwendet. Die Versuchsdauer beträgt in einer 3%-igen NaCl-Lösung ($24 \pm 2^\circ\text{C}$) bei einer konstanten Polarisation von $-1,5\text{ V}$ (gegen eine Kalomel-Referenzelektrode (SCE) genau sieben Tage. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Enthaftungsversuchen kamen anstatt einer SCE eine Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode der Firma MEINSBERG zum Einsatz ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{ges. KCl}$: $E_0 = 197\text{ mV}$ gegenüber NHE bei $+25^\circ\text{C}$). Um die Stabilität der verwendeten Referenzelektrode während des Versuchs zu gewährleisten, wurde die Stabelektrode zusätzlich in eine mit gesättigter KCl-Lösung gefüllte Glaskapillare mit Keramikdiaphragma gestellt. Nach Versuchsende wird die Beschichtung radial ausgehend von der Fehlstelle (Kreuzschnitt) zum Beispiel mit Hilfe eines Teppichmessers eingeritzt. Erst dann wird versucht die Beschichtung ausgehend von der Fehlstelle abzuheben und letztlich zu entfernen. Die Folge einer homogenen radialen Enthafungsgeschwindigkeit ist ein annähernd kreisrunder Enthäftungsbereich, der u.a. auf eine gleichmäßige Oberflächenvorbehandlung hindeutet. Ausgehend vom Rand der initialen Bohrung wird die Unterwanderungstiefe mehrmals über verschiedene Winkel (0° , 90° , 180° usw.) in mm gemessen. Die maximal zulässige Enthäftung beträgt bei ECR nach [ASTM07] genau 4 mm. Die enthäftete Fläche inklusive initialer Bohrung wird im Weiteren als Brutto-Enthäftungsfläche bezeichnet. Analog hierzu bezeichnet die Netto-Enthäftungsfläche die Differenz aus Brutto-Enthäftungsfläche und initialer Fehlstellenfläche (Bohrung).

Die Resultate eines CD-Tests liefern generell ein integrales Ergebnis zur Qualität des Beschichtungsmaterials bzw. -prozesses (siehe Kapitel 3.2) als auch zur Güte der Substratvorbehandlung (siehe Kapitel 3.4.2). Innerhalb dieser Arbeit wurden spezielle Enthäftungsversuche an epoxidharzbeschichteten Platten in künstlicher Betonporenlösung bzw. epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstähle (ECR) in künstlicher Betonporenlösung als auch in Beton bei verschiedenen kathodischen Polarisationen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 9.2 dargestellt.

4.11 Bestimmung der Anoden- Kathodenflächen mittels digitaler Datenverarbeitung

Um allgemein Elektrodenflächen oder beispielsweise kathodisch enthaftete Flächen quantitativ zu bestimmen, wurde ein eigenes Verfahren entwickelt. Im Fall kathodischer Enthaftungsversuche an epoxidharzbeschichteten Platten wurde analog Kapitel 4.10 die enthaftete Fläche nach Versuchsende freigelegt. Dann wurde der Umfang der Fläche mittels eines transparenten Millimeterpapiers (DIN A4) mit einem Permanentmarker (Durchmesser: 0,7 mm) abgepaust und beschriftet auf ein weißes DIN A4 Papier geklebt. Danach wurde das aufgeklebte Millimeterpapier samt Flächenumriss mit Hilfe eines Scanners (Auflösung: 300 dpi) digitalisiert und gespeichert. Anschließend wurde die Bilddatei in das Bildverarbeitungsprogramm IMAGEJ (V1.47) eingelesen. IMAGEJ ist eine "Open-Source-Software" und wurde vom National Institute of Health (NIH) in den USA entwickelt. Durch einen exakten digitalen Strich entlang i.d.R. mehrerer eingescannter horizontaler Zentimeter-Markierungen konnte der Länge des digitalen Strichs entsprechend die realen Länge kalibriert werden. Nach der Kalibrierung wurde der zuvor genannte Flächenumriss mittels einer digitalen Polylinie im Programm IMAGEJ erfasst. Durch den Flächenschluss der Polylinie konnte das Programm IMAGEJ die innenliegende Fläche in mm² berechnen. Durch Subtraktion der bekannten initialen Fehlstellenfläche konnte die Netto-Enthaftungsfläche ermittelt werden.

In Bild 4-22 sind die Ergebnisse eines kathodischen Enthaftungsversuchs dreier epoxidharzbeschichteter Stahlplatten beispielhaft grafisch dargestellt (Polarisation: -500 mV vs. OCP). Die drei in künstlicher Betonporenlösung geprüften Platten unterscheiden sich jeweils nur in der Versuchsdauer (7d, 30d, 60d). Zu erkennen ist jeweils die initiale Fehlstelle (hier: Bohrung mit D = 3 mm) sowie ein Anstieg der Enthaftungsfläche mit zunehmender Versuchsdauer. Das digitale Ergebnis mit Hilfe des Programms IMAGEJ ist im rechten Teil von Bild 4-22 dargestellt. Hier sind die Netto-Enthaftungsflächen für die unterschiedlichen Versuchsdauern in mm² angegeben.



Bild 4-22: Beispielhafte Enthftungsergebnisse in künstlicher Betonporenlösung und deren Auswertung an drei epoxidharzbeschichteten Stahlplatten (7d, 30d, 60d)

Auch im Fall untersuchter gerippter Rundstäbe (ECR) wurde prinzipiell nach dem gleichen erläuterten Verfahren vorgegangen. Abweichend zu den Plattenversuchen wurde das Millimeterpapier um den zu untersuchenden Rundstahl gewickelt und mittels transparentem Klebeband fixiert. Nach dem Durchpausen der zu analysierenden Flächen wurde das Millimeterpapier plan auf ein weißes DIN A4 Papier geklebt und anschließend eingescannt. Alle weiteren Schritte können dem vorherigen Abschnitt entnommen werden.

5 Porenstruktur von ECR und epoxidharzbeschichteter Platten

5.1 Allgemein

Wie Kapitel 4.2 zu entnehmen, wurden in dieser Arbeit prinzipiell zwei Arten von Versuchsproben verwendet: Epoxidharzbeschichtete Bewehrungsstäbe (ECR) und epoxidharzbeschichtete Aluminiumplatten bzw. deren abgelöste Epoxidharzbeschichtung („Epoxidharzplättchen“). Da am Hauptuntersuchungsgegenstand (ECR) verschiedene Versuchstechniken wie z.B. eine gravimetrische Wasseraufnahme oder NMR-Untersuchungen nicht durchführbar sind, wurden zusätzlich beschichtete Aluminiumplatten eingesetzt. In einem ersten Schritt wurden die einzelnen Porenstrukturen von ECR und den „Epoxidharzplättchen“ analysiert und ausgewertet. Ohne Zweifel hat die Porenstruktur (z.B. Größe, Anzahl und Verteilung) einen entscheidenden Einfluss auf die Diffusionseigenschaften und damit auf die Wasseraufnahme und den Widerstand einer Beschichtung. Herstellungsbedingte Luft einschließen im Beschichtungssystem zu rechnen.

Neben der Voraussetzung der Verwendung des identischen Beschichtungsmaterials und des gleichen Beschichtungsprozesses ist zudem eine Vergleichbarkeit der Porenstruktur von ECR und Platten hinsichtlich eines angestrebten Ergebnistransfers unerlässlich. Aus diesem Grund wurden in einem zweiten Schritt die Ergebnisse von ECR und Platten („Epoxidharzplättchen“) gegenübergestellt.

Die Porenstrukturen wurden anhand von An- und Dünnschliffen analysiert und anschließend mit Hilfe eines Lichtmikroskops und zugehöriger Software zur digitalen Bildanalyse untersucht, siehe Kapitel 4.3.

5.2 Probenpräparation und Versuchsdurchführung

Bei der epoxidharzbeschichteten Bewehrung (ECR) wurden die in Versuchen eingesetzten Durchmesser ($D = 12$ und 25 mm) anhand speziell angefertigter Anschliffe untersucht. Für einen optimierten Schleif- und Polierprozess wurden die untersuchten Stahlquerschnitte durchbohrt und anschließend in Kunstharz eingegossen. Die Anzahl der Bohrungen variierte mit dem Durchmesser, siehe Bild 5-1. Zur Untersuchung der Epoxidharzbeschichtung auf den Platten wurde die Beschichtung vom Substratmaterial (Aluminium) abgelöst und mehrere abgelöste Beschichtungen („Epoxidharzplättchen“) in Kunstharz eingegossen. Zum Erhalt eines Dünnschliffs wurden aus dem Kunstharzblock sehr dünne Scheiben herausgesägt. Dann wurden die Oberflächen der Beschichtungsquerschnitte planparallel zum Sägeschnitt angeschliffen und anschließend poliert, siehe Bild 5-1.

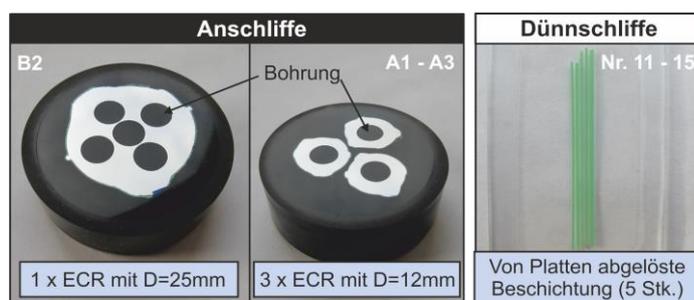


Bild 5-1 Beispiele untersuchter Anschliffe bei Rundstäben (ECR) und Dünnschliffe von an Platten abgelöster Beschichtung („Epoxidharzplättchen“)

Je Durchmesser von ECR wurden drei Proben untersucht (D = 12 mm: A1 bis A3 und D = 25 mm: B1 bis B3). Zur Analyse der aus Platten generierten Dünnschliffe standen 20 Einzelproben zur Verfügung (Epoxidharzplättchen: Nr. 1 bis 20).

In Bild 5-2 ist exemplarisch eine Mikroskopaufnahme des Anschliffes eines epoxidharzbeschichteten Bewehrungstabes mit D = 12 mm dargestellt. Der gezeigte Bildausschnitt stellt das Detail einer Betonstahlrippen im Querschnitt dar. In der Abbildung ist eine klare Trennung zwischen Stahl (sehr heller Bereich infolge Auflichtreflexion), Epoxidharzbeschichtung und dem Präparations-Kunststoff zu erkennen. Die Grenzfläche zwischen Stahl und Beschichtung stellt sich anhand der untersuchten Beispiele als hohlraumfrei dar. Bei genauerer Betrachtung sind innerhalb der Epoxidharzbeschichtung diverse annähernd kreisrunde Poren (dunkle Kontrastpunkte) zu erkennen. Bereits an diesem Beispiel ist eine Porenhäufung hin zur Grenzfläche Stahl/Beschichtung zu erahnen.

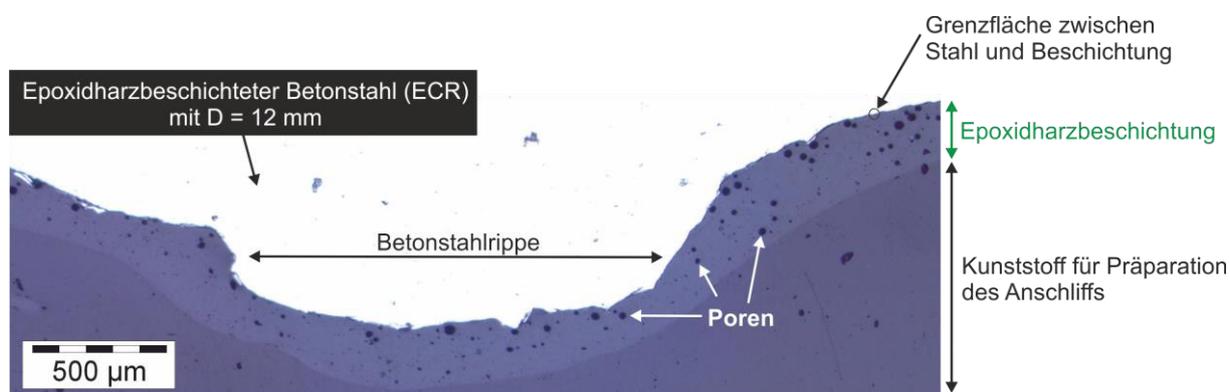


Bild 5-2 Mikroskopaufnahme eines Anschliffes (hier Detail einer Längsrippe eines epoxidharzbeschichteten Betonstahls mit D = 12 mm)

Weiterhin ist mit Bild 5-3 exemplarisch ein Dünnschliff einer von einer Edelstahlplatte abgelösten Epoxidharzbeschichtung abgebildet. Bereits im augenscheinlichen Vergleich zu Bild 5-2 ist die weit aus größere Dicke der Epoxidharzbeschichtung zu erkennen, vergleiche auch Kapitel 4.2. Die Oberseite der abgebildeten Beschichtung stellt die Grenzfläche zwischen Stahl und Beschichtung, die Unterseite die Grenzfläche Beschichtung/Luft dar, siehe Bild 5-3. Noch eindeutiger als bei Bild 5-2 ist hier ein Porengradient ersichtlich, der von wenigen Poren an der Grenzfläche Beschichtung/Luft hin zu einer erhöhten Porenzahl in Richtung Grenzfläche Stahl/Beschichtung ansteigt.

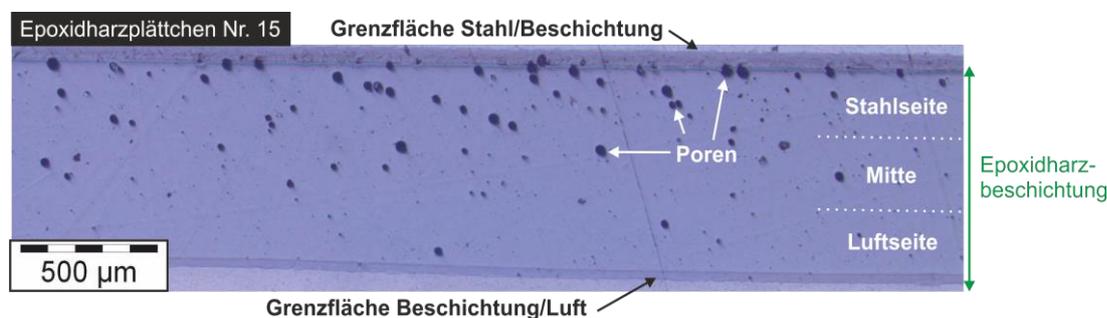


Bild 5-3 Mikroskopaufnahme eines Dünnschliffes einer an einer Platte abgelösten Epoxidharzbeschichtung

Analog Kapitel 4.3.1 konnten die einzelnen Mikroskopaufnahmen mittels digitaler Bildbearbeitung so nachbearbeitet werden, dass die drei betrachteten Regionen (hier: Stahlseite, Mitte und Luftseite)

separat ausgewertet werden konnten. Hierbei wurde den drei Regionen circa gleiche Flächen zugeordnet. Das heißt, die Höhe jeder Region entspricht dann ungefähr einem Drittel der jeweiligen Beschichtungsdicke im Betrachtungsbereich. In Bild 5-4 ist ein Detail eines analysierten epoxidharzbeschichteten Betonstahls inklusive der markierten drei Regionen und der darin digital erfassten Poren (siehe rote Punkte) dargestellt.

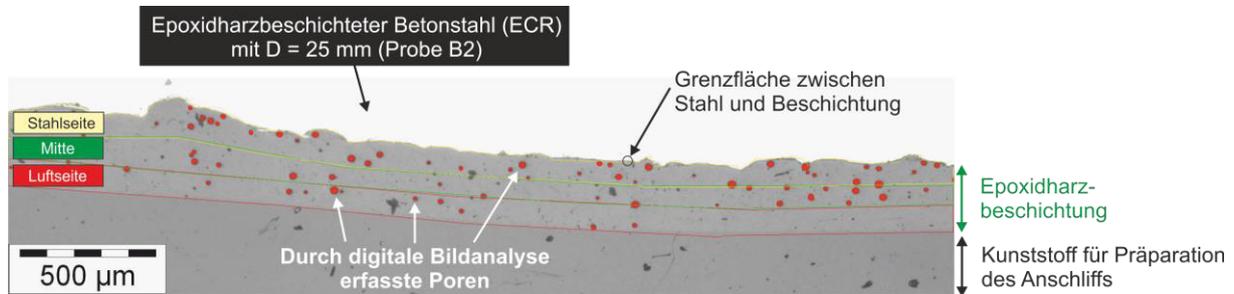


Bild 5-4 Mikroskopaufnahme eines Anschliffes mit digital erfassten Poren in drei Beschichtungsbereichen: „Stahlseite“, „Mitte“ und „Luftseite“ (hier Detail eines epoxidharzbeschichteten Betonstahls mit D = 25 mm)

Im Fokus jeder Region stand die digitale Erfassung des Porenflächenanteils in Prozent, der durchschnittliche Porendurchmesser sowie der Rundheitsgrad der Poren (Formfaktor).

5.3 Ergebnisse zur Porenstruktur

Um alle untersuchten Proben über die Beschichtungsdicke, d.h., über die drei definierten Regionen (Stahlseite, Mitte und Luftseite) quantitativ hinsichtlich vorhandener Poren vergleichen zu können, wurde zunächst der prozentuale Porenanteil in der betrachteten Region ermittelt. In Bild 5-5a sind die Mittelwerte (siehe auch angegebene Zahlenwerte) und zugehörige Standardabweichungen jeder Probenserie dargestellt. In Bild 5-5b sind die mittleren Porenflächenanteile über die Tiefenlage der jeweiligen Beschichtung mit Hilfe einer lineare Regression abgebildet.

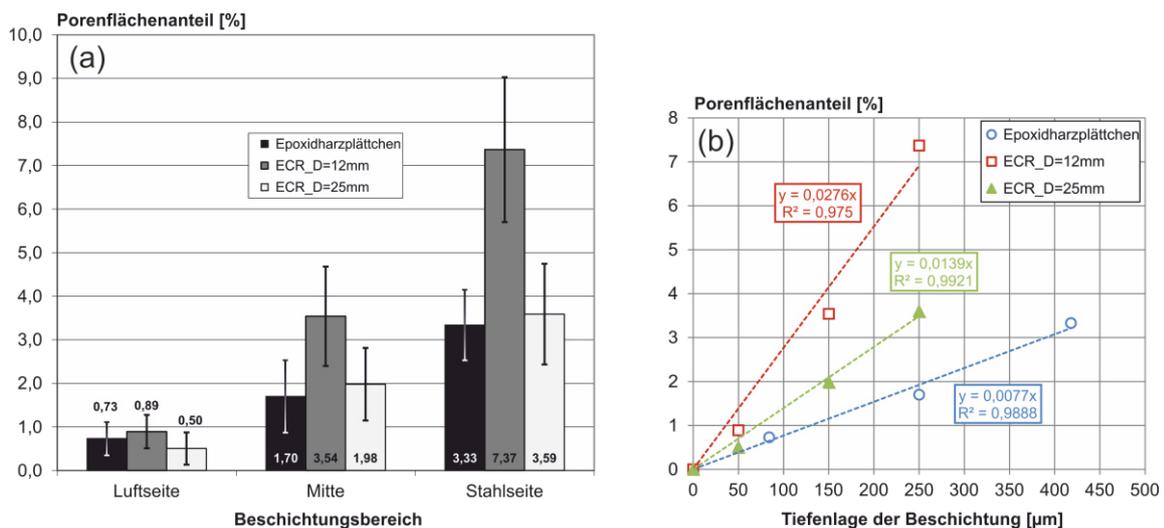


Bild 5-5 Tiefengestaffelte Porenflächenanteile der untersuchten Beschichtungsproben
 (a) Darstellung der Mittelwerte und Standardabweichungen
 (b) Quantitative Auswertung über die Tiefenlage der Beschichtung

Die mittleren Schichtdicken der einzelnen Serien unterscheiden sich z. T. stark. Im Mittel liegen die Schichtdicken für die „Epoxidharzplättchen“ bei ca. 500 μm und für ECR mit Durchmesser 12 bzw. 25 mm lediglich bei ca. 300 μm , siehe Tabelle 4-1.

Der Porenflächenanteil steigt über alle Serien hinweg von der Luft- zur Stahlseite an. Mit ca. 0,5 bis 0,9% liegen die Porenanteile aller untersuchten Serien im Bereich „Luftseite“ auf einem sehr geringen und einheitlichen Niveau. Im mittleren Beschichtungsbereich („Mitte“) steigt der Porenanteil bereits auf Werte zwischen 1,7 bis 3,5%, was bereits mehr als eine Verdopplung im Vergleich zur „Luftseite“ darstellt. Die große Bandbreite in diesem Bereich ist dem hohen Porenanteil von ca. 3,5% der Serie „ECR_D=12mm“ geschuldet. An der „Stahlseite“, d.h. im grenzflächennahen Bereich zwischen Stahl und Beschichtung, wurde die größte Porendichte bestimmt. Im Vergleich zum mittleren Beschichtungsbereich („Mitte“) verdoppeln sich hier die Werte erneut für jede Serie. In diesem Bereich wurden Porenflächenanteile zwischen ca. 3,3 und 7,4% gemessen. Abweichend von ähnlichen Porenanteilen für Serie „Epoxidharzplättchen“ und „ECR_D=25mm“ erreicht wiederum die Serie „ECR_D=12mm“ einen Maximalwert von ca. 7,4%. Generell kann festgehalten werden, dass die Serie ECR mit einem Durchmesser von 12 mm („ECR_D=12mm“) über alle Tiefenlagen hinweg die größten Werte annimmt. Im Vergleich zu den anderen Serien liegen die Werte für „ECR_D=12mm“ im mittleren Beschichtungsbereich („Mitte“) sowie an der „Stahlseite“ sogar um den Faktor 2 höher. Absolut vergleichbar stellen sich hingegen die Porenanteile für die Serien „Epoxidharzplättchen“ und „ECR_D=25mm“ dar.

Es ist anzunehmen, dass die geringe Porenanzahl im äußeren Teil der Beschichtung („Luftseite“) vermutlich einen ersten erhöhten Widerstand gegen das oberflächige Eindringen von Feuchte/Wasser bedingt. Kann Wasser jedoch von außen („Luftseite“) eindringen, dann ist aufgrund des über die Tiefe ansteigenden Porenanteils mit einem zunehmenden Feuchtetransport in Richtung Grenzfläche Stahl/Beschichtung zu rechnen. Analog der sogenannten Lösungsdiffusion bzw. „Free-Volume Theory“ (siehe Kapitel 3.4.3) ist eine Durchfeuchtung der gesamten Beschichtung damit nicht ausgeschlossen.

Neben dem Porenflächenanteil wurden weiterhin die jeweiligen Porendurchmesser analysiert. Um möglichst alle Poren unabhängig von in ihrer Geometrie zu erfassen, wurden die detektierten Partikel in den flächengleichen Kreisdurchmesser (ECD, engl.: Equivalent Circle Diameter) umgerechnet, siehe Bild 5-6. Die tiefenabhängigen Ergebnisse sind für jede Serie in Bild 5-7 dargestellt. Die Zahlenwerte im Diagramm entsprechen hierbei den jeweiligen Mittelwerten, die Fehlerbalken den Standardabweichungen.

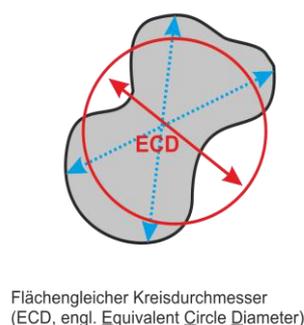


Bild 5-6: Schematische Darstellung des flächengleichen Kreisdurchmessers (ECD, engl. Equivalent Circle Diameter)

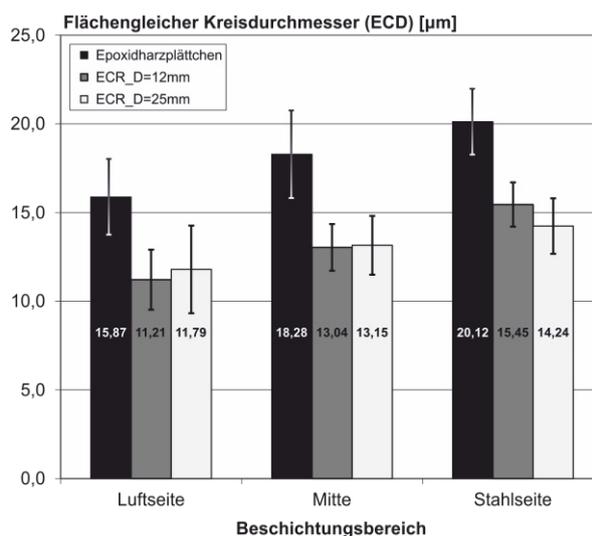


Bild 5-7: Tiefengestaffelter „Mittlerer Porendurchmesser“ (ECD) der untersuchten Beschichtungsproben

Über alle Serien hinweg ist ein Anstieg der mittleren Porendurchmesser zu erkennen, wobei der Anstieg der Porendurchmesser von der „Luftseite“ bis zur „Stahlseite“ im Vergleich zum Anstieg der Porenflächenanteile geringer ausfällt. Der prozentuale Anstieg der Porendurchmesser von der „Luftseite“ bis zur „Stahlseite“ lag für Serie „Epoxidharzplättchen“ bei 27%, für Serie „ECR_D=12mm“ bei 38% und für Serie „ECR_D=25mm“ bei 21%. Für die Serie „Epoxidharzplättchen“ wurden über alle Tiefenlagen hinweg die größten Porendurchmesser bestimmt. Diese liegen ungefähr zwischen 16 und 20 µm. Der größte mittlere Porendurchmesser (20 µm) nimmt hierbei im Vergleich zur mittleren Schichtdicke von ca. 500 µm bei den „Epoxidharzplättchen“ einen Anteil von 4% ein. Etwas geringer fallen die Porendurchmesser für die Serien „ECR_D=12mm“ (11 bis 15 µm) und „ECR_D=25mm“ (12 bis 14 µm) aus. Der Anteil des größten mittleren Porendurchmessers beider ECR-Serien (15 bzw. 14 µm) an einer Beschichtungsdicke von ca. 300 µm ist vergleichbar zur Serie „Epoxidharzplättchen“ und liegt ungefähr bei 5%.

Als weiterer Parameter zur Charakterisierung der Porenstruktur wurde der sogenannte Formfaktor untersucht. Der Formfaktor oder auch Elliptizitätsfaktor eines Partikels ergibt sich aus dem Verhältnis von maximaler Länge zu minimaler Breite und ist ein Maß für die Rundheit eines Partikels. Für genau kreisrunde Poren ist der Formfaktor gleich eins, für inhomogene Partikel ist er kleiner eins, für elliptische Partikel kann er auch Werte größer eins annehmen, siehe Bild 5-8.

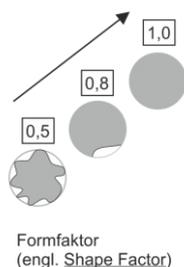


Bild 5-8: Schematische Darstellung des Formfaktors

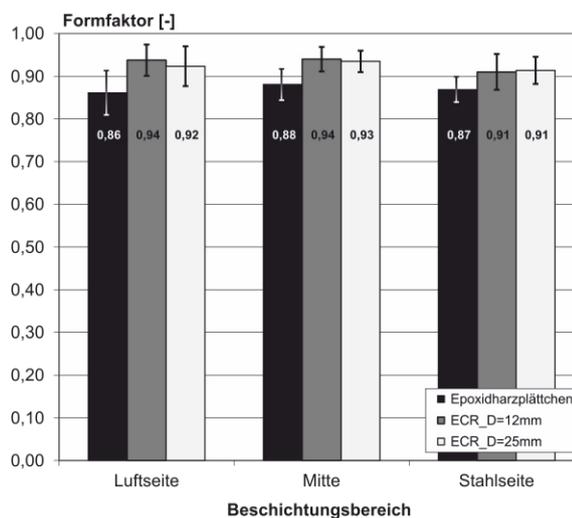


Bild 5-9: Tiefengestaffelter Formfaktor der untersuchten Beschichtungsproben

Aus Bild 5-9 wird ersichtlich, dass die Formfaktoren über alle Serien hinweg unterhalb eins liegen und nur sehr geringen Schwankungen unterliegen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Serien sowie innerhalb einer Serie über die Beschichtungsdicke sind marginal. Die gesamte Bandbreite an Werten variiert lediglich zwischen 0,86 und 0,94. Die kleinsten Werte besitzt die Serie „Epoxidharzplättchen“ (0,86 bis 0,88). Die identifizierten Partikel können generell als annähernd kreisrunde Poren gelten, was auf luft- bzw. gasgefüllte Poren schließen lässt.

5.4 Zusammenfassung

Der generelle Trend des vorhandenen Porengradienten mit einer großen Anzahl an Poren im Bereich der „Stahlseite“ und wenig Poren im Mittelbereich der Beschichtung („Mitte“) sowie einem fast porenfreien Bereich an der „Luftseite“ ist vermutlich auf den Prozess der Pulverbeschichtung selbst zurückzuführen. Durch die hohen Stahltemperaturen (siehe Kapitel 3.2) versucht die eingeschlossene Luft bzw. Gas während des Beschichtungsprozesses nach außen zu gelangen. Dies gelingt im Bereich der „Luftseite“ noch gut, da die Transportwege auch bei einsetzender Erhärtung (verstärkt durch Abschrecken im Wasserbad) noch kurz genug sind. Folge hiervon ist ein nahezu porenfreies Gefüge an der „Luftseite“. In tieferen Bereichen wird die sogenannte „Entlüftung“ aufgrund der längeren Transportwege infolge mehrerer Beschichtungslagen und der einsetzenden Erhärtung zunehmend erschwert. Folge ist ein Erstarren des Entlüftungsprozesses mit eingekapselten Luft-/Gaspartikeln und eine steigende Porenzahl bis zur „Stahlseite“. Ein Beleg für eingeschlossenes Gas sind die vornehmlich kreisrunden Porenstrukturen, siehe Bild 5-9.

Die Porenstruktur der Epoxidharzbeschichtung auf Aluminiumplatten (Platten-Serie: „Epoxidharzplättchen“) sowie der epoxidharzbeschichteten Bewehrung (ECR-Serie: „ECR_D=12mm“ und „ECR_D=25mm“) ist prinzipiell vergleichbar. Beleg hierfür ist der gleiche Trend eines Porengradienten mit ähnlich hohen Porenflächenanteilen an der „Stahlseite“ hinzu sehr geringen Porenanteilen an der „Luftseite“ (vergleiche z.B. „Epoxidharzplättchen“ vs. „ECR_D=25mm“ in Bild 5-5). Die Bandbreite der ermittelten Porendurchmesser liegt serienübergreifend zwischen 11 und 20 µm und

ist gemessen an den unterschiedlichen Schichtdicke der Platten und ECR-Serien (500 vs. 300 μm) absolut vergleichbar. Die identifizierten Partikelgeometrien können zudem anhand der Ergebnisse zum Formfaktor praktisch als identisch angesehen werden, siehe Bild 5-9. Eine Übertragung von an Platten erzeugten Ergebnissen (siehe z.B. Wasseraufnahme aus Kapitel 6) auf ECR ist somit gegeben.

Anhand der ermittelten quantitativen Daten, wie z.B. Porenflächenanteil und Porenradius je Tiefenlage konnten neue Qualitätsmerkmale für ECR abgeleitet werden. Eine Integration in kontinuierliche Prozesse zur Produktionskontrolle ist denkbar. Anhand der erzeugten Ergebniswerte sind maximal zulässige Porenflächenanteile von 10% im grenzflächennahen Bereich zwischen Stahl und Beschichtung („Stahlseite“, Höhe des betrachteten Bereichs z.B. 1/3 der Beschichtungsdicke) und maximale Porendurchmesser von 20 μm zu empfehlen. Der Grenzwert für den Porenflächenanteil würde automatisch auch den zulässigen Porengradienten einschränken. Eine derartige Begrenzung hätte zudem auch einen positiven, wenn auch indirekten Einfluss auf die Adhäsionseigenschaften.

Bei allen untersuchten An- bzw. Dünnschliffen konnten im Grenzflächenbereich zwischen Stahl und Beschichtung keinerlei Hohlräume festgestellt werden. Ob dies auf eine vollflächige Benetzung der mechanisch vorbehandelten Substratoberfläche oder im Zuge der Schliffpräparationen durch eingebrachte Partikel beim Schleifen und Polieren zurückzuführen ist, konnte nicht abschließend geklärt werden.

6 Wasseraufnahme- und Austrocknungsverhalten der Epoxidharzbeschichtung

6.1 Versuchsaufbau

Die Wasseraufnahme von epoxidharzbeschichteten Platten (Platten) wurde in zwei Medien untersucht: Künstliche Betonporenlösung und Beton. Die künstliche Porenlösung wurde zusätzlich mit 3 M.-% Chlorid angereichert (Bezeichnung: „PL mit Cl⁻“). Beim Beton wurden zwei Bindemittelarten (CEM I und CEM III) sowie jeweils zwei w/z-Werte (0,45 und 0,55) variiert. Die Bezeichnung der verwendeten Betone folgt folgendem Schema: Bindemittel_w/z-Wert. Wie auch der künstlichen Porenlösung wurden den Betonen zusätzlich Chloride zugegeben (4 M.-%/z). Die Gesamtchloridzugabe erfolgte in Lösung wie auch in Beton durch eine Kombination aus NaCl und CaCl₂ in einem Verhältnis von 9 zu 1. Das gewählte Verhältnis entspricht dem in kommerziellen Tausalzen im Straßen-Winterdienst verwendeten Verhältnis. Die genauen Zusammensetzungen der Porenlösungen, als auch die der eingesetzten Betone sind in Anhang B: „Verwendete Betone und Betonporenlösungen“ beschrieben.

Die Lagerung der einseitig beschichteten Edelstahlplatten (siehe Kapitel 4.2) in Porenlösung erfolgte in Edelstahlbehältern. Die Platten wurden immer vollständig in der Lösung gelagert. Um eine Verdunstung zu minimieren, wurde jeder Edelstahlbehälter mit einem passenden Edelstahldeckel und zusätzlichen Dichtungsbändern abgedichtet. Die Soll-Füllstände der Lösungen wurden regelmäßig kontrolliert. Bei Bedarf wurde der Füllstand mit Hilfe von destilliertem Wasser ausgeglichen. Die Temperatur der Porenlösung wurde auf vier Temperaturstufen konstant gehalten (5 / 10 / 20 / 60°C). Die 20°C-Variante stellte sich automatisch unter den vorherrschenden Laborklimabedingungen ein (20 ± 2°C). Zur Erreichung einer Lösungstemperatur von 60°C wurde ein separater Edelstahlbehälter über eine Heizplatte beheizt. Um konstante Porenlösungstemperaturen von 5 bzw. 10°C zu erhalten, wurden zwei separate Kühlschränke betrieben. Die jeweiligen Lösungstemperaturen (5 / 10 / 20 / 60°C) wurden regelmäßig kontrolliert.

Die Lagerung der einseitig beschichteten Edelstahlplatten in Beton wurde über speziell angefertigte Betonprobekörper realisiert. Es können zwei Probekörperserien unterschieden werden:

- (a) Betonprobekörper zur einmaligen zerstörenden Entnahme von einbetonierten Platten (zerstörende Prüfserie): Je sechs Probekörper für zwei Zemente (CEM I und CEM III) und einen einheitlichen w/z-Wert von 0,45. Die Probekörperbezeichnung hat den Zusatz „REF“.
- (b) Betonprobekörper zur zyklischen Entnahme und Einlagerung von Platten (zerstörungsfreie Prüfserie): Je drei Probekörper für zwei Zemente (CEM I und CEM III) und zwei unterschiedliche w/z-Werte (0,45 und 0,55).

Für die zerstörende Prüfserie (a) wurden Betonprobekörper mit den Abmessungen 140×140×42 mm³ hergestellt, siehe Bild 6-1. Mit Hilfe von selbsthergestellten Platzhaltern aus Beton mit einer Höhe von 20 mm konnten die epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatten während der Betonage mittig im Probekörper gehalten werden. Die Betondeckung zwischen der Epoxidharzbeschichtung und der exponierten Oberfläche beträgt demnach ca. 20 mm. Alle Seitenflächen außer der exponierten Oberfläche wurden mit einem aluminiumbeschichteten Butylkautschuk abgedichtet. Die Probekörper wurden im Klima 20°C/85% r.F. gelagert und zyklisch zerstörend geöffnet. An der entnommenen Platte wurden der Widerstand und die Wasseraufnahme der Beschichtung durch gravimetrische Messung bestimmt, siehe Kapitel 4.4 und 4.5. Generell diente die Serie (a) als Kontrollserie, um

mögliche Abweichungen der Serie (b) durch die zyklischen Bestückungen und Entnahmen der Platten zu bestimmen.

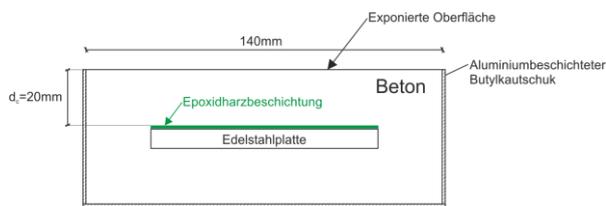


Bild 6-1: Schematischer Aufbau eines Betonprobekörpers zur einmaligen zerstörenden Entnahme von einbetonierten epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatten

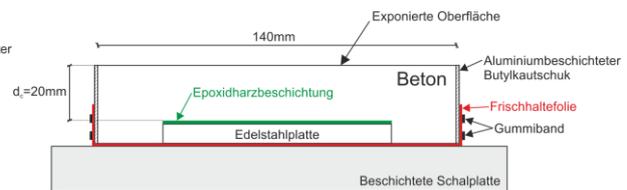


Bild 6-2: Schematischer Aufbau eines Betonprobekörpers zur zyklischen Entnahme und Einlagerung epoxidharzbeschichteter Edelstahlplatten

Für die zerstörungsfreie Prüfserie (b) wurde ein Betonprobekörper mit den Abmessungen $140 \times 140 \times 22$ mm³ hergestellt, siehe Bild 6-2. Zum Erhalt einer exakten Aussparung für eine epoxidharzbeschichtete Edelstahlplatte wurde eine gleiche Platte beim Schalungsbau mittig auf den Schalungsboden geklebt. Die Betondeckung zwischen der Epoxidharzbeschichtung einer eingelegten Platte und der exponierten Oberfläche beträgt analog zur Prüfserie (a) ca. 20 mm. Außer der exponierten Oberfläche und die gegenüberliegende Seite (Aussparungsseite) wurden alle Flächen mit einem aluminiumbeschichteten Butylkautschuk abgedichtet. Als Unterlage während des Versuchs diente eine Schalungsplatte. Um auch die Unterseite des Probekörpers (Seite der Schalungsplatte) abzudichten, wurde mit Gummibändern fixierte Frischhaltefolie verwendet. Das Prozedere zum Bestücken bzw. zur Entnahme der zu untersuchenden epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatte wird nachfolgend beschrieben.

Zur Bestückung des Probekörpers wurde dieser zuerst auf die exponierte Oberfläche gelegt, siehe Bild 6-3a. Dann wurde eine epoxidharzbeschichtete Edelstahlplatte mit der Beschichtungsseite Richtung Beton passgenau eingelegt, siehe Bild 6-3b. Anschließend wurde die nun plane Oberfläche mit einer Frischhaltefolie überspannt und seitlich mit zwei Gummibändern fixiert. Zum Prüfstart wurde der Probekörper wiederum gedreht, so dass die exponierte Oberfläche dem Prüfklima ausgesetzt ist, siehe Bild 6-3c.



Bild 6-3: Prozedere zur Integration einer epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatte in den Betonprobekörper zur zyklischen Entnahme und Einlagerung (vergleiche Bild 6-2)

6.2 Ergebnisse zum Wasseraufnahmeverhalten in Lösung und im Beton

6.2.1 Gravimetrische Wasseraufnahme und zugehörige Beschichtungswiderstände

Versuche in Lösung

Die Wasseraufnahmen der in künstlicher Porenlösung eingelagerten epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatten sind in Bild 6-4 über die Zeit und in Abhängigkeit der Lösungstemperatur dargestellt. Die Wasseraufnahme der Beschichtung wurde gravimetrisch bestimmt, siehe Kapitel 4.4. Die angestrebte Lagerungsdauer von drei Monaten (90 Tage) wurde zum Teil deutlich überschritten. Je Prüferie wurden drei Platten untersucht. Die Datenpunkte stellen die Mittelwerte und die Fehlerbalken die Standardabweichung dar.

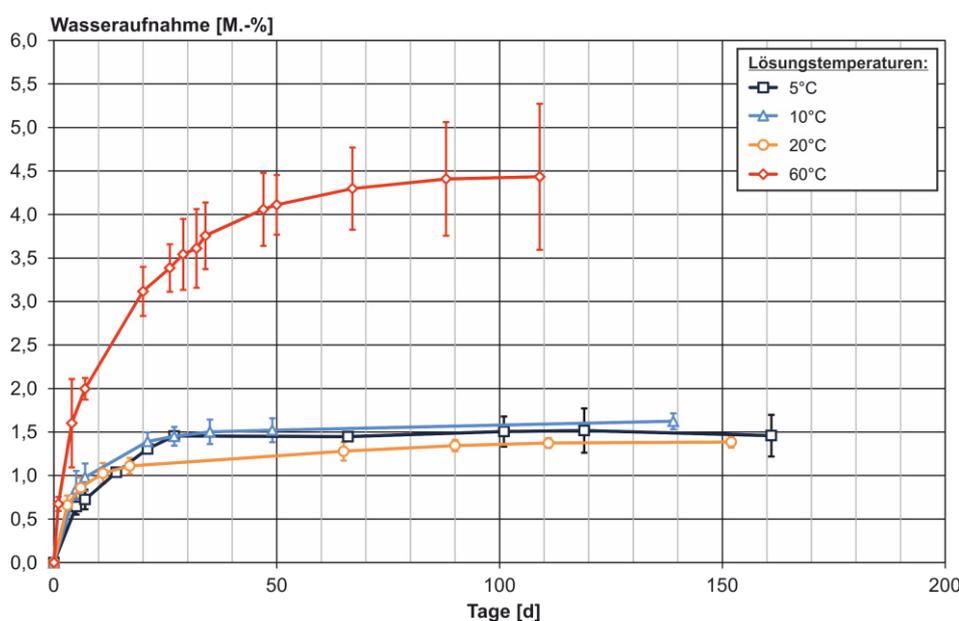


Bild 6-4: Zeitlicher Verlauf der Wasseraufnahme von in Porenlösung gelagerten epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatten in Abhängigkeit der Lösungstemperatur

Der Verlauf der Wasseraufnahme der 60°C - Serie unterscheidet sich stark von den Serien im Temperaturbereich von 5 – 20°C. Die Standardabweichungen der 60°C - Serie fallen im Vergleich zu den anderen Serien generell höher aus. Was den Verlauf und die maximale Wasseraufnahme angeht, so verhalten sich die Proben im Temperaturbereich 5 – 20°C prinzipiell sehr ähnlich. Eine Wassersättigung von im Mittel ca. 1,5 M.-% konnte hier spätestens nach zwei Monaten beobachtet werden. Im Vergleich hierzu stellte sich eine Wassersättigung bei der 60°C - Serie erst nach ca. drei Monaten ein. Grund hierfür könnte der sogenannte „Inverse thermischer Effekt“ sein, bei dem eine erhöhte Wassereinlagerung/-aufnahme bei erhöhter Temperatur auf ein Quellen des Materials und damit auf das Erreichen eines neuen Gleichgewichtszustands zurückzuführen ist [ADA80]. Eine weitere Folge des thermisch bedingten Quellens könnte eine verminderte Adhäsion der Beschichtung und demzufolge eine Wassereinlagerung in der Grenzfläche Stahl/Beschichtung sein. Dies würde auch die großen Standardabweichungen erklären. Gerade in den ersten Tagen der Einlagerung bei 60°C erfolgte eine überproportionale Wasseraufnahme. Bereits nach sieben Tagen wurden bei 60°C mittlere Wasseraufnahmen von 2,0 M.-% gemessen. Dieser Wert übersteigt bereits den Maximalwert der gesamten Wasseraufnahme der Proben im Temperaturbereich 5 – 20°C (im Mittel ca. 1,5 M.-%). Der Mittelwert

der maximalen Wasseraufnahme liegt bei 60°C nach 109 Tagen bei 4,4 M.-% und damit circa um den Faktor 3 höher als der Maximalwert von ca. 1,5 M.-% im Temperaturbereich von 5 – 20°C.

Nachfolgend sind die zu den Wasseraufnahmen korrespondierenden spezifischen Beschichtungswiderstände dargestellt, siehe Bild 6-5. Die Datengrundlage für Bild 6-5a und Bild 6-5b ist identisch, lediglich der Maßstab der y-Achse (logarithmisch vs. linear) wurde variiert. Die Widerstandsmessungen wurden analog Kapitel 4.5 durchgeführt. Bei den Proben im Temperaturbereich von 5 und 10°C wurden die Widerstandsmessungen erst nachträglich, d.h., erst nach 50 d gestartet. Die Prüfzeitpunkte zur Bestimmung der gravimetrischen Wasseraufnahme und des Beschichtungswiderstands stimmten nicht immer überein. Wiederum stellen die Datenpunkte die Mittelwerte und die Fehlerbalken die Standardabweichung dar.

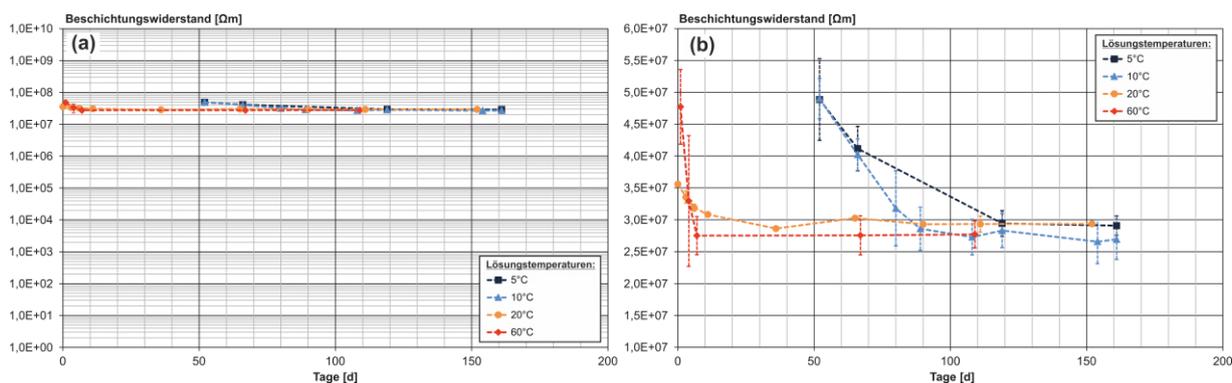


Bild 6-5: Zeitlicher Verlauf der Beschichtungswiderstände von in Porenlösung gelagerten epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatten in Abhängigkeit der Lösungstemperatur: (a) Logarithmischer Maßstab, (b) Linearer Maßstab des Beschichtungswiderstands

Alle über die Versuchsdauer bestimmten spezifischen Beschichtungswiderstände liegen im Bereich von $2,3 - 5,5 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$ und deuten damit unabhängig von gemessenen Wasseraufnahmen auf eine gute Korrosionsschutzwirkung auch nach Wassersättigung hin, siehe Bild 6-5a. Nach einer Lagerungsdauer von 100 d stellt sich serienunabhängig ein einheitlicher mittlerer Beschichtungswiderstand von ca. $2,8 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$ ein, siehe Bild 6-5b. Bei der 20°C - Serie entwickelt sich der Beschichtungswiderstand parallel zur Wasseraufnahme, d.h., mit zunehmender Wasseraufnahme kommt es zu einem Widerstandsabfall. Zwischen 30 und 60 d erreicht hier der Beschichtungswiderstand ein konstantes Niveau (ca. $2,9 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$) und parallel die Wasseraufnahme ihren Höhepunkt (ca. 1,5 M.-%, siehe Bild 6-4). Dieser Logik entziehen sich die Proben im Temperaturbereich von 5 und 10°C. Die zur Verfügung stehenden Daten ab ca. 50 d deuten auf einen verzögerten Abfall des Beschichtungswiderstands hin. Im linearen Maßstab (Bild 6-5b) ist ebenso zu erkennen, dass der Widerstand bei der 60°C - Serie bis circa zum zehnten Messtag stark abfällt und danach nahezu konstant bleibt. Dies widerspricht dem Verlauf der gravimetrisch bestimmten Wasseraufnahme, wo eine stetige Wasseraufnahme bis ca. 90 d (3 Monate) stattfindet. Es ist daher davon auszugehen, dass der mittlere Maximalwert der Wasseraufnahme durch Wassereinlagerungen in die Grenzfläche zwischen Stahl und Beschichtung beeinflusst und somit überschätzt wird. Diffundiert Wasser in die Grenzfläche zwischen Edelstahlplatte und Beschichtung, so ist theoretisch zudem eine zweiseitige Wasseraufnahme der Beschichtung denkbar. Nach Versuchsende wurden die untersuchten Platten inspiziert und mechanisch versucht, die Beschichtungen vom Substratmaterial abzulösen. Im Vergleich zu den Proben im Temperatur-

bereich 5 - 20°C, bei denen generell eine Beschichtungsablösung nicht möglich war, konnten die Beschichtungen der 60°C - Serie zumindest mit erhöhtem Aufwand komplett entfernt werden. Die festgestellte verminderte Adhäsion deutet wiederum auf in die Grenzschicht eingedrungene Feuchte hin.

Versuche in Beton

Wie in Kapitel 6.1 beschrieben, wurden für die Versuche zur Wasseraufnahme der Beschichtung in Beton zwei Probekörpertypen eingesetzt (zerstörende und zerstörungsfreie Prüfserie, siehe Bild 6-1 und 6-2). Hierbei diente die zerstörende Prüfserie lediglich als Kontrollserie, um die Größenordnung eines etwaigen systematischen Messfehlers bei der zerstörungsfreien Prüfserie bedingt durch die zyklischen Bestückungen und Entnahmen der Platten zu bestimmen. Die sechs Probekörper je Zement (CEM I und CEM III mit w/z-Wert von 0,45) wurden gleichmäßig über die Versuchsdauer verteilt zerstörend geöffnet und die Wasseraufnahme zu diesem Zeitpunkt gravimetrisch gemäß Kapitel 4.4 bestimmt. In Bild 6-6 sind die Ergebnisse zur Wasseraufnahme beider vergleichbaren Serien (nur w/z-Wert: 0,45) gegenübergestellt. Bei der Kontrollserie w/z = 0,45_REF (zerstörende Prüfserie) konnten nur fünf anstatt der sechs Probekörper verwertet werden, da eine Platte bei der Probekörperöffnung stark beschädigt wurde.

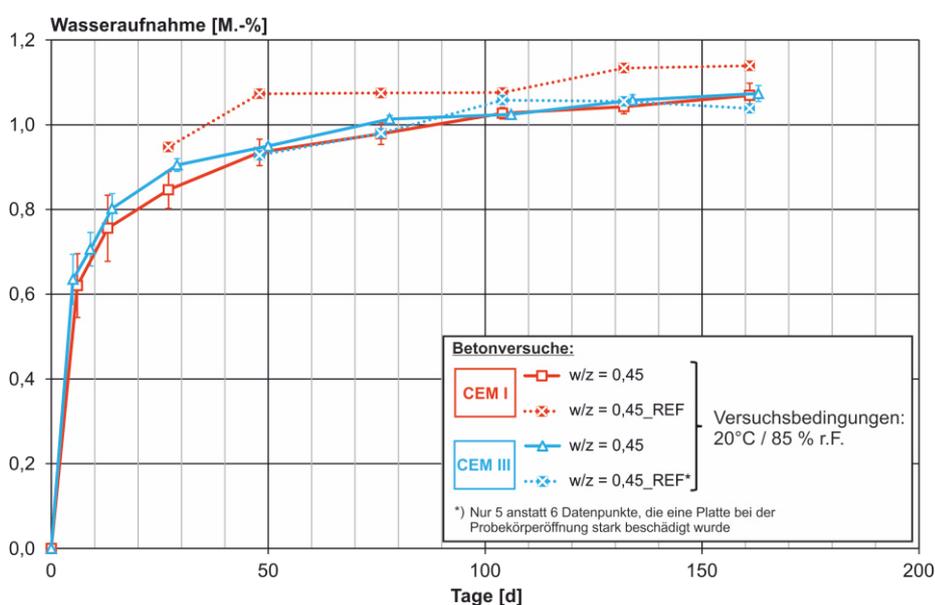


Bild 6-6: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Wasseraufnahme von in Betonprobekörpern (w/z = 0,45) gelagerten und in Betonprobekörpern einbetonierten (REF) epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatten

Die beiden zerstörenden Prüfserien haben in der Bezeichnung den Zusatz „REF“. Die mittleren Abweichungen zur zerstörenden Serie unterscheiden sich in Abhängigkeit des verwendeten Zements. Beim Vergleich der Serien mit CEM III liegt die mittlere Abweichung lediglich bei 1,2%, wo hingegen für CEM I eine Abweichung von durchschnittlich 8,5% ermittelt wurde. Anhand dieser Ergebnisse kann für Proben mit CEM III von einer direkten Übertragbarkeit der Ergebnisse ausgegangen werden. Bei den Proben mit CEM I ist damit zu rechnen, dass die Wasseraufnahmen für die zerstörungsfreie Prüfserie leicht unterschätzt werden.

Nachfolgend sind in Bild 6-7 alle Ergebnisse der zerstörungsfreien Prüfserie im Klima 20°C/85% r.F. über die Versuchsdauer sowie zum Vergleich die Ergebnisse aus den Lösungsversuchen bei 20°C

dargestellt. Alle gezeigten Datenpunkte stellen Mittelwerte und die Fehlerbalken die Standardabweichung dar.

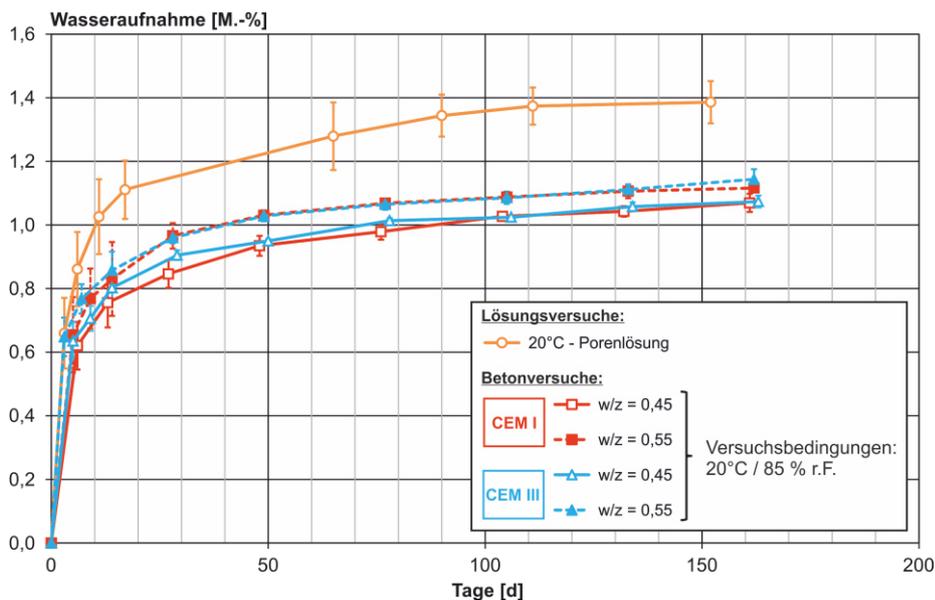


Bild 6-7: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Wasseraufnahme von in Porenlösung und unterschiedlichen Betonen gelagerten epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatten

Die Wasseraufnahmen für die Proben in Beton fällt im Vergleich zu den in Lösung gelagerten Proben deutlich geringer aus. Nach ca. 150 d beträgt die absolute Differenz zwischen dem Mittelwert aller Betonserien und dem Mittelwert der Lösungsserie ca. 0,3 M.-% (1,4 vs. 1,1 M.-%). Dies entspricht zum genannten Zeitpunkt einer um ca. 21% reduzierten Wasseraufnahme infolge einer Lagerung in Beton anstatt in Lösung. Die Betonserien mit einem erhöhten w/z-Wert von 0,55 verzeichnen unabhängig von der Bindemittelart über den gesamten Versuchszeitraum die größten Wasseraufnahmen. Auch wenn der Unterschied infolge unterschiedlicher w/z-Werte nicht signifikant ausfällt, so wurden dennoch nach ca. 160 d für die Probekörper mit einem w/z-Wert von 0,55 im Mittel 1,13 M.-% und für die Probekörper mit einem w/z-Wert von 0,45 im Mittel 1,07 M.-% gemessen. Die absolute Differenz von 0,06 M.-% nach 160 d entspricht einer relativen Reduktion der Wasseraufnahme von rund 5% durch eine Absenkung des Wassergehalts bzw. w/z-Werts von 0,55 auf 0,45. Jedoch wurde nach 160 d bei den Versuchen der Wasseraufnahme der in Beton gelagerten Proben kein Gleichgewichtszustand erreicht. Dennoch ist davon auszugehen, dass der maximale Feuchtegehalt von ca. 1,4 M.-% (siehe maximaler Mittelwert der Lösungsserie) auch bei einer hypothetisch unendlichen Lagerungsdauer in Klima 20°C/85% r.F. niemals erreicht wird.

Betrachtet man in Bild 6-8 die parallel zu den Wasseraufnahmen gemessenen Beschichtungswiderstände, so relativieren sich die zuvor bei der Wasseraufnahme offenbarten Unterschiede zwischen den einzelnen Serien (Lösung vs. Beton und CEM I vs. CEM III innerhalb der Betonserien). Um dennoch eine Differenzierung sichtbar zu machen, wurde der spezifische Beschichtungswiderstand im linearen Maßstab über die Zeit aufgetragen. Zum direkten Vergleich wurden die mittleren Widerstände der in Porenlösung gelagerten Platten wiederum in das Diagramm integriert.

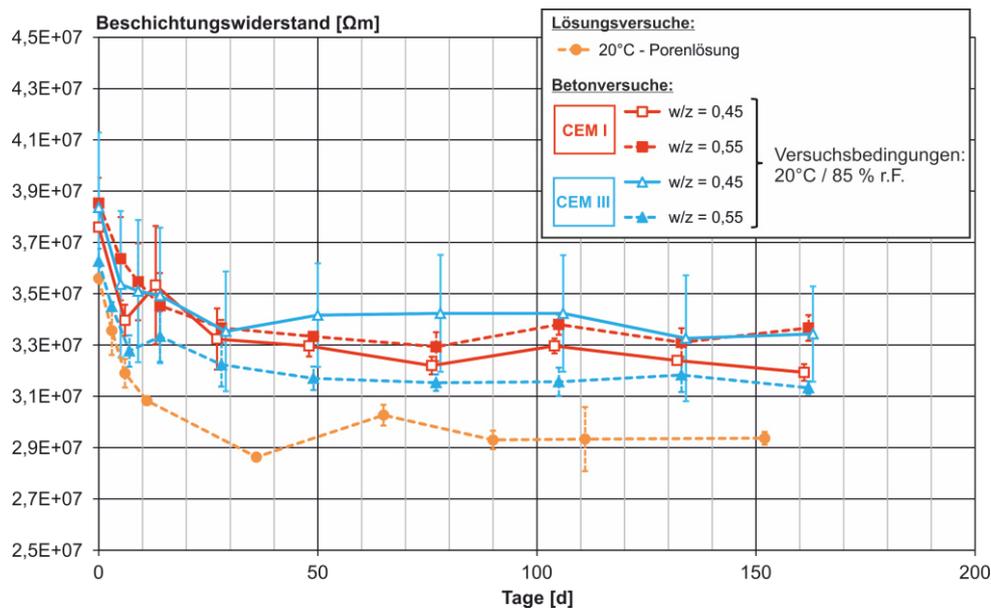


Bild 6-8: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Beschichtungswiderstände von in Porenlösung und unterschiedlichen Betonen gelagerten epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatten

Analog zur höheren Wasseraufnahme der in Lösung gelagerten Platten fallen die Beschichtungswiderstände im Vergleich zu denen in Beton befindlichen Platten etwas niedriger aus. Die absolute Widerstandsdifferenz nach ca. 150 d bewegt sich in der Größenordnung von $0,3 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$. Ausgehend von einem Beschichtungswiderstand in Lösung von ungefähr $2,9 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$ und einem mittleren Widerstand für die „Betonproben“ von ca. $3,2 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$ bedeutet dies eine relative Widerstandserhöhung von rund 10% infolge des Betoneinflusses. Dennoch bewegt sich die im Beton gemessene Bandbreite an Widerständen in einem Bereich von ca. $3,1 - 4,1 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$ und liegt damit genau innerhalb des in Lösung gemessenen Spektrums an Beschichtungswiderständen (zum Vergleich: $2,3 - 5,5 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$, siehe Bild 6-5b). Infolge der sehr hohen und engen Bandbreite der in Lösung bzw. Beton gemessenen Beschichtungswiderstände ($10^7 \Omega\text{m}$) ist aus praktischer Sicht eine Differenzierung der Korrosionsschutzwirkung aufgrund des Lagerungsmilieus nicht sinnvoll.

Nachfolgend wird der Zusammenhang zwischen Wasseraufnahme und Beschichtungswiderstand durch eine lineare Regression abgebildet, siehe Bild 6-9. Die Datengrundlage der linearen Regression umfasst alle zur Verfügung stehenden Messdaten inklusive aller Lagerungsbedingungen (Lösung bzw. Beton sowie alle Prüftemperaturen). Die dargestellten Datenpunkte definieren die Mittelwerte und die horizontalen bzw. vertikalen Fehlerbalken die Standardabweichungen. Die Beschichtungswiderstände wie auch die Wasseraufnahmen sind jeweils im linearen Maßstab aufgetragen.

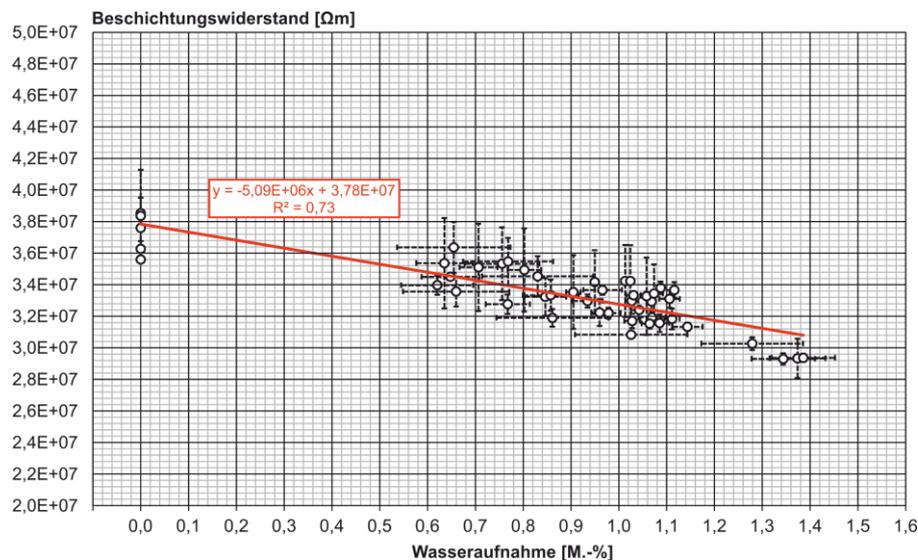


Bild 6-9: Korrelation von gemessenen Wasseraufnahmen und korrespondierenden Beschichtungswiderständen bei einer Temperatur von 20°C (Lösungs- und Betonversuche)

Unter Berücksichtigung aller Daten wurde ein lineares Bestimmtheitsmaß von 0,73 im Betrachtungsbereich erreicht. Die lineare Funktion kann daher für eine überschlägige Umrechnung von Messgrößen benutzt werden. Auf diesen linearen Zusammenhang wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch zurückgegriffen.

6.2.2 Wasseraufnahmeverhalten anhand NMR-Untersuchungen

Um neben der gesamten Wasseraufnahme der untersuchten Epoxidharzbeschichtung durch gravimetrische Untersuchungen (Kapitel 6.2.1) zusätzlich auch Information über die zeit- und tiefenabhängige Wasseraufnahme zu erhalten, wurden Single-sided-NMR-Untersuchungen mittels einer NMR-MOUSE[®] (siehe Kapitel 4.6) durchgeführt. Die untersuchten Proben sowie der Versuchsaufbau entsprechen den Erläuterungen aus Kapitel 6.1. Für die NMR-Untersuchungen wurden drei separate Prüferien mit jeweils drei Einzelplatten verwendet. Die Platten wurden zum einen in künstlicher Porenlösung mit 3 M.-% Chloridzugabe (PL mit Cl) und in Beton (CEM I: w/z-Wert von 0,55 bzw. 0,45) gelagert. Die genauen Zusammensetzungen der Porenlösung als auch die Rezepturen der eingesetzten Betone sind in Anhang B: „Verwendete Betone und Betonporenlösungen“ beschrieben. Vor dem Start jeder NMR-Messung wurde die Wasseraufnahme gravimetrisch (siehe Kapitel 4.4) bestimmt. Das Vorgehen zur Bestimmung qualitativer Feuchtgradienten über die jeweilige Beschichtungsdicke sowie die Überleitung hinzu quantitativen Feuchteprofilen in der Einheit M.-% wurde in Kapitel 4.6.2 anhand eines Beispiels bereits ausführlich erläutert.

Mit Bild 6-10 wird nachfolgend ein repräsentativer Auszug ausgewerteter NMR-Untersuchungen dargestellt. Für jedes Lagerungsmedium (Porenlösung sowie CEM I mit w/z-Wert = 0,55 und 0,45) ist jeweils exemplarisch das Ergebnis einer einzelnen epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatte abgebildet. Eine vollständige Zusammenstellung aller Versuchsergebnisse ist im Anhang C: „NMR“ zu finden. Aufgrund von Kapazitätsproblemen (eingeschränkte Messfenster) bei der NMR-MOUSE[®] und den ohnehin langen Einzelmesszeiten konnten in der Regel keine einheitlichen Messzeitpunkte gesetzt werden.

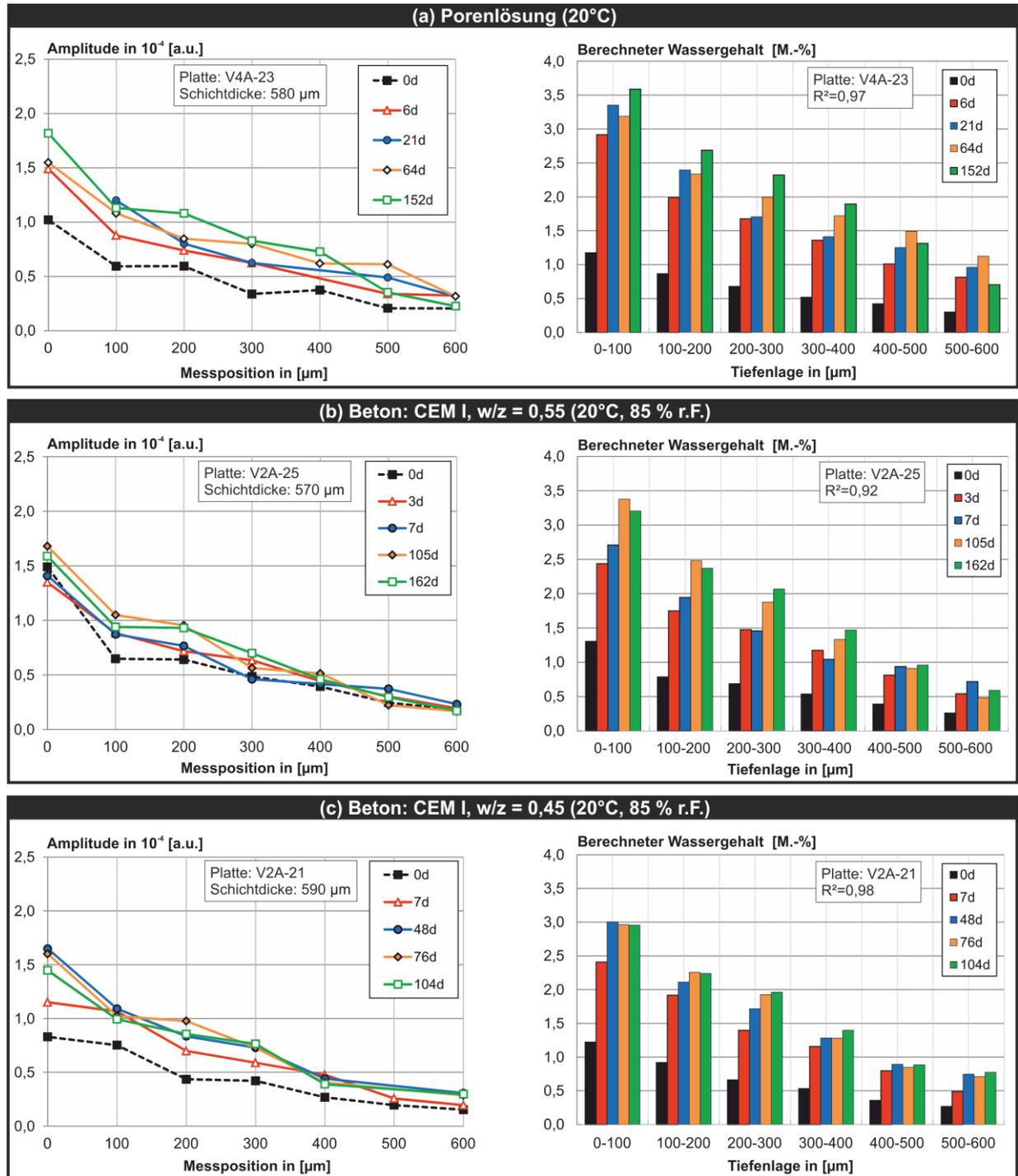


Bild 6-10: Beispielhafte NMR-Ergebnisse zur zeitlichen Entwicklung von Feuchteprofilen und hieraus berechneter Wassergehalte verschiedener Versuchsserien:

- (a) Beschichtete Edelstahlplatten in künstlicher Porenlösung mit 3 M.-% Chlorid
- (b) Beschichtete Edelstahlplatten in Beton: CEM I (w/z = 0,55)
- (c) Beschichtete Edelstahlplatten in Beton: CEM I (w/z = 0,45)

Bei den qualitativen Feuchtegradienten aus Bild 6-10 (linke Diagramme der Serien a, b und c) ist serienübergreifend für alle Gradienten der Nullmessung (0 d: „trockenen Zustand“) ein Abfall von der Beschichtungsoberfläche (hier Messposition: 0 μm) in Richtung Grenzfläche Stahl/Beschichtung (Stahlseite, Messposition hier: 500 - 600 μm) zu erkennen. Letztlich steht dieser Gradient für die Ver-

teilung der Eigenfeuchte über die Beschichtungsdicke. Der mittlere integrale Eigenfeuchtegehalt der Beschichtung wurde mittels thermogravimetrische Analyse (TGA) bei den epoxidharzbeschichteten Aluminiumplatten auf 0,66 M.-% bestimmt, siehe Bild 4-10 aus Kapitel 4.6.2. Ein Abfall des Gradienten von der Luftseite zur Stahlseite korrespondiert mit dem ermittelten Porengradienten, siehe Bild 5-5 aus Kapitel 5.3. Hier nimmt der Porenflächenanteil von der Luft- bis zur Stahlseite von ca. 0,7 bis auf 3,3% zu. Der mittlere Porengehalt über die gesamte Beschichtungsdicke liegt bei ca. 1,9%. Es kann angenommen werden, dass die vorhandenen Poren vor Versuchsbeginn (0 d) luft- bzw. gasgefüllt sind. Da letztlich die Präsenz von anregbaren Wasserstoffkernen die Größe des NMR-Signals im Messbereich bestimmt, ist davon auszugehen, dass ein steigender Porenflächenanteil (Luftanteil) mit niedrigeren Signalstärken einhergeht. Ob Wasserstoffkerne generell auch im polymeren Grundgerüst des Epoxidharzes parallel mit angeregt werden, kann bisher nicht ausgeschlossen werden.

Nimmt man den gesamten Gradienten der Nullmessung (0 d) als Bezugspunkt für weitere Betrachtungen nach einer Feuchtebeaufschlagung ($> 0d$), dann kann über alle drei Serien festgehalten werden, dass eine Feuchteaufnahme über die Zeit mittels der eingesetzten Single-sided-NMR-Technik eindeutig detektiert werden konnte. Die größten Wasseraufnahmen wurden jeweils immer an der exponierten Beschichtungsseite (0 μm) detektiert. Dann erfolgt ein Abfall des NMR-Signals und damit des Feuchtegehalts in Richtung Grenzfläche Stahl/Beschichtung (Stahlseite). Bei allen drei Serien scheint bereits nach 6 bis 7 Tagen unabhängig von der Schichtdicke die von der Luftseite aufgenommene Feuchte die Grenzfläche Stahl/Beschichtung erreicht zu haben (wenn auch weniger ausgeprägt als bei den Betonserien). Anhand der Ergebnisse kann festgehalten werden, dass die untersuchte Beschichtung unabhängig vom feuchten Lagerungsmilieu nur beschränkt undurchlässig gegen Wasser ist (vgl. Kapitel 3.4.3). In den gezeigten Beispielen scheint, analog zu den Messungen zur Wasseraufnahme, die Porenlösung-Serie (a) über den Beschichtungsquerschnitt im Vergleich die größte Feuchte aufgenommen zu haben.

Die mit Hilfe gravimetrischer Zusatzinformationen von qualitativen in quantitative Feuchteprofile überführten Ergebnisse wurden mittels Balkendiagrammen veranschaulicht (Bild 6-10: rechte Diagramme der Serien a, b und c). Die Hintergründe der Berechnungsschritte zum genannten Transfer wurden in Kapitel 4.6.2 anhand eines Beispiels detailliert erläutert. Die Eigenfeuchte wurde bei der Berechnung der quantitativen Feuchteprofile berücksichtigt. Gemäß dieser Berechnungen liegt der Wassergehalt serienübergreifend bereits nach sieben Tagen in der oberflächennahen Beschichtungslage bis 100 μm zwischen 2,4 und 2,9 M.-%. Nach dieser relativ kurzen Exposition entspricht dies circa einer Verdopplung der Ausgangsfeuchte.

Berücksichtigt man den im Vergleich zum mittleren Porenanteil von ca. 1,9% weitaus geringeren Porenanteil im oberflächennahen Bereich (ca. 0,77% bei 0 bis 100 μm : analog Korrelation aus Bild 5-5b), dann fällt die reale Wasseraufnahme in Masseprozent in diesem Bereich am Beispiel Platte V4A-16 aus Tabelle 4-4 geringer aus, vergleiche 3,36 gegen 3,40 M.-%. Am gleichen Beispiel würde in Tiefenlage 500 bis 600 μm der Wassergehalt bei Berücksichtigung eines erhöhten Porenanteils (ca. 4,62% bei 500 bis 600 μm : analog Korrelation aus Bild 5-5b) bei 1,42 anstatt den angegebenen 1,38 M.-% liegen. Bei den beiden exemplarischen Tiefenlagen der Platte V4A-16 (Tabelle 4-4c) liegen die maximalen Abweichungen der Wasseraufnahmen in Masseprozent aufgrund des Poren-

gradienten im Bereich von 1,2 bis 2,9%. Die Größenordnung der ermittelten Abweichung aufgrund des vorhandenen Porengradienten gilt auch für alle anderen untersuchten Platten. Aufgrund der marginalen real zu erwartenden Abweichungen wurde der genannte Effekt in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Ein Feuchtetransport und damit eine Feuchtedurchdringung bis zur Grenzfläche Stahl/Beschichtung ist serienübergreifend auch hier bei allen Balkendiagrammen zu erkennen (siehe Differenz von 0 bis 6/7d in Tiefenlage: 500 - 600 μm). Berechnet man für die in Porenlösung gelagerte Platte aus Bild 6-10a den mittleren Wassergehalt über alle vier Zeitpunkte > 0 d in Tiefenlage 500 - 600 μm , so kann ab einer Woche Lagerungsdauer mit ca. einer Verdreifachung des Feuchtegehalts in Tiefenlage 500 - 600 μm im Vergleich zum Ausgangszustand (0d) gerechnet werden (Referenz „0d“ = 0,30 M.-% vs. Mittelwert von 0,90 M.-% nach > 6 d). Der mittlere Eigenfeuchtegehalt von 0,66 M.-% (siehe Bild 4-10) wird damit im grenzflächennahen Bereich zwischen Stahl und Beschichtung überschritten. Im Fall der beiden in Beton gelagerten Platten (b und c) fällt der mittlere Wassergehalt in Tiefenlage 500 - 600 μm weitaus geringer aus (Referenz „0d“ = 0,26 - 0,27 M.-% vs. Mittelwert von 0,60 - 0,69 M.-% nach > 6 d). Ab einer Woche Lagerungsdauer ist demnach mit einer Steigerung der Wasseraufnahme um den Faktor 1,3 bis 1,5 zu rechnen. Letztlich liegt hier der Wassergehalt im grenzflächennahen Bereich zwischen Stahl und Beschichtung in der Größenordnung der mittleren gemessenen Eigenfeuchte 0,66 M.-%. Das Phänomen einer relativ schnellen „Durchfeuchtung/Wasseraufnahme“ korrespondiert mit dem in Kapitel 3.4.3 zusammengetragenen derzeitigen Kenntnisstand. Im Vergleich zu Angaben von Sättigungsfeuchten aus der Literatur (z.B. 1 - 5 M.-% [ÖCHS05]) weisen die untersuchte Epoxidharzbeschichtung mit einer Gesamtwasseraufnahme von 1,5 M.-% dennoch eine vergleichsweise sehr geringe Permeabilität auf.

Die Betrachtung der Permeabilität gegenüber gelösten Ionen, welche für die Korrosionsschutzwirkung (Barrierewirkung) viel entscheidender ist, erfolgt im nachfolgenden Kapitel 7.

6.3 Ergebnisse zum Austrocknungsverhalten bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen

Neben dem Wasseraufnahmeverhalten sind ebenso das Austrocknungsverhalten und dessen Auswirkung beispielsweise infolge wechselnder Umgebungsbedingungen von Bedeutung. Aufgrund der verschiedenen Lagerungsmilieus (Beton mit einer Betondeckung d_c : 20 mm versus Porenlösung) sind Unterschiede zu erwarten.

In einem Experiment wurden drei Platten parallel auf ihr Austrocknungsverhalten hin getestet und hierzu Lösungs-, Luft- und Betonlagerungen variiert, siehe Bild 6-11. Die Datenpunkte repräsentieren die Mittelwerte und die Fehlerbalken die Standardabweichung. Die gezeigten Widerstände stellen analog zu Bild 6-9 berechnete Beschichtungswiderstände dar. Mit den Versuchen sollte speziell die Pufferwirkung des Betons bzw. der Betondeckung quantifiziert werden.

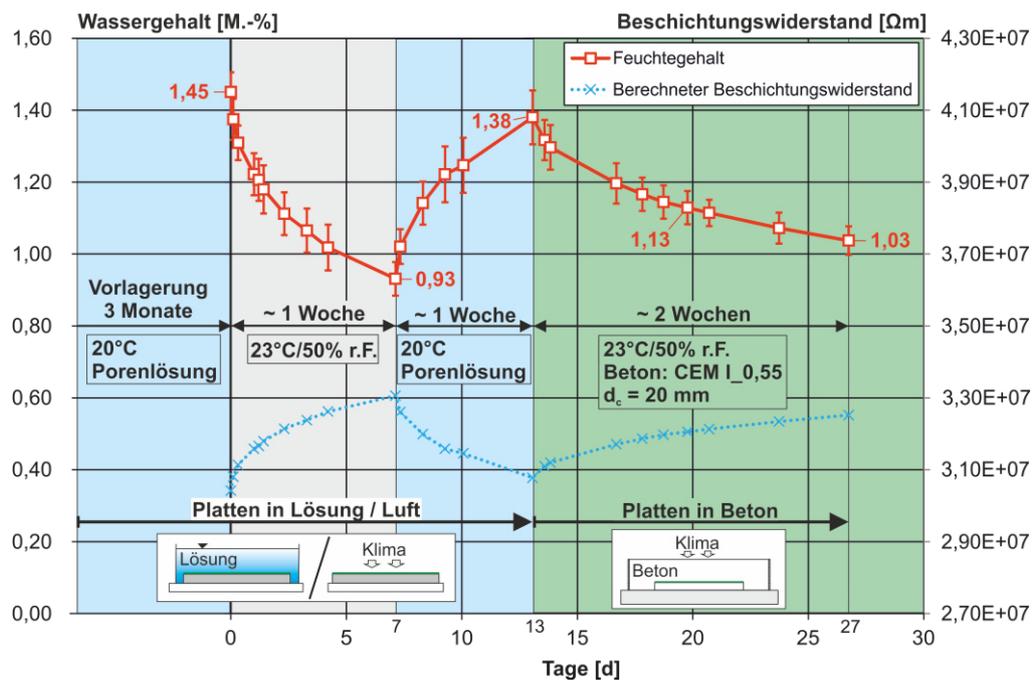


Bild 6-11: Vergleich des Austrocknungsverhaltens von in Lösung/Luft und in Beton gelagerten epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatten

Der Ausgangszustand am Tag 0 beschreibt den Feuchtezustand der Platten nach einer Vorlagerung in Porenlösung über drei Monate. Der zugehörige Feuchtegehalt von 1,45 M.-% liegt in der Größenordnung zuvor gemessener Wasseraufnahmen, siehe beispielsweise Bild 6-7. Nach der Vorlagerung erfolgte bei Klima 23°C/50% r.F. eine Austrocknungsphase an der Luft. Innerhalb einer Woche (7 d) reduzierte sich der Wassergehalt von 1,45 auf 0,93 M.-% (-36%). Daraufhin wurde die Platte erneut vollständig in Porenlösung gelagert, um eine erneute Wassersättigung zu erreichen. Mit einer erreichten Feuchte von 1,38 M.-% nach erneut knapp sieben Tagen (am 13. Tag) wurde die Ausgangsfeuchte von 1,45 M.-% nur um 4,8% verfehlt. Für einen direkten Vergleich zur ersten Luftlagerung wurde die Platte anschließend bei gleichem Klima (23°C/50% r.F.) in einem Betonprobekörper mit einer Betondeckung von 20 mm (siehe Bild 6-2) gelagert. Selbst nach zwei Wochen Betonlagerung wurde die in einer Woche an Luft gemessene Feuchtereduktion nicht erreicht. Ausgehend vom Startpunkt der Betonlagerung (Tag 13: 1,38 M.-%) reduzierte sich die Feuchte innerhalb von sieben Tagen (hier Tag 20) nur um ca. 9% (1,13 M.-%). Anhand des Feuchteabfalls innerhalb einer Woche von -36% an Luft gegen -9% im Beton lässt sich die Pufferwirkung des Betons abschätzen.

Der die epoxidharzbeschichtete Bewehrung umgebende Beton schützt zum einen vor zu hohen Temperaturen (z.B. durch direkte Sonneneinstrahlung) und gewährleistet immer eine gewisse Grundfeuchte, die bei vorherrschenden Klimaänderungen (z.B. Jahreszeiten) variiert. Die Klimaänderungen erreichen die epoxidharzbeschichtete Bewehrung je nach Höhe der Betondeckung nur noch abgeschwächt und stark verzögert. Selbst die provozierten extremen Feuchteschwankungen durch scharfe Klimawechsel (hier: Porenlösung/Luft und Luft/Porenlösung) haben nur einen marginalen Einfluss auf den Widerstand und damit die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung.

6.4 Zusammenfassung

Die gemessenen Wasseraufnahmen für die untersuchte Epoxidharzbeschichtung sind mit weit unter 2 M.-% im Vergleich zu praxisüblichen Werten als gering zu bewerten [ÖCHS05]. Ein Gleichgewichtszustand scheint sich bei in Porenlösung eingelagerten Proben bereits nach circa drei Monaten einzustellen, wobei bei einer Lagerung in Beton der doppelte Zeitraum notwendig ist. Auch wenn die gewählten Umgebungsbedingungen für die Betonproben (20°C/85% r.F.) für europäische/gemäßigte Klimaverhältnisse als extrem feucht gelten, so besitzt dennoch die 100%ige Nasslagerung in Porenlösung ein weitaus höheres Feuchtepotential.

Die gemessenen Wasseraufnahmen in Lösung fallen im Betrachtungszeitraum ca. 21% höher aus als bei der Betonlagerung. Die Ergebnisse zu den Wasseraufnahmen in Lösung können theoretisch als Maximalwerte für eine Betonlagerung angesehen werden. Interessanterweise reagieren die Beschichtungswiderstände weitaus weniger sensitiv auf Feuchteänderungen. Eine Änderung des Wassergehalts um $\Delta \approx 0,2$ M.-% führt beispielsweise lediglich zu einer Widerstandsänderung von $\Delta \approx 0,1 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$, vergleiche Bild 6-9 und 6-11. Die Pufferwirkung des Betons ist im Praxisfall weitaus höher zu bewerten, da im Allgemeinen größere Betondeckungen normativ gefordert werden, z.B. Exposition XD3: 55 mm [DIN01]. Zu jedem Zeitpunkt der Untersuchungen wurden temperaturunabhängig mittlere Beschichtungswiderstände im Bereich von $2,9 - 3,2 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$ gemessen, die eine gute Korrosionsschutzwirkung implizieren. Hieraus lässt sich schließen, dass klimatische Bedingungen als Randbedingung zur Korrosionsschutzwirkung einer fehlerstellenfreien Beschichtung nur eine untergeordnete Rolle spielen. Anhand der NMR-Messungen wurde nachgewiesen, dass die untersuchte Epoxidharzbeschichtung nur bedingt wasserundurchlässig ist. Im Lagerungsmilieu „Porenlösung“ sind in der grenzflächennahen Tiefenlage von 500 - 600 μm bereits ab einer Woche Lagerungsdauer mittlere Feuchtegehalte von 0,9 M.-% zu erwarten. Im Lagerungsmilieu „Beton“ ist nach gleicher Lagerungsdauer lediglich mit Feuchten zwischen 0,60 und 0,69 M.-% zu rechnen. Dies entspricht einer Reduktion von mindestens 20% im Vergleich zur Lösungslagerung. Ob die in der grenzflächennahen Tiefenlage von 500 - 600 μm ankommende Feuchte ausreicht, um einen Feuchtedurchtritt bis zur Grenzfläche Stahl/Beschichtung zu ermöglichen, kann aufgrund der gezeigten Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden. Zumindest ist das Risiko für einen Feuchtedurchtritt bei einer Lösungslagerung im Vergleich zur Betonlagerung als weitaus höher einzuschätzen. Die Aussage von GRUNDMEIER ET AL. [GRU03], dass prinzipiell der Transport von Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O) durch die Beschichtung ausreichend ist, um Korrosionsprozesse zu initiieren bzw. aufrecht zu erhalten, wird speziell durch die dargestellten NMR-Ergebnisse unterstützt.

7 Untersuchungen zur Barrierewirkung der Epoxidharzbeschichtung

7.1 Hintergrund

Gemäß Kapitel 3.4.3 ist die Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff in der Grenzfläche Stahl/Beschichtung für die kathodische Teilreaktion notwendig. Diese Voraussetzungen können auf Grundlage der erzielten Ergebnisse aus Kapitel 6 bereits nach einer Woche Lagerungsdauer pessimal als gegeben angenommen werden. Liegen zudem neben Wasser auch korrosionsfördernde Ionen (z.B. Cl^-) in der Grenzfläche vor, dann kann auch die anodische Teilreaktionen unterhalb der Beschichtung ablaufen, wenn die Voraussetzungen zum Ablauf beider Teilreaktionen zugleich vorliegen. Folglich kann ein Korrosionselement initiiert und aufrechterhalten werden. Somit ist neben der Wasserdiffusion auch die Ionendiffusion eine entscheidende Kenngröße für die Korrosionsschutzwirkung einer Beschichtung. Die hohen gemessenen Beschichtungswiderstände implizieren eine sehr gute Barrierewirkung der Beschichtung (siehe Kapitel 6.2) und hiermit einen stark gehemmten Ionenfluss zwischen anodischen und kathodischen Bereichen. Diese Hypothese wird in diesem Kapitel mit folgenden Versuchen zum Ionentransport überprüft:

- Analyse eines möglichen Ionentransports durch eine Beschichtungsmembran anhand Versuchen mit Diffusionszellen, siehe Kapitel 7.2
- Analyse des zeitabhängigen Eindringverhaltens von unterschiedlich geladenen Ionen mittels Laserablation (LA-ICP-MS), siehe Kapitel 7.4

7.2 Analyse zum Ionentransport durch Versuche mit Diffusionszellen

7.2.1 Versuchsaufbau

Zur Untersuchung der Diffusionseigenschaften kam eine sogenannte Diffusionszelle aus Glas zum Einsatz. Die Beschichtung wirkte hierbei als Membran zwischen zwei getrennten Kammern. In Bild 7-1 ist der Aufbau der eingesetzten Diffusionszelle schematisch dargestellt. In Bild 7-2 ist exemplarisch eine Diffusionszelle zusätzlich mit einem Foto dokumentiert.

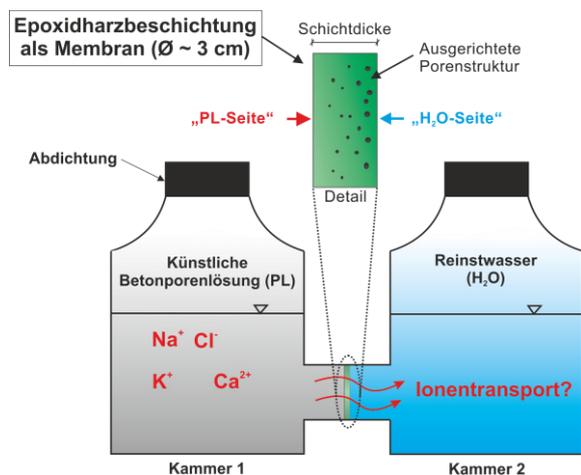


Bild 7-1: Schematischer Versuchsaufbau zur Untersuchung des Ionentransports mittels Diffusionszellen

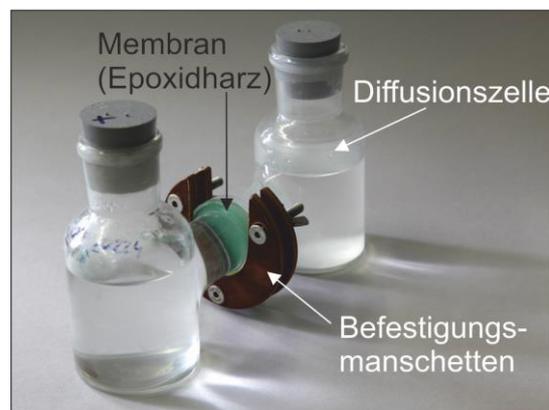


Bild 7-2: Fotodokumentation eines Diffusionszellen-Versuchs

Das Beschichtungsmaterial wurde vor Versuchsbeginn analog zu Kapitel 5.2 von epoxidharzbeschichteten Aluminiumplatten (Vorlagerung 20°C/65 r.F.) abgelöst und auf einen Durchmesser von ca. 3 cm zugeschnitten. Nach einer ausführlichen Reinigung der Zellen wurden die zuvor vorbereiteten kreisrunden Proben der Epoxidharzbeschichtung mit einem neutralvernetzenden Silikon als Membran zwischen die zwei Kammern geklebt. Die Silikonschicht wurde möglichst dünn ausgeführt, damit erstens die Membranfläche nicht beeinträchtigt wird und zudem nur wenig Silikon in Kontakt mit dem Reinstwasser kommt. Als Prüflösungen wurden Reinstwasser und chloridhaltige Porenlösung verwendet (Zusammensetzung siehe Anhang B: „Verwendete Betone und Betonporenlösungen“). Die Beschichtungsfläche („PL-Seite“, siehe Bild 7-1) wurde immer der chloridhaltigen Porenlösung ausgesetzt. Um einen einheitlichen hydrostatischen Druck in beiden Kammern über alle Serien zu garantieren, wurde eine einheitliche Füllhöhe definiert. Um Verdunstungen zu vermeiden, wurden beide Kammern anschließend luftdicht mit einem Gummikorken verschlossen. Über die Versuchslaufzeit wurden die Ionenkonzentrationen des Reinstwassers mittels ICP-MS (siehe Kapitel 4.7) sowie der pH-Wert des Reinstwassers über Indikatorenstäbchen bestimmt (MERCK Indikatorenstäbchen pH 4,0 - 7,0). Ermittelt wurden die Konzentrationen der Natrium- (Na^+), Chlorid- (Cl^-), Kalium- (K^+) und Calciumionen (Ca^{2+}). Die unteren Nachweisgrenzen in wässriger Lösung lagen bei Na^+ bei ca. 3 $\mu\text{g/l}$, bei Cl^- bei 20 $\mu\text{g/l}$, bei K^+ bei ca. 2 $\mu\text{g/l}$ und bei Ca^{2+} bei ca. 1 $\mu\text{g/l}$. Die genannten Nachweisgrenzen bzw. Empfindlichkeiten für Analyte wurden iterativ durch separate Konzentrationsreihen ermittelt. Zu jedem Messzeitpunkt wurden jeweils immer 5 ml Lösung aus beiden Kammern entnommen, damit immer der gleiche Wasserdruck auf beide Membranseiten wirkt. Geprüft wurden vier Versuchsserien (A, B, C und REF) mit jeweils drei Diffusionszellen. Abweichend zu allen anderen Serien wurden bei der REF-Serie beide Kammern mit Reinstwasser befüllt. Anhand der REF-Serie konnte so über die Versuchsdauer ein Blindwert kontinuierlich mitgemessen werden, der beispielsweise durch gelöste Ionen aus dem Epoxidharz selbst, dem Glas oder Silikon beeinflusst wird. Die in den vier genannten Versuchsserien eingesetzten Epoxidharzbeschichtungen unterscheiden sich im Wesentlichen nur in der mittleren Schichtdicke (REF: 510 μm , A: 400 μm ; B: 480 μm ; C: 535 μm). Alle Serien wurden über einen Zeitraum von knapp vier Monaten (112 Tage) analysiert. Der Abstand der Messzeitpunkte wurde mit der Versuchslaufzeit vergrößert.

7.2.2 Ergebnisse zum Ionentransport durch Analyse der Zellflüssigkeiten

Um eine qualifizierte Aussage für einen möglichen Ionentransfer durch die untersuchte Beschichtung zu erhalten, wurden für alle Messzeitpunkte der Mittelwert über alle Prüfserien („Mittel A-C“) und zugehörige MIN/MAX-Werte ermittelt. Ionenselektiv wurden dann die Ergebnisse der genannten Prüfserien den Ergebnissen der „Serie REF“ über die Zeit gegenübergestellt, siehe Bild 7-3a bis d.

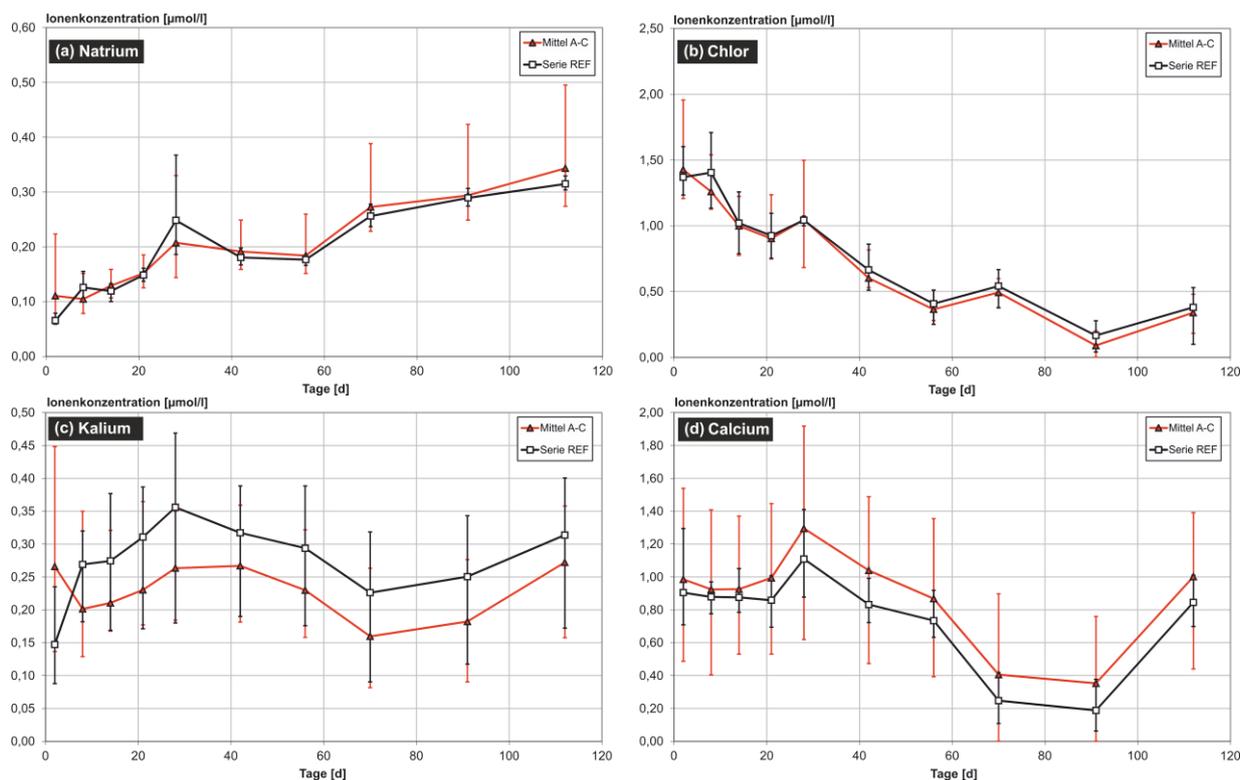


Bild 7-3: Vergleich verschiedener via ICP-MS ermittelter Ionenkonzentration der Referenzserie (REF) gegenüber den Prüferien (A-C) über die Versuchsdauer der Diffusionsversuche:

- (a) Natriumionen-Konzentration
- (b) Chloridionen-Konzentration
- (c) Kaliumionen-Konzentration
- (d) Calciumionen-Konzentration

Die Ergebnisse der Prüferien A bis C unterscheiden sich zur Serie REF über alle analysierten Ionen hinweg nur geringfügig. Völlig identisch sind die Verläufe der mittleren Ionenkonzentrationen für Natrium (Na^+) und Chlor (Cl^-), siehe Bild 7-3a und b. Die mittlere relative Abweichung zu den Mittelwerten der REF-Serie beträgt bei Natrium ca. +7% und bei Chlor ca. -10%. Die zugehörigen mittleren Variationskoeffizienten über die Versuchsdauer sind wie folgt: $\text{Na}^+ = 22\%$, $\text{Cl}^- = 25\%$. Auffallend ist hierbei die entgegengesetzte Entwicklung des Verlaufs der Natrium- bzw. der Chloridionenkonzentration. Die Na^+ -Konzentration steigt über die Versuchsdauer an, wo hingegen die Cl^- -Konzentration abfällt. Eine belastbare Erklärung für dieses Phänomen wurde nicht gefunden, jedoch könnte das Glas der Diffusionszelle in Zusammenhang stehen. Beispielsweise könnten sich Na^+ -Ionen aus dem Glas gelöst bzw. negative Cl^- -Ionen an der Glaswandung der Zelle über die Zeit angelagert haben. Die mittlere relative Abweichung zu den Mittelwerten der REF-Serie beträgt bei Kalium ca. -13% und bei Calcium ca. +27%. Die mittleren Variationskoeffizienten fallen im Vergleich zu den erstgenannten Serien speziell für Calcium weitaus höher aus: $\text{K}^+ = 27\%$, $\text{Ca}^{2+} = 47\%$. Die systematischen Abweichungen zwischen „Mittel A-C“ und „Serie REF“ bei Kalium K^+ und Calcium Ca^{2+} (Bild 7-3c und d) sind aufgrund der relativ hohen Streuungen beider Serien nicht überzubewerten. Aufgrund der dargestellten Ergebnisse ist davon auszugehen, dass sich die über die Zeit verändernden Zusammensetzungen des Reinstwassers nicht auf eine Ionendiffusion durch die Beschichtungsmembran zurückführen lassen.

Diese These wird durch die parallel zur Ionenkonzentration gemessenen pH-Werte des Reinstwassers unterstützt. Die über die Zeit ermittelten pH-Werte unterscheiden sich praktisch nicht, siehe Bild 7-4. Die mittlere relative Abweichung zu den REF-Werten beträgt 0,03%. Auch die ab Tag 40 ersichtliche Tendenz für einen Anstieg des pH-Wertes bei „Mittel A-C“ wird durch einen ähnlichen Kurvenverlauf von „Mittel REF“ relativiert.

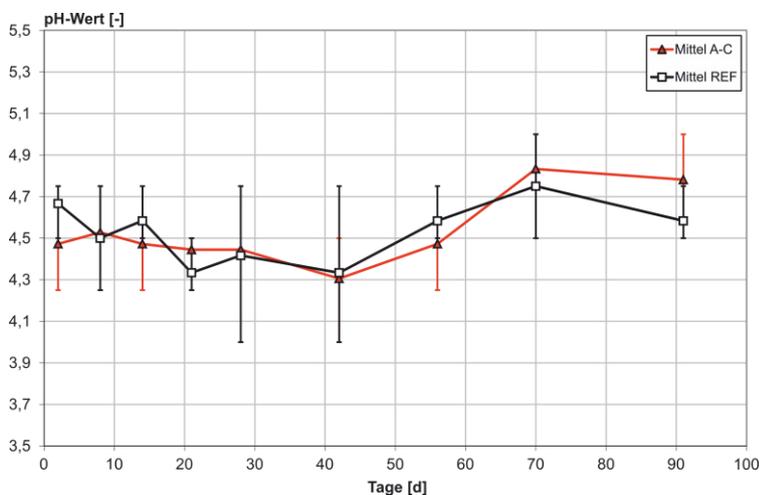


Bild 7-4: Vergleich des pH-Werts der Referenzserie (REF) gegenüber den Prüfserien (A-C) über die Versuchsdauer der Diffusionsversuche

7.3 Vorversuche zur Anwendung der Laserablation an Epoxidharzbeschichtungen

Da die zuvor vorgestellten Ergebnisse (Bild 7-3 und 7-4) einem vollständigen Ionentransport durch die Beschichtung hindurch widersprechen, stellte sich die Frage, ob und wenn ja wie tief gelöste Ionen im Versuchszeitraum in die Beschichtung eingedrungen sind. Mit Hilfe der neuartigen Messmethode LA-ICP-MS (Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, siehe Kapitel 4.8) wurde diesbezüglich aus jeder Serie stichprobenartig eine Beschichtungsprobe tiefenabhängig analysiert. Ziel war, in einem ersten Schritt die Anwendbarkeit der genannten neuen Messmethode auf das zu untersuchende Material hin zu testen. Hierzu wurden die Beschichtungsproben nach Versuchsende vorsichtig aus der Diffusionszelle entfernt und ohne Reinigung mittels LA-ICP-MS analysiert. Die Probenzuführung bei einer LA-ICP-MS erlaubt eine direkte Feststoffanalyse ohne aufwendige Probenvorbereitung. Die einzelnen Schichtdicken der Stichproben variierten entsprechend: A3 = 407 μm , B3 = 463 μm , C2 = 543 μm und REF2 = 516 μm . Aufgrund von Vorversuchen wurden die Lasereinstellungen so gewählt, dass ein einziger Linienscan mit einer Länge von 600 μm eine konstante Ablationstiefe von ca. 20 μm erreichte, siehe Bild 7-5. Der Vorteil eines Linienscans im Vergleich zum Spot-Modus liegt prinzipiell im erhöhten Ablationsvolumen je Tiefenlage. Bei sonst gleichen Messeinstellungen stellt ein Linienscan eine Aneinanderreihung von einzelnen Spot-Ablationen dar, wobei die Anzahl der Messsignale (cps: counts per second) im Vergleich zu einer Spot-Ablation entsprechend um ein Vielfaches höher ausfallen. Zur Auswertung der Ablationsergebnisse werden sogenannte Nettosignale verwendet. Nettosignal bedeutet hierbei, dass bei jeder Messung das Anfangs- bzw. Untergrundsignal vor dem eigentlichen Ablationsbeginn vom Bruttosignal abgezogen wird. Die kompletten Messeinstellungen sind in Tabelle 4-5 in Kapitel 4.8 abgebildet. Durch vierfache Wieder-

holung des Linienscans an gleicher Stelle konnte nach ca. vier Minuten ein Tiefenabtrag von ca. 80 μm ($= 4 \times 20 \mu\text{m}$) mittels Konfokalmikroskops (siehe hierzu Kapitel 4.3.2) gemessen werden, siehe Bild 7-6.



Bild 7-5: Mikroskopaufnahme (Draufsicht) eines Linienscans des Lasers an einer Beschichtungssprobe

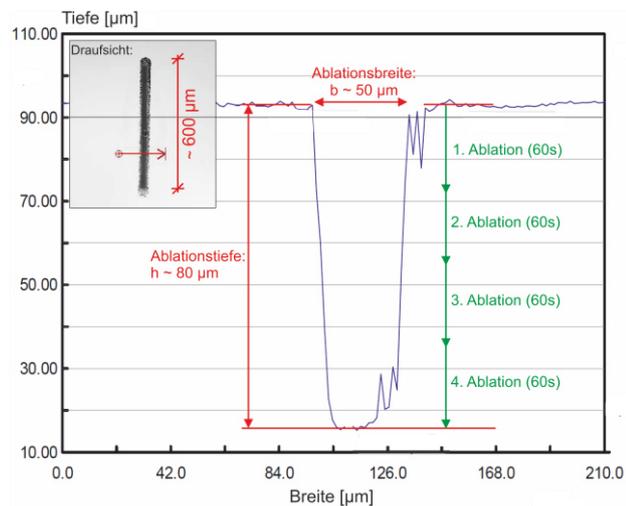


Bild 7-6: Tiefenprofil (Querschnitt) eines Linienscans inklusive quantitativer Auswertung der Abmessungen

Bei allen untersuchten Beschichtungsproben wurde Material von beiden Beschichtungsseiten (PL- und H₂O-Seite) bis in eine Tiefe von 80 μm ablatiert. Eine Ausnahme stellte die REF-Probe dar, da hier an beiden Beschichtungsoberflächen Reinstwasser (H₂O) anlag. Prinzipiell dienen die Ergebnisse der H₂O-Seite im Vergleich zur PL-Seite als Plausibilitätskontrolle und um das Grundsignal der Beschichtung zu dokumentieren. In Bild 7-7a ist beispielhaft die „H₂O-Seite“ (Stahl-Seite) einer Beschichtung inkl. Ablationskrater dargestellt. Im Vergleich zu Bild 7-7b, wo sich die „PL-Seite“ (Luft-Seite) infolge der Kristallbildung als heterogene Oberfläche darstellt, ist die Oberfläche hier ablagerungsfrei und sehr ebenmäßig. Abweichend zur REF-Serie wurden beim Ausbau der Prüfserien A-C Kristallbildungen auf der zur Porenlösung (PL) zugewandten Beschichtungsoberfläche festgestellt, vergleiche Bild 7-7b. Da die oberflächlich vorhandenen Kristalle bei keinen Proben vor einer Ablation entfernt wurden, ist mit erhöhten Signalstärken im oberflächennahen Bereich zu rechnen. Beide Bilder wurden mit Hilfe eines Konfokalmikroskops aufgenommen.

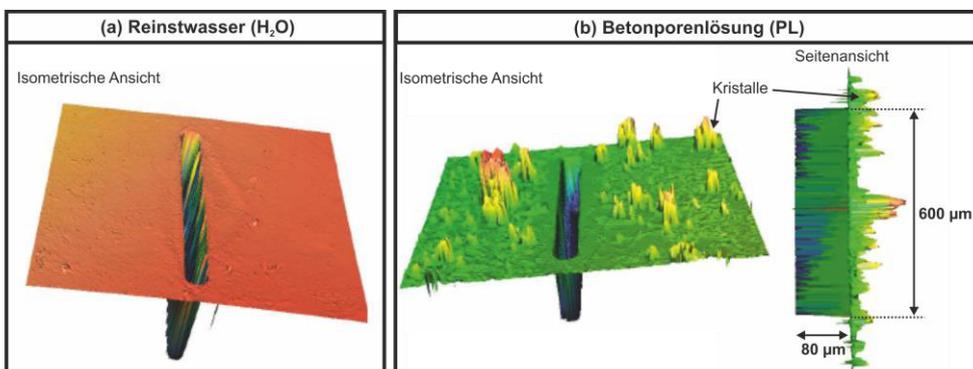


Bild 7-7: Beispielhafte dreidimensionale Darstellung ablatierter Beschichtungsoberflächen: (a) Seite zum Reinstwasser (H₂O), (b) Seite zur Porenlösung (PL)

In Bild 7-7b ist in der Seitenansicht anhand der scharfen Unterkante des Ablationskraters zu erkennen, dass die finale Ablationstiefe von 80 μm sehr konstant über den Linienscan erreicht wurde. In Bild 7-8 sind die an einer Stichprobe mittels Konfokalmikroskop gemessenen Ist- und Soll-Ablationstiefen gegenübergestellt. Die lineare Regression mit einem Bestimmungsmaß von $R^2 = 0,99$ lässt wiederum auf konstante Ablationstiefen schließen.

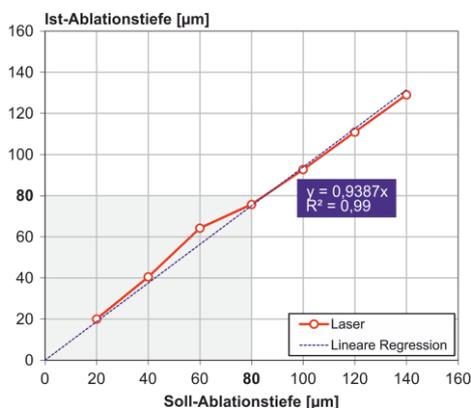


Bild 7-8: Zusammenhang zwischen der Anzahl der Ablationsdurchläufe und erreichter Ablationstiefen im Linienscan-Modus

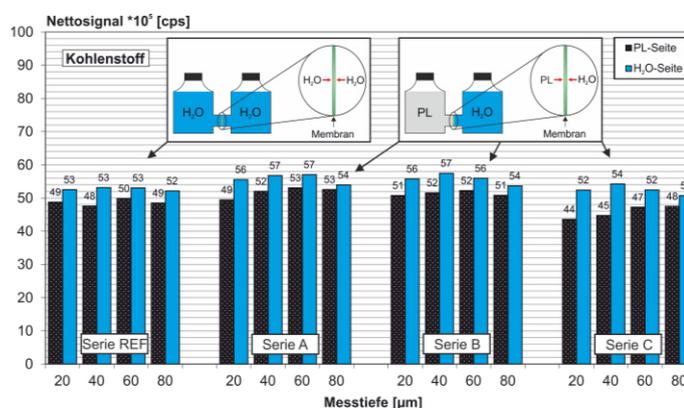


Bild 7-9: Vergleich von nach Ende der Diffusionsversuche via LA-ICP-MS ermittelter tiefengestaffelter Nettosignale für das C^{12} – Kohlenstoffatom der Referenzserie (REF) und der Prüferien (A-C)

Als finaler Beweis für ein konstantes Ablationsvolumen über die Tiefe wurden die Nettosignale für das C^{12} – Kohlenstoffatom für jeden Linienscan ausgewertet, siehe Bild 7-9. Die Signale für das C^{12} – Kohlenstoffatom stammen aus den kohlenstoffhaltigen Polymerketten des Epoxidharzes. Ein konstantes Nettosignal für das C^{12} – Kohlenstoffatom über alle Messtiefen impliziert einen konstanten Materialabtrag. Der visuelle Eindruck eines konstanten C^{12} – Signals aus Bild 7-9 wird durch den geringen berechneten Variationskoeffizienten von $v = 6\%$ über alle untersuchten Serien hinweg bestätigt (Mittelwert $\mu = 52$ cps, Standardabweichung $\sigma = 3$ cps). Anhand der Versuchsergebnisse kann somit festgehalten werden, dass mit den gewählten Messeinstellungen bei jedem Ablationsvorgang das gleiche Volumen an Beschichtungsmaterial abgetragen wird. Dieser Sachverhalt erlaubt eine direkte Vergleichbarkeit der detektierten Messsignale unabhängig von der Messtiefe auch für alle anderen analysierten Elemente.

Nachfolgend sind die Ergebnisse für die aufgrund der Porenlösungszusammensetzung relevanten Elemente dargestellt (Na^+ , Cl^- , Ca^{2+}), siehe Bild 7-10. Bedingt durch den hohen initialen Eigenchloridanteil des Epoxidharzes selbst (siehe Kapitel 3.1), fallen die Nettosignale für Chlor im Vergleich zu allen anderen Elementen sehr hoch aus ($>10^6$ cps). Folglich ist auch die Empfindlichkeit für neue und damit nachträglich eingedrungene Chloride sehr niedrig, d.h., die Nachweisgrenze ist extrem hoch. Da die Anfangssignale bis 20 μm im Vergleich zu den restlichen Signalen z.T. um ein Vielfaches höher ausfallen, sind die Nettosignale im logarithmischen Maßstab dargestellt.

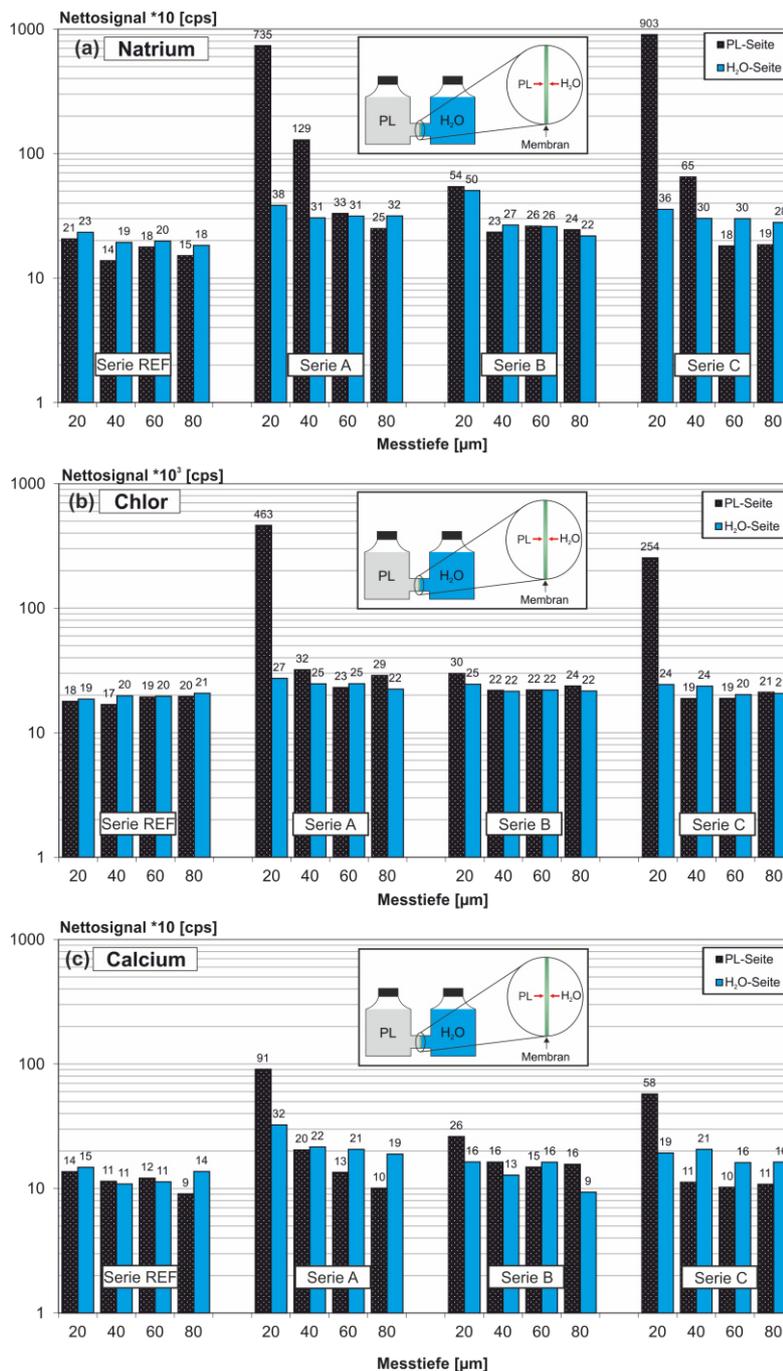


Bild 7-10: Vergleich von nach Ende der Diffusionsversuche via LA-ICP-MS ermittelter tiefengestaffelter Nettosignale verschiedener Ionen der Referenzserie (REF) und der Prüfserien (A-C):
 (a) Natrium (Na^{23})
 (b) Chlor (Cl^{35})
 (b) Calcium (Ca^{40})

Die Signalstärken fallen speziell bei der Erstablation (bis 20 µm) bei der PL-Seite der Serien A-C am höchsten aus. Ursache sind die bereits erwähnten Salzablagerungen an der untersuchten Beschichtungsoberfläche. Der hohe anfängliche Signalausschlag ist jedoch spätestens beim dritten Linienscan (ab einer Tiefenlage von 60 µm) nicht mehr vorhanden. Ab einer Tiefenlage von 60 µm bewegen sich die Signalstärken im Bereich des Grundsignals, d.h. auf dem Niveau der REF-Serie bzw. im Messbereich der Ergebnisse der jeweiligen H₂O-Seite. Auf Grundlage der erzielten Einzelergebnisse kann

über die Versuchslaufzeit der Diffusionsversuche von fast vier Monaten davon ausgegangen werden, dass ein Ionentransport unabhängig vom untersuchten Element bis maximal 60 μm stattgefunden hat. Da die einzelnen Proben erst nach Ende der Versuchsdauer einmalig untersucht wurden, können keinerlei Aussagen über das zeitabhängige Eindringverhalten gemacht werden. Dieser Fragestellung wird im nachfolgenden Kapitel 7.4 nachgegangen.

7.4 Analyse zum zeitabhängigen Ionentransport mittels Laserablation

7.4.1 Versuchsaufbau

Zur Untersuchung des zeitlichen Eindringverhaltens verschieden geladener Ionen wurde ein spezieller Versuchsaufbau entwickelt. Hierbei galt es, verschiedene Randbedingungen und messtechnische Anforderungen zu berücksichtigen:

- Aufgrund der Versuchsergebnisse aus Kapitel 7.3 ist eine erhöhte Auflösung bei den Ablationstiefenschritten im Bereich $< 60 \mu\text{m}$ notwendig.
- Der hohe Eigenchloridgehalt des Epoxidharzes selbst, als auch die hohe messtechnische Nachweisgrenze für Chlor (Cl^-) bedingen eine alternative/indirekte Analysemöglichkeit.
- Weiterhin muss zur zeitlichen Verfolgung des Eindringverhaltens von Elementen die Möglichkeit bestehen, immer die gleiche Probe in zeitlichen Abständen zu untersuchen.

Zur Untersuchung wurden drei Prüflösungen und damit drei Prüfserien definiert. Zum Einsatz kamen eine 10%ige Natriumchloridlösung (NaCl), eine 10%ige Natriumiodidlösung (NaI) sowie eine Referenzserie mit Reinstwasser (H_2O). Eine Prüfserie umfasst drei Einzelproben. Die Verwendung von Iod anstatt Chlor hat diverse Vorteile. Iod ist aufgrund seiner hohen Atommasse von 127 u im Vergleich zu Chlor (35 u) in der Massenspektroskopie leichter zu detektieren und hat als Ion die gleiche Ladung wie Chlor (Cl^- vs I^-). Die Diffusionseigenschaften von NaCl und NaI sind nicht zuletzt aufgrund ähnlicher Atomradien vergleichbar [LAY06]. Iod ist kein Bestandteil des Ausgangsmaterials und dient in den durchgeführten Untersuchungen als eine Art Indikator. Das Probenmaterial ($30 \times 30 \text{ mm}^2$ große epoxidharzbeschichtete Edelstahlstücke) wurde aus unterschiedlichen epoxidharzbeschichteten Edelstahlplatten (ca. $100 \times 100 \text{ mm}^2$, siehe Kapitel 4.2.2) ohne Wärmeentwicklung herausgesägt. Damit für alle neun Einzelproben die gleichen Schichtdicken gelten, wurden für alle drei Prüfserien epoxidharzbeschichtete Edelstahlplatten mit einer einheitlichen Schichtdicke von ca. 500 μm verwendet. Als Prüflösungsreservoir wurde ein PP-Röhrchen benutzt. Dieses wurde mit einem kontinuierlichen Anpressdruck (über eine Klemmvorrichtung) auf die Oberfläche der Epoxidharzbeschichtung gedrückt. Um den Spalt zwischen PP-Röhrchen und Epoxidharzbeschichtung abzudichten, wurde ein Ring aus dünnem Wachspapier benutzt. Bild 7-11 zeigt eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

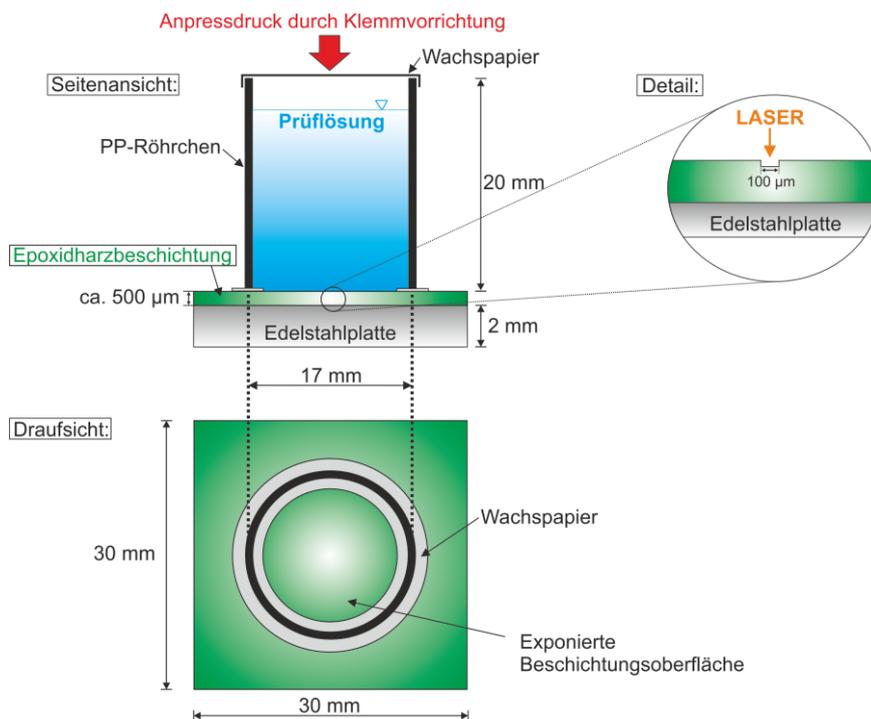


Bild 7-11: Schematischer Versuchsaufbau zur Untersuchung des Eindringverhaltens verschieden geladener Ionen mittels LA-ICP-MS

Die Füllhöhe der Prüflösungen wurde für alle Serien gleich eingestellt. Um Verdunstungen während der Versuchslaufzeit zu verhindern, wurden die Prüflösungen mit Wachspapier abgespannt. Das Konzept des Versuchsaufbaus erlaubt eine Dauerbeaufschlagung mit Prüflösungen als auch temporäre Laserablationen (LA-ICP-MS) nach Entfernen der PP-Röhrchen. Die Gesamtdauer zwischen Versuchsstopp und Versuchsfortsetzung (Messfenster), d.h. der Zeitraum zwischen dem Entfernen der PP-Röhrchen, der Messung inkl. Vorbereitung und des Wiederbefüllens des PP-Röhrchen lag in der Regel bei circa 4 Stunden. Letztlich wurde die exponierte Beschichtungsfläche und damit die Probengröße gerade so groß gewählt, dass erstens über den Versuchszeitraum genügend Platz für zahlreiche Ablationen im Spot-Modus (Durchmesser: ca. 100 µm) vorliegt und zweitens alle neun Probekörper Platz in der Messzelle der LA-ICP-MS haben. Somit konnte sichergestellt werden, dass die Messbedingungen an jedem Messtag serienübergreifend identisch waren (z.B. Untergrundsignal, siehe Kapitel 7.3).

Die kompletten Messeinstellungen sind in Tabelle 4-6 in Kapitel 4.8 abgebildet. Durch zehnfache Wiederholung des Punktskans an gleicher Stelle konnte nach ca. vier Minuten ein Tiefenabtrag von ca. 100 µm (= 10 × 10 µm) mittels Konfokalmikroskops (siehe hierzu Kapitel 4.3.2) gemessen werden (siehe Bild 7-12). In Bild 7-13 sind die an einer Stichprobe mittels Konfokalmikroskop gemessenen Ist- und Soll-Ablationstiefen gegenübergestellt. Die lineare Regression mit einem Bestimmungsmaß von $R^2 = 0,99$ bestätigt eine konstante Ablationstiefe.

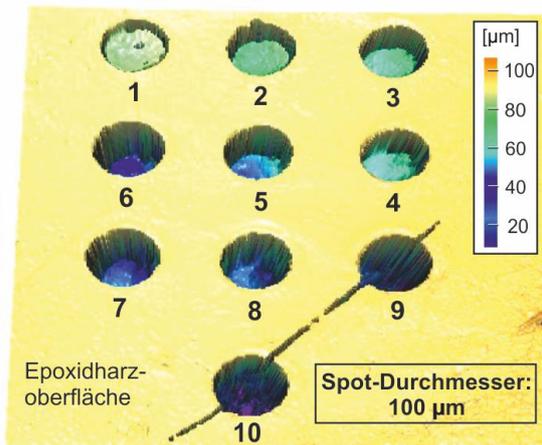


Bild 7-12: Mikroskopaufnahme (isometrische Ansicht) der Spot-Ablationen. Die Nummerierungen stehen für die Anzahl der Ablationsdurchläufe.

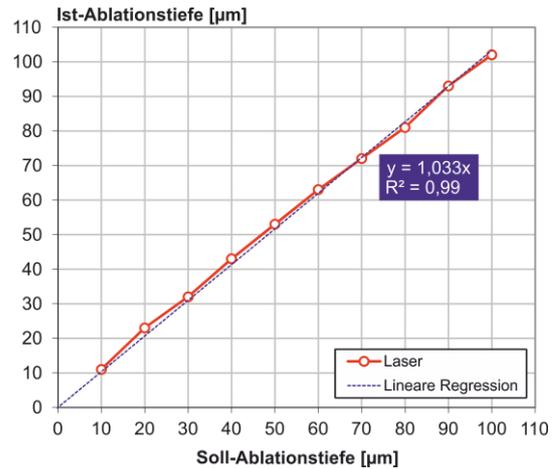


Bild 7-13: Zusammenhang zwischen der Anzahl der Ablationsdurchläufe und erreichter Ablationstiefen im Spot-Modus

Um ein konstantes Ablationsvolumen auch im Spot-Modus über die Tiefe nachzuweisen, wurden analog Kapitel 7.3 für jede Einzelprobe an jedem Messtag die Nettosignale für das C^{12} - Kohlenstoffatom ausgewertet, siehe Bild 7-14.

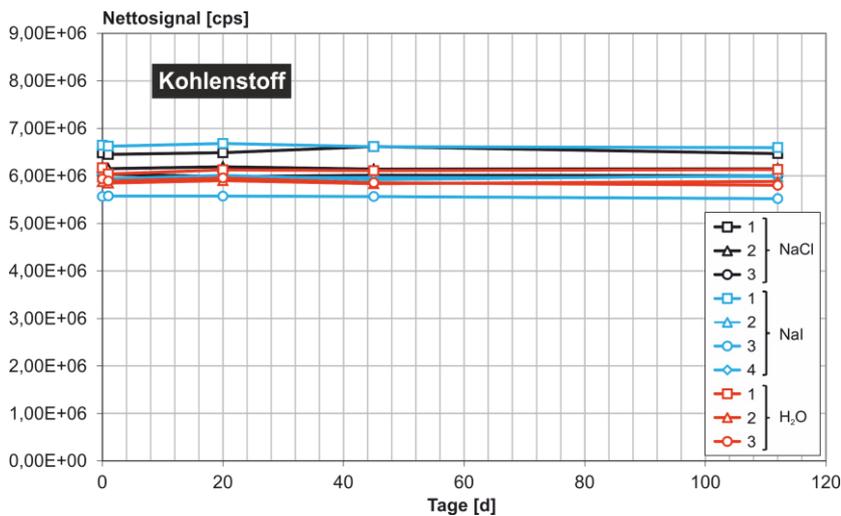


Bild 7-14: Vergleich der via LA-ICP-MS über die Zeit ermittelter Nettosignale für das C^{12} – Kohlenstoffatom für alle Prüfserien

Die über die Versuchsdauer gemessenen Nettosignale für das C^{12} - Kohlenstoffatom unterscheiden sich nur marginal. Die Ergebnisse lassen auf einen konstanten und nicht tiefenabhängigen Materialabtrag schließen. Eine direkte Vergleichbarkeit der detektierten Messsignale ist damit serienübergreifend und zeitunabhängig gegeben.

7.4.2 Ergebnisse zum zeitlichen Eindringverhalten verschieden geladener Ionen

Nachfolgend sind für je eine Probe jeder Prüfserie exemplarisch die Analyseergebnisse dargestellt, siehe Bild 7-15 bis 7-17. Eine Zusammenstellung aller Versuchsergebnisse ist im Anhang D: „Laserablation“ zu finden. Zu verschiedenen Messzeitpunkten sind je nach untersuchtem Element die Nettosignale (cps) über die Messtiefe abgebildet. In Bild 7-15 sind die Ergebnisse für die Referenzserie mit

Reinstwasser (H_2O) als Prüflösung zusammengefasst. Die drei Diagramme (Bild 7-15a - c) unterscheiden sich lediglich durch das analysierte Element. Prinzipiell werden in Diagramm (a) die Analyseergebnisse für das Element Natrium (Na^{23}), in Diagramm (b) für das Element Chlor (Cl^{35}) und in Diagramm (c) für das Element Iod (I^{127}) gezeigt.

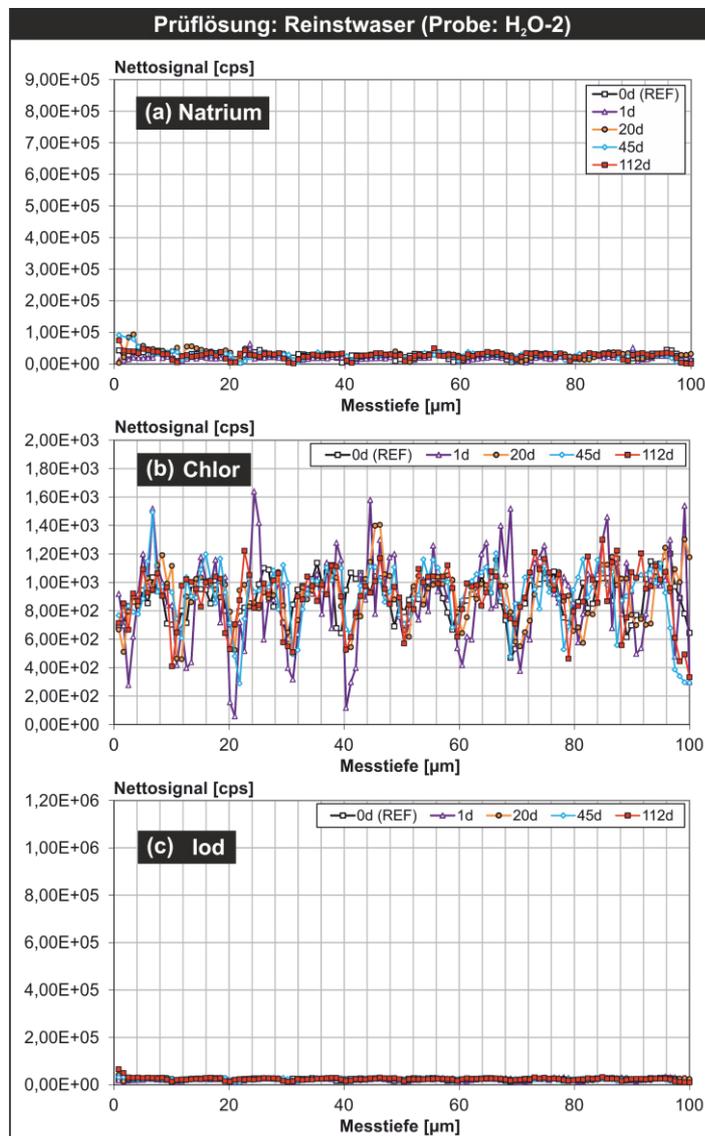


Bild 7-15: Vergleich via LA-ICP-MS ermittelter tiefenabhängiger Nettosignale verschiedener Ionen der Referenzserie „ H_2O “:
 (a) Natrium (Na^{23})
 (b) Chlor (Cl^{35})
 (c) Iod (I^{127})

Die Ergebnisse der Referenzserie (H_2O) dienen zur Plausibilitätskontrolle der Testmethode. Da das eingesetzte Reinstwasser keine bzw. nur minimale Spuren von Natrium-, Chlorid- bzw. Iodidionen beinhaltet, sollte die Elementanalyse des ablatierten Beschichtungsmaterials außer für Chlor keine nennenswerten Signale liefern. Diese Annahme traf für Variante (a) Natrium und (c) Iod erwartungsgemäß zu, siehe Bild 7-15a und c. Entsprechend wurde im Fall (b) ein durchgehendes Grundsignal für Chlor gemessen. Das hohe mittlere Grundsignal von ca. $1,0 \cdot 10^3$ cps wird durch den hohen Eigen-

chloridgehalt des Epoxidharzes (Epichlorhydrin) selbst verursacht und ist letztlich auch für die hohe Nachweisgrenze von Chlor verantwortlich.

In Bild 7-16 sind die Analyseergebnisse für die Prüflösungen NaCl (li.) und NaI (re.) zum direkten Vergleich nebeneinander angeordnet.

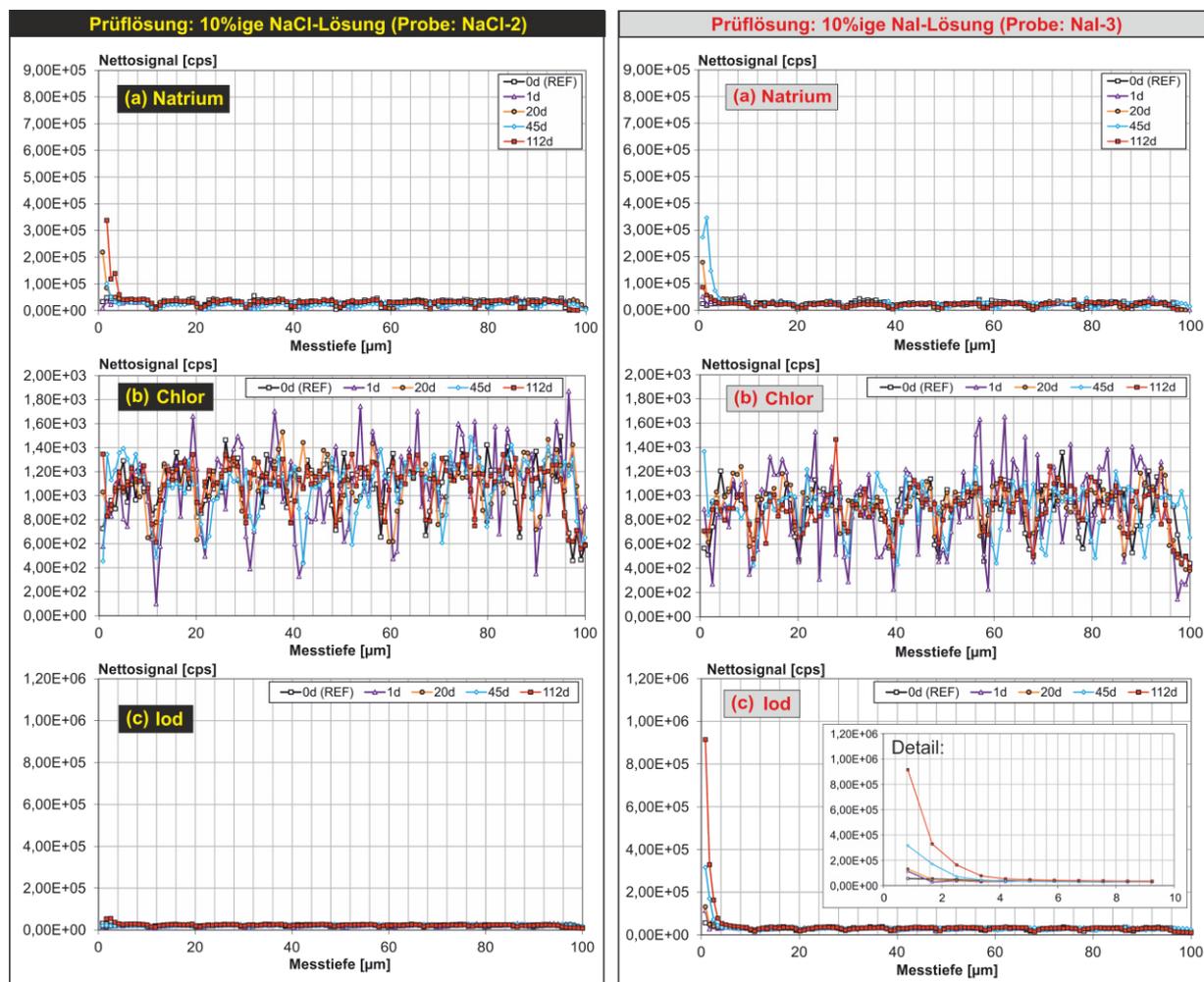


Bild 7-16: Vergleich via LA-ICP-MS ermittelter tiefenabhängiger Nettosignale verschiedener Ionen der Prüferserie „NaCl“ (li.) und „NaI“ (re.):

- (a) Natrium (Na^{23})
- (b) Chlor (Cl^{35})
- (c) Iod (I^{127})

Zur Plausibilitätskontrolle wurden bei allen drei Serien die gleichen Elemente untersucht. Das mittlere Chlorsignal bewegt sich serienübergreifend auf einem einheitlichen Niveau (vergleiche Bild 7-15 und 7-16). Bei Betrachtung der Natriumsignale beider Prüferserien in Bild 7-16 fällt auf, dass die Größenordnung und der Verlauf der Nettosignale im Bereich bis ca. 4 µm absolut vergleichbar sind, obwohl Natrium- und Chlorid- bzw. Iodidionen gegensätzliche Ladungen besitzen. Da in beiden Lösungen (NaCl und NaI) die gleiche Natrium-Konzentration vorherrscht, kann zusätzlich eingedrungenes Chlor aufgrund des hohen Chlor-Grundgehalts des Epoxidharzes nicht zuverlässig bestimmt werden. Das Analyseergebnis für Iod gestaltet sich anders. Hier konnte eindeutig ein zeitliches Eindringen von Iod in die Epoxidharzbeschichtung beobachtet werden, Bild 7-16c für NaI. Nach einer Versuchslaufzeit von 112 Tagen konnte eine NaI-Aufnahme bis in eine Beschichtungstiefe von ca. 4 µm nachgewiesen

werden. Da die erreichte Tiefenlage mit den Analyseergebnissen zum Natrium zusammenpasst (vergleiche Versuchserien NaCl versus NaI in Bild 7-16), ist davon auszugehen, dass beide Elemente gleichzeitig bzw. zusammen in das Beschichtungsmaterial eingedrungen sind.

Die Ergebnisse zur maximalen Eindringtiefe für die NaI-Prüfserie über die Messzeitpunkte von 0d, 20d, 45d und 112d sind in Bild 7-17 zusammengefasst. Die Daten für 1d wurden bei dieser Auswertung nicht berücksichtigt, da das geplante Messfenster (siehe Kapitel 7.4.1) von vier Stunden erheblich überschritten wurde. Als Ursprung im Diagramm wurde der Datenpunkt $P = (x/y) = (0,0001/0,0001)$ verwendet. Für eine erste Abschätzung des Transportverhaltens wurden die vorhandenen Daten in einer Potenzregression verarbeitet. Die dargestellte Regressionsfunktion lieferte die bestmögliche Approximation an den vorhandenen Datensatz, siehe Bild 7-17.

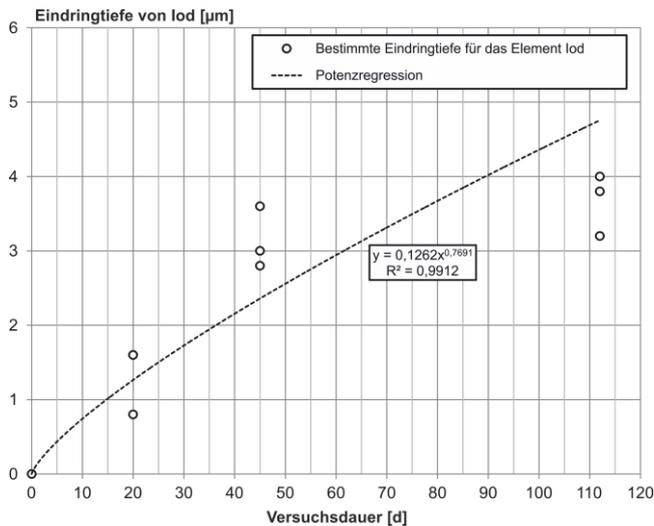


Bild 7-17: Auswertung der ermittelten Eindringtiefen vom Element Iod (I^{127}) in die untersuchte Epoxidharzbeschichtung (Versuchsaufbau siehe Bild 7-11, Prüfserie mit 10%iger Natriumiodidlösung)

Da die berechneten Daten aus der Regressionsfunktion die realen Messdaten für den letzten Datenpunkt (112d) erheblich überschreiten, ist anzunehmen, dass die verwendete Funktion bei einer zeitlichen Extrapolation die realen Eindringtiefen überschätzt. Unter der Annahme, dass die dargestellte Funktion eine valide Approximation realer Transportprozesse ist, würde der Transport von Iodiden durch die untersuchte Epoxidharzbeschichtung mit einer Schichtdicke von ca. $175 \mu\text{m}$ (Mindestschichtdicke gemäß [ASTM07]) mindestens 33 Jahre dauern. Dieser Wert unterstreicht die extrem hohe Barrierewirkung der Epoxidharzbeschichtung gegen angreifende Ionen, wie z.B. Chloride. Auch für Chloride sind vergleichbare Zeiträume zu erwarten.

7.5 Zusammenfassung zum Ionentransportverhalten in Epoxidharzen

Anhand von Diffusionsversuchen mittels Diffusionszellen wurde zuerst der theoretisch mögliche Ionentransport durch eine Epoxidharzbeschichtung (Membran) untersucht. Um einen Ionentransport durch die Membran zu ermöglichen, wurden zwei unterschiedliche Prüflösungen (Reinstwasser und künstliche Porenlösung) in die Prüfkammern einer Diffusionszelle eingefüllt. Ziel war der indirekte Nachweis eines Ionentransports durch Detektion einer ansteigenden Ionenkonzentration im Reinst-

wasser. Die Analyse des Reinstwassers mittels ICP-MS als auch die ermittelten pH-Werte indizierten, dass kein Ionentransport durch die Beschichtung stattgefunden hat. Im Nachgang des Versuchs konnte mit Hilfe der Laserablation (LA-ICP-MS) dann eindeutig nachgewiesen werden, dass ein Ionentransport durch die Beschichtung nicht stattgefunden hat. Jedoch gibt es Hinweise, dass die analysierten Elemente (Na^{23} , Cl^{35} , Ca^{40}) im Zeitraum von vier Monaten bis in eine maximale Tiefe von ca. 20 - 40 μm in die Beschichtung eingedrungen sind. Der hohe Eigenchloridgehalt der Epoxidharzbeschichtung selbst bedingte eine sehr hohe Nachweisgrenze bzw. eine geringe Sensibilität für zusätzlich/neu eingedrungene Chloridionen. Durch den Einsatz von Iod (I^{127}) anstatt Chlor (NaI vs. NaCl) wurde versucht, die geringe Empfindlichkeit für Chlor zu umgehen und Iod als eine Art „Marker“ zu benutzen. In zusätzlichen Versuchen konnte durch einen speziell entwickelten Prüfaufbau das Eindringverhalten relevanter Elemente (Na^{23} , Cl^{35} , I^{127}) über die Zeit beobachtet werden. Ziel war hier, das zeitabhängige Eindringverhalten der genannten Elemente zu erfassen. Unter Berücksichtigung aller drei Einzelproben der NaI -Prüfserie lag die Eindringtiefe von Iod nach 20 Tagen unter 2,0 μm , nach 45 Tagen unter 3,6 μm und nach 112 Tagen immerhin noch unter 4,0 μm . Die geringen Eindringtiefen auch über den Zeitraum von fast 4 Monaten, bei dem nach Kapitel 6 von einer Feuchtesättigung auszugehen ist, stehen für die sehr hohe Barrierewirkung der untersuchten Epoxidharzbeschichtung gegen eindringende Ionen.

Weiterhin ist anzumerken, dass in der Realität expositionsbedingte an der Betonoberfläche anstehende Chloride während der Einleitungsphase erst einmal die Betondeckung überwinden müssen, um den Bewehrungsstahl zu erreichen. Die zu erwartenden Chloridkonzentrationen auf Bewehrungshöhe liegen Größenordnungen unter denen einer 10%igen NaCl -Lösung. Die Dimension des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalts auf Bewehrungshöhe (vgl. Kapitel 2.1.2) liegt in der Regel im Bereich von 0,25 bis zu mehreren einstelligen Masseprozent bezogen auf Zement (M.-%/z). Die Eindringtiefen bzw. -geschwindigkeiten für Iodide / Chloride dürften in der Praxis deshalb weit unter den gemessenen Werten liegen. Berücksichtigt man die erwähnten praxisrelevanten Randbedingungen sowie Beschichtungsdicken von z.B. 175 μm (Mindestschichtdicke gemäß [ASTM07]), dann wird klar, dass eine intakte Epoxidharzbeschichtung über derzeit übliche geplante Nutzungsdauern eines Bauwerks (50 Jahre) eine hochwirksame Barriere gegen ankommende Chloride darstellen wird. Eine wesentliche Voraussetzung hierfür ist ein Nachweis der Langzeitstabilität der Barrierewirkung der Epoxidharzbeschichtung im alkalischen Milieu des umgebenden Betons. Dieser Fragestellung widmet sich Kapitel 10 anhand von Bauwerksuntersuchungen.

8 Untersuchungen zur Korrosionsinitiierung von ECR bei vorhandenen Fehlstellen

8.1 Allgemein

Die erläuterten Einflussgrößen auf den kritischen Chloridgehalt Cl_{crit} von Stahl im Beton (siehe Kapitel 2.1.3) deuten auf erhöhte kritische korrosionsauslösende Chloridgehalte für den Anwendungsfall von ECR hin. Der wesentliche Unterschied wird aufgrund der unterschiedlich großen exponierten Stahloberflächen vermutet, siehe Kapitel 3.4.4. Bei ECR sind im Vergleich zu unbeschichtetem Bewehrungsstahl (BSt) nur die kleinen Fehlstellen dem Elektrolyten ausgesetzt. Da auch bei BSt nachgewiesen wurde, dass der kritische Chloridgehalt hin zu kleiner werdenden Probekörpergrößen überproportional ansteigt (siehe Bild 2-7), wird eine ähnliche Analogie für unterschiedliche Fehlstellengrößen bei ECR vermutet. Hinzu kommt, dass sandgestrahlte Stahloberflächen (wie beim Herstellungsprozess von ECR) im Vergleich zu unbehandeltem BSt einen höheren kritischen Chloridgehalt erwarten lassen, siehe Kapitel 3.4.4.

8.2 Versuchsaufbau

Um den Einfluss der Fehlstellengröße in der Epoxidharzbeschichtung von ECR auf den kritischen Chloridgehalt Cl_{crit} zu untersuchen, wurden nachfolgende Versuche in Kooperation mit dem INSTITUT FÜR BAUSTOFFE (IFB) der EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH (ETH ZÜRICH) durchgeführt. Hierzu wurden rund 5 - 10 cm lange Prüfkörper aus ECR hergestellt. Die beiden Schnittflächen der Stabsegmente wurden mit einem Zwei-Komponenten-Epoxidharz versiegelt, nachdem an einer Seite eine geschraubte Kabelverbindung als elektrischer Anschluss erstellt wurde. Daraufhin wurden in die ansonsten intakte Epoxidharzbeschichtung durch mechanisches Entfernen der Beschichtung definierte Fehlstellen eingebracht. Weitere Details zu den unterschiedlichen Versuchsserien wie z.B. Fehlstellengröße, Anzahl der Probekörper etc. sind in Tabelle 8-1 dargestellt. Insgesamt wurden 29 einzelne Probekörper untersucht.

Tabelle 8-1: Details über die künstlich eingebrachten Fehlstellen in die Epoxidharzbeschichtung (ECR)

Fehlstellengröße [mm ²]	Form der Fehlstelle	Ort der Fehlstelle	Anzahl der Probekörper [-]
0,95 ± 0,05	rund	Zwischenrippenbereich	6
3,1 ± 0,1	rund	Zwischenrippenbereich	10
9,6	rund	Zwischenrippenbereich	4
54	rechteckig	Teilweise Zwischenrippen- und Rippenbereich	9

Nach der Herstellung wurden die Stäbe stehend in eine gesättigte $Ca(OH)_2$ - Lösung (ohne Chloride) eingetaucht. Das elektrochemische Potential jedes einzelnen Stabes wurde mit einem Datenlogger-System automatisch jede Stunde aufgezeichnet. Als Referenzelektroden kamen eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) bzw. eine Ag/AgCl - Elektrode zum Einsatz. In Bild 8-1 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

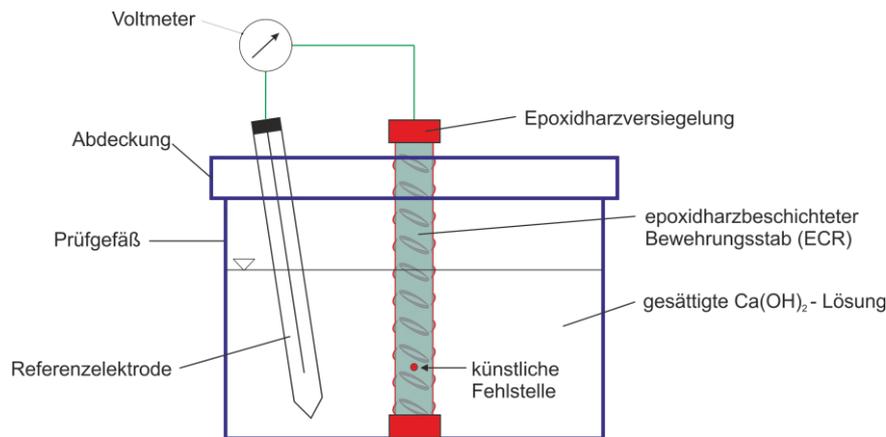


Bild 8-1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des kritischen Chloridgehalts bei ECR mit künstlichen Fehlstellen

Nach einer Vorlagerungsdauer von mindestens vier Wochen erreichten die Stahl-Potentiale ein Niveau von circa $-120 \pm 50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, welches als passiver Zustand des in der Fehlstelle exponierten Stahls gewertet wurde. Anschließend wurde die Chloridkonzentration der gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung durch Zugabe von NaCl stufenweise erhöht. Die erste Konzentration wie auch alle weiteren Schrittgrößen lagen bei 0,025 M. Die insgesamt 29 untersuchten Proben wurden in zwei separate Serien unterteilt. Bei der ersten Serie betrug das Intervall bis zu einer weiteren Erhöhung der Chloridkonzentration von Beginn an bis zu einer Konzentration von 0,050 M zwei Tage. Danach wurde das Intervall von zwei Tagen auf eine Woche verlängert. Bei der zweiten Serie lag das Intervall von Anfang an konstant bei einer Woche.

Zur Lösungsherstellung wurde vollentsalztes Wasser verwendet. Von einer Belüftung der Lösung wurde abgesehen. Die Raum- wie auch Lösungstemperatur lag bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Um den Luftaustausch und letztlich die Carbonatisierung der Lösung zu reduzieren, wurde der Behälter mit einem Deckel verschlossen, siehe auch Bild 8-1. Eine Carbonatisierung konnte anhand wöchentlicher pH-Wert-Messungen über den gesamten Versuchszeitraum nicht festgestellt werden.

Sobald bei einem Probekörper eine signifikante Potentialänderung hin zu negativeren Werten auftrat, wurde eine Korrosionsinitiierung angenommen. Zusätzlich wurde der Probekörper entnommen und die exponierte Stahloberfläche visuell untersucht. Die zum Zeitpunkt des sogenannten Potentialabfalls (Potential-Drop) vorliegende Chloridkonzentration wurde näherungsweise als kritische Chloridkonzentration Cl_{crit} gewertet. In vielen Fällen betrug die registrierten Potentialabfälle ausgehend vom initialen passiven Level ca. 200 mV. In einigen Fällen wurden sogar Potentialabfälle von mehr als 400 mV beobachtet. Bei der Mehrheit der Probekörper traten sprunghafte Potentialabfälle bereits in den ersten Stunden nach Erhöhung der Chloridkonzentration auf, wobei vereinzelt auch ein über Tage stattfindender Abfall registriert wurde.

8.3 Ergebnisse zum fehlstellenabhängigen kritischen Chloridgehalt bei ECR

Die Auswertung des kritischen Chloridgehalts in Form des Verhältnis Cl/OH^- ist in Bild 8-2 über die Fehlstellengröße dargestellt. Die in Kooperation mit der ETH ZÜRICH erzielten Ergebnisse wurden vorab dieser Arbeit bereits veröffentlicht, siehe [KESS15].

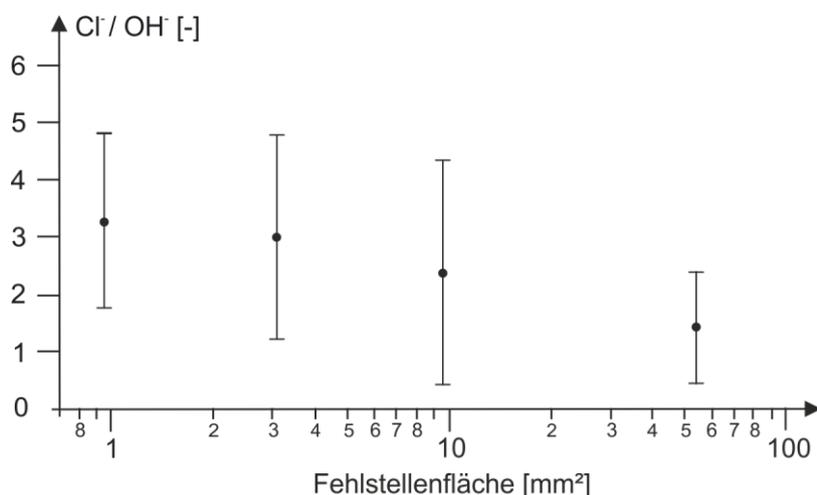


Bild 8-2: Kritischer Chloridgehalt in Abhängigkeit der Fehlstellengröße von ECR (Mittelwerte und Standardabweichung) [KESS15]

Im gezeigten Diagramm liegt ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Chlorid-/Hydroxidionen, welches als Kenngröße für die Korrosionsinitiierung angesehen werden kann, und dem Logarithmus der Fehlstellenfläche bis circa 10 mm² vor. Für größere Defektflächen scheint sich die Beziehung tendenziell abzuschwächen. Dennoch ist klar zu erkennen, dass der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt Cl_{crit} hinzu kleiner werdenden exponierten Stahloberflächen zunimmt. Die erhöhte Anfälligkeit für Korrosion je größer die Fehlstellenfläche ist, kann damit erklärt werden, dass auch die Wahrscheinlichkeit für die Präsenz lokaler Schwachstellen (bevorzugte Orte zur Initiierung von Lochfraßkorrosion) mit zunehmender exponierter Stahlfläche ansteigt [BUR96, LI04]. Letztlich ist die Wahrscheinlichkeit der Präsenz metallurgischer Fehlstellen (z.B. Einschlüsse oder Gitterfehler) bei einem epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstahl der Länge L mit einem maximalen Fehlstellenanteil auf der Baustelle von 2% (exponierte Stahloberfläche = 2%) im Vergleich zu einem unbeschichteten Bewehrungsstahl der gleichen Länge L (exponierte Stahloberfläche = 100%) als weitaus geringer einzuschätzen. Allein dieser Umstand bedingt aus statistischer Sicht einen erhöhten kritischen Chloridgehalt für ECR.

Der von HAUSMANN [HAUS67] häufig zitierte Grenzwert für das Verhältnis von Chlorid-/Hydroxidionen bei dem eine Korrosionsinitiierung stattfindet, liegt bei 0,6. Für seine Untersuchungen wurden Probekörper mit einer exponierten Stahloberfläche von circa 50 cm² eingesetzt. Einen umfassenden Überblick zu diversen experimentellen Studien hinsichtlich Cl_{crit} in Lösung liefert der Beitrag von ANGST [ANG09]. Typische Werte für einen kritisches Chlorid-/Hydroxidionen-Verhältnis lagen hier unterhalb 1,0. Bei Fehlstellen im Zentimeterbereich ist anzunehmen, dass der kritische Chloridgehalt im Vergleich zu Literaturdaten zur chloridinduzierten Bewehrungskorrosion entweder gleichwertig oder sogar leicht höher ausfällt. Es bleibt zu bemerken, dass Fehlstellen in ECR üblicherweise durch Transport oder Baustellenhandling (z.B. Kratzer) verursacht werden und dementsprechend nur wenige Quadratmillimeter groß sind. Die Ergebnisse aus Bild 8-2 zeigen, dass die kritischen Chloridkonzentrationen für Fehlstellen bis 3 mm² im Vergleich zu unbeschichteten Bewehrungsstahl auch unter Berücksichtigung der großen Streuungen generell höher ausfallen. Die großen gegenwärtigen Streuungen sind im Vergleich zu früheren Arbeiten mit Experimenten zu lokalen Korrosionserscheinungen [BUR96, LI04, ANG11] als normal zu bewerten. Speziell bei

ANGST [ANG11] wurden generell mit zunehmend kleiner werdenden exponierten Stahloberflächen (Probekörpergrößen) höhere Streuungen gemessen. Der Grund hierfür liegt wiederum in der größenabhängigen Wahrscheinlichkeit für die Präsenz lokaler Schwachstellen (bevorzugte Orte zur Korrosionsinitiierung) auf den untersuchten Probekörpern.

Da die Korrosionsinitiierung nicht immer direkt nach einer Chloridzugabe einsetzte und zum Teil auch ein paar Tage dauerte, ist nicht auszuschließen, dass die Länge des Zeitraumes zwischen den Chloridzugaben einen Effekt auf die ermittelten kritischen Chloridgehalte hat. Aus diesem Grund sollten die angegebenen Cl_{crit} - Werte mit Vorsicht interpretiert werden. Dennoch wird vermutet, dass auch bei länger gewählten Intervalldauern der generelle Trend von ansteigenden kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalten mit kleiner werdenden Fehlstellen unverändert erhalten bleibt.

In Bild 8-3 ist die statistische Auswertung des kritischen Chloridgehalts anhand der 12 Einzelmesswerte der 2. Serie für die Fehlstellengrößen bis 3 mm^2 abgebildet.

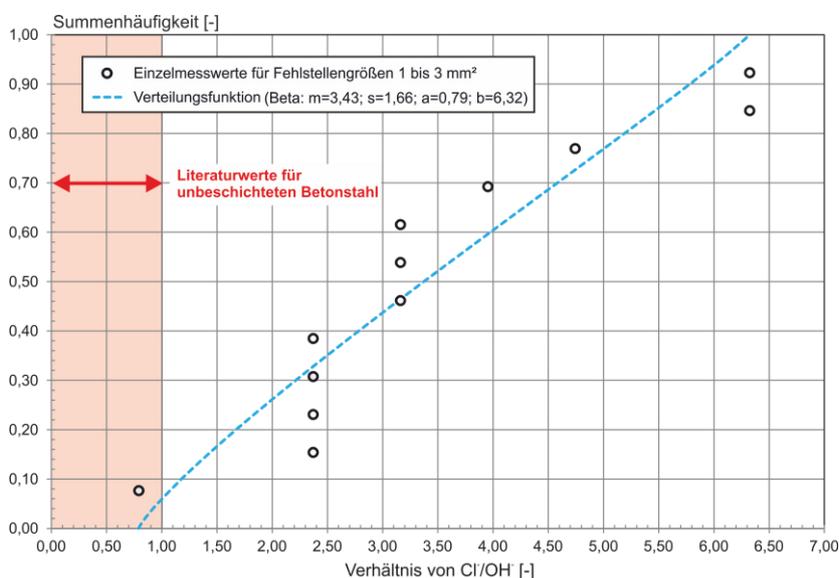


Bild 8-3: Statistische Auswertung des kritischen Chloridgehalts anhand der Einzelmesswerte für die Fehlstellengrößen 1 bis 3 mm^2

Die statistische Quantifizierung der Einzelmesswerte ergab eine Beta-Verteilung. Der Mittelwert der Verteilung liegt bei einem Cl/OH - Verhältnis von 3,43, die MIN und MAX Werte liegen bei 0,79 und 6,32. Lediglich der minimale Einzelwert von 0,79 unterschreitet hierbei den in der Literatur beschriebenen Grenzwert für unbeschichteten Betonstahl von 1,0, siehe Bild 8-3. Berücksichtigt man zudem, dass die Werte für Cl_{crit} in Lösungsversuchen im Vergleich zu realen Werten in Betonversuchen überschätzt werden (siehe Kapitel 2.1.3), dann wird klar, in welcher Größenordnung die Vorteile von ECR mit kleinen Fehlstellen ($< 3 \text{ mm}^2$) im Vergleich zu BSt liegen.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse darf angenommen werden, dass die Einleitungs- bzw. Initiierungsphase für Korrosion an kleinen Fehlstellen ($< 3 \text{ mm}^2$) in der Beschichtung von ECR tendenziell länger ist, als dies bei BSt der Fall wäre ($ESL_{INI} > 0$, siehe Bild 1-2).

Aufgrund von Bild 8-2 kann davon ausgegangen werden, dass die tolerierbare Chloridkonzentration in der Betonporenlösung bei Fehlstellen mit einer Fläche kleiner als ca. 3 mm^2 mindestens um einen

Faktor 1,5 höher ist als bei normalem Betonstahl. Für gewöhnlichen Bewehrungsstahl kann für Cl_{crit} in Masseprozent nach GEHLEN [GEH08] von einer Betaverteilung mit einem Mittelwert von $m = 0,6$ und einer Standardabweichung von $s = 0,15$ ausgegangen werden. In ersten nach [GEH00] durchgeführten Lebensdauerberechnungen hätte ein um den Faktor 1,5 erhöhter Mittelwert von Cl_{crit} bei gleicher Standardabweichung (Betaverteilung: $m = 0,9$; $s = 0,15$) einen erheblichen Einfluss auf die Einleitungsphase und damit auf ESL_{INI} . Für die Lebensdauerberechnung wurden folgende Modelleingangsparameter verwendet, siehe Tab. 8-2.

Tabelle 8-2: Verwendete Modelleingangsparameter zur Lebensdauerberechnung nach [GEH08]

Nr.	Variable	Bechreibung	Einheit	Verteilung*	Mittelwert m	Standardabweichung s
1	$C_{S,\Delta x}$	Ersatzoberflächenkonzentration bei XD3	[M.-%/z]	LogN	2,6	1,2
2	Δx	Tiefenlage der Ersatzoberflächenkonzentration	[mm]	BetaD $0 \leq \Delta x \leq 50$	8,9	5,6
3	$T_{IST}(K_e)$	Bauteiltemperatur	[K]	ND	282,0	7,0
4	$D_{RCM,0}$	Chloridmigrationskoeffizient eines CEM I mit $w/z = 0,45$	[mm ² /a]	ND	320,0	64,0
5	a	Altersexponent	[-]	BetaD $0 \leq a \leq 1$	0,30	0,12
6	d_c	Betondeckung bei XD3	[mm]	ND	55,0	8,0
7	C_{crit}	Kritischer Chloridgehalt	[M.-%/z]	BetaD $0,2 \leq C_{crit} \leq 2,0$	BSt : 0,60 bzw. ECR: 0,90	0,15
8	$b_e(K_e)$	Regressionsparameter	[-]	ND	4800	700
9	$T_{ref}(K_e)$	Referenztemperatur	[K]	C	293	-
10	k_t	Testparameter	[-]	C	1,0	-
11	t_0	Referenzzeitpunkt	[a]	C	0,0767	-

* LogN: Logarithmische Normalverteilung, ND: Normalverteilung, BetaD: Betaverteilung, C: Konstante

In der durchgeführten Modellrechnung unterschreitet die Variante BSt eine gewählte Zielzuverlässigkeit von $\beta = 0,5$ (Grenzstand der Gebrauchstauglichkeit für den Fall der Depassivierung) bereits nach 14 Jahren. Im angenommenen Fall eines erhöhten kritischen Chloridgehalts durch den Einsatz von ECR verlängert sich der Zeitraum auf 28 Jahre. Im Beispiel würde somit eine Erhöhung des kritischen Chloridgehalts von im Mittel 0,6 auf 0,9 M.-% Cl/z (siehe Tab. 8-2) bewirken, dass sich der Zeitraum der Einleitungsphase verdoppelt ($ESL_{INI} = 14$ Jahre), siehe Bild 8-4.

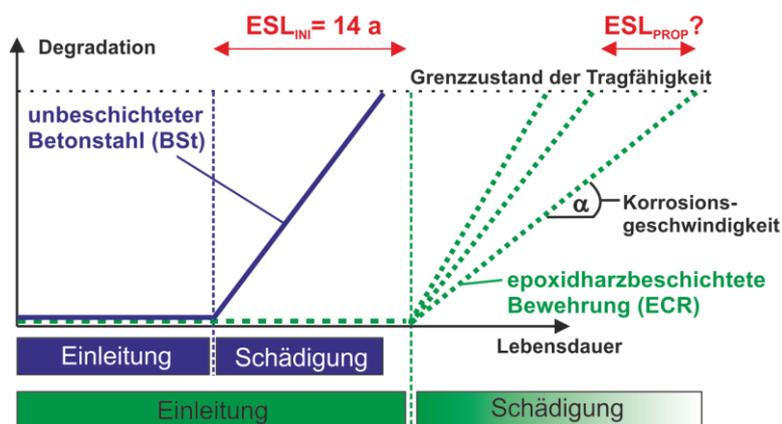


Bild 8-4: Schematische Darstellung des Einflusses einer Erhöhung des kritischen Chloridgehalts von im Mittel 0,6 auf 0,9 M.-% Cl/z (Beispiel gemäß Tab. 8-2), vergleiche auch Bild 1-2.

8.4 Zusammenfassung

Sind die normativen Anforderungen hinsichtlich der Qualität von ECR bis zum Einbau bzw. der Betonage auf der Baustelle eingehalten (z.B. nach [ASTM07]) und demnach 98% der Stahloberfläche intakt und fehlerfrei, dann sind maximal 2% der Stahloberfläche dem Elektrolyten ausgesetzt. Es bleibt zu bemerken, dass die genannte exponierte Stahloberfläche von 2% als pessimistisch gilt, da alle mit bloßem Auge sichtbaren Schäden innerhalb dieser 2% normgemäß auf der Baustelle mit einem Reparaturmaterial ausgebessert werden müssen [ASTM07]. Bei einem sonst gleichen, jedoch unbeschichteten Bewehrungsstahl (BSt) wären hingegen 100% der Stahloberfläche dem Elektrolyten ausgesetzt. Demnach muss die Wahrscheinlichkeit für lokale Schwachstellen bzw. metallurgische Fehlstellen (bevorzugte Orte zur Initiierung von Lochfraßkorrosion) bei sonst vergleichbaren Stabeigenschaften (hier: Durchmesser, Länge) bei BSt im Vergleich zu ECR wesentlich höher ausfallen („Flächeneffekt“). Hinzu kommt ein positiver Effekt für die exponierten Fehlstellenflächen von ECR aufgrund der durch Sandstrahlen mechanisch bearbeiteten Stahloberflächen. Durch das Sandstrahlen wird die Stahloberfläche erstens gereinigt und gleichmäßig, was zu einer Reduzierung lokaler Schwachstellen bzw. metallurgischer Fehlstellen führt („Sandstrahl-Effekt“), vgl. Kapitel 2.1.3. Letztlich ist der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt Cl_{crit} eng mit der Präsenz der zuvor genannten Schwachstellen bzw. den bevorzugten Orten zur Korrosionsinitiierung verknüpft.

Der Flächeneffekt ist im Wesentlichen für die Fehlstellen-Größenabhängigkeit der gemessenen erhöhten kritischen Chloridgehalte von ECR verantwortlich. Der „Sandstrahl-Effekt“ hebt bei ECR im Vergleich zu BSt generell das Niveau von Cl_{crit} , vgl. [LI01; MAM96; MOH05]. Die ermittelten Ergebnisse sind eine Überlagerung beider Effekte und bestätigen die in Kapitel 3.4.4 aufgestellten Hypothesen.

Anhand der erzielten Ergebnisse der Lösungsversuche kann festgehalten werden, dass durch den Einsatz von ECR mit maximalen Einzelfehlstellengrößen von 10 mm² im Vergleich zu BSt aufgrund zu erwartender erhöhter kritischer Chloridgehalte (Cl_{crit}) die Einleitungsphase (ESL_{INI}) und damit der Zeitraum bis zur Korrosionsinitiierung entscheidend verlängert wird. Je kleiner die gesamte Fehlstellenfläche und die maximale Einzelfehlstellengröße bei ECR, desto länger fällt die Dauer der

Einleitungsphase aus. Mit der konservativen Annahme einer Steigerung des Mittelwerts von Cl_{crit} um den Faktor 1,5 (siehe Tabelle 8-2) konnte mit einer überschlägigen Lebensdauerberechnung eine Verdopplung der Einleitungsphase nachgewiesen werden. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Lösungsversuchen in die Praxis ist anhand vergleichbarer Betonversuche noch zu verifizieren.

9 Untersuchungen zum aktiven Korrosionsverhalten von ECR

9.1 Allgemein

Vorab ein paar Bemerkungen zum Aufbau dieses Kapitels: Zur Untersuchung des aktiven Korrosionsverhaltens von ECR mit vorhandenen Fehlstellen wurde in einem ersten Schritt in Vorversuchen die kathodische Enthaftung anhand separater Laborversuche untersucht, siehe Kapitel 9.2. Anschließend wurden mittels numerischer Untersuchungen für verschiedene Anodengrößen unter Variation des Kathodenangebots funktionale Zusammenhänge zur Ermittlung relevanter Geometriekonstanten k abgeleitet, siehe Kapitel 9.3. Die abgeleiteten Zusammenhänge zu den Geometriekonstanten dienten später als Eingangsparameter für die nachfolgenden Modellrechnungen im Rahmen der Makrokorrosionsuntersuchungen, siehe Kapitel 9.4. Für eine umfassende Bewertung des Korrosionsverhaltens von ECR muss neben der Makrokorrosion auch die Mikrokorrosion betrachtet werden. Dieser Aufgabenstellung widmet sich Kapitel 9.5, in welchem auf Daten aus den Makrokorrosionsversuchen (Kapitel 9.4) zurückgegriffen und Aussagen zum Anteil der Mikrokorrosion getroffen werden. Die wichtigsten Zusammenhänge aus Kapitel 9 werden in Kapitel 9.6 abschließend zusammengefasst.

9.2 Vorversuche zur kathodischen Enthaftung der Beschichtung in Lösung/Beton

9.2.1 Versuchsaufbau

Die kathodische Enthaftung (Cathodic Disbondment, engl. CD) ausgehend von Fehlstellen in der untersuchten Epoxidharzbeschichtung wurde anhand zweier Arten von Probekörpern (CD-Platten und ECR, siehe Kapitel 4.2) und zweier Elektrolyten (Porenlösung und Beton) untersucht. Die Zusammensetzungen der Elektrolyte sind Anhang B: „Verwendete Betone und Betonporenlösungen“ zu entnehmen. Das Vorgehen zur Durchführung eines kathodischen Enthaftungsversuchs (CD-Test) wurde bereits in Kapitel 4.10.6 ausführlich beschrieben. Nachfolgend sind die von der Probekörperart und des eingesetzten Elektrolyten abhängigen Versuchsaufbauten dargestellt.

Enthaftungsversuche an epoxidharzbeschichteten Stahlplatten (CD-Platten):

Um die Enthaftung an fehlstellenbesetzten CD-Platten in chloridhaltiger Porenlösung zu untersuchen, wurden die vollflächig beschichteten Platten in einen Kunststoffbehälter eingetaucht. Das Lösungsniveau wurde so eingestellt, dass der notwendige elektrische Anschluss der Arbeitselektrode nicht mit der Porenlösung in Kontakt kam. Die Fehlstellenbohrungen wurden im unteren Drittel der Plattenfläche positioniert. Weitere Details zum klassischen Drei-Elektroden-Versuchsaufbau sind Bild 9-1 zu entnehmen.

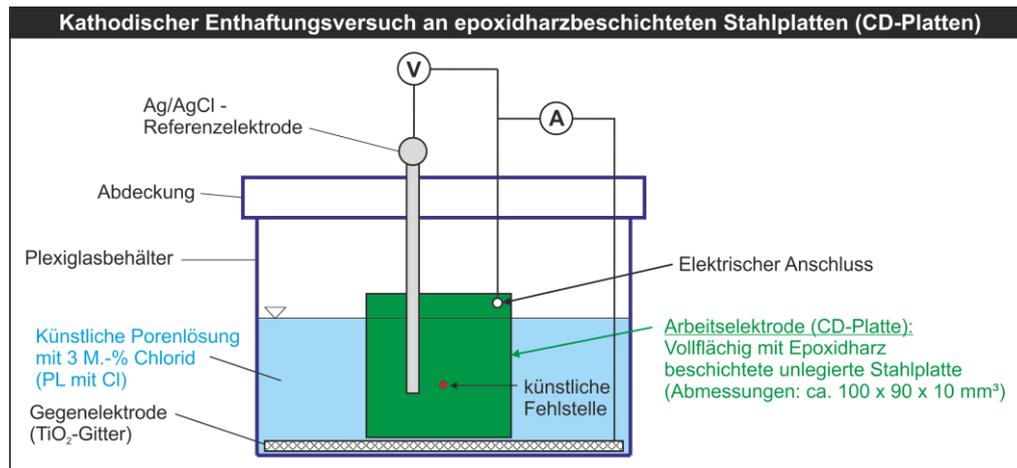


Bild 9-1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Durchführung eines kathodischen Enthaftungsversuchs an epoxidharzbeschichteten Stahlplatten (CD-Platten)

Vorteile der CD-Platten im Vergleich zu ECR ergeben sich durch deren plane Oberfläche und der dadurch einfachen und schnellen Ermittlung von Enthaftungsflächen. Etwaige Beeinflussungen des Enthaftungsprozesses durch den Kreisquerschnitt eines Rundstahls (ECR) bzw. dessen Rippengeometrien können hier ausgeschlossen werden. Vor Versuchsbeginn, d.h. vor Beginn der Polarisation, wurden die CD-Platten für einen Monat in Porenlösung gelagert. Ziel hierbei war das Erreichen einer Feuchte-sättigung der Beschichtung vor dem Start der CD-Tests.

Enthaftungsversuche an epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstäben (ECR):

Um parallel die Enthaftung an praxisrelevanten runden und profilierten epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstäben (ECR) in Lösung und in Beton zu ermitteln, wurde ein spezieller Versuchsaufbau entwickelt, siehe Bild 9-2.

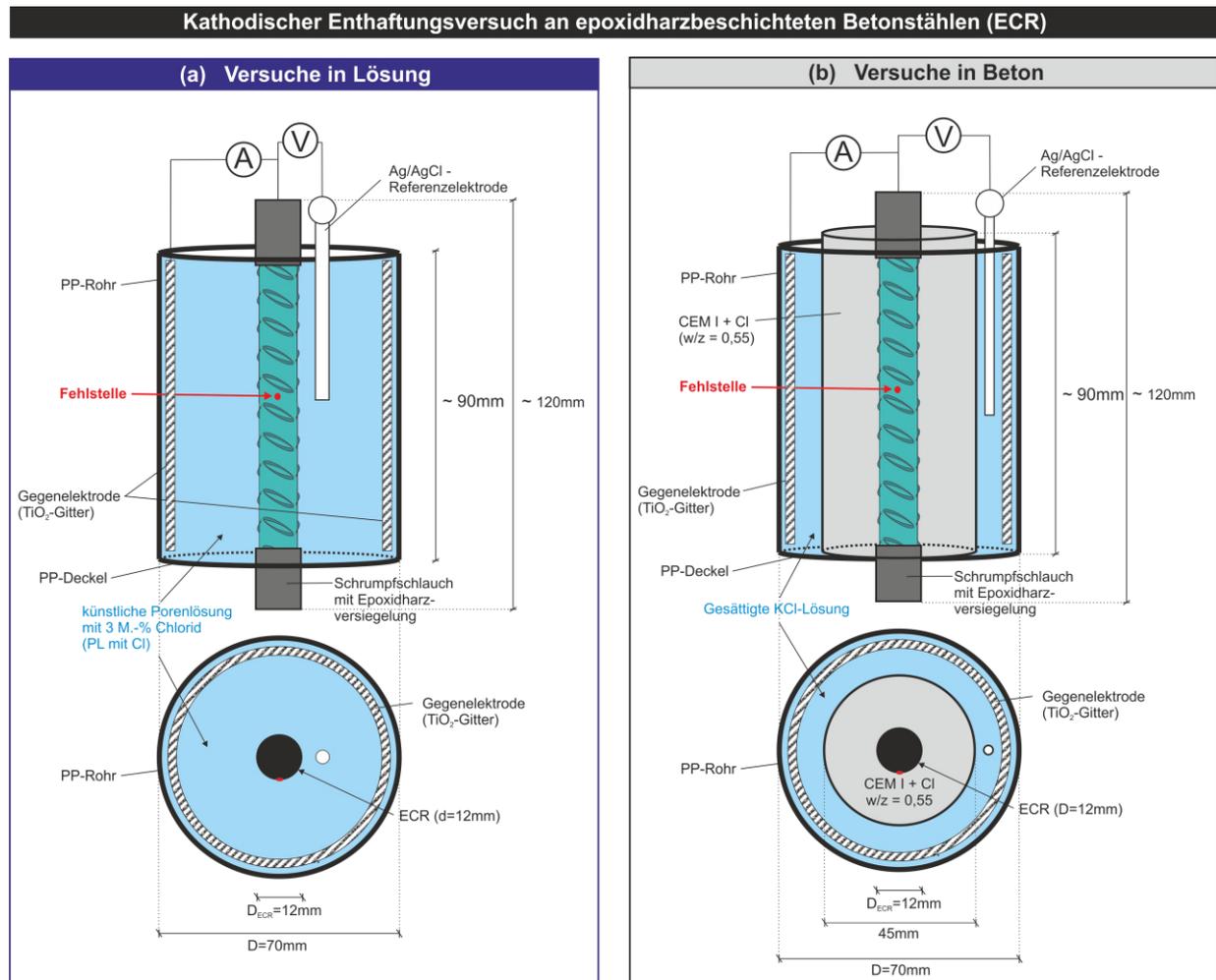


Bild 9-2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Durchführung eines kathodischen Enthftungsversuchs an epoxidharzbeschichteten Betonstäben (ECR):

- (a) in Lösung
- (b) in Beton

Bei den Enthftungsversuchen von ECR in Lösung (Bild 9-2a) wurden zuerst ECR-Stäbe mit $D = 12 \text{ mm}$ auf eine Länge von ca. 120 mm zugeschnitten und je nach Serie verschieden große zentrale Fehlstellen durch Anbohrung eingebracht. An einer Stahlschnittfläche wurde dann durch eine Bohrung ($D = 4 \text{ mm}$) und eine passende Blindniete ein elektrischer Kabelanschluss angebracht. Im nächsten Schritt wurde über beide Stabenden ein passender Schumpfschlauch mit $D = 14 \text{ mm}$ und $L = 20 \text{ mm}$ geschoben, so dass ca. die halbe Länge über die Schnittkanten hinaus ragte. Die sich ergebende Überlappungsfläche wurde zuvor mit einem 2K-Epoxidharz eingestrichen. Um den Ringspalt zwischen Schumpfschlauch und ECR zu minimieren, wurde der Schlauch direkt nach Aufbringen des Klebers mittels eines Heißluftfön „geschrumpft“. Anschließend wurden das Innere des über die Schnittflächen hinaus ragenden Schumpfschlauches und damit die blanke Stahlschnittfläche mit flüssigem 2K-Epoxidharz vergossen.

Für die Enthftungsversuche von ECR in Beton wurden um einige präparierte ECR-Stäbe nach Aushärtung des Klebers zusätzlich ein Zylinder ($D = 45 \text{ mm}$, $L = 90 \text{ mm}$) aus chloridhaltigem Beton (CEM I_{0,55} 4% Cl, siehe Anhang B: „Verwendete Betone und Betonporenlösungen“) betoniert, siehe Bild 9-2b.

Das Behältnis für den Elektrolyten (künstliche Porenlösung) bestand aus einem standardisierten PP-Rohr (Kunststoff-Rohrleitungssystem mit $D = 70$ mm, $L = 90$ mm) mit einem passenden wasserdichten PP-Deckel. In diesen Deckel wurde eine zentrische Bohrung mit $D = 14$ mm eingebracht. Der zuvor präparierte ECR-Stab wurde dann mittels Heißkleber senkrecht stehend im PP-Rohr so fixiert, dass der Schrumpfschlauch gerade 2-3 mm in das Rohrinne hineintragte. Anschließend wurde der gesamte Boden des Deckels mit flüssigem 2K-Epoxidharz bis ca. 2-3 mm über die Oberkante des Schrumpfschlauches vergossen. Im Fall der Enthaftungsversuche von ECR in Beton wurde der mit Beton umgebende ECR-Stab ebenso zuerst mit Heißkleber fixiert und anschließend der Ringspalt zwischen Beton und PP-Rohrwandung ca. 2-3 mm über die Unterkante des Betonzylinders mit 2K-Epoxidharz vergossen. Erfahrungen aus diversen Vorversuchen führten zur beschriebenen Art der Probenvorbereitung. Wie auch bei den Enthaftungsversuchen an CD-Platten wurden die ECR-Proben vor Versuchsbeginn zwei Monate ohne Polarisation im zugehörigen Elektrolyten gelagert.

9.2.2 Ergebnisse

Zur Untersuchung der kathodischen Enthaftung kamen zwei unterschiedliche Versuchsserien zum Einsatz. Bei der ersten Serie wurden als Probekörper spezielle CD-Platten (siehe Kapitel 4.2) in künstlicher Porenlösung eingesetzt. In der zweiten Serie kamen präparierte epoxidharzbeschichtete Bewehrungsstäbe (ECR mit $D = 12$ mm) in Lösung und in Beton zum Einsatz, siehe auch Kapitel 9.2.1.

Ergebnisse aus CD-Tests an epoxidharzbeschichteten Stahlplatten (CD-Platten):

In der ersten Versuchsserie mit CD-Platten wurde chloridhaltige Porenlösung (3 M.-%) als Elektrolyt verwendet. Der Versuchsaufbau entsprach der Darstellung aus Bild 9.1. An allen Proben wurde eine einheitliche Fehlstellenbohrung von $D = 3$ mm ($A = 7,07$ mm²) mittels Fräßstift eingebracht. Die kathodische Polarisation wurde über zwei Prüfserien mit jeweils neun Einzelproben variiert. Bei der ersten Prüfserie wurde analog zur aktuellen amerikanischen Norm [ASTM07] eine konstante Polarisation von -1500 mV vs. SCE eingestellt. Bei der zweiten Prüfserie wurden die CD-Platten konstant um 500 mV in kathodischer Richtung gegen ein zuvor gemessenes Ruhepotential E_0 ausgeleitet (-500 mV vs. E_0). Die Größenordnung von -500 mV vs. E_0 [WAR12] sollte im Vergleich zur praxisfernen und aus einem Schnelltest [ASTM07] herstammenden Polarisation von -1500 mV vs. SCE eine maximale in der Praxis zu erwartende Polarisation simulieren. Analog Kapitel 4.11 wurden die Netto-Enthaftungsflächen nach einer Versuchsdauer von 7, 30 und 60 Tagen an jeweils drei Proben jeder Prüfserie zerstörend bestimmt. Auf Basis der erzielten Ergebnisse wurden zusätzlich die charakteristischen Enthaftungsraten berechnet. Die Versuchsergebnisse sind in Bild 9-3a und b zusammengefasst.

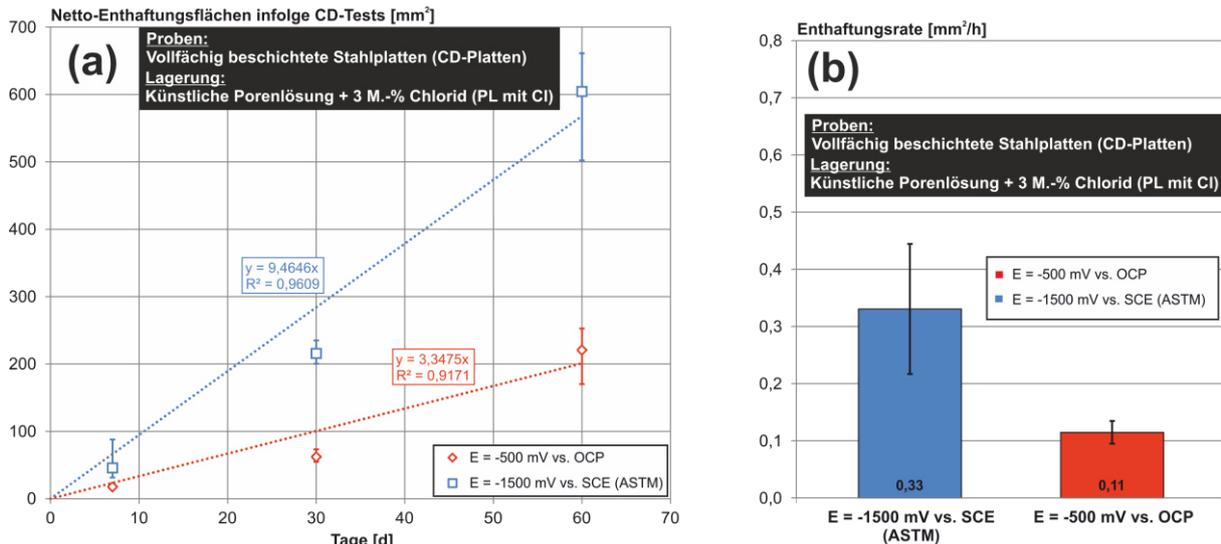


Bild 9-3: Kathodische Enthaltungsergebnisse von CD-Platten in Porenlösung bei unterschiedlicher kathodischer Polarisation und einem Fehlstellendurchmesser von $D = 3$ mm:
 (a) Entwicklung der kathodischen Enthaltungsflächen über die Zeit (Mittelwerte und MIN/MAX-Werte)
 (b) Berechnete mittlere kathodische Enthaltungsraten aus (a) (Mittelwerte und Standardabweichung)

In Bild 9-3a sind die ermittelten Netto-Enthaltungsflächen über die Zeit dargestellt. Auffallend bei beiden Prüfserien ist die lineare Beziehung der Enthaltung über die Zeit. Die Netto-Enthaltungsflächen als auch die Enthaltungsraten fielen für die größere kathodische Polarisation weitaus höher aus (ca. Faktor 3).

Ergebnisse aus CD-Tests an epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstäben (ECR):

Aus zehn ECR-Proben wurde eine zweite Versuchsserie gefertigt. Ziel war es, die Abhängigkeit von Fehlstellengrößen auf den Enthaltungsprozess in Lösung und in Beton zu untersuchen. Die Versuchsanordnungen entsprachen hierbei Bild 9-2a für die Versuche in Lösung bzw. Bild 9-2b für die Betonversuche. Bei den Lösungs- wie auch den Betonproben (ECR) wurde mit drei identischen Fehlstellengrößen gearbeitet. Die Fehlstellen wurden mittels HSS-Bohrern mit unterschiedlichen Durchmesser D eingebracht ($D = 0,7 / 1,2 / 3,0$ mm). Die Höhe der kathodischen Polarisation wurde auf -250 mV vs. E_0 vereinheitlicht. Hintergrund dieser Polarisation waren aktuelle Erkenntnisse zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung zu erwartender durchschnittlicher Treibspannungen aus selbst durchgeführten Makrokorrosionsversuchen, siehe später in Kapitel 9.4.4. Die erzielten Netto-Enthaltungsflächen nach einer Versuchslaufzeit von 60 Tagen wurden direkt in eine Enthaltungsrate umgerechnet. In Bild 9-5 sind die Enthaltungsraten über den Logarithmus der initialen Fehlstellenfläche dargestellt.

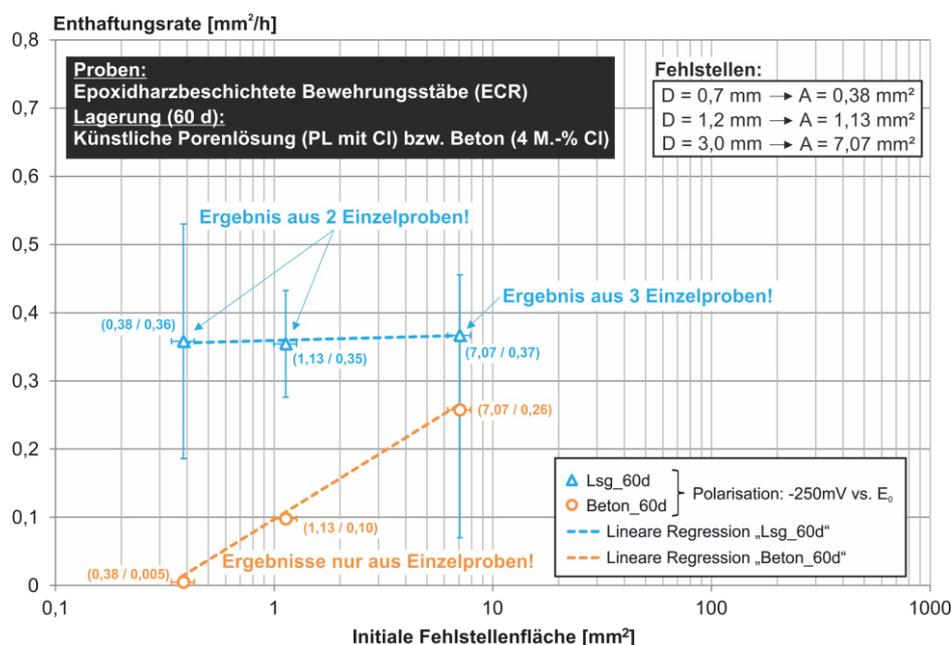


Bild 9-4: Kathodische Enthaftungsraten von ECR in Porenlösung und Beton bei einer konstanten Polarisation von -250 mV vs. E_0 unterschiedlichen initialen Fehlstellengrößen (Einzelwerte bzw. Mittelwerte und MIN/MAX-Angaben)

Die Versuchsergebnisse in Beton basieren lediglich auf Einzelproben. Bei den Versuchen in Lösung variiert die Probenzahl je Fehlstellengröße zwischen 2-3 Proben. Die Angaben zur Anzahl der Einzelproben je Datenpunkt sind in Bild 9-4 integriert. Für jeden angegebenen Datenpunkt sind zusätzlich die Koordinaten im Diagramm in Klammern angegeben. Die dargestellten Einzelergebnisse in Beton deuten auf eine signifikante Fehlstellengrößenabhängigkeit hin. In Lösung scheint diese Abhängigkeit weniger ausgeprägt zu sein. Nachfolgend folgt eine erste Hypothese zur Erklärung der erzielten Ergebnisse.

In Kapitel 7.4 wurde in Lösungsversuchen nachgewiesen, dass ein Ionentransport durch die Beschichtung praktisch nicht stattfindet. Die zum Erhalt/Fortgang des Enthaftungsprozesses notwendigen Ionen müssen für die Gewährleistung der Ladungsneutralität unterhalb der Beschichtung (z.B. Na^+ , vergleiche Kapitel 3.5.3) allein über die Fehlstelle einwandern unter der Voraussetzung einer feuchteführenden Grenzschicht zwischen Stahl und Beschichtung (vgl. Kapitel 6.4).

In künstlicher Porenlösung liegt eine unbegrenzte Anzahl an Ionen an der Grenzfläche Stahl/Beschichtung innerhalb der Fehlstelle („Ioneneintrittspunkt“) vor. Der Erhalt der Ionenkonzentration an diesem Punkt ist in den Lösungsversuchen durch einen unerschöpflichen Nachschub aus der gesättigten Lösung gewährleistet und unabhängig von der Fehlstellengröße. Mit zunehmender Enthaftung wird der Diffusionsweg bis zur Enthaftungsfront immer länger. Es ist daher zu erwarten, dass sich der lineare Zusammenhang zwischen Netto-Enthaftungsfläche und Versuchsdauer hinzu sehr großen Enthaftungen abschwächt.

Im Beton ist ein Feuchtedurchtritt von der Beschichtungsoberfläche bis in die Grenzfläche Stahl/Beschichtung ebenfalls möglich, doch gestaltet sich die Situation im Vergleich zu den Lösungsversuchen etwas anders. Erstens ist der Feuchtegehalt in der Grenzschicht zwischen Stahl und Beschichtung in Lösung als weitaus höher einzuschätzen. Zweitens ist die Ionenkonzentration als auch

die elektrolytische Leitfähigkeit des verwendeten Betons generell geringer als in der verwendeten künstlichen Porenlösung. Der Ionenübergang am „Ioneneintrittspunkt“ kann zudem durch Poren im Beton gestört sein. Aus genannten Gründen sind in Lösung im Vergleich zum Beton höhere Enthaltungen zu erwarten, d.h., das Enthaltungsniveau ist in Lösung höher einzuschätzen, siehe hierzu die Enthaltungsrate in Lösung vs. Beton für $D = 3 \text{ mm}$ in Bild 9-4. Inerte Gesteinskörnungen können die Diffusionswege innerhalb der Fehlstelle je nach Korngröße erschweren und die maximal mögliche Ionenkonzentration innerhalb einer Fehlstelle zudem limitieren. Dieser Zusammenhang sollte sich speziell hinzu kleiner werdenden Fehlstellen verstärken. Der Ionen-Nachschub wird ferner durch die Fehlstellengröße selbst begrenzt. Aus genannten Gründen ist weiterhin eine Abhängigkeit der kathodischen Enthaltung im Beton von der Größe der initialen Fehlstelle durchaus denkbar.

Die erzielten ersten Versuchsergebnisse sowie erste abgeleitete Hypothesen sind jedoch anhand weiterführender Versuche mit einer weitaus höheren Stichprobenzahl zu validieren.

9.2.3 Zusammenfassung

Das Ausmaß der kathodischen Enthaltung und damit die Geschwindigkeit des Enthaltungsprozesses ist von der Höhe der kathodischen Polarisation abhängig. Unabhängig von der Höhe einer konstanten kathodischen Polarisation konnte ein linearer Zusammenhang von gemessenen Netto-Enthaltungsflächen über die Zeit festgestellt werden. Nachfolgend ist der zeitliche Enthaltungsprozess ausgehend von einer initialen Fehlstelle bei konstanter Polarisation am Beispiel einer CD-Platte schematisch dargestellt, siehe Bild 9-5. Es wird erwartet, dass sich der lineare Zusammenhang hinzu großen Enthaltungen aufgrund verlängerter Diffusionswege abschwächt.

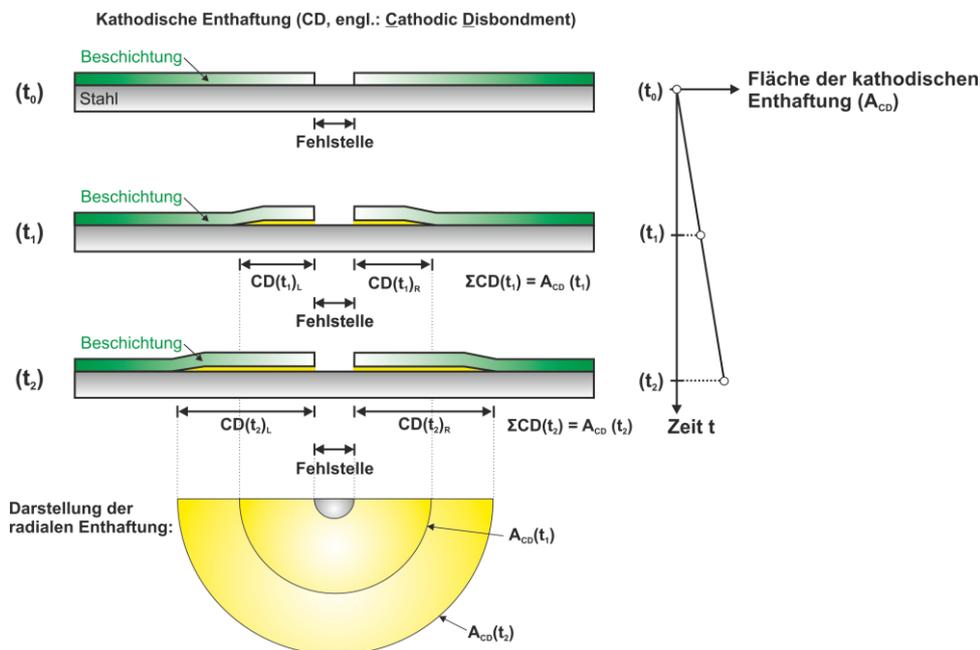


Bild 9-5: Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der kathodischen Enthaltung unter konstanter Polarisation

Bei Versuchen in Beton wurden im Vergleich zu Lösungsversuchen generell geringere Enthaltungsraten gemessen. Ungleich zur Lösung wurde in Beton eine Abhängigkeit des kathodischen Enthaltungsprozesses von der Fehlstellengröße festgestellt.

9.3 Numerische Untersuchungen zur Geometriekonstante

9.3.1 Allgemein

Durch die hohen Beschichtungswiderstände sind die intakten Beschichtungsflächen bei ECR als passiv anzusehen (vgl. Kapitel 6). Ihre aktive Teilnahme am Korrosionsprozess ist praktisch zu vernachlässigen. Das heißt auch, dass nur die etwaig exponierten Fehlstellen einschließlich davon ausgehender enthafteter Bereiche für den Korrosionsprozess zur Verfügung stehen. Nach [ASTM07] sind maximal drei Fehlstellen pro Meter Stablänge zulässig. Aufgrund der Messtechnik zur Detektion von Fehlstellen in ECR (Holiday Detector mit Niedervoltspannung nach [ASTM07]) liefern zwei separate Fehlstellen erst ab einem gewissen Abstand zueinander auch zwei getrennte Signale. Der Abstand wird durch die verwendete Schwammbreite des Holiday Detectors (Standard: 3 cm) bestimmt. Somit können an einem ECR-Stab drei Fehlstellen pessimal im Abstand von 3 cm in Reihe nebeneinander liegen. Hierbei könnte eine der drei Fehlstellen als Anode und die restlichen beiden Fehlstellen als Kathode fungieren. Dieser erste pessimale Fall wird weiterhin als komplanare Fehlstellenanordnung bezeichnet, siehe Bild 9-6a (ECR-KP). In der Abbildung wurden die drei Fehlstellen in die obere Bewehrungslage eingezeichnet. Die vorhandene untere Bewehrungslage ist hierbei nicht elektrisch mit der oberen Lage verbunden. Dies ist der Praxisfall, da normalerweise beide Lagen durch die hohen Beschichtungswiderstände elektrisch voneinander getrennt sind. Angenommen, die obere und untere Bewehrungslage sind elektrisch verbunden und in der oberen Lage ist eine Fehlstelle vorhanden, dann kann diese Fehlstelle z.B. infolge Chlorideinwirkung als Anode aktiv sein. Die zur Bildung eines Korrosionselements notwendigen kathodischen Flächen können über Fehlstellen in der unteren Bewehrungslage bereitgestellt werden. Dieser zweite pessimale Fall wird weiterhin als planparallele Fehlstellenanordnung bezeichnet, siehe Bild 9-6a (ECR-PP).

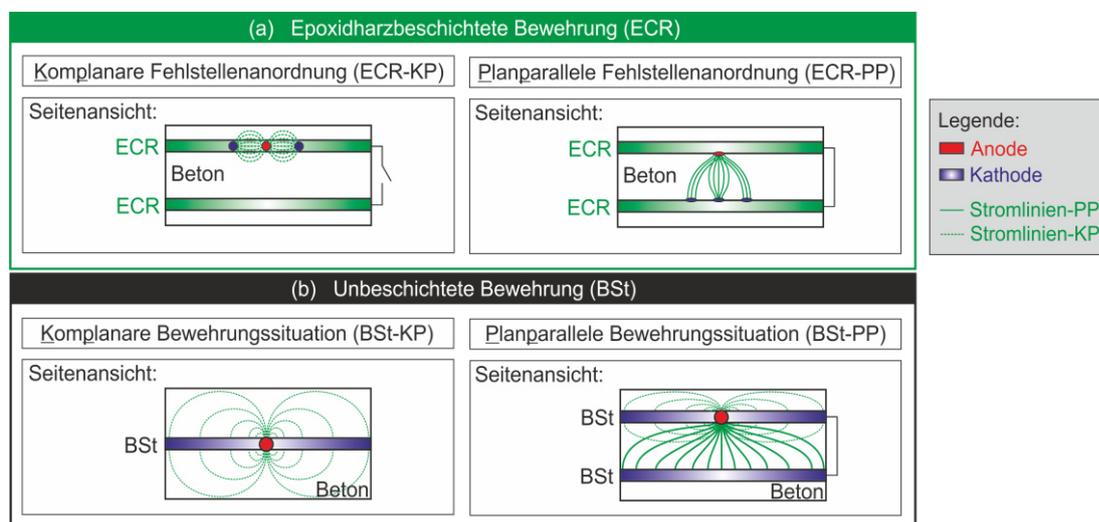


Bild 9-6: Schematische Darstellung möglicher Anoden- und Kathodenanordnungen und resultierende Stromlinien bei (a) epoxidharzbeschichteter und (b) unbeschichteter Bewehrung

Im Vergleich der erläuterten Konstellationen bei ECR mit einer Standardausführung aus unbeschichtetem Bewehrungsstahl (BSt) ergibt sich ein deutlich anderes Bild. Einer durch Chlorideinwirkung gebildeten kleinen Anode würden in einer komplanaren Anordnung (Bild 9-6b, BSt-KP) die komplette restliche Stahloberfläche der gleichen Bewehrungslage als Kathodenfläche zur Verfügung stehen. Im Fall einer planparallelen Anordnung (obere und untere Bewehrungslage sind im Normalfall

elektrisch verbunden) würde einer Anode in der oberen Bewehrungslage zusätzlich zur Kathodenfläche aus Variante BSt-KP auch noch die komplette Stahloberfläche der unteren Bewehrungslage zur Verfügung stehen. Allein die vier Beispiele zeigen, dass in der Praxis das Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A) bei ECR im Vergleich zu BSt stark limitiert sein wird.

Neben dem relativen Verhältnis zwischen den kathodisch und anodisch wirksamen Elektrodenoberflächen begrenzt auch die Anodenfläche selbst den maximal möglichen absoluten Korrosionsstrom, siehe Kapitel 2.2. In Kapitel 3.4.5 wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Geometrie konstante k bei ECR infolge der sehr kleinen Elektrodenflächen (A_A und A_C) um Größenordnungen geringer ausfällt als für ein Vergleichssystem aus BSt. Diese Hypothese gilt es nachfolgend mit Hilfe numerischer Untersuchungen zu bestätigen.

9.3.2 Versuchsaufbau

Analog zu den Ausführungen aus Kapitel 9.3.1 wurden zwei Modellgeometrien numerisch untersucht, siehe Bild 9-7. Alle simulierten Bewehrungsstäbe hatten einen Stabdurchmesser von 12 mm. Die Betondeckung lag einheitlich bei $d_c = 20$ mm. Beim planparallelen Modell „ECR-PP“ (Bild 9-7a) agierte die einzelne zentrische Fehlstelle in der oberen Bewehrungslage als Anode, die drei Fehlstellen in der unteren Bewehrungslage dienten als Kathode. Beim komplanaren Modell „ECR-KP“ (Bild 9-7b) lagen drei Fehlstellen auf einem 1 m langen Bewehrungsstab. Die zentrische Fehlstelle wirkte als Anode die beiden anderen Fehlstellen als Kathode.

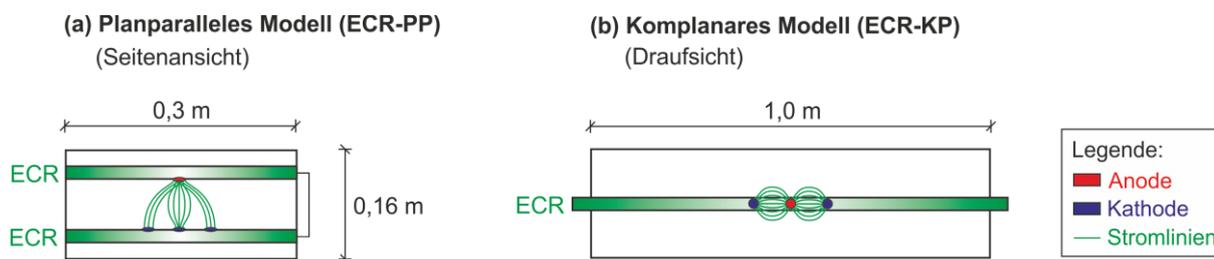


Bild 9-7: Numerische Modelle: (a) Planparallele und (b) Komplanare Bewehrungsanordnung

Bei beiden Modellen wurden die Anodenflächen sowie das Anoden-/Kathodenverhältnis variiert und die korrespondierenden Geometrie konstanten k gemäß Kapitel 4.9.3 bestimmt.

9.3.3 Ergebnisse

In Bild 9-8 sind die numerisch berechneten Geometrie konstanten für beide Modelle (ECR-PP und ECR-KP) exemplarisch bei einem konstanten Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A) von ca. 1,0 über die Anodengröße aufgetragen. Es kann eindeutig gezeigt werden, dass die Ergebnisse beider Modelle direkt übertragbar sind, siehe Regression über alle Datenpunkte in Bild 9-8. Daher ist davon auszugehen, dass die Elektrodenausrichtung (z.B. PP = planparallel bzw. KP = komplanar) bei ECR im Vergleich zur Anodengröße oder dem A_C/A_A -Verhältnis zu vernachlässigen ist. Da der Ausbreitungswiderstand R_{Sp} und damit die Geometrie konstante k im Wesentlichen von der Fehlstellengröße abhängen (siehe Kapitel 3.4.5), ist die untergeordnete Rolle der Elektrodenausrichtung (PP, KP, Entfernung etc.) erklärbar.

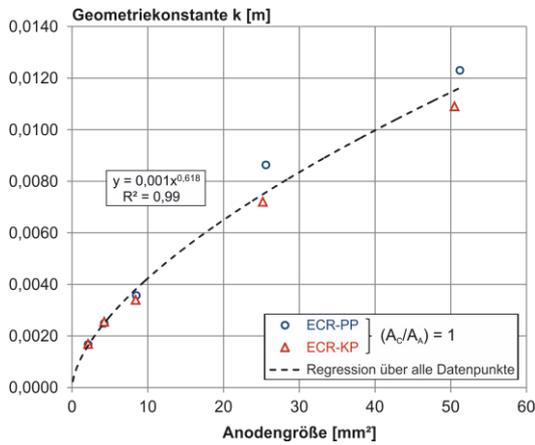


Bild 9-8: Ergebnisse zur Geometriekonstante bei ECR mit kleinen Fehlstellen ($A_C/A_A = 1$) und komplanarer (ECR-KP) bzw. planparalleler (ECR-PP) Elektrodenausrichtung

Mit zunehmender Anodenfläche steigt auch die Geometriekonstante. Ausgehend von sehr kleinen Anodenflächen (hier $< 5 \text{ mm}$) steigt die Geometriekonstante mit größer werdenden Anodengrößen überproportional an. Dieser Trend scheint sich hin zu großen Anodenflächen abzuschwächen. Bei infinitesimal kleinen Anodengrößen tendiert die Geometriekonstante k gegen null. Weitere numerische Ergebnisse für k sind in Bild 9-9 und 9-10 dargestellt.

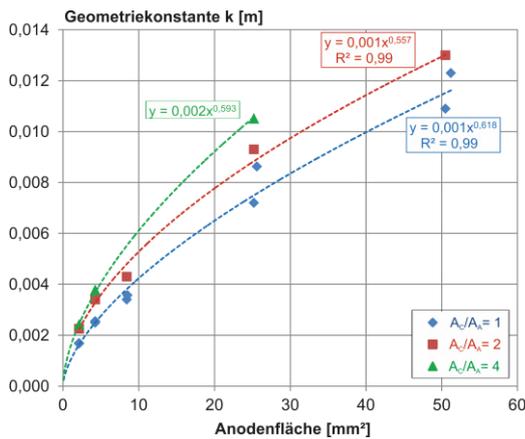


Bild 9-9: Ergebnisse zur Geometriekonstante k bei ECR in Abhängigkeit der Anodenfläche und dem Kathoden-/Anodenverhältnis

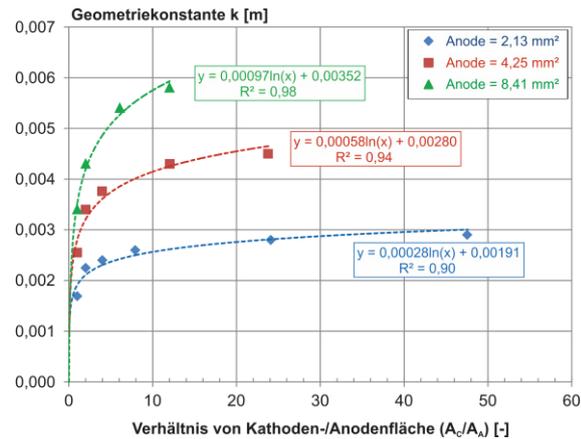


Bild 9-10: Ergebnisse zur Geometriekonstante k bei ECR in Abhängigkeit des Kathoden-/Anodenverhältnisses und der Anodenfläche

In Bild 9-9 und 9-10 wurden die numerischen Ergebnisse beider Modelle (ECR-KP und ECR-PP) zusammengeführt. Bild 9-9 stellt eine Erweiterung von Bild 9-8 dar. Hier wurde das Verhältnis von $A_C/A_A = 1$ um zwei weitere Kathoden-/Anodenverhältnisse ($A_C/A_A = 2$ bzw. 4) ergänzt. Es zeigt sich, dass bei konstanter Anodengröße aber steigendem Kathodenangebot auch die Geometriekonstante zunimmt, siehe z.B. Anodengröße ca. 25 mm . In Bild 9-10 ist der Verlauf von k für verschiedene Anodenflächen über das Kathoden-/Anodenverhältnisse (A_C/A_A) aufgetragen. Mit zunehmendem Kathodenangebot, d.h. höheren A_C/A_A -Werten, steigt k abhängig von der Anodengröße bis zu einem spezifischen Grenzwert an. Je größer die Anodenfläche, desto progressiver ist die Zunahme von k bei kleinen A_C/A_A -Werten. Hin zu großen Kathoden-/Anodenverhältnissen flacht der Kurvenverlauf ab.

Gemäß der angewandten logarithmischen Regressionen (siehe Bild 9-10) strebt k immer einem Grenzwert entgegen.

Erwartungsgemäß wird die Größe der Geometriekonstante entscheidend von der Anodengröße bestimmt. Ist oder bleibt die Anodengröße konstant, dann bestimmt vornehmlich das Kathodenangebot (A_C/A_A) die Größe der Geometriekonstante. Für typische Fehlstellengrößen ($< 50 \text{ mm}^2$) wird die Geometriekonstante k Werte kleiner $0,015 \text{ m}$ annehmen. Selbst wenn eine sehr große Kathodenfläche zur Verfügung steht, wird die Geometriekonstante bei einer kleinen Anode von $2,13 \text{ mm}^2$ den Wert von $0,003 \text{ m}$ nicht überschreiten.

9.4 Quantifizierte Modellparameter anhand Makrokorrosionsversuchen in Lösung/Beton

9.4.1 Allgemein

Zur Untersuchung des aktiven Korrosionsverhaltens von ECR wurden Makrokorrosionsversuche in künstlicher Porenlösung und in Beton konzipiert, siehe Kapitel 1.3. Als Referenzserie wurde unbeschichteter Betonstahl (BSt) eingesetzt. Die Laboruntersuchungen für ECR umfassen neben einer intakten Beschichtung auch diverse Prüfserien mit unterschiedlichen Fehlstellengrößen. Ziel der Untersuchungen ist die quantitative Gegenüberstellung des Korrosionsverhaltens von ECR und BSt in der Schädigungsphase. Hierzu sollen die Korrosionsströme mittels Arbeitsmodell (Kapitel 2.2.2) über die Versuchsdauer berechnet und mit real gemessenen Strömen validiert werden.

9.4.2 Versuchsaufbau

Da sich die Versuchsaufbauten in künstlicher Porenlösung und in Beton unterscheiden und zudem Besonderheiten aufweisen, werden beide vorab separat vorgestellt.

Lösungsversuche

Der Versuchsaufbau zu den Makrokorrosionsversuchen in künstlicher Porenlösung ist gekennzeichnet durch zwei nach Anode und Kathode getrennten Lösungsbehältern (Küvetten), die über eine Salzbrücke elektrolytisch gekoppelt sind, siehe Bild 9-11a. Weitere Details zum Versuchsaufbau sind in Bild 9-11b bis d dargestellt.

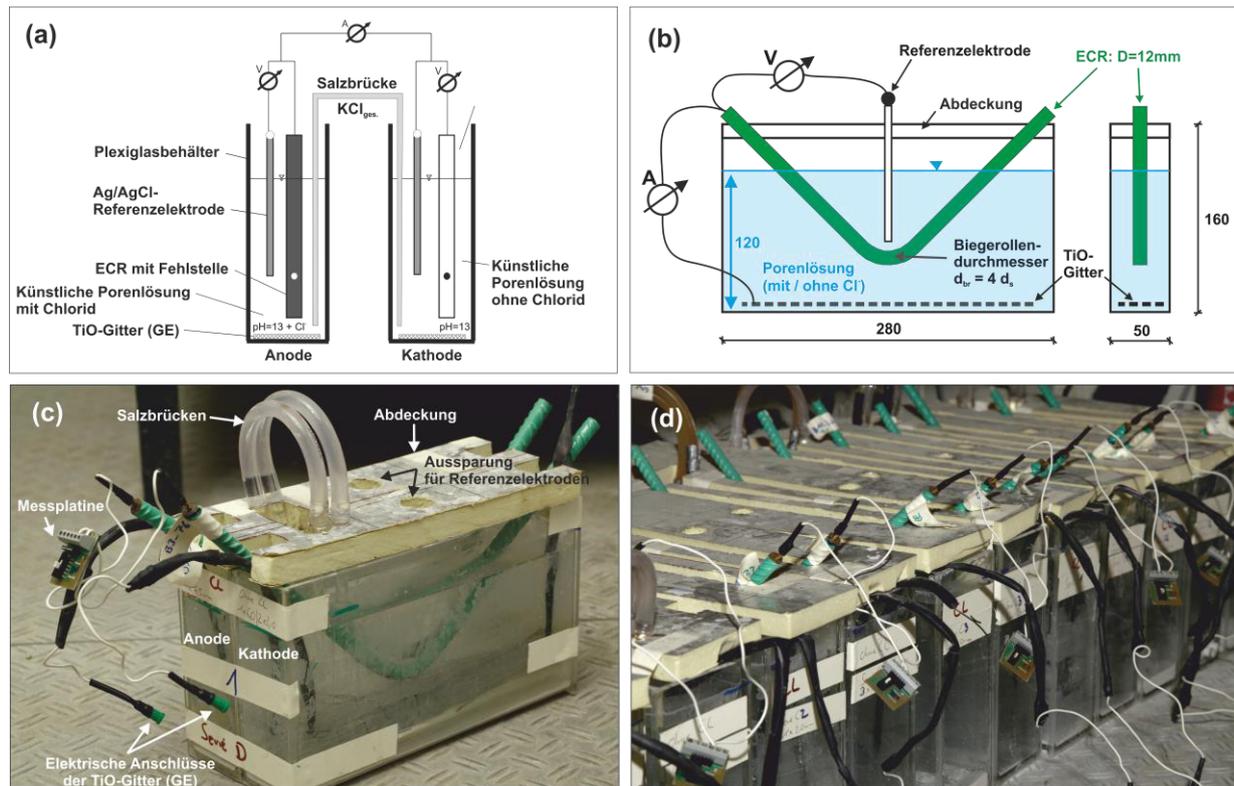


Bild 9-11: Versuchsaufbau für Makrokorrosionsversuche in künstlicher Porenlösung (PL)

- Schematische Darstellung eines Einzelversuchs im Querschnitt
- Schematische Detaildarstellung einer einzelnen Küvette
- Fotodokumentation eines Einzelversuchs (hier: Serie D1)
- Fotodokumentation zahlreicher in Reihe angeordneter Versuche

Als Anode und Kathode (Elektroden) kamen je nach Prüfserie epoxidharzbeschichtete (ECR-Stäbe: mit und ohne künstliche Fehlstellen) und unbeschichtete Bewehrungsstäbe (REF-Stäbe = BSt) mit einem Durchmesser von $D = 12$ mm und einer Länge von ca. 50 cm zum Einsatz. Alle eingesetzten Bewehrungsstäbe wurden vor Versuchseinbau mit einem Biegerollendurchmesser vom vierfachen des Stabnennendurchmessers um 90° gebogen, siehe Bild 9-11b. Durch besondere Schutzmaßnahmen (hier: kunststoffbeschichtete Biegedorne) konnten zusätzliche Fehlstellen infolge des Biegeprozesses verhindert werden. Die Biegung der ECR-Stäbe um 90° sollte eine zusätzliche praxisrelevante Belastung auf die Epoxidharzbeschichtung darstellen. Durch die Biegung ist im Bereich des äußeren Biegeradius innerhalb der Beschichtung eine zusätzliche Zugspannung zu erwarten. Speziell bei bereits vorhandenen Fehlstellen im Scheitelbereich konnte während der Versuchskonzeption eine negative Auswirkung auf die Adhäsion nicht ausgeschlossen werden. An jeder Schnittfläche jeden Stabes wurde eine 4 mm Bohrung eingebracht. Bei jedem Einzelversuch wurden die beiden Bewehrungsstäbe über vergoldete Bananensteckerverbindungen elektrisch gekoppelt, siehe Bild 9-11c und d. Um einen ungehinderten Elektronenfluss über die Versuchsdauer sicherzustellen, wurden die elektrischen Widerstände der Kabelverbindungen regelmäßig kontrolliert. Wurden die Makrokorrosionsströme nicht mit Hilfe eines Nanoamperemeters, sondern mittels Handmessgerät (ZRA) bestimmt, wurde zusätzlich eine Messplatte zwischen Anode und Kathode geschaltet, siehe speziell Bild 9-11c. Details zur Durchführung der Strommessungen sind ausführlich in Kapitel 4.10.5 beschrieben.

Um einen der beiden Bewehrungsstäbe als Anode im Makrokorrosionsversuch zu aktivieren, wurde eine künstliche Porenlösung mit 3 M.-% Chlorid in eine der beiden Küvetten gefüllt. Die zweite Küvette wurde mit der gleichen Betonporenlösung, jedoch ohne Chloridzugabe, befüllt. Hierdurch konnte garantiert werden, dass der zweite Bewehrungsstab als Kathode im Makrokorrosionsversuch wirksam war. Die Zusammensetzungen beider Porenlösungen sind im Anhang B: „Verwendete Betone und Betonporenlösungen“ zu finden. Aufgrund der klimatischen Lagerungsbedingungen ($22 \pm 2^\circ\text{C}$ und ca. 65% r.F.) wurde jede Küvette zum Schutz vor Verdunstung mit einem passenden Deckel versehen. Die einheitlichen Füllstände der Küvetten wurden regelmäßig kontrolliert und bei Unterschreitung der markierten Füllhöhe mit destilliertem Wasser wieder aufgefüllt. Die selbst hergestellten und für die elektrolytische Verbindung notwendigen Salzbrücken bestanden zum einen aus zwei mit jeweils einem Keramikdiaphragma versehenen Glaskapillaren und zum anderen aus einem biegsamen PVC-Schlauch, der die beiden Glaskapillaren verbindet, siehe Bild 9-16c. Der Durchmesser der Salzbrücke (Glaskapillare und Schlauch) beträgt ca. 8 mm bei einer Gesamtlänge von ca. 35 cm. Die Salzbrücken wurden bei der Herstellung luftporenfrei mit einer gesättigten KCl-Lösung befüllt. Je Versuch wurden aus Gründen der Redundanz zwei Salzbrücken eingesetzt, die durch passende Aussparungen im Küvettendeckel fixiert wurden. Über die Versuchslaufzeit wurde die Stabilität der beiden parallel geschalteten Salzbrücken über den Absolutwiderstand zwischen den beiden Gegenelektroden (TiO-Gitter) regelmäßig kontrolliert. Die mittels LCR-Meter gemessenen mittleren Widerstände lagen bei $\mu = 1100 \Omega$ mit einer Standardabweichung von circa $\sigma = 200 \Omega$. Um gleichbleibende Bedingungen über die Versuchslaufzeit zu gewährleisten, wurden einzelne Salzbrücken bei Überschreiten eines Maximalwerts von 1500Ω ausgetauscht.

Um verschiedene Parameter aus dem Arbeitsmodell (siehe Kapitel 2.2.2) mit Hilfe elektrochemischer Messmethoden (Kapitel 4.10) zu erfassen, war vielfach ein klassischer Drei-Elektroden-Aufbau notwendig. Da spezielle Kenngrößen, wie z.B. das Ruhepotential E_0 oder der Polarisationswiderstand r_p separat für Anode und Kathode messtechnisch erfasst werden müssen, sind bei den Lösungsversuchen diverse Grundvoraussetzungen zu erfüllen. Zum einen ist eine ausreichend große und stabile Gegenelektrode und zum anderen eine Referenzelektrode notwendig. Als Gegenelektrode wurde am Boden jeder Küvette ein Titanmischoxidgitter installiert, welches über einen Bananenstecker außerhalb der Küvette bei Bedarf zugeschaltet werden konnte, Bild 9-11b. Als Referenzelektrode wurde eine Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode der Firma MEINSBERG eingesetzt. Die Referenzelektrode wurde im Fall einer elektrochemischen Messung mittig in eine Aussparung des Küvettendeckels eingesteckt. Die eigentliche Referenzelektrode steckte hierbei zusätzlich in einer mit gesättigter KCl-Lösung gefüllten Glaskapillare mit Keramikdiaphragma, um Potentialverschiebungen des Standardpotentials bei längeren Versuchslaufzeiten zu verhindern.

Insgesamt wurden sechs Prüfserien untersucht. In vier von sechs Prüfserien wurde der Einfluss unterschiedlicher Fehlstellenflächenanteile von ECR auf den aktiven Korrosionsprozess untersucht (Prüfserien A bis D). Als Referenzserie (REF) wurde unbeschichteter Betonstahl (BSt) eingesetzt. Die sechste Serie mit der Bezeichnung „Mikrokorrosion“ stellt eine Sonderserie dar und wurde speziell konzipiert, um die Mikrokorrosion an kleinen Fehlstellen in chloridhaltiger Porenlösung zu untersuchen. Die hier eingesetzten Fehlstellen entsprechen dem Anodenstab der Serie B. Die Ergebnisse hierzu werden separat in Kapitel 9.5 behandelt. In Tabelle 9-1 sind die verschiedenen Prüfserien in

Lösung und Beton mit Angabe der Anzahl der Einzelversuche nachfolgend zur besseren Übersicht dargestellt. Die Fehlstellenflächenanteile, d.h. die Anoden- und Kathodenflächen wurden anhand mittlerer Ist-Durchmesser von Bohrungen am Stab berechnet. Die innere Fehlstellenoberfläche aufgrund der kegelförmigen Fehlstellengeometrie wurde hierbei nicht berücksichtigt. Eine Aufstellung in Bild A-10 im Anhang E: „Makrokorrosionsversuche“ zeigt alle verwendeten Bohrerkombinationen mit zugehörigen Anoden- und Kathodenflächen (Projektionsflächen) für jede Prüfserie. Da die exponierte Stablänge in den Lösungs- und Betonversuchen unterschiedlich ausfiel unterscheiden sich zum Teil auch die verwendeten Bohrer. Da zudem die Fehlstellenanzahl an Anode (eine) und Kathode (drei) schwankte wurden verschiedene Bohrer Durchmesser bestmöglich kombiniert, um das initiale Kathoden-/Anodenverhältnis von eins ($A_C/A_A \approx 1$) einzuhalten.

Tabelle 9-1: Anzahl der Einzelversuche je Prüfserien innerhalb der Makrokorrosionsversuche in Lösung und in Beton

Prüfserien	Fehlstellen- flächenanteil [%]	Lösungsversuche	Betonversuche
		Anzahl Einzelversuche [-]	Anzahl Einzelversuche [-]
REF	- ¹⁾	3	3
A	0 ²⁾		
B	0,01		
C	0,04		
D	0,50		
Mikrokorrosion	0,01	3 ³⁾	4 ⁴⁾

1) Keine Fehlstellen, da unbeschichtete Bewehrung (BSt)

2) Auf Fehlstellenfreiheit geprüfte ECR-Stäbe

3) Drei ECR-Stäbe in drei Einzelküvetten mit chloridhaltiger Porenlösung

4) Je zwei entkoppelte ECR-Stäbe in Beton mit bzw. ohne Chloridzugabe

Gegenüber der komplett unbeschichteten Referenzserie (REF = BSt) stellt die Serie A ein vollflächig und intaktes epoxidharzbeschichtetes System ohne Fehlstelle dar (ECR mit 0% Fehlstellenflächenanteil). Zur Sicherstellung der Fehlstellenfreiheit wurden die Anoden- und Kathodenstäbe bei ECR mittels Holiday Detector (mit Niedervoltspannung nach [ASTM07]) vor Versuchseinbau überprüft. Die in Lösung befindliche Betonstahlänge beträgt aufgrund der 90°-Biegung ca. 28,5 cm, was einer exponierten Stahloberfläche von rund 11.000 mm² entspricht. Der Fehlstellenflächenanteil steigt von Serie B bis D an, siehe Tabelle 9-1. Hierbei entspricht ein Fehlstellenflächenanteil von 0,5% bei Serie D dem maximal zulässigen Wert gemäß der Richtlinie vom Deutschen Institut für Bautechnik [DIBT90]. Die deutsche Richtlinie setzt im internationalen Vergleich mithin die schärfste Anforderung an die maximal zulässige Fehlstellenfläche pro Meter Stablänge. Bei der maximal zulässigen Anzahl an Fehlstellen pro Meter stellt die amerikanische Norm [ASTM07] den schärfsten Grenzwert mit drei Fehlstellen pro Meter. Eine Gegenüberstellung derzeit gültiger internationaler Regelwerke für ECR ist im Anhang A: „Normen- und Richtlinienvergleich zu ECR“ in Bild A1 dargestellt. Analog Kapitel 9.3 wurde am Anodenstab der Serien B bis D immer eine zentrische Fehlstelle und am Kathodenstab drei künstliche Fehlstellen ausgehend vom Scheitelpunkt des um 90° gebogenen ECR-Stabes eingebracht. Die Fehlstellen der Serien B bis D wurden durch Bohrung mittels einer Standbohrmaschine künstlich eingebracht. Weitere Details zur Fehlstellenanordnung sind in Bild 9-12 dargestellt.

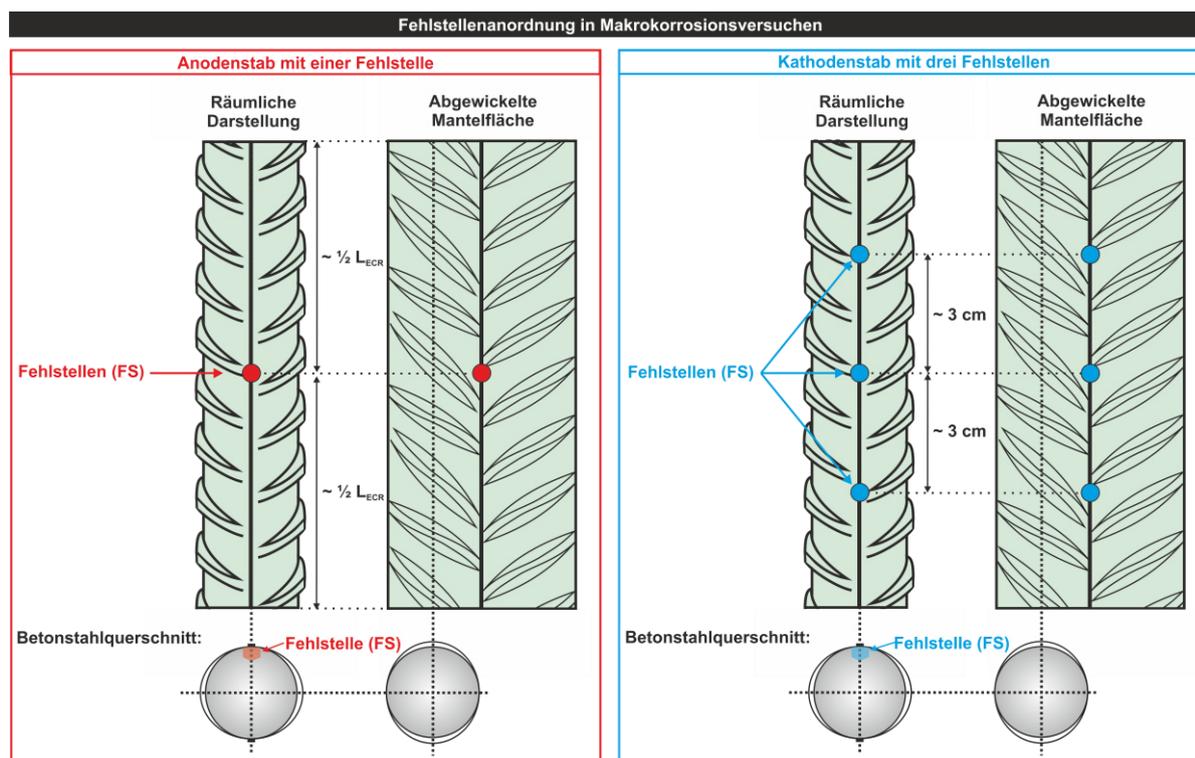


Bild 9-12: Details zur Anordnung der gebohrten Fehlstellen im Makrokorrosionsversuch

Durch Kombination verschiedener Bohrerdurchmesser konnte unabhängig von der Fehlstellenanzahl an Kathode und Anode ein gleiches Kathoden-/Anodenverhältnis von circa eins ($A_C/A_A \approx 1$) über alle Prüferien hinweg sichergestellt werden. Weitere Details zu allen verwendeten Bohrerkombinationen sind im Anhang E „Makrokorrosionsversuche“ in Bild A-10 zusammengefasst.

Betonversuche

Der Versuchsaufbau der Makrozelle in Beton wurde in einer planparallelen Bewehrungsanordnung umgesetzt, siehe Bild 9-13a bis c. Die eingesetzten Bewehrungsstäbe (ECR und BSt) haben analog zu den Lösungsversuchen einen Nenndurchmesser von 12 mm und eine Länge von ca. 500 mm. Die Abmessungen des Betonprobekörpers ($L \times B \times H$) betragen ca. $350 \times 150 \times 160 \text{ mm}^3$. Die Probekörperhöhe von 160 mm entspricht hierbei einer praxisüblichen Deckenhöhe im Stahlbetonbau. Die Betondeckung wurde zu 20 mm gewählt. Als Bindemittel des eingesetzten Betons wurde reiner Portlandzement (CEM I) bei einem w/z-Wert von 0,55 verwendet. Die verwendete Zementart wie auch der hohe w/z-Wert sollten hier einen geringen Widerstand gegenüber Chlorideindringung, einhergehend mit einem geringen Elektrolytwiderstand und einem vergleichsweise hohen Kapillarporenanteil simulieren. Damit die obere Bewehrungslage als Anode über die Versuchsdauer wirksam war, wurde die zweite Betonierlage (ab ca. halber Höhe des Betonprobekörpers) zusätzlich mit Chloriden (4 M.-%/z) versetzt, siehe Bild 9-13a. Die genaue Zusammensetzung der verwendeten Betone ist in Anhang B - Verwendete Betone und Betonporenlösungen zu finden.

stellung der Probekörper wurde darauf geachtet, dass die Fehlstellen zueinander ausgerichtet sind, siehe Bild 9-13a. Bei der Serie REF kamen wiederum unbeschichtete Bewehrungsstäbe (BSt) zum Einsatz. Durch Kombinationen verschiedener Bohrer Durchmesser wurde analog zur Lösungsreihe wiederum ein Kathoden-/Anodenverhältnis von circa eins ($A_C/A_A \approx 1$) über alle Prüfserien eingestellt. Weiterführende Details zu den Fehlstellen sind in Bild A-15 im Anhang E „Makrokorrosionsversuche“ zusammengefasst. Für die Serien REF (BSt) sowie A bis D (ECR) wurden wie in Lösung jeweils drei Probekörper hergestellt, siehe Tabelle 9-1.

Beide Bewehrungslagen wurden außer der Prüfserie „Mikrokorrosion“ im Betonalter von 28d über eine externe Kabelverbindung kurzgeschlossen und der Korrosionsstrom ab dem Zeitpunkt über 400d zyklisch erfasst. Um einen ungehinderten Elektronenfluss über die Versuchsdauer sicherzustellen, wurden die elektrischen Widerstände der Kabelverbindungen regelmäßig kontrolliert. Da im Vergleich zu den Lösungsversuchen sehr viel geringere Korrosionsströme zu erwarten waren, wurde ein spezieller Datenlogger (Null-Ohm-Nanoamperemeter) mit einer hohen Auflösung bis auf 10 nA verwendet. Weitere Details zu Strommessung sind Kapitel 4.10.5 zu entnehmen.

Um analog zu den Versuchen in Lösung auch in Beton die gewünschten Parameter aus dem Arbeitsmodell durch elektrochemische Messmethoden zu bestimmen, wurden in jedem Betonprobekörper eine interne Referenz- und Gegenelektrode verbaut. Als Referenzelektrode wurde eine Mangandioxid-elektrode des Herstellers FORCE (ERE 20) an der oberen Bewehrungslage mittels Kabelbinder befestigt, siehe Bild 9-13a. Als Gegenelektrode wurde ein Titanmischoxidgitter (TiO-Gitter) mit einem zementgebundenen Trockenmörtel auf die Probekörperoberfläche aufgemörtelt. Die Referenz- wie auch die Gegenelektrode konnten für die elektrochemischen Messungen mittels Kabelverbindung bei Bedarf zugeschaltet werden. Zusätzlich wurden in sechs Betonprobekörpern sogenannte Multiringelektroden (MRE, siehe Kapitel 4.10.4) im Eckbereich eingebaut, um den Elektrolytwiderstand des Betons zyklisch erfassen zu können, siehe Bild 9-13a. Alle vier Wochen wurde in der Regel der Kurzschluss eines jeden Probekörpers für ein paar Stunden aufgehoben, um mittels elektrochemischer Messmethoden die Parameter aus dem Arbeitsmodell (E_0 , r_p usw.) zu bestimmen. Die Ergebnisse hierzu werden in den folgenden Kapiteln (9.4.3 bis 9.4.8) diskutiert.

Zur speziellen Untersuchung der Mikrokorrosion wurden zwei zusätzliche Probekörper der Serie B verwendet. In diesen Versuchen waren die beiden Bewehrungsstäbe zu keinem Zeitpunkt elektrisch verbunden. Zur Untersuchung standen somit jeweils zwei ECR-Stäbe in chloridhaltigem und chloridfreiem Beton zur Verfügung. Die Versuchsergebnisse hierzu sind separat in Kapitel 9.5 zusammengestellt.

9.4.3 Ergebnisse zum spezifischen Elektrolytwiderstand

Da im Arbeitsmodell zur Berechnung des Makrokorrosionsstroms auch der Elektrolytwiderstand eine zentrale Rolle spielt, wurden in beiden Makrokorrosionsversuchen die Widerstände der eingesetzten Elektrolyte (Betonporenlösung und Beton) untersucht.

Der spezifische Elektrolytwiderstand ρ_{el} der eingesetzten chloridhaltigen Porenlösung wurde aufgrund einer zu erwartenden Konstanz nur einmalig mittels einer Zwei-Elektroden-Messung bestimmt, siehe Bild 4-19 aus Kapitel 4.10.4. Die Gesamtchloridzugabe erfolgte durch eine Kombination aus NaCl und CaCl₂ in einem Verhältnis von 9 zu 1. Das gewählte Verhältnis entspricht hierbei dem in kommer-

ziellen Tausalzen im Straßen-Winterdienst verwendeten Verhältnis. Der in Lösung gemessene Wert für den spezifischen Elektrolytwiderstand von $\rho_{el} = 0,12 \Omega\text{m}$ wurde für die spätere Berechnung der Makrokorrosionsströme in Kapitel 9.4.8 als fester Wert über den Versuchszeitraum angesetzt. Die genaue Zusammensetzung der Porenlösung ist im Anhang B: „Verwendete Betone und Betonporenlösungen“ zu finden.

Da der spezifische Elektrolytwiderstand bei den Makrokorrosionsversuchen in Beton bei Klimabedingungen von $20^\circ\text{C} / 85\% \text{ r.F.}$ hydratationsbedingt über die Versuchsdauer ansteigt, wurde dieser zyklisch erfasst. Zur Bestimmung des spezifischen Elektrolytwiderstands wurde eine Zwei-Elektroden-Messung in zwei Varianten ausgeführt. Zum einen wurden die Widerstände mittels der sechs eingebauten Multiringelektroden (MRE) gemessen und der Mittelwert über alle sieben Tiefenlagen (vgl. Bild 4-20) berechnet, da zwischen den einzelnen tiefenabhängigen Ringelektroden kein Unterschied messbar war. Bei der Überführung der gemessenen absoluten Elektrolytwiderstände in spezifische Widerstände wurde nach WEYDERT UND GEHLEN [WEY99] eine Geometriekonstante von $k = 0,1 \text{ m}$ verwendet. Zum anderen wurde der Elektrolytwiderstand an den drei Probekörpern der Serie REF über die zwei unbeschichteten Bewehrungsstäbe gemessen (2EM). Wiederum wurde anschließend der Mittelwert aus den drei Einzelmessungen gebildet. Die zur Umrechnung des absoluten in einen spezifischen Elektrolytwiderstand notwendige Geometriekonstante k wurde analog Kapitel 9.3 individuell mittels Numerik ($k = 0,256 \text{ m}$) bestimmt, siehe auch Bild 4-21. Die Ergebnisse für beide Messmethoden (2EM und MRE) sind zusammen in Bild 9-14 über die Zeit dargestellt.

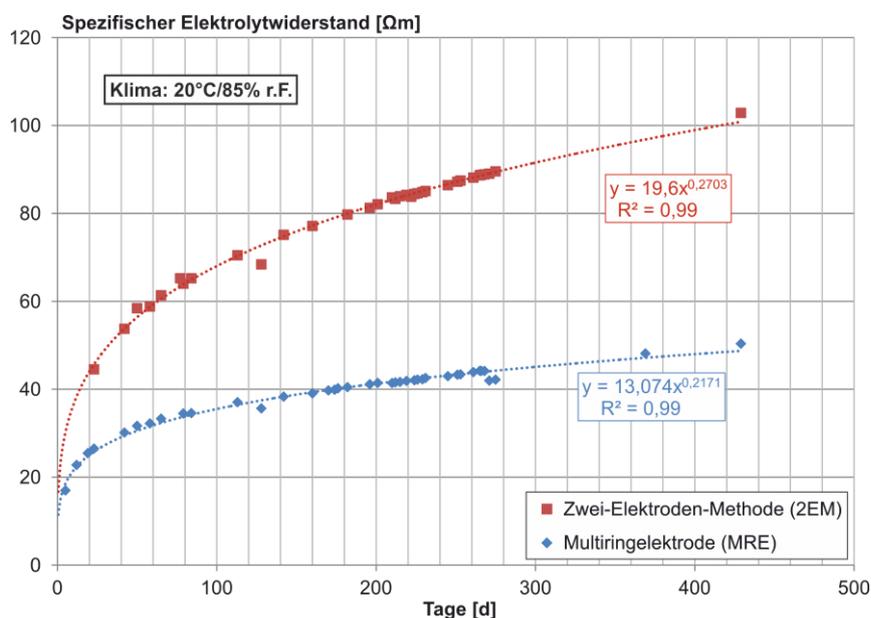


Bild 9-14: Ergebnisse zur zeitlichen Entwicklung des spezifischen Elektrolytwiderstands des Betons der Referenzserie (REF) anhand zweier Prüfmethode

Generell entsprechen der Verlauf sowie die Größenordnung der gemessenen Widerstandswerte den Erwartungen. Alle im Versuchszeitraum von 400d ermittelten Messwerte sind $\leq 100 \Omega\text{m}$ und stehen somit für einen sehr geringen Elektrolytwiderstand des Betons [HORN13]. Der erhebliche Unterschied der Absolutwerte zwischen der 2EM- und MRE-Methode ist zumindest durch die unterschiedliche Position der Messelektroden erklärbar. Die MRE befindet sich komplett im oberflächennahen und damit chloridbelasteten Beton. Bei der 2EM-Methode liegt zwischen beiden BSt-Stäben eine

Mischung aus chloridhaltigem und chloridfreiem Beton. Es ist davon auszugehen, dass durch die Chloridzugabe in der oberen Probekörperhälfte der Betonwiderstand weitaus geringer ausfällt als in der unteren Hälfte. Daher fallen die Messwerte für die MRE prinzipiell niedriger aus, als die Werte für die Zwei-Elektroden-Messung (2EM). Für die späteren Modellrechnungen in Kapitel 9.4.8 wurden nur die Ergebnisse der 2EM-Methode (Exponentialfunktion für 2EM) verwendet.

9.4.4 Ergebnisse zur Treibspannung

Um den Verlauf der Treibspannung ΔE in Lösungs- wie auch den Betonversuchen über die Versuchsdauer zu erfassen, mussten zunächst separat die freien Korrosionspotentiale der Anode $E_{0,A}$ und Kathode $E_{0,C}$ bestimmt werden. Aus der Differenz zwischen $E_{0,C}$ und $E_{0,A}$ ergab sich die Treibspannung ΔE . Details zur Messung sind in Kapitel 4.10.1 beschrieben. Vor einer Ruhepotentialmessung wurde immer zuerst die elektrische Verbindung zwischen Anoden- und Kathodenstab aufgehoben. Die Messzeiten variierten je nachdem, nach welcher Messzeit ein stabiles Ruhepotential erreicht wurde. Die Messzeiten in Lösung überschritten nie fünf Minuten. In Beton mussten die Messdauern z.T. auf 20 Minuten erhöht werden. Die längsten Messzeiten beanspruchten in Lösung wie auch Beton die Proben der Serie A (intakte Beschichtung ohne Fehlstelle). In Bild 9-15 sind exemplarisch die über den Versuchszeitraum erfassten Ruhepotentiale von Anode und Kathode der Beton-Einzelserie REF1 sowie die daraus berechnete Treibspannung abgebildet. Die erfassten Ruhepotentiale wurden im Zuge der monatlichen Messungen zum Polarisationswiderstand an Anode und Kathode mitgemessen, siehe Kapitel 4.10.2.

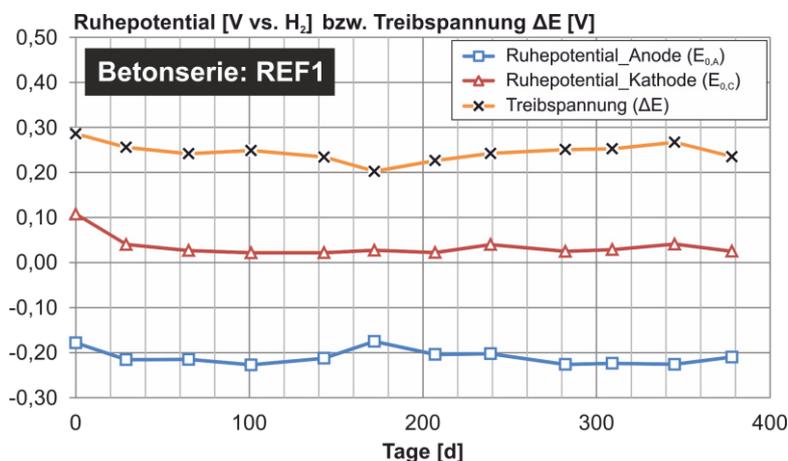


Bild 9-15: Beispielhafte über den Versuchszeitraum gemessene Ruhepotentiale und berechneter Treibspannungen der Beton-Einzelserie REF1

Im Beispiel wurden erwartungsgemäß an der Anode weitaus negativere Potentiale als an der Kathode gemessen. Die Größenordnung der als konstant zu bezeichnenden Treibspannung liegt im Mittel bei ca. 280 mV, was als durchaus praxisüblich einzuschätzen ist [NÖG90, WAR08].

In Bild 9-16 sind alle ermittelten Treibspannungen der Lösungs- und Betonserien mit Mittelwert und zugehöriger MIN-/MAX-Werte dargestellt. Zu jeder Serie gehören drei Einzelversuche.

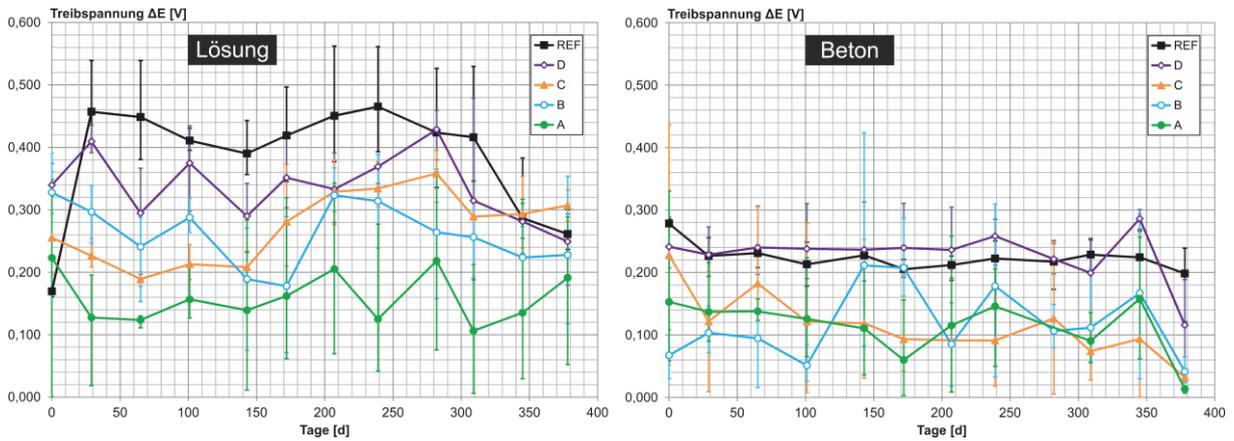


Bild 9-16: Zeitlicher Verlaufs ermittelter Treibspannungen (ΔE) in Abhängigkeit untersuchter Serien Lösung (li.), Beton (re.)

Die Treibspannungen in Lösung fielen über alle Serien hinweg größer aus als in Beton. In Lösung wurden vereinzelt Maximalwerte von bis zu 530 mV gemessen. Über die Versuchslaufzeit von rund 400d wurden zwölf Messwerte je Einzelprobe generiert. Innerhalb einer Serie schwanken die Einzelwerte zum Teil stark. Betrachtet man die über den gesamten Versuchszeitraum gemittelten Werte je Serie inklusive zugehöriger Minima- und Maximawerte, dann zeichnen sich interessante Zusammenhänge ab, siehe Bild 9-17.

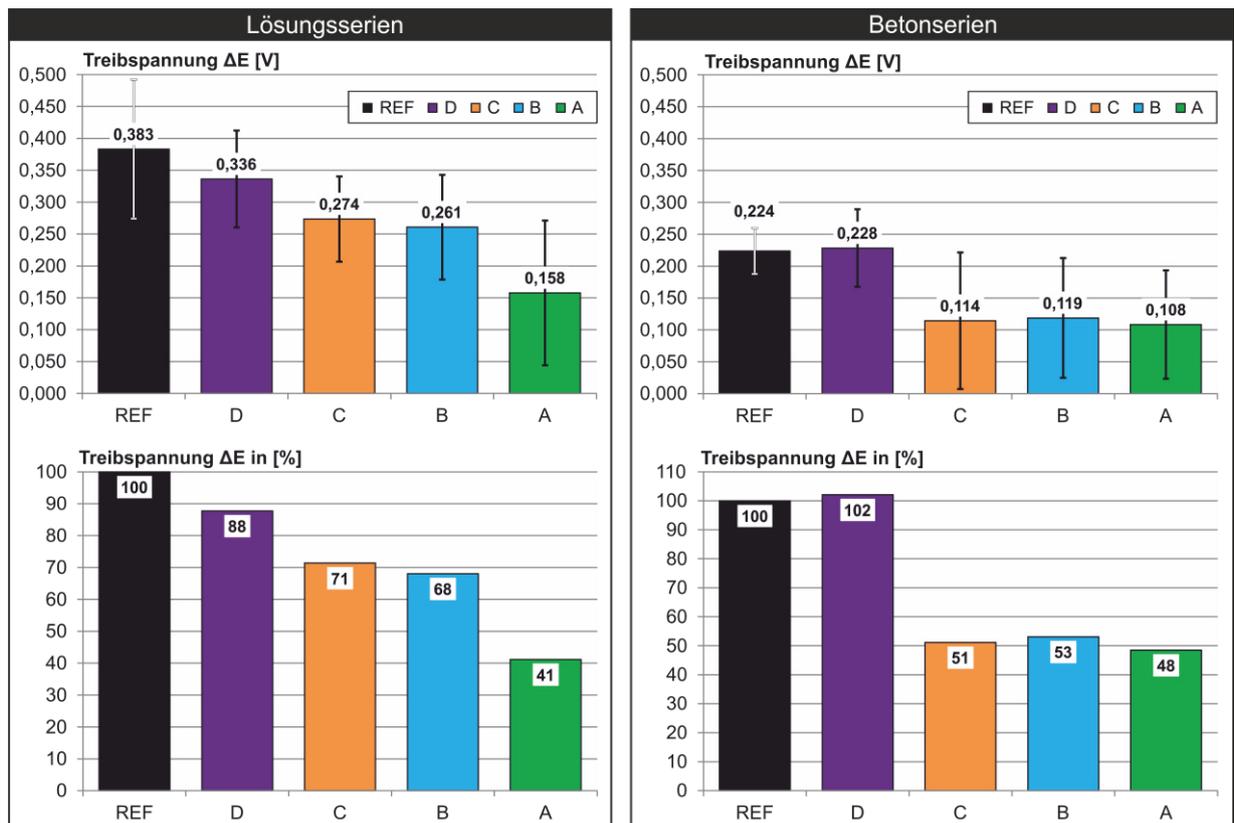


Bild 9-17: Vergleich mittlerer Treibspannungen (ΔE) der Lösungs- und Betonserie: Absolute Werte inkl. MIN-/MAX (oben), Prozentangaben (unten)

Die mit Abstand größte mittlere Treibspannung wurde bei der Serie REF in Lösung detektiert (383 mV). Im Vergleich zur REF-Serie in Beton (224 mV) fällt die mittlere Treibspannung hier um ca.

41% höher aus. Offensichtlich besteht in Lösung ein Zusammenhang zwischen der Größe der exponierten Stahloberfläche (Fehlstellenfläche) und der Treibspannung. Die Treibspannung nimmt hier mit kleiner werdenden Fehlstellen zunehmend ab. Ausgehend von der Serie REF (= 100%) reduziert sich die Treibspannung über die Serie D (88%) und C (71%) bis zur Serie B auf 68%. Die geringste Treibspannung in Lösung fällt auf die Serie A mit einem Mittelwert von 158 mV (41%). Bei der Betonserie ist eine Abhängigkeit der Treibspannung von der Fehlstellengröße weniger ausgeprägt. Hier liegen der Mittelwert der Serie REF und D auf einem Niveau. Erst ab Serie C reduziert sich die Treibspannung ausgehend von der Serie REF (= 100%) auf 51%. Ein weiterer wesentlicher Abfall der Treibspannung hinzu Serie B oder A (intakte Beschichtung) konnte nicht festgestellt werden.

Die zu jedem Messzeitpunkt für jeden einzelnen Versuch innerhalb einer Prüfsérie aufgenommenen Treibspannungen werden später in Kapitel 9.4.8 zur Berechnung des Makrokorrosionsstroms verwendet.

9.4.5 Dokumentation und Ergebnisse zu Kathoden- und Anodenflächen

9.4.5.1 Allgemeines

Nach der Versuchslaufzeit von 415d wurde der elektrische Kurzschluss zum letzten Mal gelöst und jeder einzelne Bewehrungsstab aus dem jeweiligen Elektrolyten (Porenlösung oder Beton) entfernt. Durch den Einsatz einer hydraulischen Presse konnten die einzelnen Probekörper der Betonversuche ohne Einbringung zusätzlicher Fehlstellen in die Beschichtung zerstörend gespalten und die Bewehrungsstäbe (ECR und BSt) entnommen werden. Anschließend wurde das visuelle Erscheinungsbild jedes Stabes mit Fotos dokumentiert. Nachfolgend werden exemplarisch visuelle Besonderheiten und Regelmäßigkeiten an den untersuchten unbeschichteten (BSt) und beschichteten Bewehrungsstäben (ECR) erläutert.

9.4.5.2 Unbeschichtete Bewehrungsstäbe (BSt)

Lösungsversuche

Zuerst wurden die gebogenen REF-Proben aus den Lösungsversuchen begutachtet. Bei den Anodenstäben konnten großflächige und mit Korrosionsprodukten überwachsene Anodenflächen dokumentiert werden. Die als Anodenflächen identifizierten Flächen mit ihren klassisch rotbraunen Korrosionsprodukten wurden mit einem weißen Permanentmarker farbig markiert. Auffallend waren hier die an allen drei Proben präsenten fast symmetrischen Anodenflächen im Wasserwechselbereich sowie ein sich in Richtung Biegung anschließender kathodischer Bereich. Im Bereich der Biegung selbst bildeten sich bevorzugt an der Zugseite weitere kleine Anoden in direkter Nachbarschaft zu korrespondierenden kleinen Kathodenflächen. Als Kathode wurden blanke Oberflächenbereiche definiert, welche keine mit bloßem Auge erkennbaren Korrosionsprodukte aufwiesen. Das Phänomen ist in Bild 9-18a anhand einer Fotodokumentation des Anodenstabes der Serie REF1 dargestellt. In Bild 9-18b wurde das allgemeine Phänomen zusätzlich in eine Skizze überführt.

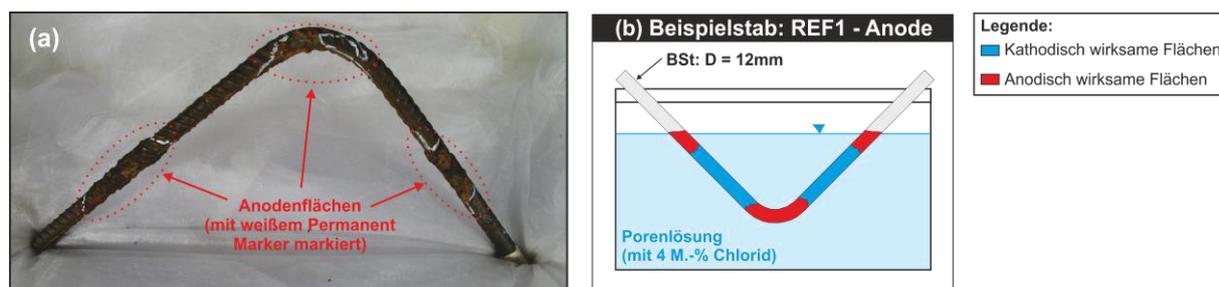


Bild 9-18: Beispielhafte Darstellung anodisch und kathodisch wirksamer Flächen eines Anodenstabs der Referenzserie in Lösung (Probe: REF1-Anode): (a) Fotodokumentation, (b) Skizze

Die Verteilung der Anodenflächen der genannten zwei Bereiche ist wie folgt zu erklären. Durch die plastische Verformung ist im Biegebereich und hier speziell in der Zugzone von einer erhöhten Dichte an kristallinen Defekten auszugehen, welche lokal einen geringen kritischen Chloridgehalt und damit bevorzugte Stellen zur Korrosionsinitiierung darstellen, vgl. Kapitel 2.1.3. Im Wasserwechselbereich, bei dem der Lösungsspiegel durch Verdunstungsprozesse und Wiederbefüllung einem ständigen Wechsel ausgesetzt ist, kann von einer Anreicherung bzw. Aufkonzentration der in Lösung vorhandenen Chloride ausgegangen. Zum Teil konnten weiße Kristallisationsprodukte oberhalb des definierten Lösungsspiegels beobachtet werden. Diese Chloridanreicherung könnte eine Ursache für die symmetrische Ausbildung der genannten anodischen Bereiche sein. Die Korrosionsprodukte können in Lösung im Vergleich zum Beton von Anfang an unbehindert aufwachsen. Anhand aufgefundener Korrosionsprodukte am Küvettenboden ist davon auszugehen, dass sich gebildete Korrosionsprodukte, die z.T. auch als eine Art Schutzschicht den darunterliegenden Stahl vor weiterer Korrosion schützen, partiell schwerkraftbedingt vom Stahl selbst abgelöst haben. Das heißt, in diesen Bereichen konnte nach Ablösung die anodische Eisenauflösung wieder ungehindert ablaufen. Es ist anzunehmen, dass das erläuterte Phänomen bevorzugt in der Wasserwechselzone auftrat und so einen weiteren Grund zur bevorzugten dortigen lokalen Anodenbildung darstellt. Das Phänomen ist auf den Praxisfall von ECR oder BSSt in Beton nicht übertragbar und schränkt daher eine Vergleichbarkeit der Lösungs- und Betonversuche prinzipiell ein. Dennoch können die Ergebnisse der Lösungsversuche als pessimales bzw. „Worst case“ Szenario gelten. Der Mittelwert des Kathoden-/Anodenverhältnisses (A_C/A_A) an den Anodenstäben in Lösung lag bei ca. 0,75. Im Gegensatz zu den Anodenstäben zeigten sich an den Kathodenstäben erwartungsgemäß keine Korrosionsprodukte.

Betonversuche

Auch bei allen untersuchten Anodenstäben in Beton bildeten sich jeweils im Stabrandbereich ausgehend von der Schrumpfschlauchabdichtung zwei anodische Bereiche aus. Weitere kleinere und unregelmäßig erscheinende anodische Bereiche verteilten sich weiterhin über den Rest des Anodenstabes. Auffallend war jedoch, dass sich der Großteil der anodischen Flächen nur an der dem Kathodenstab zugewandten Stahloberfläche ausbildete. Dies ist über die kürzeste elektrolytische Distanz zwischen Anode und Kathode zu erklären. Beim Öffnen der mit Schrumpfschlauch überzogenen Stabenden wurde bei allen Proben Spaltkorrosion festgestellt. Als Ursache hierfür wird die fehlende Verklebung des Ringspalts zwischen Schrumpfschlauch und BSSt mit Epoxidharz vermutet. Die Spaltkorrosion unterhalb des Schrumpfschlauches scheint Ausgangspunkt für die typische Ausbildung von Anodenflächen an den Stabrändern zu sein. In Bild 9-19 ist exemplarisch im oberen

Teil die dem Kathodenstab zugewandte Elektrodenoberfläche der REF1 - Anode als Fotoausschnitt dargestellt. Zu sehen sind die mit weißem Permanent-Marker gekennzeichneten anodischen Bereiche. Im unteren Teil von Bild 9-19 sind die anodisch und kathodisch wirksamen Flächen sowie die zugehörigen quantifizierten Flächenwerte in mm² dargestellt. Der Mittelwert des Kathoden-/Anodenverhältnisses (A_C/A_A) rein an den Anodenstäben in Beton lag bei ca. 5,94 und damit weitaus höher als in Lösung (vgl. 0,75).

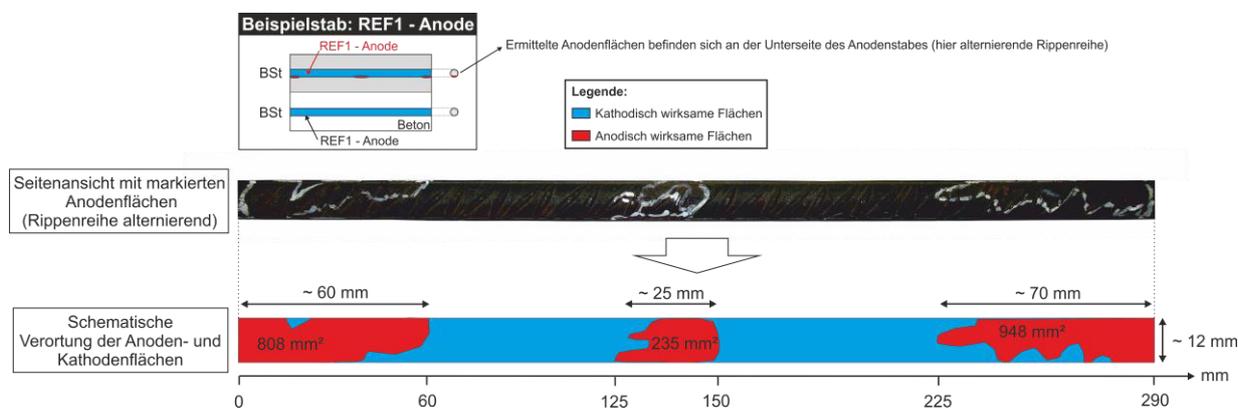


Bild 9-19: Beispielhafte Darstellung anodisch und kathodisch wirksamer Flächen eines Anodenstabes der Referenzserie in Beton (Probe: REF1-Anode)

Erwartungsgemäß waren die Kathodenstäbe nach dem Probekörperausbau durchgängig blank, d.h. passiv und vollflächig als Kathode aktiv.

Prinzipiell wurden die mit Permanent-Marker gekennzeichneten Anoden- bzw. Kathodenflächen gemäß Kapitel 4.11 quantitativ bestimmt. Die verbleibende Anoden- bzw. Kathodenfläche wurde über die Differenz aus der über die Stablänge bestimmten gesamten Stahloberfläche und der zuvor bestimmten Elektrodenfläche berechnet. Die bestimmten Anoden- und Kathodenflächen auf den Anodenstäben wie auch die Kathodenflächen auf den Kathodenstäben sind im Anhang E: „Makrokorrosionsversuche“ in Bild A-16 für die Lösungs- und in Bild A-17 für die Betonversuche zusammengefasst. Das totale Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A -Total) unter Berücksichtigung beider Bewehrungsstäbe (Anoden- und Kathodenstab) ist in Bild 9-27 für alle Versuchsserien dargestellt.

9.4.5.3 Epoxidharzbeschichtete Bewehrungsstäbe (ECR)

Um nach Versuchsende auch bei den Serien mit ECR-Stäben (Serien: A, B, C und D) die Anoden- und Kathodenflächen zu bestimmen, musste zunächst die durch kathodische Enthftung betroffene Fläche freigelegt werden. Hierzu wurde ausgehend von etwaig vorhandenen bzw. gebohrten Fehlstellen versucht, die Beschichtung mit einem Teppichmesser abzuheben. Die prinzipiellen geometrischen Details einer gebohrten Fehlstelle werden vorab in Bild 9-20 erläutert.

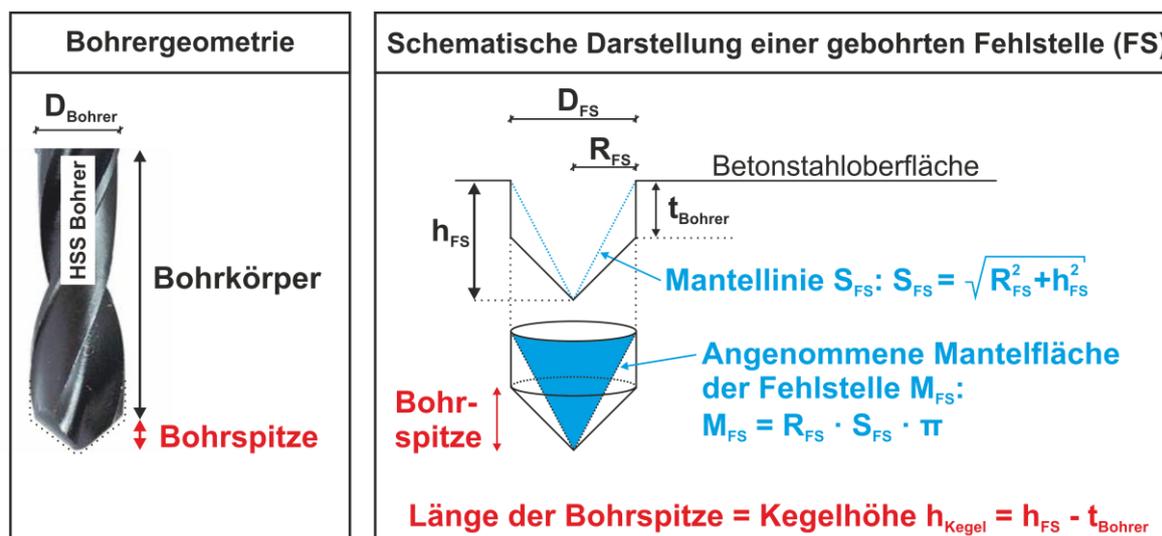


Bild 9-20: Geometrische Details einer gebohrten Fehlstelle im Makrokorrosionsversuch

Aufgrund unterschiedlicher Eindringtiefen des Bohrers (siehe t_{Bohrer} in Bild 9-12) ergeben sich bei gleichem Bohrl Lochdurchmesser unterschiedliche Defektoberflächen. Vor Versuchsbeginn wurde für jede gebohrte Fehlstelle eines jeden Stabes die Tiefe der Fehlstelle h_{FS} händisch mit der Spitze eines Messschiebers bestimmt. Ausgehend von h_{FS} wurde dann die innere Bohrlochoberfläche näherungsweise mit Hilfe der Formel zur Bestimmung der Mantelfläche eines Kegels berechnet, siehe Bild 9-20. Die Ergebnisse zu den Kegelmantelflächen sind im Anhang E: „Makrokorrosionsversuche“ in Bild A-16 für die Lösungs- und in Bild A-17 für die Betonversuche zusammengefasst. Letztlich ist der Fehlstellendurchmesser in den durchgeführten Untersuchungen grundsätzlich für die Geometrie konstante relevant, da dieser die Größe des Ausbreitwiderstands R_{Sp} maßgeblich bestimmt, siehe Kapitel 9.3. Die innere Oberfläche der durch Bohrung eingebrachten künstlichen Fehlstelle ist neben den durch einen etwaigen Enthafungsprozess zugänglichen und damit polarisierbaren Elektrodenflächen auf den Bewehrungsstäben bei der Bestimmung der Anoden- und Kathodenflächen (A_{A} , A_{C}) mit zu berücksichtigen. Die hohe innere Fehlstellenoberfläche bei den durch Bohrung künstlich eingebrachten Fehlstellen stellt einen Sonderfall dar und ist bei Fehlstellen in der Praxis nicht zu erwarten.

Lösungsversuche

Zuerst wurden die reinen Kathodenflächen an den Kathodenstäben in Lösung nach erfolgreicher mechanischer Entfernung der Beschichtung bestimmt. Hierzu wurde ausgehend von den drei Fehlstellen jedes Kathodenstabes die Beschichtung mit Hilfe eines Teppichmessers entfernt. Der Übergang zwischen bereits enthafeten und noch nicht unterwanderten Bereichen war immer eindeutig und konnte mit der Methode scharf unterschieden werden. Intakte Bereiche ließen sich auch mit erhöhtem Kraftaufwand nicht ablösen. Alle freigelegten Stahloberflächen waren noch glänzend und offensichtlich nicht anodisch aktiv. Die enthafeten und damit kathodisch wirksamen Flächen wurden anschließend gemäß Kapitel 4.11 quantitativ bestimmt. In Bild 9-21 ist ein enthafeter Stab der Serie B1 samt der drei Fehlstellen (Nenn Durchmesser: $1 \times 0,7 \text{ mm}$ und $2 \times 0,5 \text{ mm}$) exemplarisch dargestellt. Bei der Serie B liegt der gesamte Fehlstellenflächenanteil (nur über die Bohrl Lochdurchmesser berechnet) bei 0,01% bezogen auf die gesamte dem Elektrolyten ausgesetzte Oberfläche.

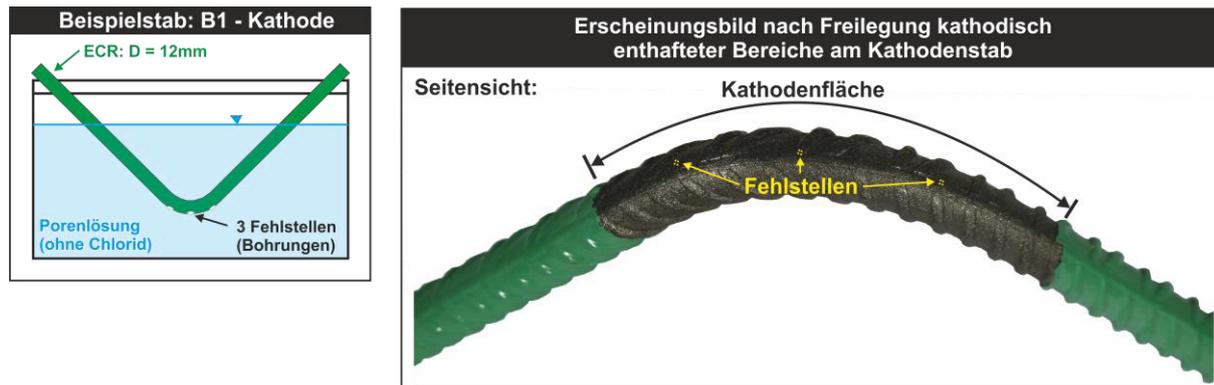


Bild 9-21: Beispielhaftes Erscheinungsbild nach Freilegung kathodisch enthafteter Bereiche am Kathodenstab (Probe: Lösungsserie B1-Kathode)

Die festgestellten Enthaltungen betrafen ausgehend von den Fehlstellen in der Regel immer den gesamten Stabumfang. Ebenso konnte im Erscheinungsbild der Kathodenflächen ausgehend von den Fehlstellen durchgängig eine mehr oder weniger symmetrische Ausbreitung entlang der Stablängsachse beobachtet werden. Eine Übersicht aller nach Versuchsende detektierter kathodischer Enthaltungsflächen und -raten liefert Bild 9-25. Für Details zu Einzelproben innerhalb der untersuchten Serien wird auf die Ergebniszusammenstellung in Bild A-16 im Anhang E: „Makrokorrosionsversuche“ verwiesen.

Die Situation bei den Anodenstäben sieht im Vergleich zu den Kathodenstäben in Lösung weitaus komplexer aus. Zum Teil bildeten sich über die Versuchsdauer kleine auch mit bloßem Auge erkennbare zusätzliche Fehlstellen in der Beschichtung aus, die neben der initialen Fehlstelle i.d.R. auch als Anode wirksam waren (sichtbare austretende Korrosionsprodukte). Ausgehend von vorhandenen Fehlstellen, die selbst anodisch wirksam waren, wurde die Beschichtung zunächst kathodisch unterwandert. Dieser Zusammenhang kann am Beispiel des Anodenstabs der Serie B1 gezeigt werden, Bild 9-22. Hier bildeten sich u.a. zusätzliche rissartige Fehlstellen in direkter Umgebung zu der initialen Fehlstelle mit einem Nenndurchmesser von 1,0 mm aus, siehe Detailausschnitt in Bild 9-22. Nach mechanischer Entfernung der kathodisch unterwanderten Beschichtungsflächen stellten sich die über die Versuchsdauer kathodisch wirksamen Flächen als durchweg blanke und glänzende Stahloberflächen dar. Anhand sichtbarer Korrosionsprodukte (rotbraune Verfärbung) konnten innerhalb der freigelegten Fläche neben der initialen Fehlstelle auch weitere einzelne Anoden identifiziert werden. Auffallend bei mehreren benachbarten Anodenflächen war oft ein sich um eine rundliche Anode umschließender Kathodenring. Die identifizierten Anodenflächen sind in Bild 9-22 in zwei Seitenansichten (Rippenreihe parallel/alternierend) als rote Flächen mit weißem Rand gekennzeichnet. Die als Anode gekennzeichneten Flächen passten in immer mit denen vor der mechanischen Enthaltung festgestellten visuellen Schädigungen zusammen (z.B. Risse oder Blasen in der Beschichtung). Eine weitere Ausbreitung der Anodenfläche über die initiale Fehlstelle hinaus wurde durchgängig festgestellt. Als Ursache für das Anodenwachstum wird in einem ersten Schritt die Spaltkorrosion vermutet, die durch entstehende Korrosionsprodukte die lokale Enthaltung in den ersten Mikro- bis Millimetern sogar verstärken könnte. Je weiter die kathodische Enthaltung voranschreitet, desto mehr polarisierbare Elektrodenfläche wird freigegeben. Zunächst wird die kathodisch enthaftete Fläche auch

als Kathode wirksam sein. Mit größer werdender Kathodenfläche könnte der elektrolytische Ionen-Rückfluss innerhalb der gebildeten Makrozelle auch eine größere Anode als die Fehlstelle selbst versorgen. Die Folge ist eine sich der kathodischen Enthftung anschließenden leichten anodischen Unterwanderung. Für diese anodisch wirksame und meist radial um die initiale Fehlstelle ausbreitende Fläche ist zudem der Diffusionsweg zur größeren kathodisch wirksamen Enthftungsfläche kürzer.

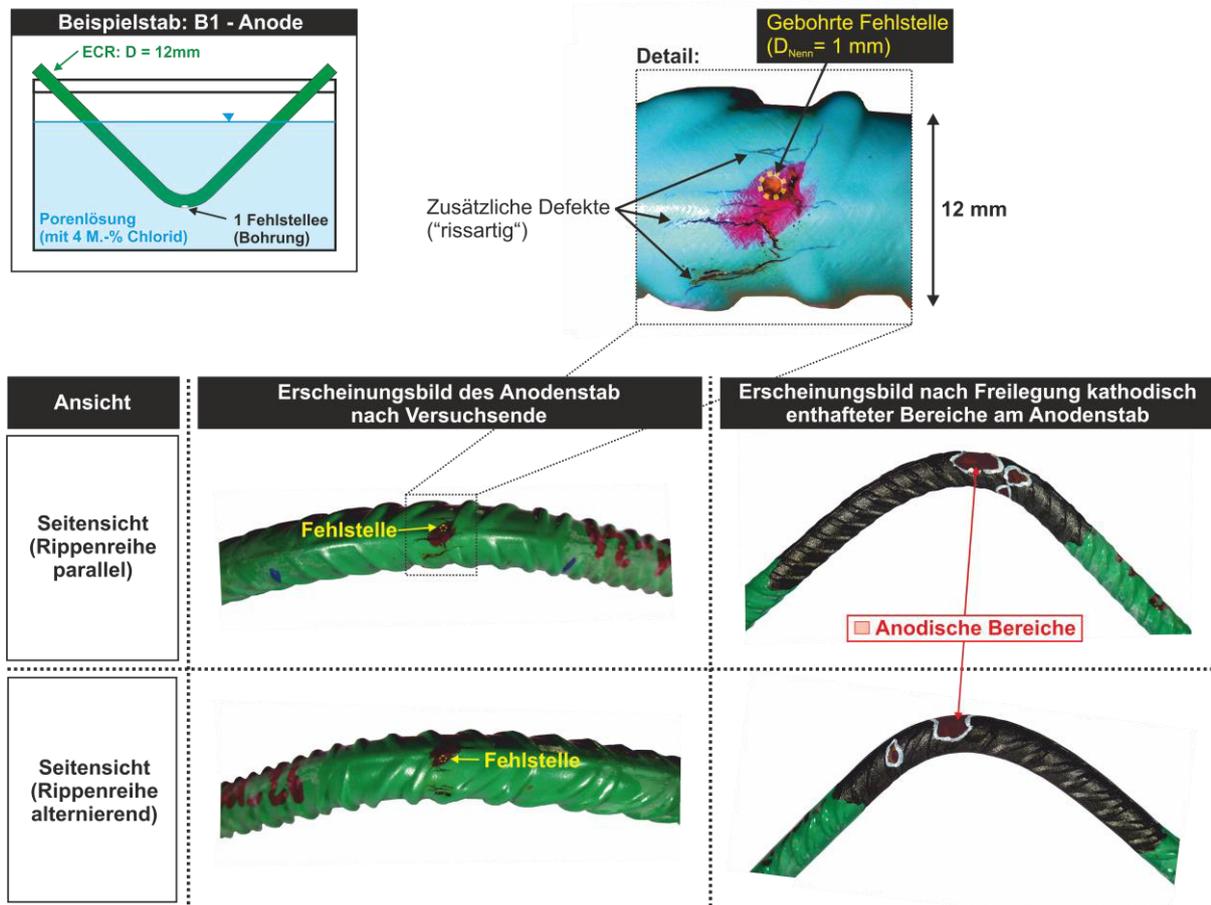


Bild 9-22: Beispielhafter Vergleich des Erscheinungsbilds eines Anodenstabs vor und nach mechanischer Enthftung jeweils nach Versuchsende (Probe: Betonserie B1-Anode)

Speziell in Lösung ist neben der initialen Fehlstellenbohrung über die Zeit auch mit zusätzlichen Schädigungen an Schwachstellen innerhalb der Beschichtung (zu geringer Schichtdicke usw.) zu rechnen. Auch am Anodenstab läuft durch kathodische Selbstpolarisation ein Enthftungsprozess ab. Durch diesen Enthftungsprozess wird erst polarisierbare Elektrodenfläche neben der initialen Fehlstelle freigegeben. Je weniger zusätzliche Schädigungen vorliegen, desto kleiner ist das Anoden-Kathodenverhältnis der exponierten Flächen. Ausgehend von Fehlstellen (initial oder zusätzlich), die i.d.R. anodisch wirksam sind, ist über die Zeit mit einer geringen anodischen Ausbreitung zu rechnen. Eine Übersicht aller nach Versuchsende detektierten kathodischen Enthftungsflächen und -raten liefert Bild 9-25. Für Details zu Einzelproben innerhalb der untersuchten Serien (z.B. detektierte Anoden- und Kathodenflächen) wird auf die Ergebniszusammenstellung in Bild A-16 im Anhang E: „Makrokorrosionsversuche“ verwiesen.

Betonversuche

Auch hier erfolgte zuerst die Begutachtung der Kathodenstäbe. Wie bei den Lösungsversuchen wurde zunächst der Ist-Zustand der ECR-Stäbe, d.h., das visuelle Erscheinungsbild direkt nach der Entnahme aus dem Beton durch Fotoaufnahmen dokumentiert, siehe z.B. Bild 9-23 oben. Dargestellt ist ein Kathodenstab der Serie D3. Die drei initialen Fehlstellen haben hier einen Nenndurchmesser von jeweils ca. 5 mm. Bei der Serie D liegt der gesamte Fehlstellenflächenanteil (nur über den Bohrlochdurchmesser berechnet) bei ca. 0,5% bezogen auf die gesamte dem Elektrolyten ausgesetzte Oberfläche. Die drei Fehlstellen waren wie die meisten ausgebauten Proben mit Beton gefüllt. Ausgehend von den Fehlstellen wurde nach mechanischem Abheben der Beschichtung die kathodisch unterwanderte Fläche freigelegt. Die Enthaltungen bei den Kathodenstäben fallen im Vergleich zu den Lösungsserien viel geringer aus und schienen sich auch in Abhängigkeit der initialen Fehlstellengröße im Serienvergleich zu differenzieren. Die enthafeten Flächen um die Fehlstellenbohrungen hatten über alle Serien hinweg eine nahezu kreisrunde Gestalt. Diese allgemein gültige Beobachtung ist im unteren Teil von Bild 9-23 dargestellt, siehe Drauf- bzw. Seitenansichten.

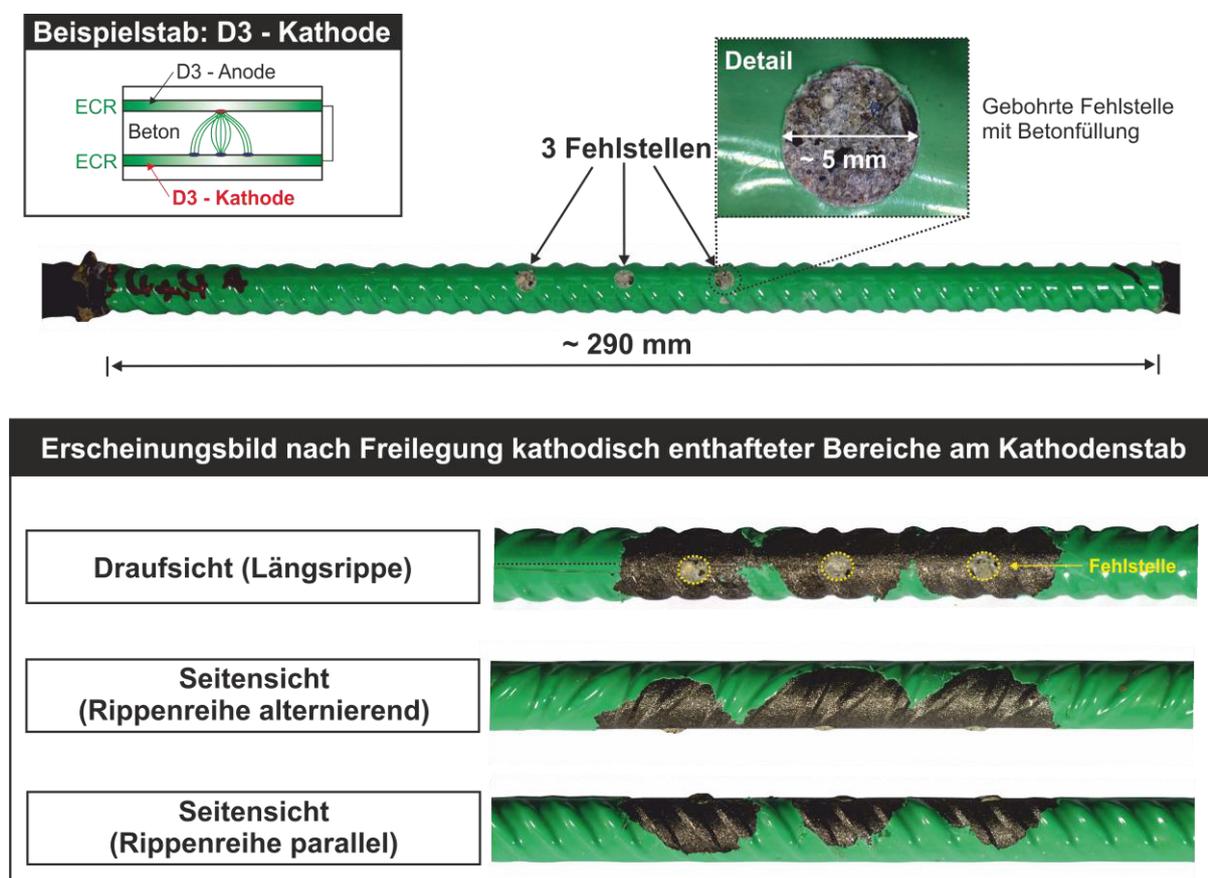


Bild 9-23: Beispielhafter Vergleich des Erscheinungsbilds eines Kathodenstabs nach Versuchsende vor und nach mechanischer Enthaffung (Probe: Betonserie D3-Kathode)

Da für jede einzelne Fehlstelle circa die gleiche Enthaffungsfläche ermittelt wurde, ist von einer konstanten kathodischen Polarisation aller drei Fehlstellen auszugehen. Selbst bei den Kathodenstäben der Serie D, welche mit Abstand die größten Enthaffungsflächen im Beton aufwiesen, wuchsen die drei einzelnen Enthaffungsflächen noch nicht komplett zu einer zusammenhängenden Fläche zusammen. Vergleiche hierzu den Kathodenstab B1 in Lösung aus Bild 9-21. Hier ist von einem radialen Enthaf-

tungsprozess nichts mehr zu erkennen. Generell schienen die Enthaftradien im Beton mit kleiner werdenden Fehlstellen abzunehmen. Eine Übersicht aller nach Versuchsende detektierter kathodischer Enthaftrerscheinungen (Enthaftrflächen und -raten) liefert Bild 9-25. Für Details zu Einzelproben innerhalb der untersuchten Serien wird auf die Ergebniszusammenstellung in Bild A-17 im Anhang E „Makrokorrosionsversuche“ verwiesen.

Ähnlich wie beim Anodenstab in Lösung stellte sich die Situation an den Anodenstäben im Beton weitaus vielschichtiger dar. Auch hier bildeten sich über die Versuchsdauer zusätzliche Fehlstellen aus, jedoch in weitaus geringerem Ausmaß als in Lösung. In der Regel wirkten die Fehlstellen (initial / nachträglich) als Anode und polarisierten die Flächen in deren direkter Nachbarschaft kathodisch, was zu Enthaftrprozessen führte. Die vom kathodischen Enthaftrprozess betroffenen und mechanisch freigelegten Elektrodenflächen waren überwiegend nicht metallisch blank, sondern dunkel bis schwarz verfärbt. Diese Färbung ist ein Indiz für einen aktiven Korrosionsprozess mit Sauerstoffmangel, was zum Wasserstofftyp einer Spaltkorrosion passt. Auf den enthaftrten Flächen wurden nie Korrosionsnarben oder Stellen mit einem erhöhten bzw. mit bloßem Auge erkennbarem Materialabtrag festgestellt. Anodische Bereiche wurden innerhalb der enthaftrten Fläche anhand der rotbraune Färbung identifiziert. Das Ausmaß der Enthaftrung war am Anodenstab mit nur einer initialen Fehlstelle viel höher als am Kathodenstab mit drei Fehlstellen bei gleicher Fehlstellenfläche. Diese Tendenz zeigte sich über alle Serien hinweg und ist in Verbindung mit den zusätzlich gebildeten Fehlstellen zu sehen, von denen zusätzliche Enthaftrungen ausgingen. Zudem wurde ein Anstieg des anodischen Flächenanteils im Vergleich zu den Lösungsversuchen festgestellt. Ein Beispiel für die erläuterten Phänomene stellt der Anodenstab D3 in Bild 9-24 dar. Der Nenndurchmesser der einzigen initialen Fehlstelle liegt hier bei 8,5 mm.

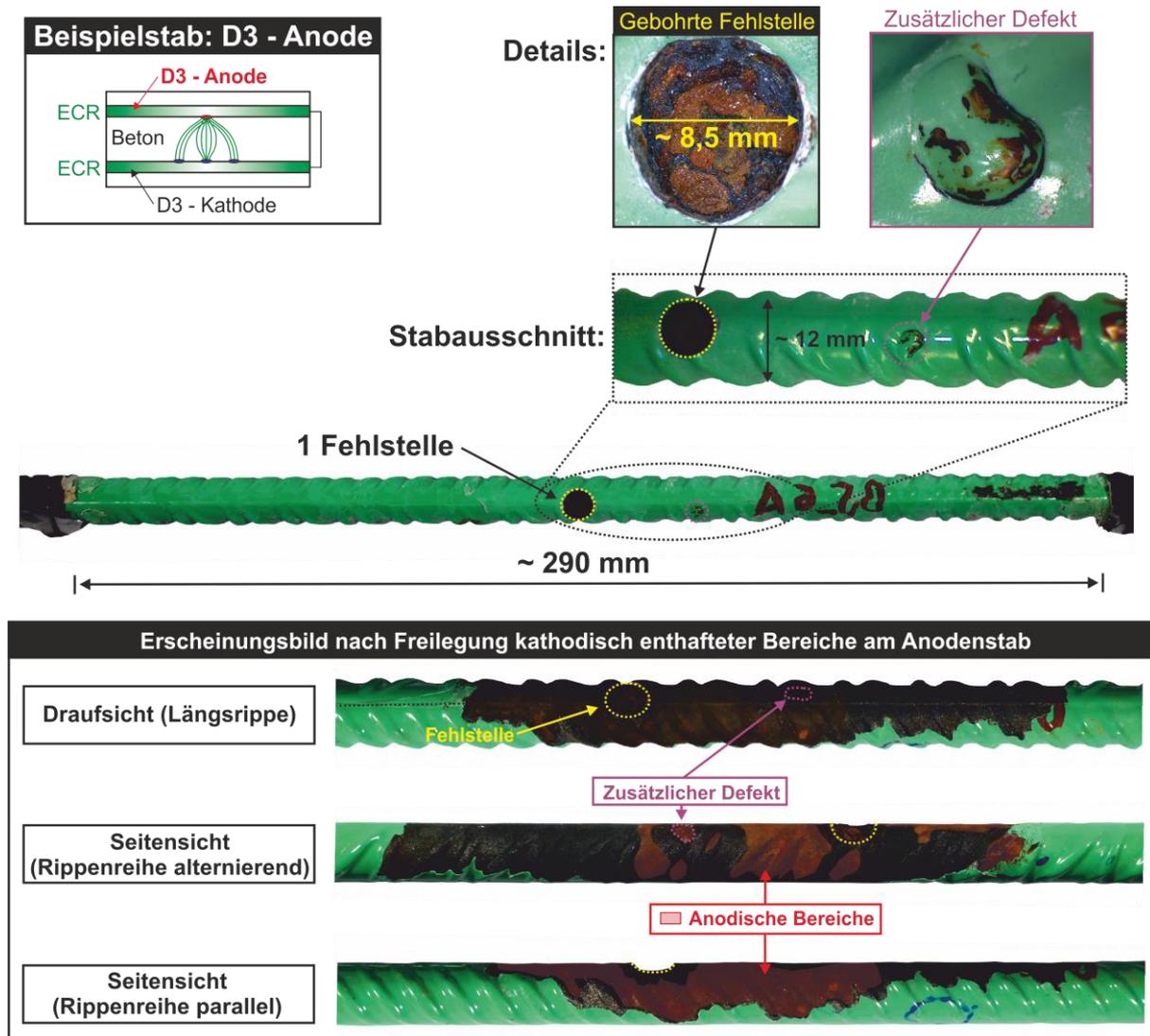


Bild 9-24: Beispielhafter Vergleich des Erscheinungsbilds eines Anodenstabs nach Versuchsende vor und nach mechanischer Enthaftung (Probe: Betonserie D3-Anode)

Beim dargestellten Anodenstab bildete sich (einmalig über alle Serien hinweg) ein zusätzlicher Defekt in Form einer Blase aus, siehe Detail in Bild 9-24. Zum Hintergrund der Blasenbildung wird auf Kapitel 3.5.2 verwiesen. Im unteren Teil von Bild 9-24 ist die initiale Fehlstelle wie auch der zusätzliche Defekt (Blase) in drei Ansichten abgebildet. In den beiden rippenreihenspezifischen Seitenansichten sind neben den Fehlstellen auch die detektierten anodischen Bereiche rot markiert. Generell war um die beiden anodisch wirksamen Fehlstellen immer ein ringartiger kathodischer Bereich zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass seit der Aktivität der Blase von diesem Punkt ein zusätzlicher Enthaftungsprozess ausging. Allerdings ist zu erwarten, dass die lokale Enthaftungsrate an der Blase im Vergleich zur relativ großen gebohrten Fehlstelle geringer ausfällt. Die Folge ist eine insgesamt Zunahme der Enthaftungsgeschwindigkeit sowie ein nicht symmetrisches Enthaftungsausmaß nach 415d, siehe die verschiedenen Stabansichten in Bild 9-24. Je weiter die kathodische Enthaftung voranschreitet, desto mehr polarisierbare Elektrodenfläche wird freigegeben. In einem ersten Schritt wird die kathodisch enthaftete Fläche auch im Beton als Kathode wirksam sein und mit der anodisch wirksamen Fehlstellenbohrung interagieren. Anhand der visuellen Begutachtung ist die zusätzliche Ausbildung von Spaltkorrosionselementen unterhalb der Beschichtung im Beton ausgeprägter als in

Lösung. Zumindest sind die nahezu schwarzen Korrosionsprodukte (vgl. [KAH98]) im Beton relativ zur blanken Stahloberfläche größer als in Lösung. Bei den Lösungsversuchen könnte dies mit den zu erwarteten besseren Diffusionseigenschaften (höhere Feuchte) der Grenzschicht Stahl/Beschichtung zusammenhängen. Dennoch konnte auch nach Entfernen aller Korrosionsprodukte mittels Clark'scher Lösung außer in der Fehlstellenbohrung bei keiner Probe über alle Serien hinweg ein relevanter Materialabtrag festgestellt werden. Eine Übersicht aller nach Versuchsende detektierter kathodischer Enthaftungsflächen und -raten liefert Bild 9-25. Für Details zu Einzelproben innerhalb der untersuchten Serien (z.B. detektierte Anoden- und Kathodenflächen) wird auf die Ergebniszusammenstellung in Bild A-17 im Anhang E: „Makrokorrosionsversuche“ verwiesen.

9.4.5.4 Quantifizierte Ergebnisse

In Bild 9-25 wurden die Enthaftungsergebnisse aller Serien in Lösung und in Beton zusammengefasst. Die dargestellten Enthaftungswerte (absolut und als Rate) beziehen sich auf die komplette durch mechanische Enthaftung freigelegte Stahloberfläche nach Versuchsende (415d). Je Serie wird zusätzlich zwischen Anoden- und Kathodenstäben unterschieden. Die dargestellten Datenpunkte repräsentieren die Mittelwerte und die Fehlerbalken die MIN- bzw. MAX-Werte. Eine weitere Aufteilung in anodische und kathodische Bereiche ist Anhang E: „Makrokorrosionsversuche“ in Bild A-16 für die Lösungs- und in Bild A-17 für die Betonversuche zu entnehmen.

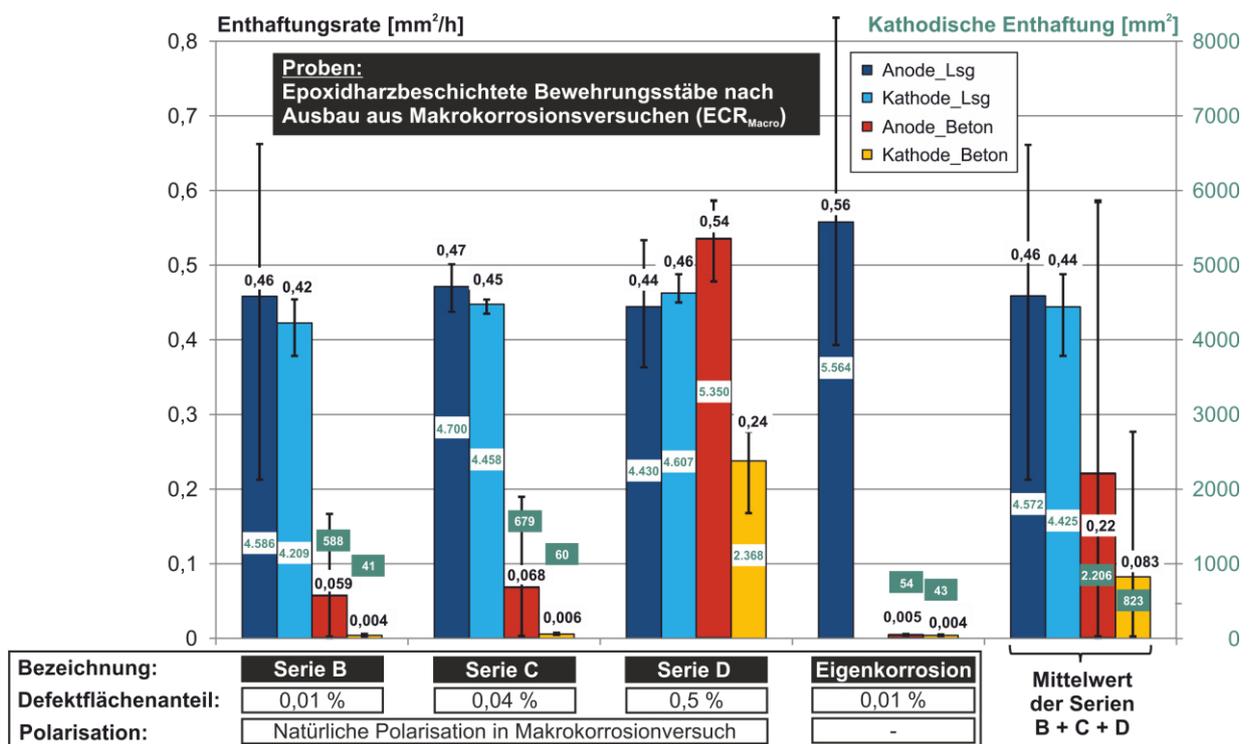


Bild 9-25: Vergleich von Ergebnissen zur gesamten kathodischen Enthaftung nach 415d aus Makrokorrosionsversuchen in Lösung und Beton

Stellt man die Lösungs- und Betonergebnisse gegenüber, so kann anhand der Mittelwerte über die Serien B, C und D gezeigt werden, dass die größten Enthaftungen in Lösung auftreten. Im Schnitt fallen die Enthaftungen im Beton gemittelt über die Anoden und Kathoden der Serien B bis D um ca. 66% geringer aus, siehe rechter Diagrammteil. Wobei sich in Lösung die Enthaftungswerte zwischen Anoden- und Kathodenstab nur unwesentlich unterscheiden, fällt innerhalb einer Betonserie

die Enthaftung an den Anoden immer um ein Vielfaches größer als an den Kathoden. Der Faktor zwischen der Enthaftung an Anode und Kathode variiert von Serie B mit 14,8 über Serie C mit 11,3 bis zu Serie D mit nur noch 2,3. Dies deutet darauf hin, dass die Selbstpolarisation der Anodenstäbe im Sinne einer Mikrokorrosion größer ist, als die Polarisation der Kathodenstäbe im Zuge der Makrokorrosion. Umgekehrt heißt das für die Lösungsversuche, dass die Polarisation an den Anoden- und Kathodenstäben gleich einzuschätzen ist. Den Unterschied macht hier die Leitfähigkeit bzw. der Widerstand des umgebenden Elektrolyten aus (Porenlösung vs. Beton, siehe Kapitel 9.4.3). Bei den Serien B und C wurden die deutlichsten Enthaftungsunterschiede zwischen Lösung und Beton registriert. Die Enthaftungen im Beton liegen hier im Schnitt sogar um ca. 92% niedriger bezogen auf die Mittelwerte aus Anoden und Kathoden der Serie B und C. Bei separater Betrachtung der Betonserie D fällt auf, dass speziell der Mittelwert der Anoden auf gleichem Niveau bzw. sogar mit 23% über der vergleichbaren Lösungsserie liegt (0,54 vs. 0,44 mm²/h). Bei den Kathodenstäben der Betonserie D ist die Enthaftungsrate im Lösungsvergleich hingegen immer noch um 48% reduziert.

Einen Sonderfall stellen die Serien zur Mikrokorrosion dar. In chloridhaltiger Porenlösung wurden hierzu drei Stäbe mit einer Fehlstelle analog den Anoden der Lösungsserie B gelagert. Das Enthafungsergebnis von 0,56 mm²/h liegt in der gleichen Größenordnung wie die restlichen Versuchsergebnisse in Lösung, siehe Bild 9-25. Letztlich liegt das Ergebnis sogar ca. 22% über dem Mittelwert der Anode der B-Serie (0,46 mm²/h). Das Ergebnis bestätigt, dass die Selbstpolarisation und damit die Mikrokorrosion eine dominante Rolle im Korrosionsprozess von ECR einnimmt. Bei den praxisrelevanten Untersuchungen zur Mikrokorrosion von ECR im Beton wurden zwei ECR-Stäbe mit einer Fehlstelle analog Betonserie B in chloridhaltigem und zwei in chloridfreiem Beton gelagert, siehe Betonprobekörperaufbau aus Kapitel 9.4.2. Die erzielten Enthafungswerte in chloridhaltigem und chloridfreiem Beton fallen nach 415d mit 0,005 und 0,004 mm²/h generell sehr gering aus, siehe Bild 9-25. Die Enthafungsrate von 0,004 mm²/h infolge Mikrokorrosion ohne Chloridpräsenz deckt sich eins zu eins mit der für die Kathoden gemessenen durchschnittlichen Rate unter Makrokorrosionsbedingungen. Im chloridbelasteten Beton liegen die Enthafungswerte infolge Mikrokorrosion dagegen um ca. 91% unter denen für die Anoden im Falle Makrokorrosion ermittelten Werte (0,005 vs. 0,059 mm²/h).

Trägt man die initialen Fehlstellenflächen (mittlere Bohrlochflächen für Anoden und Kathoden) der einzelnen Prüfserien über die erzielte Enthafungsrate auf, können die Laborergebnisse aus Bild 9-4 (Kapitel 9.2.2) in einem Diagramm zusammengeführt werden. Das Ergebnis ist in Bild 9-26 dargestellt. Die Datenpunkte stellen den Mittelwert über alle Anoden und Kathodenstäbe je Serie und die Fehlerbalken die MIN- / MAX-Werte dar.

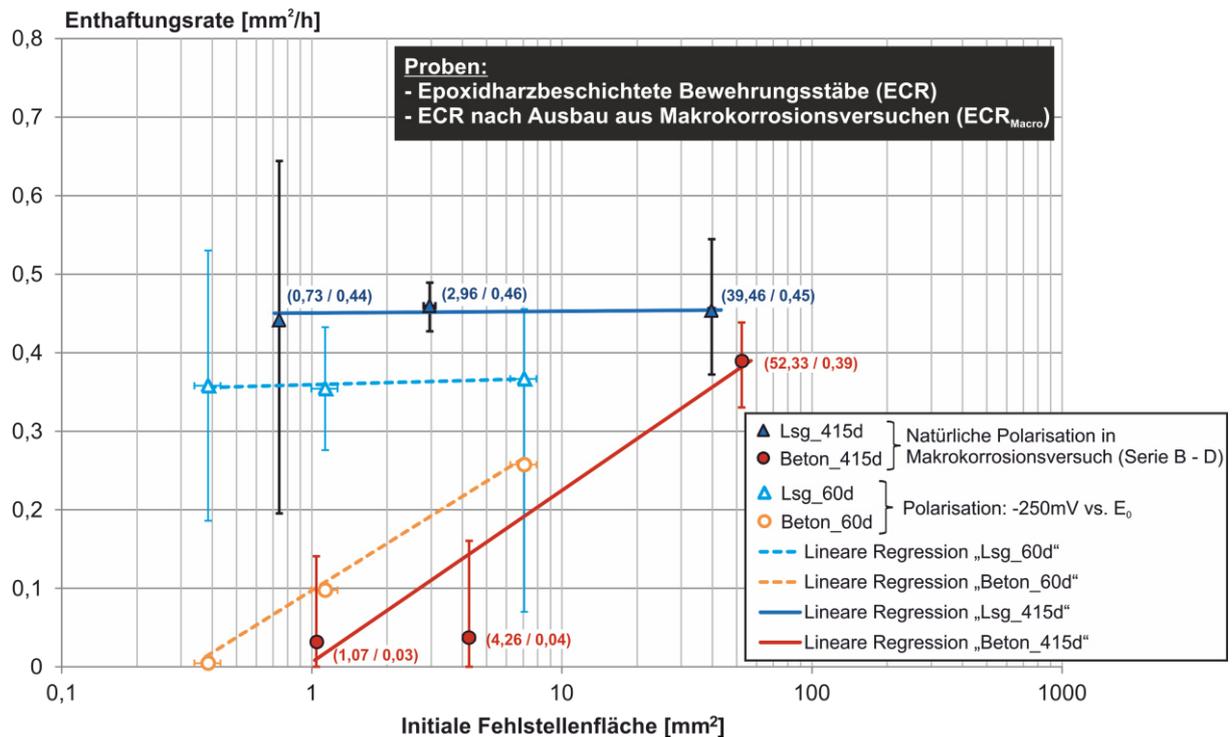


Bild 9-26: Ergebniszusammenführung aus Labor- und Makrokorrosionsversuchen zur Darstellung der Abhängigkeit der kathodischen Enthafung von der Fehlstellengröße (Datenpunkte: Mittelwert je Serie aus Anode und Kathode, Fehler: MIN/MAX). Vergleiche Bild 9-4 aus Kapitel 9.2.2

Die Vermutung einer fehlstellenabhängigen Enthafung aufgrund von Laborversuchen in Beton (siehe Bild 9-4 aus Kapitel 9.2.2) wird durch die neuen in Makrokorrosionsversuchen ermittelten Enthafungswerte bestärkt. Auch wenn der Grad der linearen Abhängigkeit bei den Makrokorrosionsversuchen im Vergleich zu den Laborergebnissen weitaus schwächer ausfällt, so wird dennoch der gleiche Trend ersichtlich. Auch der Trend einer Fehlstellenunabhängigkeit kann anhand der Ergebnisse aus den Makrokorrosionsversuchen in Lösung bestätigt werden. Es kann weiterhin festgehalten werden, dass die lineare Regression ($y = 0,0376x$ mit $R^2 = 0,90$) der im Labor durchgeführten kathodischen Enthafungsversuche in Beton (mit praxisnaher Polarisation von $-250\text{mV vs. }E_0$, vgl. Kapitel 9.4.4) die Ergebnisse aus den Makrokorrosionsversuchen widerspiegelt. Die erzielte Regression beruht lediglich auf vier Datenpunkten inkl. Nulldurchgang und ist daher in weiterführenden Versuchen mit einer höheren Probezahl zu validieren.

In Bild 9-27 ist das nach 415d präsenste totale Kathoden-/Anodenverhältnisse (A_C/A_A -Total) je Serie für die Lösungs- und Betonversuche dargestellt. Bei der Berechnung des „ A_C/A_A -Total“ wird neben der Kathodenfläche am Kathodenstab auch die kathodisch wirksame Fläche auf dem Anodenstab mit berücksichtigt. Der mittlere A_C/A_A -Anteil allein auf die Anodenstäbe bezogen, liegt in Lösung mit rund 16 gegenüber einem Verhältniswert von rund 1 im Beton um ein Vielfaches höher.

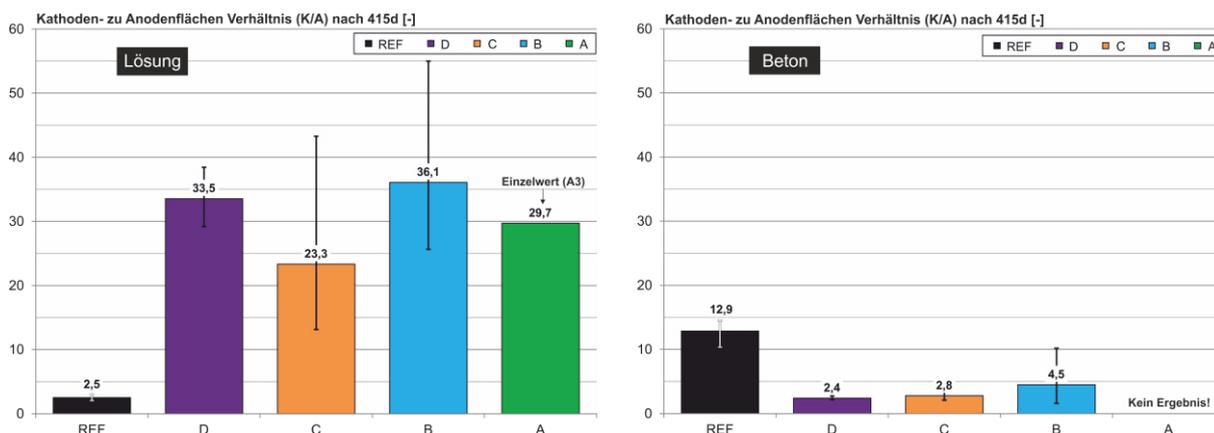


Bild 9-27: Ergebnisse zum totalen Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A -Total) nach Ende der Makrokorrosionsversuche: Lösung (li.), Beton (re.)

Auch der Unterschied zwischen den Lösungs- und Betonversuchen bezüglich A_C/A_A -Total fällt eindeutig aus. Bei den ECR-Serien (B - D) werden aufgrund der insgesamt größeren durch Enthftung freigegebenen Elektrodenflächen automatisch auch größere Kathodenflächen wirksam. Bei diesen Serien wird in Lösung ein mittlerer Wert von ca. 31,0 für A_C/A_A -Total erreicht, wobei im Beton lediglich ein mittlerer Verhältniswert von 3,2 wirksam ist. Im Fall der Serie REF dreht sich der Zusammenhang um. Hier nehmen die REF-Proben im Beton einen mittleren Verhältniswert von 12,9 ein, wobei die gleiche Serie in Lösung um den Faktor 5 kleiner ausfällt (hier A_C/A_A -Total = 2,5). Da der Makrokorrosionsstrom nicht zuletzt auch bei gleicher Anodengröße vom Kathoden-/Anodenverhältnis des Makroelements abhängig ist (vgl. Kapitel 2.2.1), wird aus dieser Sicht ein Vorteil hinsichtlich geringerer Korrosionsströme für die Makrokorrosionsversuche von ECR in Beton im Vergleich zur Lösung erwartet.

Bei den ECR-Proben der Serie A in Beton, welche als intakte und fehlerstellenfreie beschichtete Bewehrungsstäbe eingebaut wurden, konnten keinerlei Enthftungserscheinungen festgestellt werden. Entsprechend bildeten sich auch keine neuen Fehlerstellen über die Zeit aus. Das gleiche Bild zeigte sich auch für zwei aus drei Einzelversuchen bei der Serie A in Lösung. Lediglich im Makrokorrosionsversuch A3 in Lösung bildeten sich vornehmlich im Biegebereich am Anoden- und Kathodenstab kleine Fehlerstellen. Die Folge waren auch hier Enthftungen und die Bildung anodischer und kathodischer Bereiche. Die absoluten Enthftungen, wie auch die sich entwickelten Anoden- und Kathodenflächen lagen in der Größenordnung der Lösungsserie B. Auch der Verhältniswert von 29,7 für A_C/A_A -Total reiht sich in die Werte der anderen Serien mit ein, siehe Bild 9-27.

9.4.5.5 Erkenntnisse und weiterführende Annahmen

Hier werden die wesentlichen Erkenntnisse aus der visuellen Begutachtung der ECR-Stäbe noch einmal zusammengefasst. Generell stellte sich die kathodische Enthftung je nach Ausmaß am Kathodenstab in folgenden vier Erscheinungsbildern von „sehr gering“ bis „groß“ dar, siehe Bild 9-28.

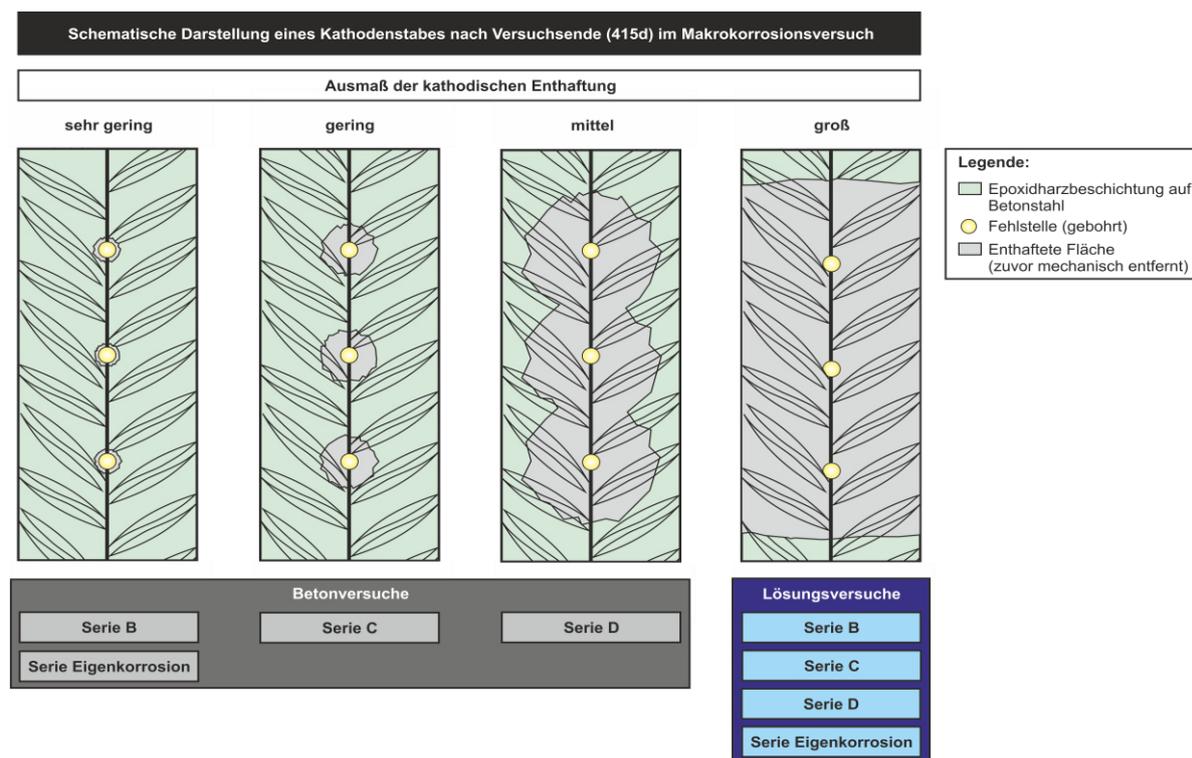


Bild 9-28: Schematische Darstellung unterschiedlicher Größenordnungen kathodischer Enthaftung an ausgebauten Kathodenstäben

Festzuhalten ist, dass das Ausmaß der Enthaftung im Beton serienabhängig von sehr gering bis mittel reicht. Große bis sehr große Enthaftungen wurden nur in Lösungsversuchen erreicht.

Mit Bild 9-29 wird nachfolgend versucht, das Erscheinungsbild auch am Anodenstab zu systematisieren. Es werden zwei Zeitpunkte unterschieden: 0 Tage (Versuchsbeginn) und 415d (Versuchsende). Es ist anzunehmen, dass zu Versuchsbeginn die Mantelfläche der gebohrten Fehlstelle nicht zu 100% aus anodischen Bereichen besteht, sondern eine Mischung zwischen anodischen und kathodischen Bereichen vorliegt, siehe Bohrlochdetail aus Bild 9-29. Über die Versuchslaufzeit können in feuchter Umgebung unter korrosionsfördernden Bedingungen (Chloride etc.) durchaus zusätzliche Fehlstellen, wie z.B. Risse oder Blasen entstehen, siehe Erscheinungsbild vor Enthaftung aus Bild 9-29. Alle zusätzlichen Fehlstellen in der Beschichtung werden lokal als Anode über die gesamte Versuchsdauer aktiv sein (Cl^- gehalt in Fehlstelle $> \text{Cl}_{\text{crit}}$). Diese anodischen Flächen konnten am Versuchsende nach mechanischer Enthaftung der unterwanderten Bereiche als typisch rostbraune Flächen detektiert werden, siehe Erscheinungsbild nach mechanischer Enthaftung aus Bild 9-29. Anhand dieser Unterscheidungsmerkmale konnten die Anoden- und Kathodenflächen am Anodenstab unterschieden und quantitativ analog Kapitel 4.11 bestimmt werden.

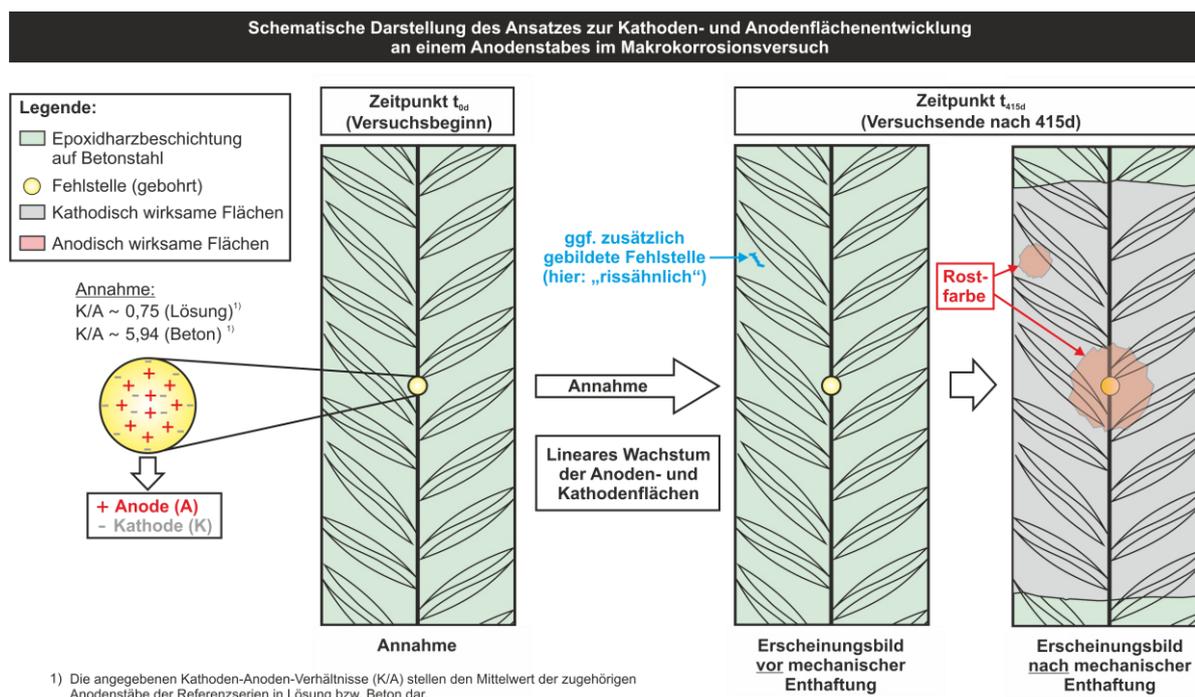


Bild 9-29: Graphische Darstellung des Ansatzes zur Kathoden- und Anodenflächenentwicklung an einem Anodenstab im Makrokorrosionsversuch

Ausgehend von Bild 3-14, welches das Schema der kathodischen Enthaftung bei ECR nach [SOR10] beschreibt, wurde der Ansatz durch Erkenntnisse aus den durchgeführten Untersuchungen weiter fortgeführt, siehe Bild 9-30. Im zuvor genannten Bild wird nach einem zeitlichen Ablauf in fünf Teilschritten unterschieden (I, IIa, IIb; III und IV). In Schritt I befindet sich die exponierte Fehlstelle in chloridhaltigem Beton, der kritische Chloridgehalt innerhalb der Fehlstelle wird lokal überschritten. Sobald die Beschichtung im Beton exponiert ist, diffundiert Wasser und Sauerstoff in die Beschichtung ein. Es bilden sich anodische und kathodische Bereiche innerhalb der Fehlstelle nebeneinander aus. Aufgrund der Fehlstellengeometrie (\approx Kegel) ist mit einer erhöhten Mikrokorrosionsaktivität zu rechnen. In Schritt IIa dringt zunächst wässrige Porenlösung radialsymmetrisch in die Grenzfläche Stahl/Beschichtung ein und mindert die Adhäsion. Die feuchteunterwanderten Bereiche wirken zunächst als zusätzliche Kathodenflächen und aktivieren ein kleines galvanisches Element, bei dem die anodisch wirkenden Elektrodenflächen innerhalb der Fehlstelle die zum Ablauf des kathodischen Teilprozesses notwendigen Elektroden zur Verfügung stellen, siehe Schritt IIb. Die in der Grenzfläche Stahl/Beschichtung ablaufende kathodische Teilreaktion (siehe Reaktionsgleichung (4) in Schritt III) führt zur kathodischen Enthaftung, siehe auch Kapitel 3.5.3. Da in die Grenzfläche Stahl/Beschichtung neben den zum Ablauf des kathodischen Enthaftungsprozesses notwendigen Kationen (z.B. Na^+) u.a. auch Chloride eindringen, kann es analog zum Spaltkorrosionsprozess zu einer Eisenoxidation im fehlstellennahen Randbereich unterhalb der Beschichtung kommen, siehe Schritt III. Die für die Spaltkorrosion relevanten Reaktionsgleichungen (1) – (3) sind zusätzlich in Schritt III angegeben. In der Hydrolysereaktion (2), bei der Salzsäure (HCl) freigesetzt wird, sinkt der pH-Wert entscheidend ab und begünstigt die Korrosionsgeschwindigkeit. Da im Prozess auch Fe^{2+} freigesetzt wird (siehe Reaktion (1)), diffundieren weitere Cl^- -Ionen zum Ladungsausgleich unterhalb die Beschichtung. Theoretisch kommt es zu einem autokatalytischen Prozess, der jedoch vom Feuchte-

und Chloridangebot sowie den Adhäsionseigenschaften der Beschichtung begrenzt wird. Dennoch ist von einem Anodenwachstum ausgehend von der Fehlstelle prinzipiell auszugehen. Zusätzlich verstärken die anfallenden Korrosionsprodukte mit ihrem großen Volumen (3 bis 6-fach im Vergleich zu Fe) weiterhin die Enthftung, siehe Schritt IV. Eine weitere Folge der anodischen Halbzellenreaktion ist eine größere Schichtdicke der Grenzschicht Stahl/Beton, was den Eintrag von Feuchte und Ionen mittels Diffusion weiter erleichtert.

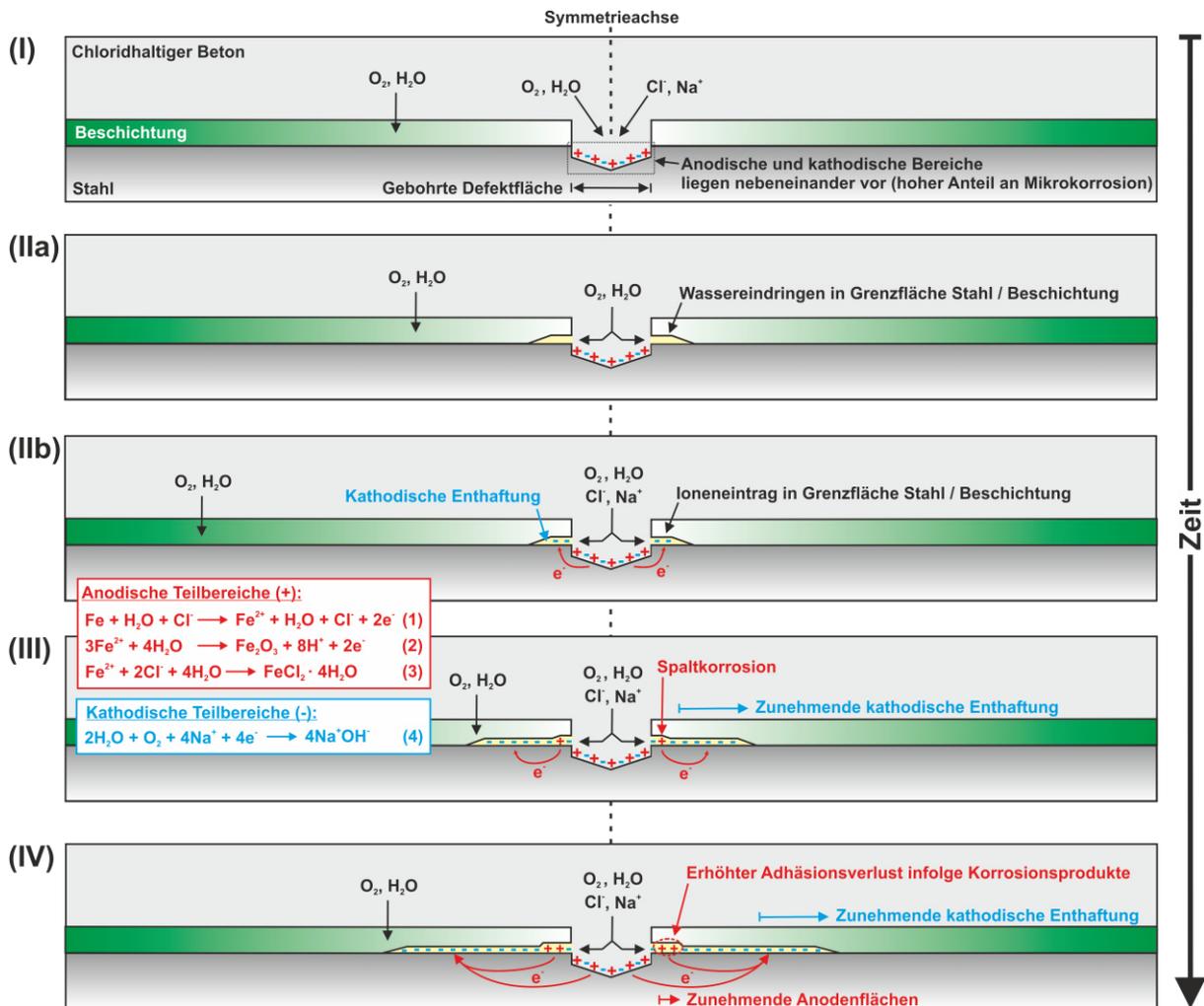


Bild 9-30: Vereinfachte Modellvorstellung des Korrosionsprozesses bei ECR in einem chloridhaltigen Elektrolyten ausgehend von einem lokalen Defekt

Auch wenn die kathodische Enthftung unterhalb der Beschichtung weiter voranschreitet, so bleibt die Geometrie konstante k bzw. der Ausbreitwiderstand R_{Sp} an der Fehlstelle aufgrund der sich nicht ändernden exponierten Fehlstellenfläche konstant. Dieser Zusammenhang ist in Bild 9-31 dargestellt.

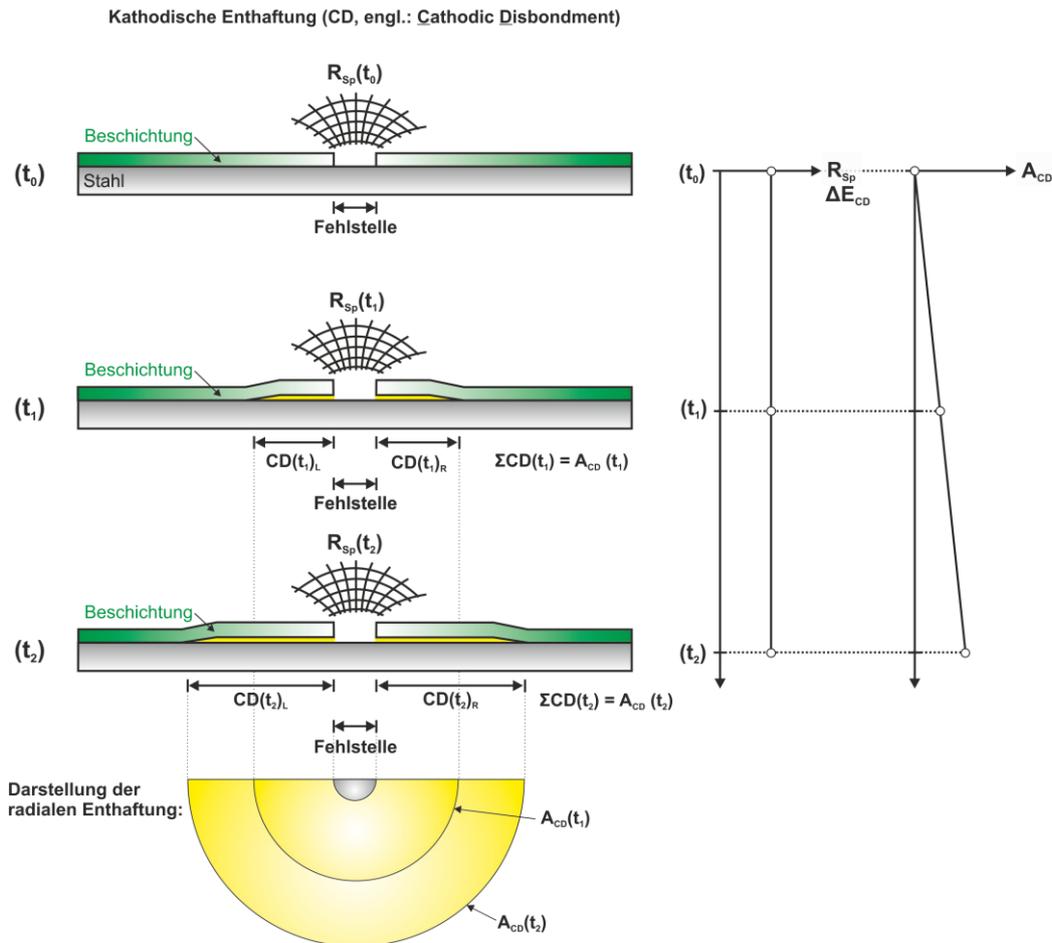


Bild 9-31: Schematischer Zusammenhang zwischen zunehmender kathodischer Enthaftung ausgehend von einer Fehlstelle und dem korrespondierenden Ausbreitwiderstand

Das bedeutet auch, dass der Modellwiderstand R_{el} im Korrosionsmodell (Gleichung 12) unabhängig vom Ausmaß der Enthaftung als konstant anzunehmen ist. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass sich keine zusätzlichen direkt dem Elektrolyten ausgesetzten Fehlstellen im Betrachtungszeitraum entwickelt haben.

Zur späteren Nachrechnung der über die Versuchsdauer gemessenen Makrokorrosionsströme (siehe Kapitel 9.4.8) wird das bereits vorgestellte Arbeitsmodell aus Gleichung 12 verwendet. Als Eingangsparameter gehen hier u.a. die Anoden- und Kathodenflächen mit ein. Das bedeutet, dass über die Versuchsdauer entsprechende Elektrodenflächen eingesetzt werden müssen. Im Fall der Kathodenflächen ist aufgrund des bereits im Labor (Kapitel 9.2) nachgewiesenen linearen Enthaftungsfortschritts eine gleichartige Entwicklung auch über längere Zeiträume zunächst anzunehmen. Voraussetzung hierzu ist eine konstante kathodische Polarisation. Anhand der Ergebnisse zur Treibspannung konnte gezeigt werden, dass die mittlere Treibspannung durchaus näherungsweise für jede Serie als konstant gelten kann, vgl. Kapitel 9.4.4. Auf dieser Grundlage wurde für jeden einzelnen Makrokorrosionsversuch eine eigene lineare Funktion ($y = c + mx$) zum Wachstum der Kathode vom Versuchsstart am Tag 0 bis zum Versuchsende nach 415d erstellt. Der Startpunkt c der Kathodenfläche zum Tag 0 wurde hierbei nicht auf null gesetzt, sondern über einen Kathoden-/Anoden-Verhältniswert (K/A) anteilig über die Innenoberfläche der Fehlstellenbohrung berechnet. Als K/A -Faktor wurde der am Anodenstab der Serie REF nach 415d bestimmte mittlere Verhältniswert von Kathode zu Anode verwendet.

Hiermit wurde unterstellt, dass in der Fehlstelle zu Versuchsbeginn (0d) das gleiche Anoden-/Kathodenverhältnis vorherrscht, wie am Anodenstab der Serie REF (BSt) nach 415d Versuchslaufzeit. Diese Annahme wurde für die Lösungs-, wie auch Betonversuche getroffen. Demnach wurden zwei unterschiedliche Verhältniswerte zur Berechnung der Kathodenfläche benutzt (Lösung: $K/A = 0,75$, Beton: $K/A = 5,94$, siehe auch Bild 9-29). Durch diese Berechnung ergab sich automatisch auch ein Startwert für die zu Versuchsbeginn wirksame Anodenfläche. Analog zur Kathode wurde auch hier ein linearer Wachstumsansatz gewählt. Ein lineares Wachstum depassivierter Flächenanteile von Makrozellanoden in chloridbelastetem Beton (CEM I, $w/z = 0,5$, $d_c = 20$ mm) wurde von HARNISCH [HARN12] bereits nachgewiesen. Das heißt, als linearer Endpunkt nach 415d wurde die identifizierte anodisch wirksame Stahloberfläche angesetzt. Das Ergebnis ist eine lineare Funktion für jeden Kathodenstab zur Beschreibung des Kathodenwachstums über die Versuchslaufzeit. Beim Anodenstab wurden zwei separate lineare Funktionen angelegt, eine für das Kathoden- und eine für das Anodenwachstum über die Versuchsdauer.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Funktionen zur Elektrodenflächenberechnung von Anode und Kathode sind im Anhang E: „Makrokorrosionsversuche“ in Bild A-16 für die Lösungs- und in Bild A-17 für die Betonversuche dargestellt. Der erläuterte Ansatz ist in Bild 9-32 noch einmal unabhängig vom Elektrolyten separat für die Anoden- und Kathodenstäbe schematisch dargestellt.

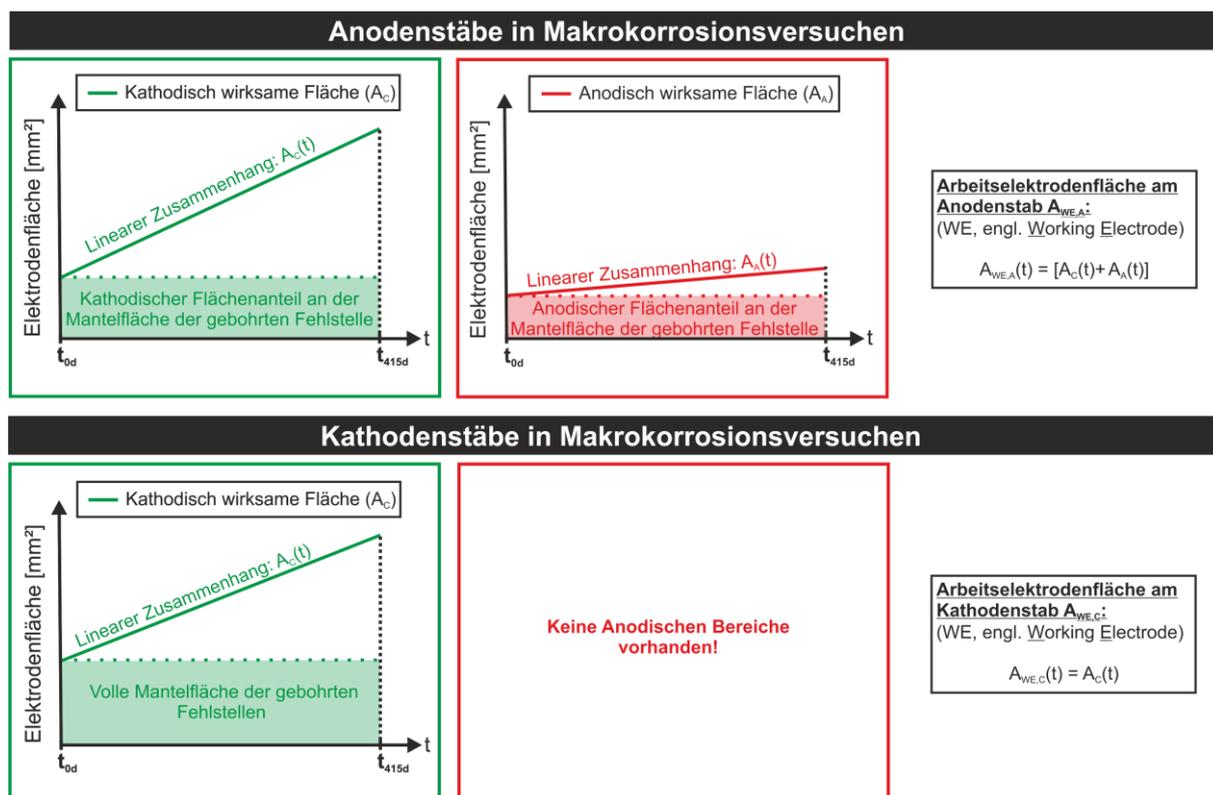


Bild 9-32: Schematische Darstellung des Ansatzes zur Kathoden- und Anodenflächenentwicklung an Anoden- bzw. Kathodenstäben in Makrokorrosionsversuchen (Beispiel: Betonserie)

Für die separat an Anode und Kathode durchzuführenden elektrochemischen Untersuchungen (z.B. Polarisationswiderstand) ist die Arbeitselektrodenfläche A_{WE} an der zu prüfenden Anode bzw. Kathode relevant. Um A_{WE} für eine Anode zu einem bestimmten Prüfzeitpunkt zu berechnen, ist die Summe für beide linearen Funktionen von Anode und Kathode zu bilden, siehe Bild 9-32 oben. Bei

einer zu prüfenden Kathode fällt diese Besonderheit weg, hier ist nur die Kathodenfunktion zu berücksichtigen, siehe Bild 9-32 unten. Um bei der späteren Makrokorrosionsstromberechnung in Kapitel 9.4.8 den absoluten Korrosionsstrom in eine Korrosionsstromdichte zu überführen, wird lediglich die Anodenfunktion benötigt, da nur hier der eigentliche Materialabtrag stattfindet.

Als Ausnahme bzw. Sonderfall dieses Vorgehens gelten die beiden Serien A und REF. Bei allen Einzelversuchen der Serie A (außer Lösungsserie A3) wurde als A_A , A_C oder A_{WE} die komplette im Elektrolyten exponierte Beschichtungsfläche angesetzt. Da sich bei Lösungsserie A3 analog zu den anderen ECR-Serien mit künstlichen Fehlstellen Enthaltungen nach Versuchsende zeigten und sich in diesem Zuge anodisch bzw. kathodisch wirksame Flächen entwickelten, wurde hier das gleiche Vorgehen wie bei allen anderen Serien (B - D) angewandt. Eine andere Situation stellt sich bei der unbeschichteten Referenzserie (REF) dar. Da sich hier die dem Elektrolyten ausgesetzte Stahloberfläche über die Versuchsdauer nicht änderte, wurden die nach Versuchsende (415d) detektierten Anoden- und Kathodenflächen als konstant vom Versuchsstart (0d) aus angesetzt. Gegen die Erkenntnisse von HARNISCH [HARN12], der ein Anodenwachstum nachweisen konnte, wirkt sich die hier getroffene Annahme einer konstanten Anodengröße bei der späteren Berechnung der Makrokorrosionsstromdichten für die Proben der Referenzserie (REF) zumindest nicht negativ aus. Das bedeutet, dass die später über die Anodenfläche berechneten Makrokorrosionsstromdichten aufgrund der tendenziell zu groß angenommenen Anodenfläche A_A speziell zu Versuchsbeginn in der Berechnung zu niedrig ausfallen. Die umgekehrte Logik gilt für die berechneten Werte des anodischen Polarisationswiderstands ($R_{p,A} = r_{p,A}/A_A$). Hier fällt der genannte Widerstand aufgrund der tendenziell zu groß angenommenen Anodenflächen A_A zu Versuchsbeginn kleiner aus.

9.4.6 Ergebnisse zu den spezifischen Polarisationswiderständen

Da der spezifische anodische wie auch kathodische Polarisationswiderstand ($r_{p,A}$, $r_{p,C}$) als Eingangsparameter für das Arbeitsmodell (siehe Gleichung 12) zur Korrosionsstromberechnung (siehe später in Kapitel 9.4.8) benötigt werden, wurden die entsprechenden Kennwerte zyklisch, d.h., ca. alle 4 Wochen über die Versuchsdauer der genannten Makrokorrosionsversuche erfasst. Die Versuchsaufbauten in Lösung und Beton wurden so konzipiert (siehe Kapitel 9.4.2), dass für die Messung ein Drei-Elektroden-Aufbau genutzt werden konnte. Eine Beschreibung zur Durchführung einer linearen Polarisationswiderstandsmessung ist in Kapitel 4.10.2 zu finden. Bei allen durchgeführten Versuchen (Lösung und Beton) wurde nach OELBNER ET AL. [OEL06] durch eine vorgeschaltete EIS-Messung eine $I \times R$ – Kompensation durchgeführt. Eine finale Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach der kompletten Versuchslaufzeit, da erst dann durch die visuelle Begutachtung der Stäbe und deren Enthaltungsflächen Rückschlüsse auf die Flächenentwicklung der Anoden- und Kathoden getroffen werden konnten, siehe vorheriges Kapitel 9.4.5.5. Für jeden untersuchten Bewehrungsstab wurde für den Zeitpunkt der Polarisationsmessung (z.B. Tag x von 415 Tagen) die an diesem Tag anzunehmende Arbeitselektrodenoberfläche ($A_{WE,A}$, $A_{WE,C}$) mit Hilfe der ermittelten linearen Funktionen berechnet. Die Funktionen sind im Anhang E: „Makrokorrosionsversuche“ in Bild A-16 für die Lösungs- und in Bild A-17 für die Betonversuche zu finden. Die Einheit des linearen Polarisationswiderstands r_p konnte dann in [Ωm^2] angegeben werden. Die erzielten Ergebnisse sind nachfolgend nach Elektrolyt (Lösung bzw. Beton), als auch nach Anode und Kathode getrennt für jede Serie im logarithmischen

Maßstab abgebildet, siehe Bild 9-33. Die Datenpunkte stehen für die Mittelwerte und die Fehlerbalken für die MIN- bzw. MAX-Werte.

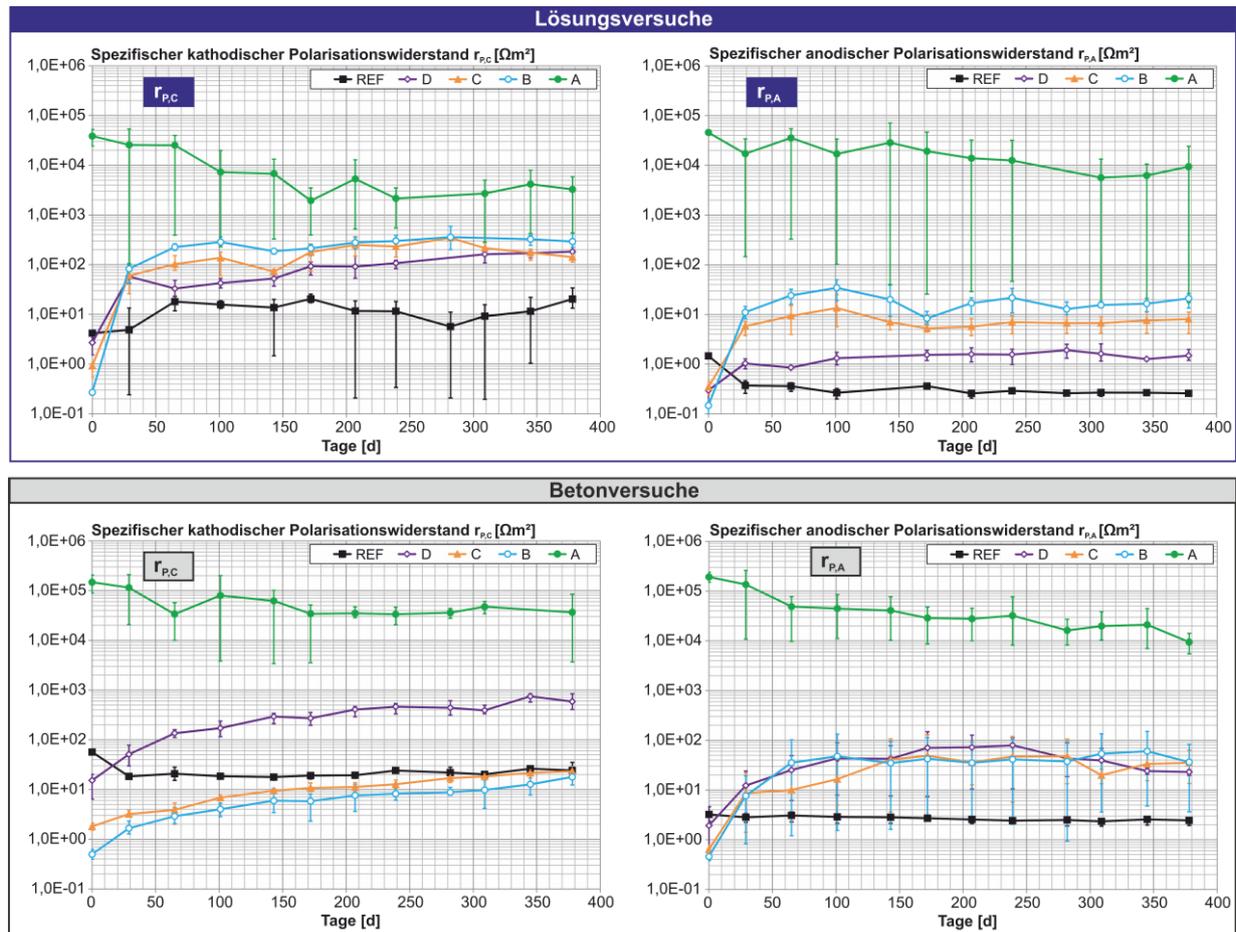


Bild 9-33: Ergebnisse zur zeitliche Entwicklung spezifischer kathodischer und anodischer Polarisationswiderstände in Lösung (oben) und Beton (unten)

Die Mittelwerte für $r_{p,A}$ und $r_{p,C}$ liegen bei der vollflächig beschichteten Serie A in Lösung und in Beton erwartungsgemäß aufgrund gleicher Beschichtungsdicken auf einem gleichhohen Niveau ($> 2.000 \Omega m^2$). Die niedrigen Minimalwerte in Lösung sind auf die Einzelserie A3 zurückzuführen, da die Serie A3 als einzige vollflächig beschichtete Serie über die Versuchsdauer zusätzliche Fehlstellen an Anoden- und Kathodenstab ausbildete. Dies ist der Grund, warum sich die Minimalwerte circa auf dem Niveau der Lösungsserie B bewegen. In Lösung nehmen die unbeschichteten Proben der REF-Serie die geringsten Werte ein, wobei die Werte für $r_{p,A}$ ($0,2 - 0,4 \Omega m^2$) etwas geringer ausfallen als für $r_{p,C}$ ($5 - 20 \Omega m^2$). Die komplette serienübergreifende Bandbreite für $r_{p,A}$ liegt bei ca. $1 - 30 \Omega m^2$ und für $r_{p,C}$ bei $30 - 300 \Omega m^2$. Das heißt, die in Lösung gemessenen Werte für $r_{p,C}$ liegen auf einem deutlich höheren Niveau als die Ergebnisse für $r_{p,A}$. In der Regel differenzierten sich die Werte für $r_{p,A}$ und $r_{p,C}$ weiterhin serienspezifisch nach der Fehlstellengröße, wobei größere Widerstände mit kleiner werdenden Fehlstellengrößen gemessen wurden.

Im Beton nimmt die REF-Serie nur für $r_{p,A}$ die geringsten Werte ein (konstant zwischen $2-3 \Omega m^2$). Die Werte der REF-Serie für $r_{p,C}$ liegen dagegen eine Zehnerpotenz höher ($20-30 \Omega m^2$). Bei den Serien B-D ist der Einfluss der Hydratation durch einen kontinuierlichen Anstieg der Wider-

standswerte gekennzeichnet. Die komplette serienübergreifende Bandbreite für $r_{p,A}$ (150 - 378d) liegt bei ca. 20 – 90 Ωm^2 . Aufgrund der weitaus höheren Messwerte für die Serie D im Vergleich zu den Serien B – C werden nachfolgend zwei Ergebniskorridore für $r_{p,C}$ (150 - 378d) angegeben. Die Bandbreite der Serien B – C für $r_{p,C}$ liegt demnach bei 6 – 20 Ωm^2 und für Serie D bei 300 – 700 Ωm^2 . Eine Fehlstellenabhängigkeit über die Serien ist hier nicht ausgeprägt.

9.4.7 Auswertung gemessener Makrokorrosionsströme

Nachfolgend sind mit Bild 9-34 die zyklisch über die Versuchslaufzeit erfassten absoluten Makrokorrosionsströme für die Lösungs- und Betonserien zusammengefasst. Hierbei sind die absoluten Korrosionsströme im logarithmischen Maßstab über die Zeit aufgetragen. Abgebildet sind alle Einzelversuche jeder Serie. Die Messungen erfolgten analog Kapitel 4.10.5 und jeweils mittels eines Null-Ohm-Amperemeters.

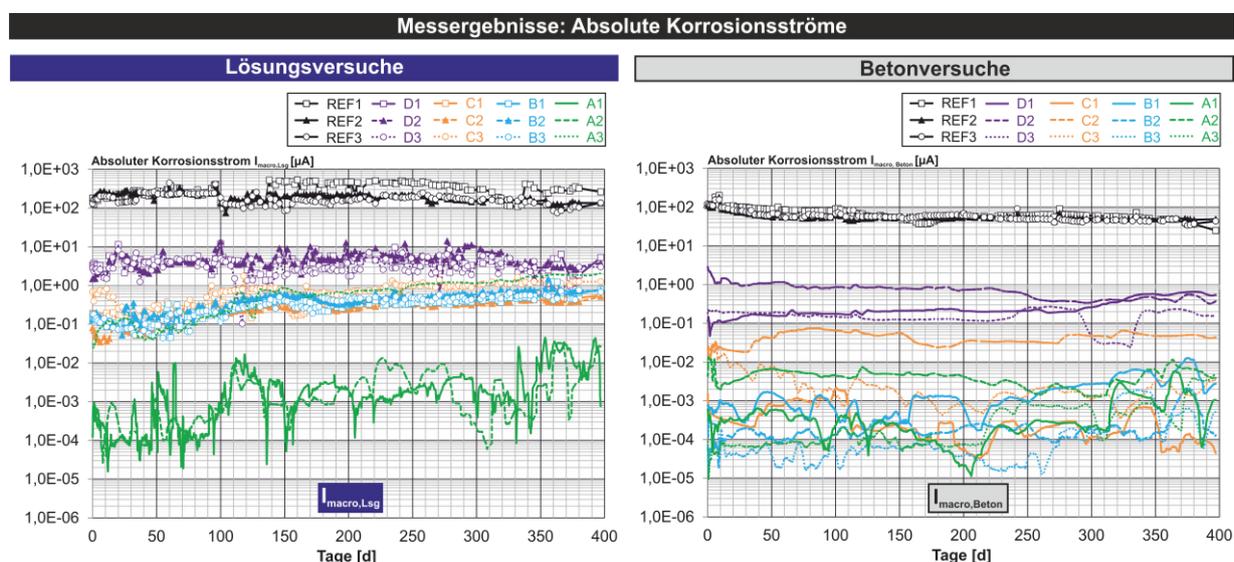


Bild 9-34: Messergebnisse zur zeitlichen Entwicklung der absoluten Korrosionsströme in Lösung (li.) und Beton (re.)

Bei den REF-Serien wurde in Lösung, wie auch im Beton, die mit Abstand größten Korrosionsströme über die Zeit gemessen. Bei einem relativ konstanten Verlauf lag der Mittelwert nach 400d in Lösung bei ca. 180 μA und in Beton bei ca. 39 μA . Das entspricht bei ungefähr gleichen exponierten Oberflächen einer Reduzierung des Korrosionsstroms infolge des Betons um ca. 78%.

Die Serie D mit dem höchsten Fehlstellenflächenanteil von 2,0% liefert in Lösung, wie auch im Beton, die zweithöchsten Korrosionsströme. In Lösung erreicht die Serie D im Mittel dauerhaft ca. 4 μA und in Beton nur noch ca. 0,3 μA . Auch wenn in Lösung eine Unterscheidung hinsichtlich gemessener Korrosionsströme bei den Serien C (0,04% Fehlstellenflächenanteil) und B (0,01% Fehlstellenflächenanteil) im Diagramm schwer fällt, so sinkt bei diesen geringen Fehlstellenflächenanteilen das Korrosionsstromlevel weiter auf Werte zwischen ca. 0,1 und 2 μA ab. Die Maximalwerte für die Serien C und B in Beton nehmen Werte von maximal 0,04 μA ein. Alle Versuche der Serie A (intakte Beschichtung) liefern in Lösung, wie auch im Beton, mit Ausnahme der Serie A3 (ca. 2 μA) Werte kleiner 0,01 μA .

Die Makrokorrosionsströme der ECR-Serien fallen um Größenordnungen geringer aus als die gemessenen Ströme der Referenzserie (REF). Je kleiner die Fehlstellen, desto größer sind die Unterschiede. Mit kleiner werdenden Fehlstellen ist eine höhere Messwertstreuung auch innerhalb einer Serie zu beobachten. Dies ist zum einen auf die unterschiedlichen Fehlstelleninnenoberflächen infolge unterschiedlich eingebrachter Bohrlochtiefen und zum anderen auf die höhere Messgenauigkeit des verwendeten „Nano-Amperemeters“ zurückzuführen. Bei Strömen kleiner 1 nA ($1 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}$) wird auch mit dem verwendeten hochauflösenden Messgerät der untere Messbereich ausgereizt.

Bei den auch nach Versuchsende noch intakten Stäben der Serie A konnten immer noch sehr geringe Korrosionsströme detektiert werden. Prinzipiell kommen hierfür zwei Ursachen in Frage: Entweder wurden zu Versuchsbeginn mit den aktuellen Methoden der Fehlstellenprüfung [ASTM2007] vorhandene Fehlstellen übersehen bzw. nicht detektiert oder der Beschichtungswiderstand impliziert bei einer vorhandenen Treibspannung einen „Durchtrittsstrom“, der der gemessenen Größenordnung entspricht. Der zweite Ansatz wird nachfolgend kurz in einem Exkurs beleuchtet. Unter der vereinfachten Annahme, dass der Widerstand einer intakten Beschichtung ($R_C = \rho_C/k$) nahezu so groß ist wie der gesamte Widerstand im System „ECR ohne Fehlstelle“, kann mit Hilfe praxisrelevanter Treibspannungen (ΔE) der Durchtrittsstrom durch die Beschichtung abgeschätzt werden. Die Ergebnisse zur genannten Abschätzung sind unter Variation der Treibspannung in Bild 9-35 dargestellt. Als Vereinfachung wurde der in Kapitel 6.2.1 ermittelte Beschichtungswiderstand sowie die Geometrie-konstante k aus Bild 4-21 verwendet.

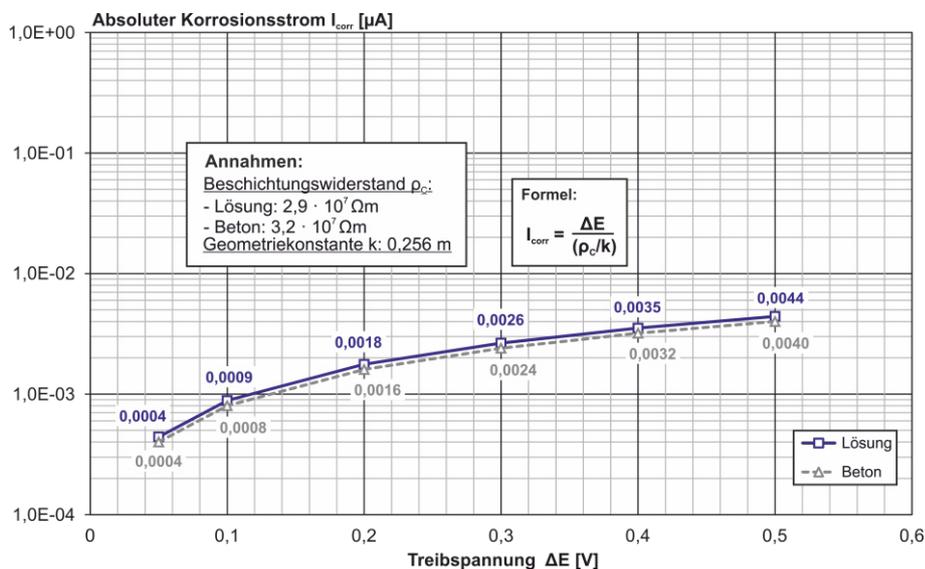


Bild 9-35: Vereinfachte Berechnung hinsichtlich zu erwartender Durchtrittsströme bei einer fehlerstellenfreien epoxidharzbeschichteten Bewehrung (ECR) analog Prüferie A

Die Ergebnisse der berechneten Korrosionsströme variieren je nach Treibspannung und Widerstand (vgl. hierzu Kapitel 6.2.1) zwischen 0,0004 und 0,0044 μA . Selbst bei einer sehr hohen maximalen mittleren Treibspannung im Beton von 500 mV ist im intakten Beschichtungsbereich von ECR (ohne Fehlstelle) mit einem Korrosionsstrom von $< 0,0044 \mu\text{A}$ ($4,4 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}$) zu rechnen. Bezogen auf einen Quadratzentimeter intakter Beschichtung würde der Querschnittsverlust im Falle einer Korrosionsinitiation im Beton weit weniger als 1 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ betragen. Solche vernachlässigbar kleinen zu erwartenden Querschnittsverluste liegen im Bereich von passiver Bewehrung [ELS96]. Dieser Exkurs

belegt, dass die gemessenen Korrosionsströme für die intakten Proben der Serie A (siehe Bild 9-34) auch ohne Fehlstelle begründet werden können.

Über den gemessenen Stromfluss im Makrokorrosionselement kann mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes der Masseverlust berechnet werden, siehe Gleichung 11 aus Kapitel 2.2.1. Hierzu musste zunächst der anodische Korrosionsstrom über die Zeit integriert werden. Das Ergebnis zum Masseverlust ist im linken Teil von Bild 9-36 für alle Serien im logarithmischen Maßstab mit Mittelwert und den MIN-/MAX-Werten dargestellt. Im rechten Teil von Bild 9-36 ist der Masseverlust in Prozent bezogen auf die jeweilige Referenzserie (REF) abgebildet.

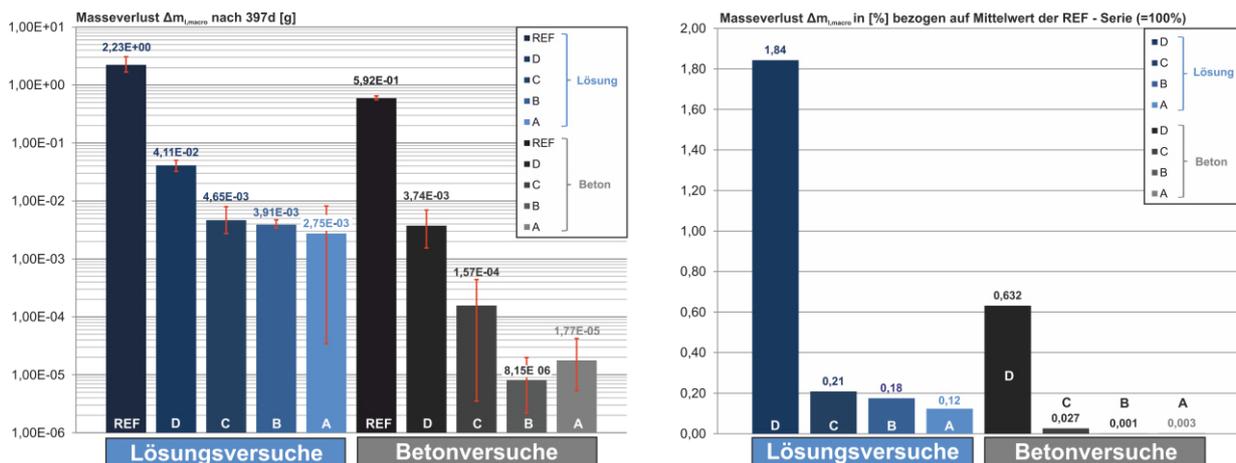


Bild 9-36: Vergleich von berechneten Masseverlusten in Lösungs- und Betonversuchen: Absolutwerte (li.), Prozentangaben bezogen auf jeweilige Referenzserie (re.)

In den Lösungsversuchen wurde ein Masseverlust bei der REF-Serie von 2,23 g ermittelt. Bereits bei der Serie D reduzierte sich der Masseverlust bereits um ca. 98,1% auf 0,0411g. Eine weitere kontinuierliche Abnahme des mittleren Masseverlusts zeigte sich über die Serien C bis A. Bei Serie A wurde eine Reduktion des Masseverlustes um ca. 99,8% (0,00275 g) registriert. Ein ähnliches Bild zeigte sich in Beton. Hier lag der Masseverlust bei der REF-Serie bei 0,592 g. Bei Serie D reduzierte sich der Masseverlust dann bereits um ca. 99,3% auf 0,00374 g. Auch hier nahm der Masseverlust weiter kontinuierlich bis Serie C (0,000157 g: -99,97%) ab. Der Masseverlust der Betonserien B und A war zwar noch geringer (< 0,0000177 g: -99,99%), jedoch ist zu bemerken, dass der Mittelwert der Serie A höher ausfiel als für Serie B.

Nachfolgend wurde in Bild 9-37 der Masseverlust der ECR-Serien D, C und B doppellogarithmisch über die initiale Fehlstellenfläche aufgetragen, um den Trend von einem zunehmenden Masseverlust mit ansteigender Fehlstellenfläche zu quantifizieren. Die initiale Fehlstellenfläche bezieht sich in diesem Fall auf die mit der Kegelanalogie (siehe Kapitel 9.4.5.3) angenäherte reale innere Oberfläche der Fehlstellenbohrung. Die Einzelwerte mit der Bezeichnung „Kegelvolumen“ sind Anhang E „Makrokorrosionsversuche“ Bild A-16 für die Lösungs- und Bild A-17 für die Betonversuche zu entnehmen. Die Datenpunkte stellen die Mittelwerte und die Fehlerbalken die MIN-/MAX-Werte dar.

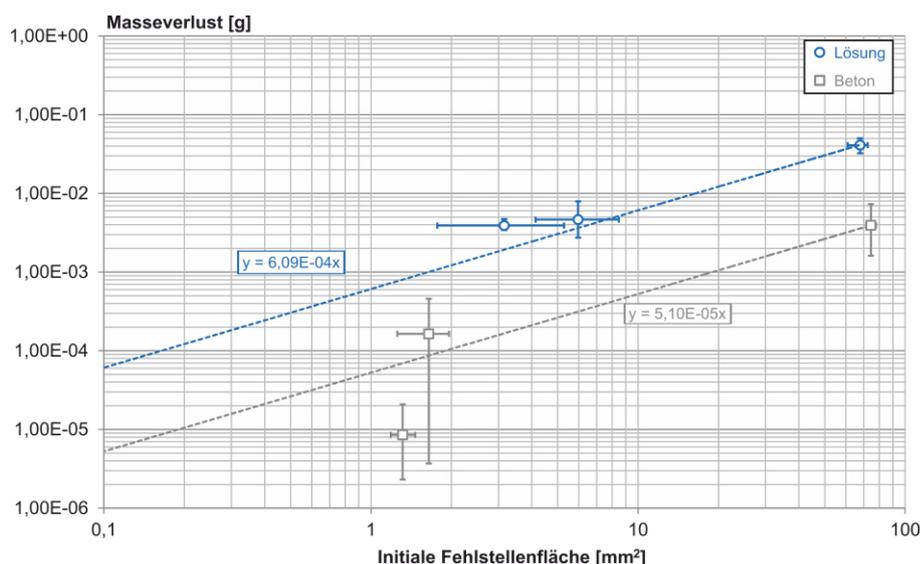


Bild 9-37: Ergebnisse zur Abhängigkeit des Masseverlustes von der Fehlstellengröße bei ECR

Die Fehlstellenabhängigkeit des Masseverlustes infolge Makrokorrosionsaktivität kann in Lösung und im Beton nachgewiesen werden. Die Steigung der angelegten linearen Regressionen ist annähernd gleich, wobei das Niveau zwischen den Lösungs- und Betonversuchen deutlich unterschiedlich ist.

9.4.8 Berechnung von Makrokorrosionsströmen anhand ermittelter Modellparameter

Um mit dem Arbeitsmodell aus Gleichung 12 bzw. 30 die über die Zeit gemessenen Makrokorrosionsströme (I_{macro}) der untersuchten Serien zu simulieren, wurden die Modelleingangsparameter über drei Wege bestimmt. Entweder wurden die Parameter direkt durch Messungen über die Versuchslaufzeit bestimmt ($E_{0,C}$; $E_{0,A}$; $r_{P,C}$; $r_{P,A}$; ρ_{el}) oder die notwendigen Informationen lagen erst nach Versuchsende (415d) vor und eine plausible Annahme zur Rückrechnung bis zum Versuchsstart (0d) musste getroffen werden (A_C ; A_A ; A_{WE}). Auf dem dritten Weg wurden die Parameter versuchsunabhängig über numerische Simulationen bestimmt (hier nur k). Alle zur Modellrechnung notwendigen Ergebnisse wurden bereits in Kapitel 9.3 bis 9.4.6 dargestellt.

$$I_{corr} = I_{macro} + I_{micro} = \frac{\Delta E}{R_{P,C} + R_{P,A} + R_{el}} + I_{micro} = \frac{E_{0,C} - E_{0,A}}{\frac{r_{P,C}}{A_C} + \frac{r_{P,A}}{A_A} + \frac{\rho_{el}}{k}} + I_{micro} \quad (\text{Gleichung 29})$$

Zur Berechnung der Polarisationswiderstände R_P an Anode und Kathode sowie zur Bestimmung des Elektrolytwiderstands R_{el} müssen die Quotienten aus zuvor separat bestimmten Parametern gebildet werden, vergleiche Gleichung 29. Zu diesen zwei Parametern werden in den beiden folgenden Kapiteln 9.4.8.1 und 9.4.8.2 vorab Zwischenergebnisse erläutert.

9.4.8.1 Elektrolytwiderstände und Geometrie konstanten

Zur Berechnung des Elektrolytwiderstands R_{el} ist der Quotient aus dem spezifischen Widerstand ρ_{el} und der Geometrie konstante k zu bilden. Grundlage der Berechnungen sind zum einen die Ergebnisse für den spezifischen Elektrolytwiderstand ρ_{el} in Lösung oder Beton gemäß Kapitel 9.4.3 und zum anderen die Resultate zur Geometrie konstante k aus Kapitel 9.3. Nachfolgend werden mit Bild 9-38 zunächst die berechneten Ergebnisse für R_{el} in Lösung sowie in Beton gegenübergestellt.

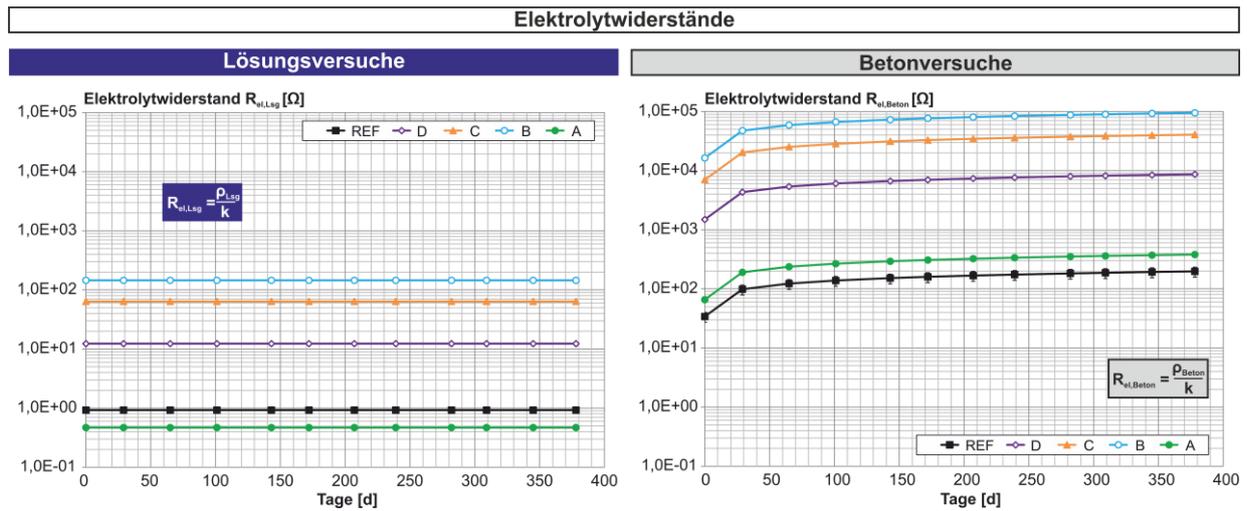


Bild 9-38: Berechnungsergebnisse zur zeitlichen Entwicklung des Elektrolytwiderstands: Lösung (li.) und Beton (re.)

Das Niveau der Widerstände R_{el} in Lösung liegt um Größenordnungen (zwei Dekaden) tiefer als in Beton. Eine weitere Differenzierung hinsichtlich vorhandener initialer Fehlstellenflächen zeichnet sich in Lösung, wie auch im Beton, deutlich ab. Grund hierfür sind die fehlstellenflächenabhängigen Werte für k . Für die ECR-Serien B bis D in Lösung und Beton wurde die in Bild 9-9 dargestellte fehlstellenflächenabhängige Exponentialfunktion für k benutzt ($y = 0,001 \cdot x^{0,618}$). Die in die Exponentialfunktion für x eingesetzten Fehlstellenflächen (relevante Anodenflächen) entsprechen den Flächen infolge des Fehlstellendurchmessers, vgl. Angaben aus Bild A-10 aus Anhang E „Makrokorrosionsversuche“. Die innere Fehlstellenfläche (Mantelfläche des Bohrlochs) ist zur Berechnung der Geometrie konstanten nicht zu berücksichtigen, d.h. die Geometrie konstante k bleibt unabhängig von kathodischen Enthaltungerscheinungen über die Versuchsdauer konstant. Demzufolge nimmt die Serie B mit den kleinsten künstlich eingebrachten Fehlstellenbohrungen in Lösung wie auch im Beton die größten Widerstände ein. Die Serien A und REF liegen circa in der gleichen Größenordnung, vgl. Bild 9-38. Dies kann durch die auf vergleichbarem Niveau befindlichen Geometrie konstanten k für beide Serien begründet werden. Die Versuchsserien A und REF stellen bei der Bestimmung von k im Vergleich zu den Serien B – D einen Sonderfall dar. Aufgrund der vollflächigen Beschichtung bei Serie A wurde unabhängig vom Elektrolyten sowie einer etwaigen zusätzlichen Fehlstellenbildung immer mit einer konstanten Geometrie konstante von $k = 0,256 \text{ m}$ gerechnet, vgl. Bild 9-39 links.

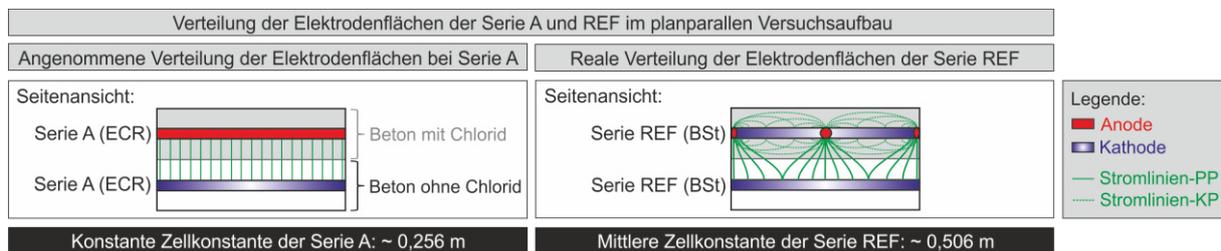


Bild 9-39: Verteilung der Elektrodenflächen und ermittelten Zellkonstanten für die der ECR-Serie A (li.) sowie Referenzserie „REF“ (re.) aus Makrokorrosionsversuchen in Beton

Die Geometrie konstante von $0,256 \text{ m}$ wurde numerisch bereits für BSt bestimmt und zuvor in Kapitel 4.10.4 im Rahmen der Messmethodik zum Elektrolytwiderstand vorgestellt. Die Geometrie-

konstante galt hier theoretisch für zwei planparallele und unbeschichtete Bewehrungsstäbe, bei denen die obere Bewehrungslage komplett als Anode und die untere Bewehrungslage komplett als Kathode wirksam ist. Für die ECR-Stäbe der Serie A wurde vereinfacht die gleiche Analogie unterstellt, d.h., hier ist die gesamte Beschichtungsfläche (kleine Fehlstellen vernachlässigt) komplett als Elektrode wirksam. Der obere vollständig beschichtete ECR-Stab wurde als Anode und der untere vollständig beschichtete ECR-Stab als Kathode angesehen. In der Realität ist die Größenordnung von $k = 0,256 \text{ m}$ für die Serie A als unrealistisch hoch einzuschätzen. Die ECR-Stäbe der Serie A wurden zu Versuchsbeginn auf Fehlstellenfreiheit geprüft, d.h. für zusätzliche über die Versuchsdauer gebildete Fehlstellen sind i.d.R. riss- oder blasenähnliche Geometrien anzunehmen, vgl. Anodenstäbe aus Kapitel 9.4.5.3. Die relevanten Anodenflächen für k sind bei diesen Schädigungsarten als minimal einzuschätzen, wahrscheinlich sogar kleiner als bei Serie B (Tabelle 9-2 bzw. 9-4). Es ist daher zu erwarten, dass die später in den Modellrechnungen (siehe Kapitel 9.4.8.3) ermittelten absoluten Korrosionsströme im Vergleich zu den gemessenen Stromwerten zu hoch ausfallen.

Um realistische Geometriekonstanten im Fall der unbeschichteten Referenzserie (REF) zu bestimmen, ist die Kenntnis der realen Verteilung der Anoden- und Kathodenflächen entscheidend. Bestimmen doch gemäß den Erkenntnissen aus Kapitel 9.3 die relevante Anodenfläche und das Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A) die Geometriekonstante k .

Im Fall der Lösungsserie REF wurde im Durchschnitt ein totales Kathoden-/Anodenverhältnisses (A_C/A_A -Total) von ca. 2,5 bestimmt. Da dieser Wert gut zu dem in Bild 9-9 gefundenen exponentiellen Zusammenhang für $K/A = 2$ passte, wurde die entsprechende Regression ($y = 0,001x^{0,557}$) zur vereinfachten Berechnung von k für die Lösungsversuche verwendet. Demnach wurde vereinfacht für eine mittlere Anodengröße von 6206 mm^2 für alle drei Einzelversuche eine einheitliche Geometriekonstante von $k = 0,1294 \text{ m}$ verwendet. Die mittlere Anodengröße von 6206 mm^2 für die Lösungsserie REF setzt sich aus den Einzelwerten der real nach 415d bestimmten Anodenflächen zusammen, vgl. Angaben aus Bild A-11 aus Anhang E „Makrokorrosionsversuche“. Die für die Serien B bis D relevanten Anodenflächen für k werden allein durch den Bohrlochdurchmesser bestimmt, siehe Bild A-10 aus Anhang E „Makrokorrosionsversuche“. Nachfolgend sind alle für die Lösungsversuche verwendeten Geometriekonstanten zur besseren Übersicht zusammengefasst, siehe Tabelle 9-2.

Tabelle 9-2: Details für die ermittelten Zellkonstanten der verschiedenen Serien der Makrokorrosionsversuche in Lösung

Serie	Relevante Anodenfläche für k [mm ²]	K/A [-]	Geometriekonstante k [m]	Faktor [-]
REF _{Mittel}	6206	2,5	0,129400 ¹⁾	1
D	39,83	1	0,009750	13
C	2,77	1	0,001880	69
B	0,73	1	0,000830	156
A	-	1	0,256 ²⁾	0,5

1) Zellkonstante k wurde vereinfacht über die Potenzfunktion $y = 0,001 \cdot x^{0,557}$ für $K/A = 2$ berechnet, vgl. Bild 9-9. Die Zellkonstante wurde für alle drei Einzelproben (REF1 bis REF3) gleich angesetzt.

2) Für die Lösungsserie A wurde vereinfacht die Zellkonstante k analog Betonserie A verwendet, vgl. Bild 9-39.

Da bei den Referenzserien (REF) in Beton der Verhältniswert von A_C/A_A -Total zwischen 10 und 14 lag und daher nicht auf eine Regressionsfunktion (bis maximal $K/A = 4$, siehe Bild 9-9) zurück-

gegriffen werden konnte, wurde k individuell für jede Einzelserie (REF1 bis REF3) mit Hilfe eigener numerischer Modelle bestimmt. Die realen Anodenflächen der einzelnen REF-Stäbe wurden jeweils in einem eigenen numerischen Modell nachgebildet. Das Vorgehen hierzu wurde bereits in Kapitel 4.9 beschrieben. Die Ergebnisse zu k sind in Tabelle 9-3 abgebildet.

Tabelle 9-3: Details der numerisch ermittelten Zellkonstanten für die Einzelproben der Referenzserie (REF 1-3) aus den Makrokorrosionsversuchen in Beton

Serie	Bewehrungslage im Makrokorrosionsversuch (Beton)				Summe Kathodenflächen [mm ²]	K/A [-]	Wert für die Zellkonstante (aus Numerik) [m]
	oben		unten				
	Anodenfläche [mm ²]	Kathodenfläche [mm ²]	Anodenfläche [mm ²]	Kathodenfläche [mm ²]			
REF1	1991	9107	-	11098	20205	10,1	0,617
REF2	1461	9637	-	11098	20735	14,2	0,421
REF3	1531	9567	-	11098	20665	13,5	0,481
Mittelwert	1661					12,6	0,506

Die mittlere Geometrie konstante der unbeschichteten Referenzserie (REF) im Beton liegt somit bei 0,506 m, vgl. Bild 9-39 bzw. Tabelle 9-3. Dieser Mittelwert ist in guter Übereinstimmung zu den von WARKUS [WAR12] veröffentlichten Werten für konventionell bewehrte Betonbalken (hier: 0,04 bis 3,36 m). Die mittlere Anodenfläche in Beton (1661 mm²) liegt zwar circa um den Faktor 4 niedriger als in Lösung (6206 mm²), jedoch ist der Mittelwert für A_C/A_A -Total von 12,6 um ein Vielfaches höher als in Lösung (hier: $K/A = 2,5$). Die Konsequenz ist ein ungefähr 4-fach so hoher Wert für k im Beton anstatt in Lösung ($k = 0,1294$). In Tabelle 9-4 sind analog zu den Lösungsversuchen die verwendeten Geometrie konstanten der einzelnen Betonserien zur besseren Übersicht zusammengefasst.

Tabelle 9-4: Details für die ermittelten Zellkonstanten der verschiedenen Serien der Makrokorrosionsversuche in Beton

Serie	Relevante Anodenfläche für k [mm ²]	K/A [-]	Geometrie konstante k [m]	Faktor [-]
REF _{Mittel}	1661	12,6	0,506 ¹⁾	1
D	50,37	1	0,01128	45
C	4,12	1	0,00240	211
B	1,05	1	0,00103	492
A	-	1	0,256 ²⁾	2

1) Die Zellkonstanten k für die Betonserien REF1 bis REF3 wurden individuell numerisch ermittelt, vgl. Tabelle 9-3. Zur Berechnung der Korrosionsströme wurden die individuellen Einzelwerte für die Proben REF1 bis REF3 verwendet.

2) Für die Betonserie A wurde einheitlich die numerisch ermittelte Zellkonstante aus Bild 9-39 verwendet.

Am berechneten „Faktor“ aus den Tabellen 9-2 und 9-4 ist klar zu erkennen, dass die Geometrie konstanten mit kleiner werdender Fehlstellenfläche bei den ECR-Serien D bis B auch zunehmend kleiner werden. Selbst bei der Betonserie D mit dem im Serienvergleich größten Fehlstellendurchmesser von 8,5 mm liegt k mit 0,01128 m immer noch ca. um den Faktor 45 niedriger als der Mittelwert der REF-Serie. Generell liegen zwischen den einzelnen k -Werten der Betonserien diverse Größenordnungen. Dies zeigt sich speziell, wenn die Ergebnisse für jede Serie im logarithmischen Maßstab aufgetragen werden. In Bild 9-40 sind die Ergebnisse für k entsprechend für die Makrokorrosionsversuche in Beton dargestellt.

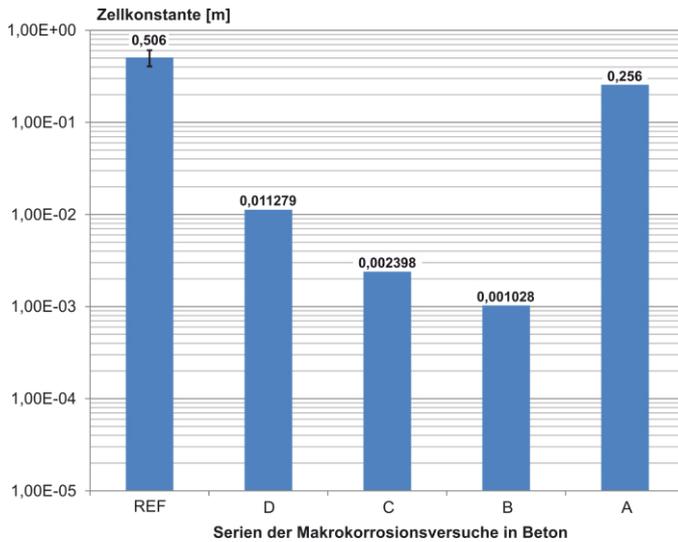


Bild 9-40: Vergleich der serienabhängigen Zellkonstanten in Makrokorrosionsversuchen in Beton

9.4.8.2 Kathodische und anodische Polarisationswiderstände

Nachfolgend werden mit Bild 9-41 zunächst die berechneten Ergebnisse für R_p in Lösung sowie in Beton gegenübergestellt. Die Datenpunkte stehen für die Mittelwerte und die Fehlerbalken für die MIN- bzw. MAX-Werte.

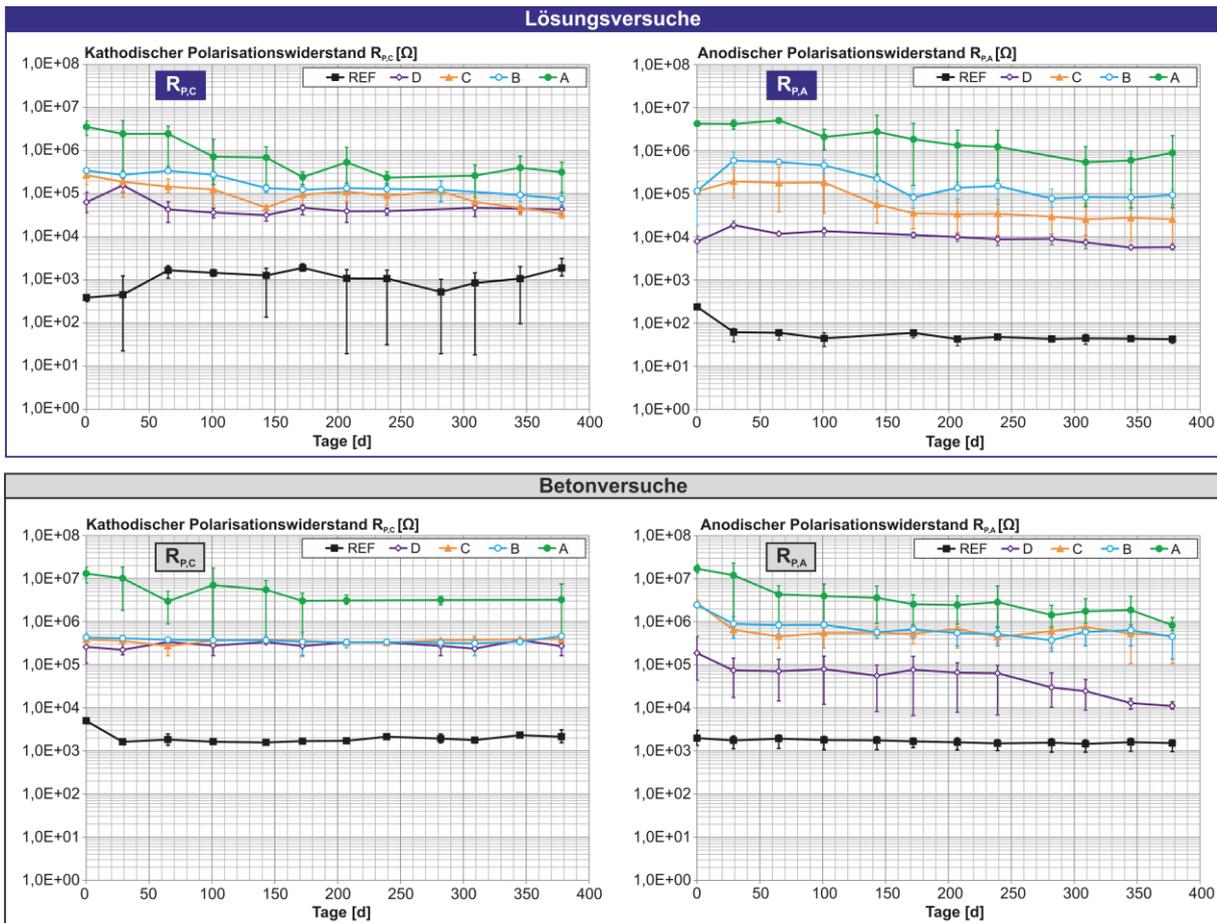


Bild 9-41: Ergebnisse zur zeitlichen Entwicklung kathodischer und anodischer Polarisationswiderstände ($R_{p,c}$; $R_{p,a}$) in Lösung (oben) und Beton (unten)

Die Ergebnisse bilden sich aus dem Quotienten des spezifischen Polarisationswiderstands ($r_{P,A}$, $r_{P,C}$) und der zugehörigen Anoden- bzw. Kathodenfläche (A_A bzw. A_C). Die Ergebnisse für r_P wurden bereits in Kapitel 9.4.6 vorgestellt. Die im Quotienten eingesetzten Anoden- bzw. Kathodenflächen bzw. deren Wachstumsfunktion sind im Anhang E „Makrokorrosionsversuche“ in Bild A-16 für die Lösungs- und in Bild A-17 für die Betonversuche zu entnehmen.

Wie auch bei den spezifischen Polarisationswiderständen (Bild 9-33) liefert die Serie A in Lösung und in Beton die größten Werte, wenn auch der Abstand zur Serie B kleiner geworden ist. In Lösung wie auch im Beton nehmen die unbeschichteten Proben der REF-Serie die geringsten Werte für $R_{P,A}$ und $R_{P,C}$ ein (ca. 100 - 1000 Ω). Des Weiteren scheinen sich analog zu r_P in Lösung die Resultate für $R_{P,A}$ und $R_{P,C}$ serienspezifisch nach der Fehlstellengröße zu ordnen. In der Regel wurden größere Widerstände mit kleiner werdenden Fehlstellengrößen gemessen. Im Beton ist dieser Trend nicht ausgeprägt.

9.4.8.3 Absolute Makrokorrosionsströme: Messung vs. Modellrechnung

Werden nun alle Modellparameter in das Arbeitsmodell (siehe Gleichung 12 bzw. 30) zeitabhängig eingesetzt, kann der absolute Makrokorrosionsstrom (I_{macro}) über die Versuchsdauer nachgerechnet werden. Die berechneten Ergebnisse sind nachfolgend getrennt für die Lösungs- und Betonversuche im Vergleich zu den gemessenen Stromwerten im logarithmischen Maßstab über die Versuchsdauer dargestellt, siehe Bild 9-42.

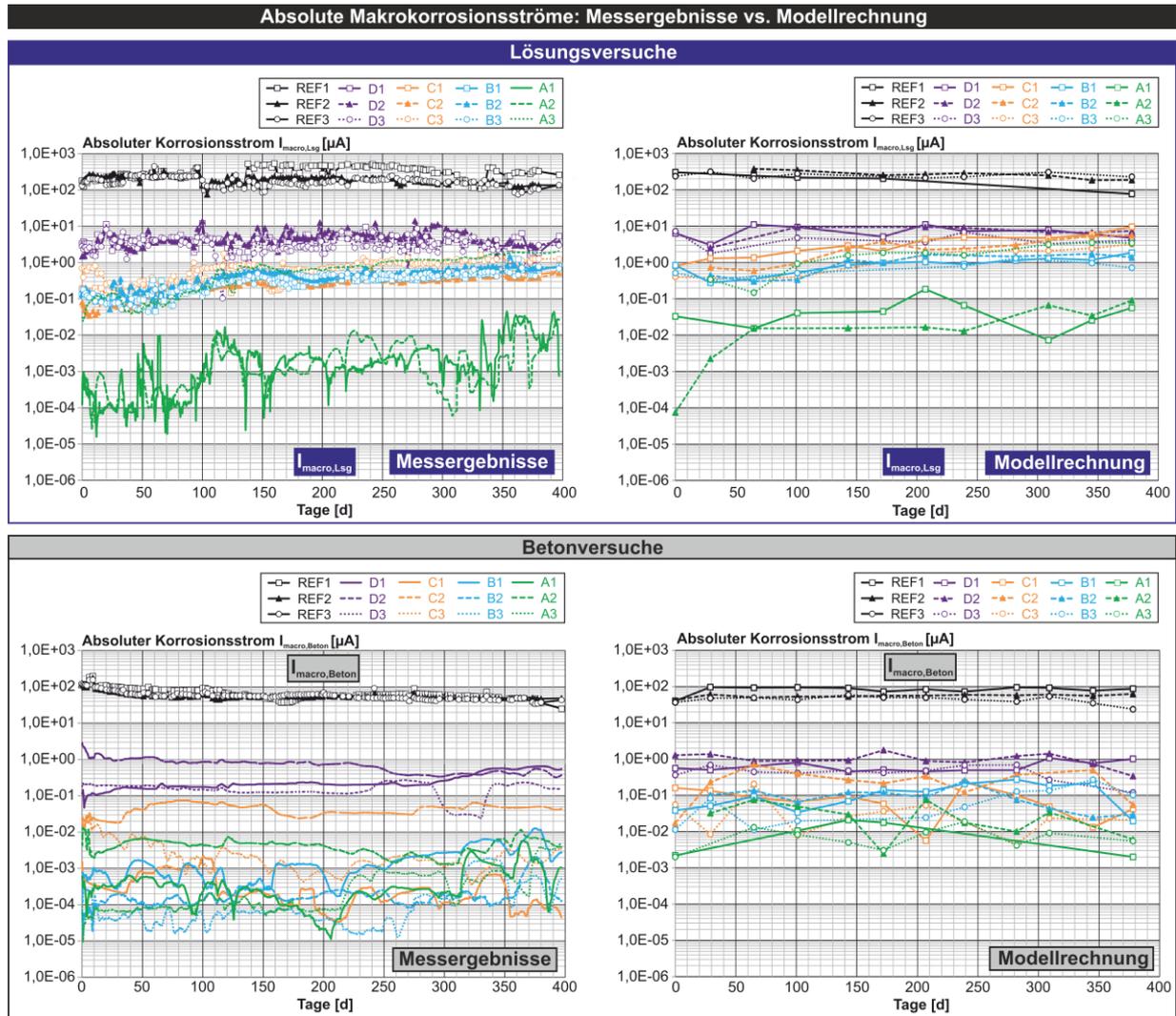


Bild 9-42: Vergleich von gemessenen und berechneten Makrokorrosionsströmen in Lösung (oben) und in Beton (unten)

In den Lösungsversuchen passen die berechneten Makrokorrosionsströme über alle Serien hinweg gut zu den Messergebnissen. Dies liegt nicht zuletzt daran, dass die aufgetretenen Korrosionsströme außer bei Serie A größer $0,01 \mu\text{A}$ waren und damit mit der eingesetzten Messtechnik mit hoher Genauigkeit erfasst werden konnten. Selbst die Einzelserie A3, bei welcher sich ausgehend von einer intakten Beschichtung zu Versuchsbeginn über die Laufzeit zusätzliche Fehlstellen entwickelten, wurde gut in der Modellrechnung erfasst. Wertet man exemplarisch die Beton-Ergebnisse zum letzten Berechnungspunkt nach 378d serienspezifisch aus und vergleicht die berechneten mit den gemessenen Werten, ergibt sich ein detaillierteres Bild, siehe Tabelle 9-5. Der Vorteil eines quantitativen Ergebnisabgleichs nach 378d bietet die höchstmögliche Realitätsnähe für A_A und A_C , da der Datenpunkt am nächsten zum Versuchsende bzw. zum Zeitpunkt der Probenöffnung liegt. Zuerst wurden die Mittelwerte aus den Messwerten und der Modellrechnung jeder Serie gebildet und danach die absolute Differenz, als auch die relative Abweichung zur Messung, bestimmt.

Tabelle 9-5: Vergleich von gemessenen und mittels Modellrechnung ermittelter absoluter Makrokorrosionsströme I_{macro} in Beton nach 378 Tagen

Bezeichnung		Messwerte		Modellrechnung		Differenz/Abweichung vom Messwert	
Serie	Einzelprobe	Einzelmesswerte je Serie [A]	Mittelwert je Serie [A]	Einzelmesswerte je Serie [A]	Mittelwert je Serie [A]	Absolute Differenz der Mittelwerte [A]	Relative Abweichung der Mittelwerte in [%]
REF	REF1	3,990E-05	4,11E-05	8,788E-05	5,81E-05	1,71E-05	42
	REF2	4,850E-05		6,273E-05			
	REF3	3,480E-05		2,377E-05			
D	D1	6,523E-07	4,28E-07	1,018E-06	4,93E-07	6,52E-08	15
	D2	4,715E-07		3,407E-07			
	D3	1,596E-07		1,200E-07			
C	C1	1,765E-10	1,69E-08	4,220E-08	3,95E-08	2,26E-08	133
	C2	4,908E-08		5,515E-08			
	C3	1,504E-09		2,115E-08			
B	B1	1,256E-08	5,08E-09	1,967E-08	5,06E-08	4,55E-08	896
	B2	2,082E-09		2,954E-08			
	B3	6,000E-10		1,026E-07			
A	A1	1,051E-10	2,74E-09	2,008E-09	4,54E-09	1,80E-09	66
	A2	7,587E-09		6,128E-09			
	A3	5,168E-10		5,486E-09			

Die gute Übereinstimmung von Messung und Modellrechnung wird für die Serien REF und D bestätigt. Die relative Abweichung für die REF-Serie liegt hier bei 42% und für die D-Serie sogar nur bei 15%. In Anbetracht der Größenordnung der gemessenen und berechneten Ströme (REF: 41,1 μA gemessen und 58,1 μA berechnet; Serie D: 0,43 μA gemessen und 0,49 μA berechnet) kann hier von einer sehr guten Übereinstimmung zwischen Messung und Modell ausgegangen werden. Die sehr gute Übereinstimmung ist bei den Serien C und B nicht mehr gegeben. Bei Serie C wurde eine Abweichung von 133% festgestellt. Dennoch wird bei den sehr geringen gemessenen Korrosionsströmen der Serie C (17 nA) zumindest bei der Berechnung immer noch die richtige Größenordnung bestimmt (40 nA). Bei Serie B ist die Abweichung dagegen schon so groß (896%), dass die Größenordnung von einstelligen Nanoampere-Werten (5 nA) nicht mehr rechnerisch abgebildet werden kann. Dennoch konnte bei der Serie A mit den getroffenen Annahmen eine wiederum gute Übereinstimmung erreicht werden. Die relative Abweichung zum Messwert lag hier lediglich bei 66%. Generell kann gesagt werden, dass in Beton außer bei Serie B und C die realen Bedingungen und damit ein realitätsnaher Korrosionsstrom mit dem genannten Arbeitsmodell nachgerechnet werden konnte. Wie bereits in Kapitel 9.4.8.1 angedeutet, war anzunehmen, dass die für die Serie A verwendete Geometriekonstante von 0,256 m in der Modellrechnung zu einer Überschätzung des Korrosionsstromes führt. Die Überschätzung und damit die absolute Differenz zwischen Messwert und Modellrechnung lag im Serienmittel bei $1,80 \cdot 10^{-9}$ A, siehe Tabelle 9-5. Durch eine iterative Optimierung der Geometriekonstante auf einen Wert von $k = 0,00008$ m konnte die absolute Differenz auf $1,30 \cdot 10^{-10}$ A minimiert werden. Ausgehend von der Exponentialfunktion $y = 0,001 \cdot x^{0,618}$ für $A_C/A_A = 1,0$ (siehe Bild 9-9) war es möglich die für Geometriekonstante relevante Anodenfläche zu berechnen. Hierzu wurde in der Gleichung für y der Wert für k von 0,00008 m eingesetzt und die Gleichung nach x aufgelöst. Das Ergebnis lieferte eine relevante Anodenfläche für die Serie A von 0,024 mm² (entspricht ca. einen Fehlstellendurchmesser von 0,146 mm). Im Vergleich zur Serie B fällt die relevante Anodenfläche der Serie A circa um den Faktor 44 kleiner aus (Serie B: 1,05 mm²). An dieser beispielhaft durchgeführten Rechnung ist zu erkennen, dass auch bei der Serie A mit minimalen Fehlstellen zu rechnen ist. Zur Fehlstellenflächenverteilung kann derzeit jedoch keine Aussage getroffen werden.

Betrachtet man den Nenner des Arbeitsmodells (siehe Gleichung 12), so wird dieser durch die drei Widerstandsquotienten mit den Bezeichnungen $R_{p,A}$, $R_{p,C}$ und R_{el} charakterisiert. Diese drei Terme bestimmen neben der Treibspannung die Korrosionsrate und können anhand der Ergebnisse auch als Relativwerte, d.h., als sogenannte Kontrollanteile in Prozent angegeben werden. Aufgrund der guten Übereinstimmung von Mess- und Modellwerten bei den Betonserien REF und D sind in Bild 9-43 die Ergebnisse dieser beiden Serien exemplarisch abgebildet. Dargestellt sind mit Mittelwert und Standardabweichung die Einzelergebnisse je Serie als auch das Serienmittel. Eine vollständige Darstellung der über die Versuchsdauer generierten Ergebnisse aus den Makrokorrosionsversuchen (Lösung vs. Beton) ist in Anhang E „Makrokorrosion“ von Bild A-17 bis Bild A-21 dargestellt. In Bild A-23 ist analog Bild 9-41 zusätzlich eine Zusammenfassung der Kontrollanteile in Lösung wie auch im Beton zu finden.

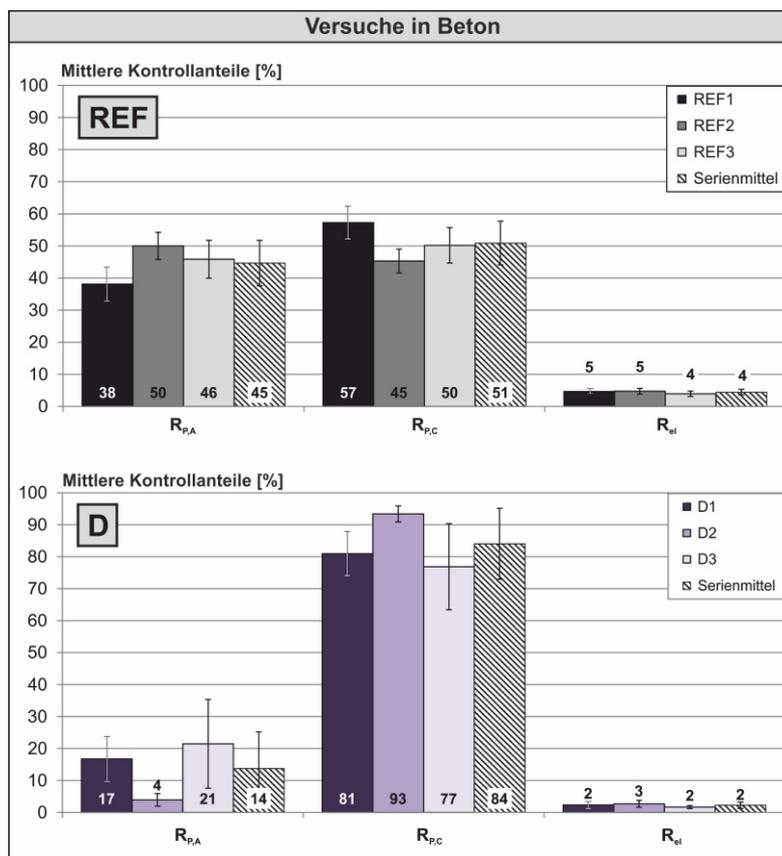


Bild 9-43: Relative ohm'sche, anodische und kathodische Kontrollanteile der Betonserien REF (BSt) und D (ECR) aus den Makrokorrosionsversuchen

Bei der Referenzserie (REF) ist anhand der relativen Kontrollanteile von einer gemischten anodischen (45%) und kathodischen Kontrolle (51%) auszugehen. Der Elektrolytwiderstand (Ohm'sche Kontrolle) ist mit einem Kontrollanteil von 5% nur sehr gering beteiligt. Ein anderes Bild ergibt sich bei ECR-Serie D, hier dominiert eindeutig die kathodische Teilreaktion (84%). Dies kann mit den relativ hohen kathodischen Polarisationswiderständen in Kombination mit den geringen exponierten Fehlstellenflächen (Serie D: 0,5%) begründet werden. Es bleibt anzumerken, dass die Serie REF keinem Praxisfall entspricht. Trotz der eingesetzten unbeschichteten Bewehrungsstäbe ist die maximale Kathodenfläche bei REF über die gewählte Probekörperdimension stark begrenzt. Eine dominierende kathodische Kontrolle tritt beispielsweise in der Praxis nur auf, wenn der Sauerstoffnachschub

begrenzt ist. Nach WARKUS [WAR12] sind bei geringem Elektrolytwiderstand Reichweiten von bis zu 1,5 m möglich (hier: Probekörperlänge ca. 0,3 m). Die Reichweite der Makroanoden wird bei den numerischen Untersuchungen von WARKUS [WAR12] als die Entfernung definiert, bis zu der 95% des kathodischen Stromes anfallen. Neben der Reichweite ist im Praxisfall zusätzlich von einer weitaus höheren Bewehrungsdichte auszugehen. Die Folge wäre ein weitaus höheres Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A -Total) und demzufolge ein höherer Makrokorrosionsstrom in der Praxis. In Summe der genannten Punkte, wird der hier bestimmte mittlere kathodische Kontrollanteil von 51% für die Serie REF in der Praxis weitaus niedriger ausfallen.

9.4.8.4 Makrokorrosionsstromdichten: Messung vs. Modellrechnung

Werden die im vorherigen Kapitel 9.4.8.3 berechneten Korrosionsströme zum jeweiligen Messzeitpunkt der Modellparameter zusätzlich durch die an diesem Tag wirksame Anodenfläche geteilt, erhält man die Korrosionsstromdichte (i_{macro}). Die verwendeten Anodenflächen bzw. die Wachstumsfunktionen der Anoden sind Bild A-16 für die Lösungs- sowie Bild A-17 im Anhang E „Makrokorrosionsversuche“ zu entnehmen. Die berechneten Ergebnisse sind nachfolgend wiederum getrennt für die Lösungs- und Betonversuche im Vergleich zu den gemessenen Stromwerten im logarithmischen Maßstab über die Versuchsdauer dargestellt, siehe Bild 9-44. Der Fokus der Auswertungen liegt analog zum vorherigen Kapitel aufgrund des Praxisbezuges bei den Betonserien.

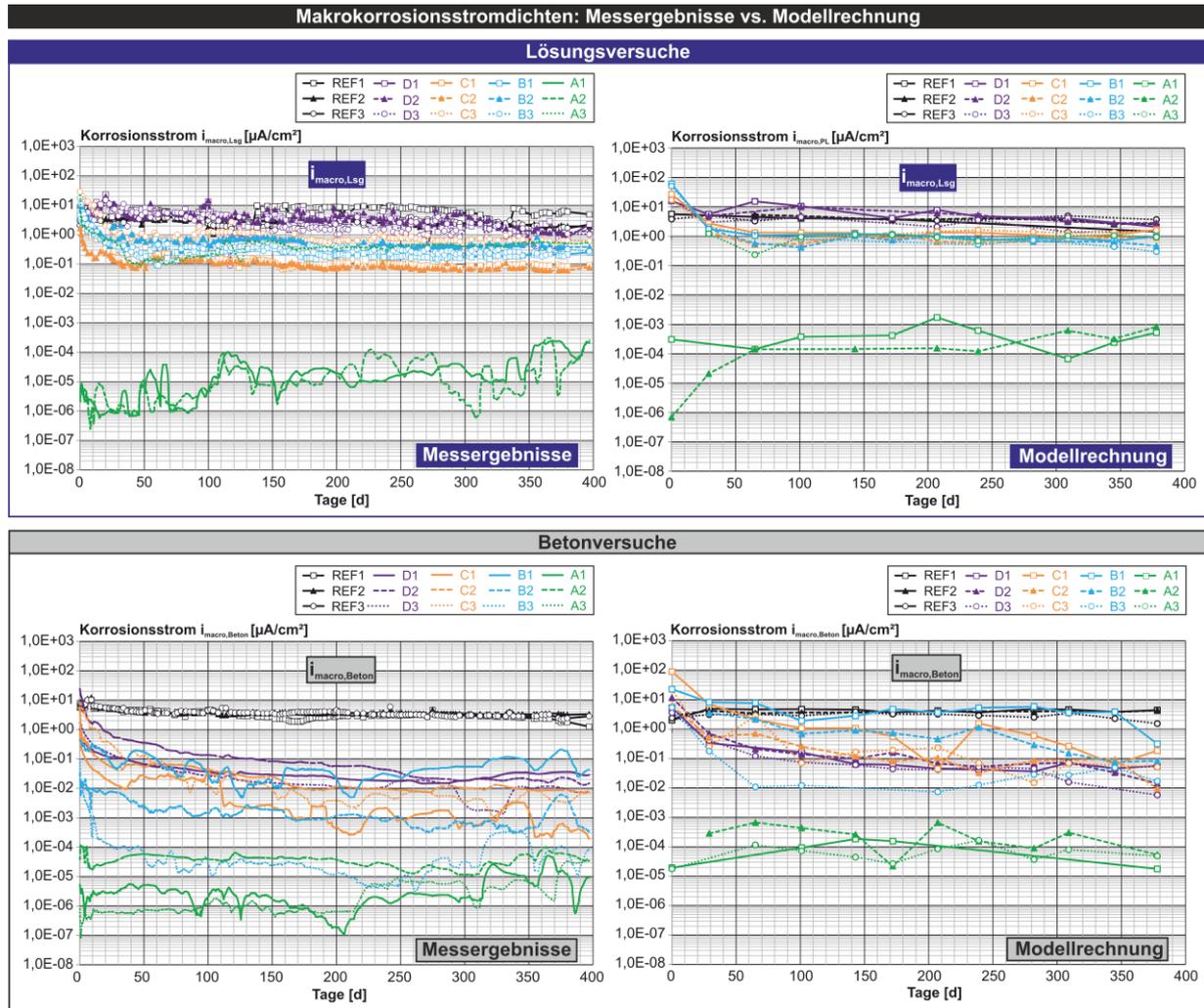


Bild 9-44: Vergleich von gemessenen und berechneten Makrokorrosionsstromdichten in Lösung (oben) und in Beton (unten)

Letztlich unterscheiden sich die Bilder 9-42 und 9-44 und damit die Daten lediglich um die Division der Anodenfläche. Hierbei ist zu bemerken, dass für die Messergebnisse und die Modellrechnung die identischen Anodenfunktionen verwendet wurden. Dennoch ergibt sich aufgrund der z.T. unterschiedlichen Ergebnisse im Vergleich zum absoluten Korrosionsstrom (I_{macro}) ein anderes Bild. Die gute Übereinstimmung zwischen den Mess- und Modellergebnissen zum Absolutstrom werden bei den Stromdichten bestätigt. Die im Vergleich zu den Messwerten erhöhten Modellwerte für den Absolutstrom bestätigten sich auch für die Stromdichte. Eine weiterhin gute Modellabbildung liefern die Serien REF und D, hier kann wiederum von einer guten Übereinstimmung gesprochen werden. Auch wenn die Stromdichten im logarithmischen Maßstab dargestellt sind, fällt in Lösung wie auch in Beton auf, dass die zuvor sehr großen Unterschiede zwischen der unbeschichteten Serie REF und der ECR-Serie D weitaus geringer ausfallen. Sehr geringe bis kaum messbare Werte nimmt immer noch die Serie A ein. Wertet man wiederum die Ergebnisse zum letzten Berechnungspunkt nach 378 Tagen serienspezifisch aus und vergleicht die berechneten Werte mit den gemessenen Werten, ergibt sich ein detaillierteres Bild, siehe Tabelle 9-6. Wiederum wurden die Mittelwerte jeder Serie aus den Messwerten und der Modellrechnung gebildet und dann die absolute Differenz als auch die relative Abweichung zur Messung berechnet.

Tabelle 9-6: Vergleich von gemessenen und mittels Modellrechnung ermittelter Makrokorrosionsstromdichten i_{macro} in Beton nach 378 Tagen

Bezeichnung		Messwerte		Modellrechnung		Differenz/Abweichung vom Messwert	
Serie	Einzelprobe	Einzelmesswerte je Serie [$\mu A/cm^2$]	Mittelwert je Serie [$\mu A/cm^2$]	Einzelmesswerte je Serie [$\mu A/cm^2$]	Mittelwert je Serie [$\mu A/cm^2$]	Absolute Differenz der Mittelwerte [$\mu A/cm^2$]	Relative Abweichung der Mittelwerte in [%]
REF	REF1	2,003E+00	2,53E+00	4,413E+00	3,42E+00	8,87E-01	35
	REF2	3,320E+00		4,294E+00			
	REF3	2,273E+00		1,552E+00			
D	D1	3,569E-02	2,10E-02	5,577E-02	2,52E-02	4,25E-03	20
	D2	1,957E-02		1,416E-02			
	D3	7,724E-03		5,813E-03			
C	C1	2,968E-04	4,13E-03	1,852E-01	8,20E-02	7,79E-02	1883
	C2	8,442E-03		9,490E-03			
	C3	3,662E-03		5,126E-02			
B	B1	2,029E-01	6,96E-02	3,182E-01	1,40E-01	7,00E-02	100
	B2	5,883E-03		8,355E-02			
	B3	9,952E-05		1,704E-02			
A	A1	9,294E-07	2,42E-05	1,780E-05	4,02E-05	1,60E-05	66
	A2	6,708E-05		5,420E-05			
	A3	4,570E-06		4,850E-05			

Die schon beim Absolutstrom aufgefallene gute Übereinstimmung von Messung und Modellrechnung wird für die Serien REF und D wiederum bestätigt. Bei Serie C verschlechtert sich die Abweichung erheblich (I_{macro} : vorher 133%, i_{macro} : jetzt 1883%). Bei Serie B verbessert sich hingegen die relative Abweichung von 896 auf 100%. Serie A bleibt unverändert bei einer Abweichung von 66%, da die Anodenflächen für alle drei Einzelserien identisch sind. Nachfolgend werden die berechneten Mittel- und MIN-/MAX-Werte aller Serien (inkl. der Lösungsergebnisse) im linearen Maßstab gegenübergestellt, siehe Bild 9-45. Im Diagramm sind neben den Absolutwerten zusätzlich die relativen Werte in Bezug zur REF-Serie (=100%) integriert.

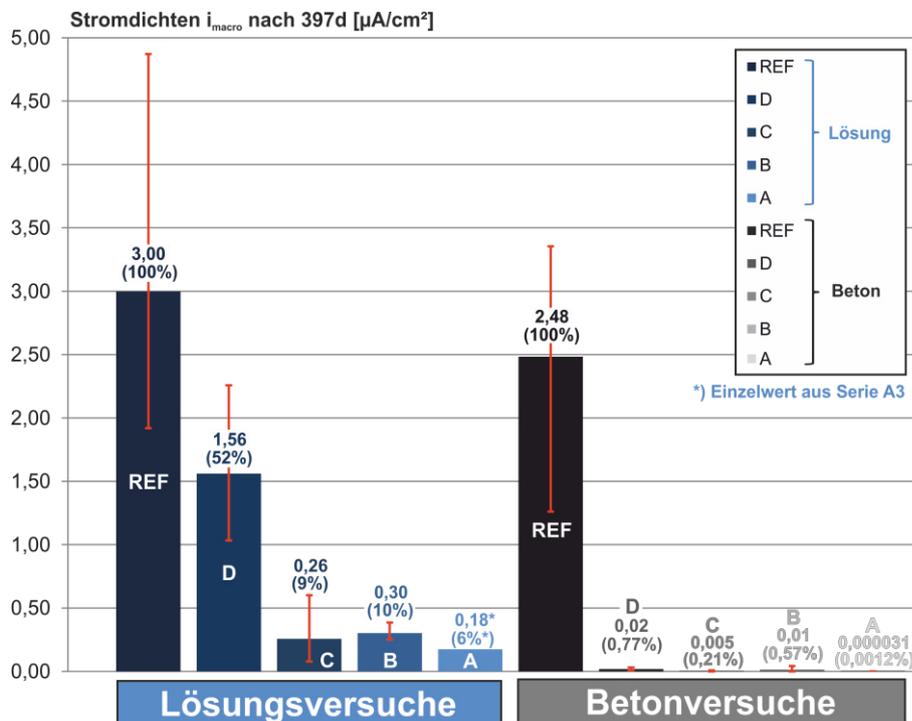


Bild 9-45: Vergleich nach Versuchsende ermittelter mittlerer Makrokorrosionsstromdichten in Lösungs- und Betonversuchen

Am Versuchsende erreicht die unbeschichtete Referenzserie (REF) in Lösung eine Korrosionsstromdichte von $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Bei Serie D reduziert sich die Stromdichte bereits um 48% auf $1,56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Eine weitere Reduktion um 91% wird bei Serie C ($0,26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) erreicht. Auf gleichem Niveau bewegt sich der Mittelwert der Serie B ($0,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; -90%). Der angegebene Wert für Serie A ist ein Einzelwert und auf den Versuch A3 zurückzuführen. Auch infolge der Ausbildung zusätzlicher Fehlstellen dieses Sonderfalls wurde eine maximale Korrosionsstromdichte von $0,18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bestimmt, was einer Reduktion der Stromdichte von 94% im Vergleich zur REF-Serie entspricht.

Im Beton erreichte die Referenzserie (REF) eine Korrosionsstromdichte von $2,48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Bei Serie D reduziert sich die Stromdichte bereits um 99,2% auf $0,02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Das heißt, die bestimmte Korrosionsstromdichte für Serie D liegt circa um den Faktor 124 niedriger als die REF-Serie. Noch weiter sinkt der Korrosionsstrom im Fall der Serie C und B, hier wurde eine Reduktion der Stromdichte um 99,4 bis 99,8% festgestellt. Die Korrosionsstromdichte für die Serie A fällt noch weitaus gering aus. Hier wurden nur noch $0,031 \text{ nA}/\text{cm}^2$ bestimmt.

Es bleibt festzuhalten, dass die Makrokorrosionsstromdichte durch den Einsatz von ECR im Vergleich zur Referenzserie REF zu einer erheblichen Reduktion der gesamten Korrosionsstromdichte beiträgt. Die Korrosionsstromdichten reduzieren sich mit kleiner werdenden initialen Fehlstellenflächen. In Lösung wird in keiner Serie eine Stromdichte im passiven Bereich erreicht ($< 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [ELS96]) erreicht. Im Beton fällt die Wirkung von ECR im Verhältnis von unbeschichteten noch prägnanter aus. Hier reduziert sich die Korrosionsstromdichte bereits bei einem Fehlstellenflächenanteil von 0,5%, d.h. ab Serie D auf Werte im Passivstrombereich. Die Makrokorrosion (I_{macro}) stellt nur einen Teil des möglichen Korrosionsprozesses dar ($I_{\text{corr}} = I_{\text{macro}} + I_{\text{micro}}$, vgl. Gleichung 12 bzw. 30). Die Mikrokorrosion (I_{micro}) steht für den zweiten Teil des gesamten Korrosionsprozesses. Die Vernachlässigung des Effekts der Mikrokorrosion sowie eine reine Ableitung der Nutzungsdauer eines Bauteils/Bauwerks anhand der Makrokorrosionsrate kann zu einer Überschätzung der Lebensdauer führen. Die Mikrokorrosion kann einen erheblichen Anteil am lokalen Querschnittsverlust einer Betonstahlbewehrung einnehmen [HARN12]. Daher ist der Anteil der Mikrokorrosion am gesamten Korrosionsprozess für den Einsatz von ECR zu überprüfen, siehe nachfolgendes Kapitel 9.5.

9.5 Untersuchungen zum Mikrokorrosionsanteil in Beton

9.5.1 Allgemein

Das Ziel der Untersuchung war die Erforschung der Mikrozell- bzw. Mikrokorrosionsaktivität von ECR in Abhängigkeit verschiedener Fehlstellengrößen sowie ein Vergleich zu einer parallel ablaufenden Makrozellkorrosionsaktivität. Die Hintergründe zur Annahme eines erhöhten Mikrozellkorrosionsanteils an Fehlstellen von ECR wurden bereits in Kapitel 3.4.5 ausführlich erläutert. Grundlage der nachfolgenden Untersuchungen zur Mikrokorrosion sind die in Kapitel 9.4 beschriebenen Makrokorrosionsversuche in Beton. In dem planparallelen Versuchsaufbau stehen sich ein oberer und unterer Bewehrungsstab in einem Betonbalken gegenüber, siehe Bild 9-13. Der chloridhaltige Beton in der oberen Hälfte des Probekörpers bewirkt, dass der obere Bewehrungsstab als Anode wirksam ist. Der untere Bewehrungsstab ist keinen Chloriden ausgesetzt und wirkt daher als Kathode im kurzgeschlossenen Makrokorrosionselement. Über die Versuchsdauer wurde in den Experimenten prinzipiell

der Makrokorrosionsstrom zwischen den mit Fehlstellen versehenen epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstäben (Anode: 1 Fehlstelle, Kathode: 3 Fehlstellen) gemessen, vgl. Kapitel 9.4.7. Neben der über die Strommessung quantifizierbaren Makrokorrosionsaktivität ist mit einer zusätzlichen, aber bisher unbekanntem Mikrokorrosionsaktivität speziell an der Anode (Fehlstelle) zu rechnen. Da aktive Mikrozellkorrosion nicht separat durch elektrochemische Messmethoden bestimmt werden kann, wurden Volumenuntersuchungen an den künstlich eingebrachten Fehlstellen durchgeführt. Bei den Makrokorrosionsversuchen kamen neben einer unbeschichteten Referenzserie (BSt) noch drei weitere ECR-Serien mit unterschiedlich großen Fehlstellenflächen (B, C, D) zum Einsatz. Parallel zu den genannten drei ECR-Serien wurde eine spezielle ECR-Serie zur Untersuchung der Mikrokorrosion (Prüfserie: „Mikrokorrosion“) mitgeführt. Bei der Mikrokorrosionsserie wurde abweichend zu den Serien B - D am Anoden- wie auch am Kathodenstab jeweils nur eine Fehlstelle eingebracht. Der Fehlstellenanteil von 0,01% bezogen auf die gesamte Mantelfläche jeden Stabes entsprach dem der Makrokorrosionsserie B. Bei prinzipiell gleichem Versuchsaufbau (siehe Kapitel 9.4.2) wurden hier die Anoden- und Kathodenstäbe über die Versuchsdauer nicht elektrisch kontaktiert, damit der nach Versuchsende zu ermittelnde Materialverlust in den Fehlstellen lediglich auf den Prozess der Mikrokorrosion zurückzuführen war. Zur besseren Übersicht sind nachfolgend alle für das Kapitel relevanten Versuchsserien mit Details zusammengefasst, siehe Tabelle 9-7.

Tabelle 9-7: Details relevanter Prüfserien innerhalb der Mikrokorrosionsuntersuchungen in Beton

Prüfserien	Untersuchte Korrosionsart	Fehlstellenflächenanteil [%]	Betonversuche
			Anzahl Einzelversuche [-]
REF	Makro	- ¹⁾	3
D	Mikro / Makro	0,50	
C	Mikro / Makro	0,04	
B	Mikro / Makro	0,01	
Eigenkorrosion	Mikro	0,01	

1) Keine Fehlstellen, da unbeschichtete Bewehrung (BSt)

2) Je zwei entkoppelte ECR-Stäbe in Beton mit bzw. ohne Chloridzugabe (je ECR-Stab wurde nur eine Fehlstelle eingebracht)

Primäres Ziel der Untersuchungen war, den über die Versuchsdauer aufgetretenden Volumenverlust ΔV_{corr} ($\Delta V_{\text{corr}} = \Delta V_{\text{macro}} + \Delta V_{\text{micro}}$) jedes Einzelversuchs jeder Serie (B, C, D, Mikrokorrosion) an den künstlich eingebrachten Fehlstellen zu ermitteln. Die Beschränkung des korrosionsbedingten Materialabtrags auf die anodisch wirksame Fehlstellenbohrung stellt hierbei eine Randbedingung der Untersuchungen dar. Sonstige Materialverluste außerhalb der Bohrung bzw. unterhalb der Beschichtung wurden demnach vernachlässigt. Die visuelle Begutachtung der Anodenstäbe nach Versuchsende (siehe Kapitel 9.4.5.3) stützt in sofern diese Randbedingung, da relevante Materialabträge auch immer nur in den anodisch wirksamen Fehlstellen beobachtet wurden.

Um den über die Versuchsdauer infolge Korrosion verursachten Volumenverlust (ΔV_{corr}) in den Defekten zu quantifizieren, kam ein hochoptisch auflösendes Konfokalmikroskop (siehe Kapitel 4.3.2) zum Einsatz. In Zusammenarbeit mit DIPL. ING. ATANAS ZASHEV (Wissenschaftlicher Mitarbeiter am CENTRUM BAUSTOFFE UND MATERIALPRÜFUNG der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT MÜNCHEN) wurde ein Programm in MATLAB[®] entwickelt, welches die dreidimensionalen Rohdatensätze aus dem Konfokalmikroskop verarbeitet und in Abhängigkeit der initialen Fehlstellengeometrie (= initiale Bohr-

lochgeometrie) das Abtragsvolumen durch Korrosion ΔV_{corr} berechnet. Das methodische Vorgehen zur programmgestützten Volumenberechnung wird im folgenden Kapitel beschrieben.

9.5.2 Methodisches Vorgehen zur Bestimmung des Materialabtrags infolge Korrosion

In einem ersten Schritt wurden die geometrischen Kenngrößen der zur Fehlstelleneinbringung verwendeten HSS-Bohrer anhand von Test-Bohrlöchern ermittelt. Prinzipiell wurde ein Bohrloch vereinfacht durch eine Kombination eines Zylinders und eines Kegels modelliert. Anhand am Bohrloch abgeleiteter geometrischer Kenngrößen wie Durchmesser und Kegelhöhe (Höhe Bohrerspitze) konnte ein idealisiertes 3D-Bohrermodell ($\text{Modell}_{\text{Bohrer}}$) erstellt werden. In einem zweiten Schritt wurde die durch Korrosionsprozesse erweiterte Fehlstellengeometrie ($\text{Modell}_{\text{FS}}$) nach Ende der Makrokorrosionsversuche erfasst. Mit Hilfe geometrischer Analysen und abgeleiteter Hilfsgrößen konnte nachträglich auf die ursprüngliche Bohrerposition sowie auf die Bohreindringtiefe bei initialer Fehlstellenbohrung zurückgeschlossen werden. Hierdurch war es möglich, das $\text{Modell}_{\text{Bohrer}}$ interaktiv in das $\text{Modell}_{\text{FS}}$ zu integrieren. Die Differenz beider Volumenkörper ergab dann das Volumen des korrosionsbedingten Materialabtrags ΔV_{corr} über die Versuchslaufzeit ($\Delta V_{\text{corr}} = \text{Modell}_{\text{FS}} - \text{Modell}_{\text{Bohrer}}$). In den folgenden Abschnitten werden Details zur Methode erläutert.

Zur Generierung eines idealisierten 3D-Bohrermodells ($\text{Modell}_{\text{Bohrer}}$) wurden für jeden verwendeten HSS-Bohrer drei Testbohrungen durchgeführt und die Mittelwerte der notwendigen geometrischen Bohrlochparameter, wie Bohrlochdurchmesser D_{FS} und Kegelhöhe h_{Kegel} ($h_{\text{Kegel}} = h_{\text{FS}} - t_{\text{Bohrer}}$, siehe Bild 9-20 oder Bild 9-46) bestimmt. Ergänzte man den Bohrlochdurchmesser D_{FS} um eine Höhe von mindestens D_{ECR} , entstand ein Zylinder, der sogenannte Bohrkörper. Setzte man dann an eine Seite des zylinderförmigen Bohrkörpers einen Kegelkörper mit gleichem Durchmesser und der gemessenen Kegelhöhe h_{Kegel} auf, entstand die Bohrspitze und das $\text{Modell}_{\text{Bohrer}}$ war komplett. Die reale Eindringtiefe des Bohrers t_{Bohrer} , als auch die reale Bohrerposition (Bohrlochmittelpunkt P_{Mittel}) wurden wie auch eine etwaige Schiefstellung der Bohrerachse bis hierher noch nicht berücksichtigt. Diese drei Parameter wurden am $\text{Modell}_{\text{FS}}$ nach Ende der Makrokorrosionsversuche individuell bestimmt.

Wie schon zuvor erwähnt, wurde die 3D-Fehlstellengeometrie nach Ende der Makrokorrosionsversuche mittels eines Konfokalmikroskops mit einer Auflösung von mindestens $3 \mu\text{m}$ als dreidimensionale Punktwolke (Matrix M_0) erfasst. Damit keine im Bohrloch befindlichen Korrosionsprodukte die Messung beeinflussten, wurden alle untersuchten ECR-Stäbe vor den Untersuchungen für 24 h in Clark'scher Lösung gelagert und anschließend gereinigt. Die mittels Konfokalmikroskop generierte Datenmatrix wurde dann in einem ersten Schritt in MS EXCEL importiert und punktuelle Ausreißer durch Interpolation entfernt (Matrix M_1). Die Matrix M_1 wurde anschließend in das Programm MATLAB[®] eingelesen. Starke Reflektionen des Substratmaterials in bestimmten Tiefenlagen führten während des Scanvorgangs z.T. zu Verortungsfehlern und damit zu fehlerhaften Datenpunkten. Um diese kleineren Scan-Artefakte bei einer späteren Volumenberechnung nicht zu berücksichtigen, wurde die Matrix M_1 mit Hilfe eines Gauß-Filters („BLUR“-Funktion in MATLAB[®]) geglättet (Matrix M_2). Danach wurde die Punktdatenmatrix mit Hilfe der „MESH“-Funktion in MATLAB[®] in ein dreidimensionales Flächennetz („3D-Netz“) überführt. Mit Hilfe der Standard-Analysesoftware des Konfokalmikroskops („ μ Soft analysis“) konnten die generierten Datensätze (hier: Matrix M_0) direkt in 2D- und 3D-Darstellungen überführt und analysiert werden. Die Möglichkeit, beliebige zweidimen-

sionale Schnitte durch ein Bohrloch zu legen und über eine Mouseover-Funktion zeitgleich einzelne Datenpunkte abzugreifen, erlaubte weitere notwendige Geometriedaten für jede Einzelprobe abzuleiten. Prinzipiell wurden weitere Datenpunkte benötigt, um den Bohrlochmittelpunkt P_{Mittel} und zwei wichtige Hilfsebenen zu definieren. Der Punkt P_{Mittel} wurde individuell mit Hilfe von $\text{Modell}_{\text{FS}}$ ermittelt und lag meist in direkter Umgebung zum geometrischen Tiefpunkt, siehe Bild 9-46.

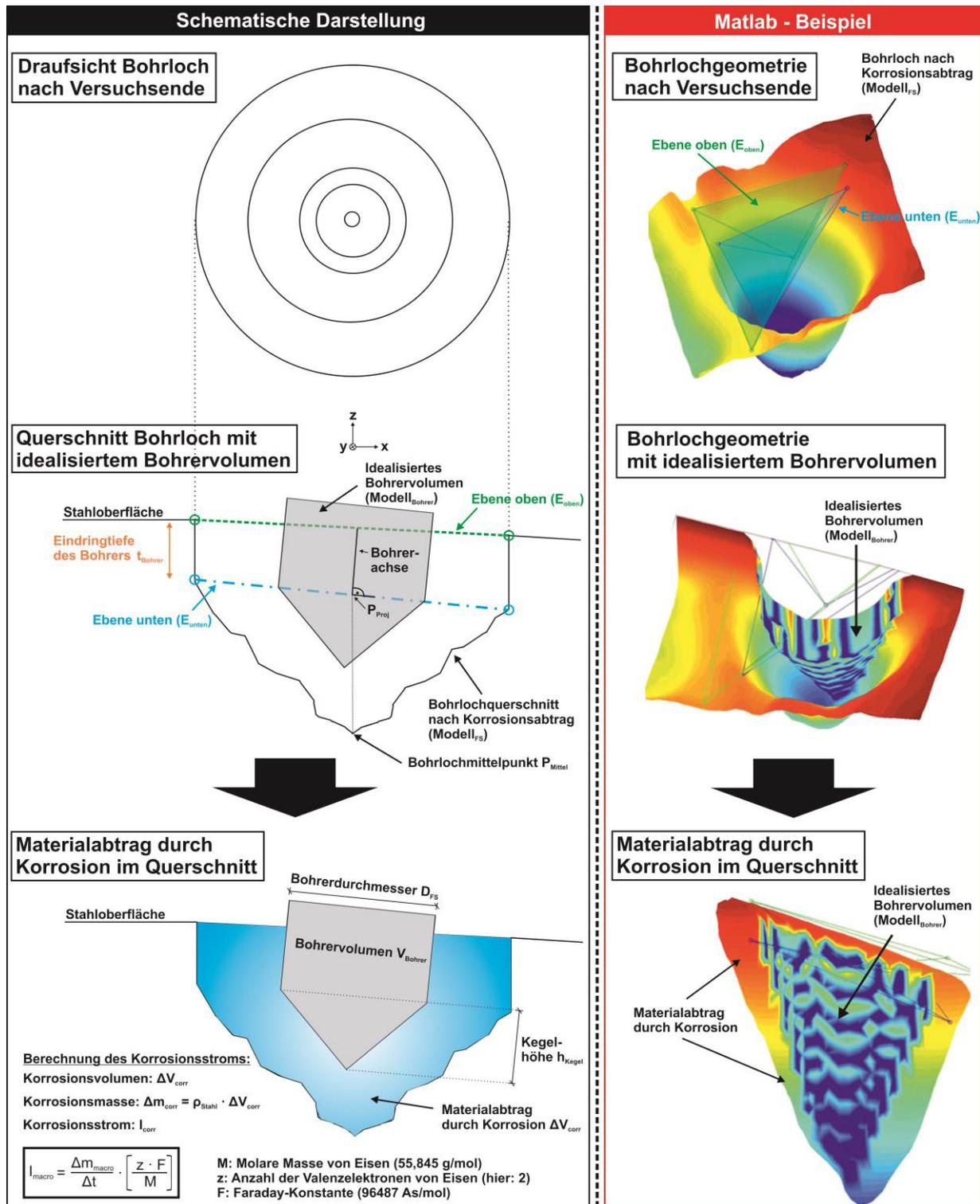


Bild 9-46: Schematische Darstellung der Strategie zur Ermittlung des Korrosionsstroms I_{corr} anhand einer Volumenbestimmung des Korrosionsabtrags ΔV_{corr}

Die erste Hilfsebene mit der Bezeichnung „Ebene oben (E_{oben})“ beschreibt den Abschluss des Bohrlochs und soll die ursprüngliche Stahloberfläche vor einer Bohrung simulieren, siehe Bild 9-46. Die Ebene E_{oben} ist dahingehend notwendig, da das dreidimensionale Flächennetz des Bohrlochs („3D-Netz“) erst durch eine abschließende Ebene begrenzt und eine Berechnung des Bohrlochvolumens V_{FS} möglich wird. Die drei zur Definition einer Ebene notwendigen Punkte wurden für jeden betrachteten ECR-Anodenstab einzeln und individuell anhand von 2D-Schnitten und/oder 3D-Darstellungen des gesamten Scanbereichs ($\text{Modell}_{\text{FS}}$) von Hand ermittelt. Die in der Praxis oft nicht horizontal verlaufenden Stahloberflächen wurden durch eine geeignete Ausrichtung der drei Punkte möglichst realitätsnah erfasst. Durch Verschneiden von E_{oben} und dem „3D-Netz“ entstand ein berechenbarer Volumenkörper mit einem Volumen V_{FS} . Da zu erwarten war, dass die reale Bohrachse nicht genau parallel zum Normalenvektor der Stahloberfläche verläuft, wurde eine zweite Hilfsebene E_{unten} abgeleitet, welche die reale Bohrerachse definieren sollte, siehe Bild 9-46. Im Fokus der Betrachtung stand hier der Übergangsbereich von Bohrkörper und Bohrspitze. Dieser scharf abzugrenzende Übergangsbereich konnte im Bohrloch sehr gut und zuverlässig bei kombinierter Betrachtung von 2D-Schnitten und 3D-Darstellungen punktuell erfasst werden. Drei repräsentativ gewählte Punkte definierten wiederum die Hilfsebene, hier E_{unten} . Durch Projektion des Bohrlochmittelpunktes P_{Mittel} in Ebene E_{unten} entsteht der Projektionspunkt P_{Proj} , welcher den Mittelpunkt und Achsendurchgang des Bohrkörpers definiert. Somit bestimmen der Bohrlochmittelpunkt P_{Mittel} und der Normalenvektor der Ebene E_{unten} die ursprüngliche Ausrichtung des Bohrers beim initialen Einbringen der Fehlstelle. Im letzten Schritt ergibt sich durch Subtraktion des Volumenkörpers des Bohrers ($\text{Modell}_{\text{Bohrer}}$) vom Volumenkörper der Fehlstelle ($\text{Modell}_{\text{FS}}$) das relevante Korrosionsvolumen ΔV_{corr} ($\Delta V_{\text{corr}} = \text{Modell}_{\text{FS}} - \text{Modell}_{\text{Bohrer}}$). In Bild 9-47 sind beispielhaft die visuellen Ergebnisse zum Korrosionsvolumen ΔV_{corr} für die Serie B dargestellt. In Anhang E „Makrokorrosionsversuche“ sind mit Bild A-21 bis 23 die visuellen Ergebnisse der restlichen drei Serien (C, D und Mikrokorrosion) im direkten Vergleich dargestellt.

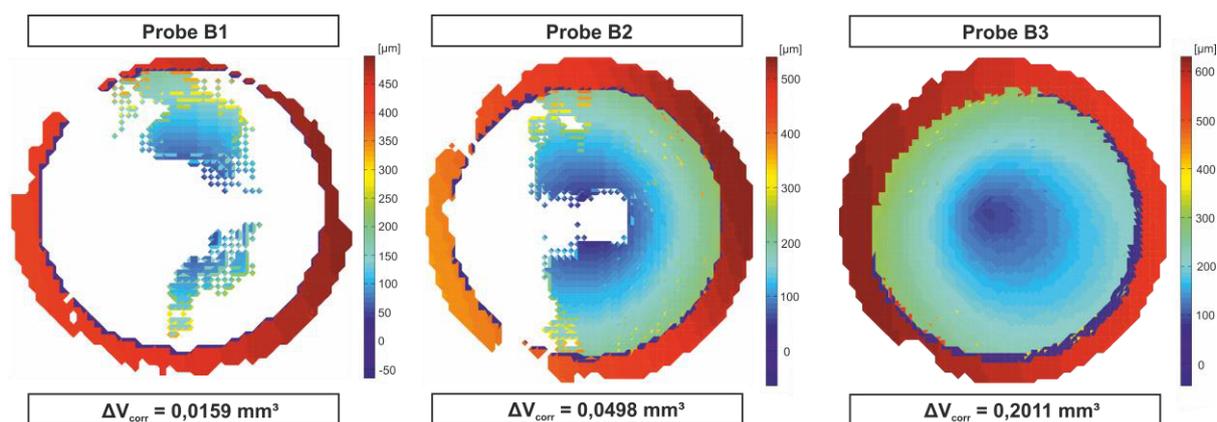


Bild 9-47: Beispielhafte graphische Darstellung des Korrosionsvolumens ΔV_{corr} für die Betonserien B1 bis B3 (Ansicht in z-Achse)

Über die Stahldichte ($\rho_{\text{Stahl}}: 7.85 \text{ g/cm}^3$) konnte anschließend der ermittelte gesamte Volumenverlust ΔV_{corr} in einen korrespondierenden Masseverlust Δm_{corr} ($\Delta m_{\text{corr}} = \Delta V_{\text{corr}} \cdot \rho_{\text{Stahl}}$) überführt werden. Durch die Integration der gemessenen Makrozellkorrosionsströme I_{corr} konnte ebenso der coulometrische Masseverlust Δm_{macro} (siehe Gleichung 11) infolge Makrokorrosion berechnet werden, siehe Kapitel 9.4.7. Der Masseverlust infolge Mikrokorrosion Δm_{micro} ergibt sich dann aus der Differenz

zwischen dem gesamten Masseverlust Δm_{corr} und dem Masseverlust infolge Makrokorrosion Δm_{macro} ($\Delta m_{\text{micro}} = \Delta m_{\text{corr}} - \Delta m_{\text{macro}}$). Weiterhin konnte dann das Verhältnis von Mikro- zu Makrokorrosion angegeben werden. Die wesentlichen Untersuchungsergebnisse folgen im nächsten Kapitel.

9.5.3 Ergebnisse

Über den gemessenen Stromfluss im Beton-Makrokorrosionselement (siehe Bild 9-34 re. aus Kapitel 9.4.7) kann mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes der Masseverlust berechnet werden. Die Ergebnisse hierzu sind prüfserienabhängig in Bild 9-48 im logarithmischen Maßstab dargestellt (vgl. auch Bild 9-36 links).

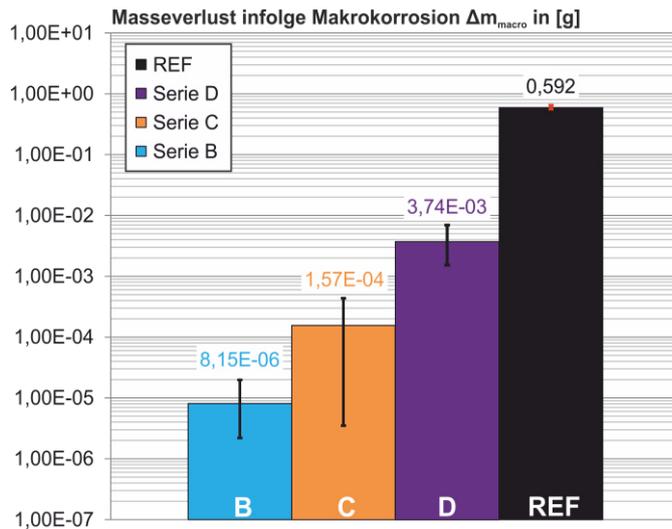


Bild 9-48: Berechnete Masseverluste Δm_{macro} infolge gemessener Makrokorrosionsströme in Beton: Mittelwerte inkl. MIN-/MAX

Vergleicht man den Masseverlust infolge Makrokorrosion, so ist eine eindeutige Abhängigkeit zwischen Masseverlust und Fehlstellenfläche zu erkennen. Mit steigender Defektfläche steigt auch der Masseverlust an. Der Masseverlust bei der Serie B mit der kleinsten Fehlstellenfläche lag bei 8,15 μg , wo hingegen die Serie D mit der größten Fehlstellenfläche einen Masseverlust von 3740 μg aufwies. Die unbeschichtete Referenzserie REF zeigte den größten Masseverlust mit ca. 600.000 μg bzw. 0,6 g.

Nachfolgend sind die über die „Konfokalmikroskopie“ (siehe Kapitel 9.5.2) erzeugten Ergebnisse zum gesamten Korrosionsvolumen (ΔV_{corr}) direkt als korrespondierende Masseverluste Δm_{corr} für jede relevante Prüfserie dargestellt, siehe Bild 9-49 links.

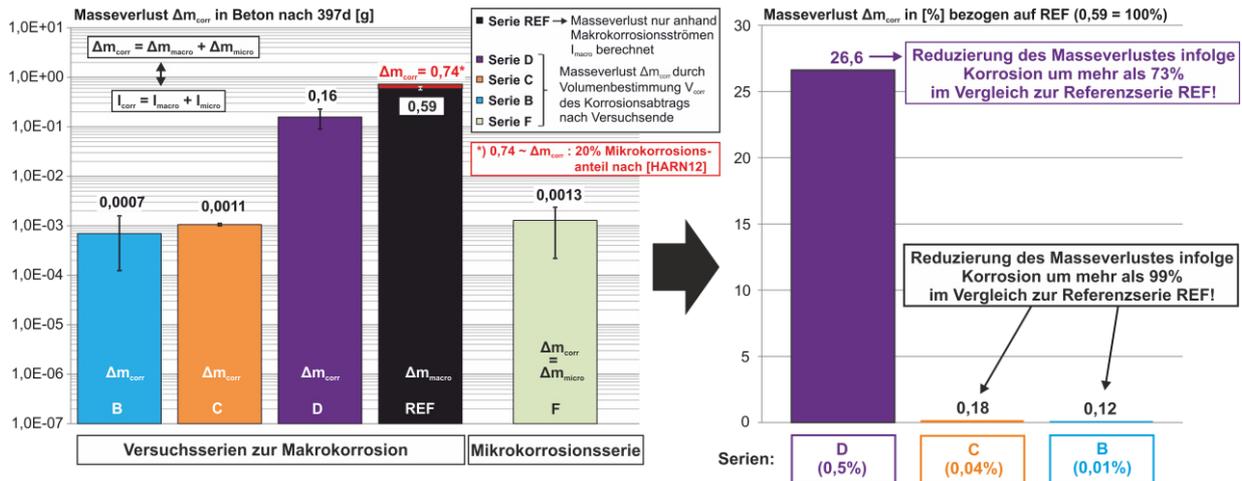


Bild 9-49: Vergleich der mittleren Masseverluste Δm_{corr} je Serie. Marker: Maximale Streubreite (links), Prozentualer Vergleich der Masseverluste je Serie bezogen auf die Referenzserie REF (rechts)

Bei den Serien B bis D entspricht der gemessene gesamte Masseverlust Δm_{corr} der Summe aus Δm_{macro} und Δm_{micro} . Da für die REF-Serie aufgrund nicht vorhandener künstlicher Fehlstellenbohrungen die erläuterte Methodik zur Mikrokorrosionsbestimmung nicht angewendet werden konnte, stehen die genannten 0,59 g rein für den Anteil des Masseverlustes infolge Makrokorrosion Δm_{macro} . In der Realität wird der gesamte Masseverlust Δm_{corr} noch über diesem Wert liegen, da auch hier von einer gewissen Mikrokorrosionsaktivität ausgegangen werden muss. Diese Mikrokorrosionsaktivität wurde im Diagramm mit einem durchschnittlichen Mikrokorrosionsanteil von 20% gemäß Untersuchungen von HARNISCH [HARN12] berücksichtigt. Der hypothetisch eingesetzte mittlere Mikrokorrosionsanteil von 20% wurde in Makrokorrosionsuntersuchungen von HARNISCH [HARN12] bei seiner Serie „REF“ erreicht, die sehr ähnliche Randbedingungen (z.B. Zement: CEM I 32,5 R; w/z-Wert: 0,5; $d_c = 20$ mm; Chloridzugabe zum Anmachwasser: 3,0 M.-%/z; Klima: 20°/85 r.F.) zu den in dieser Arbeit durchgeführten Makrokorrosionsuntersuchungen aufweist. Der Mittelwert des Masseverlustes bei den zwei als Anode wirksamen Proben der Serie „Mikrokorrosion“ steht allein für den Masseverlust infolge Mikrokorrosion Δm_{micro} . Diese beiden mit einer einzigen Fehlstelle versehenen Stäbe lagerten im chloridhaltigen Beton und waren über die gesamte Versuchslaufzeit zu keinem Zeitpunkt mit einem anderen Stab elektrisch in Kontakt. Die künstlich eingebrachte Fehlstelle wurde mit dem gleichen HSS-Bohrer ($D = 1,2$ mm) wie bei Serie B eingebracht, d.h., die Fehlstellenflächen am Anodenstab lagen auf einem vergleichbaren Niveau, siehe hierzu Bild A-10 aus Anhang E „Makrokorrosionsversuche“. Der Umstand, dass die Größenordnung des mittleren Masseverlustes von $\Delta m_{\text{micro}} = 0,0013$ g bei der Mikrokorrosionsserie im Bereich des mittleren Gesamtmasseverlustes Δm_{corr} der Serien B und C liegt ($\Delta m_{\text{corr}} = 0,0007$ bzw. $0,0011$ g) deutete bereits darauf hin, dass die Mikrokorrosion den gesamten Korrosionsprozess bei ECR dominieren wird. Stellt man den gesamten Masseverlust Δm_{corr} der einzelnen Prüfserien in Relation zur Referenzserie REF, so wird auch ohne Berücksichtigung des hypothetischen Mikrokorrosionsanteils der Serie REF von 20% klar, dass ECR auch bei etwaig vorhandenen Fehlstellen zu einer erheblichen Verringerung des korrosionsbedingten Masseverlustes führt (100% = 0,59 g), siehe Bild 9-49 rechts. Selbst bei einem relativ großen Fehlstellenflächenanteil von ca. 0,5% wie bei Serie D (Bohrlochdurchmesser: 8,5 mm) verringert sich der korrosionsbedingte Masseverlust im Vergleich zur REF-Serie um 73%. Mit noch kleiner werdenden

Fehlstellenflächen nimmt dieser Effekt weiter zu. Bereits ab einer Fehlstellenfläche von 0,04% (Serie C: Bohrlochdurchmesser: 2,3 mm) verringert sich der Materialverlust um mehr als 99%. Ab einer Fehlstellenfläche von 0,01% (Serie B: Bohrlochdurchmesser: 1,2 mm) kann sogar mit einer Reduktion des Masseverlustes um mehr als 99,8% gerechnet werden. In Anhang E „Makrokorrosionsversuche“ sind mit Bild A-27 ergänzend die absoluten Anteile von Makro- und Mikrokorrosion für jede einzelne Probe jeder Serie im Vergleich dargestellt. In Bild 9-50 links sind die relativen Anteile von Mikro- und Makrokorrosion jedes Einzelversuchs der Serien B, C und D aufgetragen.

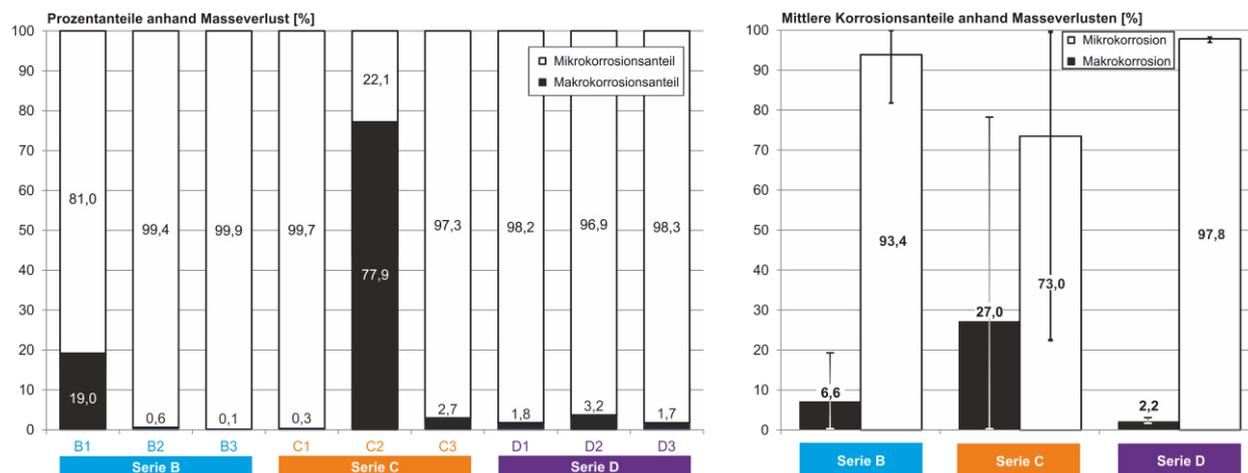


Bild 9-50: Relative Mikro- und Makrokorrosionsanteile untersuchter Einzelserien (links), Mittlere Prozentanteile von Mikro- und Makrokorrosion je Serie (rechts)

Wie aus Bild 9-50 zu entnehmen, nimmt der mittlere Mikrokorrosionsanteil für jede Serie einen dominanten Prozentsatz ein. Bei der Versuchskonzipierung wurde initial durch Fehlstellenbohrung ein Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A) von ca. 1,0 eingestellt. Selbst kathodische Enthaltungerscheinungen über die Versuchsdauer sowie korrespondierende Änderungen in den Elektrodenflächen veränderten diesen Verhältniswert über alle Serien hinweg nur unwesentlich, siehe Bild A-15 aus Anhang E „Makrokorrosionsversuche“. Bereits STERN [STERN58] konstatierte 1958 ein Optimum für die Mikrokorrosionsaktivität bei einem Anteil passiver zu depassivierten Flächen von 1:1. Eine Fehlstellengrößenabhängigkeit ist bei den mittleren Korrosionsanteilen nicht zu erkennen. Die höchsten Anteile der Mikrokorrosion am Gesamtkorrosionsprozess nehmen die beiden Serien B und D ein, siehe Bild 9-50 rechts. Hier werden Werte von 93% für Serie B und 98% für Serie D erreicht. Der Mittelwert von 73% der Serie C liegt aufgrund eines niedrigen Einzelwertes der Mikrokorrosion für die Serie C2 (22%) deutlich unter dem Niveau der zuvor genannten Serien. Dieser Umstand wird im Vergleich zu allen Einzelproben jeder Prüfserie auf das ca. doppelt so hohe Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A) von ca. 2,0 zurückgeführt, siehe Bild A-15 aus Anhang E „Makrokorrosionsversuche“.

Allgemein liegen die ermittelten Prozentwerte für die Mikrokorrosion bei ECR mit 73 bis 98% durchaus im Wertebereich bereits veröffentlichter Daten zu unbeschichteter Bewehrung (BSt). Versuchsergebnisse von BECK [BECK10] ergaben im Fall geringer Makrozellkorrosionsaktivität bei BSt maximale Mikrokorrosionsanteile von bis zu 95%. Bei seinen Untersuchungen stellte sich ebenso heraus, dass sich bei steigender Makrozellkorrosionsaktivität der Anteil der Mikrokorrosion auf Werte zwischen 20 und 60% reduzierte. Dieser Wertebereich steht auch in Einklang mit den bestimmten

Mikrokorrosionsanteilen von ca. 36% bei ALONSO [ALO95] bzw. von bis zu 53% bei HARNISCH [HARN12].

Hieraus kann geschlossen werden, dass der Masseverlust infolge Mikrokorrosion in Fehlstellen von ECR vergleichbar ist zu Mikrozellkorrosionsaktivitäten bei BSt. Der wesentliche Unterschied im Prozess der chloridinduzierten Korrosion von beschichteter und unbeschichteter Bewehrung ist demzufolge auf die Makrozellaktivität zurückzuführen und nicht auf die Mikrozellaktivität. Die Ursache für die stark reduzierte Makrozellkorrosionsaktivität bei interagierenden Fehlstellen von ECR liegt in der limitierten der anodischen Teilreaktion zur Verfügung stehenden Kathodenfläche. Dennoch wird der Schädigungsprozess in der Fehlstelle eines beschichteten Bewehrungsstabes von der Mikrozellkorrosionsaktivität dominiert. Dies bedeutet auch, dass eine Ableitung der Korrosionsgeschwindigkeit von ECR mit Fehlstellen allein auf Basis von Makrokorrosionsergebnissen unweigerlich zu einer entscheidenden Unterschätzung der realen Korrosionsrate bzw. des Masseverlustes führt. Dennoch konnte in Summe gezeigt werden, dass selbst unter kombinierter Betrachtung von Makro- und Mikrokorrosionsaktivität ($\Delta m_{\text{corr}} = \Delta m_{\text{macro}} + \Delta m_{\text{micro}}$) die epoxidharzbeschichtete Bewehrung mit tolerierbaren Fehlstellenflächen (z.B. ab Serie D mit einem Fehlstellenflächenanteil von ca. 0,5%) gegenüber unbeschichteter Bewehrung einen erheblichen Vorteil hinsichtlich des Masseverlustes in der Schädigungsphase hat.

9.6 Zusammenfassung

Bei einer mit begrenzten Fehlstellen (< 0,5% Fehlstellenflächenanteil) behafteten epoxidharzbeschichteten Bewehrung (ECR) wird der Masseverlust in der Schädigungsphase gegenüber einer konventionellen unbeschichteten Bewehrung (BSt) unabhängig vom Elektrolyten grundsätzlich geringer ausfallen. Würden nur die Makrokorrosionsaktivität zur Bewertung der Korrosionsschutzwirkung herangezogen werden, würde man den Vorteil von ECR gegenüber BSt aufgrund des im Vergleich zu BSt hohen Anteils an Mikrokorrosion deutlich überschätzen. Dennoch ist auch unter kombinierter Betrachtung der Makro- und Mikrokorrosionsaktivitäten bei einem Fehlstellenflächenanteil < 0,5% von deutlichen Vorteilen zugunsten ECR auszugehen. Dieser Vorteil fällt im Beton ausgeprägter aus, als in künstlicher Betonporenlösung (Lösung) und verstärkt sich mit kleiner werdenden Fehlstellenflächen. Nachfolgend werden die Ergebnisse aus Kapitel 9 noch einmal zusammengefasst sowie die Hintergründe und Grundlagen zur vorherigen Hypothese erläutert.

Bereits in Labortests zur Untersuchung des kathodischen Enthaftungsprozesses (Kapitel 9.2) konnte gezeigt werden, dass das Ausmaß einer Enthaftung erstens von der Größe der kathodischen Polarisation abhängt und bei konstanter Polarisation zunächst ein linearer Enthaftungsfortschritt über die Zeit angenommen werden kann. Es ist davon auszugehen, dass sich der lineare Zusammenhang bei größeren Enthaftungen und langen Versuchslaufzeiten abschwächt. In Abhängigkeit des Elektrolyten (hier Beton bzw. Lösung) zeigten sich in den Laborversuchen auch bei gleicher Polarisation erhebliche Unterschiede im Enthaftungsausmaß. Unabhängig von der initialen Fehlstellengröße wurden in Lösung immer höhere Enthaftungsraten als in Beton gemessen. Bei den Versuchsergebnissen in Beton zeichnete sich zudem im Vergleich zur Lösung eine gewisse Fehlstellenabhängigkeit ab. Bei größeren Fehlstellen wurden demnach auch größere Enthaftungen registriert. Das gleiche Bild wie im Labor

zeigte sich nach Ende der praxisnahen Makrokorrosionsversuche in Lösung und in Beton bei der Auswertung der Enthaftungserscheinungen. Bei den realitätsnahen Proben aus den Makrokorrosionsversuchen wurde in Lösung nach 415d eine mittlere Enthaftungsrate (Serie B, C und D) über Anode und Kathode von 0,45 mm²/h bestimmt. Im Beton fiel die mittlere Enthaftungsrate mit 0,15 mm²/h dagegen um ca. 67% geringer aus, siehe Bild 9-51.

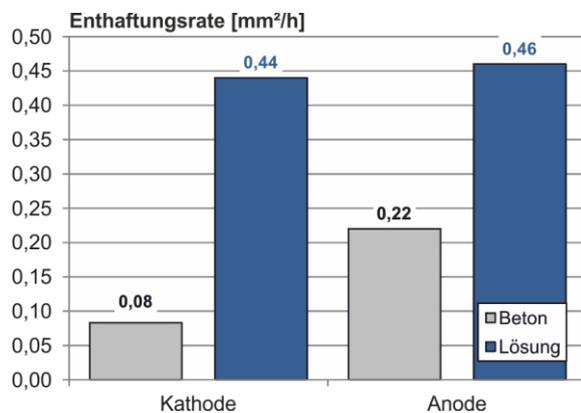


Bild 9-51: Gegenüberstellung der nach Kathode und Anode getrennten mittleren Enthaftungsraten für die Beton- und Lösungsversuche

Da die anodisch wirksame Fehlstelle auch den Anodenstab selbst kathodisch polarisierte (Selbstpolarisation), kam es auch am Anodenstab zu kathodischen Enthaltungen. Auffallend war hierbei, dass die Enthaltungsrate im Beton im Vergleich zu den Lösungsversuchen über alle fehlstellenbehafteten ECR-Serien (Serie B, C und D) hinweg an der Anode um Größenordnungen höher ausfiel als an der Kathode. Im Serienmittel wurden an der Anode circa um den Faktor drei höhere Enthaltungen gemessen. Dieser Umstand deutete zumindest im Vergleich zu den Lösungsversuchen auf ein Ungleichgewicht in der Polarisation von Anode und Kathode hin und war gleichzeitig ein erstes Indiz für eine geringe Makrokorrosionsaktivität im System. Da sich kathodische Bereiche nicht nur am Kathodenstab selbst, sondern auch am Anodenstab über die Zeit ausbildeten, konnte ein totales Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A -Total) bestimmt werden. Hierbei wurden nach Versuchsende die Anoden- und Kathodenflächen am Anodenstab sowie die Kathodenflächen am Kathodenstab vermessen und in Summe der Verhältniswert gebildet. Auch hier unterscheiden sich die Ergebnisse in Lösung und im Beton erheblich. Wobei der Mittelwert von A_C/A_A -Total für die ECR-Serien B, C und D in Beton im Vergleich zur Referenzserie REF um 75% geringer ausfällt, liegt der Mittelwert von A_C/A_A -Total über die ECR-Serien B, C und D in Lösung im Vergleich zur REF-Serie circa um den Faktor 12 höher, siehe Bild 9-52.

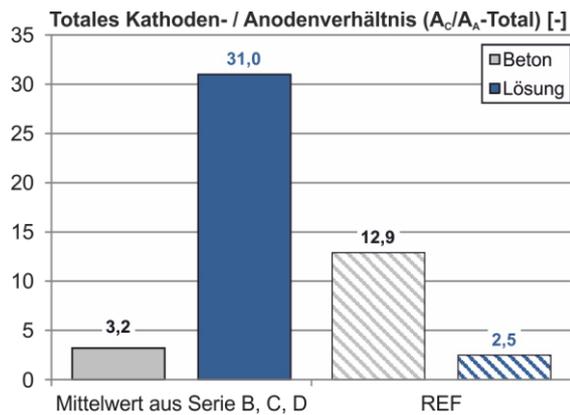


Bild 9-52: Gegenüberstellung des Mittelwerts für das totale Kathoden-Anodenverhältnis ($A_C/A_A\text{-Total}$) aus den Serien B, C und D sowie der Ergebnisse für die Referenzserie REF getrennt nach Beton- und Lösungsversuchen

Speziell der geringe Mittelwert für $A_C/A_A\text{-Total}$ im Beton von 3,2 war ein weiterer Hinweis auf eine begrenzte Makrokorrosionsaktivität bei den ECR-Serien B, C und D.

Betrachtet man nun explizit das allgemeine Modell für die Berechnung des Gesamtkorrosionsstromes I_{corr} (Gleichung 12), so kann der Einfluss der einzelnen Modellparameter (ΔE ; $R_{P,C}$; $R_{P,A}$, R_{el}) für die ECR-Prüfserien im Vergleich zur Referenzserie REF in Lösung und im Beton dargestellt werden, siehe Bild 9-53.

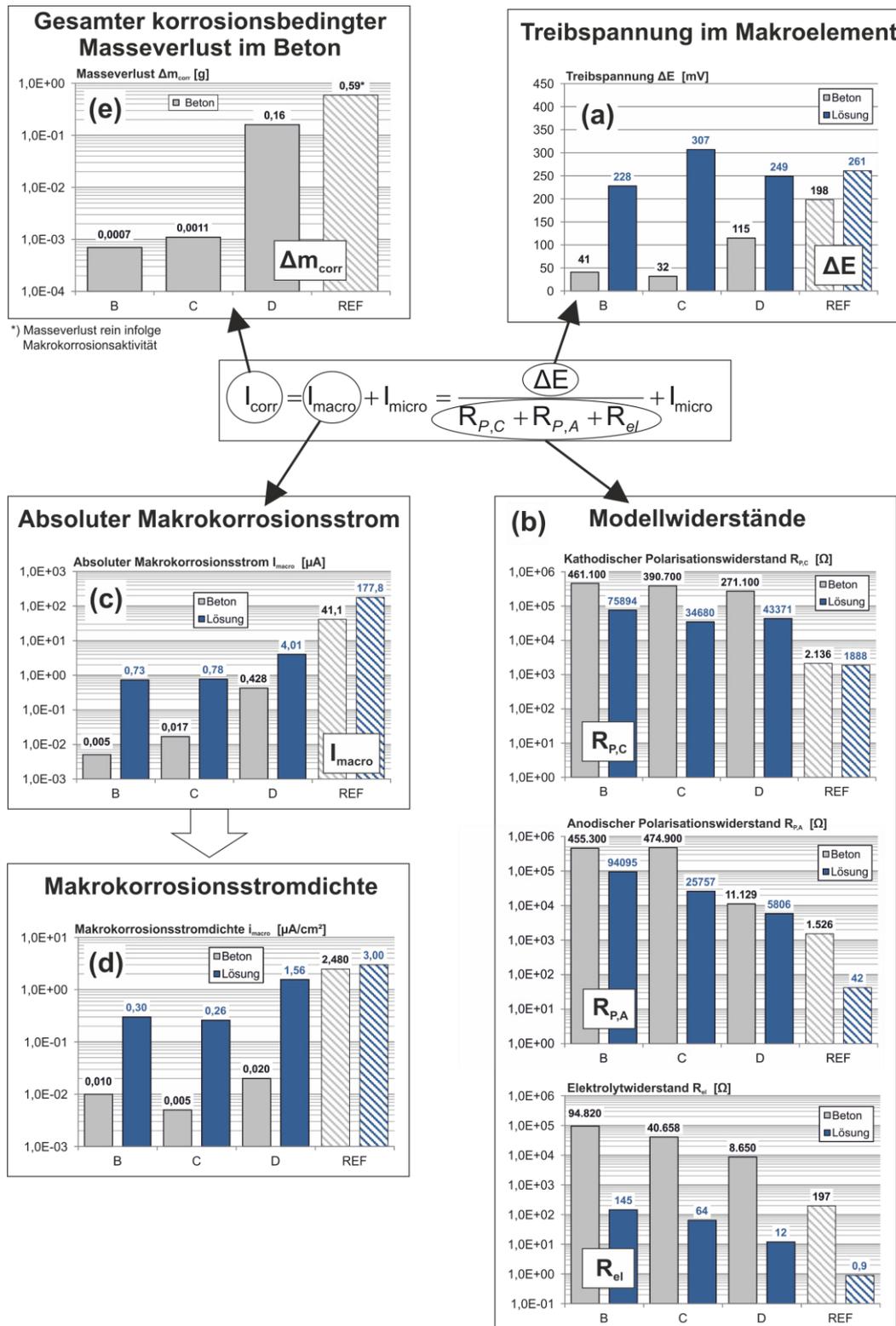


Bild 9-53: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 9 zum Versuchsende nach 378d:
 (a) Mittlere Treibspannungen ΔE
 (b) Modellwiderstände ($R_{p,C}$; $R_{p,A}$; R_{el})
 (c) Absoluter Makrokorrosionsstrom I_{macro}
 (d) Makrokorrosionsstromdichte i_{corr}
 (e) Gesamter korrosionsbedingter Masseverlust im Beton Δm_{corr}

Anfangen bei der Treibspannung ΔE wurden in Lösung über alle Serien (B, C, D und REF) hinweg vergleichbare Werte gemessen, siehe Bild 9-53a. Anders stellt sich das Bild für die Betonversuche dar. Hier liegt der Mittelwert der Treibspannung der REF-Serie bereits ca. 24% unter dem Wert der REF-Serie in Lösung. Weiterhin reduzierte sich bei den Betonversuchen die Treibspannung über die ECR-Serien B, C und D, wobei eine Fehlstellenabhängigkeit zumindest zu erahnen war. Im Vergleich zur REF-Serie reduzierte sich ΔE bei Serie D im Beton bereits um rund 42%. Bis zu den Serien C und B reduzierte sich ΔE ausgehend von Serie D weiter um 64 bis 72%. Wie schon zuvor erwähnt, wird die kathodische Enthafungsrate von der Höhe der Polarisierung bestimmt. In einem natürlichen Korrosionselement begrenzt die Höhe der Treibspannung die maximal mögliche kathodische Polarisierung. Das Verhältnis der mittleren Treibspannung der Serien B, C und D in Lösung und in Beton (Lösung/Beton = $261/63 = 4,1$) passt recht gut zum Verhältniswert der mittleren Enthafungsraten der gleichen Serien (Lösung/Beton = $0,45/0,15 = 3,0$). Das heißt, alleine durch die viel geringeren Treibspannungen im Beton-Makroelement sind die viel geringeren Enthafungswerte im Vergleich zu den Lösungsversuchen erklärbar. Da die Treibspannung ΔE analog zum Ohm'schen Gesetz im Zähler des genannten Korrosionsmodell steht und damit maßgeblich den Makrokorrosionsstrom bestimmt, ist erstens im Elektrolytvergleich die Makrokorrosionsaktivität im Beton als weitaus geringer als in Lösung einzuschätzen. Und zweitens ist aufgrund der Fehlstellenabhängigkeit im Beton von einer weiteren Reduzierung der Makrokorrosionsaktivität infolge kleinerer Treibspannungen ΔE mit kleiner werdenden Fehlstellengrößen auszugehen.

Betrachtet man nun den Nenner, d.h. die Summe der Modellwiderstände im Korrosionsmodell ($R_{p,C}$; $R_{p,A}$; R_{el}), so bestimmt auch deren Ausprägung entscheidend den Output an Makrokorrosionsstrom im Korrosionselement. Je größer die Widerstandssumme, respektive je höher die Einzelwiderstände, desto geringer fällt auch der Makrokorrosionsstrom bei konstanter Treibspannung aus. Wiederum können die Widerstände zuerst im Elektrolytvergleich (Lösung/Beton) anhand einer Gegenüberstellung beider REF-Serien diskutiert werden. Der Elektrolytwiderstand R_{el} stellt sich als Quotient aus spezifischem Elektrolytwiderstand ρ_{el} und der Geometrie konstante k dar ($R_{el} = \rho_{el}/k$). Prinzipiell liegt zwischen dem spezifischen Elektrolytwiderstand ρ_{el} in Lösung ($\rho_{el, Lsg} = 0,12 \Omega m$) und dem in Beton ($\rho_{el, Beton} = 100 \Omega m$) ein Faktor von circa 800. In den numerischen Untersuchungen (Kapitel 9.3) konnte zudem eine Abhängigkeit der Geometrie konstante k von der Anodengröße und des Kathoden-/Anodenverhältnisses quantifiziert werden. Mit kleiner werdenden Fehlstellengrößen sinkt die Geometrie konstante überproportional stark ab. Generell steigt die Geometrie konstante für jede Anodengröße bei zunehmendem Kathodenangebot bzw. Kathoden-/Anodenverhältnis einer Logarithmusfunktion folgend bis zu einem spezifischen Grenzwert an. Das bedeutet, dass für eine individuelle Anodengröße eine maximal zu erreichende Kathodenfläche (Reichweite) existiert, die unter sonst konstanten Modellparametern auch bei einem weiteren Kathodenangebot zu keinem zusätzlichen Stromumsatz führt. Die Geometrie konstante k für die Betonserie D ($k = 0,0113 m$) fällt im Vergleich zur REF-Serie ($k = 0,506 m$) circa um den Faktor 45 geringer aus. Für die Betonserie C reduziert sich k im Vergleich zur REF-Serie um den Faktor 211, bei Serie B sogar um den Faktor 493, siehe Tabelle 9-4. Beide den Elektrolytwiderstand R_{el} bestimmenden Faktoren (ρ_{el} und k) bedingen somit zum einen weitaus höhere Werte in Beton als in Lösung und außerdem eine Fehlstellengrößenabhängigkeit. Diese Zusammenhänge wirken sich direkt auf den zu erwartenden Makrokorrosionsstrom aus. Das

heißt, die Makrokorrosionsströme werden im Elektrolytvergleich (Lösung/Beton) im Beton geringer ausfallen und hinzu kleiner werdenen Fehlstellen prinzipiell weiter absinken. Die Ergebnisse für R_{el} sind in Bild 9-53b dargestellt.

In gleicher Weise bestimmen natürlich auch die kathodischen und anodischen Polarisationswiderstände ($R_{P,C}$; $R_{P,A}$) den Makrokorrosionsstrom. Der Polarisationswiderstand setzt sich aus dem Quotienten des spezifischen Polarisationswiderstands ($r_{P,C}$ bzw. $r_{P,A}$) und der zugehörigen Elektrodenfläche (A_C , A_A) zusammen. Das heißt, $R_{P,C}$ bzw. $R_{P,A}$ sind unabhängig von der Elektrodenflächen. Wobei sich der kathodische Polarisationswiderstand der REF-Serie im Elektrolytvergleich (Lösung/Beton) kaum unterscheidet (Lösung: $R_{P,C} = 1888 \Omega$ vs. Beton: $R_{P,C} = 2136 \Omega$), sind die Unterschiede der REF-Serie beim anodischen Polarisationswiderstand erheblich (Lösung: $R_{P,A} = 42 \Omega$ vs. Beton: $R_{P,A} = 1526 \Omega$). Auch wenn eine eindeutige Fehlstellenabhängigkeit analog zu R_{el} nicht festgestellt werden konnte, so liegen die Polarisationswiderstände der ECR-Serien in Lösung bzw. Beton jedoch mindestens um den Faktor sieben (Bandbreite des Faktors: 7 bis 2240) über den zugehörigen REF-Werten. Generell liegen die Widerstände im Beton immer über den korrespondierenden Lösungswiderständen. Auch hier wirken sich die Zusammenhänge direkt auf den zu erwartenden Makrokorrosionsstrom aus. Das heißt, die Makrokorrosionsströme werden im Elektrolytvergleich (Lösung/Beton) im Beton infolge $R_{P,C} / R_{P,A}$ bei sonst konstanten Parametern bezüglich der REF-Serie geringer ausfallen und hinzu kleiner werdenen Fehlstellen generell weiter absinken. Die Ergebnisse für $R_{P,C} / R_{P,A}$ sind in Bild 9-53b dargestellt.

Die zuvor beschriebene Systematik und Größenordnungen der Modellparameter (ΔE ; $R_{P,C}$; $R_{P,A}$, R_{el}) lässt in Summe eine erhebliche Reduktion der absoluten Makrokorrosionsströme gegenüber der unbeschichteten Referenzserie REF erwarten und bildet damit die Basis der zu Kapitelbeginn aufgestellten Hypothese. Weiterhin ist zu erwarten, dass die Größe der Makrokorrosionsaktivität von der Fehlstellengröße abhängt. Die hypothetischen Annahmen werden in Bild 9-53c anhand der gemessenen absoluten Makrokorrosionsströme [μA] bestätigt. Bildet man weiterhin den Quotienten aus dem absoluten Makrokorrosionsstrom und der zum Messzeitpunkt (hier nach 378d) ermittelten Anodenfläche ergibt sich die Makrokorrosionsstromdichte [$\mu A/cm^2$], siehe Bild 9-53d. Hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie beim absoluten Makrokorrosionsstrom. Im Vergleich zum absoluten Makrokorrosionsstrom I_{macro} im Beton fällt hier der Unterschied zwischen der REF-Serie und den ECR-Serien bei der Makrokorrosionsstromdichte i_{corr} noch weitaus größer aus. In Lösung ist der genannte Unterschied hingegen weniger ausgeprägt.

Anhand der über die Versuchsdauer zyklisch ermittelten Modellparameter wurde nach Versuchsende versucht, die im Beton gemessenen Makrokorrosionsströme unter Anwendung des Korrosionsmodells (Gleichung 12) nachzurechnen und anschließend zu vergleichen. Für die Prüfserien REF und die ECR-Serie D mit einem Fehlstellenflächenanteil von 0,5% gelang dies mit gutem Ergebnis. Die Abweichungen ausgehend vom Messwert nach 378d lagen lediglich zwischen 15 und 42%, was gemessen an den geringen gemessenen Strömen (REF: ca. $41 \mu A$ und D: $0,4 \mu A$) im Korrosionsbereich eine gute Übereinstimmung darstellt. Die Abweichungen für die Serien C, B und A fielen jedoch allein schon aufgrund der sehr geringen gemessenen Korrosionsströme ($0,005 - 0,04 \mu A$) und damit verbundenen Messungenauigkeiten weitaus höher aus ($>> 66\%$). Der gleiche Trend zeigte sich beim Vergleich von

gemessenen und berechneten Korrosionsstromdichten. Die Abweichungen bei den Serien REF und D lagen zum Messzeitpunkt nach 378d in Bezug zu den Messwerten von $3,42 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für die Serie REF und $0,026 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für die Serie D wiederum lediglich zwischen 20 und 35%.

Der im Zuge der Mikrokorrosionsuntersuchungen (Kapitel 9.5) ermittelte gesamte korrosionsbedingte Masseverlust für alle ECR-Serien im Beton zeigte, dass bei ECR im Vergleich zu BSt mit einem hohen Mikrokorrosionsanteil (73 bis 98%) zu rechnen ist. Eine reine Ableitung der Korrosionsaktivität anhand Makrokorrosionsergebnissen würde zu einer erheblichen Unterschätzung des zukünftigen korrosionsbedingten Masseverlustes führen. Vergleicht man aber die gesamten Materialabträge der ECR-Serien B, C und D allein mit dem Masseverlust der unbeschichteten Referenzserie REF, dann zeigen sich eindeutig die Vorteile für ECR, siehe Bild 9-53e. Selbst unter Vernachlässigung des zusätzlichen Materialverlustes der REF-Serie (BSt) infolge Mikrokorrosion (nach HARNISCH [HARN12] ca. 20%) und einem Fehlstellenanteil von 0,5% (Serie D) in der epoxidharzbeschichteten Bewehrung reduziert sich der korrosionsbedingte Masseverlust um ca. 73%. Ist der Fehlstellenflächenanteil im Bereich von 0,01 bis 0,04%, reduziert sich der Masseverlust auf über 99%. Die Defektgeometrie einer gebohrten Fehlstelle ist, wie bereits in Bild 9-46 skizziert, vergleichbar mit einem Zylinder plus Kegel. Diese Art der Geometrie könnte speziell in der Kegelspitze die Wasserstoffreduktion fördern und damit die Mikrokorrosionsaktivität verstärken. Daher sind weiterführende Untersuchungen zu empfehlen, die künstliche mit einem Bohrer eingebrachte Fehlstellen mit natürlichen und damit praxisnahen Fehlstellen vergleicht. Bei natürlichen Fehlstellen ist davon auszugehen, dass die Beschichtung lediglich abgeschält wird und die Metalloberfläche intakt bleibt. Es wird erwartet, dass sich der Anteil der Mikrozellkorrosionsaktivität im Fall natürlicher Fehlstellen reduziert.

Nachfolgend wurden die Ergebnisse für die einzelnen Modellparameter (ΔE ; $R_{P,C}$; $R_{P,A}$, R_{el}) zur besseren Übersicht als Faktor gegenüber der REF-Serie quantifiziert (Faktor = Prüfergebnis / REF-Ergebnis), siehe Bild 9-54a. Für die REF-Serien ergibt sich dementsprechend immer ein Referenz-Faktor von eins (Faktor = REF-Ergebnis / REF-Ergebnis = 1,0). Die Auswirkungen bzw. das Ergebnis in Form von absoluten Makrokorrosionsströmen I_{macro} , Makrokorrosionsstromdichten i_{macro} und gesamter korrosionsbedingter Masseverluste Δm_{corr} wurden in gleicher Weise mit der REF-Serie verglichen. Eine weitere Abstraktion hin zu einer Überführung der quantitativen Ergebnisse in ein qualitatives Ergebnis stellt Bild 9-54b dar. Hier wurden die Faktorergebnisse nach einem einheitlichen Schema („+“ und „-“ etc.) bewertet, siehe Punkt 2) der Anmerkungen zu Bild 9-54b.

Quantitative Auswertung über Faktor (Prüfserienergebnis / REF-Ergebnis)

(a) Prüfserien	Beton				Fehlstellen- flächenanteil in [%]	ΔE	R _{P,C}	R _{P,A}	R _{el}	I _{macro}	i _{macro}	Δm _{corr} ¹⁾
	ECR			BSt								
	B	C	D	REF								
	0,01	0,04	0,5	-								
	0,21	0,16	0,58	1,0								
	216	183	127	1,0								
	298	311	7	1,0								
	481	206	44	1,0								
	0,0001	0,0004	0,0104	1,0								
	0,0040	0,0020	0,0081	1,0								
	0,0012	0,0019	0,2712	1,0								

Prüfserien	Lösung				Fehlstellen- flächenanteil in [%]	ΔE	R _{P,C}	R _{P,A}	R _{el}	I _{macro}	i _{macro}	Δm _{corr} ¹⁾
	ECR			BSt								
	B	C	D	REF								
	0,01	0,04	0,5	-								
	0,87	1,18	0,95	1,0								
	40	18	23	1,0								
	2240	613	138	1,0								
	161	71	13	1,0								
	0,00413	0,00437	0,02258	1,0								
	0,10000	0,08667	0,52000	1,0								

Qualitative Auswertung anhand Faktor-Ergebnissen²⁾

(b) Prüfserien	Beton				Fehlstellen- flächenanteil in [%]	ΔE	R _{P,C}	R _{P,A}	R _{el}	I _{macro}	i _{macro}	Δm _{corr} ¹⁾
	ECR			BSt								
	B	C	D	REF								
	0,01	0,04	0,5	-								
	-	-	-	o								
	+++	+++	+++	o								
	+++	+++	+	o								
	+++	+++	++	o								
	---	---	--	o								
	---	---	---	o								
	---	---	-	o								

Prüfserien	Lösung				Fehlstellen- flächenanteil in [%]	ΔE	R _{P,C}	R _{P,A}	R _{el}	I _{macro}	i _{macro}	Δm _{corr} ¹⁾
	ECR			BSt								
	B	C	D	REF								
	0,01	0,04	0,5	-								
	o	o	o	o								
	++	++	++	o								
	+++	+++	+++	o								
	+++	++	++	o								
	---	---	--	o								
	--	--	-	o								

1) Der ges. korrosionsbedingte Masseverlust konnte infolge der gebogenen Stabgeometrie nicht mittels Konfokalmikroskopie bestimmt werden.

2) Faktor = (Prüfserienergebnis / REF-Prüfsergebnis); Faktorbewertung:

- Prüfserienergebnis geringer als REF-Wert: [-∞; 0,01] = „- - -“;]0,01; 0,1[= „- -“;]0,1; 0,8[= „-“;
- Prüfserienergebnis vergleichbar mit REF-Wert:]0,8; 1,2[= „o“;
- Prüfserienergebnis größer als REF-Wert:]1,2; 10[= „+“;]10; 100[= „++“;]100; ∞[= „+++“

Bild 9-54: Tabellarische Zusammenfassung der Versuchsergebnisse aus Kapitel 9 für die Beton- und Lösungsversuche nach 378d:

- (a) Quantitative Auswertung über das Verhältnis von Prüfserienergebnis zu REF-Ergebnis
- (b) Qualitative Auswertung anhand Faktor-Ergebnissen

Die Ursachen und deren Beitrag zu korrosionshemmenden Wirkung in der Schädigungsphase von ECR gegenüber BSt wird hier offensichtlich. Prinzipiell reduziert selbst eine mit 0,5% Fehlstellenfläche versehene epoxidharzbeschichtete Bewehrung effektiv die Korrosionsaktivität. Aus diesem Grund ist die maximal nach gültiger DIBt-Richtlinie erlaubte gesamte Fehlstellenfläche von 0,5% pro Meter ECR-Stab ein guter Grenzwert, um eine effektive Korrosionsschutzwirkung zu garantieren, vgl. Kapitel 3.3. Auch der maximal erlaubte Grenzwert für eine einzelne Fehlstellenfläche von 25 mm² (hier bei Serie D: ca. 50 mm²) erscheint ausreichend klein dimensioniert. Weiterhin stellt sich die Frage nach dem Langzeitverhalten hinsichtlich des Korrosionsschutzverhaltens von ECR in der Praxis. Mit dieser Fragestellung beschäftigt sich Kapitel 10.

10 Ergebnisse zum Langzeitverhalten von ECR anhand Bauwerksuntersuchungen

10.1 Allgemein

Um die Korrosion von Stahl in Beton infolge Chlorideinwirkung zu ver- oder zumindest zu behindern, werden bisher vornehmlich in Nordamerika beachtliche Mengen epoxidharzbeschichteter Bewehrung (ECR) eingesetzt. In Nordamerika liegt die Jahresproduktion von ECR bei 600.000 t/Jahr, was einem Marktanteil an der gesamten Betonstahlproduktion von ca. 10-15% entspricht. Die Wirkungsweise und damit das Korrosionsschutzpotential von ECR werden in der Wissenschaft jedoch zum Teil kontrovers diskutiert, vgl. Kapitel 1.1. Nicht zuletzt aufgrund fehlender Informationen über das Langzeitverhalten von ECR fand bisher kein nachhaltiger Technologietransfer nach Deutschland bzw. Europa statt. Nichtsdestotrotz wurde in den Jahren 1989 und 1991 diese Art des Korrosionsschutzes erstmalig in zwei Pilotprojekten (Brückenbauwerke) in der Schweiz und Deutschland eingesetzt. Die dargestellten Untersuchungsergebnisse im Zuge einer Bauwerksinspektion nach über zwei Jahrzehnten Nutzungsdauer liefern einen entscheidenden Baustein zur quantitativen Bewertung des Korrosionsschutzpotentials epoxidharzbeschichteter Bewehrung. Die Resultate zeigen, dass sich die Epoxidharzbeschichtung auch nach mehr als 20 Jahren im Beton in einem guten, funktionsfähigen Zustand befindet. Die Inhalte dieses Kapitels stellen im Wesentlichen einen Auszug aus der Veröffentlichung von ZINTEL [ZINT14] dar.

10.2 Die Brücke „Schießbergstraße“ in Leverkusen (D)

10.2.1 Das Bauwerk

Die Brücke Schießbergstraße in Leverkusen ist eine dreifeldrige massive Plattenbrücke mit einer gesamten Spannweite von ca. 53 m, siehe Bild 10-1. Sie ist 9,70 m breit und die Plattendicke beträgt 1,12 m. Die Brücke ist in Längsrichtung mit nachträglichem Verbund vorgespannt. Die Brücke wurde 1991 hergestellt.



Bild 10-1: Außenansicht der Brücke Schießbergstraße in Leverkusen im Jahr 2012 [ZINT14]

Um die nichttragende Bewehrung in den Brückenkappen vor Tausalzen (Chlorideintrag) zu schützen und damit die Dauerhaftigkeit zu erhöhen, wurden beide Brückenkappen vollflächig mit der damals neusten Generation epoxidharzbeschichteter Bewehrung ausgeführt. Hierbei wurde die obere und untere Bewehrungslage vollflächig beschichtet, siehe Bild 10-2.

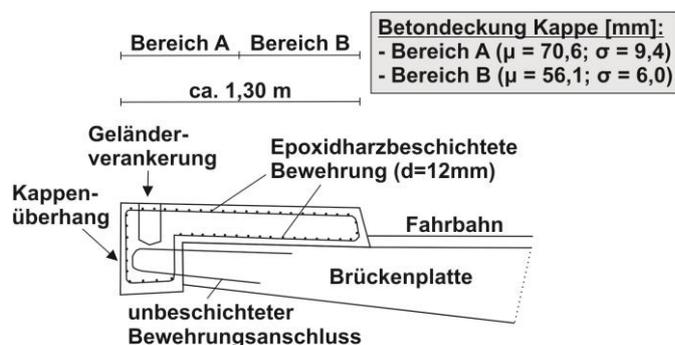


Bild 10-2: Detail Brückenkappe (Brücke Schießbergstraße) mit Angaben zur Betondeckung [ZINT14]

Der eingebaute Beton entsprach einem heutigen C30/37 (geplanter w/z-Wert: 0,45). Neuartig für damalige Verhältnisse war der Einsatz von Hochofenzement (CEM III/A: 400 kg/m³) [WOL91].

Im Rahmen einer Bauwerksuntersuchung im Mai 2012 wurde die Korrosionsschutzwirkung der eingebauten ECR nach 21 Jahren Nutzungsdauer eingehend untersucht. Neben einer visuellen Begutachtung vor Ort (Rissaufnahme und Kartierung) wurde die Betondeckung zerstörungsfrei gemessen und zahlreiche Bohrkerne mit ECR entnommen und für weiterführende Laboruntersuchungen ans CENTRUM BAUSTOFFE UND MATERIALPRÜFUNG (CBM) zurücktransportiert. Zuvor wurde der Feuchtezustand der Bohrkerne sofort vor Ort mittels PE-Folie konserviert. Die in Folie verpackten Bohrkerne wurden anschließend am cbm im Laborklima 20°/85% r.F. gelagert. Der Fokus der nachfolgenden Laboruntersuchungen zielte auf Informationen zum Feuchte- und damit zum Beschichtungswiderstand von ECR nach 21 Jahren Praxiseinsatz. Zusätzlich wurden an ausgesuchten Bohrkernen Chloridprofile ermittelt.

10.2.2 Ergebnisse am Bauwerk

Die erste visuelle Begutachtung der Brückenkappe war durchweg positiv. Es konnten keinerlei korrosionsbedingte Risse oder Abplatzungen festgestellt werden. Lediglich last- bzw. spannungsinduzierte Risse, welche von den Rissbreiten keine Einschränkungen in der Dauerhaftigkeit erwarten lassen (i.d.R. Rissbreiten kleiner 0,30 mm), wurden registriert. Die gemessenen Betondeckungen (Ergebnisse siehe in Bild 10-2) waren überdurchschnittlich hoch (i.d.R. immer größer als 50 mm). Zudem konnte eine leichte Zunahme der Betondeckung vom Fahrbahnrand hin zur Kappenaußenseite beobachtet werden (d.h. die Entwässerung verläuft Richtung Fahrbahn). Die zum Teil beim Bohren freigelegten beschichteten Stäbe waren alle in einwandfreiem Zustand. Das heißt, visuell konnten keinerlei Fehlstellen oder Enthaltungen an der Beschichtung bzw. Anzeichen von Korrosion (auch an den Schnittflächen) festgestellt werden. Die ursprünglich glänzend rote Beschichtungsfarbe war auch nach 21 jähriger Einlagerung im alkalischen Milieu des Betons unverändert erhalten. Einer der acht entnommenen Bohrkerne ist beispielhaft in Bild 10-3 mit freigelegter ECR dargestellt.



Bild 10-3: Freigelegte epoxidharzbeschichtete Bewehrung an der Bruchfläche (Unterseite) eines entnommenen Bohrkerns mit $D=150$ mm [ZINT14]

Um in der damaligen Herstellungsphase die Beschichtung möglichst nicht zu beschädigen, wurde zum Verbinden der Stäbe isolierter Bindedraht verwendet, siehe Bild 10-3.

Ergänzende Untersuchungen zum tiefengestaffelten und damit auf Bewehrungshöhe vorliegenden Chloridgehalt wurden anhand entnommener Bohrmehlproben aus den Bohrkernen durchgeführt. Die relevanten Chloridgehalte auf Bewehrungshöhe (mittlere Betondeckung im Kappenbereich A: ca. 70 mm, siehe Bild 10-2) liegen alle unter den üblicherweise als kritischer Chloridgehalt herangezogenen Werten [BREI97; ANG09]. Das heißt, dass beispielsweise eine obere den Chloriden ausgesetzte unbeschichtete Bewehrungslage auch nach 21 Jahren Nutzungsdauer immer noch passiv vorliegen würde. Gemäß Bild 1-2 befindet sich das Bauwerk hinsichtlich des Schädigungsgrades hierdurch noch eindeutig in der Einleitungsphase.

10.3 Brücke in Spiez (CH)

10.3.1 Das Bauwerk

Die Brücke in Spiez („Rampe Frutigen J4c“, Länge x Breite: 57 m × 11,80 m) ist das erste Bauprojekt in der Schweiz, bei dem in den beiden vorgespannten Brüstungen (Kappen) der vierfeldrigen Brücke epoxidharzbeschichtete Bewehrung verwendet wurde. Das Projekt wurde in enger Zusammenarbeit zwischen dem Bundesamt für Straßenbau, dem Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion der ETH ZÜRICH und der Beschichtungsfirma Ende 1988 fertiggestellt. Ziel des Bauvorhabens war das Sammeln von Erfahrungen bei der Handhabung und dem Einbau von epoxidharzbeschichteter Bewehrung und Untersuchungen zum Langzeitverhalten der Beschichtung bzw. des ganzen Bauteils. Zu Vergleichszwecken wurde je eine Hälfte der beiden Kappen mit beschichteter bzw. unbeschichteter Bewehrung erstellt.

Vom Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion der ETH ZÜRICH wurden im Rohbau an bestimmten Stäben definierte Fehlstellen von 0,5 / 1,0 / 2,0 / 5,0 cm² eingebaut. An diesen Fehlstellen sollte langfristig das Korrosionsverhalten untersucht werden. Die Hälfte der mit Fehlstellen versehenen Bewehrungsstäbe wurden isoliert eingebaut, die andere Hälfte wurde mit der unbeschichteten Anschlussbewehrung (unterer Teil der Brüstung) elektrisch über Kabel verbunden, vgl. später Bild 10-5. Die Verortung der Fehlstellen wurde in einem Lageplan dokumentiert. [RICH01]

In Bild 10-4 ist die Brücke im Bauzustand abgebildet. An der Betonierfuge im Bildvordergrund sind herausragende rotgefärbte epoxidharzbeschichtete Bewehrungsstählen zu erkennen. Der damals verwendete Beton entspricht einem heutigen C30/37.



Bild 10-4: Außenansicht der Brücke in Spiez im Bauzustand 1988 [ZINT14]

Im Rahmen einer Bauwerksuntersuchung im Oktober 2012 wurde die Korrosionsschutzwirkung der eingebauten ECR nach 24 Jahren Nutzungsdauer in gleicher Weise wie in Leverkusen (Kapitel 10.2) untersucht. Auch hier wurden neben einer visuellen Begutachtung (Rissaufnahme) auch die Betondeckungen zerstörungsfrei gemessen und zahlreiche Bohrkern mit ECR aus der Brüstung (Innenseite) entnommen und für weiterführende Laboruntersuchungen ans CENTRUM BAUSTOFFE UND MATERIALPRÜFUNG (CBM) transportiert. Die konstruktive Durchbildung der Brüstung ist schematisch in Bild 10-5 dargestellt.

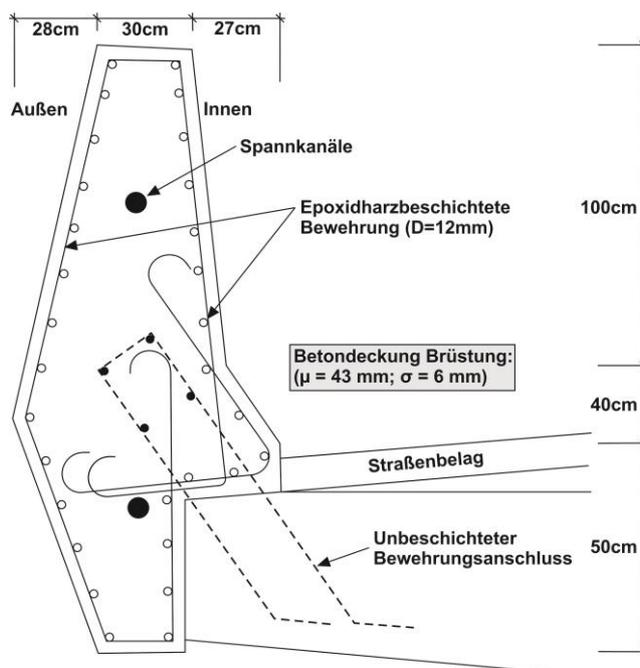


Bild 10-5: Konstruktive Durchbildung der untersuchten Brüstung der Brücke Spiez mit Angaben zur Betondeckung [ZINT14]

Details zum Vorgehen der Entnahme und nachträglichen Lagerung sind Kapitel 10.2.1 zu entnehmen. Der Fokus der nachfolgenden Laboruntersuchungen zielte wiederum auf den Beschichtungswiderstand von ECR nach 24 Jahren Praxiseinsatz. An ausgesuchten Bohrkernen ($D = 100 \text{ mm}$) wurden zudem Chloridprofile ermittelt.

10.3.2 Ergebnisse am Bauwerk

Im Zuge der visuellen Begutachtung der Brückenbrüstung konnten keinerlei korrosionsbedingte Risse oder Abplatzungen festgestellt werden. Jedoch konnten trotz Vorspannung diverse durchgängige Trennrisse (an der Innen- und Außenseite der Brüstung zu erkennen) mit Rissbreiten von z.T. mehr als $0,8 \text{ mm}$ beobachtet werden. Bei solchen Rissbreiten ist im Normalfall (unbeschichtete Bewehrung) mit Einbußen in der Dauerhaftigkeit des Bauteils zu rechnen. Die gemessenen Betondeckungen lagen über den damaligen Anforderungen und wiesen eine verhältnismäßig geringe Streuung auf, siehe Bild 10-5.

Die zum Teil beim Bohren freigelegten beschichteten Stäbe waren alle in einwandfreiem Zustand. Das heißt, visuell konnten keinerlei Fehlstellen oder Enthaftungen an der Beschichtung bzw. Anzeichen von Korrosion festgestellt werden. Die ursprüngliche Beschichtungsfarbe (glänzend rot) war auch nach 24 jähriger Einlagerung im alkalischen Milieu des Betons unverändert erhalten, vgl. [ZINT14], Brücke Leverkusen. Einer vor Ort entnommener und gebrochener Bohrkern mit freigelegter ECR ist beispielhaft in Bild 10-6 dargestellt. Zur späteren Bestimmungen von Beschichtungswiderständen wurden separat sechs Bohrkern mit intakter Beschichtung entnommen.



Bild 10-6: Freigelegte epoxidharzbeschichtete Bewehrung an einem vor Ort entnommenen und gebrochenen Bohrkern mit $D=100 \text{ mm}$ [ZINT14]

Die ermittelten Chloridgehalte auf Bewehrungshöhe lagen alle unter $0,4 \text{ M.-%/z}$. Das Bauteil befindet sich deshalb hinsichtlich des Schädigungsgrades immer noch in der Einleitungsphase, vgl. [ZINT14], Brücke Leverkusen.

Um auch die mit künstlichen Fehlstellen versehenen ECR-Stäbe für weitere Untersuchungen zu entnehmen, wurden mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Konstruktionspläne gezielte Kernbohrungen durchgeführt. An der Brückenbrüstung auf der Seite Thun konnten je zwei Stäbe (gekoppelt und isoliert) mit einer Fehlstellenfläche von $0,5$ bzw. $1,0 \text{ cm}^2$ entnommen werden ($0,5 \text{ cm}^2$: Bohrkern 618 und 650; $1,0 \text{ cm}^2$: Bohrkern 557, 588). Die Bohrkern wurden in einer Höhe von ca. 60 cm über Bodenkannte entnommen. In Bild 10-7a ist exemplarisch ein isolierter ECR-Stab mit einer initialen Fehlstellenfläche von $1,0 \text{ cm}^2$ abgebildet. Man kann gut erkennen, dass die Fehlstelle von $1,0 \text{ cm}^2$ eine rechteckige Form hat und mit Hilfe eines Schleifgeräts gezielt eingebracht wurden. Beim

Versuch die Beschichtung ausgehend von der Fehlstelle mittels eines Teppichmessers abzuheben, konnten keine größeren Flächen freigelegt werden. Die Netto-Enthaftung nach 24 Jahren Nutzungsdauer lag bei ca. 0,75 cm² und ist als vernachlässigbar gering zu bewerten. Das entsprechende visuelle Erscheinungsbild vor und nach mechanischer Enthaftung ist in Bild 10-7 dargestellt.



Bild 10-7: Beispielhaftes visuelles Erscheinungsbild eines isolierten ECR-Stabs mit einer künstlich eingebrachten Fehlstelle von 1,0 cm² (hier Bohrkern 557, Seite Thun)

(a) Vor mechanischer Enthaftung

(b) Nach mechanischer Enthaftung

Ähnlich geringe Enthaftungswerte wurden auch für den isoliert im Beton vorliegenden ECR-Stab mit der Fehlstellenfläche von 0,5 cm² festgestellt. Aufgrund der hohen Betondeckung ($\mu = 44$ mm; $\sigma = 6$ mm) lagen die ermittelten Chloridwerte zum Inspektionszeitpunkt auf Bewehrungshöhe unterhalb von 0,15 M.-%/z. Diese Randbedingung bedingt in der Regel eine sehr geringe Mikrokorrosionsaktivität und erklärt die sehr geringen Enthaftungswerte. Im Gegensatz dazu zeigten sich bei den zwei mit der Anschlussbewehrung gekoppelten Stäben weitaus größere Enthaftungen. Die Kopplung von ECR und BSt wird als Mischbewehrung bezeichnet und sollte in der Praxis vermieden werden. Über die Differenz der Ruhepotentiale von Anschlussbewehrung und den ECR-Stäben konnte eine mittlere Treibspannung von 115 mV ermittelt werden. Die unbeschichtete Anschlussbewehrung am Fuß der z.T. sichtbar feuchten Brüstung agierte hierbei als Anode. Es kann weiterhin angenommen werden, dass die Chloridwerte im Fußbereich durch abfließende Tausalzlösungen höher ausfallen, als auf einer Höhe von ca. 60 cm. Alle Enthaftungsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 10-1: Enthaftungsergebnisse an ECR-Stäben mit künstlichen Fehlstellen nach 24 Jahren Nutzungsdauer in der Brüstung der untersuchten Brücke in Spiez

SOLL-Fehlstellengröße [cm ²]	Anschlussart [-]	ECR-Stabbezeichnung [-]	IST-Fehlstellengröße [cm ²]	Fehlstellengröße nach mech. Enthaftung [cm ²]
1,0	gekoppelt	Bohrkern 588	1,00	47,96
	isoliert	Bohrkern 557	0,92	1,67
0,5	gekoppelt	Bohrkern 650	0,29	61,46
	isoliert	Bohrkern 618	0,29	0,53

Die mittlere Enthaftung der gekoppelten ECR-Stäbe liegt nach 24 Jahren Nutzungsdauer bei $\mu = 54,7$ cm² ($\sigma = 9,5$ cm²), wo hingegen die isolierten Stäbe lediglich einen Mittelwert von $\mu = 1,1$ cm² ($\sigma = 0,8$ mm²) erreichen. Es ist zu erwarten, dass die relativ hohen Enthaftungswerte für die gekoppelten Stäbe im Wesentlichen auf das Mischbewehrungssystem (ECR + BSt) zurückzu-

führen sind. Es ist zu erwarten, dass die Enthftungswerte bei einer einheitlichen Ausführung mit ECR geringer ausfallen.

10.4 Ergebniszusammenführung: Labor und Praxis

Um die Korrosionsschutzwirkung in der Einleitungsphase dennoch beurteilen zu können, wurden die in den Bohrkernen befindlichen epoxidharzbeschichteten Stähle mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht, vgl. Kapitel 4.10.3.

Die experimentelle Durchführung einer Impedanzmessung setzt einen klassischen Drei-Elektroden-Versuchsaufbau voraus. Im vorliegenden Fall wurde dieser Aufbau gemäß Bild 10-8 realisiert.

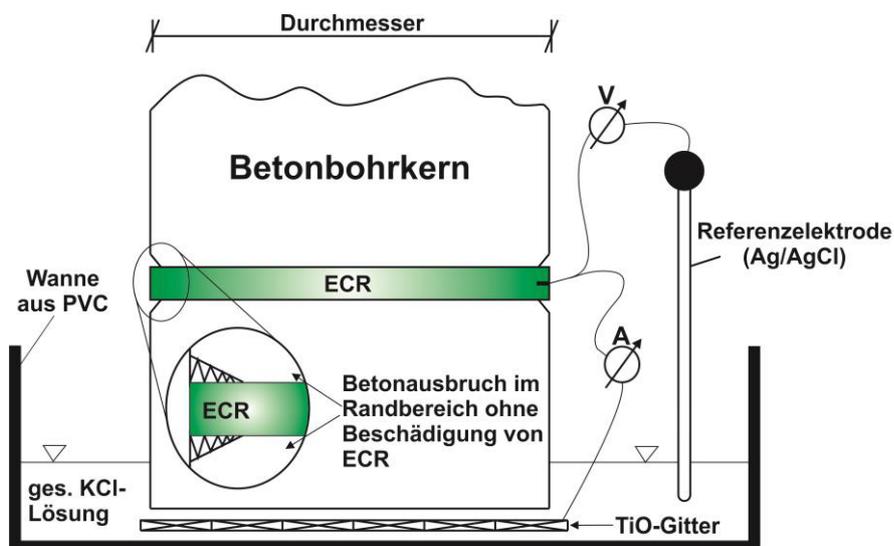


Bild 10-8: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Durchführung einer elektrochemischen Impedanz Spektroskopie (EIS) an einem Bohrkern [ZINT14]

Der zu untersuchende Bohrkern wurde mit der glatten Betonoberfläche auf einem Titanmischoxidgitter (Gegenelektrode) in einem Wasserbad aus gesättigter KCl-Lösung gelagert. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet. Zur Vermeidung eines elektrolytischen Kontaktes zwischen der Schnittfläche von ECR (Arbeitselektrode) und dem Beton, wurde der Beton im Randbereich vorsichtig entfernt, Bild 10-8. Um eine Betonaustrocknung während der Messung zu vermeiden, wurden alle Versuche unter konstanten Klimabedingungen (20°C und 85% r.F.) durchgeführt.

Die Ergebnisse zu den Beschichtungswiderständen von ECR an Bohrkernen der beiden Fallstudien (Leverkusen und Spiez) sind in Bild 10-9 dargestellt. Parallel zu den Bohrkernuntersuchungen wurden die sechs Beschichtungswiderstände der fehlstellenfreien ECR-Stäbe der Betonserie A (Anode und Kathode) über die Versuchsdauer mittels EIS bestimmt. Details zu den EIS-Ergebnissen sind in Bild A-12 aus Anhang E „Makrokorrosionsversuche dargestellt. Alle Ergebnisse (Labor und Praxis) sind in Form von Mittel- und MIN/MAX-Werten in Bild 10-9 im logarithmischen Maßstab zusammengestellt. Die erste Labormessung wurde noch am Tag der Herstellung durchgeführt und mit „0 d“ bezeichnet.

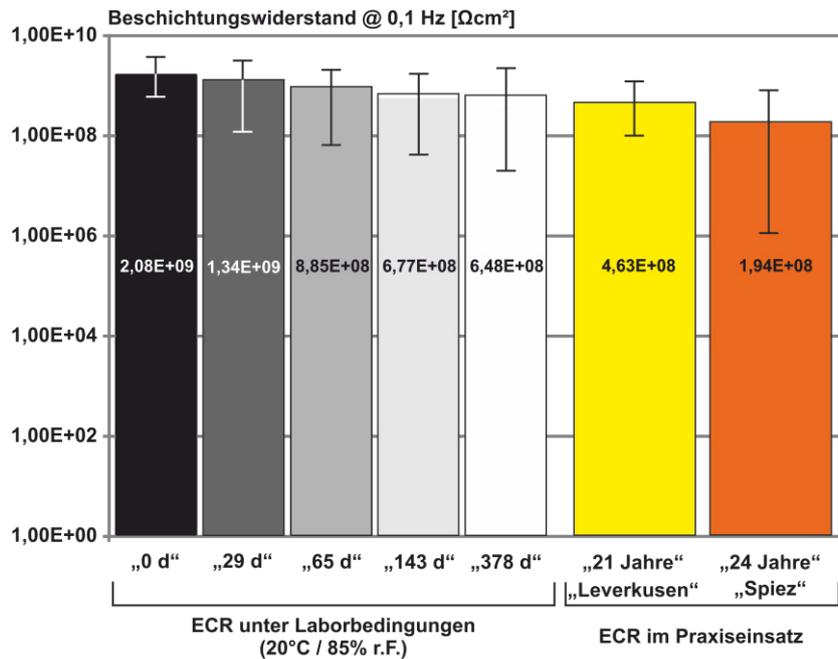


Bild 10-9: Durch EIS ermittelte Beschichtungswiderstände von ECR anhand Laborprobekörper zu verschiedenen Zeitpunkten im Vergleich zu ECR nach über zwei Jahrzehnten Praxiseinsatz, nach [ZINT14]

Das Erreichen einer relativen Feuchtesättigung scheint bei ECR unter Laborbedingungen (20°C und 85% r.F.) durch den umgebenden Beton („Pufferwirkung“) verzögert einzutreten. Von einer relativen Sättigung ist hier erst ab ca. 3-4 Monaten auszugehen.

Die Ergebnisse aus den Bauwerken zeigen, dass die Beschichtungswiderstände der entnommenen Bauwerksproben auch nach mehr als 21 Jahren Praxiseinsatz (natürliche, zentraleuropäische Witterungsbedingungen) mit Laborproben, welche lediglich für mehrere Monate in Klima 20°/85% r.F. eingelagert wurden, vergleichbar sind. Selbst die höhere Streuung um den Mittelwert bei „Spiez“ mit einem Minimalwert von $1,1 \cdot 10^6 \Omega\text{cm}^2$ verspricht noch eine hoch wirksame Abschirmung des Betonstahls vom Elektrolyten. Der hohe auch noch nach zwei Jahrzehnten wirksame mittlere Beschichtungswiderstand von $> 10^8 \Omega\text{cm}^2$ für beide Fallstudien bedeutet, dass die Beschichtung weder durch den anstehenden pH-Wert des umgebenden Betons, noch durch Alterungsprozesse wesentlich geschädigt wurde. Das heißt, die vorgefundene epoxidharzbeschichtete Bewehrung liegt auch nach zwei Jahrzehnten Nutzungsdauer noch nahezu neuwertig im Beton vor. Es ist anzunehmen, dass die Beschichtung auch in Zukunft eine hochwirksame Barriere für auf Bewehrungshöhe ankommende Chloride darstellen wird. Dass das Beschichtungsmaterial fast unverändert im Vergleich zum neuwertigen Ursprungsmaterial vorliegt, bestätigten zusätzliche Untersuchungen zur Glasübergangstemperatur T_g . Die an Pulverscherben mit Hilfe von DSC (Differential Scanning Calorimetry) ermittelte T_g stimmte noch mit dem Ursprungsmaterial überein. Eine Verschiebung von T_g wäre ein Indiz für die Alterung bzw. Degradation des Beschichtungsmaterials gewesen.

Trägt man die in den Laborversuchen erzeugten kathodischen Enthftungswerte (bis 60d, siehe Kapitel 9.2) und die Enthftungsergebnisse aus den Makrokorrosionsuntersuchungen (415d, siehe Kapitel 9.4.5.4) als Enthftungsfäche [mm^2] über die Zeit auf, so ergibt sich Bild 10-10a. Unterstellt man, wie in den Kurzzeitversuchen bis 60d gezeigt, eine Linearität der Ergebnisse über die Zeit, dann

können lineare Wachstumsfunktionen getrennt für die Lösungs- und Betonergebnisse abgeleitet werden, siehe Bild 10-10a. Integriert man im Fall von Beton zusätzlich den Mittelwert der Enthaltungsergebnisse für die beiden gekoppelten ECR-Stäbe der Spiez-Brücke, so erhält man Bild 10-10b. Hier ist zum einen die in Bild 10-10a abgeleitete lineare Regression bis auf 24 Jahre extrapoliert und zum anderen der genannte Datenpunkt nach 24 Jahren über eine Potenz-Regression berücksichtigt.

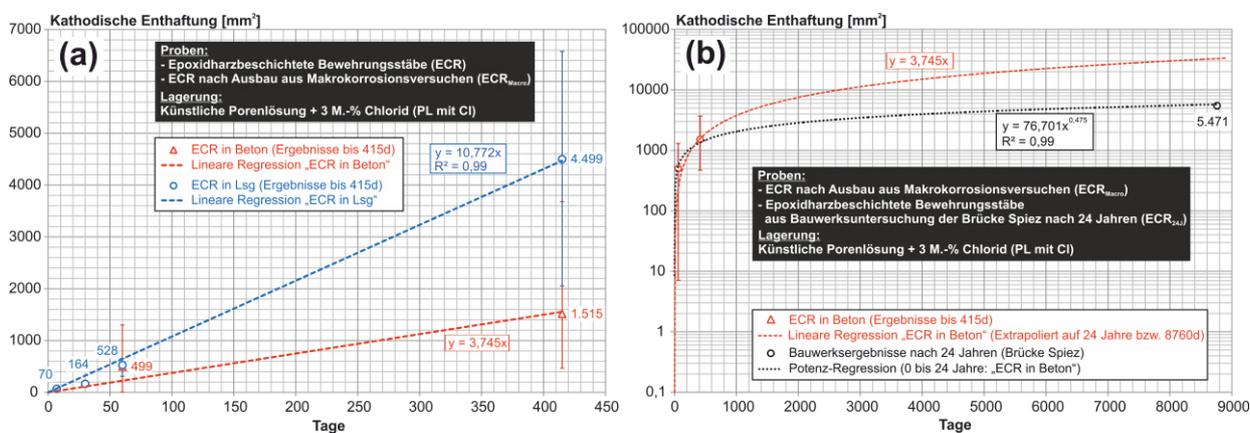


Bild 10-10: Kombination von kathodischen Enthaltungsergebnissen aus
 (a) Kurz- und Langzeit-Laboruntersuchungen (bis 415d)
 (b) Labor- und Praxis (bis 24 Jahre)

Mit der linearen Funktion hätte man die wahren Enthaltungen nach 24 Jahren circa um den Faktor 6 überschätzt. Da in den Labortests eine konstante kathodische Polarisation von -250 mV vs. E_0 eingestellt wurde und bei der Bauwerksinspektion lediglich eine Treibspannung von ca. 115 mV gemessen wurde, ist die Überschätzung nachvollziehbar. Weiterhin ist zu vermuten, dass die Enthaltungsercheinungen bei den beiden ECR-Stäben aus Spiez zum Großteil nicht durch Selbstpolarisation der Fehlstelle (geringe Mikrokorrosion im passiven Zustand), sondern durch kathodische Polarisation der als Anode wirksamen Anschlussbewehrung erfolgten. Wie schon in Bild 9-25 gezeigt werden konnte, würden die Enthaltungsercheinungen an einer anodisch wirksamen Fehlstelle vermutlich größer ausfallen. Es bleibt festzuhalten, dass die in Relation zur Nutzungsdauer von 24 Jahren gemessenen Enthaltungswerte (im Mittel 55 cm²) als sehr gering zu bewerten sind und die volle Funktionsfähigkeit von ECR auch im Fall einer zukünftigen Depassivierung nicht in Frage stellen.

Die zum Teil kontroverse Berichterstattung zur Korrosionsschutzwirkung von ECR im Praxiseinsatz stellte die Motivation zur Untersuchung der beiden einzigartigen Pilotprojekte dar. Zum Einsatz kam jeweils die noch heute aktuelle Generation von Epoxidharzbeschichtungen der Fa. AKZO NOBEL POWDER COATINGS GMBH. Die baupraktische Ausführung und Einbaubedingungen (z.B. erhöhte Sicherheitsmaßnahmen zur Fehlstellenvermeidung) beruhten auf der damals gültigen Richtlinie des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt), [DIBT90] bzw. des Schweizer Bundesamtes für Straßen (ASTRA) [AST91]. Beide Richtlinien unterscheiden sich nur unerheblich, siehe Bild A-1 im Anhang A: Normen- und Richtlinienvergleich zu ECR. Die damaligen Voraussetzungen (Material, vollflächige Beschichtung, Einbaubedingungen usw.) sowie die über die Zeit vorherrschenden Klimabedingungen vor Ort, ließen ein bis heute wirksames Korrosionsschutzsystem entstehen. Die Möglichkeit das bestehende Korrosionsschutzsystem nach mehr als zwei Jahrzehnten Nutzungsdauer mit aktuellen Untersuchungsmethoden (hier: Beschichtungswiderstand über EIS) zu vergleichen, lieferte

neue Erkenntnisse zum Langzeitverhalten und damit der Langzeitstabilität des Korrosionsschutzpotentials epoxidharzbeschichteter Bewehrung: Die untersuchte epoxidharzbeschichtete Bewehrung liegt auch noch nach mehr als zwei Jahrzehnten Praxiseinsatz noch intakt vor.

Da mit diesem Kapitel die Langzeitstabilität von ECR in Beton nachgewiesen werden konnte, stellt sich die Frage, ob es neben den beim Einbau auf der Baustelle i.d.R. nicht immer vollständig zu vermeidenden Schäden an ECR auch während der Bauwerksnutzung (z.B. durch dynamische Belastungen) zu weiteren Schädigungen/Fehlstellen kommen kann.

11 ECR unter Dauerschwingbeanspruchung – Bewertung anhand Bauteilversuchen

11.1 Allgemein

Für die Dauerhaftigkeit von Betonbauwerken in chloridhaltiger Exposition ist die Präsenz von Rissen im Beton von entscheidender Bedeutung. Durch Risse, die bis in die Tiefen der äußeren Bewehrungslage reichen, können Chloride auf direktem Weg die Bewehrung erreichen und unmittelbar zur Depassivierung bzw. Korrosionsinitiierung führen. [SCHI88]

Die epoxidharzbeschichtete Bewehrung (ECR) sollte gerade bei diesem Szenarium entscheidende Vorteile gegenüber konventioneller unbeschichteter Bewehrung (BSt) haben, stellt sie doch im intakten Zustand eine dauerhafte Barriere für anstehende Chloride dar, vgl. Kapitel 7. Selbst bei etwaig vorhandenen kleinen Fehlstellen in der Beschichtung, die im Riss chloridhaltigen Medien ausgesetzt sind, wird ECR durch lokal erhöhte tolerierbare kritische Chloridgehalte zeitliche Vorteile hinsichtlich der Korrosionsinitiierung erwirtschaften, vgl. Kapitel 8. Ist selbst auch die Fehlstelle depassiviert, so ist bei einer sonst vollflächigen Beschichtung das Kathodenangebot in der Schädigungsphase im Vergleich zu BSt stark begrenzt, vgl. Kapitel 9.4. Ein dauerhaft geringes Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A) ist die Folge. Je kleiner die aktivierten Fehlstellen, desto kleiner fällt die Treibspannung ΔE und desto größer die Modellwiderstände ($R_{P,C}$; $R_{P,A}$; R_{el}) aus. Die genannten Randbedingungen im Zuge einer Verwendung von ECR reduzieren in Summe entscheidend die zu erwartende Korrosionsrate im Vergleich zu BSt, vgl. Kapitel 9.5.

Es ist die Hauptaufgabe des Bewehrungsstahls, die Zugspannungen in einem Betonbauteil aufzunehmen, da der Beton im Vergleich zu seiner hohen Druckfestigkeit nur eine sehr geringe Zugfestigkeit besitzt. Die Übertragung der Zugkräfte vom Beton auf den gerippten Bewehrungsstahl ist vom Verbundverhalten zwischen den beiden Werkstoffen abhängig. Da aufgrund der glatten Beschichtungsoberfläche bei ECR im Gegensatz zur rauen Oberfläche des gerollten Stabstahls (BSt) bei sonst gleichen Rippenflächen mit Einbußen in der mechanischen Adhäsion (siehe Kapitel 3.4.2) zu rechnen ist, wurde das Verbundverhalten von ECR im Vergleich zu BSt von diversen Autoren bereits untersucht. Einen guten Überblick hierzu liefert z.B. [FIB00]. In Untersuchungen von SCHIEBL [SCHI92] zum Verbundverhalten von ECR im Vergleich zu BSt wurden die Stabdurchmesser 10, 12, 16 und 25 mm bei üblichen Beschichtungsdicken von 200 bis 350 μm geprüft. In den experimentellen Untersuchungen wurden Ausziehversuche mit Probekörpern nach RILEM/CEB/FIP-Empfehlungen RC6 unter Kurzzeit- und Langzeitbelastung durchgeführt. Im Schlupfbereich von $< 0,05$ mm nahm ECR gegenüber BSt geringere Verbundspannungen auf. Ab bautechnisch relevanten Schlupfbereichen von 0,05 bis 0,2 mm konnte kein Unterschied mehr zwischen ECR und BSt festgestellt werden. Die Ergebnisse von SCHIEBL [SCHI92] zeigten, dass in der Praxis für ECR die gleichen Verbundspannungen in der Bemessung anzusetzen sind wie für BSt. Nach SCHIEBL [SCHI92] sollten jedoch im Gegensatz zu den Verankerungslängen durchaus die Übergreifungslängen generell um 15% erhöht werden (wenn $d_c \leq 3 d_s$ oder Stababstand $\leq 6d_s$, dann sogar um 50%). Diese Empfehlung ist durch die schlechteren Randbedingungen bei der Kraftübertragung von ECR- zu ECR-Stab begründet. Im Gegensatz zur gültigen deutschen Richtlinie [DIBT90], bei der keine Angaben zu vergrößerten Übergreifungslängen gemacht wurden, ist die Empfehlung in der schweizer Richtlinie [AST91] und in der aktuellen amerikanischen Norm [ASTM07] bereits umgesetzt.

Das Ausmaß der Korrosionsschutzwirkung von ECR im Rissbereich eines Betonbauteils hängt maßgeblich von der Fehlstellenfreiheit der Beschichtung ab. Unter dynamischer Rissbewegung in der Praxis ist es denkbar, dass der damit verbundene Reibungsverschleiß an der Beschichtung zur Ausbildung zusätzlicher Fehlstellen führt. Zur Klärung der Fragestellung, ob und wenn ja in welchem Umfang Fehlstellen unter dynamischer Rissbewegung initiiert werden, wurden spezielle Bauteilversuche durchgeführt.

11.2 Versuchsaufbau

Zur Untersuchungen einer etwaigen Fehlstellenentwicklung von ECR unter dynamischer Schubbeanspruchung im Rissbereich wurden zwei spezielle Biegebalkentypen („klein“ bzw. „groß“) konzipiert. Bei den „kleinen“ Biegebalken kam eine zentrische und ein Meter lange epoxidharzbeschichtete Bewehrung mit $D_{\text{ECR}} = 12 \text{ mm}$ zum Einsatz. Die „großen“ Biegebalken wurden mit einem ein Meter langen ECR-Stab mit $D_{\text{ECR}} = 25 \text{ mm}$ bestückt. Vor Probekörperherstellung wurden die epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstäbe auf Fehlstellenfreiheit überprüft. Die mittleren Schichtdicken lagen bei ca. $290 \mu\text{m}$ (Variationskoeffizient: 16%). Von jedem Biegebalkentyp wurden je drei Balken hergestellt. Die Biegebalken wurden so konzipiert, dass durch die Biegebelastung eine maximale Stahlspannung auf Höhe der Gebrauchslast von 300 N/mm^2 ($2\sigma_A = 130 \text{ N/mm}^2$) erreicht wurde. Das heißt, die Versuche wurden unter Biegeschwellbelastung durchgeführt, damit die Risse ständig geöffnet und zusätzlichen Rissbreitenänderungen unterworfen waren. Das Versuchsabbruchkriterium für die dynamischen Versuche war entweder Stahlbruch oder eine maximale Lastspielzahl 2,0 Millionen Zyklen. Um die nicht ruhende Beanspruchung den Verhältnissen der Praxis anzupassen, wurden die Versuche bei niedrigen Frequenzen (2 bis 4 Hz) durchgeführt. Details zum Versuchsaufbau sind in Bild 11-1 und Bild 11-2 dargestellt.

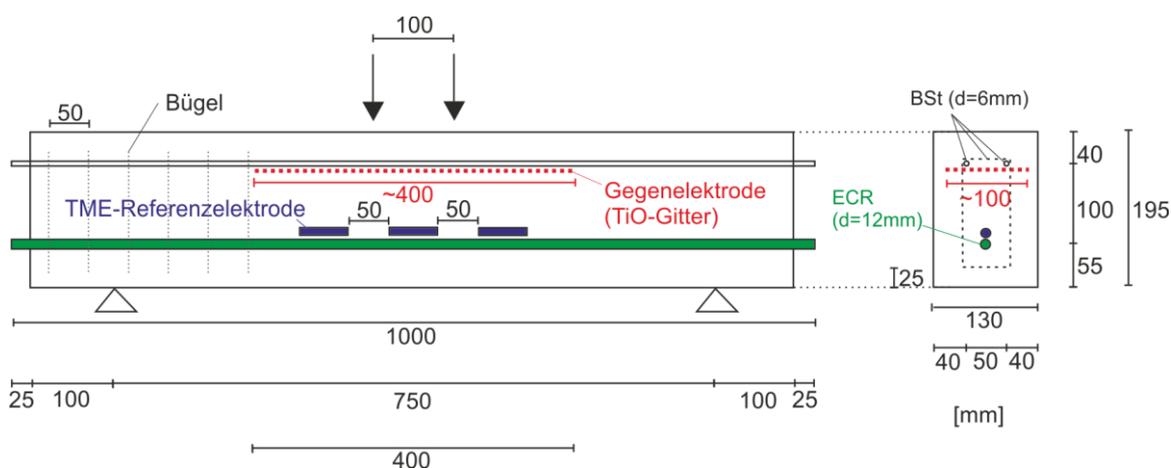


Bild 11-1: Schematischer Versuchsaufbau des „kleinen“ Biegebalkens zur Untersuchung von ECR mit $D = 12 \text{ mm}$ unter Dauerschwingbeanspruchung

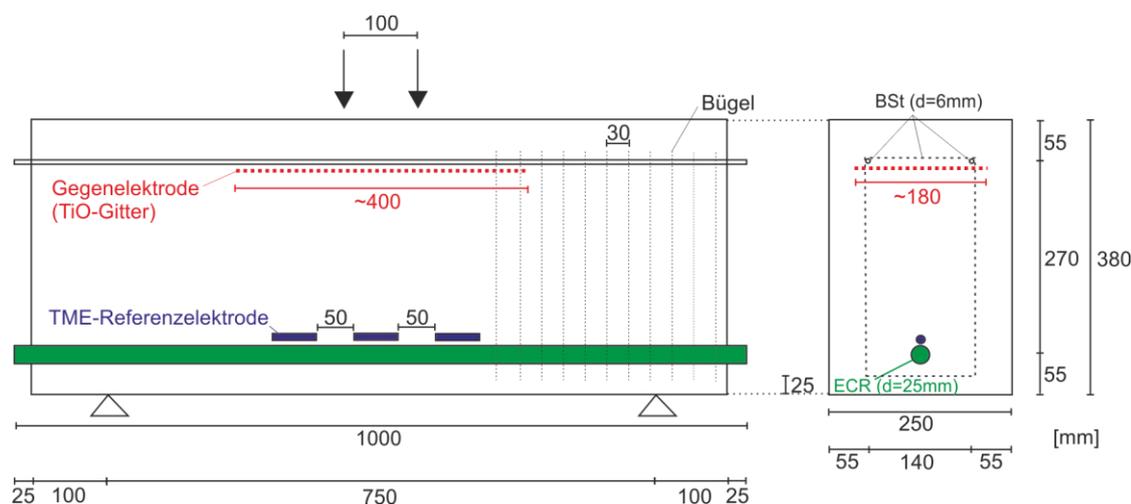


Bild 11-2: Schematischer Versuchsaufbau des „großen“ Biegebalkens zur Untersuchung von ECR mit $D = 25$ mm unter Dauerschwingbeanspruchung

Um eine mögliche Fehlstellenentwicklung unter Belastung detektieren zu können, wurden zyklisch verschiedene Messmethoden angewandt. Zur Durchführung einer Messung wurde die dynamische Belastung des Balkens immer pausiert. Primär wurde der Korrosionsstrom zwischen dem intakten ECR-Stab und einem von außen kontaktierbaren aber intern verbauten Titanmischoxidgitters mittels eines 0Ω -Amperemeters (siehe Kapitel 4.10.5) gemessen. Hier sollte ein Anstieg des gemessenen Korrosionsstromes ausgehend von einem „Nullniveau“ eine Fehlstellenbildung signalisieren. Weiterhin wurde mittels eines LCR-Multimeters (siehe Kapitel 4.10.4) der Widerstand zwischen der unbeschichteten Druckbewehrung im oberen Balkenbereich und dem zugbelasteten ECR-Stab über die Zeit bestimmt. Der Abfall des gemessenen Widerstands sollte auch hier eine Fehlstellenbildung signalisieren. Aus Gründen der Redundanz wurden meist parallel zu den LCR-Messungen zusätzliche EIS-Messungen (siehe Kapitel 4.10.4) zur Bestimmung des Beschichtungswiderstands durchgeführt. Da zur experimentellen Durchführung einer Impedanzmessung ein Drei-Elektroden-Aufbau notwendig ist, wurden am ECR-Stab drei selbstgebaute Titanmischoxid-Referenzelektroden (TME) mittels Kabelbinder befestigt und ein Verbindungskabel nach außen geführt. Die TME bestand hierbei aus einem Mörtelkörper, in dem einzelne Streifen aus Titanmischoxid eingearbeitet wurden. Die Austrittsstellen der Titanmischoxidstreifen wurden mit einem Schrumpfschlauch versehen und anschließend mit einem 2-Komponenten Kleber fixiert. Aus Redundanzgründen wurden je Balken drei Referenzelektroden eingebaut. Im Drei-Elektroden-Aufbau wurde der ECR-Stab als Arbeitselektrode und das zuvor genannte Titanmischoxidgitter als Gegenelektrode geschaltet.

In Bild 11-3 ist eine Fotodokumentation vom Herstellungsprozess sowie beim Versuchsstart unter Erstbelastung dargestellt. Die für beide Balkentypen verwendete Betonzusammensetzung ist in Bild A-6 im Anhang B: Verwendete Betonen und Betonporenlösungen dokumentiert. Die Balken wurden bis 28 Tage in Folie zur Nachbehandlung verpackt. Da alle Balken nur nacheinander geprüft werden konnten, wurden alle Balken bis zum Versuchsbeginn sowie während der Prüfung möglichst vollständig in Folie eingehüllt, um einen vergleichbaren und konstanten Feuchtezustand über alle Balken hinweg zu gewährleisten.

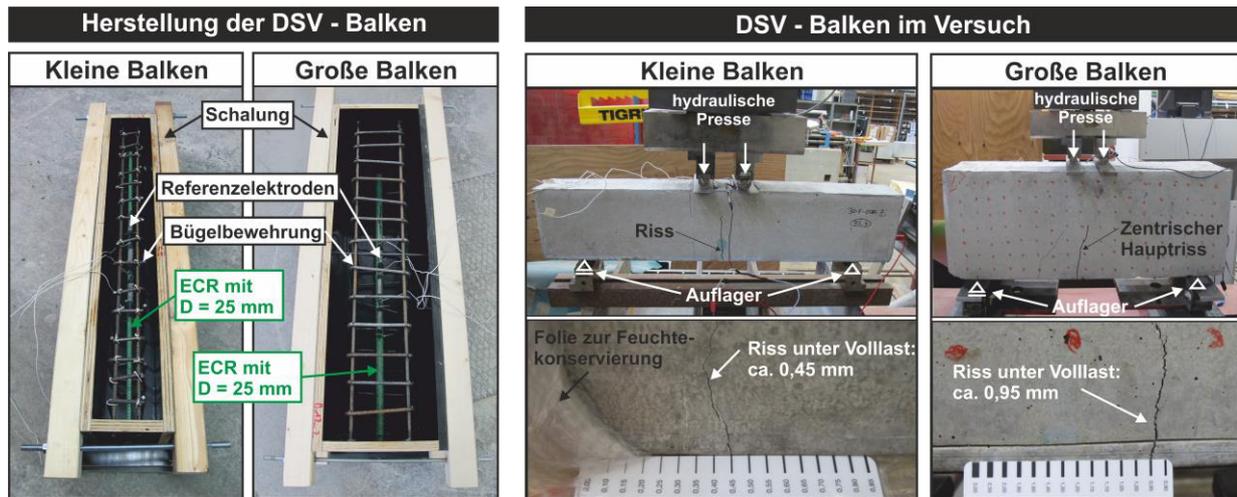


Bild 11-3: Fotodokumentation während der Herstellung der DSV-Balken (links) und zu Beginn des DSV-Versuchs (rechts)

Im Bild 11-3 rechts sind unterhalb der Versuchsanordnung bei Erstbelastung beispielhaft die Dimensionen der zentrisch verlaufenden Hauptrisse dargestellt. Bei vollständiger Rissöffnung reichte die Risswurzel i.d.R. bis in ca. 2/3 der Balkenhöhe. Bei den kleinen Balken lag die Rissbreite unter Volllast im Bereich von ca. 0,5 mm, wobei für die großen Balken eine Rissweite von ca. 1,0 mm erreicht wurde. Die Darstellung der erzielten Versuchsergebnisse folgt im nächsten Kapitel.

11.3 Ergebnisse

Alle erzielten Versuchsergebnisse wurden je Balkentyp in einem Diagramm verarbeitet. Es ist zu erkennen, dass die Messzyklen vom Versuchsstart bis zum Ende abnehmen. In Bild 11-4 sind die Ergebnisse der drei kleinen Balken und in Bild 11-5 die der großen Balken dargestellt.

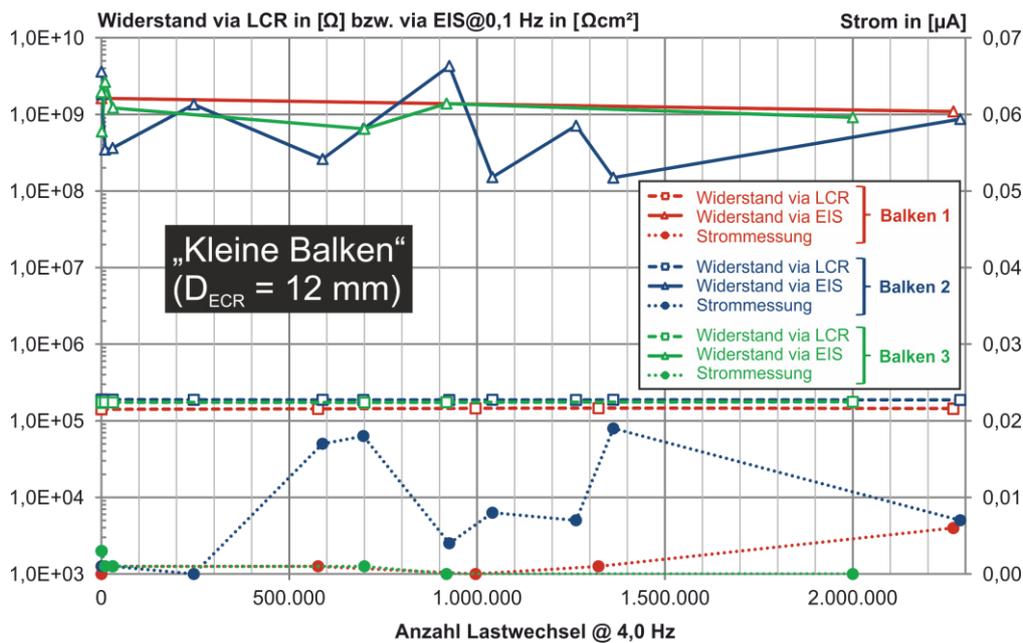


Bild 11-4: Darstellung der gemessenen Beschichtungswiderstände (via EIS und LCR) und Korrosionsströme über die Anzahl der Lastwechsel für die „Kleinen Balken“ mit $D_{ECR} = 12 \text{ mm}$

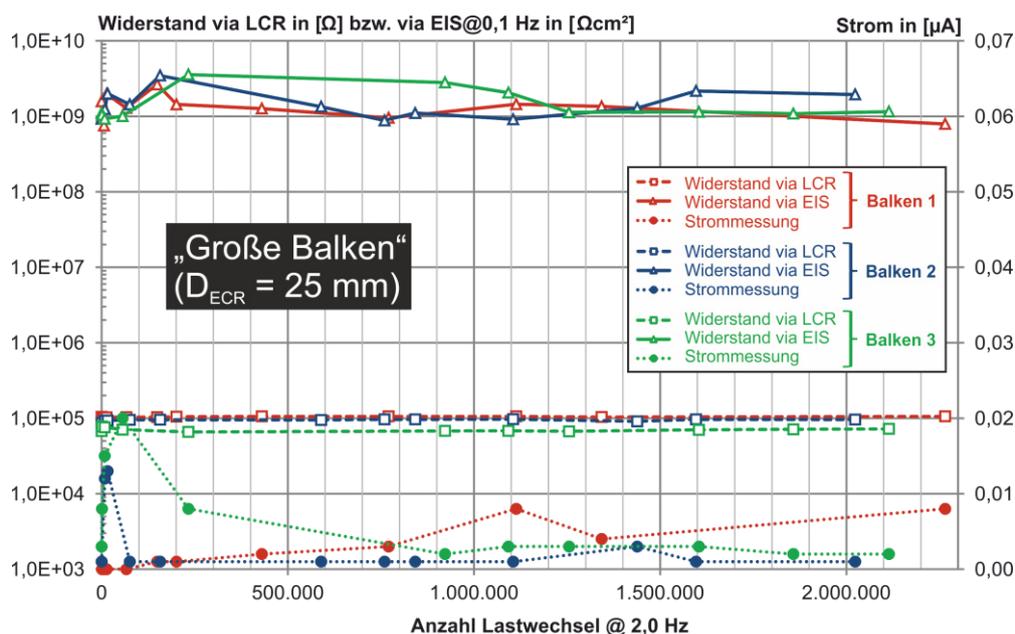


Bild 11-5: Darstellung der gemessenen Beschichtungswiderstände (via EIS und LCR) und Korrosionsströme über die Anzahl der Lastwechsel für die „Großen Balken“ mit $D_{\text{ECR}} = 25 \text{ mm}$

Es bleibt festzuhalten, dass unabhängig vom Balkentyp zu keinem Zeitpunkt während der Versuchslaufzeit durch die dynamische Rissbewegung Fehlstellen erzeugt wurden. Weder die Ergebnisse zur Korrosionsstrommessung, der LCR-Widerstandsmessung, noch zum Beschichtungswiderstand über EIS (alle Ergebnisse $> 1,0 \cdot 10^8 \Omega\text{cm}^2$) deuteten auf eine Fehlstellenentwicklung hin. Die sechs in den geprüften Stahlbetonbalken verbauten ECR-Stäbe wurden aufgrund nachfolgend geplanter Untersuchungen (u.a. Potentialfeldmessung) nach Versuchsende nicht ausgebaut.

Dieses eindeutige Ergebnis war aufgrund ähnlicher von NÜRNBERGER [NÜR97] durchgeführten Untersuchungen nicht zu erwarten. Zeigten sich doch dort bei den eingesetzten epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstählen ($D_{\text{ECR}} = 16 \text{ mm}$) unter Meerwasserbeanspruchung (dauernd bzw. wechselnd getaucht) im dynamisch beanspruchten Rissbereich klare Schädigungen in der Beschichtung über die Zeit. Die Schäden traten bevorzugt an beiden Rissufern auf und steigerten sich mit zunehmender Schwingspielzahl. In den Versuchen von NÜRNBERGER [NÜR97] wurde mit einer Mittelspannung von $0,5 \times R_{e, \text{Nenn}}$ und Schwingbreiten von $2\sigma_A = 150$ bis 300 N/mm^2 bei einer Frequenz von $0,5 \text{ Hz}$ gearbeitet. Die in [NÜR97] verwendete Epoxidharzbeschichtung wurde werkseitig pulverbeschichtet und lag mit einer mittleren Schichtdicke von $228 \mu\text{m}$ ca. 21% unterhalb der in dieser Arbeit eingesetzten ECR-Stäbe. Generell wurde in [NÜR97] das Dauerschwingverhalten der Stahlbetonbalken mit ECR bei gelegentlicher Meerwasserbelastung im Vergleich zu konventioneller unbeschichteter Bewehrung (BSt) als nicht günstiger bewertet.

12 Zusammenfassung und Ausblick

12.1 Allgemein

Die Dauerhaftigkeit von Stahlbetonbauwerken ist durch expositionsbedingt anliegende Chloride gefährdet. Die am Stahl ankommenden Chloride können zur Depassivierung und folglich zu Schäden infolge Bewehrungskorrosion führen. Um den Stahl vor Korrosion zu schützen, Nutzungsdauern zu erhöhen und Instandsetzungskosten zu minimieren, können diverse Maßnahmen alleine oder in Kombination ergriffen werden. Hierzu zählen die Erhöhung der Betondeckung, die Verwendung eines Betons mit einem hohen Chloridmigrationswiderstand, der Einsatz nichtrostender Bewehrung oder auch der Schutz der Bewehrung durch eine organische Beschichtung. Die Verwendung epoxidharzbeschichteter Bewehrungsstäbe (ECR) zählt zum passiven Korrosionsschutz. ECR wird seit mehr als 35 Jahren vor allem in Nordamerika eingesetzt. Aufgrund einiger weniger Schadensfälle, wie z.B. in [SAGÜ94], kam es nie zu einem nachhaltigen Technologietransfer nach Europa. Hürden hierfür waren im Wesentlichen das Fehlen einer quantitativen Bewertung des Korrosionsschutzpotentials speziell unter Anwesenheit von Fehlstellen sowie Zweifel zur Langzeitstabilität von ECR in alkalischem Beton. Gewisse Vorbehalte zur Wirkung von ECR sind auch daher begründet, weil diverse Voraussetzungen zwingend erfüllt sein müssen, damit ECR überhaupt sein volles Korrosionsschutzpotential abrufen kann. Zu den Voraussetzungen gehören produktionsseitig eine mechanische Oberflächenvorbehandlung zur Reinigung und Gewährleistung einer Mikrorauigkeit genauso wie eine gleichmäßige und ausreichende Beschichtungsdicke. Ferner sind eine maximal tolerierbare Anzahl und Größe von Fehlstellen pro Meter Stablänge und/oder ein maximaler Fehlstellenflächenanteil einzuhalten. Heutzutage sind die genannten Voraussetzungen aus produktions- bzw. verfahrenstechnischer Sicht in der Praxis leicht umzusetzen. Weiterhin müssen bis zum und während des Einbaus von ECR zusätzliche Maßnahmen ergriffen werden, um den Eintrag zusätzlicher Fehlstellen zu vermeiden. Der Fall von Mischbewehrung, d.h. die Kombination von ECR und BSt in einem Bauteil, sollte in der Praxis vermieden werden. Alle anderweitigen normativen Vorgaben, wie expositionsbedingte Betondeckungen usw. sollten auch bei ECR Berücksichtigung finden.

Zur Erbringung eines quantitativen Nachweises zugunsten einer erhöhten Korrosionsschutzwirkung von ECR im Vergleich zu BSt wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Fragestellungen entlang der Phasen des Tuutti-Diagramms beantwortet, vergleiche Bild 1-3 bzw. siehe Bild 12-1.

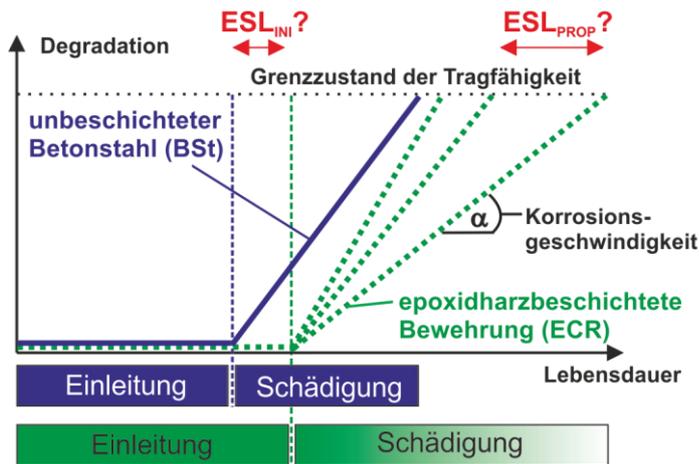


Bild 12-1 Möglicher Korrosionsschutzeffekt epoxidharzbeschichteter Bewehrung (ECR) im Vergleich zu unbeschichtetem Betonstahl (BSt)

Für die Einleitungsphase wurden die Porenstruktur von ECR, das Verhalten der Epoxidharzbeschichtung im Elektrolyten sowie deren Barrierewirkung analysiert. Im Übergangsbereich zwischen Einleitungs- und Schädigungsphase, d.h. für den Zeitpunkt der Depassivierung bzw. Korrosionsinitiierung, wurden die kritischen Chloridgehalte in Abhängigkeit der Fehlstellengröße in Lösungsversuchen bestimmt. Für die Schädigungsphase wurde das aktive Korrosionsverhalten in Makrokorrosionsversuchen untersucht. Durch Kombination von Labor- und Makrokorrosionsergebnissen konnte der Prozess der kathodischen Enthftung beschrieben werden. Weiterhin erlaubten die Ergebnisse zum korrosionsbedingten gesamten Masseverlust Rückschlüsse auf die Mikrokorrosionsaktivität und deren Anteil am Gesamtprozess. Über das Tuutti-Diagramm hinaus wurde das Langzeitverhalten von ECR in Beton und damit die Langzeitstabilität der Korrosionsschutzwirkung anhand Bauwerksuntersuchungen nachgewiesen. Des Weiteren konnte in Biegebalkenversuchen gezeigt werden, dass bei einem quer zu einem dynamisch beanspruchten Riss verlaufenden intakten epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstab nicht mit einer Fehlstellenbildung durch Reibverschleiß zu rechnen ist. Nachfolgend werden die Hauptaussagen und -erkenntnisse zu den genannten Fragestellungen anhand folgender Themenblöcke, hier Einleitungsphase, Korrosionsinitiierung, Schädigungsphase und Sonderuntersuchungen noch einmal zusammengefasst.

12.2 Einleitungsphase

Analyse der Porenstruktur von ECR

Bei Analyse der zu untersuchenden via Pulverbeschichtung aufgetragenen Beschichtung (siehe Kapitel 5) wurden vorwiegend kreisrunde Poren festgestellt, die nicht miteinander in Verbindung stehen. Die Bandbreite der ermittelten Porendurchmesser lag zwischen 11 und 20 μm . Die Poren waren nicht gleichmäßig verteilt, sondern es zeigte sich ein Porengradient. Direkt am Stahl wurden maximale Porenanteile von ca. 3 - 7% gemessen. In der Nähe der Beschichtungsoberfläche wurden keine Poren festgestellt. Anhand der ermittelten quantitativen Daten, wie z.B. Porenflächenanteil und Porenradius je Tiefenlage konnten neue Qualitätsmerkmale für ECR abgeleitet werden.

Das Verhalten der Epoxidharzbeschichtung im Elektrolyten

Die in Kapitel 6 gemessenen Wasseraufnahmen für die untersuchte Epoxidharzbeschichtung lagen unterhalb 2 M.-% und sind im Vergleich zu praxisüblichen Werten als gering zu bewerten [ÖCHS05]. Ein Gleichgewichtszustand schien sich bei den in Porenlösung eingelagerten Proben bereits nach circa drei Monaten einzustellen, wobei bei einer Lagerung in Beton der doppelte Zeitraum notwendig war. Die gemessenen Wasseraufnahmen in Lösung fallen im Betrachtungszeitraum ca. 21% höher aus als bei der Betonlagerung. Die Beschichtungswiderstände reagierten dagegen weitaus weniger sensitiv auf Feuchteänderungen. Zu jedem Zeitpunkt der Untersuchungen wurden temperaturunabhängig (5 / 10 / 20 / 60°C) mittlere Beschichtungswiderstände im Bereich von $3,0 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$ ($\pm 10\%$) gemessen, die eine gute Korrosionsschutzwirkung implizieren. Hieraus konnte abgeleitet werden, dass klimatische Bedingungen als Randbedingung zur Korrosionsschutzwirkung einer fehlstellenfreien Beschichtung nur eine untergeordnete Rolle spielen. Weiterhin konnte anhand von NMR-Messungen nachgewiesen werden, dass die untersuchte Epoxidharzbeschichtung nur bedingt wasserundurchlässig ist. Die mittels NMR-Messungen über die Zeit detektierte tiefenabhängige Feuchteaufnahme reichte bis zur Grenzfläche Stahl/Beschichtung. Die erzielten Erkenntnisse durch die NMR-Messungen stützen die Aussage von GRUNDMEIER ET AL. [GRU03], nach der ein Transport von Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O) durch eine organische Beschichtung prinzipiell zu erwarten ist.

Barrierewirkung fehlstellenfreier Bereiche in der Epoxidharzbeschichtung

In Kapitel 7 konnten mit Hilfe der Laserablationstechnik (LA-ICP-MS) weitere wichtige Informationen zum Ionentransportverhalten innerhalb der eingesetzten Epoxidharzbeschichtung zusammengetragen werden. In Diffusionsversuchen mit praxisfernen hohen Salzkonzentrationen (z.B. 10%ige NaCl und NaI) und feuchtegesättigten Beschichtungen wurden eingedrungene Halogenide (z.B. I⁻) über eine Versuchslaufzeit von ca. 4 Monaten bis in eine maximale Tiefe von 4,0 μm nachgewiesen. Die Ergebnisse zeigten, dass ein Ionentransport durch die Beschichtung hindurch praktisch nicht stattfindet. Berücksichtigt man, dass die auf Bewehrungshöhe ankommenden Salzkonzentrationen in der Praxis weitaus niedriger ausfallen sowie Beschichtungsdicken von z.B. 175 μm (Mindestschichtdicke gemäß [ASTM07]) gefordert sind, dann kann argumentiert werden, dass eine intakte Epoxidharzbeschichtung über derzeit übliche geplante Nutzungsdauern eines Bauwerks (50 Jahre) eine hochwirksame Barriere gegen ankommende Chloride darstellen wird, siehe Bild 12-2a.

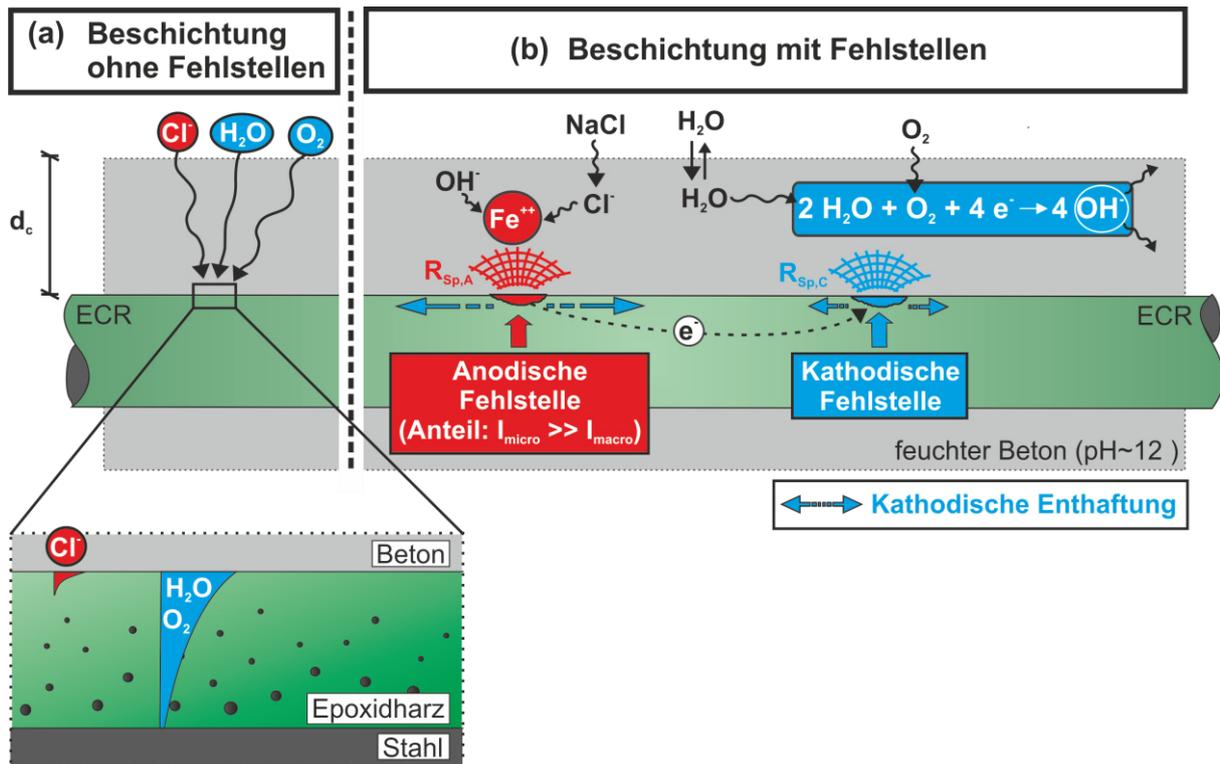


Bild 12-2: Schematische Darstellung eines intakten Beschichtungsbereichs ohne Fehlstelle unter Chlorideinwirkung (a) sowie eine aktive Makrokorrosionszelle bei ECR mit interagierenden Fehlstellen (b)

12.3 Korrosionsinitiierung

Ergebnisse zum wirksamen kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt bei kleinen Fehlstellen

Sind die normativen Anforderungen hinsichtlich der Qualität von ECR bis zum Einbau bzw. der Betonage auf der Baustelle eingehalten (z.B. nach [ASTM07]) und nach [DIBT90] 99,5% der Stahloberfläche intakt und fehlstellenfrei, dann sind maximal 0,5% der Stahloberfläche dem Elektrolyten ausgesetzt. Bei einem sonst gleichen, jedoch unbeschichteten Bewehrungsstahl (BSt) wären hingegen 100% der Stahloberfläche dem Elektrolyten ausgesetzt. Demnach muss die Wahrscheinlichkeit für lokale Schwachstellen bzw. metallurgische Fehlstellen (bevorzugte Orte zur Initiierung von Lochfraßkorrosion) bei sonst vergleichbaren Stabeigenschaften (hier: Durchmesser, Länge) bei BSt im Vergleich zu ECR wesentlich höher ausfallen („Flächeneffekt“). Hinzu kommt ein positiver Effekt für die exponierten Fehlstellenflächen von ECR aufgrund der durch Sandstrahlen mechanisch bearbeiteten Stahloberflächen, siehe Kapitel 3.2. Durch das Sandstrahlen wird die Stahloberfläche erstens gereinigt und zweitens vergleichmäßigt bzw. homogenisiert, was zu einer Reduzierung lokaler Schwachstellen bzw. metallurgischer Fehlstellen führt („Sandstrahl-Effekt“). Letztlich ist der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt Cl_{crit} eng mit der Präsenz der zuvor genannten Schwachstellen verknüpft.

Anhand erzielter Ergebnisse aus Lösungsversuchen (Kapitel 8) konnte festgehalten werden, dass durch den Einsatz von ECR mit maximalen Einzelfehlstellengrößen von 10 mm^2 im Vergleich zu BSt aufgrund zu erwartender erhöhter kritischer Chloridgehalte (Cl_{crit}) die Einleitungsphase (ESL_{INI}) und damit der Zeitraum bis zur Korrosionsinitiierung entscheidend verlängert wird. Je kleiner die gesamte Fehlstellenfläche und damit die maximale Einzelfehlstellengröße bei ECR, desto länger fällt die Dauer

der Einleitungsphase aus. Der genannte Flächeneffekt ist im Wesentlichen für die Fehlstellengrößenabhängigkeit der gemessenen erhöhten kritischen Chloridgehalte von ECR verantwortlich. Der „Sandstrahl-Effekt“ hebt bei ECR im Vergleich zu BSt generell das Niveau von Cl_{crit} . Die ermittelten Ergebnisse sind eine Überlagerung beider Effekte.

Mit der konservativen Annahme einer Steigerung des Mittelwerts von Cl_{crit} um den Faktor 1,5 konnte mit einer überschlägigen Lebensdauerberechnung eine Verdopplung der Einleitungsphase nachgewiesen werden. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Lösungsversuchen in die Praxis ist anhand vergleichbarer Betonversuche noch zu verifizieren.

12.4 Schädigungsphase

Untersuchungen zum aktiven Korrosionsverhalten von ECR

Eine mit begrenzten Fehlstellen (< 0,5% Fehlstellenflächenanteil) versehene epoxidharzbeschichtete Bewehrung (ECR) wird in der Schädigungsphase gegenüber einer konventionell unbeschichteten Bewehrung (BSt) unabhängig vom Elektrolyten immer einen Vorteil hinsichtlich der Makrokorrosionsrate erwirtschaften (Kapitel 9). Würde nur die Makrokorrosionsaktivität zur Bewertung der Korrosionsschutzwirkung herangezogen werden, würde man den Vorteil von ECR gegenüber BSt aufgrund des im Vergleich zu BSt hohen Anteils an Mikrokorrosion deutlich überschätzen. Dennoch ist auch unter kombinierter Betrachtung der Makro- und Mikrokorrosionsaktivitäten bei einem Fehlstellenflächenanteil < 0,5% von deutlichen Vorteilen zugunsten ECR auszugehen. Prinzipiell fällt die Korrosionsaktivität in Beton im Vergleich zur künstlichen Betonporenlösung (Lösung) erwartungsgemäß immer geringer aus. Mit kleiner werdenden Fehlstellenflächen reduziert sich die Korrosionsaktivität in beiden Medien.

Bereits in Labortests zur Untersuchung des kathodischen Enthaftungsprozesses (Kapitel 9.2) konnte gezeigt werden, dass das Ausmaß einer Enthaftung von der Größe der kathodischen Polarisation bzw. der Treibspannung abhängt (siehe Bild 12-3: Detail b1) und bei konstanter Polarisation zunächst ein linearer Enthaftungsfortschritt über die Zeit angenommen werden kann. Aufgrund der Linearität werden Versuchsergebnisse häufig unabhängig von der Versuchsdauer als Enthaftungsraten (z.B. in mm^2/h) angegeben. Es ist davon auszugehen, dass sich der lineare Zusammenhang bei größeren Enthaftungen und langen Versuchslaufzeiten abschwächt, siehe Kapitel 10. In Abhängigkeit des Elektrolyten (hier Beton bzw. Lösung) zeigten sich in den Laborversuchen auch bei gleicher Polarisation erhebliche Unterschiede im Enthaftungsausmaß. Unabhängig von der initialen Fehlstellengröße wurden in Lösung immer höhere Enthaftungsraten als in Beton gemessen. Bei den Versuchsergebnissen in Beton (Kapitel 9.4) zeichnete sich zudem im Vergleich zur Lösung eine Fehlstellenabhängigkeit ab, siehe Bild 12-3: Detail b2. Bei größeren Fehlstellen wurden demnach auch größere Enthaftungen registriert.

Das gleiche Bild zeigte sich nach Ende der praxisnahen Makrokorrosionsversuche in Lösung und in Beton bei der Auswertung der Enthaftungserscheinungen. Bei den realitätsnahen Proben aus den Makrokorrosionsversuchen wurde in Lösung nach 415d eine mittlere Enthaftungsrate (Serie B, C und D) über Anode und Kathode von $0,45 mm^2/h$ bestimmt. Im Beton fiel die mittlere Enthaftungsrate mit $0,15 mm^2/h$ dagegen um ca. 67% geringer aus. Da die anodisch wirksame Fehlstelle auch den

Anodenstab selbst kathodisch polarisierte (Selbstpolarisation), kam es auch am Anodenstab zu kathodischen Enthaltungen. Auffallend hierbei war, dass die Enthaltungsrate im Beton im Vergleich zu den Lösungsversuchen über alle fehlstellenbehafteten ECR-Serien (Serie B, C und D) hinweg an der Anode um Größenordnungen höher ausfiel als an der Kathode, siehe Bild 12-3: Detail b3. Im Serienmittel wurden an der Anode circa um den Faktor drei höhere Enthaltungsraten gemessen.

Da sich kathodische Bereiche nicht nur am Kathodenstab selbst, sondern auch am Anodenstab über die Zeit ausbildeten, konnte ein totales Kathoden-/Anodenverhältnis (A_C/A_A -Total) bestimmt werden. Auch hier unterscheiden sich die Ergebnisse in Lösung und im Beton erheblich. Wobei der Mittelwert von A_C/A_A -Total für die ECR-Serien B, C und D in Beton im Vergleich zur Referenzserie REF um 75% geringer ausfällt, liegt der Mittelwert von A_C/A_A -Total über die ECR-Serien B, C und D in Lösung im Vergleich zur REF-Serie circa um den Faktor 12 höher, siehe Bild 12-3c.

Betrachtet man nun explizit das allgemeine Modell für die Berechnung des Gesamtkorrosionsstromes I_{corr} (Gleichung 12), so kann der Einfluss der einzelnen Modellparameter (ΔE ; $R_{p,C}$; $R_{p,A}$, R_{el}) für die ECR-Prüfserien im Vergleich zur Referenzserie REF in Lösung und im Beton dargestellt werden, siehe zentrale Modellgleichung in Bild 12-3.

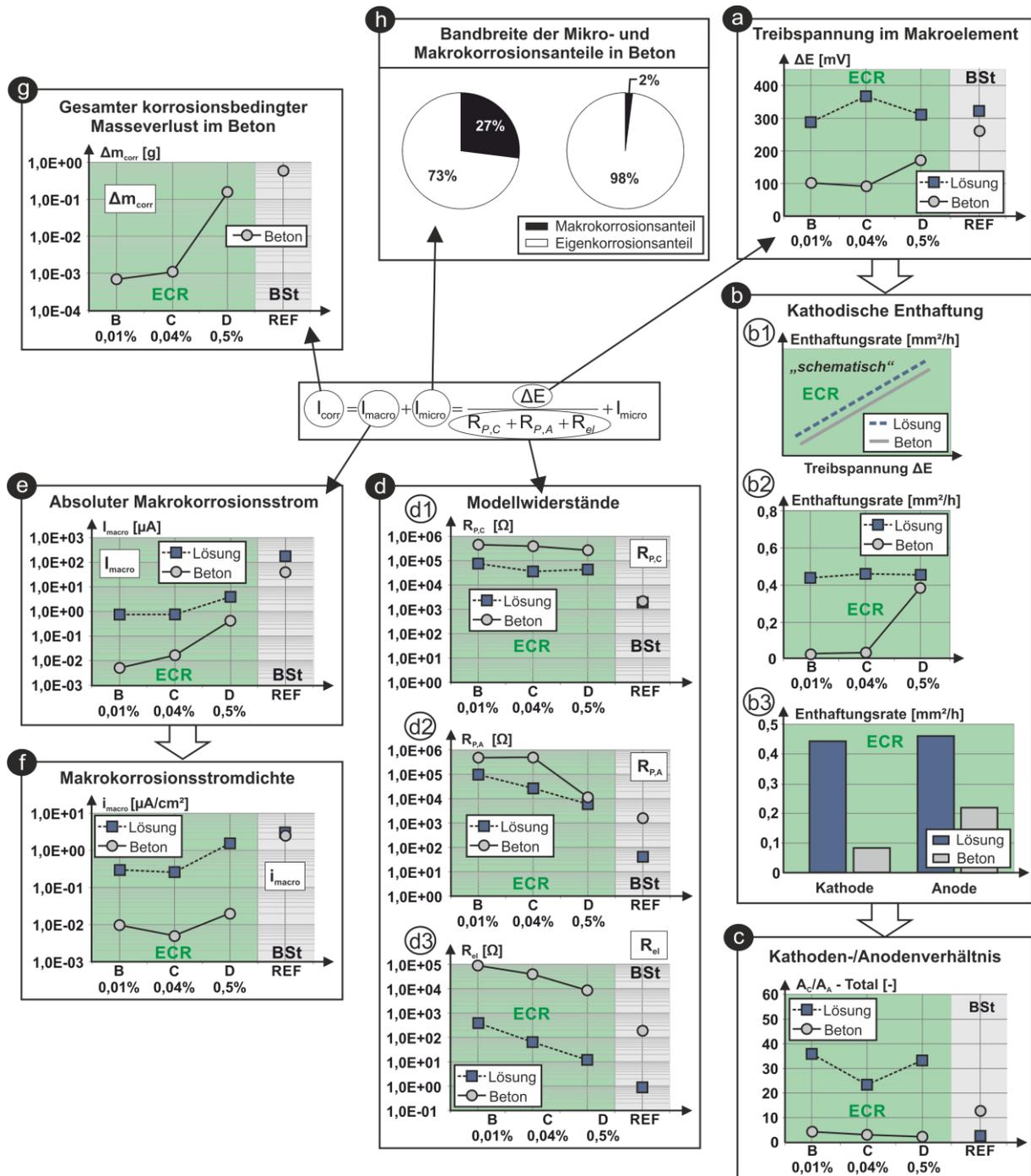


Bild 12-3: Zusammenfassung der wichtigsten Zusammenhänge für die hohe Korrosionsschutzwirkung von ECR gegenüber BSt in Lösung bzw. im Beton:

- (a) Mittlere Treibspannungen ΔE
- (b) Kathodische Enthftung
- (c) Gesamtes Kathoden-/Anodenflächenverhältnis A_c/A_A -Total
- (d) Modellwiderstände ($R_{P,C}$; $R_{P,A}$; R_{el})
- (e) Absoluter Makrokorrosionsstrom I_{macro}
- (f) Makrokorrosionsstromdichte i_{corr}
- (g) Gesamter korrosionsbedingter Masseverlust im Beton Δm_{corr}
- (h) Bandbreite der Mikro- und Makrokorrosionsanteile

Anfangen bei der Treibspannung ΔE wurden in Lösung über alle Serien (B, C, D und REF) hinweg vergleichbare Werte gemessen, siehe Bild 12-3a. Anders stellt sich das Bild für die Betonversuche dar. Hier liegt der Mittelwert der Treibspannung der REF-Serie bereits ca. 24% unter dem Wert der REF-Serie in Lösung. Weiterhin reduzierte sich bei den Betonversuchen die Treibspannung über die ECR-Serien B, C und D, wobei eine Fehlstellenabhängigkeit zu vermuten ist. Im Vergleich zur REF-Serie reduzierte sich ΔE bei Serie D im Beton bereits um rund 42%. Bis zu den Serien C und B reduzierte sich ΔE ausgehend von Serie D weiter um 64 bis 72%. Wie schon zuvor erwähnt, wird die kathodische Enthaftrungsrate von der Höhe der Polarisation bestimmt. In einem natürlichen Korrosionselement begrenzt die Höhe der Treibspannung die maximal mögliche kathodische Polarisation. Das heißt, alleine durch die viel geringeren Treibspannungen im Beton-Makroelement sind die viel geringeren Enthaftrungswerte im Vergleich zu den Lösungsversuchen erklärbar.

Betrachtet man nun den Nenner, d.h. die Summe der Modellwiderstände im Korrosionsmodell ($R_{P,C}$; $R_{P,A}$; R_{el}), so bestimmt auch deren Ausprägung entscheidend den Makrokorrosionsstrom im Korrosionselement. Je größer die Widerstandssumme, respektive je höher die Einzelwiderstände, desto geringer fällt auch der Makrokorrosionsstrom bei konstanter Treibspannung aus.

In den numerischen Untersuchungen (Kapitel 9.3) konnte eine Abhängigkeit der Geometriekonstante k von der Anodengröße und des Kathoden-/Anodenverhältnisses quantifiziert werden. Mit kleiner werdenden Fehlstellengrößen sinkt die Geometriekonstante überproportional stark ab. Generell steigt k für jede Anodengröße bei zunehmendem Kathodenangebot bzw. Kathoden-/Anodenverhältnis einer Logarithmusfunktion folgend bis zu einem spezifischen Grenzwert an. Das bedeutet, dass für eine individuelle Anodengröße eine maximal zu erreichende Kathodenfläche (Reichweite) existiert, die unter sonst konstanten Modellparametern auch bei einem weiteren Kathodenangebot zu keinem zusätzlichen Stromumsatz führt. Da sich R_{el} als Quotient aus dem spezifischen Elektrolytwiderstand ρ_{el} und der Geometriekonstante k zusammensetzt, wird R_{el} entscheidend von der Art des Elektrolyten sowie indirekt von der Fehlstellengröße bestimmt, siehe Bild 12-3: Detail d3.

In gleicher Weise bestimmen natürlich auch die kathodischen und anodischen Polarisationswiderstände ($R_{P,C}$; $R_{P,A}$) den Makrokorrosionsstrom. Der Polarisationswiderstand setzt sich aus dem Quotienten des spezifischen Polarisationswiderstands ($r_{P,C}$ bzw. $r_{P,A}$) und der zugehörigen Elektrodenfläche (A_C , A_A) zusammen. Das heißt, die Ergebnisse für $R_{P,C}$ bzw. $R_{P,A}$ sind prinzipiell unabhängig von der Elektrodenfläche. Die Ergebnisse zeigen generell höhere Widerstandswerte in Beton als in Lösung, siehe Bild 12-3: Detail d1 und d2. Tendenziell wurden bei kleineren Fehlstellen höhere Widerstände gemessen. Begründet werden kann das Phänomen durch die Tatsache, dass bei der Erfassung der elektrochemischen Parameter (u.a. auch für $E_{0,C}$ oder $E_{0,A}$) nie wirklich „stromlos“ gemessen wurde ($U = R \times I$). Das bedeutet, dass der erhöhte Ausbreitungswiderstand R_{sp} bei kleinen Fehlstellen unweigerlich mitgemessen wurde. Es bleibt zu bemerken dass der genannte fehlstellenflächenabhängige Ausbreitungswiderstand ein Systemwiderstand ist, der in Labormessungen bei ECR genauso wie bei einer natürlichen Polarisation in der Praxis gleichermaßen wirksam ist.

Die zuvor beschriebene Systematik und Größenordnungen der Modellparameter (ΔE ; $R_{P,C}$; $R_{P,A}$; R_{el}) lässt in Summe eine erhebliche Reduktion der absoluten Makrokorrosionsströme gegenüber der unbeschichteten Referenzserie REF erwarten und bildet damit die Basis der zu Kapitelbeginn aufgestellten

Hypothese. Es ist weiterhin davon auszugehen, dass die Größe der Makrokorrosionsaktivität von der Fehlstellengröße abhängt. Die hypothetischen Annahmen werden in Bild 12-3e anhand der gemessenen absoluten Makrokorrosionsströme [μA] bestätigt. Bildet man weiterhin den Quotienten aus dem absoluten Makrokorrosionsstrom und der zum Messzeitpunkt (hier nach 378d) ermittelten Anodenfläche, ergibt sich die Makrokorrosionsstromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$], siehe Bild 12-3f. Es zeigt sich ein ähnliches Bild wie beim absoluten Makrokorrosionsstrom. Im Vergleich zum absoluten Makrokorrosionsstrom I_{macro} im Beton fällt hier der Unterschied zwischen der REF-Serie und den ECR-Serien bei der Makrokorrosionsstromdichte i_{corr} noch weitaus größer aus. In Lösung ist der genannte Unterschied hingegen weniger ausgeprägt.

Anhand der über die Versuchsdauer zyklisch ermittelten Modellparameter wurde nach Versuchsende versucht, die im Beton gemessenen Makrokorrosionsströme unter Anwendung des Korrosionsmodells (Gleichung 12) nachzurechnen und anschließend zu vergleichen. Für die Prüferien REF und die ECR-Serie D mit einem Fehlstellenflächenanteil von 0,5% gelang dies mit gutem Ergebnis. Die Abweichungen ausgehend vom Messwert nach 378d lagen lediglich zwischen 15 und 42%, was gemessen an den geringen gemessenen Strömen (REF: ca. 41 μA und D: 0,4 μA) in der Korrosionsforschung eine gute Übereinstimmung darstellt. Der gleiche Trend zeigte sich beim Vergleich von gemessenen und berechneten Korrosionsstromdichten. Die Abweichungen bei den Serien REF und D lagen zum Messzeitpunkt nach 378d in Bezug zu den Messwerten von 3,42 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ für die Serie REF und 0,026 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ für die Serie D wiederum lediglich zwischen 20 und 35%.

Der im Zuge der Mikrokorrosionsuntersuchungen (Kapitel 9.5) ermittelte gesamte korrosionsbedingte Masseverlust für alle ECR-Serien im Beton zeigte, dass bei ECR im Vergleich zu BSt mit einem hohen Mikrokorrosionsanteil (73 bis 98%) zu rechnen ist, siehe Bild 12-3h. Eine reine Ableitung der Korrosionsaktivität anhand Makrokorrosionsergebnissen würde deshalb zu einer erheblichen Unterschätzung des zukünftigen korrosionsbedingten Masseverlustes führen.

Vergleicht man aber die gesamten Materialabträge der ECR-Serien B, C und D allein mit dem Masseverlust der unbeschichteten Referenzserie REF, dann zeigen sich eindeutig die Vorteile für ECR, siehe Bild 12-3g. Selbst unter Vernachlässigung des zusätzlichen Materialverlustes der REF-Serie (BSt) infolge Mikrokorrosion (nach HARNISCH [HARN12] ca. 20%) reduziert sich der korrosionsbedingte Masseverlust bei Serie D mit einem Fehlstellenanteil von 0,5% um ca. 73%. Ist der Fehlstellenflächenanteil im Bereich von 0,01 bis 0,04% reduziert sich der Masseverlust im Vergleich zu REF um mehr als 99%.

Das heißt, prinzipiell wirkt selbst eine epoxidharzbeschichtete Bewehrung mit 0,5% Fehlstellenflächenanteil effektiv, die Korrosionsaktivität zu reduzieren. Aus diesem Grund ist die maximal nach gültiger DIBt-Richtlinie erlaubte gesamte Fehlstellenfläche von 0,5% pro Meter ECR-Stab ein guter Grenzwert, um eine effektive Korrosionsschutzwirkung zu garantieren, vgl. Kapitel 3.3. Auch der maximal erlaubte Grenzwert für eine einzelne Fehlstellenfläche von 25 mm^2 (vgl. hier Serie D: ca. 50 mm^2) erscheint ausreichend klein dimensioniert.

12.5 Sonderuntersuchungen

Nachweis der Langzeitstabilität von ECR anhand Bauwerksuntersuchungen

Die zum Teil kontroverse Berichterstattung zur Korrosionsschutzwirkung von ECR im Praxiseinsatz stellte die Motivation zur Untersuchung der beiden einzigartigen Pilotprojekte („Brücke Schießbergstraße“ und „Brücke Spiez“) dar, siehe Kapitel 10. Zum Einsatz kam jeweils die noch heute aktuelle Generation von Epoxidharzbeschichtungen der Fa. AKZO NOBEL POWDER COATINGS GMBH. Die baupraktische Ausführung und Einbaubedingungen (z.B. erhöhte Sicherheitsmaßnahmen zur Fehlstellenvermeidung) beruhten auf der damals gültigen Richtlinie des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt), [DIBT90] bzw. des Schweizer Bundesamtes für Straßen (ASTRA) [AST91].

Die Ergebnisse aus den beiden Bauwerksuntersuchungen zeigen, dass die Beschichtungswiderstände der entnommenen Bauwerksproben (ECR ohne Fehlstelle) auch nach mehr als 21 Jahren Praxiseinsatz (natürliche, zentraleuropäische Witterungsbedingungen) mit Laborproben, welche lediglich für mehrere Monate in Klima 20°/85% r.F. eingelagert wurden, vergleichbar sind. Der hohe auch noch nach zwei Jahrzehnten wirksame mittlere Beschichtungswiderstand im Bereich von $10^8 \Omega\text{cm}^2$ bedeutet, dass die Beschichtung weder durch den anstehenden pH-Wert des umgebenden Betons, noch durch Enthaftungs- oder Alterungsprozesse wesentlich geschädigt wurde. Das heißt, die damaligen Voraussetzungen (Material, vollflächige Beschichtung, Einbaubedingungen usw.) sowie die über die Zeit vorherrschenden Klimabedingungen vor Ort ließen ein bis heute wirksames Korrosionsschutzsystem entstehen. Es ist demnach anzunehmen, dass die Beschichtung auch in Zukunft eine hochwirksame Barriere für auf Bewehrungshöhe ankommende Chloride darstellen wird.

ECR unter Dauerschwingbeanspruchung

Im Praxisfall von Rissbewegungen infolge dynamischer Bauteil-/Bauwerkbeanspruchung (üblich z.B. durch Verkehrseinwirkung) ist es denkbar, dass der damit verbundene Reibungsverschleiß an einem im Riss exponierten epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstahls zur Ausbildung zusätzlicher Fehlstellen führt. Zur Klärung der Fragestellung ob und wenn ja in welchem Umfang Fehlstellen unter dynamischer Rissbewegung initiiert werden, wurden spezielle Versuche an Biegebalken durchgeführt, siehe Kapitel 11. Keine der verschiedenen angewandten Messtechniken (u.a. Strommessungen, EIS) und damit verbundene Messergebnisse deuteten auf eine Fehlstellenbildung über die angesetzten 2 Millionen Lastzyklen hin. Demnach ist anzunehmen, dass auch in einem gerissenen und chloridbeanspruchten Bauteil der Einsatz von ECR im Vergleich zu BSt zu einer erheblichen Verlängerung der Lebensdauer beiträgt. Selbst wenn sich lokal eine Fehlstelle bilden würde (vgl. [NÜR97]), wäre die polarisierbare Kathodenfläche am gleichen Stab im Vergleich zu BSt erheblich reduziert, was eine reduzierte Makrokorrosionsaktivität zur Folge hätte.

12.6 Lebensdauerbetrachtung: BSt vs. ECR

Die Potentiale für eine Lebensdauererweiterung durch den Einsatz einer ordnungsgemäß hergestellten epoxidharzbeschichteten Bewehrung (ECR) im Vergleich zu unbeschichteter Bewehrung (BSt) können schematisch über die Phasen des Tuutti-Diagramms dargestellt werden. Hierbei kann die im Vergleich zu BSt zusätzlich generierbare Nutzungsdauer (ESL: engl. Extra Service Life) durch

ECR für die Einleitungsphase mit ESL_{INI} und für die Schädigungsphase mit ESL_{PROP} bezeichnet werden. Das gesamte Korrosionsschutzpotential von ECR gegenüber BSt (ESL_{TOTAL}) stellt sich als Summe aus ESL_{INI} und ESL_{PROP} dar, vgl. Bild 1-2.

Können bei ECR Fehlstellengrößen $< 3 \text{ mm}^2$ garantiert werden, kann mindestens von einer Verdopplung der Einleitungsphase ausgegangen werden ($ESL_{INI} \approx$ Dauer der Einleitungsphase bei BSt). Ursache hierfür sind die zu erwartenden erhöhten wirksamen kritischen Chloridgehalte Cl_{crit} , welche eine Depassivierung zeitlich verzögern, siehe Kapitel 8.3.

Die Größe der initialen Fehlstellenfläche bestimmt auch weiterhin die Korrosionsgeschwindigkeit nach der Depassivierung, vgl. Kapitel 9.6. Erst nach der Korrosionsinitiierung ist mit nennenswerten kathodischen Enthauptungserscheinungen zu rechnen. Für die Berechnung von ESL_{PROP} in der Schädigungsphase wurde zuerst der Quotient aus dem gesamten Masseverlust (Summe aus Makro- und Mikrokorrosion) und der korrespondierenden Anodenfläche A_A gebildet, siehe Tabelle 12-1. Die Anodenfläche A_A bezeichnet die am Versuchsende (415d) nach Probenausbau und soweit möglicher mechanischer Enthauptung visuell über Korrosionsprodukte erkennbare Anodenfläche. Aufgrund über die Versuchslaufzeit ansteigender kathodischer Enthauptungen kam es bei allen ECR-Serien zu einem nachgelagerten Anodenwachstum, welches z.T. weit über die initiale Fehlstellenbohrung hinaus reichte, vgl. Kapitel 9.4.5.3.

Tabelle 12-1: Grundlagen zur Berechnung der Faktoren für die Verlängerung der Schädigungsphase (ESL_{INI}) aus Bild 12-4

Serien	Fehlstellenflächenanteil	Mittlere Anodenfläche A_A nach 415d	Mittlerer Masseverlust Δm_{macro} infolge I_{macro}	Mittlerer Masseverlust Δm_{micro} infolge I_{micro}	Gesamter mittlerer Masseverlust Δm_{corr} infolge I_{corr}	Gesamter mittlerer Masseverlust Δm_{corr} infolge I_{corr} pro Anodenfläche	Faktor
[-]	[%]	[cm^2]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg / cm^2]	[-]
REF	-	16,61	590	148*	738	44,4	1
D	0,5	23,03	3,52	156	160	6,9	6
C	0,04	2,36	0,30	0,80	1,1	0,5	89
B	0,01	2,36	0,05	0,65	0,7	0,3	148

*) Angenommener Eigenkorrosionsanteil von 20% nach [HARN12]

Die angegebenen Faktoren beziehen sich auf die Referenzserie (z.B. Serie D: $44,4 / 6,9 \approx 6$). Die Verlängerung der Schädigungsphase (ESL_{PROP}) gegenüber BSt reicht vom Faktor 6 bei 0,5% Fehlstellenfläche (Serie D) bis zu einem Faktor von 148 bei 0,01% Fehlstellenfläche (Serie B). Es bleibt zu bemerken, dass das in den Makrokorrosionsversuchen gewährleistete Kathodenangebot für die Serie REF im Vergleich zu praxisrelevanten Bedingungen (viel höherer Bewehrungsgrad) unrealistisch niedrig ausfällt. Es ist daher zu erwarten, dass das in den Makrokorrosionsversuchen ermittelte totale Kathoden-/Anodenverhältnis von $A_C/A_A\text{-Total} = 12,9$ für die Betonserie REF (siehe Bild 9-52) sowie die Makrokorrosionsströme in der Praxis weitaus höher ausfallen würden. Die Größenordnung von $A_C/A_A\text{-Total} = 3,2$ für die ECR-Serien B bis D (siehe Bild 9-52) sollte hingegen auch für die Praxis relevant sein.

In Bild 12-4 sind die zusätzlich generierbaren Nutzungsdauern (ESL : engl. Extra Service Life) durch den Einsatz von ECR für die Einleitungs- und Schädigungsphase (ESL_{INI} und ESL_{PROP}) grafisch dargestellt. Die Vorteile von ECR gegenüber BSt wurden über Faktoren in Abhängigkeit der Fehlstellenfläche abgebildet.

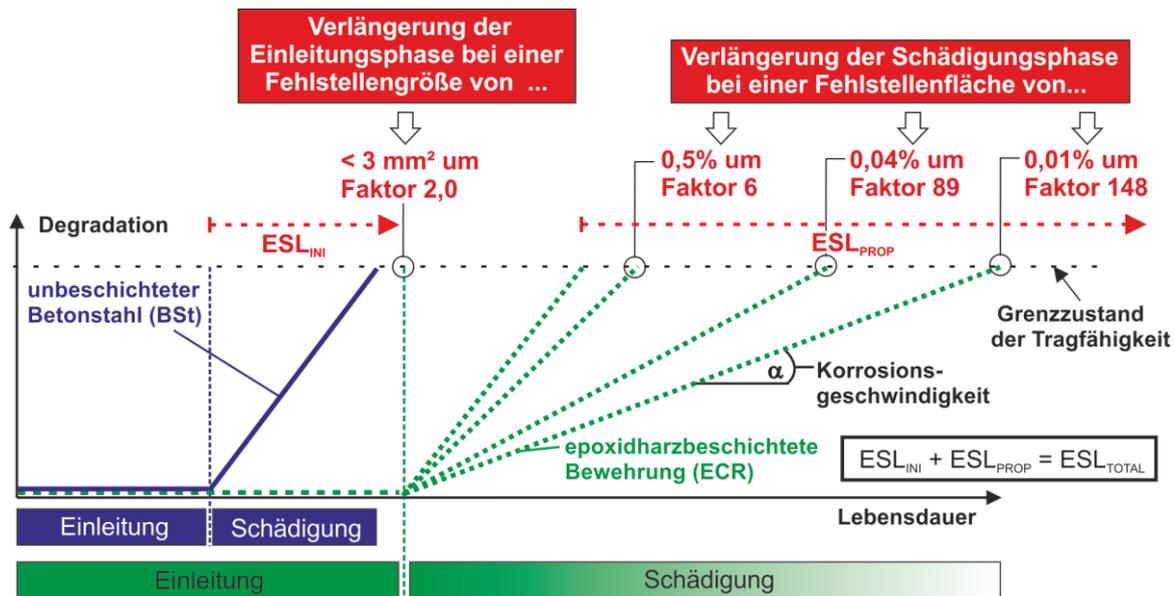


Bild 12-4: Schematische Darstellung der Vorteile von ECR gegenüber BST hinsichtlich einer verlängerten Lebensdauer getrennt nach Einleitungsphase (ESL_{INI}) und Schädigungsphase (ESL_{PROP})

Es bleibt zu bemerken, dass die angegebenen Faktoren für ESL_{PROP} und damit das Ausmaß der potentiellen Lebensdauererlängerung für ECR in der Schädigungsphase auf Daten beruhen, die innerhalb einer Versuchslaufzeit von gut einem Jahr ermittelt wurden. Eine Extrapolation der ermittelten Korrosionsgeschwindigkeiten kann nicht gewährleistet werden. Aufgrund der fortschreitenden kathodischen Entlastung werden sich auch in Zukunft die Kathodenflächen A_C und nachgelagert auch die Anodenflächen A_A vergrößern. Unter der Annahme gleichbleibender spezifischer Polarisationswiderstände ($r_{p,C}$ und $r_{p,A}$) sind erhöhte Korrosionsströme die Konsequenz. Der Vorteil von reduzierten Treibspannungen bei ECR sollte nicht zuletzt aufgrund der kleinen exponierten Fehlstellen und korrespondierenden kleinen Geometrie konstanten erhalten bleiben. Die individuell für die einzelnen Prüferien ermittelten Geometrie konstanten sind als konstant und damit als zeitunabhängig zu bewerten. Auch zusätzlich über die Nutzungsdauer gebildete Fehlstellen (Risse oder Blasen) werden nur unwesentlich die initialen Geometrie konstanten vergrößern. Die beträchtlichen Unterschiede in den wirkamen Geometrie konstanten von BST und ECR begründen den großen Vorteil von ECR im Bereich der Makrokorrosion, siehe Bild 9-40. Die Begrenzung von Fehlstellenflächen bis zum Einbau auf der Baustelle ist daher der entscheidende Faktor zur Gewährleistung der hohen Korrosionsschutzwirkung von ECR in Einleitungs- und Schädigungsphase.

Gemäß der deutschen Richtlinie vom Deutschen Institut für Bautechnik [DIBT90] besteht eine ordnungsgemäß hergestellte epoxidharzbeschichtete Bewehrung zum Großteil aus einer intakten Beschichtungsfläche und nur zu einem sehr kleinen Anteil aus exponierten Fehlstellen (maximal 0,5% pro Meter). Hierbei sollte eine einzelne Fehlstelle eine Fläche von 25 mm² analog [AST91] und [DIBT90] nicht überschreiten. Eine zusätzliche Begrenzung der Anzahl zulässiger Fehlstellen pro Meter ist durchaus sinnvoll und sollte sich an den schärferen Grenzwerten der aktuellen amerikanischen Norm [ASTM07] orientieren (hier sind anstatt sechs Fehlstellen lediglich drei Fehlstellen pro Meter erlaubt).

Bei einer vorschriftsmäßigen Verwendung von hochwertigem epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstahl ist eine deutlich bessere Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu unbeschichtetem Bewehrungsstahl zu erwarten. Nach [RICH01] kann mit einem Mehrpreis für die Beschichtung von ca. 40% gerechnet werden. Dies würde sich mit Mehrkosten von ca. 2% auf die Bauwerks- bzw. Bauteilherstellungskosten auswirken. Eine erste Kosten-Nutzen-Analyse wurde bereits von ZINTEL [ZINT11] durchgeführt.

12.7 Ausblick

Die in der Arbeit verwendete Defektgeometrie einer gebohrten Fehlstelle ist, wie bereits in Bild 9-46 skizziert, vergleichbar mit einem Zylinder plus Kegel. Diese Art der Geometrie könnte speziell in der Kegelspitze die Wasserstoffreduktion fördern und damit die Mikrokorrosionsaktivität verstärken. Daher sind weiterführende und langfristige Untersuchungen zu empfehlen, die künstliche mit einem Bohrer eingebrachte Fehlstellen mit natürlichen und damit praxisnahen Fehlstellen vergleichen. Bei natürlichen Fehlstellen ist davon auszugehen, dass die Beschichtung lediglich abgeschält wird und die Metalloberfläche intakt bleibt. Es wird erwartet, dass sich der Anteil der Mikrozellkorrosionsaktivität im Fall natürlicher Fehlstellen reduziert. Weiterhin ist anzumerken, dass die Ergebnisse zur Mikrokorrosionsaktivität lediglich einmalig nach Versuchsende erfasst wurden. Weitere Forschungsarbeiten sollten sich daher auch mit der zeitlichen Entwicklung der Mikrokorrosion beschäftigen.

In der Praxis müssen generell alle mit bloßem Auge erkennbaren Fehlstellen mit einem geeigneten Beschichtungsmaterial ausgebessert werden. Die Wirksamkeit des Ausbesserungsmaterials wird derzeit mit der industriell aufgetragenen Pulverbeschichtung gleichgesetzt. An ausgebesserten Fehlstellen könnten kathodische Enthaftungsversuche zur Validierung der Wirksamkeit durchgeführt werden.

Die Gültigkeit des Korrosionsmodells (Gleichung 12) für ECR wurde in der vorliegenden Arbeit anhand im Labor bestimmter Modellparameter nachgewiesen. Neben dem erbrachten quantitativen Nachweis des Korrosionsschutzpotentials von ECR stellt sich weiterhin die Frage, in welcher Form die Modellparameter auch in der Praxis direkt am Bauwerk zu bestimmen sind. Will man nach Erstellung eines Bauwerks mit ECR eine präventive und nachhaltige Instandsetzungsplanung bis zum Ende der geplanten Nutzungsdauer gewährleisten, so sind zuverlässige Informationen zum aktuellen Korrosionszustand der Stahlbetonkonstruktionen (mit BSt oder ECR) unerlässlich [FIB11]. An diesem Punkt stellt sich die Frage: Wie sind Stahlbetonkonstruktionen mit ECR zu inspizieren? Hieraus lassen sich vier weitere zentrale Fragestellungen für die Praxis ableiten:

- Sind Fehlstellen in der Beschichtung vorhanden?
- Wenn ja, wo und wie groß sind die detektierbaren Fehlstellen?
- Sind die detektierten Fehlstellen aktiv oder passiv?
- Wie hoch ist die Korrosionsrate an den identifizierten Fehlstellen?

Derzeit wird der aktuelle Zustand eines Bauwerks mit ECR meist nur visuell (z.B. durch Rissaufnahmen) oder mit Hilfe zerstörender Methoden (z.B. durch Entnahme von Bohrkernen) erfasst. Zur Beantwortung der vier zentralen Fragen sollten in einem ersten Schritt speziell die Anwendungsmöglichkeiten zerstörungsfreier Prüfmethoden (elektrochemische Potentialfeldmessung [ELS09], EIS

[SAGÜ90], galvanostatische Pulsmessungen [ELS05] etc.) eruiert werden. Weiterhin sind geeignete Instandsetzungsmaßnahmen zu empfehlen, die im hypothetischen Schadensfall von ECR anzuwenden sind. Beispielsweise ist die nachträgliche Installation eines kathodischen Schutzsystems durch die isoliert vorliegenden ECR-Stäbe nur mit unverhältnismäßig großem Aufwand umsetzbar. Der notwendige kathodische Schutzstrom wäre bei ECR zwar durch die kleinen exponierten Fehlstellenflächen weitaus geringer als bei BSt, jedoch würde auch der kathodische Enthaftungsprozess beschleunigt werden.

Das generelle Feld potentieller Anwendungsgebiete für ECR ist groß. Hierzu gehören insbesondere stark chloridbeaufschlagte Infrastrukturbauwerke wie z.B. Brücken, Park- oder Tiefgaragen, Meerwasserbauten und Tunnel. Auf Bauteilebene sind bei den genannten Bauwerken z.B. ungeschützte Park- oder Tiefgaragendecken, Brückenkappen, Kaimauern oder Tübbinge denkbare Anwendungen. Erfolgsversprechend sind zudem auch Bauteile, die aggressiven chemischen oder biologischen Einwirkungen ausgesetzt sind, wie z.B. in Kläranlagen, Abwasseranlagen, Salzlägern, Kühltürmen oder Anlagen der chemischen Industrie. Auch Sonderanwendungen sind vorstellbar, wie z.B. filigrane Bauteile, bei denen die geforderte Betondeckung ausführungstechnisch schwierig umzusetzen ist (Fassadenelemente, Balkonbrüstungen etc.). Werden erhöhte Ansprüche an den Ableitwiderstand von Bauteilen gestellt (z.B. bei festen Fahrbahnsystemen) könnte ECR auch hier Vorteile bringen. Prinzipiell wäre die Betonfertigteilindustrie mit den durch die industrielle Fertigung verbundenen konstanten Einbaubedingungen (Lagerung, Transport, Handhabung) für ECR prädestiniert. Denkbar wären hier z.B. Tiefgaragendeckensysteme, Betonleitwände oder auch Tübbinge. Bei der Pulverbeschichtung vorgefertigter Bewehrungselemente könnte dann auch auf das Wirbelsinterverfahren [PIET10] zurückgegriffen werden.

Der in dieser Arbeit erstmals erbrachte quantitative Nachweis zur Wirksamkeit von ECR mit tolerierbaren Fehlstellen wird dieser Art des Korrosionsschutzes im Stahlbetonbau neue Impulse geben. Bei einem ordnungsgemäßen Einsatz von ECR könnten höchste Ansprüche hinsichtlich der Dauerhaftigkeit von Stahlbetonbauwerken in aggressiven Umgebungsbedingungen erfüllt werden.

Literaturverzeichnis

- [ABRA61] Abragam, A: The Principles of Nuclear Magnetism. Clarendon Press, Oxford, International Monographs of Physics (1961)
- [ADA80] Adamson, M.J.: Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science* (1980), Volume 15, Issue 7, pp. 1736-1745
- [ALO00] Alonso, C; Andrade, C.; Castellote, M.; Castro, P.: Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. *Cement and Concrete Research* 30 (2000), pp. 1047–1055
- [ALO95] Alonso, M.C.; Andrade, C.; Farina, J.; Lopez, F.; Merino, P. et al.: Galvanic Corrosion of Steel in Concrete. In: *Materials Science Forum* 192-194 (1995), pp. 899-906
- [AND92] Andrade, C.; Rz-Maribona, I.; Feliu, S.; Gonzales, J.A.: Macrocell versus microcell corrosion of reinforcements placed in parallel. *Corrosion '92*, NACE, Houston (1992), Paper no. 194
- [ANG09] Angst, U.; Elsener, B.; Larsen, C.K.; Vennesland, Ø.: Critical chloride content in reinforced concrete – A review. *Cement and Concrete Research* 39 (2009), pp. 1122-1138
- [ANG11] Angst, U.: Probabilistic considerations on the effect of specimen size on the critical chloride content in reinforced concrete. *Corrosion Science* 53 (2011), pp. 177-187
- [AST91] ASTRA: Richtlinien zur Anwendung von epoxidharzbeschichteten Betonstählen. Schweizer Bundesamt für Straßenbau (1991)
- [ASTM07] ASTM A 775/A 775M – 07B: Standard specification for epoxy-coated steel reinforcing bars. American Society for Testing and Materials (2007)
- [BAC48] Bacon, C.R.; Smith, J.J.; Rugg, F.M.: Electrolytic Resistance in Evaluating Protective Merit of Coatings on Metals. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* (1948), Vol. 40, No 1, pp. 161-167
- [BAE90] Baeckmann v., W.; Schwenk, W.; Prinz, W.: Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes, Strom- und Spannungsverteilung im stationären elektrischen Feld. VCH-Verlag, Weinheim (1990)
- [BECK10] Beck, M.: Zur Eigenkorrosion von Stahl in Beton. Dissertation, Institut für Bauforschung (2010), RWTH Aachen
- [BECK13] Beck, M.; Burkert, A.; Harnisch, J.; Isecke, B.; Osterminski, K.; Raupach, M.; Schießl, P.; Tian, W.; Warkus, J.: Deterioration model and input parameters for reinforcement corrosion. *Structural Concrete - Journal of the fib* (2013), Vol. 13, Issue 3, pp. 145-155
- [BEN90] Benjamin, S.E.; Sykes, J.M.: Chloride-Induced Pitting Corrosion of Swedish Iron in Ordinary Portland Cement Mortars and Alkaline Solutions: The Effect of Temperature. In: Page, C.L. (Hrsg.): *Corrosion of Reinforcement in Concrete*. Elsevier Science Publishing, Barking, (1990)
- [BERT04] Bertolini, L.; Elsener, B.; Pedferri, P.; Polder, R.: Corrosion of steel in concrete: Prevention, diagnosis, repair. Wiley-VCH, Weinheim (2004)

- [BET97] Bettendorf, M.: Korrosionsangriffe am Armierungsstahl. Dissertation, ETH Zürich (1997)
- [BLÜ08] Blümich, B.; Perlo, J.; Casanova, F.: Mobile single-sided NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 52 (2008), pp. 197-269
- [BMVI13] Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS): Bericht „Strategie zur Ertüchtigung der Straßenbrücken im Bestand der Bundesfernstraßen“. Vorlage an den Ausschuss für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung des Deutschen Bundestages. Berlin, 22. Mai 2013
- [BOAT10] Boatman, B.: Epoxy Coated Rebar Bridge Decks - Expected Service Life. Michigan Department of Transportation - Bridge Operations Unit, USA (2010)
- [BREI01] Breit, W.: Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt – Sachstand und neuere Untersuchungen. Verein Deutscher Zementwerke e.V., Verlag Bau+Technik. Düsseldorf. (2001), S. 145-167
- [BREI97] Breit, W.: Untersuchungen zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt von Stahl in Beton. Dissertation, Institut für Bauforschung (1997), RWTH Aachen
- [BREM04] Brem, M.: Numerische Modellierung der Korrosion in Stahlbetonbauten - Anwendung der Boundary Element Methode. Dissertation, ETH Zürich (2004)
- [BS99] BS ISO 14654:1999: Epoxy-coated steel for the reinforcement of concrete. British Standards Institution (1999)
- [BUR96] Burstein, G.T.; Ilevbare, G.O.: The effect of specimen size on the measured pitting potential of stainless steel. *Corrosion Science* 38 (1996), pp. 2257-2265
- [CAS38] Castan, P.: European Patents CH 211116 (1938), DRP 749512 (1938), GB 518057 (1938)
- [CASA04] Casanova, F.; Perlo, J.; Blümich, B.; Kremer, K.: Multi-echo imaging in highly inhomogeneous magnetic fields. *Journal of Magnetic Resonance* 166 (2004), pp. 76-81
- [CORT82] Corti, H.; Fernandez-Prini, R.; Gomez, D.: Protective organic coatings: Membrane properties and performances. *Progress in Organic Coatings* (1982), 10, pp. 5-33
- [CUR92] CUR Aanbeveling 29: Met Epoxy Bekleed Betonstaal. Civieltechnisch Centrum Uitvoering Research en Regelgeving (1992)
- [DEF06] Deflorian, F.; Rossi, S.: An EIS study of ion diffusion through organic coatings. *Electrochimica Acta* 51 (2006), pp. 1736-1744
- [DIBT90] DIBt: Richtlinie für Prüfungen an Betonstählen mit Epoxidharz-Beschichtung. Deutsches Institut für Bautechnik (1990)
- [DIN01] DIN 1045: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2001-07
- [DUR00] DuraCrete (Div. Autoren): Probabilistic performance based durability design of concrete structures – Statistical quantification of the variables in the limit state functions. Research report, European Union – Brite EuRam III, Contract BRPR-CT95-0132, Project BE95-1347, Document BE95-1347/R9, (2000)

- [DUT00] Dutschk, V.: Oberflächenkräfte und ihr Beitrag zu Adhäsion und Haftung in glasfaser-verstärkten Thermoplasten. Dissertation, Technische Universität Dresden (2000)
- [ELS05] Elsener, B.: Corrosion Rate of Steel in Concrete - Measurements Beyond the Tafel Law. In: Corrosion Science 47 (2005), Nr. 12, pp. 3019-3033
- [ELS09] Elsener, B.; Gulikers, J.: Development of a calculation procedure for the statistical interpretation of the results of potential mapping performed on reinforced concrete structures. Materials and Corrosion (2009), 60, 2, pp. 87-92
- [ELS90] Elsener, B; Suter, M.: Epoxibeschichtete Bewehrung. 23. Forschungskolloquium des DAfStb (1990), Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 22./23. März 1990
- [ELS96] Elsener, B.; Flückiger, D.; Wojtas, H.; Böhni, Hans: Methoden zur Erfassung der Korrosion von Stahl in Beton. Forschungsbericht Nr. 521 vom Bundesamt für Strassenbau. Eidgenössisches Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartment Bern (1996)
- [EN01] DIN EN 206-1, Beton Teil 1: Festlegungen, Eigenschaften, Herstellung und Konformität. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2001-07
- [ENDE93] Ende, D.; Mangold, K.M.: Impedanzspektroskopie. Chemie in unserer Zeit (1993), 27. Jahrg., Nr.3., S. 134-140
- [ERDO01] Erdogdu, S.; Bremner, T.W.; Kondratova, I.L.: Accelerated testing of plain and epoxy-coated reinforcement in simulated seawater and chloride solutions. Cement and Concrete Research 31 (2001), pp. 861-867
- [FEIN90] Fein, H.-D.; Kormannshaus, A.: Verwendung von epoxidharzbeschichtetem Bewehrungsstahl bei der Erweiterung einer Rückkühlanlage. Beton- und Stahlbetonbau (1990), Volume 85, Heft 8, S. 206-209
- [FIB00] CEB – FIP Fib - Bulletin No. 10 (div. Autoren): Bond of reinforcement in concrete - State of art report. Lausanne: Fédération international du béton, fib (2000). – In: Chapter 5, pp. 217-243
- [FIB06] CEB – FIP Fib - Bulletin No. 34 (div. Autoren): Model Code for Service Life Design. Lausanne: Fédération international du béton, fib (2006)
- [FIB11] CEB – FIP Fib - Bulletin No. 59 (div. Autoren): Condition Control and Assessment of Reinforced Concrete Structures Exposed to Corrosive Environments (Carbonation / Chlorides). Lausanne: Fédération international du béton, fib (2011)
- [FIB15] CEB – FIP Fib - Bulletin No. 76 (div. Autoren): Benchmarking of deemed-to-satisfy provisions in standards. Lausanne: Fédération international du béton, fib (2015)
- [FUNK81] Funke, W.: Blistering of Paint Films. Corrosion Control by Organic Coatings (Leitheiser, H. (Ed.)). Houston: National Association of Corrosion Engineers, NACE (1981)
- [GARC08] Garcia, C.; Lindner, H.; Niemax, K.: Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry - current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development. Journal of Analytical Atomic Spectrometry (2008), Vol. 24, Number 1, pp. 14-26

- [GEH00] Gehlen, C.: Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (2000), Heft 510, Berlin: Beuth-Verlag
- [GEH08] Gehlen, C.; Schießl, P.; Schießl-Pecka, A.: Hintergrundinformationen zum Positionspapier des DAfStb zur Umsetzung des Konzepts von leistungsbezogenen Entwurfsverfahren unter Berücksichtigung von DIN EN 206-1, Anhang J. Beton- und Stahlbetonbau (2008), Vol. 103, Heft 12, S. 840-851
- [GEO01] George, S.C.; Thomas, S.: Transport phenomena through polymeric systems. Progress in Polymer Science 26 (2001), pp. 985-1017
- [GIEL06] Gieler, R.; Dimmig-Osburg, A.: Kunststoffe für den Bautenschutz und die Betoninstandsetzung - Der Baustoff als Werkstoff. Birkhäuser Verlag Basel-Boston-Berlin (2006)
- [GLAS01] Glass, G.K.; Yang, R.; Dickhaus, T.; Buenfeld, N.R.: Backscattered Electron Imaging of the Steel-Concrete-Interface. Corrosion Science 43 (2001), Number 4, pp. 605-610
- [GLAS02] Glass, G.K.; Reddy, B.: The Influence of the Steel-Concrete-Interface on the Risk of Chloride Induced Corrosion Initiation. In: Corrosion of Steel in Reinforced Concrete Structures COST 521, Final Single Project Reports, Luxemburg, (2002), pp. 227-232
- [GRU00] Grundmeier, G.; Schmidt, W.; Stratmann, M.: Corrosion protection by organic coatings: Electrochemical mechanism and novel methods of investigation. Electrochimica Acta 45 (2000), pp. 2515-2533
- [GRU03] Grundmeier, G.; Simões, A.: Corrosion protection by organic coatings. Chapter 5.4, Encyclopedia of Electrochemistry (2003), pp. 500-566
- [HAAR09] Haardt, P.: Schutz und Instandsetzung im Regelungsbereich der ZTV-ING - Brücken an Bundesfernstraßen. Beton (2009), Vol. 59, Issue 12, S. 558-562
- [HAM98] Hamann, C.H.; Vielstich, W.: Elektrochemie. 3. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, (1998)
- [HARN12] Harnisch, J.: Zum zeitabhängigen Verhalten elektrochemischer und morphologischer Kenngrößen bei der chloridinduzierten Korrosion von Stahl in Beton. Dissertation, Institut für Bauforschung (2012), RWTH Aachen
- [HART01] Hartt, W.H.; Lee, S.K.: Extended Exposure and Monitoring of Epoxy-Coated Reinforced Concrete Test Slabs. Prepared for the National Cooperative Highway Research Program (2001), Transportation Research Board, National Research Council, NCHRP Project D10-37A(1)
- [HART94] Hartley, J.: Improving the performance of fusion-bonded epoxy-coated reinforcement. Concrete (1994), Vol. January/February, pp. 12-15
- [HAUS67] Hausmann, D.A.: Steel corrosion in concrete. How does it occur? Materials Protection (1967), 6, pp. 19-23
- [HORN13] Hornbostel, K.; Larsen, C. K.; Geiker, M. R.: Relationship between concrete resistivity and corrosion rate – A literature review. Cement and Concrete Composites (2013), Volume 39, pp. 60-72
- [ISECK87] Isecke, B.: Praktische Erfahrungen mit epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstählen in den USA. Bautenschutz und Bausanierung (1987), 10. Jahrgang, Heft 2, S. 72-78

- [JÄG01] Jäggi, S.: Experimentelle und numerische Modellierung der lokalen Korrosion von Stahl in Beton unter besonderer Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2001
- [KAE90] Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle. 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin (1990)
- [KAH98] Kahhaleh, K.Z. et al.: Corrosion performance of epoxy-coated reinforcement - Marcocell tests. Texas Department of Transportation, Research Report No. 1265-3 (1998)
- [KAT02] Katsikadelis, J.T.: Boundary Elements: Theory and Applications. Elsevier (2002), London
- [KESS15] Keßler, S; Angst, U.; Zintel, M.; Gehlen, C.: Defects in epoxy coated reinforcement and their impact on service life of concrete structures - A study on critical chloride content and macro-cell corrosion. Structural Concrete (2015), Volume 16, Issue 3, pp. 398-405
- [KIT46] Kittelberger, W.W.; Elm, A.C.: Water Immersion Testing of Metal Protective Paints: Role of Osmosis in Water Absorption and Blistering. Journal of Industrial & Engineering Chemistry (1946), Vol. 38. No. 7, pp. 695-699
- [KLO74] Klopfer, H.: Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen, Bauverlag (1974)
- [KNUD08] Knudsen, O.Ø.; Skar, J.I.: Cathodic Disbonding of Epoxy Coatings – Effect of Test Parameters. Corrosion '08, NACE, Houston (2008), Paper no. 08005
- [LAM96] Lampton, B.: Effect of outdoor storage on the condition of epoxy-coated reinforcing bars. Ottawa, Canadian Strategic Highway Research Program (1996), Transportation Association of Canada
- [LAW11] Lawler, J. S.; Krauss, P.D.: 35-Year Field Performance of Epoxy-Coated Reinforcing Bars. Concrete International (2011), November
- [LAY06] Lay, S.: Abschätzung der Wahrscheinlichkeit tausalzinduzierter Bewehrungskorrosion - Baustein eines Systems zum Lebenszyklusmanagement von Stahlbetonbauwerken. In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Heft 568, Beuth-Verlag, Berlin, Dissertation (2006)
- [LEE04] Lee, S.K.; Krauss, P.D.: Long-Term Performance of Epoxy-Coated Steel Reinforcing Steel in Heavy Salt-Contaminated Concrete. Federal Highway Administration, Report FHWA-HRT-04-090 (2004)
- [LEEK90] Leek, D.S.; Poole, A.B.: The breakdown of the passive film on high yield mild steel by chloride ions. In: C.L. Page, K.W.J. Treadway and P.B. Bamforth (Editors), Corrosion of reinforcement in concrete (1990), Elsevier Science Publisher Ltd, London and New York, pp. 65-73
- [LEGG09] Legghe, E. et al.: Correlation between water diffusion and adhesion loss: Study of an epoxy primer on steel. Progress in Organic Coatings 66 (2009), pp. 276-280
- [LEID83] Leidheiser, H.; Wang, W.; Igetoft, L.: The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface. Progress in Organic Coatings (1983), Vol. 11, pp. 19-40

- [LENG99] Leng, A.; Streckel, H.; Stratmann, M.: The delamination of polymeric coatings from steel. Part 1: Calibration of the Kelvinprobe and basic delamination mechanism. *Corrosion Science* (1999), Vol. 41, pp. 436-467
- [LI01] Li, L.; Sagües, A.: Metallurgical Effects on Chloride Ion Corrosion Threshold of Steel in Concrete. Research Report, University of South Florida, Tampa, 2001
- [LI04] Li, L.; Sagües, A.A.: Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions - Effect of specimen size. *Corrosion* 60 (2004), pp. 195-202
- [LUP07] Luping, T.; Gulikers, J.: On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete. *Cement and Concrete Research* (2007), 37, 4, pp. 589-595
- [MAM96] Mammoliti, L.T. et al.: The influence of surface finish of reinforcing steel and pH of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions. *Cement and Concrete Research* 26 (1996), pp. 545-550
- [MAN95] Mansfeld, F.: Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry* (1995), Vol. 25, No. 3, pp. 187-202
- [MCD11] McDonald, D.: Changes that improve performance - A review of 40 years of development of epoxy-coated reinforcing steel. Paper presented at the ACI 123 Tampa (2011), April 03.-07., Tampa, Florida, USA
- [McHA96] McHattie, J.S.; Perez, I.L.; Kehr, J.A.: Factors Affecting Cathodic Disbondment of Epoxy Coatings for Steel Reinforcing Bars. *Cement & Concrete Composites* 18 (1996), pp. 93-103
- [MOER98] Moersch, J.; Gehlen, C.: Korrosionsschutz durch Epoxidharzbeschichtungen. Institut für Bauforschung, Forschungsbericht Nr. 478. Aachen: Technische Hochschule (1998)
- [MOH06] Mohammed, T.U.; Hamada, H.: Corrosion of steel bars in concrete with various steel surface conditions. *ACI Materials Journal* 103 (2006), pp. 233-242
- [MOR99] Morcillo, M.: Soluble salts: Their effect on premature degradation of anticorrosive paints. *Progress in Organic Coatings* 36 (1999), pp. 137-147
- [MÜLL12] Müller, S.: Methodenentwicklung zur orts aufgelösten Untersuchungen und Elementquantifizierung von Gewebeschnitten und von cis-Platin behandelten CHO-Zellen mittels Plasma-Massenspektrometrie nach Laser-Ablation. Dissertation, Fachbereich Chemie (2012), Universität Duisburg-Essen
- [NANO15] NanoFocus AG: Berührungsloses 3D-Oberflächen-Messsystem - μ Surf explorer. NanoFocus AG, Oberhausen, Deutschland. Abgerufen am 10.03.2015:
URL: <http://www.nanofocus.de/produkte/usurf/usurf-explorer>
- [NEFF11] Neff, D.; Harnisch, J.; Beck, M. et al.: Morphology of corrosion products of steel in concrete under macro-cell and self-corrosion conditions. *Materials and Corrosion* (2011), Vol. 62, No.9, pp. 861-871

- [NELS13] Nelson, S.; Tang, L.; Sebastian, R.: Application of LA-ICP-MS for mesoscale chloride profiling in concrete. *Materials and Structures* (2013), Vol. 46, No. 8, pp. 1369-1381
- [NGUY96] Nguyen, T.; Martin, J.W.: Modes and mechanisms of degradation of epoxy-coated reinforcing steel in a marine environment. *Durability of Building Materials and Components 7* (1996), Volume 1
- [NÖG90] Nöggerath, J.: Zur Makroelementkorrosion von Stahl in Beton: Potential- und Stromverteilung in Abhängigkeit verschiedener Einflußgrößen. Dissertation (1990), ETH Zürich.
- [NÜR97] Nürnberger, U.; Beul, W.: Betriebsfestigkeit der Bewehrung von Stahlbeton- und Spannbetonbauteilen unter Berücksichtigung korrosiver Einflüsse. DFG Abschlussbericht (1997), Stuttgart
- [NYG03] Nygaard, P.V.: Effect of Steel-Concrete Interface Defects on the Chloride Threshold for Reinforcement Corrosion. Dissertation (2003), Technical University of Denmark, Copenhagen
- [ÖCHS05] Öchsner, W.P. et al.: Wasseraufnahme von Beschichtungen: Sorptionsisothermen für Wasser in organischen Beschichtungen und deren Einfluss auf die Beschichtungseigenschaften. *Farbe und Lack* (2005), Vol. 111, No 7, S. 42-51
- [OEL06] Oelßner, W.; Berthold, F.; Guth, U.: The iR drop – well-known but often underestimated in electrochemical polarization measurements and corrosion testing. *Materials and Corrosion* (2006), Volume 57, Issue 6, pp. 455-466
- [OLY11] Olympus Soft Imaging Solutions GmbH: User Manual: AnalySIS - Imaging Solutions for Light Microscopy (2011), pp. 145 ff
- [ORLO12] Orłowski, J.: Measuring the layer thicknesses of concrete coatings by mobile NMR - A study on the influence of steel reinforcements. *Construction and Building Materials* 27 (2012), pp. 341-349
- [PAG75] Page, C.L.: Mechanisms of Corrosion Protection in Reinforced Concrete Marine Structures. *Nature* 258 (1975), No. 6, pp. 514-515
- [PER05] Perlo, J.; Casanova, F.; Blümich, B.: Profiles with microscopic resolution by single-sided NMR. *Journal of Magnetic Resonance* 176 (2005), pp. 64-70
- [PERK04] Perkin Elmer (2004): The 30-Minute Guide to ICP-MS. Broschüre. Abgerufen am 25.4.2015:
URL: http://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/tch_icpmsthirtyminuteguide.pdf
- [PIA05] Pianca, F. et al.: The Performance of Epoxy Coated Reinforcement - Experience of The Ontario Ministry of Transportation. Concrete Section of the Engineering Standard Branch - Ontario Ministry of Transportation (2005). Report MERO-009
- [PIET10] Pietschmann, J.: Industrielle Pulverbeschichtung. 3. Aufl., Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag (2010)
- [PIN08] Pincheira, J.A. et al.: Corrosion Protection Performance of Epoxy-Coated Reinforcing Bars. Minnesota Department of Transportation (2008). Report MN/RC 2008-47

- [POU64] Pourbaix, M.: Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der elektrochemischen Korrosionsprüfmethoden und dem Verhalten der Werkstoffe in der Praxis. *Materials and Corrosion* (1964), Heft 10, S. 821-835
- [RAU01] Raupach, M.; Gulikers, J.: Zum Einfluss der kathodischen Reaktion auf die chlorid-induzierte Bewehrungskorrosion. *Materials and Corrosion / Werkstoffe und Korrosion* (2001), 52, 10, S. 766-770
- [RAU92] Raupach, M.: Zur chloridinduzierten Makroelementkorrosion von Stahl in Beton. *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton* (1992), Heft 433, Berlin: Beuth-Verlag
- [RICH01] Richner, R.; Kürsteiner, J.: Einsatz von epoxidharzbeschichteten Bewehrungsstählen im Betonbau. *Astra/AGB Bericht Nr. 557* (2001)
- [RUCK06] Rucker, P.; Beddoe, R.E.; Schießl, P.: Wasser- und Salzhaushalt im Gefüge zementgebundener Baustoffe - Modellierung der auftretenden Mechanismen. *Beton- und Stahlbetonbau* (2006), 101, 6, S. 402-412
- [SAG90] Sagoe-Crentsil, K.K.; Glasser, F.P.: Analysis of the Steel-Concrete-Interface. In: Page, C.L.; Treadaway, K.W.J.; Bamforth, P.B.: *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, Elsevier Science Publishers Ltd., London, 1990
- [SAGÜ08] Sagüés, A. et al.: Corrosion of Epoxy-Coated Rebar in Marine Bridges - A 30 year perspective. Paper No. 4039, Proceedings of the 17th International Corrosion Congress - Corrosion Control in the Service of Society (2008), October 6-10, Las Vegas, USA
- [SAGÜ90] Sagüés, A.; Powers, R.G.: Effect of Concrete Environment on the Corrosion Performance of Epoxy-Coated Reinforcing Steel. *Corrosion* 90, Paper Number 311 (1990), Houston, TX, NACE
- [SAGÜ94] Sagüés, A. et al.: Corrosion of epoxy coated rebar in Florida Bridges. Final Report to Florida Department of Transportation, WPI 0510603 (1994)
- [SCHI07] Schießl, P., Mayer, T.F.: Lebensdauermanagementsystem - Teilprojekt A2. *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton* (2007), Heft 572, Berlin: Beuth-Verlag
- [SCHI12a] Schießl, P. et al.: Dauerhaftigkeitsbemessung von Stahlbetonbauteilen auf Bewehrungskorrosion - Teil 1: Systemparameter der Bewehrungskorrosion. *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton* (2012), Heft 601, Berlin: Beuth-Verlag
- [SCHI12b] Schießl, P. et al.: Dauerhaftigkeitsbemessung von Stahlbetonbauteilen auf Bewehrungskorrosion: Teil 2: Dauerhaftigkeitsbemessung. *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton* (2012), Heft 602, Berlin: Beuth-Verlag
- [SCHI88] Schießl, P.; Raupach, M.: Chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton. In: *Beton-Informationen* (1988), Nr. 3/4, S. 33-45
- [SCHI90] Schießl, P.; Reuter, C.: Anforderungen an epoxidharzbeschichtete Betonstähle. In: Strohbeck, U. (Hrsg.): *Schriftenreihe Praxis Forum* (1990). Technik + Kommunikation, S. 17-34

- [SCHI92] Schießl, P.; Reuter, C.: Bond strength of epoxy-coated reinforcing bars. Proceedings of the International Conference "Bond in Concrete - From Research to Practice" (1992), Riga, Latvia, 15.-17.10.1992, pp. 511-520
- [SCHI94a] Schießl, P.; Brauer, N.; Gehlen, C.: Forschungsvorhaben - Impedanzmessung. Institut für Bauforschung, Forschungsbericht Nr. F360 (1994), RWTH Aachen
- [SCHI96] Schießl, P.; Moersch, J.; Brauer, N.; Gehlen, C.: Untersuchungen zur Korrosionsschutzwirkung von Epoxidharzbeschichtungen auf Betonstählen. Institut für Bauforschung, Forschungsbericht Nr. F480 (1996), RWTH Aachen
- [SCHR97] Schroth, D.: Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie: Eine neue Untersuchungsmethode in der Materialprüfung. MP Materialprüfung - Materialstesting (1997), Vol. 39, Nr. 6, S. 264-266
- [SCHW79] Schwenk, W.: Die Bedeutung der Ionen starker Säuren und Basen bei der Korrosion unlegierter Stähle mit und ohne Beschichtungen. Werkstoffe und Korrosion 30 (1979), S. 34-37
- [SMIT96] Smith, J.L.; Virmani, Y.P.: Performance of Epoxy Coated Rebars in Bridge Decks. Federal Highway Administration (1996), FHWA-RD-96-092, McLean, Virginia
- [SOL00] Soles, C.L.; Yee, A.F.: A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 38 (2000), pp. 792-802
- [SOR09] Sørensen, P.A.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K.; Weinell, C.E.: Influence of Substrate Topography on Cathodic Delamination of Anticorrosive Coatings. Progress in Organic Coatings (2009), Vol. 64, pp. 142-149
- [SOR10] Sørensen, P.A.; Dam-Johansen, K.; Weinell, C.E.; Kiil, S.: Cathodic delamination: Quantification of ionic transport rates along coating-steel interfaces. Progress in Organic Coatings (2010), Vol. 68, pp. 70-78
- [STA01] Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton – Der Baustoff als Werkstoff. Birkhäuser-Verlag, Berlin, 2001
- [STERN57] Stern, M., Geary, A.L.: Electrochemical Polarization - A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. Journal of the Electrochemical Society (1957), Vol. 104, pp. 56-63
- [STERN58] Stern, M.: Surface Area Relationships in Polarization and Corrosion. In: Corrosion 14 (1958), July, pp. 43-46
- [STRA94] Stratmann, M.; Feser, R.; Lang, A.: Corrosion protection by organic films. Electrochimica Acta (1994), Vol. 39, No. 8-9, pp. 1207-1214
- [STUR10] Sturgeon, W.J. et al.: Rapid Macrocell Tests of ASTM A775, A615 and A1035 Reinforcing Bars. Structural Engineering and Engineering Materials, SL Report 10-4, University of Kansas Center for Research Inc., Lawrence Kansas (2010)
- [TANG96] Tang, L.: Chloride Transport in Concrete - Measurement and Prediction. Dissertation, Chalmers University of Technology (1996)
- [THOM04] Thomas, R.: Practical Guide to ICP-MS. Marcel Dekker Inc. (2004), New York, USA

- [TUU82] Tuutti, K.: Corrosion of steel in concrete. Research report No. 4, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm (1982)
- [WAP06] Wapner, K.: Grenzflächenchemische und elektrochemische Untersuchungen zur Haftung und Enthftung an modifizierten Klebstoff/Metall-Grenzflächen. Dissertation, Fakultät für Chemie (2006), Ruhr-Universität Bochum
- [WAR12] Warkus, J.: Einfluss der Bauteilgeometrie auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Stahl in Beton bei Makroelementbildung. Dissertation, Institut für Bauforschung (2012), RWTH Aachen
- [WET89] Wetjen, P.: Über die Diffusion von Wasser in kaltaushärtenden glasfaserverstärkten Epoxidharzen. VDI Düsseldorf – In: Fortschritt-Berichte Reihe 5 (1989), Nr. 159
- [WEY99] Weydert, R.; Gehlen, C.: Electrolytic resistivity of cover concrete: Relevance, measurement and interpretation. Durability of Building Materials and Components 8 (Volume One), Edited by M.A. Lacasse and D.J. Vanier (1999), NRC Research Press, Ottawa, Canada
- [WIJ95] Wijmans, J.G.; Baker, R.W.: The solution-diffusion model: A review. Journal of Membrane Science 107 (1995), pp. 1-21
- [WOL09] Wolff, L.: Mechanismen der Blasenbildung bei Reaktionsharzbeschichtungen auf Beton. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (2009), Heft 576, Berlin: Beuth-Verlag
- [WOL91] Wolff, R.; Mießeler, H.J.: Die Brücke Schießbergstraße in Leverkusen. Beton 4/91 (1991)
- [WRO92] Wroblowa, H. S.: Intermediate products of atmospheric oxygen reduction and the integrity of metal-organic coating interface. Journal of Electroanalytical Chemistry (1992), Volume 339, Issues 1-2, pp. 31-40
- [YON88] Yonezawa, T.; Ashworth, V.; Procter, R.P.M.: Pore solution composition and chloride effects on the corrosion of steel in concrete. Corrosion Engineering 44 (1988), pp. 489-499
- [ZEM96] Zemajtis, J.; Weyers, R.E.; Sprinkel, M.; McKeel, W.T.: Epoxy-Coated Reinforcement - A Historical Performance Review. Virginia Department of Transportation, Report No. VTRC 97-IR1 (1996)
- [ZHOU99] Zhou, J.; Lucas, J.P.: Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: The nature of water in epoxy. Polymer 40 (1999), pp. 5505-5512
- [ZIM00] Zimmermann, L.: Korrosionsinitiierender Chloridgehalt von Stahl in Beton. Dissertation, ETH Nr. 13870, ETH Zürich (2000)
- [ZINT11] Zintel, M.; Gehlen, C.; Prust, P.: Epoxy-coated reinforcement – Life cycle cost considerations. Proceedings of Concrete Solutions (2011), 4th International Conference on Concrete Repair, Dresden, Germany, 26-28 September
- [ZINT14] Zintel, M.; Angst, U.; Keßler, S.; Gehlen, C.: Epoxidharzbeschichtete Bewehrung - Neue Erkenntnisse nach 2 Jahrzehnten Praxiserfahrung. Beton- und Stahlbetonbau (2014), Volume 109, Issue 1, S. 3-14

Anhang

ANHANG A: Normen- und Richtlinienvergleich zu ECR

Anforderungen	DIBt-Richtlinie (1990)	ASTM 775/A 775M (2007)	BS ISO 14656 (1999) BS ISO 14654 (1999)	ASTRA – Richtlinie (1991)	CUR Recommendation 29 (1992)
Pulveridentifikation	DSC, TG, IR	-	-	DSC, IR	-
Diffusion ¹⁾	- H ₂ O-Diffusion - H ₂ O-Aufnahme	- Chloriddiffusion	- Chloriddiffusion	- H ₂ O-Diffusion - H ₂ O-Aufnahme	-
Beständigkeit	- 10 % NaOH - Auslagerungsversuche (freie und einbetonierte Stähle)	- Destilliertes Wasser - 3 M CaCl ₂ - 3 M NaOH - 3 M Ca(OH) ₂	- destilliertes Wasser - 3 % NaOH - 0,3 KOH + 0,05 N NaOH - 0,3 N KOH + 0,05 N NaOH + 3 % NaCl	- 10 % NaOH - Auslagerungsversuche (freie und einbetonierte Stähle)	- 3 M CaCl ₂ - 3 M NaOH - Ca(OH) ₂ + CaSO ₄ + H ₂ O + 0,5 M CaCl ₂
Qualität der Applikation	- Heißwassertest - MIBK-Test	-	-	- Heißwassertest - MIBK-Test	-
Schichtdicke	130...300 µm min. 80 µm an Rippenkanten; auf und zwischen den Rippen gemessen	d _s < 19 mm: 175...300 µm d _s ≥ 19 mm: 175...400 µm Messung zwischen den Rippen -> Durchschnitt von beiden Seiten	170...300 µm Messung zwischen den Rippen -> Durchschnitt von beiden Seiten	130...300 µm min. 80 µm an Rippenkanten; auf und zwischen den Rippen gemessen	130...300 µm Messung zwischen den Rippen -> Durchschnitt von beiden Seiten
Verhalten im einbetonierten Zustand	Ausziehversuche (Kurz- und Langzeitverhalten)	Ausziehversuch (Kurzzeitverhalten)	-	Ausziehversuche (Kurz- und Langzeitverhalten)	-
Reparationsbeschichtung	Gleiche Eigenschaften Standardbeschichtung	Gleiche Eigenschaften Standardbeschichtung	Gleiche Eigenschaften Standardbeschichtung	Gleiche Eigenschaften Standardbeschichtung	Gleiche Eigenschaften Standardbeschichtung

¹⁾ Versuche an freien Filmen

²⁾ Versuche an epoxidharzbeschichteten Flachstahlproben

Bild A-1: Gegenüberstellung der Anforderungen der einzelnen Normen und Richtlinien

Anforderungen	DIBt-Richtlinie (1990)	ASTM 775/A 775M (2007)	BS ISO 14656 (1999) BS ISO 14654 (1999)	ASTRA – Richtlinie (1991)	CUR Recommendation 29 (1992)
Biegefähigkeit	(T = + 5 °C) Prüfung (120°) d _{br} = 4 · d _s (d _s < 20 mm) d _{br} = 6 · d _s (d _s ≥ 20 mm) Zusätzliches Biegen nach 3 monatiger Auslagerung im Freien baupraktische Anwendung (120°) d _{br} = 6 · d _s (d _s < 20 mm) d _{br} = 8 · d _s (d _s ≥ 20 mm)	(T = 24 ± 2°C) Prüfung und baupraktische Anwendung (180°) d _{br} = 8 · d _s (d _s < 43 mm) d _{br} = 10 · d _s (d _s ≥ 43 mm)	(T = 17...30 °C) Prüfung und baupraktische Anwendung (180°) d _{br} = 6 · d _s	(T = + 5 °C) Prüfung und baupraktische Anwendung (120°) d _{br} = 4 · d _s (d _s < 20 mm) d _{br} = 6 · d _s (d _s ≥ 20 mm)	(T = 20...30 °C) Prüfung und baupraktische Anwendung (120°) d _{br} = 8 · d _s
Porentest	- max. 6 Poren/m - Hochspannungs-detektor	- max. 3 Poren/m - Niederspannungs-detektor	- max. 4 Poren/m - Niederspannungs-detektor	- max. 6 Poren/m - Niederspannungs-detektor	- max. 5 Poren/m - Niederspannungs-detektor
Zulässige Fehlstellen	< 25 mm ² < 0,5 % / 1 m	< 2,0 % / 0,3 m	< 0,5 % / 1 m	< 25 mm ²	< 1,0 % / 1 m
Korrosionsschutz	- Salzprüfertest - Kathodische Enthaftung	- Salzprüfertest - Kathodische Enthaftung	- Salzprüfertest - Kathodische Enthaftung	- Salzprüfertest - Kathodische Enthaftung	Kathodische Enthaftung
Anfälligkeit für mechanische Verletzung	- Impacttest	Impacttest	Impacttest	Impacttest	Impacttest
Beschichtungstest	-	Abreib-Test ²⁾	Abreib-Test ²⁾	-	-

¹⁾ Versuche an freien Filmen

²⁾ Versuche an epoxidharzbeschichteten Flachstahlproben

Bild A-2: Gegenüberstellung der Anforderungen der einzelnen Normen und Richtlinien (Fortsetzung)

ANHANG B: Verwendete Betone und Betonporenlösung

Betone mit Chloridzugabe

Bezeichnung	CEM I_0,45_4% CI	CEM I_0,55_4% CI	CEM III/A_0,45_4% CI	CEM III/A_0,55_4% CI
Versuchsbezeichnung	Gravimetrie, Beschichtungswiderstand, NMR	Gravimetrie, Beschichtungswiderstand, NMR, Makrokorrosionsversuche, Kathodische Entfaltungversuche	Gravimetrie, Beschichtungswiderstand	Gravimetrie, Beschichtungswiderstand
Zementart ¹⁾	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	CEM III/A 42,5 N-NA	CEM III/A 42,5 N-NA
Zementgehalt [kg/m ³]		360		
w/z-Wert [-]	0,45	0,55	0,45	0,55
Gesteinskörnung 0 / 4 mm [kg/m ³] ²⁾	887,95	841,98	887,95	841,98
Gesteinskörnung 4 / 8 mm [kg/m ³] ²⁾	479,27	454,46	479,27	454,46
Gesteinskörnung 8 / 16 mm [kg/m ³] ²⁾	531,14	503,64	531,14	503,64
NaCl [kg/m ³]		18,98		
CaCl ₂ (getrocknet) [kg/m ³]		5,96		
LP-Gehalt [%]		1,5		
Mittlere Rohdichte [kg/m ³]	-	2371	-	2393
Mittlere 28d Würfeldruckfestigkeit [N/mm ²]	-	44,0	-	41,0

Betone ohne Chloridzugabe

Bezeichnung	CEM I_0,55	DSV-Balken
Versuchsbezeichnung	Makrokorrosionsversuche	ECR unter Dauerschwingbeanspruchung
Zementart ¹⁾	CEM I 42,5 R	CEM I 52,5 R - NA
Zementgehalt [kg/m ³]		360
w/z-Wert [-]	0,55	0,50
Gesteinskörnung 0 / 4 mm [kg/m ³] ²⁾	856,70	879,68
Gesteinskörnung 4 / 8 mm [kg/m ³] ²⁾	462,40	474,80
Gesteinskörnung 8 / 16 mm [kg/m ³] ²⁾	512,44	526,19
LP-Gehalt [%]		1,5
Mittlere Rohdichte [kg/m ³]	2420	2435
Mittlere 28d Würfeldruckfestigkeit [N/mm ²]	44,5	57,50

1) Zementhersteller: HeidelbergCement AG

2) Münchner Moräne-Sand, Fa. Glück

Künstliche Betonporenlösung (PL)

Betonporenlösung mit 3 M.-% Chloridzugabe (PL mit Cl)
16,8 g/l KOH + 2,0 g/l NaOH + 44,27 g/l NaCl + 6,52 g/l CaCl ₂ + 2 g/l Ca(OH) ₂
Betonporenlösung ohne Chloridzugabe (PL ohne Cl)
16,8 g/l KOH + 2,0 g/l NaOH + 2 g/l Ca(OH) ₂

Bild A-3: Informationen zu verwendeten Betonen und künstlichen Betonporenlösungen

ANHANG C: NMR

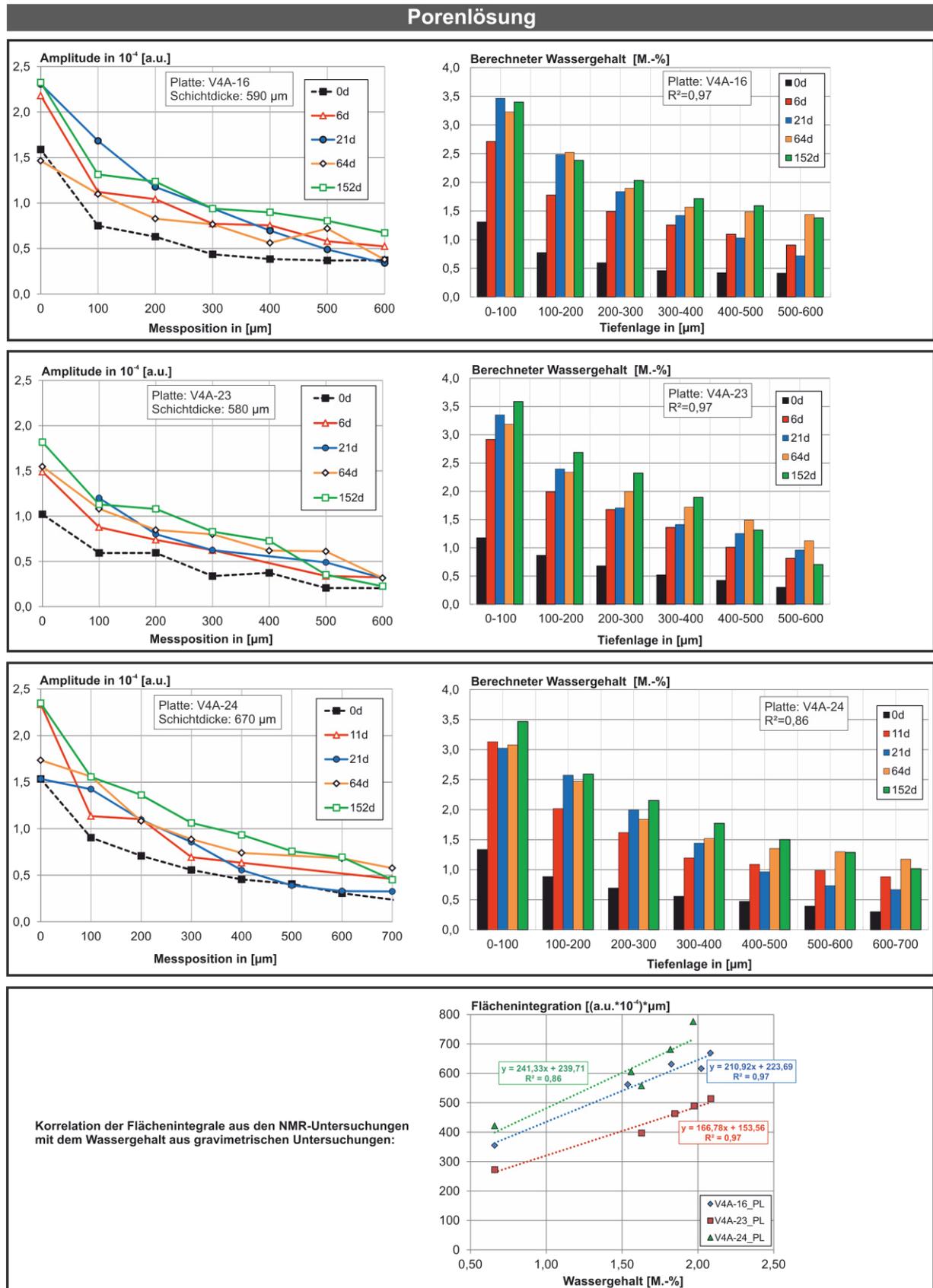


Bild A-4: NMR-Ergebnisse zur zeitlichen Entwicklung von Feuchteprofilen und hieraus berechneter Wassergehalte beschichteter Edelstahlplatten in künstlicher Porenlösung (PL)

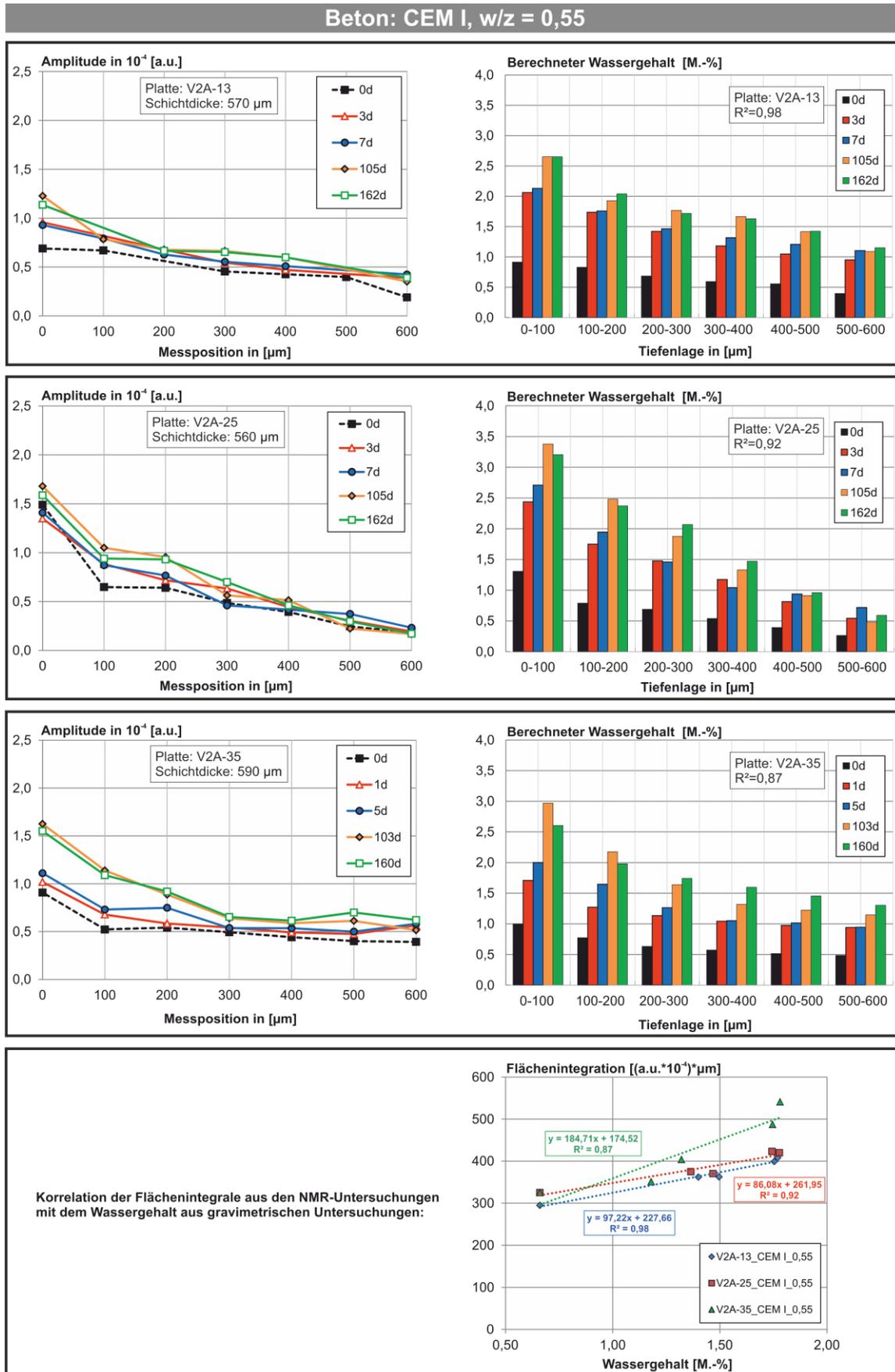


Bild A-5: NMR-Ergebnisse zur zeitlichen Entwicklung von Feuchteprofilen und hieraus berechneter Wassergehalte beschichteter Edelstahlplatten in Beton CEM I, w/z-Wert = 0,55.

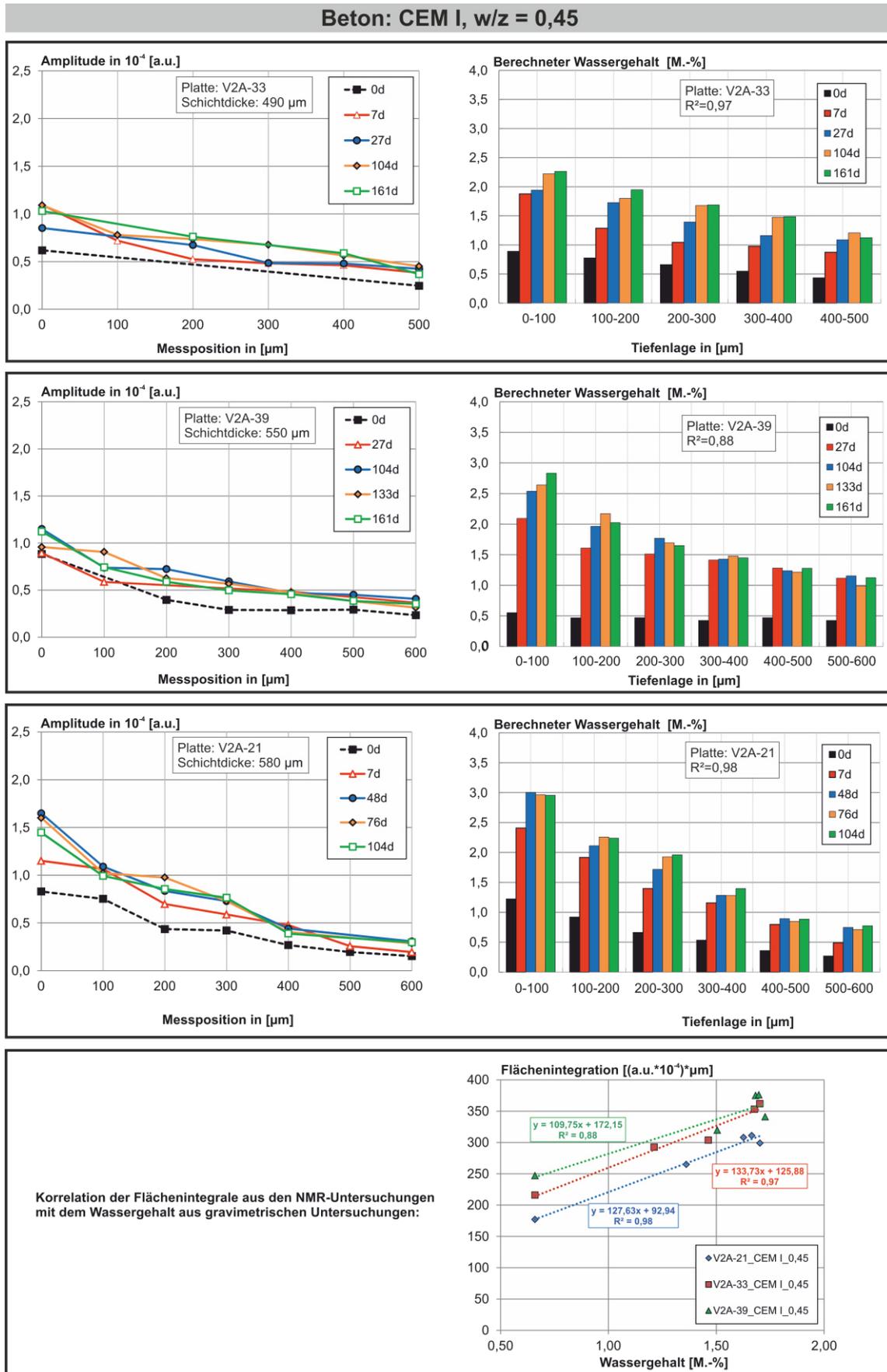


Bild A-6: NMR-Ergebnisse zur zeitlichen Entwicklung von Feuchteprofilen und hieraus berechneter Wassergehalte beschichteter Edelstahlplatten in Beton CEM I, w/z-Wert = 0,45.

ANHANG D: LASERABLATION

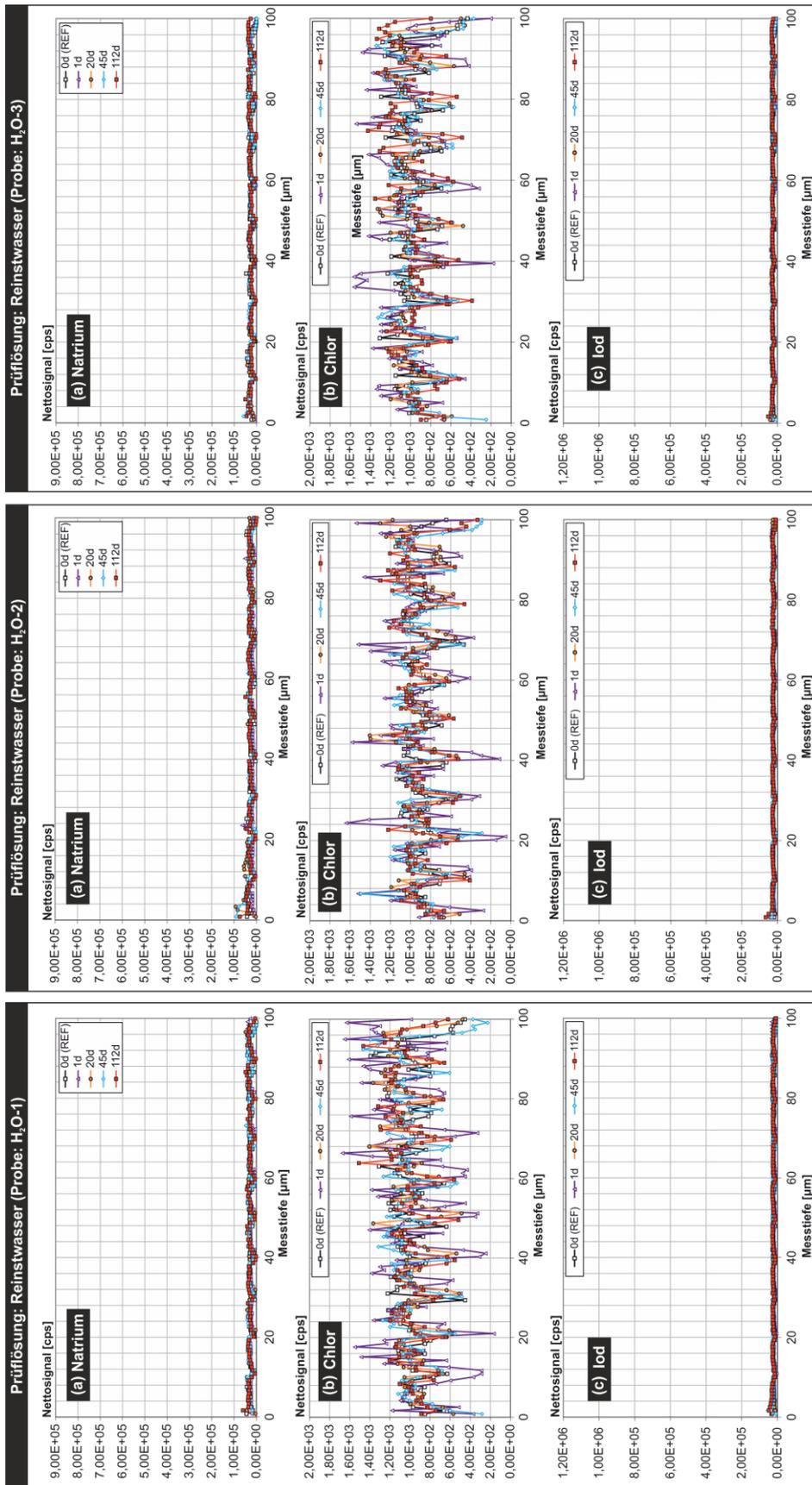


Bild A-7: Vergleich via LA-ICP-MS ermittelter tiefenabhängiger Nettsignale verschiedener Ionen der Prüferie H₂O-1 bis 3: (a) Natrium (Na²³), (b) Chlorid (Cl³⁵), (c) Iodid (I¹²⁷)

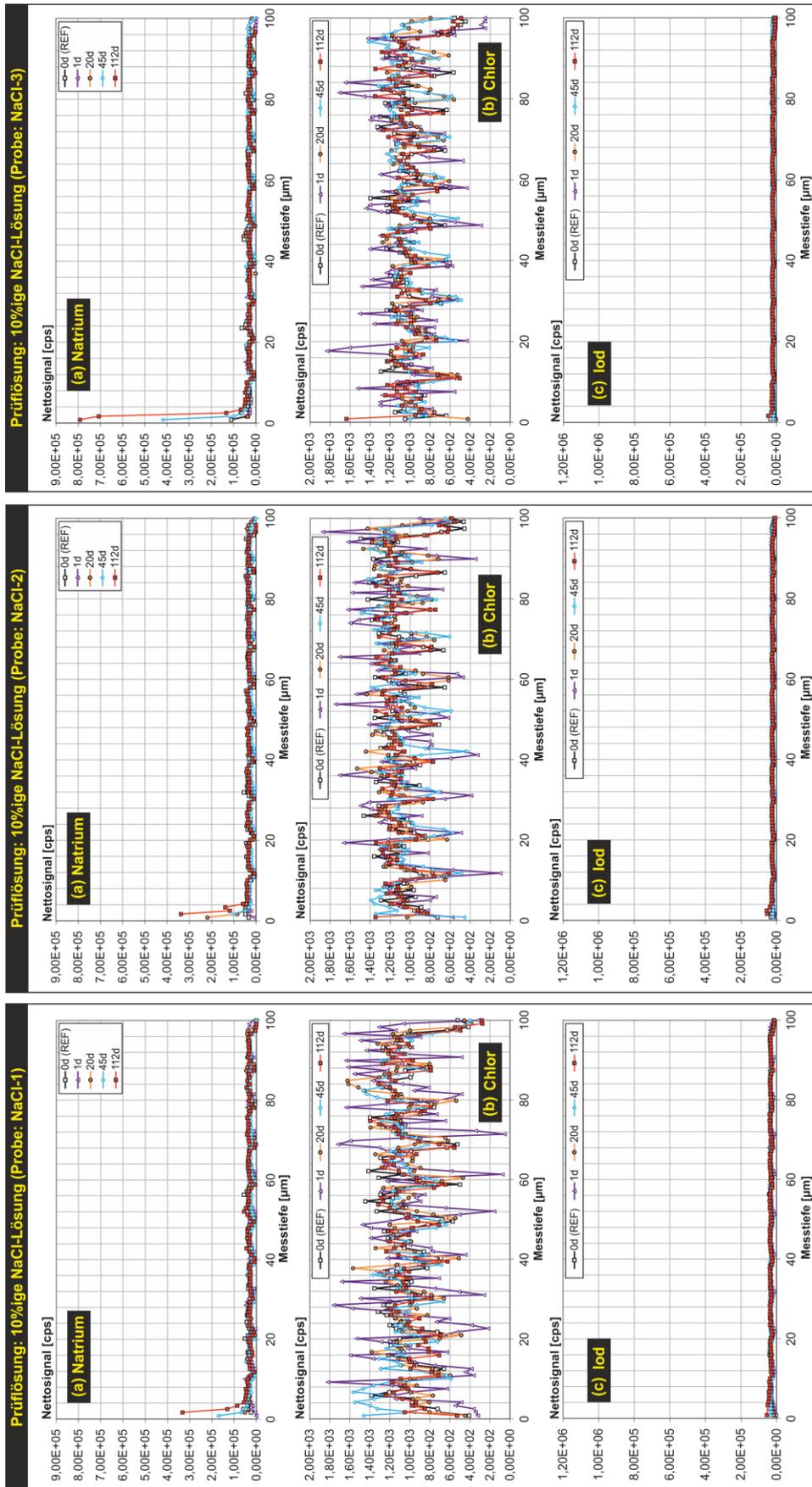


Bild A-8: Vergleich via LA-ICP-MS ermittelter tiefenabhängiger Nettsignale verschiedener Ionen der Prüfserie NaCl-1 bis 3: (a) Natrium (Na^{23}), (b) Chlorid (Cl^{35}), (c) Iodid (I^{127})

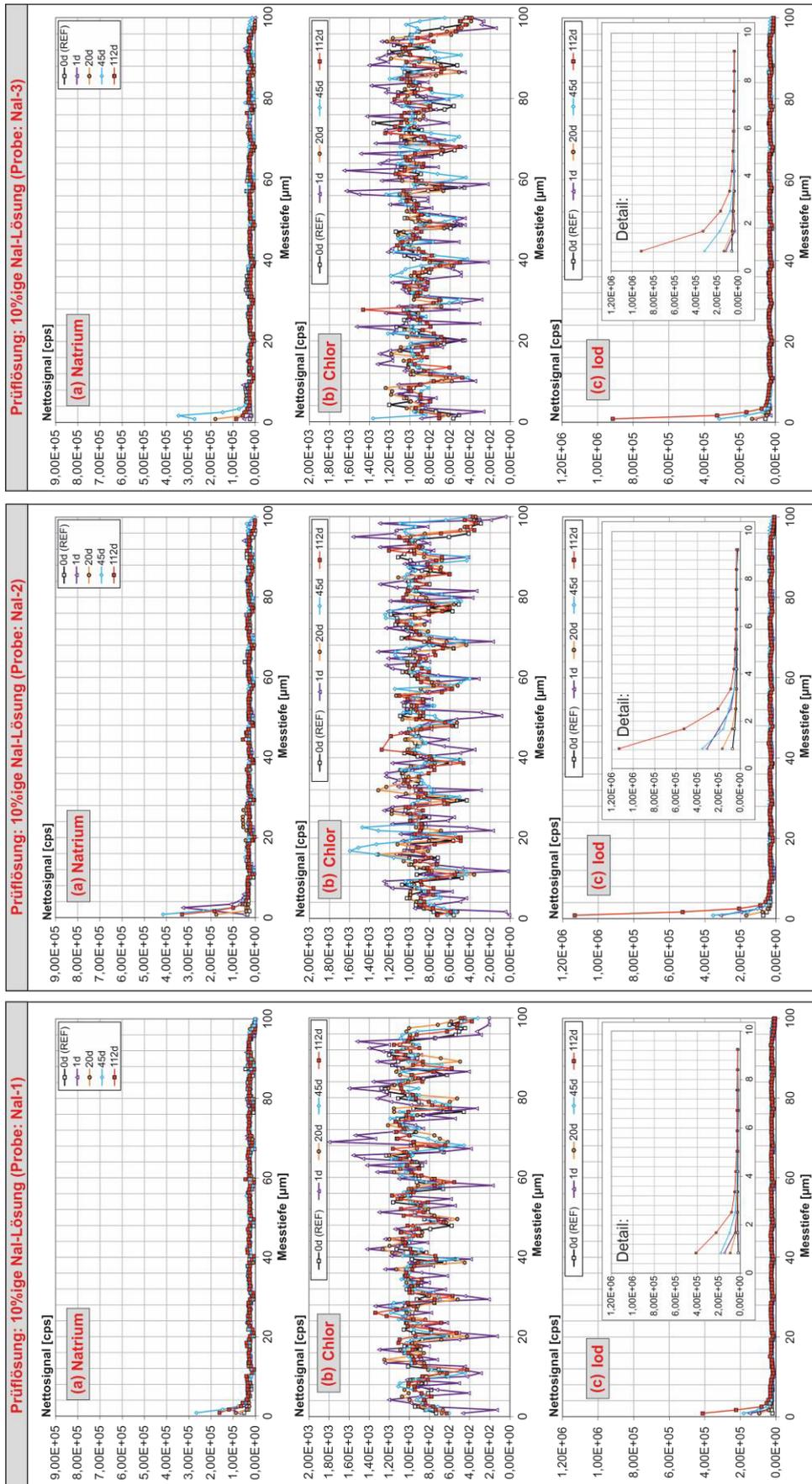


Bild A-9: Vergleich via LA-ICP-MS ermittelter tiefenabhängiger Nettosignale verschiedener Ionen der Prüferie NaI-1 bis 3: (a) Natrium (Na^{23}), (b) Chlorid (Cl^{35}), (c) Iodid (I^{127})

ANHANG E: Makrokorrosionsversuche

Details zu künstlich eingebrachten Fehlstellen in Makrokorrosionsversuchen

(a) Vergleich der Nenn- und Ist-Durchmesser verwendeter Bohrer und durchgeführter Bohrungen

Nenndurchmesser der Bohrer D_{Nenn}	Mittlerer Ist-Durchmesser der Bohrung am Stab D_{Ist} ¹⁾	Rechnerische Fläche der Bohrung infolge D_{Ist}
[mm]	[mm]	[mm ²]
0,5	0,48	0,18
0,7	0,68	0,36
1,0	0,97	0,73
1,2	1,15	1,05
1,5	1,46	1,67
2,0	1,88	2,77
2,3	2,29	4,12
3,0	2,88	6,51
5,0	4,80	18,10
6,0	5,76	26,06
7,5	7,12	39,83
8,5	8,01	50,37

1) Mittelwert aus 3 Einzelmessungen

(b) Fehlstellenverhältnisse in Betonversuchen

Betonserien	Fehlstellen- flächenanteil	Nenndurchmesser der Fehlstellenbohrungen		Relevante Anodenfläche A	Relevante Kathodenfläche K	K/A
		Anode	Kathode			
	[%]	[mm]	[mm]	[mm ²]	[mm ²]	[-]
B	0,01	1 x 1,2	3 x 0,7	1,05	1,09	1,0
C	0,04	1 x 2,3	1 x 1,2 + 2 x 1,5	4,12	4,39	1,1
D	0,50	1 x 8,5	3 x 5,0	50,37	54,29	1,1
Mikrokorrosion	0,01	1 x 1,2	1 x 1,2	1,05	1,05	1,0

(c) Fehlstellenverhältnisse in Lösungsversuchen

Lösungsserien	Fehlstellen- flächenanteil	Nenndurchmesser der Fehlstellenbohrungen		Relevante Anodenfläche A	Relevante Kathodenfläche K	K/A
		Anode	Kathode			
	[%]	[mm]	[mm]	[mm ²]	[mm ²]	[-]
B	0,01	1 x 1,0	1 x 0,7 + 2 x 0,5	0,73	0,73	1,0
C	0,04	1 x 2,0	3 x 1,2	2,77	3,14	1,1
D	0,50	1 x 7,5	1 x 6,0 + 2 x 3,0	39,83	39,09	1,0
Mikrokorrosion	0,01	1 x 1,0	-	0,73	-	-

Bild A-10: Tabellen mit Details zu künstlich eingebrachten Fehlstellen in Makrokorrosionsversuchen

(a) Vergleich der Nenn- und Ist-Durchmesser verwendeter Bohrer und durchgeführter Bohrungen

(b) Fehlstellenflächenverhältnisse in Betonversuchen auf Grundlage von Ist-Bohrlochdurchmessern

(c) Fehlstellenflächenverhältnisse in Lösungsversuchen auf Grundlage von Ist-Bohrlochdurchmessern

makrokorrosionsversuche in Lösung: Details zu verwendeten Anoden- und Kathodenflächen

Anoden

Versuchsart	ECR / BSt	Serienbezeichnung	Initiale Feinstellenfläche [%]	Nenn Durchmesser Bohrungen [mm]	Probenbezeichnung	Mantelfläche der initialen Bohrungen (Bd)		Gesamte Enthüllung nach 415d (Mikr aus Anoden- und Kathodenflächen) [mm²]	Anodenfläche nach Versuchsende (415d) [mm²]	Funktion des Anodenwachstums (y=c·mx)		Kathodenfläche nach Versuchsende (415d) [mm²]	Funktion des Kathodenwachstums (y=c·mx)		Kathoden-zu-Anodenverhältnis (KA) nach 415d Mittelwert	
						Gesamtläche (Kegeelvolumen) [mm²]	Anodischer Teil (rechnerisch) [mm²]			Startpunkt c [mm²]	Steigung m		Startpunkt c [mm²]	Steigung m		
Lösung	ECR	A	0	-	A1 Anode	-	-	0	0	-	-	0	-	-	-	
					A2 Anode	-	-	6432	0	-	-	-	-	-	-	-
					A3 Anode	5,28	2,27	5019	39970	0	0,863	651,86	0	0	14,535	15,09
		B	0,01	1 x 1,0	B1 Kathode	2,41	1,03	6603	30738	3,01	0,767	471,60	2,27	11,348	15,33	
					B2 Kathode	1,17	0,76	2334	19539	1,37	0,689	649,06	1,03	15,459	32,80	
					B3 Kathode	3,28	1,19	4592	25039	3,01	0,827	1084,17	1,79	4,358	6,33	
		C	0,04	1 x 2,0	C1 Kathode	3,28	1,19	4592	65935	3,01	0,827	1084,17	1,79	4,358	6,33	
					C2 Kathode	4,13	1,77	4730	65935	3,01	0,827	1084,17	1,79	4,358	6,33	
					C3 Kathode	4,13	1,77	4730	20907	2,36	0,521	4520,76	3,64	10,420	6,48	
		D	0,50	1 x 7,5	D1 Anode	70,95	30,09	3936	23434	39,98	0,600	4102,72	30,09	9,814	17,51	
					D2 Anode	69,97	29,19	3478	26965	34,78	0,592	3348,74	29,19	8,006	12,42	
					D3 Anode	72,42	31,10	4131	29008	41,31	0,627	5045,20	31,10	12,092	17,39	
		Eigenkorrosion (F)	0,01	1 x 1,0	F1	0,98	0,56	8346	42949	0,56	1,080	7916,03	0,42	19,074	18,43	
F2	0,98				0,56	8346	29238	1,30	0,658	4146,12	0,98	9,988	16,80			
F3	0,92				0,35	3937	16732	0,47	0,422	3769,13	0,35	167,92	22,45			
BSt	REF	-	REF1 Anode	-	-	-	53652,6	53652,6	0	5378,99	5378,99	0	1,00			
			REF2 Anode	-	-	-	7046,45	7046,45	0	3697,80	3697,80	0	0,52			
			REF3 Anode	-	-	-	6205,54	6205,54	0	4538,71	4538,71	0	0,73			

Kathoden

Versuchsart	ECR / BSt	Serienbezeichnung	Initiale Feinstellenfläche [%]	Nenn Durchmesser Bohrungen [mm]	Probenbezeichnung	Gesamte Enthüllung nach 415d (100% Kathodenfläche) [mm²]	Funktion des Kathodenwachstums (y=c·mx)	
							Startpunkt c [mm²]	Steigung m
Lösung	ECR	A	0	-	A1 Kathode	0	0	0
					A2 Kathode	0	0	0
					A3 Kathode	5843,36	0	14,080
		B	0,01	1 x 0,7 x 2 x 0,5	B1 Kathode	3789,91	0,78	9,082
					B2 Kathode	4335,40	0,78	10,445
					B3 Kathode	4523,89	0,78	10,899
		C	0,04	3 x 1,2	C1 Kathode	4523,89	3,39	10,899
					C2 Kathode	4335,40	3,39	10,439
					C3 Kathode	4523,89	3,39	10,899
D	0,50	1 x 0,0 x 2 x 3,0	D1 Kathode	4900,88	42,41	11,707		
			D2 Kathode	4523,89	42,41	10,799		
			D3 Kathode	4523,89	42,41	10,799		
BSt	REF	-	REF1 Kathode	10744,25	10744,25	0		
			REF2 Kathode	10744,25	10744,25	0		
			REF3 Kathode	10744,25	10744,25	0		

Bild A-11: Makrokorrosionsversuche in Lösung: Details zu verwendeten Anoden- und Kathodenflächen

Makrokorrosionsversuche in Beton: Details zu verwendeten Anoden- und Kathodenflächen

Versuchsart	ECR / BSt	Serienbezeichnung	Initiale Fehlstellenfläche [%]	Nenn Durchmesser Bohrungen [mm]	Probenbezeichnung	Mantelfläche der initialen Bohrungen (I ₀)		Gesamte Entbahrung nach 415d (Mk. aus Anoden- und Kathodenflächen) [mm²]	Anodenfläche nach Versuchsende (415d)		Funktion des Anodenwachstums (y=c+mx)		Kathodenfläche nach Versuchsende (415d)		Funktion des Kathodenwachstums (y=c+mx)		Kathoden- zu Anodenverhältnis (K/A) nach 415d		
						Gesamtläche (Requivolumen) [mm²]	Kathodischer Teil (rechnerisch) [mm²]		Anodischer Teil (rechnerisch) [mm²]	Startpunkt c [mm²]	Steigung m [mm²]	Startpunkt c [mm²]	Steigung m [mm²]	Startpunkt c [mm²]	Steigung m [mm²]	Einzelwerte	Mittelwert		
Beton	A	A1 Anode	0	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	
		A2 Anode																	
		A3 Anode																	
		B1 Anode	0,01	1 x 1,2	1,17	1,00	0,17	12	6,77	38,79	0,18	0,016	5,42	1,00	0,011	0,80	1,10		
		B2 Anode			1,27	1,09	0,18	76	661,14	0,21	1,593	1,09	37,31	1,23	2,444	0,96	1,54		
		B3 Anode			1,44	1,23	0,21	1677	25,00	0,18	0,960	1,06	20,57	1,23	2,444	0,82	1,24		
	C	C1 Anode	0,04	1 x 2,3	1,93	1,65	0,28	1907	637,47	0,28	1,535	1,65	1269,63	1,65	3,055	1,99	1,24		
		C2 Anode			1,70	1,45	0,24	85	45,02	0,24	1,08	40,31	1,45	0,094	0,90	1,39			
		D1 Anode	0,50	1 x 8,5	73,03	62,50	10,53	4781	2003,52	11,05	6,336	62,50	2777,46	62,50	7,596	1,22	1,33		
		D2 Anode			76,66	65,60	11,05	5858	2640,57	11,05	6,336	65,60	3145,92	65,60	7,435	1,39			
		D3 Anode			70,39	60,24	10,15	5411	2265,15	10,15	5,434	60,24	3145,92	60,24	7,435	1,39			
		F1 Anode			2,11	1,80	0,30	35	18,80	0,30	0,644	1,80	16,63	1,80	0,096	0,89	0,93		
BSt	REF1 Anode	-	-	-	-	-	-	1997,60	0	0,090	1,80	35,96	1,80	0,053	0,96	4,68			
	REF2 Anode							1460,97	0	0	8318,13	0	0	6,74	5,94				
	REF3 Anode							1531,01	0	0	9776,72	0	0	6,39					

Kathoden

Versuchsart	ECR / BSt	Serienbezeichnung	Initiale Fehlstellenfläche [%]	Nenn Durchmesser Bohrungen [mm]	Probenbezeichnung	Gesamte Entbahrung nach 415d (100% Kathodenfläche)		Funktion des Kathodenwachstums (y=c+mx)	
						Gesamtläche [mm²]	Kathodischer Teil (rechnerisch) [mm²]	Startpunkt c [mm²]	Steigung m [mm²]
Beton	A	A1 Kathode	0	-	-	0	0	0	0
		A2 Kathode							
		A3 Kathode							
	B	B1 Kathode	0,01	3 x 0,7	63,47	1,16	0,150	1,16	0,665
		B2 Kathode			28,47	1,16	0,079	1,16	0,079
		B3 Kathode			34,02	1,16	0,079	1,16	0,079
C	C1 Kathode	0,04	1 x 1,2 + 2 x 1,5	79,90	4,67	0,181	4,67	0,181	
	C2 Kathode			53,26	4,67	0,117	4,67	0,134	
	C3 Kathode			60,24	4,67	0,117	4,67	0,134	
D	D1 Kathode	0,50	3 x 5,0	2735,24	58,91	6,449	58,91	6,643	
	D2 Kathode			2915,65	58,91	4,030	58,91	4,030	
	D3 Kathode			1731,27	58,91	0,129	58,91	0,078	
BSt	REF1 Kathode	-	1 x 1,2	33,56	1,16	0,078	1,16	0,078	
	REF2 Kathode			11309,73	11309,73	0	11309,73	0	
	REF3 Kathode			11309,73	11309,73	0	11309,73	0	

Bild A-12: Makrokorrosionsversuche in Beton: Details zu verwendeten Anoden- und Kathodenflächen

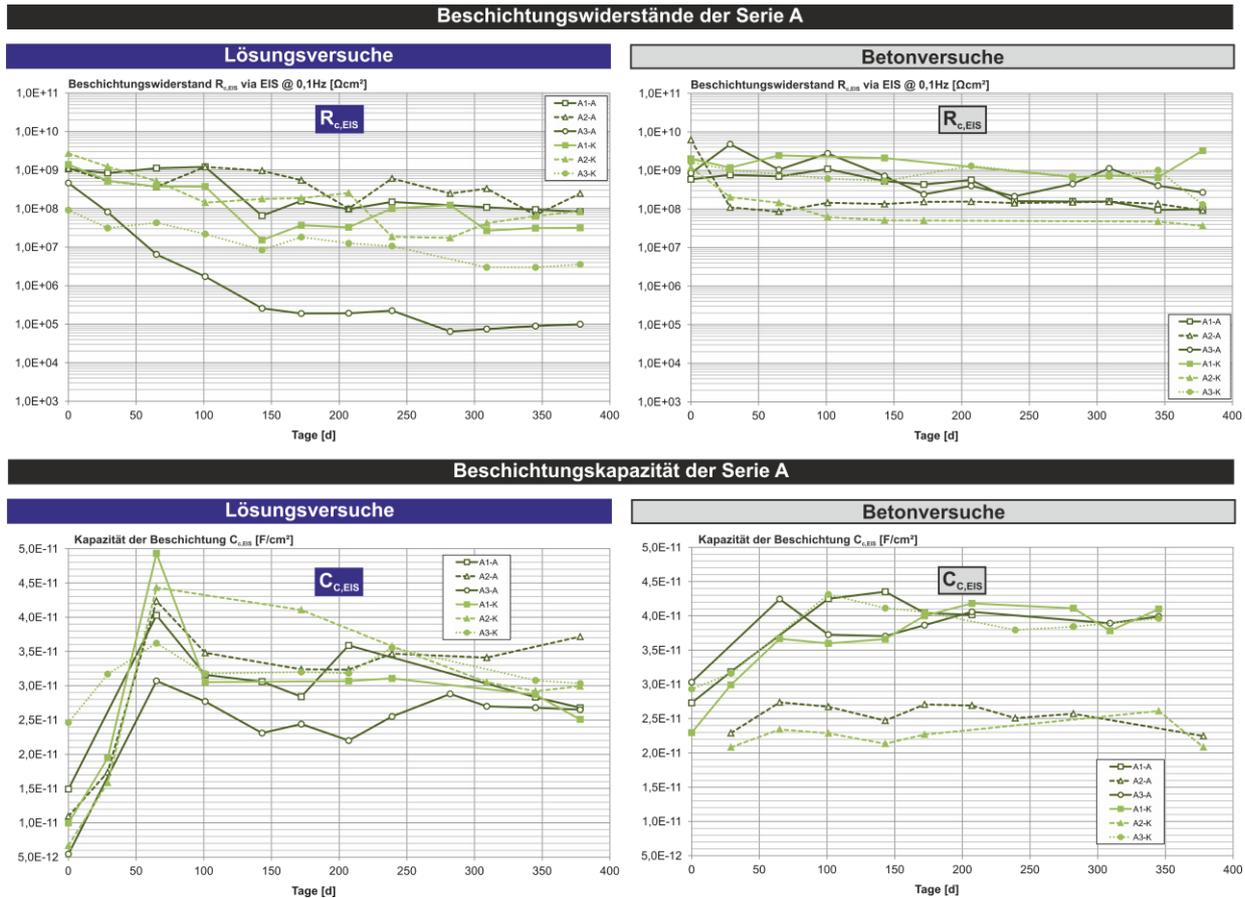


Bild A-13: Oben: Zeitliche Entwicklung via EIS ermittelter Beschichtungswiderstände in Lösung (links) und in Beton (rechts)
 Unten: Zeitliche Entwicklung via EIS ermittelter Beschichtungskapazitäten in Lösung (links) und in Beton (rechts)

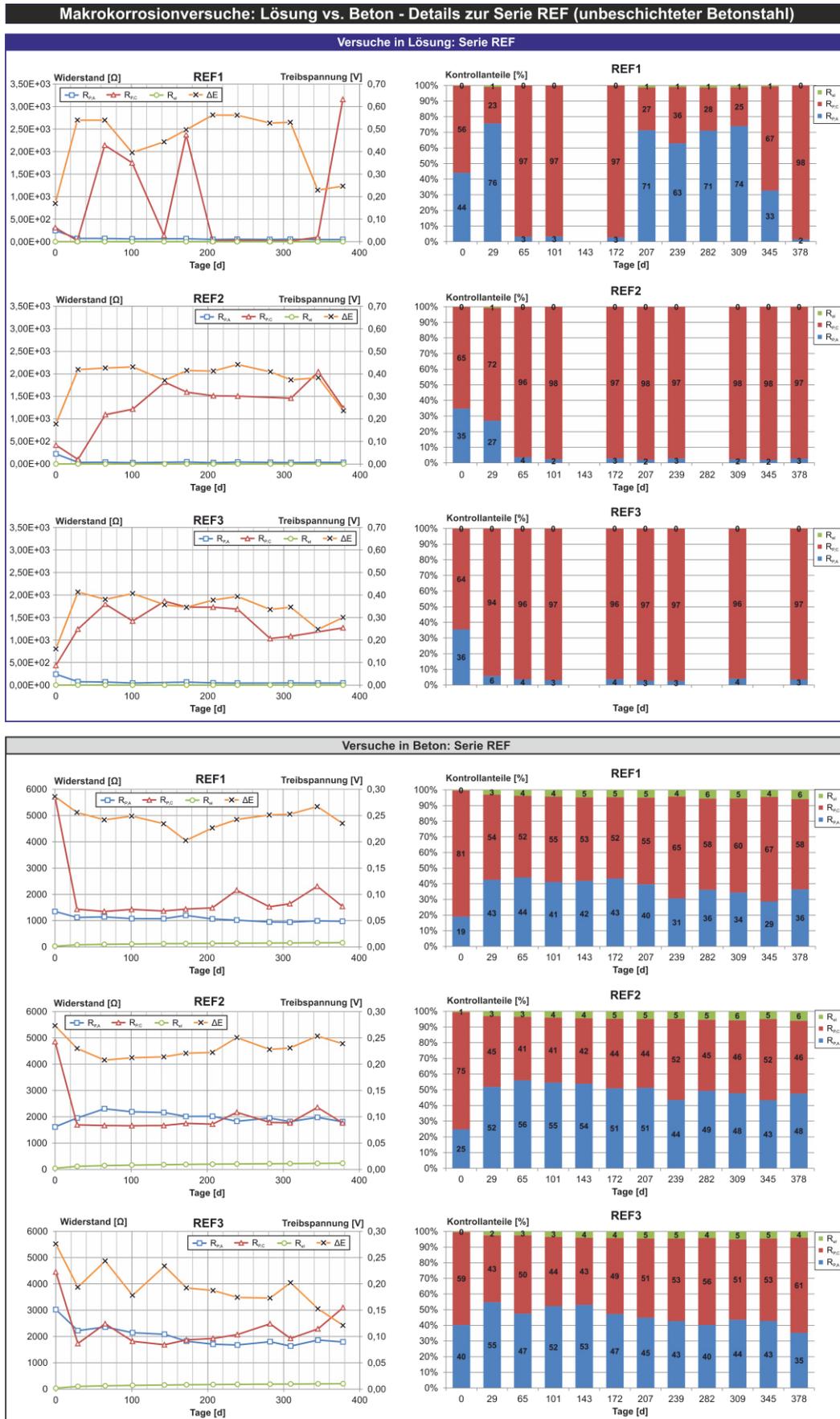


Bild A-14: Details ermittelter Modellparameter sowie Einzelwerte der Kontrollanteile für die Serie REF in Lösung (oben) und in Beton (unten)



Bild A-15: Details ermittelter Modellparameter sowie Einzelwerte der Kontrollanteile für die Serie D in Lösung (oben) und in Beton (unten)

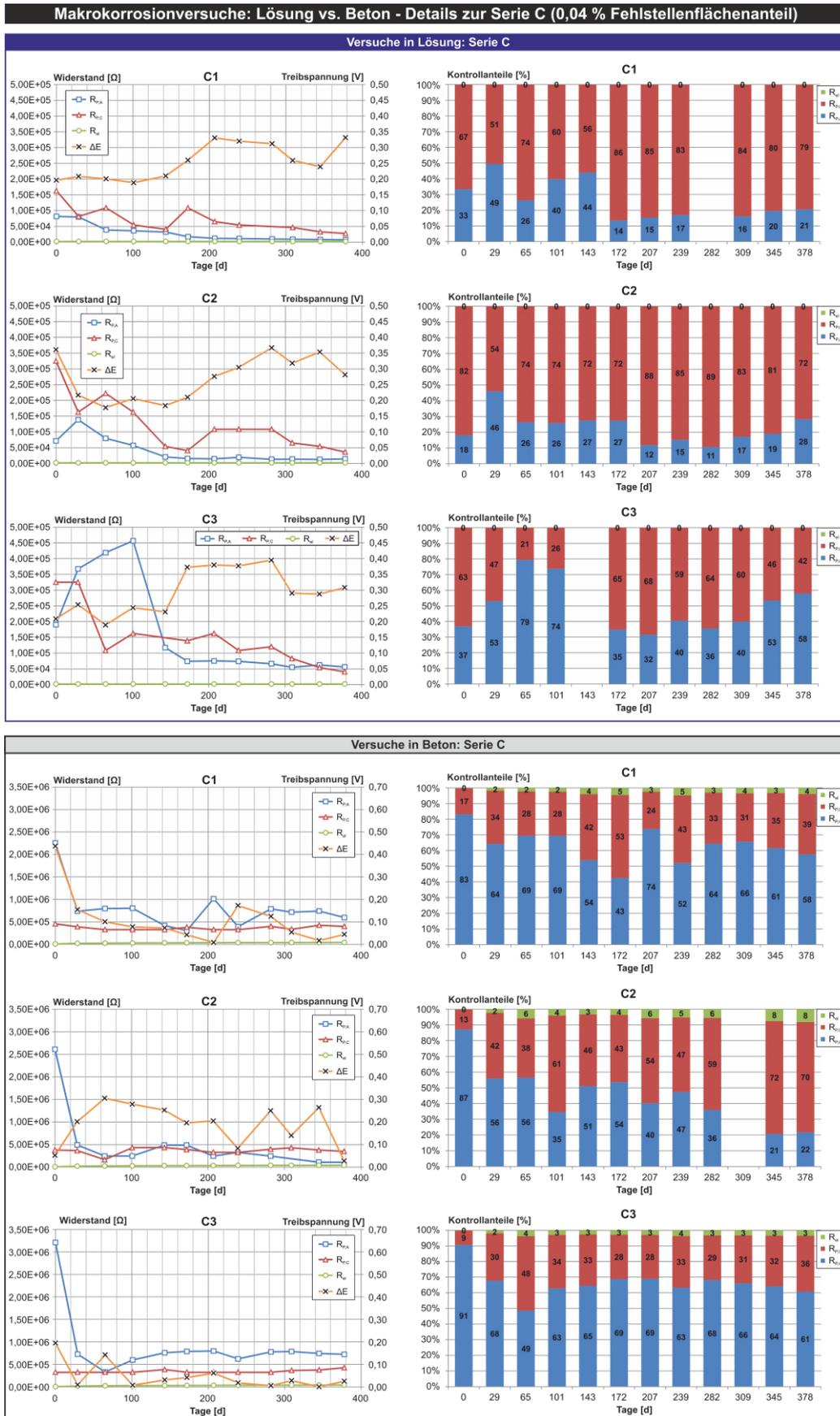


Bild A-16: Details ermittelter Modellparameter sowie Einzelwerte der Kontrollanteile für die Serie C in Lösung (oben) und in Beton (unten)

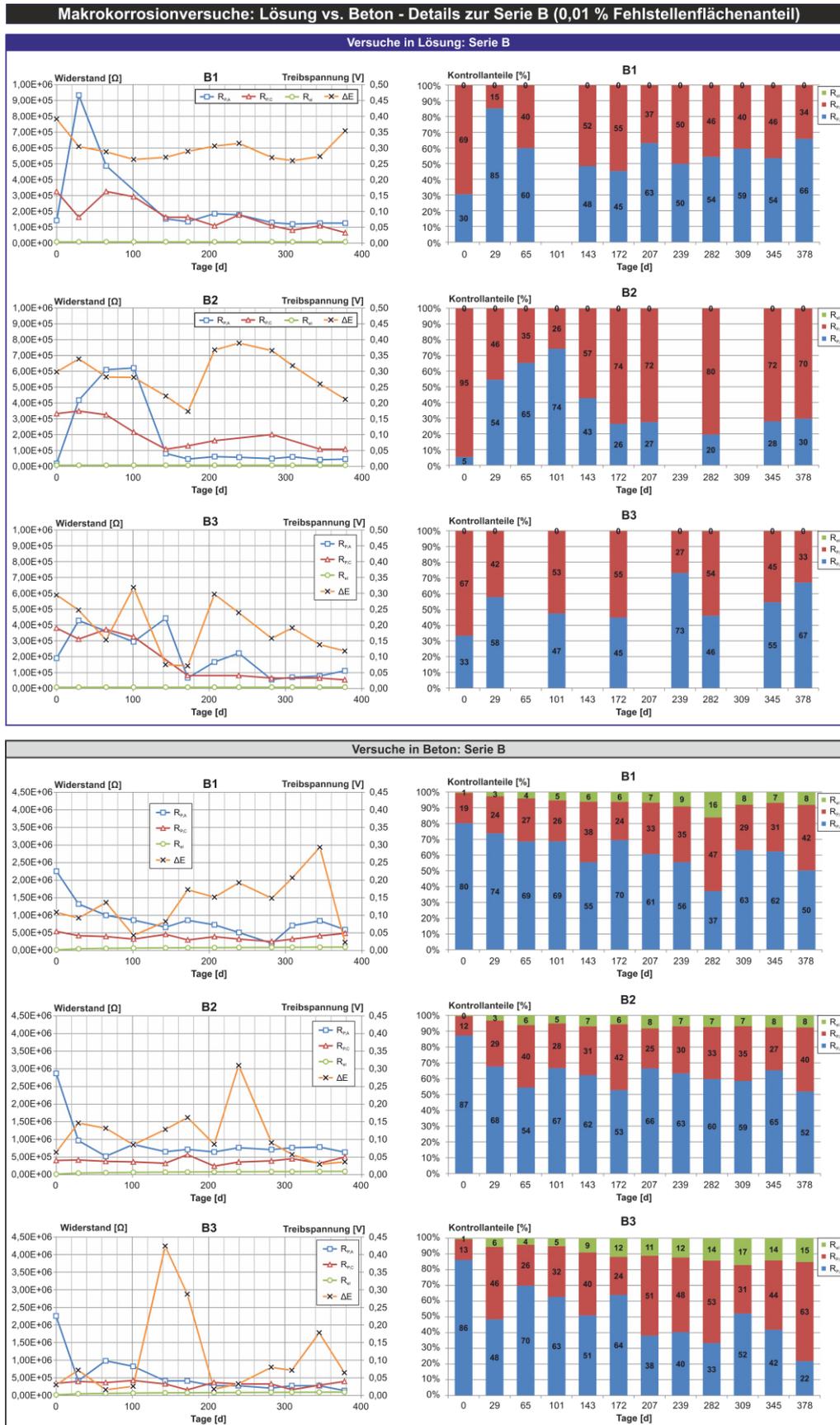


Bild A-17: Details ermittelter Modellparameter sowie Einzelwerte der Kontrollanteile für die Serie B in Lösung (oben) und in Beton (unten)

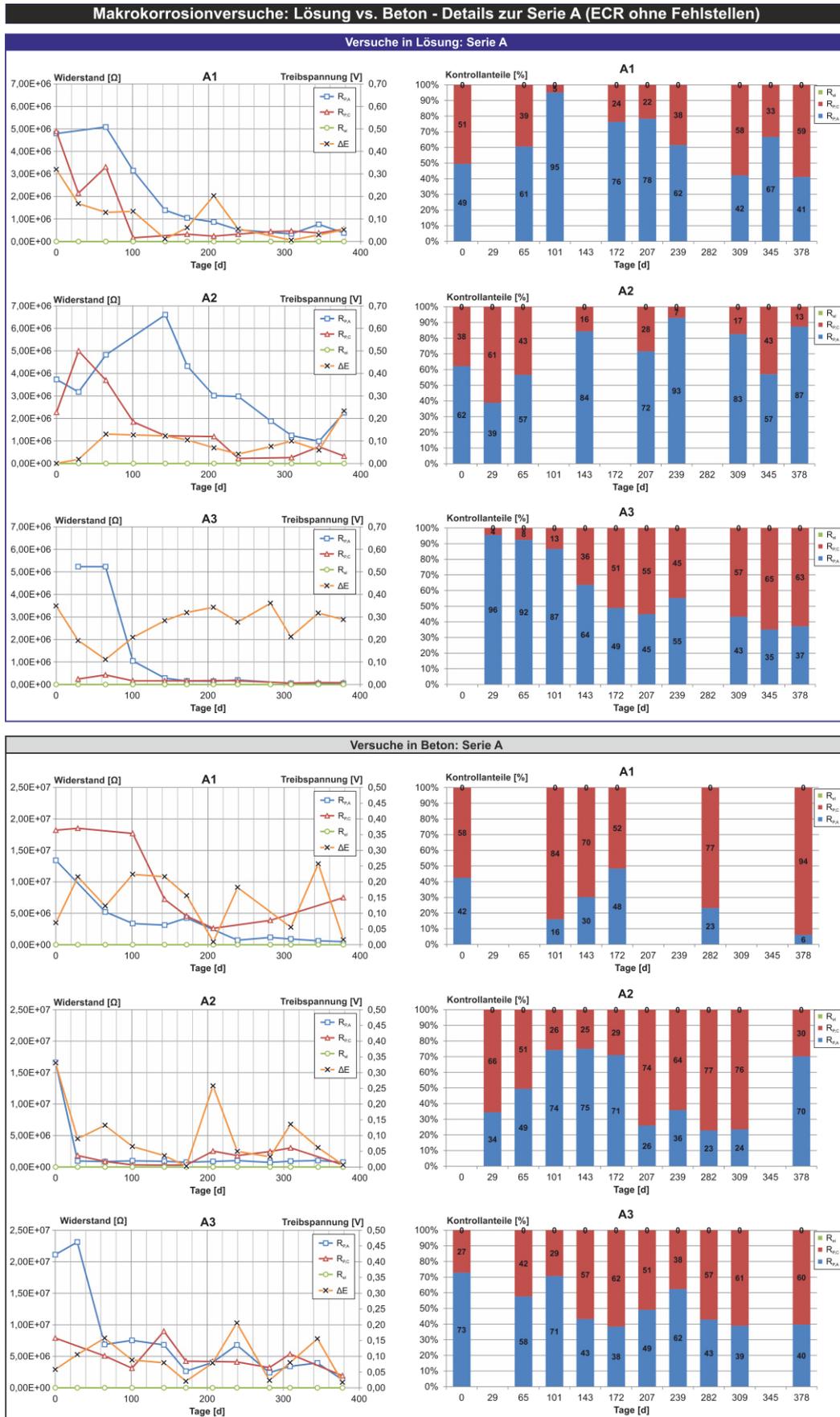


Bild A-18: Details ermittelter Modellparameter sowie Einzelwerte der Kontrollanteile für die Serie A in Lösung (oben) und in Beton (unten)

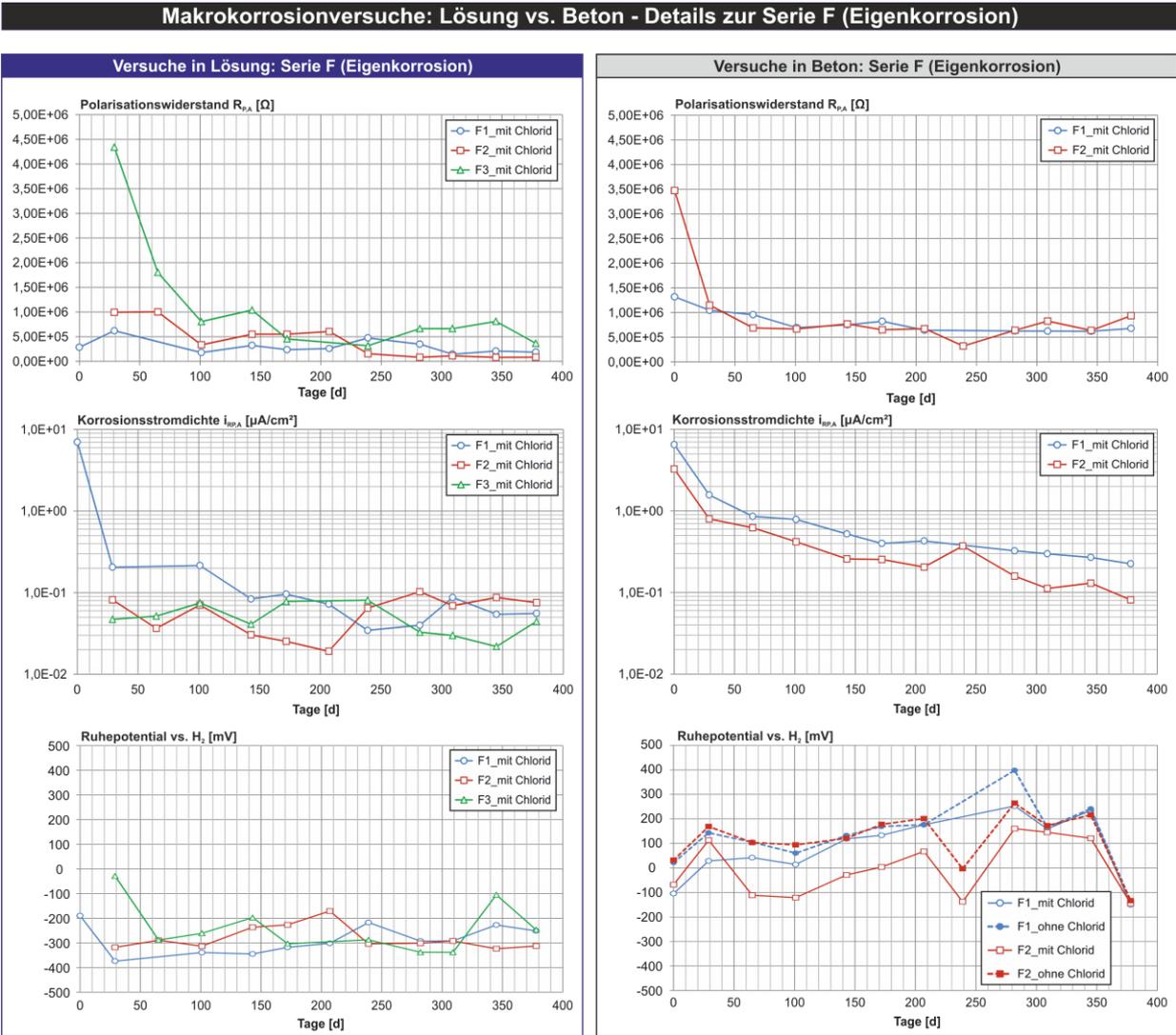


Bild A-19: Details ermittelter Modellparameter für die Serie F in Lösung (links) und in Beton (rechts)

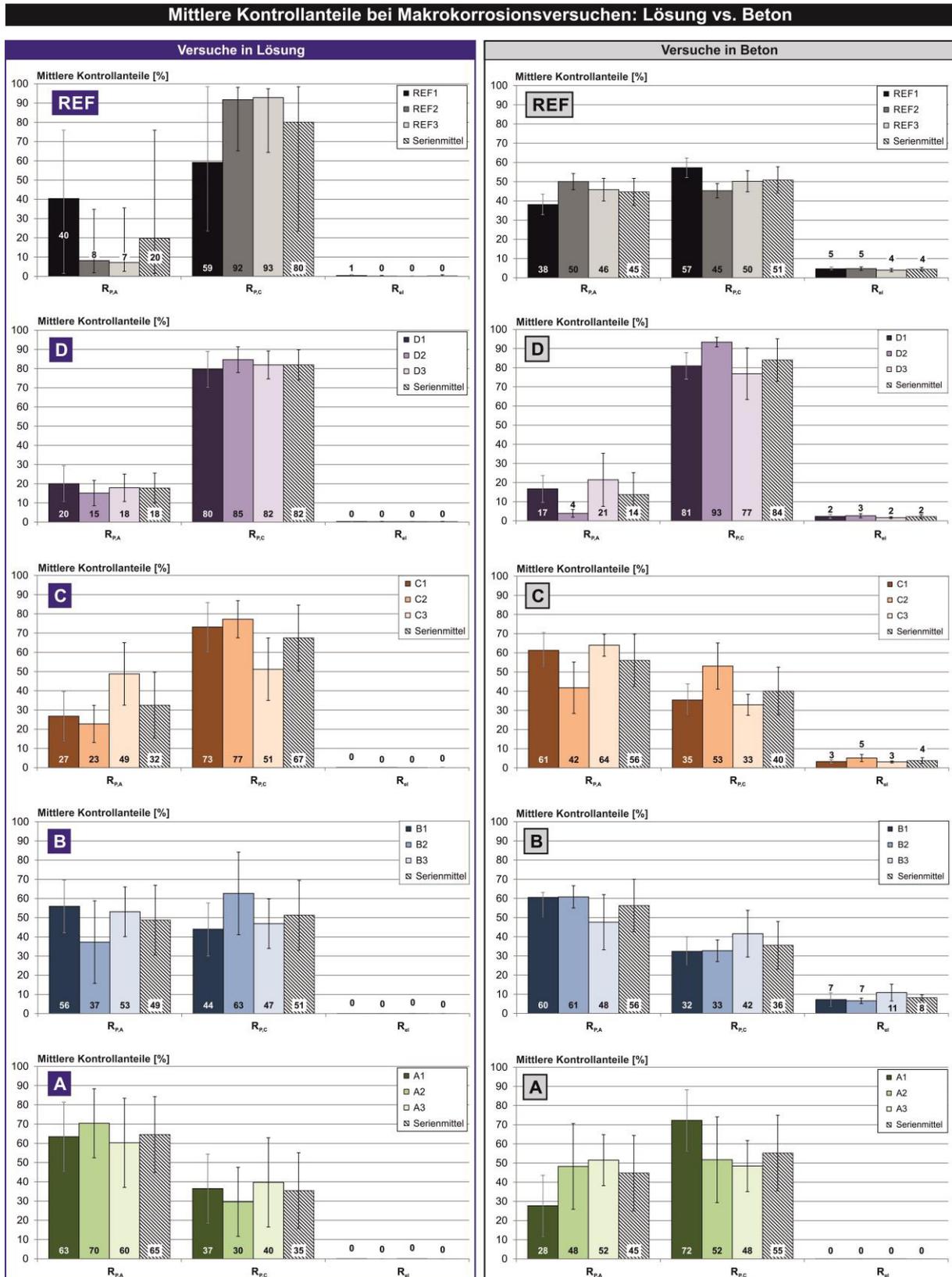


Bild A-20: Berechnete Kontrollanteile anhand untersuchter Modellparameter je Serie in Lösung (links) und in Beton (rechts); Datenpunkte = Mittelwert, Fehlerbalken = STABW, außer REF-Serie in Lösung, hier Fehlerbalken = MIN/MAX

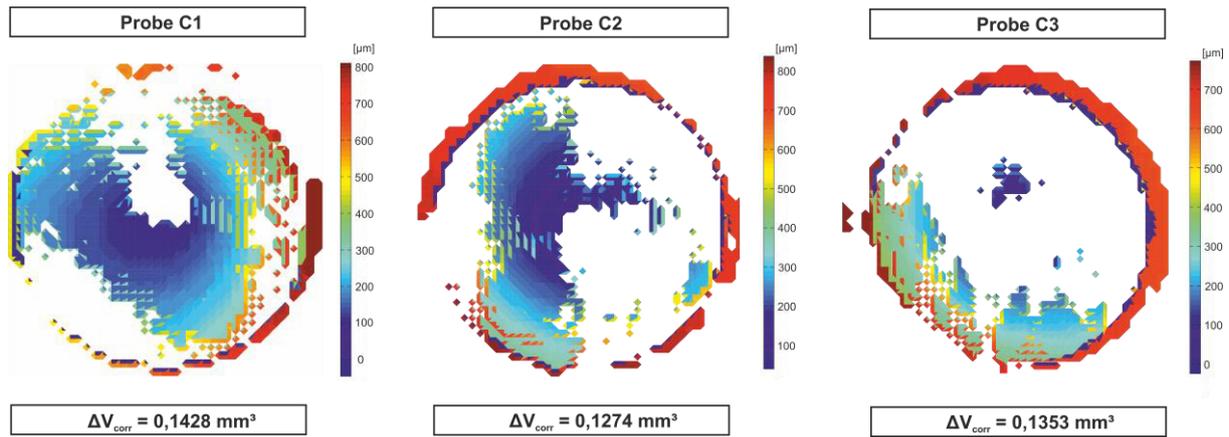


Bild A-21: Graphische Darstellung des Korrosionsvolumens V_{corr} für die Betonserien C1 bis 3 (Ansicht in z-Achse)

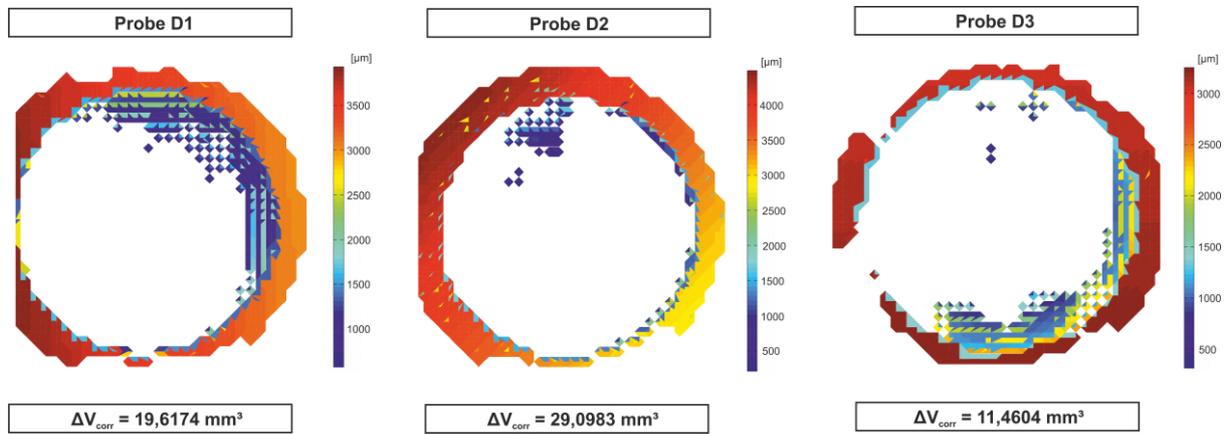


Bild A-22: Graphische Darstellung des Korrosionsvolumens V_{corr} für die Betonserien D1 bis 3 (Ansicht in z-Achse)

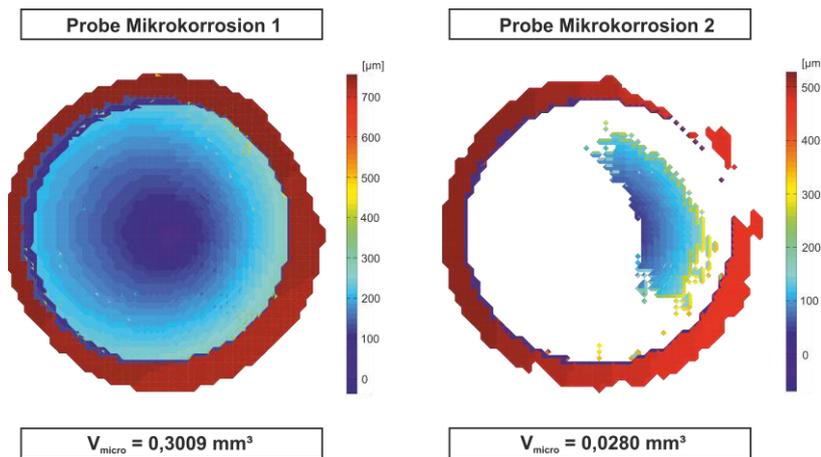


Bild A-23: Graphische Darstellung des Korrosionsvolumens V_{micro} für die Betonserien Mikrokorrosion 1 und 2 (Ansicht in z-Achse)

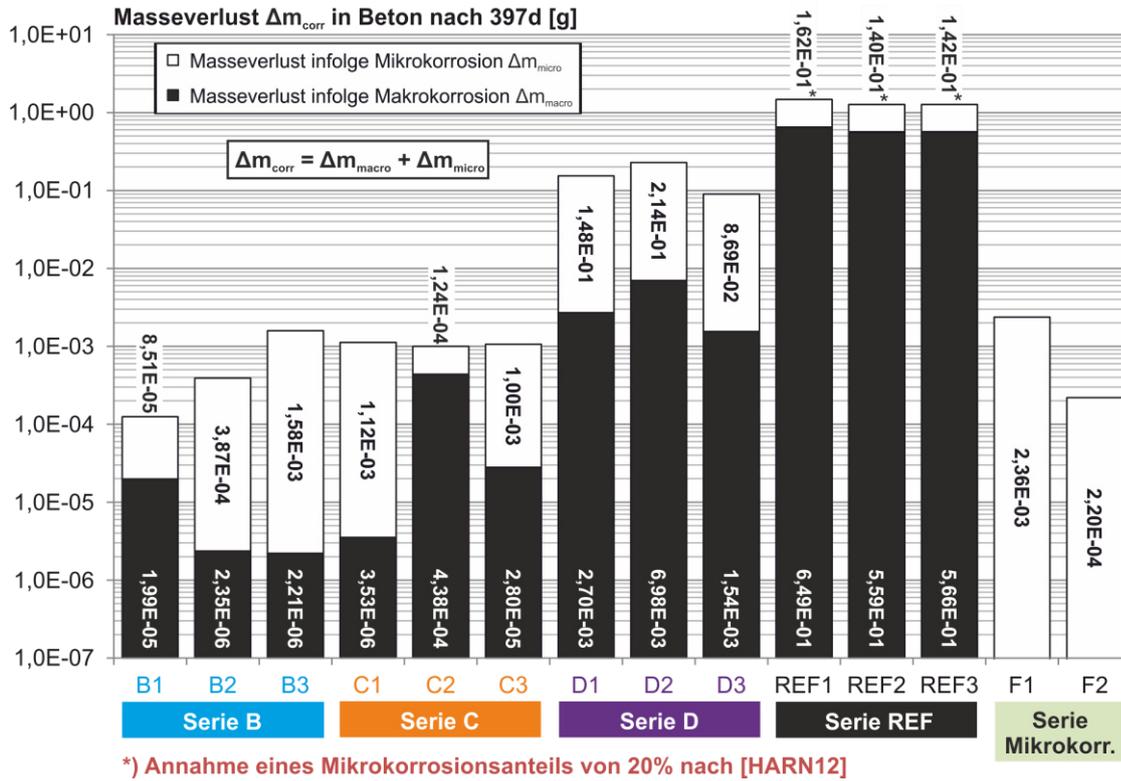


Bild A-24: Vergleich der berechneten Gesamtmasseverluste Δm_{corr} infolge Korrosion je Serie sowie Angabe der absoluten Anteile durch Mikro- und Makrokorrosion

ANHANG F: ECR unter Dauerschwingbeanspruchung

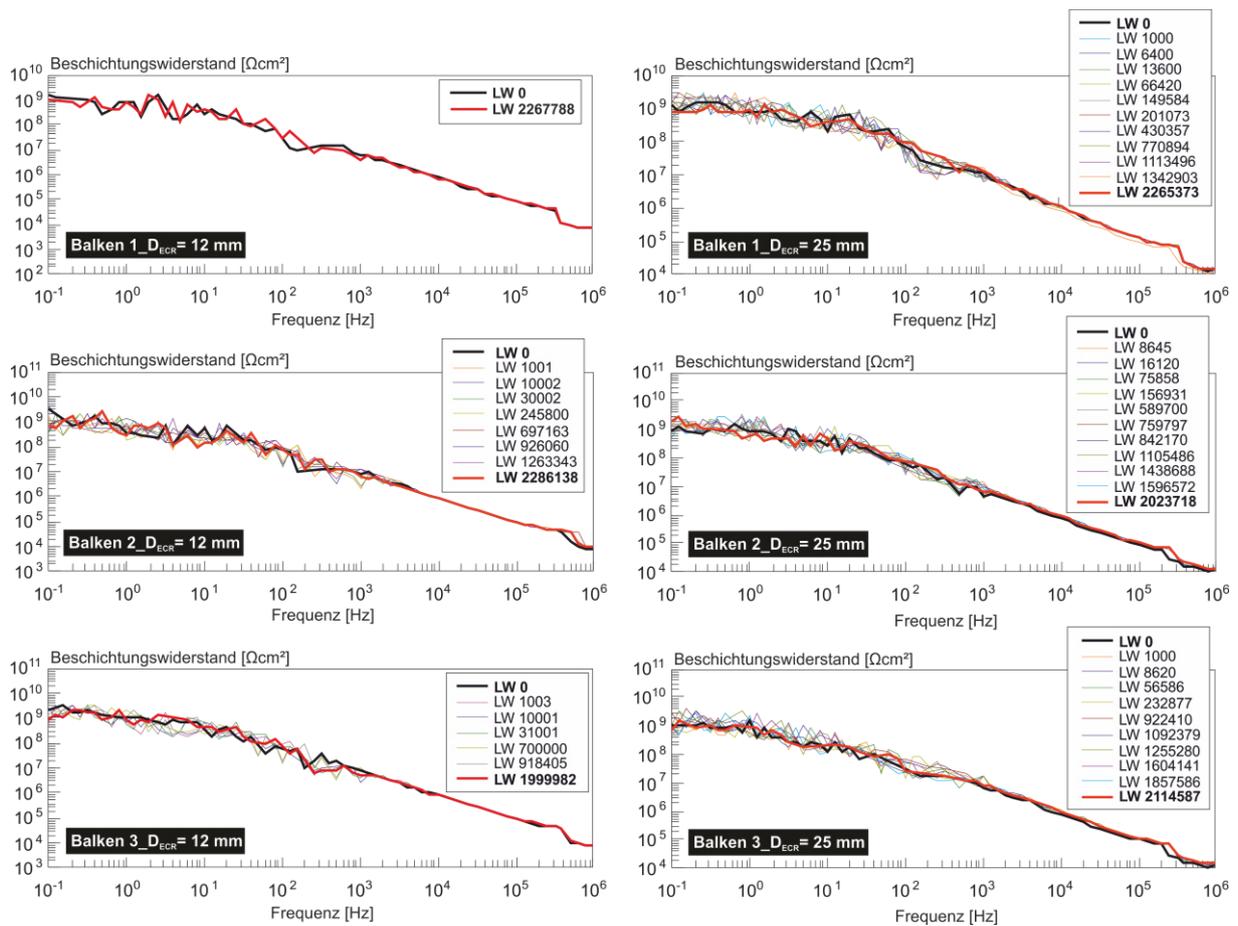


Bild A-25: Details zu den während der Dauerschwingbeanspruchung via EIS ermittelten Beschichtungswiderständen. Links: „Kleine Balken“, rechts: „Große Balken“