

# Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt – Sachstand und neuere Untersuchungen

## Critical corrosion inducing chloride content – State of the art and new investigation results

### Übersicht

Das Thema kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt für Stahl in Beton wird in zwei Bereichen – Sachstand und neuere Untersuchungsergebnisse – behandelt.

In den Kapiteln 1 bis 7 dieses Berichts wird der Sachstand zum Thema „Kritischer Chloridgehalt“ dargestellt. Um zunächst einen Überblick der bisher veröffentlichten Ergebnisse – sowohl von Laborversuchen als auch von Untersuchungen an Bauwerken – zu erhalten, wurde eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt. Die Auswertung der Literatur hat gezeigt, daß den dort angegebenen Grenzwerten für kritische Chloridgehalte keine einheitliche Definition zugrunde liegt. Die Bandbreite der Grenzwerte liegt zwischen korrosionsauslösend, im Sinne des Zeitpunktes der meßbaren Depassivierung der Stahloberfläche, und schadensauslösend, gekennzeichnet durch eine als Schaden einzustufende Korrosionserscheinung. Unabhängig davon, mit welchem versuchstechnischen Prüfverfahren, unter welchen Prüfbedingungen und mit welcher chemischen Analyseverfahren der Grenzwert ermittelt wurde, ergab sich als unterer Grenzwert des kritischen korrosionsauslösenden Gesamtchloridgehaltes eine zementbezogene Chloridkonzentration von etwa 0,2 M.-%.

Die Kapitel 8 bis 10 dieses Berichts beinhalten neuere Untersuchungsergebnisse zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt, die in elektrochemischen Untersuchungen an Stahl und an Mörtелеlektroden in chloridhaltigen alkalischen Lösungen erzielt wurden. Die Untersuchungsergebnisse werden den Ergebnissen der Literatur gegenübergestellt und diskutiert. Abschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse im Hinblick auf die sich ergebende Bedeutung für die Baupraxis, im speziellen für die Planung von Neubaumaßnahmen und für die Beurteilung von bestehenden Bauwerken, erläutert.

### Abstract

The subject of the critical corrosion-inducing chloride content for steel in concrete is dealt with in two parts – State of the art and new investigation results.

Chapters 1 to 7 of the present report outline the state of the art on the subject of „critical chloride content“. To get an overview of the results – both of laboratory tests and of investigations of structures – published previously, an extensive bibliographical search was carried out first. Evaluation of the literature revealed that the limit values for critical chloride contents given there are not based on a uniform definition. The band width of limit values ranges from corrosion-inducing in the sense of the point of time when the depassivation of the steel surface becomes measurable, to damage-inducing, which is characterized by appearances of corrosion that can be categorized as damage. Independent of the test method applied in the investigations, the test conditions prevailing and the chemical method of analysis used to determine the limit value, a lower corrosion-inducing critical total chloride content was determined at around 0.2 % by mass relative to cement content.

Chapters 8 to 10 of the present report comprise new results of investigations into the critical corrosion-inducing chloride content that have been obtained by electrochemical investigations of steel and of mortar electrodes in alkaline chloride solutions. The investigation results are compared with the results from the literature and discussed. Finally the findings gained are explained with a view to the relevance they imply for building practice, and particularly for the design of new buildings to be constructed and the assessment of existing structures.

---

### 1 Einführung

Eine Voraussetzung für die Dauerhaftigkeit von Stahl- und Spannbetonbauwerken ist der Korrosionsschutz des Stahls aufgrund der Alkalität des Porenwassers in Beton. Dieser Schutzmechanismus kann durch zwei Vorgänge – Karbonatisierung bzw. Chloridkontamination – verlorengehen. Während die Zusammenhänge bei der Korrosion infolge Karbonatisierung weitestgehend bekannt sind, stellt sich im Fall der chloridinduzierten Bewehrungskorrosion immer noch die Frage nach dem „kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt“.

Die Tatsache, daß Korrosion an der Stahlbetonbewehrung erst nach Überschreiten einer kritischen Chloridkonzentration

### 1 Introduction

One pre-condition for the durability of reinforced and pre-stressed concrete structures is that the alkalinity of the pore water in the concrete protects the steel from corrosion. This protective mechanism can be destroyed by two processes – carbonation and chloride contamination. The relationships involved with corrosion caused by carbonation are very widely known, but in the case of chloride-induced corrosion of reinforcement there is still the question of the “critical corrosion-inducing chloride content“.

The fact that corrosion of the reinforcement in the reinforced concrete can only occur when a critical limiting chloride concentration has been exceeded has led to the concept of the “critical corrosion-inducing chloride content“ which gives the lower limit of

Tafel 1: Zulässige Höchstwerte für Chloridgehalte der Betonausgangsstoffe nach deutschen Regelwerken bzw. Richtlinien  
 Table 1: Permitted chloride content of concrete basic materials according to German guidelines

Ausgangsstoff Basic materials	Regelwerk Guideline	Beton Concrete	Stahlbeton Reinforced concrete	Spannbeton Prestressed concrete
1	2	3	4	5
Zement Cement	DIN 1164-1	0,1 M.-% <sup>1)</sup>	0,1 M.-% <sup>1)</sup>	0,1 M.-% <sup>1)</sup>
Zuschlag Aggregate	DIN 4226-1	0,04 M.-% <sup>1)</sup>	0,04 M.-% <sup>1)</sup>	0,02 M.-% <sup>2)</sup>
Wasser Water	DBV Merkblatt [2] DIN 4227-1 u. 5	4500 mg L <sup>-1</sup>	2000 mg L <sup>-1</sup>	600 mg L <sup>-1</sup>
Zusatzmittel Admixtures	DIBt Richtlinie [3]	0,2 M.-% <sup>3)4)</sup>	0,2 M.-% <sup>3)4)</sup>	0,2 M.-% <sup>3)5)</sup>
Zusatzstoff Additives	DIBt Richtlinie [4]	0,1 M.-% <sup>1)</sup>	0,1 M.-% <sup>1)</sup>	0,1 M.-% <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> bei Zuschlag für Beton und Stahlbeton nach DIN 1045 und Spannbeton nach DIN 4227-1 (Vorspannung mit nachträglichem Verbund), Regelanforderungen an den Chloridgehalt  
<sup>2)</sup> bei Zuschlag für Spannbeton nach DIN 4227-1 (Vorspannung mit sofortigem Verbund) und Einpreßmörtel nach DIN 4227-5, erhöhte Anforderungen an den Chloridgehalt (e Cl)  
<sup>3)</sup> für EH (Einpreßhilfen) 0,1 M.-%  
<sup>4)</sup> Höchstwert bezogen auf den Zementgehalt 0,01 M.-%  
<sup>5)</sup> Höchstwert bezogen auf den Zementgehalt 0,002 M.-%

eintreten kann, hat zu dem Konzept des „kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes“ geführt, der als unterer Grenzwert den korrosionsbedenklichen Chloridgehalt im Beton angibt. Dieser Grenzwert ist daher zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit von Stahlbetonbauwerken von entscheidender Bedeutung.

Da die direkte Chloridzugabe zum Beton, beispielsweise als Erhärtungsbeschleuniger, in Deutschland seit über 30 Jahren verboten ist [1], stellt die Chloridkontamination durch nachträglich eingedrungene Chloridionen für baupraktische Verhältnisse den Regelfall dar. Um Bewehrungskorrosion auszulösen, ist es erforderlich, daß Chloride von außen in den Beton eindringen und zu einer Überschreitung des kritischen korrosionsauslösenden Grenzwertes an der Stahlbetonbewehrung führen. Der Prozeß der Aufkonzentrierung von Chloridionen bis zum Erreichen eines korrosionsauslösenden Grenzwertes hängt von dem Chloridangebot der äußeren Umgebungsbedingungen und von den betontechnischen Parametern ab, die den Chloridtransport bzw. die Chloriddiffusion und die dabei stattfindende Chloridbindung beeinflussen. Letztlich maßgebend bei der chloridinduzierten Korrosion ist die freie und damit korrosionswirksame Chloridionenkonzentration in der Betonporenlösung, die eine Depassivierung der Stahloberfläche verursacht. Mit baupraktisch vertretbarem Aufwand ist derzeit jedoch nur der gesamte Chloridgehalt im Beton bestimmbar, so daß für die Baupraxis der Zusammenhang zwischen Gesamtchlorid im Beton und der korrosionswirksamen Chloridkonzentration und damit der Bewehrungskorrosion von Bedeutung ist.

## 2 Chloride im Beton

Chloride können entweder in den Betonausgangsstoffen enthalten sein und/oder nachträglich in den Beton eindringen. Geringe Mengen an Chlorid in den Ausgangsstoffen des Betons (im Zement, Betonzuschlag, Zugabewasser, Zusatzmittel, Zusatzstoff) sind unvermeidbar und werden im allgemeinen als natürlicher Chloridgehalt des Betons bezeichnet. Die Chloride sind in der Regel gleichmäßig im Beton verteilt und können auch während des Hydratationsprozesses in den Calciumaluminat- und Calciumsilikathydratphasen chemisch gebunden werden. In Tafel 1 sind die z.Z. geltenden zulässigen Höchstwerte für Chloridgehalte gemäß deutscher Regelwerke für die Betonausgangsstoffe zusammengestellt. Die in internationalen Normen angegebenen Höchstwerte für die Chloridgehalte in den Ausgangsstoffen weichen z.T. deutlich voneinander ab [2].

Um die natürliche Chloridmenge bei der Herstellung des Betons zu begrenzen, wurden Höchstwerte für den zulässigen Ge-

Tafel 2: Zulässige Höchstwerte für Chloridgehalte in Stahlbetonbauteilen gemäß internationaler Regelwerke  
 Table 2: Permitted total chloride content of reinforced concrete according to international guidelines

Land Country	Regelwerk/Jahr Guideline/Year	maximal zulässige Chloridgehalte permitted chloride content (max.)		
		Cl <sup>-</sup> gesamt total		Cl <sup>-</sup> frei free
		M.-% Cl/Zement Cl/cement	kg/m <sup>3</sup> Cl/Beton Cl/concrete	M.-% Cl/Zement Cl/cement
1	2	3	4	5
Deutschland Germany	prEN 206 (1997)	0,4	-	-
Großbritannien Great Britain	BS 8110 (1985)	0,4	-	-
Norwegen Norway	NS 3420 (1986)	0,4	-	-
RILEM [5]	TC 124-SRC (1994)	0,3 – 0,5	-	-
US-Amerika USA	ACI Com. 222 (1985)	0,2	-	-
United States of America	ACI Com. 318 (1989)	0,3	-	0,15 – 0,30
Australien Australia	AS 3600 (1988)	-	0,8	-

the chloride content in concrete at which there is a risk of corrosion. This limit is therefore of decisive importance for assessing the durability of reinforced concrete structures.

Direct addition of chloride to concrete, for example as a setting accelerator, has been forbidden in Germany for over 30 years [1], so chloride contamination by subsequent penetration of chloride ions is the situation which normally occurs under practical conditions. To initiate reinforcement corrosion it is necessary for the chloride to penetrate into the concrete from outside and to exceed the critical corrosion-inducing limit at the reinforcement in the reinforced concrete. The process of concentration of chloride ions until a corrosion-initiating limit is reached depends on the amount of chloride available from the external surroundings and on the concrete technology parameters, which affect the chloride transport and the chloride diffusion as well as the chloride binding takes place. The critical factor in chloride-induced corrosion is ultimately the concentration of chloride ions which are free, and therefore actively corrosive, in the concrete pore solution which causes depassivation of the steel surface. At present only the total chloride content in the concrete can be determined at a practically justifiable expenditure, so the relationship between total chloride in the concrete and the chloride concentration available for corrosion, and hence the corrosion of the reinforcement, is important for building practice.

## 2 Chlorides in the concrete

Chlorides can either be contained in the concrete basic materials and/or penetrate later into the concrete. Small quantities of chloride in the concrete basic materials (in the cement, aggregate, mixing water, admixtures, additions) are unavoidable and are generally termed the natural chloride content of the concrete. As a rule the chlorides are evenly distributed in the concrete and can also be chemically combined in the calcium aluminate and calcium silicate hydrate phases during the hydration process. The highest values currently allowed for chloride levels in concrete basic materials as specified in German guidelines are listed in Table 1. In some cases the maximum values for the chloride levels in the basic materials specified in the international standards deviate significantly from one another [2].

Maximum values for the permissible total chloride content in concrete which can be rated as non-critical with respect to reinforcement corrosion have been specified in order to limit the quantity of natural chloride during the production of concrete. According to the European Standard prEN 206 08.97 (Concrete; performance,

samtchloridgehalt im Beton festgelegt, die hinsichtlich der Bewehrungskorrosion als unkritisch gelten. Gemäß der europäischen Norm prEN 206 08.97 (Beton; Eigenschaften, Herstellung und Konformität) darf für unbewehrten Beton ein Grenzwert von 1,0 M.-%, für Stahlbeton von 0,4 M.-% und für Spannbeton von 0,2 M.-% Chlorid bezogen auf den Zementgehalt nicht überschritten werden. Die in internationalen Regelwerken festgelegten Höchstwerte für zulässige korrosionsunbedenkliche Chloridgehalte im Stahlbeton sind in Tafel 2 zusammengestellt.

Aufgrund der festgelegten Grenzwerte für die maximal zulässigen Chloridgehalte der Betonausgangsstoffe ist chloridinduzierte Korrosion in der Praxis nur möglich, wenn Chloride zusätzlich durch äußere Einwirkungen in den Beton eindringen können. Von außen können Chloride beispielsweise infolge

- planmäßiger Einwirkung (bei Hafengebäuden),
- unplanmäßiger Einwirkung (bei Nutzungsänderung),
- Tausalzeineinwirkung (im Winterdienst) oder
- Brandfall (bei PVC-Brand)

in den Beton gelangen.

### 3 Definition des kritischen Chloridgehaltes

Wie dargelegt wurde, kann Bewehrungskorrosion nur dann ausgelöst werden, wenn Chloridionen in der Menge von außen in den Beton eindringen, daß es zu einer Überschreitung eines kritischen korrosionsauslösenden Grenzwertes in Höhe der Stahlbetonbewehrung kommt. Der Prozeß der Aufkonzentrierung von Chloridionen bis zum Erreichen eines korrosionsauslösenden Grenzwertes hängt neben den äußeren Umgebungsbedingungen im wesentlichen von den betontechnischen Parametern ab, die den Chloridtransport beeinflussen. Der zeitliche Ablauf der Chloriddiffusion bis zur Stahloberfläche und der dadurch initiierten Depassivierung wird als Inkubationszeit oder Einleitungsphase bezeichnet (Bild 1). Die zum Zeitpunkt der Depassivierung an der Stahloberfläche bzw. im angrenzenden Beton herrschenden Chloridverhältnisse dienen als Grundlage zur Beschreibung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes.

Nach Schießl und Raupach [7] sind unter baupraktischen Bedingungen demnach zwei Definitionsmöglichkeiten für den „kritischen Chloridgehalt“ denkbar:

Definition ① Kritischer Chloridgehalt, bei dem die Depassivierung der Stahloberfläche eintritt und die Eisenauflösung beginnt, unabhängig davon, ob diese zu sichtbaren Korrosionsschäden an der Betonoberfläche führt.

Definition ② Kritischer Chloridgehalt, der zu einer als Schaden einzustufenden Korrosionserscheinung führt.

Die Definition ① kommt in der Regel bei Laboruntersuchungen zur Anwendung und charakterisiert den gebräuchlichen Terminus des „kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes“. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß sich in Abhängigkeit vom verwendeten Versuchsaufbau, vom meßtechnischen Prüfverfahren sowie von der chemischen Analysemethode durchaus Unterschiede hinsichtlich der korrosionsauslösenden Grenzkonzentration ergeben können, da nicht alle angewandten Meßverfahren geeignet sind, den exakten Zeitpunkt der Depassivierung eindeutig nachzuweisen.

Bezieht sich der Grenzwert auf die Definition ②, so ist es offensichtlich, daß in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen z.T. erheblich höhere Chloridkonzentrationen zu erwarten sind als bei Anwendung der Definition ①, weil Korrosionsschäden nur dann auftreten, wenn neben der Depassivierung der Stahloberfläche noch weitere Bedingungen erfüllt sind, die eine entsprechend große Korrosionsgeschwindigkeit bewirken, wie ausreichendes Sauerstoffangebot und entsprechende Feuchtigkeitsverhältnisse. Da keine genauen Festlegungen existieren, welche Korrosionserscheinungen als Schaden einzustufen sind, muß sich bei Anwendung der Definition ② zwangsläufig eine relativ große Spannbreite des kritischen Grenzwertes ergeben.

Im Zusammenhang mit dem kritischen Chloridgehalt tauchen in der Literatur – zusätzlich zu den oben genannten Definitionen des korrosionsauslösenden und des schadensauslösenden Chloridgehaltes – häufig Angaben bezüglich „kritischer“ Chloridkonzentrationen

production and conformity) limits of 1.0 % chloride by mass for unreinforced concrete, of 0.4 % by mass for reinforced concrete, and of 0.2 % by mass for pre-stressed concrete relative to the cement content shall not be exceeded. The maximum values for permissible chloride levels in reinforced concrete specified in the international guidelines at which there is no risk of corrosion are listed in Table 2.

Because of the limits specified for the maximum permissible chloride contents in the concrete basic materials chloride-induced corrosion is, in practice, only possible if chlorides are also able to penetrate into the concrete through external effects. For example, chlorides can penetrate into the concrete from outside as a result of

- scheduled effects (in harbour structures),
- unscheduled effects (change of use),
- action of de-icing salt (winter road clearing), or
- from fires (burning PVC).

### 3 Definition of the critical chloride content

As has been explained, reinforcement corrosion can only be initiated if chloride ions penetrate into the concrete from outside in quantities which cause a critical corrosion-inducing limit to be exceeded at the reinforcement in the reinforced concrete. The process of concentration of chloride ions until a corrosion-inducing limited value is reached depends not only on the external environmental conditions but also to a great extent on the concrete technology parameters which affect the chloride transport. The progress with time of the chloride diffusion to the steel surface and the depassivation which this initiates is termed the incubation time or initiation period (Fig. 1). The chloride conditions prevailing at the steel surface and in the adjacent concrete at the time of depassivation serve as the basis for describing the critical corrosion-inducing chloride content.

According to Schießl and Raupach [7] there are two possible definitions for the “critical chloride content” under practical conditions:

Definition ① Critical chloride content at which the depassivation of the steel surface occurs and the iron starts to dissolve, regardless of whether or not this leads to visible corrosion damage at the concrete surface.

Definition ② Critical chloride content which leads to corrosion phenomena which can be classified as damage.

As a rule Definition ① is applied in laboratory investigations and characterizes the usual term of “critical corrosion-inducing chloride content”. However, it must be taken into account here that differences can arise in the corrosion-inducing limit concentration as a result of the experimental set-up used, the test methods and the method of chemical analysis, as not all the test methods used are suitable for clear-cut detection of the exact time of depassivation.

If the limit relates to Definition ② it is clear that, depending on the environmental conditions, considerably higher chloride concentrations are to be expected in some cases than when using Definition ①. This is because corrosion damage only occurs if, in addition to the depassivation of the steel surface, further conditions are also fulfilled which produce a correspondingly high rate of corrosion – such as adequate supply of oxygen and appropriate moisture conditions. There are no accurate definitions in existence as to which corrosion phenomena are to be classified as damage, so there is bound to be a relatively large range for the critical limit when Definition ② is used.

In addition to the above-mentioned definitions of corrosion-inducing and damage-inducing chloride contents information about “critical” chloride concentrations which have far exceeded the time of the “corrosion phenomena to be classified as damage” often occurs in the literature in conjunction with the critical chloride content. When studying the literature it is therefore always necessary to bear in mind the definition on which the given limit is based and the test method and test conditions by which the critical limit was determined in order to avoid false interpretations when evaluating critical chloride contents.

In addition to the chosen method of investigation a particularly important part is also played by the way in which the chloride content in the concrete is determined [8]. This method is based on the

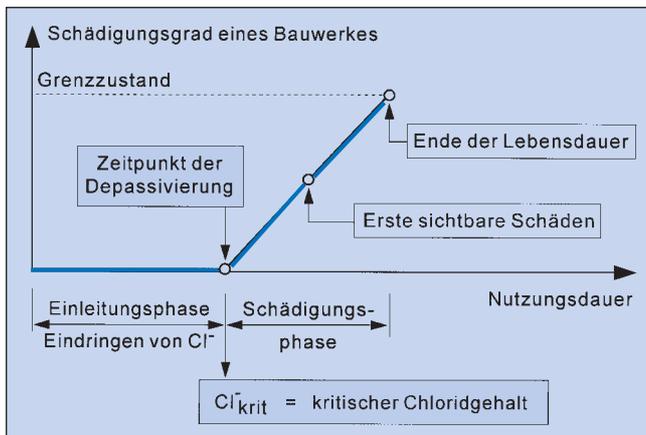


Bild 1: Schädigungsgrad in Abhängigkeit von der Nutzungsdauer eines Bauwerkes [6]

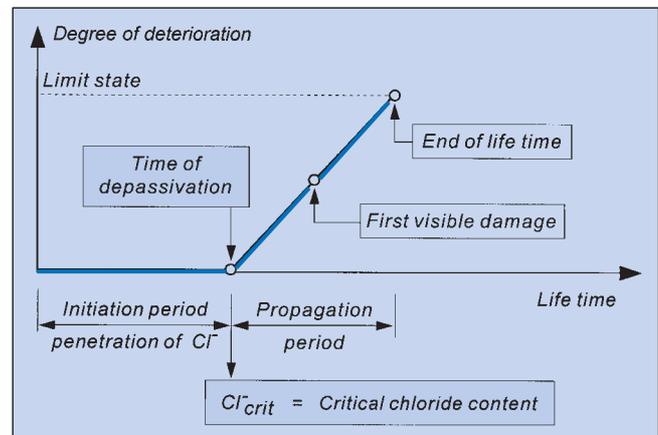


Fig. 1: Degree of deterioration depending on life time of a concrete structure [6]

nen auf, die den Zeitpunkt der als „Schaden einzustufenden Korrosionserscheinung“ bei weitem überschritten haben. Um Fehlinterpretationen bei der Bewertung von kritischen Chloridgehalten zu vermeiden, muß daher beim Literaturstudium stets beachtet werden, welche Definition dem angegebenen Grenzwert zugrunde liegt bzw. mit welchem Prüfverfahren und unter welchen Prüfbedingungen der kritische Grenzwert ermittelt wurde.

Neben dem gewählten Untersuchungsverfahren spielt dabei insbesondere auch die Art und Weise der Bestimmung des Chloridgehaltes im Beton eine wesentliche Rolle [8]. Diesen Verfahren liegt entweder die Ermittlung von Gesamtchloridgehalten oder freien Chloridionenkonzentrationen zugrunde. Dementsprechend kann der kritische Chloridgehalt entweder als

- Gesamtchloridgehalt  $Cl^-_{krit, gesamt}$  in M.-% bezogen auf Beton bzw. den Zementgehalt

oder als

- freie Chloridionenkonzentration  $\alpha(Cl^-)_{krit, frei}$  in mol·L<sup>-1</sup> angegeben werden. Aufgrund der Tatsache, daß zwischen korrosionsauslösender freier Chloridionen- und Hydroxidionenkonzentration eine funktionale Beziehung besteht, wird zur Beschreibung eines kritischen Grenzwertes auch das

- Verhältnis der molaren Konzentration von Chlorid- zu Hydroxidionen

$(\alpha(Cl^-)_{krit, frei} / \alpha(OH^-))$ -Verhältnis, kurz Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnis) verwendet. Welches dieser drei Kriterien zur Beurteilung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes das geeignetste darstellt, wird nach Abschluß der Literaturrecherche in Kapitel 6 behandelt.

## 4 Untersuchungsverfahren

### 4.1 Allgemeines

Da es sich bei der chloridinduzierten Lochfraßkorrosion der Stahlbetonbewehrung um einen elektrochemischen Vorgang handelt, werden bevorzugt elektrochemische Untersuchungsmethoden entsprechend DIN 50 918 (Korrosion der Metalle; Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen) zur Bestimmung des korrosionsauslösenden Chloridgehaltes angewandt. Im wesentlichen lassen sich die Verfahren zur Untersuchung des Korrosionssystems von Stahl in Beton in fünf Gruppen einteilen, die im folgenden beschrieben werden.

### 4.2 Elektrochemische Untersuchungen an Stahl in chloridhaltigen alkalischen Lösungen

Zur Behandlung der Problematik der chloridinduzierten Korrosion von Stahl in Beton, insbesondere im Hinblick auf die Ermittlung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes, ist es sinnvoll, das Korrosionssystem Stahl in Beton zunächst auf die wesentlichen am Korrosionsprozeß beteiligten Reaktionspartner Stahl und Betonporenlösung zu reduzieren, um grundlegende Erkenntnisse des elektrochemischen Verhaltens von Stahl unter diesen Umgebungsbedingungen zu erhalten. In diesem reduzierten

determination of either the total chloride content or the free chloride ion concentrations. The critical chloride content can correspondingly be specified as either

- total chloride content  $Cl^-_{krit, total}$  in wt.-% relative to the concrete or the cement content,

or as

- free chloride ion concentration  $\alpha(Cl^-)_{krit, frei}$  in mol·L<sup>-1</sup>.

A functional relationship exists between the corrosion-inducing free chloride ion concentration and the hydroxide ion concentration, so the

- ratio of the molar concentration of chloride to hydroxide ions ( $\alpha(Cl^-)_{krit, frei} / \alpha(OH^-)$ ) ratio abbreviated to Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-ratio)

is also used for describing a critical limit. Which of these three criteria for assessing the critical corrosion-inducing chloride content is the most suitable is dealt with in Chapter 6.

## 4 Test methods

### 4.1 General

The chloride-induced pitting corrosion of the reinforcement in reinforced concrete is an electrochemical process, so electrochemical test methods as specified in DIN 50 918 (Corrosion of metals; electrochemical corrosion tests) tend to be used for determining the corrosion-inducing chloride content. In essence, the methods for investigating the corrosion system steel in concrete can be divided into five groups which are described below.

### 4.2 Electrochemical investigations on steel in alkaline solutions containing chlorides

To deal with the problem of chloride-induced corrosion of steel in concrete, particularly with respect to determining the critical corrosion-inducing chloride content, it is appropriate to reduce the corrosion system of steel in concrete initially to the main reaction partners – steel and concrete pore solution – involved in the corrosion process. This will be done in order to obtain a basic understanding of the electrochemical behaviour of steel under these ambient conditions. In this reduced system it is possible to set up accurately defined test conditions and keep them constant over the entire test duration. The chemical composition of the corrosive medium, i.e. the concrete pore solution reaction partner, can be simulated and varied so that, for example, it is possible to investigate the pH-dependence of the critical chloride content.

There are numerous publications in the literature on the topic of “steel in aqueous solutions” but only a few investigations have been carried out in alkaline solutions with the aim of measuring the critical corrosion-inducing chloride content [8, 9 to 13].

### 4.3 Electrochemical investigations on mortar electrodes in solutions containing chlorides

Electrochemical tests on mortar or concrete electrodes are suitable for investigating the influence exerted on the critical corrosion-inducing chloride content not only by the test solution but also by the

System können genau definierte Prüfbedingungen eingestellt und über die gesamte Prüfdauer konstant gehalten werden. Das Korrosionsmedium, d.h. der Reaktionspartner Betonporenlösung, kann in seiner chemischen Zusammensetzung simuliert und variiert werden, so daß beispielsweise die pH-Wert-Abhängigkeit des kritischen Chloridgehaltes untersucht werden kann.

In der Literatur finden sich zahlreiche Veröffentlichungen zum Thema „Stahl in wässrigen Lösungen“, jedoch wurden nur einige Untersuchungen in alkalischen Lösungen mit dem Ziel der Ermittlung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes durchgeführt [8, 9 bis 13].

#### 4.3 Elektrochemische Untersuchungen an Mörtелеlektroden in chloridhaltigen Lösungen

Elektrochemische Versuche an Mörtel- bzw. Betonelektroden sind dazu geeignet, neben dem Einfluß der Prüflösung den Einfluß der Mischungszusammensetzung (Zementart und -gehalt, Wasserzementwert, Betonzusatzmittel etc.), der sich beispielsweise in unterschiedlichen Chloridbindkapazitäten äußert, auf den kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt zu untersuchen. Um den Einfluß unterschiedlicher Betonfeuchtigkeiten auszuschalten, werden die Versuche in wässrigen Lösungen durchgeführt. Die Betonfeuchte hat insofern einen erheblichen Einfluß, als sich bei unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalten sowohl die Zusammensetzung der Betonporenwasserlösung als auch die Verfügbarkeit von Sauerstoff ändert.

Elektrochemische Untersuchungen an Mörtелеlektroden in wässrigen Lösungen mit direkter bzw. nachträglicher Chloridbeaufschlagung sind in folgenden Literaturstellen beschrieben [8, 9, 14 bis 17].

#### 4.4 Elektrochemische Untersuchungen an Betonkorrosionszellen

Untersuchungen an sogenannten „Betonkorrosionszellen“ ermöglichen durch die Konzeption des speziellen Prüfkörperaufbaus (unterschiedliche Belüftungsverhältnisse und Chloridgehalte im Beton) eine klare Trennung zwischen anodisch und kathodisch wirkenden Bewehrungsbereichen. Von Schießl und Mitarbeitern [18 bis 22] konnten mit dieser Untersuchungsmethode beispielsweise für den Fall des dem Frischbeton zugegebenen Chlorids kritische Chloridgehalte und zeitliche Veränderungen der Elementströme in Abhängigkeit von der Betonzusammensetzung, den Umgebungsbedingungen sowie den geometrischen Verhältnissen der Meßzelle (Größe und Abstand von Anoden und Kathoden) ermittelt werden.

#### 4.5 Auslagerung von Stahlbetonprüfkörpern mit Chloridbeaufschlagung

Bei derartigen Auslagerungen werden Stahlbetonprüfkörper einem natürlichen oder definierten Chloridangriff ausgesetzt, nach vorgegebenen Zeiträumen entnommen und der Zusammenhang zwischen dem Chloridgehalt im Beton und dem Korrosionszustand der Bewehrung ermittelt (beispielsweise [23 bis 25]).

#### 4.6 Untersuchung bestehender Bauwerke

Eine weitere Variante, die sich prinzipiell kaum von der Auslagerung von Stahlbetonprüfkörpern unterscheidet, besteht in der Durchführung von Untersuchungen unmittelbar an bestehenden Bauwerken, die einer ständigen oder zyklischen Chlorideinwirkung ausgesetzt sind. So können z.B. im Rahmen von regelmäßig durchgeführten Routineuntersuchungen Zusammenhänge zwischen dem Chloridgehalt im Beton und dem Korrosionszustand der Stahlbetonbewehrung bestimmt werden. Über Ergebnisse derartiger Bauwerkuntersuchungen wurde in [26 bis 31] berichtet.

Untersuchungen an Bauwerken sind zwar nicht dazu geeignet, grundlegende elektrochemische Vorgänge der chloridinduzierten Bewehrungskorrosion zu analysieren, aber die über einen längeren Zeitraum ermittelten Daten stellen die entscheidende Grundlage dar, im Rahmen von statistischen Auswertungen den Zusammenhang zwischen Chloridgehalt und Bewehrungskorrosion unter tatsächlichen Umgebungsbedingungen genauer beurteilen zu können.

mixture composition (cement type and content, water/cement ratio, concrete admixture, etc.), which manifests itself in, for example, different chloride-binding capacities. In order to eliminate the effect of different concrete moistures the tests are carried out in aqueous solutions. Differing concrete moisture contents have a considerable influence in that both the composition of the concrete pore water solution and the availability of oxygen is changing.

Electrochemical investigations on mortar electrodes in aqueous solutions with direct or subsequent addition of chloride are described in the following literature references [8, 9, 14 to 17].

#### 4.4 Electrochemical investigations on concrete corrosion cells

Through the design of the special test set-up (different aeration conditions and chloride levels in the concrete) investigations with so-called “concrete corrosion cells” enable a clear separation to be made between areas of reinforcement with anodic and cathodic actions. With this test method Schießl et al. [18 to 22] were able, for the case of chloride added to fresh concrete, to determine critical chloride contents and changes with time of the cell currents as a function of the concrete composition, the environmental conditions and the geometric conditions of the test cell (size and spacing of anodes and cathodes).

#### 4.5 Exposure of reinforced concrete test specimens to chloride attack

For this type of exposure reinforced concrete test specimens were exposed to natural or defined chloride attack and removed after a specified time; the relationship between the chloride content in the concrete and the state of corrosion of the reinforcement was then determined (for example [23 to 25]).

#### 4.6 Examination of existing structures

Another variant, which differs little in principle from the exposure of reinforced concrete test specimens, consists of carrying out investigations directly on existing structures which are exposed to the constant or cyclic action of chlorides. In this way it is possible, for example, to use regular routine examinations to determine any relationships between the chloride content in the concrete and the state of corrosion of the reinforcement in reinforced concrete. The results of such investigations of structures have been reported in [26 to 31].

Examinations on structures are not in fact suitable for analysing fundamental electrochemical processes of chloride-induced reinforcement corrosion, but in the context of statistical evaluations the data determined over a fairly long period represent the crucial basis for making a more accurate assessment of the relationship between chloride content and reinforcement corrosion under actual environmental conditions.

### 5 Literature evaluation of “critical chloride content”

An extensive literature search, which is summarized here, was carried out in [8] to obtain an overview of the results published so far – both of laboratory tests and of investigations of structures. To match the test methods for determining critical chloride contents described in the previous section the literature results are summarized

- in Table 3 for steel in alkaline solutions containing chlorides,
- in Table 4 for mortar electrodes in solutions containing chlorides, and
- in Table 5 for the general case of steel in concrete.

As an important result of the investigations on steel in alkaline solutions containing chlorides it can be stated that the critical corrosion-inducing chloride content depends on the pH of the test solution. For this reason the  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  relationship represents an appropriate criterion for assessing the risk of corrosion when considering the corrosion system comprising steel in a solution. From Table 3 it can be seen that there is a relatively large range between  $3.1 \cdot 10^{-4}$  and  $2.84 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  for the corrosion-inducing chloride ion concentration. The corrosion-inducing  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  ratio lies between 0.05 and 73. The investigations on steel in alkaline solutions containing chlorides is examined in detail in the second part of the report.

Tafel 3: Literatursauswertung – Kritische korrosionsauslösende Chloridgehalte für Stahl in chloridhaltigen alkalischen Lösungen [8]

Table 3: Analysis of reference – Critical chloride content for steel in alkaline chloride-solutions [8]

Cl <sub>gesamt total</sub>	c(Cl) <sub>frei free</sub>	c(Cl)/c(OH)	Literaturstelle Reference
M.-% Cl/z	10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup>	-	
1	2	3	4
-	1	0,05	Bäumel, Engell [9, 32]
-	20 - 60	-	Benjamin, Sykes [33]
-	0,31 - 316	0,05 - 0,46	Breit [8]
-	10 - 30	0,49 - 1,48	Berman [34]
-	-	0,30	Diamond [35]
-	100 - 1000	0,28 - 0,80	Goñi, Andrade [36]
-	3,5 - 86	0,29 - 0,57	Gouda [10]
-	2 - 250	0,50 - 0,83	Hausmann [11]
-	1 - 3	0,05 - 0,15	Kaesche [12, 37]
-	8,5	0,41	Lewis [38]
-	5,34 - 10,52	0,64 - 0,78	Rechberger [13]
-	51	2,5	Taqi, Hussain, Ansari [39]
-	56 - 590	-	Tuutti [40]
-	10 - 1000	1 - 10	Venu, Balakrishnan, Rajagoplan [41]
-	520 - 2840	5 - 73	Yonezawa, Ashworth, Procter [42]
-	0,31 - 2840	0,05 - 73	Bereich (min. - max.)

## 5 Literatursauswertung „Kritischer Chloridgehalt“

Um einen Überblick der bisher veröffentlichten Ergebnisse – sowohl von Laborversuchen als auch von Untersuchungen an Bauwerken – zu erhalten, wurde in [8] eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt, die an dieser Stelle zusammengefaßt wiedergegeben wird. Entsprechend den im vorangegangenen Kapitel erläuterten Untersuchungsverfahren zur Ermittlung von kritischen Chloridgehalten wurden die Literaturergebnisse

- in Tafel 3 für Stahl in chloridhaltigen alkalischen Lösungen,
- in Tafel 4 für Mörttelektroden in chloridhaltigen Lösungen und
- in Tafel 5 allgemein für Stahl in Beton

zusammengestellt.

Als wesentliches Ergebnis der Untersuchungen an Stahl in chloridhaltigen alkalischen Lösungen kann festgehalten werden, daß der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt vom pH-Wert der Prüflösung abhängt. Aus diesem Grund stellt bei der Betrachtung des Korrosionssystems Stahl in Lösung das Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnis ein sinnvolles Kriterium zur Beurteilung der Korrosionsgefahr dar. Aus Tafel 3 geht hervor, daß sich für die korrosionsauslösende Chloridionkonzentration eine relativ große Spannbreite zwischen 3,1·10<sup>-4</sup> und 2,84 mol·L<sup>-1</sup> ergibt. Das korrosionsauslösende Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnis liegt zwischen 0,05 und 73. Auf die Untersuchungen an Stahl in chloridhaltigen alkalischen Lösungen wird im zweiten Teil des Berichtes ausführlich eingegangen.

Eine zusammenfassende Übersicht aller Ergebnisse zum kritischen Chloridgehalt für Mörttelektroden in wässrigen Lösungen – getrennt nach Art der Chloridbeaufschlagung – beinhaltet Tafel 4. Aufgrund der Tatsache, daß im Fall der direkten Chloridzugabe – im Gegensatz zur nachträglichen Chloriddiffusion – ein Zementstein mit physikalisch veränderter Beschaffenheit entsteht, sind Versuchsergebnisse, die an Beton- bzw. Mörtelprüfkörpern erzielt werden, grundsätzlich in Abhängigkeit der verwendeten Chloridbeaufschlagung zu betrachten.

Die Auswertung der Literaturergebnisse zeigt, daß für den untersuchten Fall der direkten Chloridzugabe beim Herstellprozeß der Prüfkörper korrosionsauslösende Chloridkonzentrationen zwischen etwa 0,15 und 3,60 M.-% bezogen auf den Zementgehalt bestimmt wurden. Dabei ergaben sich für den tricalciumaluminatfreien Portlandzement tendenziell die niedrigsten Schwellenwerte für korrosionsauslösende Chloridgehalte [9, 13, 32].

Im Fall der nachträglichen Chloriddiffusion wurde teilweise mit so hohen äußeren Chloridkonzentrationen gearbeitet – beispiels-

Tafel 4: Literatursauswertung – Kritische korrosionsauslösende Chloridgehalte für Mörtel- bzw. Betonelektroden in wässrigen Lösungen [8]

Table 4: Analysis of reference – Critical chloride content for mortar electrodes in chloride-solutions [8]

Cl <sub>gesamt total</sub>	c(Cl) <sub>frei free</sub>	c(Cl)/c(OH)	Literaturstelle Reference
M.-% Cl/z	mol·L <sup>-1</sup>	-	
1	2	3	4
direkte Chloridzugabe zum Frischbeton/-mörtel with direct addition of chloride to fresh concrete/mortar			
0,32 - 3,13	-	-	Bäumel, Engell [9, 32, 43]
0,60 - 3,60	-	-	Benjamin, Sykes [33]
0,25 - 0,50	-	-	Elsener, Böhni [14, 44]
0,15 - 0,45	-	-	Gouda [45, 46]
0,40 - 0,80	-	-	Locke, Siman [47]
0,30 - 0,97	-	-	Rechberger [17, 48]
0,15 - 3,60	-	-	Bereich (min. - max.)
nachträgliche Chloridkontamination chloride attack of hardened concrete/mortar			
0,25 - 0,75	0,10 - 0,35	-	Breit [8]
0,20 - 0,70	-	-	Hansson, Sørensen [15]
0,50 - 1,70	0,36 - 2,08	-	Pettersson [16, 24]
-	2,84	35	Yonezawa, Ashworth, Procter [42]
0,20 - 1,70	0,10 - 2,84	35	Bereich (min. - max.)

Table 4 contains a comprehensive overview of all results concerning the critical chloride content for mortar electrodes in aqueous solutions – classified by type of chloride attack. In the case of direct chloride addition – as opposed to subsequent chloride diffusion – a hardened cement paste is produced with physically different composition, so any test results which are obtained with concrete and mortar test specimens must basically be considered in relation to the type of chloride attack used.

Evaluation of the literature results shows that, for the case investigated of direct chloride addition during the production of the test specimen, corrosion-inducing chloride concentrations were determined of between about 0.15 and 3.60 wt.-% relative to the cement content. Tricalcium aluminate-free Portland cement tended to have the lowest threshold values for corrosion-inducing chloride contents [9, 13, 32].

In the case of subsequent chloride diffusion the work was in some cases carried out with such high external chloride concentrations – for example in [42] with c(NaCl) = 2.84 mol·L<sup>-1</sup> – that the results could not be compared with other test results nor applied to practical conditions. It can be recorded that it was not possible to determine any significant influence of concrete technology parameters on the level of the critical chloride content as a result of subsequent chloride contamination but, as expected, these parameters have a strong influence on the diffusion-dependent time period until the steel surface is depassivated. Investigations on mortar electrodes with subsequent chloride diffusion are also dealt with in the second part of the report on critical chloride content.

Table 5 contains a summary of all the results relating to critical corrosion-inducing chloride content for steel in concrete. Although large numbers of results from corrosion investigations are available on the critical total chloride content as an assessment criterion for the risk of corrosion there are few publications either on the critical free chloride ion concentration or on the critical Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> ratio. This is essentially due to the fact that – compared with the determination of total chloride content – there are considerable uncertainties involved in the determination of the free chloride ion concentration.

The wide range of the critical corrosion-inducing chloride contents measured in the various investigations has various causes which can be attributed to the fact that

- the given limits are based on different definitions of the critical chloride content,
- different test procedures for detecting the onset of corrosion, which are not identical in their informative value, were used

weise in [42] mit  $c(\text{NaCl}) = 2,84 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  –, daß weder die Vergleichbarkeit mit anderen Versuchsergebnissen noch die Übertragbarkeit auf die Verhältnisse in der Praxis gegeben sind. Als Ergebnis der nachträglichen Chloridkontamination kann festgehalten werden, daß kein signifikanter Einfluß betontechnischer Parameter auf die Höhe des kritischen Chloridgehaltes ermittelt werden konnte, diese jedoch erwartungsgemäß den diffusionsabhängigen Zeitraum bis zur Depassivierung der Stahloberfläche stark beeinflussen. Untersuchungen an Mörtелеlektroden mit nachträglicher Chloriddiffusion sind ebenfalls Bestandteil des zweiten Teils des Berichtes zum kritischen Chloridgehalt.

Eine zusammenfassende Übersicht aller Ergebnisse zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt für Stahl in Beton beinhaltet die Tafel 5. Während zum kritischen Gesamtchloridgehalt als Beurteilungskriterium der Korrosionsgefahr zahlreiche Ergebnisse aus Korrosionsuntersuchungen vorliegen, finden sich sowohl zur kritischen freien Chloridionenkonzentration als auch zum kritischen Cl/OH-Verhältnis nur wenige Veröffentlichungen. Dies

for determining the critical corrosion-inducing chloride content,

- the results were based on differing assessment criteria, and
- as a rule the chloride ion concentration was not determined in the immediate vicinity of the steel surface but – as is current practice – the results were determined on a certain volume of concrete as an average value integrated over a layer.

It can therefore be assumed that a large number of the specified values lie above the critical corrosion-inducing chloride content, i.e. the chloride ion concentration at the steel surface at the time of depassivation (corresponding to Definition ①).

Although there are therefore substantial uncertainties in the determination of the critical corrosion-inducing chloride content due to the nature of the process this literature search gives, as the lower limit for the critical corrosion-inducing total chloride content, a chloride concentration of about 0.2 wt.-% relative to the cement content – in agreement with the results of the critical chloride content for mortar and concrete electrodes in aqueous

Tafel 5: Literaturlauswertung – Kritische Chloridgehalte für Stahl in Beton [8]

Table 5: Analysis of reference – Critical chloride content for reinforced concrete [8]

Ergänzende Bemerkungen (Versuchsparameter) Additional remarks	Kritischer Chloridgehalt Critical chloride content			Umgebungsbedingungen <sup>1)</sup> Environmental conditions <sup>2)</sup>								Jahr Year	Literaturstelle Reference
	Cl <sub>gesamt total</sub> M.-% Cl/z	c(Cl) <sub>frei free</sub> mol·L <sup>-1</sup>	Cl/OH	Na	Ca	d	n	L	F	B	M		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
nach (acc. to) Hausmann [11]	-	0,05 – 0,25	-	•		•		•				1987	Byfors [49]
PZ, w/z = 0,75	-	0,44 – 0,65	-	•			•	•				1995	Elsener, Zimmermann, ... [50]
Bauwerkerfahrungen <sup>3)</sup> (0,05 M.-% Cl-Beton)	1,0	-	-	•			•			•		1984	Hartl [26, 51]
PZ, w/z = 0,45	0,2 – 0,4	-	-		•	•		•	•			1987	Hope, Ip [52]
nach (acc. to) Diamond [35]	0,3 – 1,0	0,07 – 0,29	-	•		•		•				1991	Hussain, ... [53 bis 55]
PZ, PZ-HS, w/z = 0,5	1,5 – 2,5 0,4 – 1,0	0,4 – 1,4 > 0,1	3 – 20 > 0,3	•		•	•	•				1991	Lambert, Page, Vassie [56, 57]
Bauwerkerfahrungen <sup>3)</sup>	1,8 – 2,0	-	-	•			•				•	1985	Lukas [58]
PZ+(HÜS, FA, SF)	-	< 0,6	-	•			•	•			•	1995	Mangat, Molloy [59, 60]
Stahlfaserbeton Fibre concrete	-	-	320	•			•	•			•	1988	Mangat, Gurusamy [61]
PZ+SF (0, 10, 20, 30 M.-%)	0,4 – 1,0	-	-	•			•	•				1985	Page, Havdahl [62]
Betonbalken Concrete slab	0,61 – 1,39	0,13 – 0,62	-	•			•				•	1993	Pettersson [24, 63]
PZ, PZ+FA, PZ+SF w/z = 0,4 / 0,5 / 0,6 50 / 65 / 80 % r. f.	0,6 – 1,8	0,44 – 3,21	0,9 – 1,7 2,5 – 6	•		•	•	•	•			1990 1993 1995	Pettersson [16, 24, 63]
PZ, w/z = 0,28 – 0,51	0,18 – 0,26	-	-	•			•	•				1987	Pfeifer, ... [64, 65]
PZ, HOZ, w/z = 0,5 – 0,7	0,5 – 1,0	-	-	•			•	•	•			1993	Raupach [66]
Chloridbindung Chloride binding capacity	0,4	-	-			•		•				1969	Richartz [67]
w/b = 0,3 – 0,75	0,2 – 2,1	-	-	•			•	•	•			1995	Sandberg, Pettersson, ... [68]
PZ, HOZ, PZ+FA	0,5 – 1,0 1,0 – 1,5	-	-	•		•	•	•	•			1994	Schießl, Breit [21, 69]
PZ, HOZ, w/z = 0,5 – 0,7	0,5 – 2,2	-	-	•			•	•				1994	Schießl, Breit [70]
PZ, w/z = 0,4 – 0,7 HOZ, w/z = 0,4 – 0,7	> 0,61 > 0,96	-	-	•			•	•				1995	Schießl, Breit [71]
PZ, HOZ, FAZ	> 0,5	-	-	•		•		•				1988	Schießl, Raupach [18, 19, 72]
PZ, HOZ	> 0,5	-	-	•		•		•				1986	Schießl, Schwarzkopf [73]
nach (acc. to) Hausmann [11]	0,6 – 1,0	-	-	•	•	•		•				1984	Smolczyk [74]
„water soluble“ (0,59 kg m <sup>-3</sup> )	-	0,15 M.-%/z	-								•	1984	Stark [75]
PZ+ 0 FA / 15 FA 30 FA / 50 FA	0,70 / 0,65 0,50 / 0,20	-	-	•			•	•			•	1975	Stratfull, Jurkovich, ... [30]
PZ, PZ+SF, PZ+SF+FA	0,5 – 1,4	-	-	•		•	•	•			•	1995	Thomas [76]
Bauwerkerfahrungen <sup>3)</sup>	0,2 – 1,5	-	-	•	•	•	•	•				1993	Tuutti [77]
Bauwerkerfahrungen <sup>3)</sup>	0,25	-	-	•			•	•			•	1984	Vassie [31]
PZ, PZ+FA	0,22 – 1,05	-	-	•		•		•				1985	West, Hime [78]
				•		•		•				1997	Wiens [79]
-	0,18 – 2,5	0,05 – 3,2	0,3 – 320				-					-	Bereich (min. – max.)

<sup>1)</sup> Umgebungsbedingungen: NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Chlorid direkt zugegeben, nachträgliche Chloridbeaufschlagung, Laborbedingungen, ungeschützte Lagerung im Freien, Brückenbauwerke, Meerwasserumgebung

<sup>2)</sup> Environmental conditions: NaCl, CaCl<sub>2</sub>, (d) chloride added to fresh concrete, (n) chloride attack of hardened concrete, Laboratory conditions, (E) unprotected outdoor storage, Bridges, (M) Sea water conditions

<sup>3)</sup> Concrete structure experience

beruht im wesentlichen auf der Tatsache, daß – gegenüber der Bestimmung von Gesamtchloridgehalten – erhebliche verfahrenstechnische Unsicherheiten bei der Bestimmung der freien Chloridionenkonzentration bestehen.

Die große Bandbreite der in den unterschiedlichen Untersuchungen ermittelten kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalte hat verschiedene Ursachen, die darauf zurückzuführen sind, daß

- den angegebenen Grenzwerten unterschiedliche Definitionen des kritischen Chloridgehaltes zugrunde liegen,
- zur Ermittlung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes unterschiedliche versuchstechnische, in ihrer Aussage nicht identische Nachweisverfahren für den Beginn der Korrosion angewandt wurden,
- verschiedenartige Beurteilungskriterien zugrunde gelegt wurden und
- die Chloridionenkonzentration in der Regel nicht in unmittelbarer Nähe der Stahloberfläche bestimmt wurde, sondern – wie es gängige Praxis ist –, die Ergebnisse an einem bestimmten Betonvolumen als schichtintegraler Durchschnittswert ermittelt wurden.

Es ist daher davon auszugehen, daß eine Vielzahl der angegebenen Werte über dem kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt, d.h. der Chloridionenkonzentration an der Stahloberfläche zum Zeitpunkt der Depassivierung (entsprechend der Definition ①), liegen.

Obwohl also erhebliche verfahrensbedingte Unsicherheiten in der Ermittlung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes bestehen, ergibt sich auch im Rahmen dieser Literaturrecherche – in Übereinstimmung mit den Ergebnissen zum kritischen Chloridgehalt für Mörtel- bzw. Betonelektroden in wässrigen Lösungen – als unterer Grenzwert des kritischen korrosionsauslösenden Gesamtchloridgehaltes eine zementbezogene Chloridkonzentration von etwa 0,2 M.-%. Da dieser Wert von mehreren Autoren unter unterschiedlichsten Prüfbedingungen und mit Hilfe verschiedenartiger Nachweisverfahren ermittelt wurde, kann zumindest dieser untere Grenzwert des korrosionsauslösenden Chloridgehaltes als weitgehend gesichert angesehen werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Angabe von kritischen Chloridgehalten immer in Verbindung mit dem angewandten Untersuchungsverfahren und der durchgeführten analytischen Ermittlung des Chloridgehaltes erfolgen muß. Hilfreich bei der Beurteilung des kritischen Chloridgehaltes ist in diesem Zusammenhang eine visuelle Untersuchung des Stahles zur Erfassung der korrosionsaktiven Flächenanteile. Anhand dieser Flächenanteile kann das Stadium des Korrosionsfortschrittes bestimmt werden.

## 6 Beurteilungskriterium des kritischen Chloridgehaltes

Da nur die freien Chloridionen der Betonporenlösung in der Lage sind, die Stahloberfläche lokal zu depassivieren, liegt es nahe, den kritischen Grenzwert auf der Basis der Lösungskonzentration der Chloridionen zu definieren.

In Untersuchungen an Stahl in chloridhaltigen alkalischen Lösungen hat sich eine signifikante pH-Wert-Abhängigkeit des kritischen Chloridgehaltes von der Lösungskonzentration gezeigt. Es wurde nachgewiesen, daß zwischen der molaren Konzentration von korrosionsaktiven und passivierend wirkenden Ionen eine doppelt-logarithmisch-lineare Beziehung besteht [8, 10, 80].

Da die Hydroxidionenkonzentration der Betonporenlösung von der Menge an löslichen Alkalien im Beton bzw. im Zement abhängt und wechselnde Feuchtigkeitsverhältnisse zu pH-Wert-Schwankungen führen können, muß eine Definition des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes nur anhand der Konzentration der freien Chloridionen in der Porenlösung als nicht hinreichend angesehen werden. Nur in Verbindung mit der Kenntnis der Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung kann eine ausreichende Beurteilung der freien Chloridkonzentration hinsichtlich einer Korrosionsgefahr vorgenommen werden.

Zur Zeit existiert jedoch kein praxistaugliches Verfahren, die freie Chloridionenkonzentration mit der gebotenen Genauigkeit und Zuverlässigkeit zu bestimmen. Auch das Auspressen von Porenlösung, das die notwendige Zusatzinformation der

solutions. This value was determined by several authors under very differing test conditions and using different types of methods of detection, so at least this lower value for the corrosion-inducing chloride content can be regarded as substantially confirmed.

To summarize, it can be stated that critical chloride contents must always be specified in conjunction with the method of investigation used and the analytical determination of the chloride content employed. In this connection it is helpful, when assessing the critical chloride content, to make a visual examination of the steel to determine the proportion of the surface area in which corrosion is active. The state of progress of the corrosion can be determined with the aid of this proportion of the surface area.

## 6 Assessment criteria for the critical chloride content

Only the free chloride ions in the concrete pore solutions are capable of local depassivation of the steel surface so it is obvious that the critical limit should be defined on the basis of the solution concentration of chloride ions.

A significant pH-dependence of the critical chloride content on the solution concentration was found in investigations on steel in alkaline solutions containing chlorides. It was shown that a double-logarithmic linear relationship exists between the molar concentration of ions which have a corrosive action and ions which have a passivating effect [8, 10, 80].

The hydroxide ion concentration of the concrete pore solution depends on the quantity of soluble alkalis in the concrete or in the cement, and varying moisture conditions can lead to fluctuations in pH, so any definition of the critical corrosion-inducing chloride content based only on the concentration of free chloride ions in the pore solution has to be regarded as inadequate. The free-chloride concentration can only be assessed adequately with respect to the risk of corrosion in conjunction with a knowledge of the hydroxide ion concentration of the pore solution.

However, at the moment there is no practically appropriate process for determining the free chloride ion concentration with the required accuracy and reliability. Even expression of the pore solution, which provides the necessary additional information about the hydroxide ion concentration and is the currently favoured process for determining the free chloride ion concentration, is not undisputed.

Although from electrochemical points of view the  $Cl^-/OH^-$  ratio is without doubt the most correct criterion it is currently not (yet) suitable for assessing the risk of corrosion, especially of reinforcement in reinforced concrete under in situ conditions.

In contrast, however, the quantitative determination of the total chloride content of concrete (acid-soluble chloride) which is carried out by acid digestion of concrete powder samples followed by potentiometric titration with silver nitrate solution (see vol. 401 DAfStb [81]) represents a comparatively simple and reliable method of determination. This is also the reason why national and international guidelines relate the critical limit to the total chloride content related to cement content (Table 2).

## 7 State of the art

The quantity of chloride that can be input via the initial materials during concrete manufacture is limited by maximum values and lies below the corrosion-inducing limit value. Corrosion of the reinforcement can therefore only be initiated if chlorides from outside penetrate into the concrete and lead to the critical corrosion-inducing chloride content in the area of the concrete reinforcement being exceeded. Chemical and absorptive binding processes take place upon the actual penetration of chloride ions into the concrete. The chloride ions are, however, not completely bound in the hardened cement paste. There is always a residual concentration of dissolved, potentially corrosion-inducing chloride ions in the concrete pore solution. The process of chloride ions building up until a corrosion-inducing limit value has been reached depends on the supply of chloride from the ambient conditions outside on the one hand and, to a substantial degree, on the concrete technology parameters influencing chloride transport and

Hydroxidionenkonzentration liefert, ist als derzeit favorisiertes Verfahren zur Ermittlung der freien Chloridionenkonzentration nicht unumstritten.

Obwohl unter elektrochemischen Gesichtspunkten das  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ -Verhältnis zweifelsohne das korrekteste Kriterium darstellt, ist es derzeit zur Beurteilung der Korrosionsgefahr besonders von Stahlbetonbewehrungen unter insitu-Bedingungen (noch) nicht geeignet.

Im Gegensatz hierzu stellt jedoch die quantitative Bestimmung des Gesamtchloridgehaltes von Beton (acid-soluble chloride), die mittels Säureaufschluß von Betonmehl und anschließender potentiometrischer Titration mit Silbernitratlösung durchgeführt wird (siehe Heft 401 DAfStb [81]), ein vergleichsweise einfaches und sicheres Bestimmungsverfahren dar. Das ist auch der Grund dafür, warum nationale und internationale Regelwerke den kritischen Grenzwert auf den zementbezogenen Gesamtchloridgehalt beziehen (Tafel 2).

## 7 Sachstand

Die Chloridmenge, die bei der Herstellung des Betons durch die Ausgangsstoffe eingebracht werden kann, ist durch Höchstwerte begrenzt und liegt unterhalb des korrosionsauslösenden Grenzwertes. Um Bewehrungskorrosion auszulösen, müssen deshalb Chloride von außen in den Beton eindringen und zu einer Überschreitung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes in Höhe der Stahlbetonbewehrung führen. Gleichzeitig mit dem eigentlichen Eindringen von Chloridionen in Beton finden auch chemische und adsorptive Bindungsprozesse statt. Die Chloridionen werden jedoch nicht vollständig im Zementstein gebunden. Es verbleibt stets eine Restkonzentration an gelösten korrosionswirksamen Chloridionen in der Betonporenlösung. Der Prozeß der Aufkonzentrierung von Chloridionen bis zum Erreichen eines korrosionsauslösenden Grenzwertes hängt neben dem Chloridangebot der äußeren Umgebungsbedingungen im wesentlichen von den beton-technischen Parametern ab, die den Chloridtransport und die dabei stattfindende Chloridbindung beeinflussen. Dabei stellen die Art des Zementes und der Wasserzementwert die wesentlichen Einflußparameter dar.

Da die Korrosion der Bewehrung nur durch frei vorliegende Chloridionen ausgelöst werden kann, kommt es im Zusammenhang mit der Bewehrungskorrosion nicht so sehr auf den Gesamtchloridgehalt, sondern vielmehr auf den ungebundenen, freien Chloridanteil an. Zur Zeit existieren jedoch keine praxistauglichen Verfahren, die freie Chloridionenkonzentration mit der gebotenen Genauigkeit und Zuverlässigkeit zu bestimmen. Im Gegensatz hierzu stellt die quantitative Bestimmung des Gesamtchloridgehaltes von Beton, die mittels Säureaufschluß von Betonmehl und anschließender potentiometrischer Titration mit Silbernitratlösung durchgeführt wird, ein vergleichsweise einfaches und sicheres Bestimmungsverfahren dar. Das ist auch der Grund dafür, warum nationale und internationale Regelwerke den kritischen Grenzwert auf den zementbezogenen Gesamtchloridgehalt beziehen.

Die Literaturobwertung zum kritischen Chloridgehalt hat gezeigt, daß ein unterer kritischer korrosionsauslösender Gesamtchloridgehalt bei etwa 0,2 M.-% bezogen auf den Zementgehalt anzusiedeln ist. Es wurden jedoch auch korrosionsauslösende Gesamtchloridgehalte bis etwa 1,5 M.-% ermittelt. Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Angabe von kritischen Chloridgehalten immer in Verbindung mit dem angewandten Untersuchungsverfahren und der durchgeführten analytischen Ermittlung des Chloridgehaltes betrachtet werden muß.

## 8 Elektrochemische Untersuchungen an Stahl in chloridhaltigen alkalischen Lösungen

### 8.1 Allgemeines

Wie bereits in Abschnitt 4.2 ausgeführt wurde, ist es im Hinblick auf die Ermittlung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes sinnvoll, das Korrosionssystem Stahl in Beton zunächst auf die wesentlichen, am Korrosionsprozeß beteiligten Reaktionspartner Stahl und Betonporenlösung zu reduzieren. In diesem reduzierten System können genau definierte

the binding of chloride taking place during this. The cement type and the water cement ratio are the essential influencing parameters in this context.

As the corrosion of the reinforcement can only be caused by free chloride ions available, the decisive factor in connection with the corrosion of the reinforcement is actually not the total chloride content, but rather the fraction of uncombined, free chloride. At present there are, however, no methods suitable for practical application with which the concentration of free chloride ions can be determined with the accuracy and reliability required. In contrast to that, the quantitative determination of the total chloride content of concrete, which is carried out by decomposition of the concrete meal in acid and subsequent potentiometric titration using silver nitrate solution, is a relatively simple and safe determination method. This is the reason why national and international sets of rules relate the critical limit value to the total chloride content relative to cement.

Evaluation of the literature on the critical chloride content has shown that a lower corrosion-inducing critical total chloride content ranges at around 0.2 % by mass relative to the cement content. However, also corrosion-inducing total chloride contents of up to about 1.5 % by mass were measured. To sum up, it can be stated that critical chloride contents must always be given in combination with the method of investigation employed and the analytical measurement of the chloride content carried out.

## 8 Electrochemical investigations on steel in alkaline solutions containing chlorides

### 8.1 General

As already discussed in Section 4.2 it is appropriate when determining the critical corrosion-inducing chloride content to first reduce the corrosion system steel in concrete to the essential reaction partners – steel and concrete pore solution – involved in the corrosion process. Accurately defined test conditions can be set in this reduced system and kept constant over the entire duration of the test. The chemical composition of the corrosive medium, i.e. the concrete pore solution reaction partner, can be varied so that, for example, it is possible to investigate the pH-dependence of the critical chloride content.

### 8.2 Test set-up and procedure

The test set-up used (Fig. 2) corresponded to that of an electrochemical cell corresponding in principle to DIN 50 918 (Corrosion of metals; electrochemical corrosion tests) consisting of working and counter electrodes, a reference electrode, and the electrolyte solution.

The electrolyte solution used simulated the pore solution of the concrete or mortar in which a stable passive oxide layer forms. According to results from Gouda [10] stable passive oxide layers are only established above a pH of 11.5 so pH values between 12 and 14 ( $\alpha(\text{OH}^-) = 6.761 \cdot 10^{-3}$  to  $0.676 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) were chosen for the electrolyte solutions to be investigated.

Investigations of the chemical compositions of concrete pore solutions have been carried out by, for example, Gunkel [82] and Smolczyk [74, 83]. The results determined on expressed pore solutions showed that the alkalinity of the pore solution, i.e. its hydroxide ion concentration, was formed in the initial stage from hydration of the hydroxides of calcium and of the alkalis potassium and sodium. After only about two days the content of calcium and sulphate ions in the solutions fell to negligible values while the ions of the alkali hydroxides (potassium hydroxide (KOH) and sodium hydroxide (NaOH)) continued to dissolve, with the result that the alkalinity of the pore solution was determined solely by these ions. The level of alkalinity was dependent primarily on the quantity of soluble alkalis in the cement. Hydroxide ion concentrations between  $\alpha(\text{OH}^-) = 0.2$  and  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (corresponding to pH values of 13.2 to 13.8) were determined in chloride-free pore solutions of standard cements after 28 days of hydration. The calcium ion concentration was below  $\alpha(\text{Ca}^{2+}) = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , which is attributable to the low solubility of the calcium hydroxide in alkali hydroxide solutions [82].

Prüfbedingungen eingestellt und über die gesamte Prüfdauer konstant gehalten werden. Das Korrosionsmedium, das heißt, der Reaktionspartner Betonporenlösung, kann in seiner chemischen Zusammensetzung variiert werden, so daß beispielsweise die pH-Wert-Abhängigkeit des kritischen Chloridgehaltes untersucht werden kann.

## 8.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Der verwendete Versuchsaufbau (Bild 2) entsprach dem einer elektrochemischen Zelle vom Prinzip entsprechend DIN 50 918 (Korrosion der Metalle; Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen), bestehend aus Arbeits- und Gegenelektrode, einer Bezugs- bzw. Referenzelektrode sowie der Elektrolytlösung.

Die verwendete Elektrolytlösung simulierte die Porenlösung des Betons bzw. Mörtels, in der sich eine stabile Passivoxidschicht ausbildet. Da sich nach Ergebnissen von Gouda [10] stabile Passivoxidschichten erst oberhalb eines pH-Wertes von 11,5 einstellen, wurden für die zu untersuchenden Elektrolytlösungen pH-Werte zwischen 12 und 14 ( $\alpha(\text{OH}^-) = 6,761 \cdot 10^{-3}$  bis  $0,676 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) gewählt.

Untersuchungen bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Betonporenlösung wurden beispielsweise von Gunkel [82] und Smolczyk [74, 83] durchgeführt. Die an ausgepreßten Porenlösungen ermittelten Ergebnisse zeigten, daß die Alkalität der Porenlösung, das heißt ihre Hydroxidionenkonzentration, im Anfangsstadium der Hydratation von den Hydroxiden des Calciums und der Alkalien Kalium und Natrium gebildet wird. Bereits nach etwa zwei Tagen sank der Gehalt an Calcium- und Sulfationen in den Lösungen auf vernachlässigbare Werte ab, während die Ionen der Alkalihydroxide (Kalium- (KOH) und Natriumhydroxid (NaOH)) weiter in Lösung gingen und somit die Alkalität der Porenlösung nur noch von diesen Ionen bestimmt wurde. Die Höhe der Alkalität war dabei in erster Linie von der Menge an löslichen Alkalien im Zement abhängig. In chloridfreien Porenlösungen von Normzementen wurden nach 28tägiger Hydratation Hydroxidionenkonzentrationen zwischen  $\alpha(\text{OH}^-) = 0,2$  und  $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (entsprechender pH-Wert = 13,2 bis 13,8) ermittelt. Die Calciumionenkonzentration lag unter  $\alpha(\text{Ca}^{2+}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , was auf die geringe Löslichkeit des Calciumhydroxids in Alkalihydroxidlösungen zurückzuführen ist [82].

Zur Einstellung des vorgegebenen pH-Wertes wurden entsprechend den Ergebnissen von Gunkel und Smolczyk Natrium- (NaOH) und Kaliumhydroxid (KOH) zu destilliertem Wasser zugegeben. Bei den verwendeten Elektrolytlösungen wurde das molare Verhältnis zwischen Natrium- und Kaliumhydroxid in Anlehnung an Versuchsergebnisse ausgepreßter Betonporenlösungen [83, 84] mit 1:10 eingestellt. Um zu überprüfen, ob das Verhältnis von Natrium- zu Kaliumhydroxid in der Prüflösung einen Einfluß auf das Korrosionsverhalten bzw. den kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt hat, wurde das NaOH/KOH-Verhältnis in ergänzenden Versuchen mit 1:5, 1:1 und 10:1 variiert.

Nachdem im Versuch die zu untersuchende Stahlprobe in den passiven Gleichgewichtszustand (Ruhepotential) übergegangen und damit sichergestellt war, daß die Passivoxidschicht vollständig ausgebildet und der alkalische Korrosionsschutzmechanismus voll wirksam war, wurde die Korrosionsanfälligkeit für definierte Chloridzugaben untersucht.

Da die Inhibierung der chloridinduzierten Lochfraßkorrosion in erster Linie auf der Verdrängungsadsorption durch Hydroxidionen beruht, wurden alle Chloridmengen auf das molare Verhältnis zwischen Chlorid- und Hydroxidionen ( $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ -Verhältnis) bezogen. Dieses Verhältnis wurde im Bereich zwischen  $\text{Cl}^-/\text{OH}^- = 0,025$  und 1,0 variiert, um die gesamte Bandbreite der aus der Literatur bekannten Ergebnisse abdecken und verifizieren zu können. In Abhängigkeit von diesem Verhältnis ergaben sich Chloridionenkonzentrationen zwischen  $\alpha(\text{NaCl})_{\min} = 0,169 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $\alpha(\text{NaCl})_{\max} = 0,676 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Ab dem Zeitpunkt der Chloridzugabe wurden die Stahlproben ausgehend vom Ruhepotential in 50 mV Schritten für eine Zeitdauer von 12 Stunden pro Potentialschritt anodisch polarisiert. Die Regelung der elektrochemischen Zelle erfolgte über einen Potentiostaten als Polarisierungsschaltung mit konstanter Zellspannung. Das

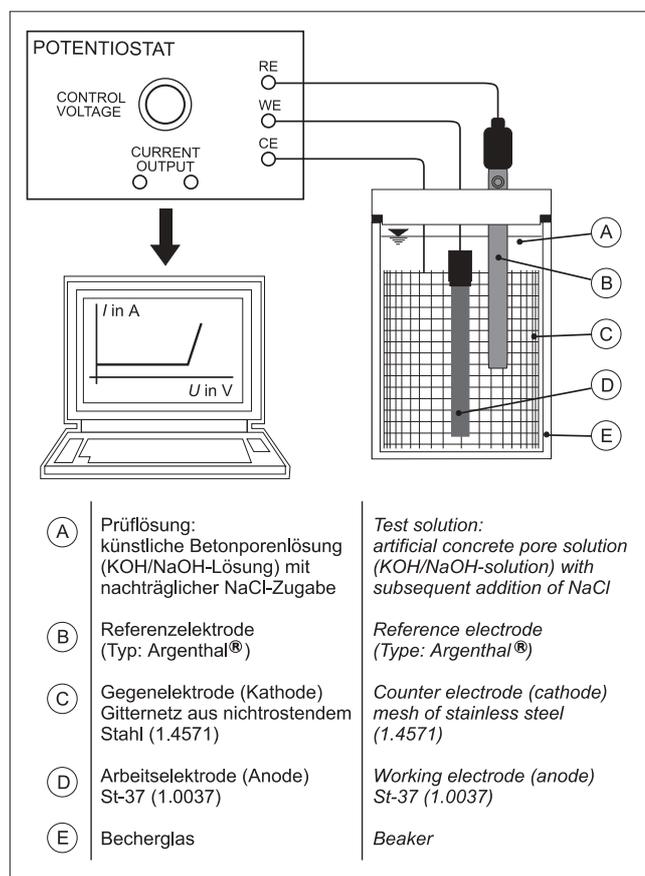


Bild 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Fig. 2: Schematic representation of test set-up

Sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) were added to de-ionized water in accordance with the results from Gunkel and Smolczyk to set the pre-determined pH value. In the electrolyte solutions used the molar ratio between sodium hydroxide and potassium hydroxide was set to 1:10 to simulate the test results from expressed concrete pore solutions [83, 84]. In order to check whether the ratio of sodium hydroxide to potassium hydroxide in the test solution has an influence on the corrosion behaviour and the critical corrosion-inducing chloride content the NaOH/KOH ratio was varied to 1:5, 1:1 and 10:1 in supplementary tests.

After the steel sample under investigation had entered the passive equilibrium state (equilibrium rest potential) in the test procedure – thereby establishing that the passive oxide layer was fully formed and the alkaline corrosion protection mechanism fully active – the susceptibility to corrosion was investigated for specific chloride additions.

Inhibition of chloride-induced pitting corrosion is based primarily on the displacement adsorption by hydroxide ions, so all chloride quantities were related to the molar ratio between chloride and hydroxide ions ( $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  ratio). This ratio was varied in the range between  $\text{Cl}^-/\text{OH}^- = 0,025$  and 1.0 in order to be able to cover and verify the entire spread of results known from the literature. Depending on this ratio the chloride ion concentrations lay between  $\alpha(\text{NaCl})_{\min} = 0,169 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $\alpha(\text{NaCl})_{\max} = 0,676 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

From the moment of chloride addition the steel samples were polarised anodically starting from the equilibrium rest potential in 50 mV steps for a duration of 12 hours per potential step. The electrochemical cell was controlled by a potentiostat as a polarisation circuit with constant cell voltage. This meant that the working electrode – the steel sample under investigation – was brought to preselected potential values and kept constant at them regardless of the course of the electrochemical reactions.

The current which was established between the working and counter electrodes was measured hourly during the test periods. In

heißt, die Arbeitselektrode – die zu untersuchende Stahlprobe – wurde auf vorgewählte Potentialwerte gebracht, um sie damit unabhängig vom Ablauf elektrochemischer Reaktionen konstant zu halten.

Während der Versuchsdauer wurde der Strom, der sich zwischen Arbeits- und Gegenelektrode einregelte, stündlich erfaßt. Bei einer potentiostatischen Versuchsdurchführung bleibt der Strom im passiven Zustand so lange konstant und verhältnismäßig klein (Passivstromdichte), bis entweder infolge von Chloridangriff Lochfraßkorrosion einsetzt oder das Sauerstoffentwicklungspotential überschritten wird. Damit der Prozeß der Lochfraßkorrosion initiiert werden kann, muß zum einen das Lochfraßpotential sowie eine Mindestkonzentration der den Lochfraß auslösenden Chloridionen überschritten sein.

Nach Strehblow und Titze [80] ergibt sich die folgende Gleichung zur Ermittlung von Lochfraßpotentialen  $U_{H,LK}$  des Eisens:

$$U_{H,LK} = -0,29 - 0,13 \cdot \log c(\text{Cl}^-) \quad (1)$$

mit  $U_{H,LK}$  = Lochfraßpotential bezogen auf Standardwasserstoffelektrode [V]  
 $c(\text{Cl}^-)$  = Konzentration der Chloridionen [mol·L<sup>-1</sup>]

Das Sauerstoffentwicklungspotential  $U_H$  kann wie folgt berechnet werden:

$$U_H = 1,229 - 0,0591 \cdot \text{pH} \quad (2)$$

Das Versuchsende ergab sich in der Regel sehr eindeutig entweder durch Lochfraßkorrosion an der Stahlprobe, die in allen Fällen auch visuell feststellbar war, oder durch die Polarisation der Probe über die Grenze des Sauerstoffentwicklungspotentials hinaus. Eine Repassivierung einmal aktivierter Korrosionsstellen wurde nicht beobachtet. Der so ermittelte korrosionsauslösende Chloridgehalt wurde im Bereich der Grenzkonzentration mehrfach untersucht, um zum einen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu prüfen und zum anderen den kritischen Grenzwert sicherzustellen. Der kritische Chloridgehalt wurde entsprechend der Definition ① – siehe Abschnitt 3 – als die minimale Chloridionenkonzentration definiert, die gerade noch korrosionsauslösend wirkt.

### 8.3 Ergebnis

Die Ergebnisse aller untersuchten Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Kombinationen (etwa 150 Einzelversuche) sind in Bild 3 zusammengestellt. Für den jeweiligen pH-Wert der verwendeten Prüflösung wurden sowohl die Versuche, die zur Korrosion geführt haben, als auch die Versuche, in denen keine Korrosion auftrat, entsprechend der untersuchten Chloridionenkonzentration eingetragen.

Erwartungsgemäß bestätigte sich bei den Untersuchungen die pH-Wert-Abhängigkeit des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes. Die Ergebnisse zeigen, daß eine lineare Abhängigkeit zwischen der korrosionsauslösenden Chloridionenkonzentration und der Hydroxidionenkonzentration, wie sie von Hausmann [11] bzw. Diamond [35] angegeben wird (Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnis = 0,6 bzw. 0,3; siehe auch Bild 4) nicht existiert. Vielmehr nahm mit abnehmendem pH-Wert auch das korrosionsauslösende Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnis ab. Zwischen der molaren Konzentration von korrosionsaktiven Chlorid- und passivierend wirkenden Hydroxidionen besteht eine doppeltlogarithmisch-lineare Beziehung. Unter der Voraussetzung, daß die Adsorptions-Isotherme nach Freundlich [85] Gültigkeit hat und somit der Startvorgang der Lochfraßkorrosion dem Modell des Adsorptions-Mechanismus nach Heusler und Fischer [86] zuzuordnen ist, wurde die folgende funktionale Beziehung für den untersuchten pH-Wertbereich von 12 bis 14 abgeleitet:

a constant potential test procedure the current in the passive state remains constant and relatively low (passive current density) until either pitting corrosion occurs as a result of chloride attack or the oxygen evolution potential is exceeded. For the process of pitting corrosion to be initiated not only the pitting potential but also a minimum concentration of the chloride ions which induce pitting must be exceeded.

According to Strehblow and Titze [80] the following equation can be used for determining pitting potentials  $U_{H,LK}$  of the iron:

$$U_{H,LK} = -0,29 - 0,13 \cdot \log c(\text{Cl}^-) \quad (1)$$

where  $U_{H,LK}$  = pitting potential relative to standard hydrogen electrode [V]  
 $c(\text{Cl}^-)$  = concentration of the chloride ions [mol·L<sup>-1</sup>]

The oxygen evolution potential  $U_H$  can be calculated as follows:

$$U_H = 1,229 - 0,0591 \cdot \text{pH} \quad (2)$$

As a rule the test ended very clearly either with pitting corrosion of the steel sample, which could also be seen visually in all cases, or with polarisation of the sample beyond the limit of the oxygen evolution potential. No repassivation of a corrosion site was observed once it had been activated. The corrosion-inducing chloride content determined in this way was investigated several times near the limiting concentration, not only to check the reproducibility of the results but also to verify the critical limit. The critical chloride content was defined in accordance with Definition ① – see Section 3 – as the minimum chloride ion concentration which still just induces corrosion.

### 8.3 Results

The results of all the Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> combinations investigated (about 150 individual tests) are summarized in Fig. 3. For each pH value of the test solutions used the test results which led to corrosion and the test results in which no corrosion occurred have been plotted against the respective chloride ion concentrations investigated.

As expected, the investigations confirmed the pH-dependence of the critical corrosion-inducing chloride content. The results

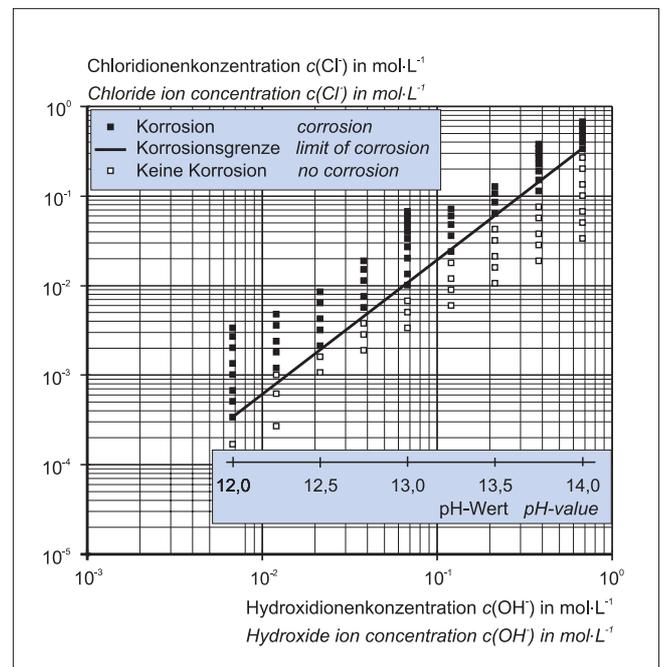


Bild 3: Ergebnis der elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen an Stahl in chloridhaltigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert  
 Fig. 3: Results of electrochemical investigations of steel in alkaline chloride solutions relative to pH-value

$$\log c(\text{Cl}^-)_{\text{krit}} = 1,5 \cdot \log c(\text{OH}^-) - 0,245 \quad (3)$$

mit  $c(\text{Cl}^-)_{\text{krit}}$  = korrosionsauslösende Chloridionenkonzentration [mol·L<sup>-1</sup>],  
 $c(\text{OH}^-)$  = Konzentration der Hydroxidionen [mol·L<sup>-1</sup>].

#### 8.4 Vergleich mit den Ergebnissen der Literatur

In Bild 4 wurde die im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen ermittelte korrosionsauslösende Grenzlinie (Gleichung (3)) den Ergebnissen der Literaturrecherche aus Tafel 3 (siehe Abschnitt 5) gegenübergestellt. Wie daraus hervorgeht, wurde weitgehende Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bäumel und Engell [9, 32] sowie Kaesche [12, 37] für den pH-Wert 12,5 erzielt. Der von Rechberger [13] ermittelte korrosionsauslösende Bereich bei einem pH-Wert von 13,0 konnte ebenfalls durch diese Versuche bestätigt werden. Das kritische korrosionsauslösende Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnis von 0,3 wurde in den hier beschriebenen Versuchen bei einem pH-Wert von 13,6 erreicht und lag bei diesem pH-Wert konform mit dem Meßergebnis von Gouda [10] sowie den entwickelten Kriterien nach Gouda und Diamond [35].

Eine weitere Übereinstimmung mit dem Kriterium von Diamond (Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnis = 0,3) konnte unterhalb des pH-Wertes von 13,6 hingegen nicht erzielt werden, da für das korrosionsauslösende Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnis gemäß Gleichung (3) keine lineare Beziehung hergeleitet wurde; mit abnehmendem pH-Wert nahm das kritische korrosionsauslösende Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnis ebenfalls ab.

Das gleiche gilt auch für das von Gouda [10] ermittelte Funktionskriterium, aus dem sich zwar – in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 8.3 dargestellten Ergebnissen – eine Abnahme des korrosionsauslösenden Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>-Verhältnis ergibt, das jedoch gegenüber der ermittelten Grenzlinie eine deutlich flachere Neigung der doppeltlogarithmischen Geraden aufweist. Das bedeutet, daß nach Gouda bei einer Hydroxidionenkonzentration von  $c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> eine Chloridkonzentration von  $c(\text{Cl}^-)_{\text{krit}} = 0,2 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> zur Korrosion führt, während gemäß Gleichung (3) bereits etwa ein Zehntel der Menge ausreichend ist.

show that the linear dependence between the corrosion-inducing chloride ion concentration and the hydroxide ion concentration as specified by Hausmann [11] and Diamond [35] (Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> ratio = 0.6 and 0.3 respectively; see also Fig. 4) does not exist. In fact the corrosion-inducing Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> ratio tended to fall with decreasing pH value. There is a double-logarithmic linear relationship between the molar concentrations of the corrosion-active chloride ions and the hydroxide ions with their passivating action. On the assumption that the adsorption isotherm according to Freundlich [85] applies and therefore that the pitting corrosion starting process can be assigned to the model of the adsorption mechanism according to Heusler and Fischer [86] the following functional relationship was derived for the pH range from 12 to 14 under investigation:

$$\log c(\text{Cl}^-)_{\text{krit}} = 1,5 \cdot \log c(\text{OH}^-) - 0,245 \quad (3)$$

where  $c(\text{Cl}^-)_{\text{krit}}$  = corrosion-inducing chloride ion concentration [mol·L<sup>-1</sup>],  
 $c(\text{OH}^-)$  = concentration of the hydroxide ions [mol·L<sup>-1</sup>].

#### 8.4 Comparison with the results from the literature

The corrosion-inducing limiting line (equation (3)) determined within the investigations carried out are compared in Fig. 4 with the results of the literature search from Table 3 (see Section 5). As can be seen, substantial agreement with the results from Bäumel and Engell [9, 32] and from Kaesche [12, 37] were achieved for the pH value of 12.5. The corrosion-inducing range at a pH of 13.0 determined by Rechberger [13] was also confirmed by these tests. In the tests described here the critical corrosion-inducing Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> ratio of 0.3 was reached at a pH of 13.6 and at this pH value conforms with the test result from Gouda [10] and the criteria developed in accordance with Gouda and Diamond [35].

However, it was not possible to achieve further agreement with the criteria from Diamond (Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> ratio = 0.3) below the pH value of 13.6 as no linear relationship was derived for the corrosion-inducing Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> ratio in accordance with equation (3); the critical corrosion-inducing Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> ratio fell with decreasing pH value.

The same is also true for the function criterion determined by Gouda [10] from which – in agreement with the results shown in Section 8.3 – there is in fact a decrease in the corrosion-inducing Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> ratio for which, however, the double-logarithmic lines have significantly shallower slopes than the measured limiting line. This means that according to Gouda at a hydroxide ion concentration of  $c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> a chloride concentration of  $c(\text{Cl}^-)_{\text{krit}} = 0,2 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> leads to corrosion, while according to equation (3) approximately one tenth of this quantity is sufficient.

The measured results from Gouda plotted in Fig. 4 show that – in contrast to the derived function criterion – there is an increase in the corrosion-inducing Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> ratio with decreasing pH value. If this result is assumed to be valid this would mean that the corrosion resistance of the passive oxide layer increases proportionally with decreasing pH because proportionately more chloride ions are needed to fulfil the starting conditions for pitting corrosion. However, the stability, and hence also the corrosion resistance, of the passive layer diminish with decreasing pH [87] so this fact contradicts the results determined by Gouda. As expected, the measured results from Gouda are therefore contradictory to the previously published results which are in agreement in confirming that the corrosion-inducing Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> ratio falls with decreasing hydroxide ion concentration.

An attempt is made below to explain what can have caused the indicated deviations from the corrosion limit determined within these tests.

Gouda's results were achieved in tests carried out at constant current. A constant current of 10 µA·cm<sup>2</sup> was applied and the change of the potential of the steel sample was recorded. At the applied current density the test lasted for about 20 minutes starting from starting potentials  $U_H < -0.6$  V until reaching the oxygen evolution potential of  $U_H \approx +0.84$  V. This corresponds to a polarization rate of over 1 mV·s<sup>-1</sup>. The latter could, especially at low chlor-

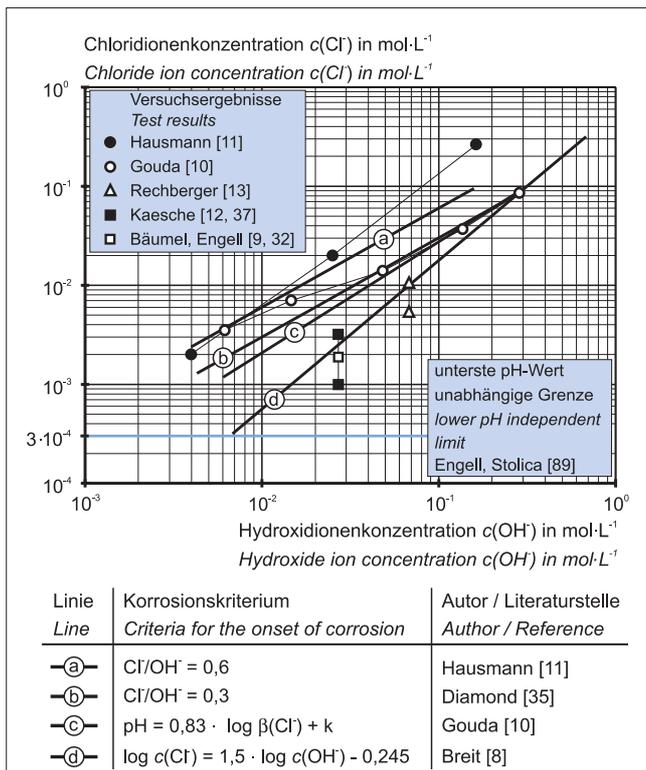


Bild 4: Gegenüberstellung der ermittelten Grenze des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes und der Ergebnisse der Literatur  
 Fig. 4: Determinated limit for the onset of corrosion in comparison with the results of literature

Die in Bild 4 eingetragenen Meßwertergebnisse von Gouda zeigen, daß sich mit abnehmendem pH-Wert – im Gegensatz zum abgeleiteten Funktionskriterium – eine Zunahme des korrosionsauslösenden Cl/OH-Verhältnis ergibt. Setzt man die Gültigkeit dieses Ergebnisses voraus, so würde das bedeuten, daß der Korrosionswiderstand der Passivoxidschicht mit abnehmendem pH-Wert prozentual zunimmt, da proportional mehr Chloridionen notwendig sind, die Startbedingungen der Lochfraßkorrosion zu erfüllen. Da aber mit abnehmendem pH-Wert die Stabilität und damit auch der Korrosionswiderstand der Passivschicht nachläßt [87], widerspricht schon diese Tatsache dem von Gouda ermittelten Ergebnis. Erwartungsgemäß stehen daher die Meßwertergebnisse von Gouda im Widerspruch zu den bisher veröffentlichten Ergebnissen, die übereinstimmend belegen, daß mit abnehmender Hydroxidionenkonzentration das korrosionsauslösende Cl/OH-Verhältnis ebenfalls abnimmt.

Im folgenden werden Erklärungsansätze geliefert, die die aufgezeigten Abweichungen von der im Rahmen dieser Versuche ermittelten Korrosionsgrenze verursacht haben können.

Die Ergebnisse von Gouda wurden in galvanostatisch durchgeführten Versuchen erzielt. Dabei wurde ein konstanter Strom von  $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$  angelegt und die Entwicklung des Potentials der Stahlprobe aufgezeichnet. Die Versuchsdauer ergab sich bei der angelegten Stromdichte mit etwa 20 Minuten, ausgehend von Startpotentialen  $U_H < -0,6 \text{ V}$  bis zum Erreichen des Sauerstoffentwicklungspotentials mit  $U_H \approx +0,84 \text{ V}$ . Dies entspricht einer Polarisationsgeschwindigkeit von über  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Letztere könnte, insbesondere bei niedrigen Chloridkonzentrationen, zum Überfahren der elektrochemischen Reaktion zur Initiierung der Lochfraßkorrosion geführt haben, so daß höhere korrosionsauslösende Chloridionenkonzentrationen im Versuch bestimmt wurden. Aus diesem Grund sind potentiostatische Halteversuche mit längeren Versuchszeiten bei konstanten Versuchsbedingungen – wie sie im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen durchgeführt wurden – gerade bei geringen Chloridionenkonzentrationen besser geeignet, die Korrosionsanfälligkeit einer Stahlprobe zu untersuchen.

Die hauptsächliche Ursache für die ermittelten höheren Chloridgehalte liegen jedoch in der Art der Probenvorbereitung der untersuchten Stahloberflächen. Es ist allgemein bekannt, daß Lochfraßkorrosion bevorzugt an Unregelmäßigkeiten in der Stahloberfläche, wie zum Beispiel Graten, Kratzern oder Schnittkanten auftritt. Die Stahlproben in den Untersuchungen von Gouda wurden zunächst einer mechanischen Oberflächenvorbereitung (Polieren) unterzogen. Durch das Polieren der Probe wird eine gegenüber unbehandeltem Stahl ebenere Oberfläche erzeugt, wodurch nach Untersuchungen von Rechberger [13] höhere Chloridgehalte zur Erzeugung einer Lochfraßstelle notwendig werden. Mit abnehmender Chloridionenkonzentration der Prüflösung nehmen insbesondere die Einflüsse aus der Oberflächenbehandlung des Stahles stark zu [88]. Hierin liegt auch die Ursache, warum die Unterschiede in den ermittelten korrosionsauslösenden Chloridgehalten mit abnehmender Chloridionenkonzentration der Prüflösung größer werden. Um jedoch praxisnahe Bedingungen zu gewährleisten und den Einfluß der herstellungsbedingten Oberflächenunebenheiten des Stahles zu berücksichtigen, erfolgte bei den hier vorgestellten Untersuchungen keine mechanische Bearbeitung der Stahloberfläche, so daß diese Vorgehensweise zu niedrigeren korrosionsauslösenden Chloridionenkonzentrationen geführt hat.

Bei pH-Werten kleiner 12 ergibt sich für die Meßwerte von Gouda [10] eine gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Hausmann [11] und dessen aus der Bindungsmöglichkeit des Eisenions hergeleiteten Wahrscheinlichkeitsmodells mit einem Cl/OH-Verhältnis von 0,6. Die Untersuchungen von Hausmann unterscheiden sich im Versuchsaufbau von den hier vorgestellten Versuchen in einigen Punkten. Auch von Hausmann wurden die Stahlproben zunächst einer mechanischen Oberflächenvorbereitung unterzogen. Ferner wurden die Stahlproben im unteren Teil des Prüfbehälters mit Kalksteinkörnern (Größe etwa 6 bis 20 mm) umhüllt, um den eingeblasenen Sauerstoff an der Stahloberfläche zu konzentrieren (Luftblasen). Durch diese Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in der Lösung ist die Ausbildung einer stabileren Passivschicht denkbar, die in diesem Fall nur durch einen große-

ide concentrations, have led to the electrochemical reaction for initiating pitting corrosion being overshoot so that higher corrosion-inducing chloride ion concentrations were determined by this test procedure. For this reason polarisation tests with constant cell voltage and with longer test duration at constant test conditions – such as were carried out during the investigations described here – are better suited for investigating the corrosion susceptibility of a steel sample, especially at low chloride ion concentrations.

However, the main reasons for the higher chloride levels measured lie in the nature of the sample preparation of the steel surfaces investigated. It is well known that pitting corrosion occurs preferentially at irregularities on the steel surface such as burrs, scratches or edges of cuts. The steel samples in the investigations carried out by Gouda were submitted first to mechanical surface pre-treatment (polishing). Polishing a sample produces a surface which is more even than untreated steel so that, according to investigations by Rechberger [13], higher chloride levels are needed to generate a pitting site. The influence of the surface treatment of the steel increases sharply with decreasing chloride ion concentration of the test solution [88]. This is also the reason why the differences in the measured corrosion-inducing chloride contents become larger with decreasing chloride ion concentration of the test solution. However, to ensure realistic conditions and to cater for the influence of surface irregularities of the steel due to the method of production no mechanical preparation of the steel surface was carried out for the investigations described here, with the result that this procedure has led to lower corrosion-inducing chloride ion concentrations.

At pH values less than 12 the values measured by Gouda [10] are in good agreement with the results from Hausmann [11] and those of the probability model derived from the bonding capability of the iron ion with a Cl/OH<sup>-</sup> ratio of 0.6. The investigations by Hausmann differed in some points in the experimental set-up from the tests described here. The steel samples were also first submitted by Hausmann to mechanical surface treatment. Furthermore, the steel samples in the lower part of the test container were surrounded with grains of limestone (size about 6 to 20 mm) in order to concentrate the injected oxygen (air bubbles) at the steel surface. This increase in the oxygen content in the solution could conceivably form a more stable passive layer which in this case can only be destroyed by a greater chloride cluster – corresponding to a higher chloride ion concentration. Another reason for the higher corrosion-inducing chloride concentration may also lie in the ability of the limestone to combine chloride ions adsorptively.

## 8.5 Summary and conclusions

It has been shown that the corrosion criterion (equation (3)) determined by constant potential tests is confirmed in some areas by results from the literature search from Table 3 (see Section 5). In the investigations carried out at a pH value of 12 the values approach, but do not fall below, the lower limiting criterion (which is independent of pH) for the corrosion-inducing chloride content in accordance with Engell and Stolica [89] of  $c(\text{Cl}^-)_{\text{crit.min}} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (see Fig. 4). Several reasons, which are based essentially on the surface pre-treatment of the steels and the electrochemical methods of investigation used, have been indicated for the deviations from the corrosion-inducing limiting line determined by these investigations.

It can also be stated that the test solution, which had been optimized during the investigations [8] with respect to the actual composition of the concrete pore solution, did not lead to any new discoveries. This means that the level of the critical corrosion-inducing chloride ion concentration is determined exclusively by the pH or hydroxide ion concentration of the pore solution.

It was also shown in a supplementary series of investigations [8] that corrosion is initiated on direct contact between a steel sample which is not passivated and has no covering layer and an electrolyte solution containing chlorides, while the same chloride ion concentration added subsequently to the test solution does not lead to corrosion of passivated steel. The alkaline protection mechanism which acts by forming a complete passive oxide layer is therefore not achieved on direct contact of a steel surface with a solution containing chlorides.

ren Chloridcluster – entsprechend einer höheren Chloridionenkonzentration – zerstört werden kann. Ein weiterer Grund für die höhere korrosionsauslösende Chloridkonzentration kann auch in der Fähigkeit des Kalksteins liegen, Chloridionen adsorptiv zu binden.

### 8.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Es wurde aufgezeigt, daß das durch potentiostatische Versuche ermittelte Korrosionskriterium (Gleichung (3)) in Teilbereichen durch Ergebnisse der Literaturrecherche aus Tafel 3 (siehe Abschnitt 5) bestätigt wird. Das untere pH-Wert-unabhängige Grenzkriterium für den korrosionsauslösenden Chloridgehalt nach Engell und Stolica [89] mit  $\alpha(\text{Cl})_{\text{krit. min}} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  wird zwar in den durchgeführten Untersuchungsreihen beim pH-Wert von 12 annähernd erreicht, jedoch nicht unterschritten (siehe Bild 4). Für Abweichungen von der im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelten korrosionsauslösenden Grenzlinie wurden mehrere Ursachen aufgezeigt, die im wesentlichen auf der Oberflächenbehandlung der Stähle und der angewendeten elektrochemischen Untersuchungsmethode beruhen.

Des weiteren kann festgehalten werden, daß die im Rahmen der Untersuchungen [8] hinsichtlich der tatsächlichen Zusammensetzung der Betonporenlösung optimierte Prüflösung zu keinen neuen Erkenntnissen geführt hat. Demzufolge wird die Höhe der kritischen korrosionsauslösenden Chloridionenkonzentration ausschließlich vom pH-Wert bzw. der Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung bestimmt.

Darüber hinaus wurde in einer ergänzenden Untersuchungsreihe [8] nachgewiesen, daß bei direktem Kontakt einer deckschichtfreien, nicht passivierten Stahlprobe mit chloridhaltiger Elektrolytlösung Korrosion ausgelöst wurde, während die gleiche Chloridionenkonzentration bei nachträglicher Zugabe zur Prüflösung und bei einem passivierten Stahl nicht zur Korrosion führte. Der alkalische Schutzmechanismus durch Ausbildung einer vollständigen Passivoxidschicht ist somit bei direktem Kontakt einer Stahloberfläche mit chloridhaltiger Lösung nicht gewährleistet.

Im Hinblick auf die häufig praktizierte direkte Chloridzugabe bei Beton- und Mörteluntersuchungen muß auch in diesen Fällen damit gerechnet werden, daß im Anfangsstadium der Passivschichtbildung Chloridionen an der Stahloberfläche adsorbiert werden und sich im weiteren Verlauf Lochfraßstellen ausbilden können. Die Bestimmung von kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalten kann daher bei direkter Chloridzugabe gegenüber nachträglich – nach abgeschlossener Passivschichtbildung – eingedrungenen Chloridionen unter Umständen zu niedrigeren Grenzwerten führen.

Übertragen auf das Korrosionssystem *Stahl in Beton* bedeutet das ermittelte Ergebnis der pH-Wert-Abhängigkeit des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes, daß bei niedrigen pH-Werten der Porenlösung, wie sie beispielsweise bei karbonatisiertem Beton oder hohen Zusatzstoffgehalten (Einsatz von Silicastaub) vorkommen, mit einem weitaus kleineren kritischen Chloridgehalt zu rechnen ist als bei Betonen mit hohem pH-Wert. Ob diese durch elektrochemische Untersuchungen von Stahl in Lösungen erzielten Ergebnisse auf das Korrosionssystem Stahl in Beton übertragen werden können, wurde in einer zweiten Untersuchungsreihe an *Mörtelektroden in alkalischen chloridhaltigen Lösungen* behandelt.

## 9 Elektrochemische Untersuchungen an Mörtelektroden in chloridhaltigen Lösungen

### 9.1 Allgemeines

Aufbauend auf den Untersuchungen an Stahl in chloridhaltigen alkalischen Elektrolytlösungen, wurden die Versuche auf die Problemstellung erweitert, die sich bei Anwendung im Mörtel bzw. Beton ergibt. Neben der Chloridionenkonzentration und der Zusammensetzung der Prüflösung, die Schwerpunkt der Untersuchungen an Stahl in Lösungen waren, stand im Fall der elektrochemischen Untersuchungen an Mörtelektroden in wässrigen Lösungen der Einfluß der betontechnischen Parameter, wie beispielsweise Zementart und -gehalt, Wassermenge und Beton-

With respect to the frequent practice of direct chloride addition in concrete and mortar investigations it must therefore also be expected in these cases that chloride ions are adsorbed at the steel surface in the initial stage of passive layer formation and can then form pitting sites. The determination of critical corrosion-inducing chloride contents can therefore under some circumstances lead to lower limiting values with direct chloride addition than with subsequent penetration of chloride ions after completion of the passive layer formation.

When applied to the corrosion system *steel in concrete* the measured result of the pH-dependence of the critical corrosion-inducing chloride content means that at low pH values of the pore solution, such as occur in carbonated concrete or high levels of addition (use of silica fume), a far lower critical chloride content can be expected than for concretes with high pH values. Whether these results obtained by electrochemical investigations of steel in solutions can be applied to the corrosion system steel in concrete has been dealt with in a second series of investigations on *mortar electrodes in alkaline solutions containing chlorides*.

## 9 Electrochemical investigations on mortar electrodes in solutions containing chlorides

### 9.1 General

Based on the investigations with steel in alkaline electrolyte solutions containing chlorides the tests were extended to the problems which arise during use in mortar or concrete. In addition to the chloride ion concentration and the composition of the test solution, which were the focus of the investigations with steel in solutions, the emphasis in the case of the electrochemical investigations on mortar electrodes in aqueous solutions was on the influence of the concrete technology parameters, such as the type and content of cement, the water/cement ratio, and concrete additions, on the critical corrosion-inducing chloride content.

The literature evaluation of the critical chloride content for mortar electrodes in aqueous solutions (see Table 4, Section 5) has shown that although some investigations were in fact carried out with direct addition of chloride to the concrete [9, 14, 17, 45] few results are available on the problem of subsequent chloride contamination which applies to the conditions found in building practice [15, 16, 42].

Because of the fact that – in contrast to subsequent chloride contamination – in the case of direct chloride addition

- a hardened cement paste is formed with a physically altered nature [90], that also
- the corrosion-inhibiting action of the interfacial transition zone steel/mortar or concrete is lost [91], and
- the formation of the passive oxide layer is partially or completely prevented [52, 62],

there is a fundamental question about the applicability of results which were achieved with direct chloride addition to the problem of subsequent chloride contamination. For this reason the tests described below only investigated the case of subsequent chloride contamination resulting from chloride diffusion.

### 9.2 Test set-up and procedure

Within the investigations on mortar electrodes in solutions containing chlorides a constant stress test was carried out without external influence by an electrical field (Series 1), and a polarisation test at constant potential was carried out at a defined potential (Series 2). Fig. 5 shows the test set-up for Series 1 and 2. Figs. 6 and 7 show examples of the mortar electrodes used.

Constant stress tests were used to investigate the penetration of the chloride ions and the chloride binding as a function of the test specimen age at constant chloride concentration of the test solution ( $\alpha(\text{NaCl}) = 282 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\equiv 1.0 \text{ \% Cl-solution}$ ). These were carried out to obtain guide values for the time until the steel is depassivated (start of corrosion) in addition to the result of the corrosion-inducing chloride content. This initial test series also acted as a basic check on the entire test set-up and operation.

Polarisation tests at constant potential with a cell voltage of  $U_{\text{FH}} = + 0.5 \text{ V}$  were then carried out in sodium chloride solutions of dif-

zusatzstoffe, auf den kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt im Vordergrund.

Die Literaturlauswertung zum kritischen Chloridgehalt für Mörttelektroden in wässrigen Lösungen (siehe Tafel 4, Abschnitt 5) hat gezeigt, daß zwar einige Untersuchungen mit direkter Chloridzugabe zum Beton durchgeführt wurden [9, 14, 17, 45], jedoch zur Problematik der nachträglichen Chloridkontamination, die den baupraktischen Verhältnissen entspricht, nur wenige Ergebnisse vorliegen [15, 16, 42].

Aufgrund der Tatsache, daß im Fall der direkten Chloridzugabe – gegenüber der nachträglichen Chloridkontamination –

- ein Zementstein mit physikalisch veränderter Beschaffenheit entsteht [90], daß ferner
- die korrosionshemmende Wirkung der Kontaktzone Stahl/Mörtel bzw. Beton verloren geht [91] und
- die Ausbildung der Passivoxidschicht teilweise oder vollständig behindert wird [52, 62],

ist die Übertragbarkeit von Ergebnissen, die mit direkter Chloridzugabe erzielt wurden, auf die Problemstellung der nachträglichen Chloridkontamination grundsätzlich in Frage zu stellen. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der im folgenden vorgestellten Versuche ausschließlich der Fall der nachträglichen Chloridkontamination infolge Chloriddiffusion untersucht.

## 9.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Im Rahmen der Untersuchungen an Mörttelektroden in chloridhaltigen Lösungen wurden zum einen Zeitstandversuche ohne äußere Beeinflussung durch ein elektrisches Feld (Serie 1) und zum anderen potentiostatische Halteversuche bei definiertem Potential (Serie 2) durchgeführt. Bild 5 zeigt den Versuchsaufbau für die Serien 1 und 2. Die Bilder 6 und 7 zeigen beispielhaft die verwendeten Mörttelektroden.

Mit Hilfe der Zeitstandversuche wurde bei konstanter Chloridkonzentration der Prüflösung ( $c(\text{NaCl}) = 282 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\equiv 1,0\%$ ige Cl<sup>-</sup>-Lösung) das Eindringen der Chloridionen und die Chloridbindung in Abhängigkeit vom Prüfkörperalter untersucht, um über das Ergebnis des korrosionsauslösenden Chloridgehaltes hinaus Richtwerte für die Zeit bis zur Depassivierung des Stahles (Korrosionsbeginn) zu erhalten. Ferner diente diese erste Versuchsreihe einer prinzipiellen Kontrolle des gesamten Versuchsaufbaus und -ablaufs.

Zur Ermittlung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes in Abhängigkeit von betontechnischen Parametern wurden anschließend für elf unterschiedliche Mörtelmischungen

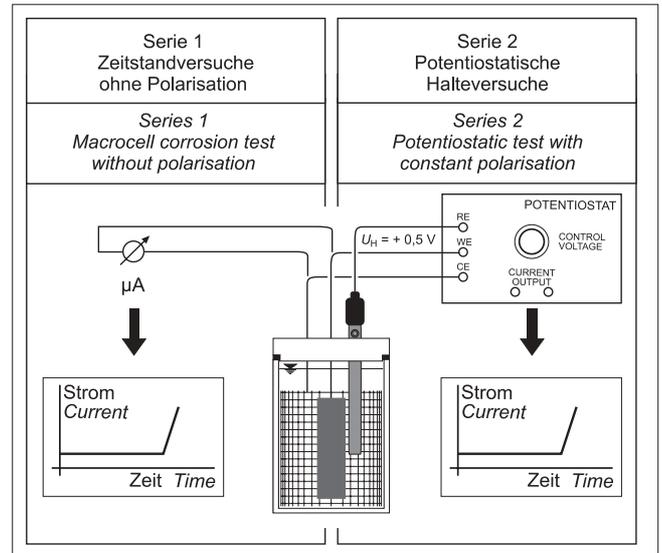


Bild 5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die elektrochemischen Untersuchungen an Mörttelektroden

Fig. 5: Schematic representation of test set-up for the electrochemical investigations of mortar electrodes

fering concentrations ( $c(\text{NaCl}) = 3$  to  $508 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\equiv 0,01$  to  $1,8\%$  Cl<sup>-</sup>-solution) for 11 different mortar mixtures (Table 6) to determine the critical corrosion-inducing chloride content as a function of concrete technology parameters. Through the polarization circuit with constant cell voltage it is possible to polarize the steel sample in such a way that there is a potential at the steel surface which is in fact higher than the concentration-dependent maximum pitting potential of the critical corrosion-inducing chloride content but which has not yet reached the oxygen evolution potential. This therefore eliminates the influencing factor of the concentration-dependence of the pitting potential (cf. Equation (1) according to Strehblow and Titze [80]) using the lowest pH-independent limiting criterion according to Engell and Stolica [89] with  $c(\text{Cl}^-)_{\text{crit, min}} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) and it is possible to determine the minimum corrosion-inducing chloride ion concentration.

The extent to which the applied electrical field affects the chloride transport was investigated in a supplementary test series [8]. During this it became apparent that there is no accelerated

Tafel 6: Zusammensetzung der untersuchten Mörtelmischungen  
Table 6: Investigated mixture compositions

Kenngröße	Einheit Unit	Zementart Type of cement												
		CEM I 32,5 R (PZ 35 F - OPC 35 R)			CEM III/A 32,5 (HOZ 35 L - BFSC 35)			CEM I 42,5 R-HS (PZ 45 F-HS - SRPC 45 R)			CEM I 32,5 R FA SF			
		1 <sup>1)</sup>	2	3	4 <sup>1)</sup>	5	6	7 <sup>1)</sup>	8	9	10	11		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
w/z- (w/b-) Wert w/c- (w/b-) ratio	-	0,50	0,60	0,50	0,50	0,60	0,50	0,50	0,60	0,50	0,60	0,55		
Zement Cement	g	450	450	350	450	450	350	450	450	350	330	450		
Wasser Water		225	270	175	225	270	175	225	279	175	270	270		
Zuschlag Aggregate		1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	
Silicastaub (SF) Silica fume (SF)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45	
Flugasche (FA) Fly ash (FA)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120	-	

1) Mischungszusammensetzung gemäß DIN EN 196-1  
mixture composition according to DIN EN 196-1

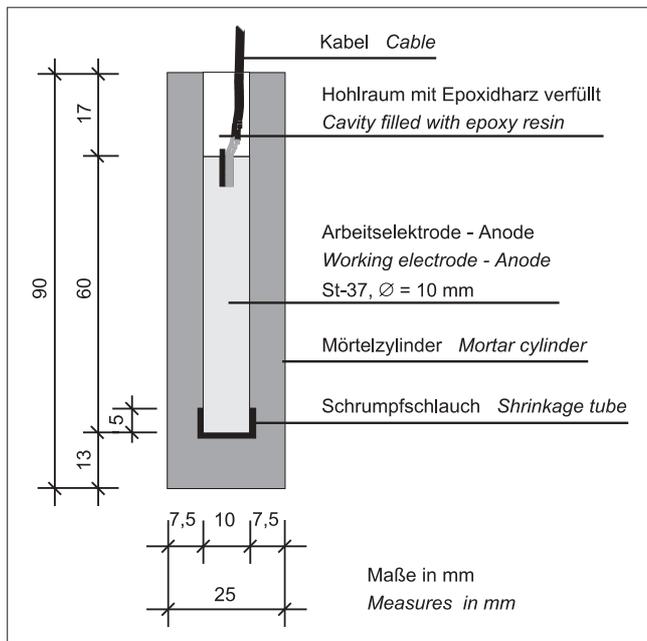


Bild 6: Schematische Darstellung der verwendeten Mörtелеlektroden  
Fig. 6: Schematic representation of a mortar electrode

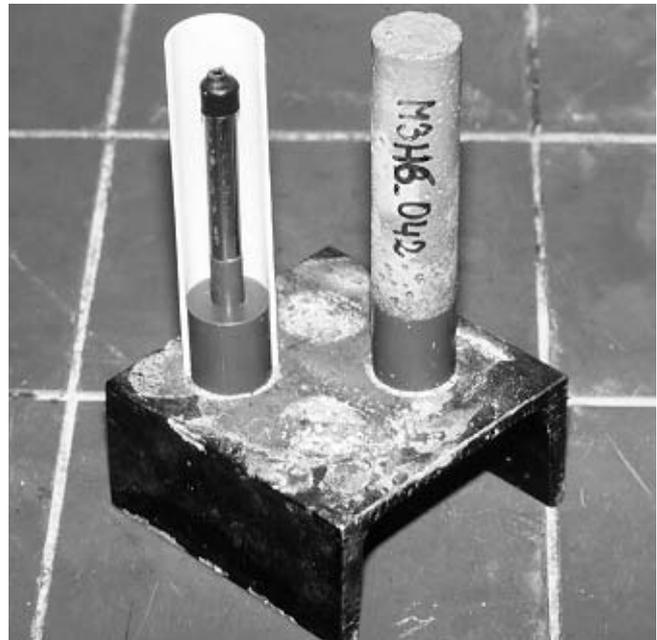


Bild 7: Mörtелеlektrode vor und nach der Herstellung  
Fig. 7: Mortar electrode before and after preparation

(Tafel 6) potentiostatische Halteversuche mit einer Zellspannung von  $U_H = + 0,5$  V in Natriumchloridlösungen unterschiedlicher Konzentration ( $c(\text{NaCl}) = 3$  bis  $508$   $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\equiv 0,01$  bis  $1,8\%$ ige  $\text{Cl}^-$ -Lösung) durchgeführt. Durch die Polarisierungsschaltung mit konstanter Zellspannung ist es möglich, die Stahlprobe so zu polarisieren, daß an der Stahloberfläche ein Potential vorliegt, das zwar über dem konzentrationsabhängigen höchsten Lochfraßpotential des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes liegt, das aber das Sauerstoffentwicklungspotential noch nicht erreicht hat. Der Einflußfaktor der Konzentrationsabhängigkeit des Lochfraßpotentials (vergleiche Gleichung (1) nach Strehblow und Titze [80] unter Ansatz des untersten pH-Wert unabhängigen Grenzkriteriums nach Engell und Stolica [89] mit  $c(\text{Cl}^-)_{\text{krit, min}} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) wird somit eliminiert, und es ist möglich, die minimale korrosionsauslösende Chloridionenkonzentration zu ermitteln.

Inwieweit das angelegte elektrische Feld den Chloridtransport beeinflusst, wurde in einer ergänzenden Versuchsreihe untersucht [8]. Darin konnte gezeigt werden, daß infolge des angelegten elektrischen Feldes kein beschleunigter Transport der Chloridionen stattgefunden hat.

Die Untersuchungen wurden an Mörtелеlektroden (Bilder 6 und 7), hergestellt mit Portlandzement (CEM I 32,5 R), Hochofenzement (CEM III/A 32,5) sowie Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand (CEM I 42,5 R-HS), durchgeführt. Ausgehend von der Mörtelzusammensetzung gemäß DIN EN 196-1 ( $z = 450$  g,  $w/z = 0,5$ ) wurden sowohl der Wasserzementwert als auch der Zementgehalt variiert. Zusätzlich wurden Mörtelzusammensetzungen aus Portlandzement (CEM I 32,5 R) mit Steinkohlenflugasche bzw. Silicastaub untersucht. Tafel 6 beinhaltet die Zusammensetzungen der untersuchten elf Mörtelmischungen.

Durch die Wahl der oben aufgeführten Zementarten sowie die Verwendung von Betonzusatzstoffen (Steinkohlenflugasche und Silicastaub) wurde annähernd das gesamte Spektrum praxisüblicher Chloriddiffusionskoeffizienten zwischen  $10^{-14}$  und  $10^{-11} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  abgedeckt, so daß in Abhängigkeit vom untersuchten Bindemittel deutliche Unterschiede im Zeitraum bis zur Depassivierung der Stahloberfläche (Einleitungsphase, siehe Bild 1) zu erwarten waren.

Die hergestellten Mörtелеlektroden wurden bis zum Beginn der elektrochemischen Prüfung in einer alkalischen Basislösung gelagert ( $c(\text{KOH}) = 19$   $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 2$   $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH-Wert =  $12,5$ ,  $20^\circ\text{C}$ ). Die Vorlagerungsdauer wurde für die Serie 1 zwischen 7 und 180 Tagen variiert und für die Serie 2 – als Ergebnis der Zeitstandsversuche (Serie 1) – auf mindestens 150 Tage festgelegt.

transport of the chloride ions as a result of the applied electrical field.

The investigations were carried out on mortar electrodes (Figs. 6 and 7) made with ordinary portland cement (CEM I 32,5 R), blastfurnace slag cement (CEM III/A 32,5) and high sulphate-resistant portland cement (CEM I 42,5 R-HS). Starting from the mortar composition specified in DIN EN 196-1 ( $c = 450$  g,  $w/c = 0,5$ ), both the water/cement ratio and the cement content were varied. Investigations were also carried out with mortar compositions made from ordinary portland cement (CEM I 32,5 R) with fly ash or silica fume. The compositions of the eleven mortar mixtures investigated are given in Table 6.

Virtually the entire spectrum of chloride diffusion coefficients between  $10^{-14}$  and  $10^{-11} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  normally found in practice were covered by the range of types of cement listed above and the use of concrete additions (fly ash and silica fume) so, depending on the binder under investigation, significant differences were expected in the period until the steel surface was depassivated (initiation period, see Fig. 1).

Until the start of the electrochemical testing the mortar electrodes produced were stored in an alkaline basic solution ( $c(\text{KOH}) = 19$   $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 2$   $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH =  $12,5$ ,  $20^\circ\text{C}$ ). The preliminary storage period was varied between 7 and 180 days for Series 1 and – as a result of the constant stress tests (Series 1) – was set to a minimum of 150 days for Series 2.

With the aid of an automatic data acquisition system the cell current between the working (anode) and counter (cathode) electrodes was measured continuously at hourly intervals during the entire test. No current is indicated while the mortar electrode is in the passive state, and the cell current only increases as a result of depassivation and the accompanying anodic dissolution of iron. This is the moment at which the critical corrosion-inducing limit of the chloride ion concentration at steel surface is just exceeded. As soon as the current rise was observed the mortar electrodes were removed from the test solution and prepared for a drill sample to be taken. At the same time the steel was examined visually.

Samples taken in building practice for chloride analysis generally cover a defined cross-sectional area and as a result give an average value of the chloride concentration of the concrete volume under investigation integrated over a layer, but within this investigation the intention was to determine the critical corrosion-inducing chloride content in the immediate vicinity of the steel surface. Because of this objective it was not possible to carry out pore water

Mit Hilfe einer automatischen Erfassungsanlage wurde während des laufenden Versuches der Elementstrom zwischen Arbeits- (Anode) und Gegenelektrode (Kathode) kontinuierlich im Stundenrhythmus gemessen. Im passiven Zustand der Mörtелеlektrode wird kein Strom angezeigt, erst infolge der Depassivierung und der damit einhergehenden anodischen Eisenauflösung, steigt der Elementstrom an. Zu diesem Zeitpunkt ist der kritische korrosionsauslösende Grenzwert der Chloridionenkonzentration an der Stahloberfläche gerade überschritten. Die Mörtелеlektroden wurden, sobald der Stromanstieg beobachtet wurde, aus der Prüflösung entnommen und zur Bohrmehlentnahme vorbereitet. Gleichzeitig wurde eine visuelle Untersuchung des Stahles durchgeführt.

Während sich in der Baupraxis Probenahmen zur Chloridanalyse im allgemeinen über einen definierten Querschnittsbereich erstrecken und folglich einen schichtintegralen Durchschnittswert der Chloridkonzentration des untersuchten Betonvolumens ergeben, sollte im Rahmen dieser Untersuchungen der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt in unmittelbarer Nähe der Stahloberfläche ermittelt werden. Aufgrund dieser Zielsetzung war eine Porenwasseranalyse mittels Auspreßverfahren nicht durchführbar. Es wurde deshalb ein Bohrverfahren gewählt, mit dem es möglich war, die den Stahl umgebende Mörtelhülle als Bohrmehlprobe zu gewinnen. Dazu wurde die aufgespaltene Mörtelhülle ohne Stahleinlage wieder zusammengesetzt, fixiert und anschließend zur Stabilisierung beim Bohren in eine speziell für diesen Zweck hergestellten Halterung eingespannt. Mit Hilfe eines Bohrers mit Innenabsaugung konnte nun die unmittelbar an die Arbeitselektrode angrenzende Mörtelschicht in einer Stärke von 1 mm als Bohrmehl entnommen werden. Zwar stellt auch das Analyseergebnis dieser Bohrmehlprobe einen integralen Durchschnittswert der Chloridionenkonzentration dar, jedoch konnte der entnommene Querschnittsbereich auf ein sowohl verfahrens- als auch analysetechnisch bedingtes Minimum eingestellt werden.

Die so gewonnenen Bohrmehlproben wurden gemäß der *Anleitung zur Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton* des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (DAfStb) [81] mittels potentiometrischer Titration analysiert.

## 9.3 Ergebnis

### 9.3.1 Allgemeines

Die Ergebnisse, die im Rahmen der Zeitstandversuche (Serie 1) erzielt wurden, sind zum Teil mit Unsicherheiten behaftet, da sich an einigen Mörtелеlektroden zunächst Eigenkorrosionselemente ausbildeten, bevor die versuchstechnisch vorgegebene Makroelementschaltung mit dem als Kathode geschalteten Gitternetz wirksam wurde. Damit stellen die für diese Prüfkörper ermittelten Depassivierungszeiten und Chloridkonzentrationen keine korrosionscharakteristischen Werte im Sinne der Definition ① (siehe Abschnitt 3) dar. Bei Gesamtchloridgehalten von unter etwa 0,75 M.-% bezogen auf den Zementgehalt wurde im Rahmen der durchgeführten Zeitstandversuche ausschließlich beginnende Lochfraßkorrosion festgestellt, d.h. der meßbare Anstieg des Elementstromes entsprach dem tatsächlichen Depassivierungszeitpunkt, während bei höheren Chloridkonzentrationen in der Regel bereits Korrosionsstellen vorlagen, die – aus dem vorgenannten Grund – nicht mehr der beginnenden Lochfraßkorrosion zugeordnet werden konnten.

Im Gegensatz zur Serie 1 hat – nach Modifizierung des Versuchsaufbaus – bei den im Rahmen der potentiostatischen Halteversuche (Serie 2) durchgeführten Untersuchungen keine Bildung von Eigenkorrosionselementen stattgefunden. Der meßbare Anstieg des Elementstromes konnte durch die anschließende visuelle Untersuchung eindeutig als Folge der einsetzenden Lochfraßkorrosion ausgemacht werden.

Im folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse im Hinblick auf die beiden korrosionsrelevanten Gesichtspunkte Zeitdauer der Einleitungsphase und kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt zusammengefaßt.

### 9.3.2 Einleitungsphase

Bei der Betrachtung der Einleitungsphase der chloridinduzierten Korrosion spielen die einwirkende Chloridkonzentration bzw. das

analysis using the expression method. A drilling method was therefore chosen with which it is possible to obtain the mortar shell surrounding the steel in the form of drillings powder. The mortar shell which had been split open was put together again without a steel insert, fixed, and then clamped in a holding device produced specifically for this purpose to stabilize it during drilling. With the aid of a drill bit with internal suction it was then possible to remove the mortar layer immediately adjacent to the working electrode to a depth of 1 mm as drillings powder. In fact the analysis result of this drillings powder sample also represents an integral average value of the chloride ion concentration but it was possible to set the cross-sectional area removed to a minimum both with respect to the method and to the analytical technique.

The drillings powder samples obtained in this way were analyzed by potentiometric titration in accordance with the *Instructions for the Determination of the Chloride Content of Concrete* issued by the DAfStb (German Committee for Reinforced Concrete) [81].

## 9.3 Results

### 9.3.1 General

The results which were achieved within the constant stress tests (Series 1) were in some cases affected by uncertainties. This was because self corrosion cells formed at some mortar electrodes before the macro cell circuit provided by the test system, with a mesh as the cathode, became effective. This meant that the depassivation times and chloride concentrations determined for these test specimens did not represent corrosion-characteristic values in line with Definition ① (see Section 3). Only incipient pitting corrosion was found at total chloride contents of less than about 0.75 wt.-% relative to the cement content within the constant stress tests carried out, i.e. the measurable rise of the cell current corresponded to the actual moment of depassivation, while at higher chloride concentrations corrosion sites were as a rule already present which – for the above mentioned reason – could no longer be assigned to incipient pitting corrosion.

In contrast to Series 1, no formation of self corrosion cells took place within the investigations carried out in the polarisation test at constant potential (Series 2) – after modification of the test set-up. Through the subsequent visual examination the measurable rise in cell current could be clearly established as a consequence of incipient pitting corrosion.

The essential results are summarized below with respect to the two aspects which are relevant to corrosion, namely duration of the initiation period and critical corrosion-inducing chloride content.

### 9.3.2 Initiation period

When the initiation period of chloride-induced corrosion is examined the essential roles are played by the effective chloride concentration or the concentration gradient – as the driving force – and the chloride diffusion resistance in conjunction with the chloride binding processes taking place during penetration – as the component opposing the driving force. The attacking chloride concentration was pre-determined by the test system, but not only the measurable depassivation time but also the potential and electrolyte resistance methods were used for assessing the duration of the initiation period.

Evaluation of the electrolyte resistance measurements has shown that for the particular mixture composition being investigated (with the exception of mixture number 10 containing fly ash) there were approximately constant electrolyte resistances after a 150-day preliminary storage period in the alkaline basic solution. The mixture-characterizing electrolyte resistances increased in the following sequence of cement types: high sulphate-resistant portland cement (CEM I 32,5 R-HS), ordinary portland cement (CEM I 32,5 R), blastfurnace slag cement (CEM III/A 32,5), ordinary portland cement with added silica fume or fly ash replacement. As expected, the depassivation times increased with increasing electrolyte resistance, i.e. with increasing hindrance of the electrolytic charge transport. As a parameter which is dependent on the mixture but is approximately constant within a mixture the electrolyte resistance therefore describes a characteristic material value compar-

Konzentrationsgefälle – als treibende Kraft – und der Chlorid-diffusionswiderstand in Verbindung mit den beim Eindringen stattfindenden Bindeprozessen – als der treibenden Kraft entgegengesetzte Komponente – die wesentliche Rolle. Während die angreifende Chloridkonzentration versuchsstechnisch vorgegeben wurde, wurden zur Beurteilung der Zeitdauer der Einleitungsphase neben dem meßbaren Depassivierungszeitpunkt auch Potential- und Elektrolytwiderstandsmessungen herangezogen.

Die Auswertung der Elektrolytwiderstandsmessungen hat ergeben, daß für die jeweilige untersuchte Mischungszusammensetzung (mit Ausnahme der flugaschehaltigen Mischung Nr. 10) nach 150tägiger Vorlagerungsdauer in der alkalischen Basislösung näherungsweise konstante Elektrolytwiderstände vorlagen. In der Reihenfolge der Zementarten Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand (CEM I 32,5 R-HS), Portlandzement (CEM I 32,5 R), Hochofenzement (CEM III/A 32,5), Portlandzement mit Silicastaubzugabe bzw. Flugascheaustausch nahm der mischungscharakterisierende Elektrolytwiderstand zu. Mit zunehmendem Elektrolytwiderstand, das heißt, mit zunehmender Behinderung des elektrolytischen Ladungstransports, nahmen erwartungsgemäß die Depassivierungszeiten zu. Der Elektrolytwiderstand beschreibt damit als mischungsabhängiger, aber innerhalb einer Mischung näherungsweise konstanter Parameter einen Materialkennwert, vergleichbar dem Diffusionswiderstand. Zu ähnlichem Ergebnis haben auch die Untersuchungen von Hansson und Sørensen [15] geführt, in denen ein proportionales Verhältnis zwischen der Zeitdauer bis zum Korrosionsbeginn und dem Logarithmus des elektrolytischen Widerstands ermittelt wurde. Die Art der Mischungszusammensetzung hat daher einen signifikanten Einfluß auf die Zeitdauer bis zur Depassivierung der Stahloberfläche.

Für eine bestimmte Mischungszusammensetzung bzw. einen bestimmten Elektrolytwiderstand war die Depassivierungszeit im wesentlichen von der Chloridkonzentration der Prüflösung abhängig. Mit abnehmender Konzentration der Prüflösung stellten sich zunehmende Depassivierungszeiten ein. Es wurde – in Übereinstimmung mit der Literatur [92 bis 95] – belegt, daß eine potentielle Abhängigkeit zwischen Konzentration der Prüflösung und der Zeitdauer bis zur Depassivierung besteht [8].

### 9.3.3 Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt

Das zusammenfassende Ergebnis der ermittelten korrosionsauslösenden Gesamtchloridgehalte aller untersuchten Mörtel Elektroden ist in Bild 8 dargestellt. Daraus geht hervor, daß sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Startbedingungen der Lochfraßkorrosion innerhalb von Gesamtchloridgehalten zwischen 0,25 und 0,75 M.-% bezogen auf den Zementgehalt einstellten. Für die untersuchten Mischungszusammensetzungen ergaben sich Wertebereiche des kritischen korrosionsauslösenden Gesamtchloridgehaltes zwischen etwa 0,35 und 0,5 M.-%. Eine Ausnahme stellten die Mischungszusammensetzungen Nr. 6 (CEM III/A 32,5, Zementgehalt 350 g, Wasserzementwert 0,5) und Nr. 11 (CEM I 32,5 R mit 10 M.-% Silicastaubzugabe, Zementgehalt 450 g, Wasserbindemittelwert 0,55) dar, bei denen sich geringere Streubreiten von kleiner 0,15 M.-% einstellten. Als wesentliches Ergebnis aus Bild 8 kann festgehalten werden, daß bei keiner der untersuchten Mörtelmischungen Korrosion unterhalb eines Gesamtchloridgehaltes in Höhe von 0,25 M.-% bezogen auf den Zementgehalt ausgelöst wurde. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen stellt der Gesamtchloridgehalt von 0,25 M.-% den unteren Grenzwert der chloridinduzierten Korrosion dar. Die zugehörige freie kritische korrosionsauslösende Chloridionenkonzentration wurde bei 0,12 M.-% bezogen auf den Zementgehalt entsprechend  $a(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ermittelt. In den Untersuchungen konnte – in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Pettersson [16] und Hansson und Sørensen [15] – weder ein signifikanter Einfluß der Zementart noch ein eindeutiger Einfluß aus der Mischungszusammensetzung (Wasserzementwert und Zementgehalt) auf die korrosionsauslösende Grenzkonzentration nachgewiesen werden.

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt nicht anhand eines konstanten Grenzwertes definiert werden kann. Andererseits kann

able with the diffusion resistance. The investigations by Hansson and Sørensen [15], in which a proportional relationship was found between the time until corrosion started and the logarithm of the electrolytic resistance, also led to similar results. The nature of the mixture composition therefore has a significant influence on the time until the steel surface is depassivated.

For a certain mixture composition or a certain electrolyte resistance the depassivation time was essentially dependent on the chloride concentration of the test solution. Increasing depassivation times were established with falling concentration of the test solution. It was confirmed – in agreement with the literature [92 to 95] – that there is a potential relationship between concentration of the test solution and the time to depassivation [8].

### 9.3.3 Critical corrosion-inducing chloride content

The summarized results of the measured corrosion-inducing total chloride contents from all mortar electrodes investigated are shown in Fig. 8. From this it can be seen that under the given test conditions the starting conditions for pitting corrosion occurred within total chloride contents between 0.25 and 0.75 wt.-% related to the cement content. Value ranges for the critical corrosion-inducing total chloride contents between about 0.35 and 0.5 wt.-% were established for the investigated mixture compositions. Exceptions to this were mixture compositions No. 6 (CEM III/A 32,5, cement content 350 g, water/cement ratio 0.5) and No. 11 (CEM I 32,5 R with 10 wt.-% added silica fume, cement content 450 g, water/binder ratio 0.55) in which there were smaller ranges of scatter of less than 0.15 wt.-%. As an important result from Fig. 8 it can be recorded that with none of the mortar mixtures investigated was corrosion initiated below a total chloride level of 0.25 wt.-% related to cement content. Under the given test conditions the total chloride level of 0.25 wt.-% represents the lower limit of chloride-induced corrosion. The associated free critical corrosion-inducing chloride ion concentration was determined as 0.12 wt.-% related to cement content, corresponding to  $a(\text{Cl}^-) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . In agreement with the results from Pettersson [16] and Hansson and Sørensen [15] – no significant influence of the cement type nor clear influence of the mixture composition (water/cement ratio and cement content)

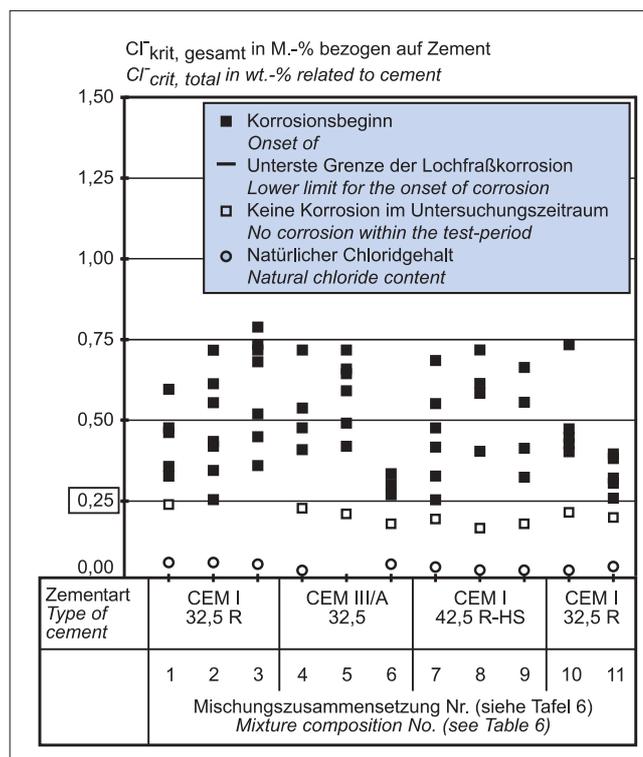


Bild 8: Korrosionsauslösende Gesamtchloridgehalte in Abhängigkeit von der Zementart und der Mischungszusammensetzung  
Fig. 8: Corrosion initiating total chloride contents relative to type of cement and mixture composition

jedoch für die Startbedingungen der Lochfraßkorrosion, die mit dem unmittelbaren Überschreiten des korrosionsauslösenden Grenzwertes gleichzusetzen sind, ein fester Wertebereich der Chloridionenkonzentration angegeben werden, der sich unabhängig von betontechnischen Parametern ergibt. Bild 9 zeigt als relative Summenhäufigkeit (Klassenbreite 0,05 M.-%) die Korrosionswahrscheinlichkeit im ermittelten Wertebereich der Startbedingungen der Lochfraßkorrosion. Beginnende Lochfraßkorrosion setzt zwischen Gesamtchloridgehalten an der Stahloberfläche von 0,25 und 0,75 M.-% bezogen auf den Zementgehalt ein. Die Wahrscheinlichkeit, daß mit Überschreitung des unteren Grenzreiches (0,25 bis 0,30 M.-%) Korrosion eintritt, liegt bei etwa 10 %. Mit steigender Chloridionenkonzentration nimmt das Korrosionsrisiko bis zur oberen Grenze von 0,75 M.-% linear zu. Ab einem Gesamtchloridgehalt von etwa 0,85 M.-% bezogen auf den Zementgehalt liegen Chloridionenkonzentrationen an der Stahloberfläche vor, die zu flächiger Korrosion führen.

## 10 Schlußfolgerung

### 10.1 Allgemeines

Nach dem derzeitigen Kenntnisstand stellt ein Gesamtchloridgehalt von etwa 0,2 M.-% bezogen auf den Zementgehalt die unterste Grenze des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes für Stahl in Beton dar. Mit Überschreiten dieser Grenze ist – wie in den Untersuchungen gezeigt wurde – jedoch nicht zwingend die Initiierung der Lochfraßkorrosion verbunden. Die Wahrscheinlichkeit, daß bereits bei diesem Grenzwert die Startbedingungen für Korrosion vorliegen, ist vergleichsweise niedrig. Für die Baupraxis erscheint es daher nicht sinnvoll, sofern es sich nicht um Spannbetonbauteile handelt, sich ausschließlich an diesem unteren korrosionsauslösenden Grenzwert zu orientieren. Allein die Vielfalt der Nutzungsbereiche bzw. Aufgaben von Bauwerken und einzelner Bauteile einer Konstruktion unter den unterschiedlichsten Umgebungsbedingungen sprechen gegen eine fest definierte Grenzkonzentration. Eine Festlegung des kritischen Chloridgehaltes sollte daher im Einzelfall und unter Berücksichtigung aller maßgebenden Einflußgrößen durch Spezialisten erfolgen. Dabei kann auf den in Bild 9 dargestellten Zusammenhang zwischen Korrosionswahrscheinlichkeit und Gesamtchloridgehalt bezogen auf den Zement zurückgegriffen werden.

### 10.2 Bedeutung für die Praxis

Im folgenden werden die im Rahmen der Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse im Hinblick auf die sich ergebende Bedeutung für die Baupraxis diskutiert. Dabei muß prinzipiell unterschieden werden, ob es sich um die Planung von Neubaumaßnahmen oder die Beurteilung von bestehenden Bauwerken handelt.

#### 10.2.1 Neubaumaßnahmen

Um mögliche Korrosionsschäden bereits in der Planungsphase auszuschalten, ist in Zukunft neben der bisherigen Lastbemessung auch eine Dauerhaftigkeitsbemessung durchzuführen. Hierzu wurde von Schießl [96] ein Vorschlag für ein Gesamtkonzept einer Dauerhaftigkeitsbemessung erarbeitet. Nach der Festlegung der geforderten Eigenschaften eines Bauwerkes bzw. Bauteiles wie beispielsweise Mindestanforderungen, Lebensdauer, Instandsetzungsstrategie etc., können zwei grundlegende Strategien zur Bemessung der Dauerhaftigkeit unterschieden werden.

Die Strategie A schließt Schadreaktionen von vornherein aus. Diese Forderung kann beispielsweise dadurch erreicht werden, indem man „nicht-reaktive“ Baustoffe verwendet. Ist beispielsweise für ein Bauwerk mit starkem Chloridangriff zu rechnen, können in den davon betroffenen Bauteilen nichtrostende Bewehrungsstähle als nicht-korrosionsaktiver Baustoff eingesetzt werden. Des Weiteren kann durch Anwendung des kathodischen Korrosionsschutzes das Potential des Bewehrungsstahles in Potentialbereiche verschoben werden, in denen trotz hoher Chloridgehalte keine Korrosion möglich ist. Eine andere Variante besteht darin, aggressive, die Dauerhaftigkeit eines Bauteils gefährdende Umgebungsbedingungen durch beispielsweise Aufbringen von dauerhaften Oberflächenenschutzsystemen oder Folien (Membranen) abzuschirmen.

on the corrosion-inducing limiting concentration was found in the investigations.

The investigations carried out have shown that the critical corrosion-inducing chloride content cannot be defined with the aid of a constant threshold value. On the other hand, for the starting conditions for pitting corrosion, which can be equated with the moment when the corrosion-inducing limit is exceeded, it is possible to specify a fixed value range of the chloride ion concentration which is established independently of concrete technology parameters. Fig. 9 shows the corrosion probability in the measured value range of the starting conditions for pitting corrosion as the relative cumulative frequency (class width 0.05 wt.-%). The onset of pitting corrosion occurs between total chloride levels at the steel surface of 0.25 and 0.75 wt.-% related to cement content. The probability that corrosion will occur when the lower limit range (0.25 to 0.30 wt.-%) is exceeded is about 10 %. With increasing chloride ion concentration the risk of corrosion increases linearly to the upper limit of 0.75 wt.-%. Above the total chloride content of about 0.85 wt.-% relative to the cement content there are chloride ion concentrations at the steel surface which lead to widespread surface corrosion.

## 10 Conclusion

### 10.1 General

According to current understanding the total chloride content of about 0.2 wt.-% related to cement content represents the lowest limit for the critical corrosion-inducing chloride content for steel in concrete. However, the investigations have shown that initiation of pitting corrosion does not inevitably occur if this limit is exceeded. There is a comparatively low probability that the starting conditions for corrosion are already present at this limiting value. For building practice it therefore does not appear appropriate, unless pre-stressed concrete components are involved, to use this lower corrosion-inducing limit as the sole criterion. The multiplicity of the range of uses or duties of structures and individual components in a structure under a very wide range of environmental conditions speak against a rigidly defined limiting concentration. The critical chloride content should therefore be stipulated by specialists for the individual situation taking into account all the important influencing variables. During this process it is possible to make use of the relationship, shown in Fig. 9, between corrosion probability and total chloride content relative to the cement.

### 10.2 Practical implications

The findings obtained during the investigations are discussed below with respect to their significance to building practice. It is necessary to differentiate in principle between the design of new building projects or the assessment of existing structures.

#### 10.2.1 New building projects

In order to eliminate potential corrosion damage at the planning phase it will be necessary in future to carry out a durability design in addition to the previous load design. For this purpose a proposal was worked out by Schießl [96] for an overall scheme for durability design. After stipulating the required properties for a structure or component, such as the minimum requirements, service life, maintenance strategies, etc., it is possible to differentiate between two basic strategies for durability design.

Strategy A eliminates harmful reactions from the start. This requirement can, for example, be achieved by using “non-reactive” building materials. If, for example, severe chloride attack is expected for a structure it is possible to use stainless reinforcing steels as a non-corroding building material for the components involved. Furthermore, by using cathodic corrosion protection the potential of the reinforcement can be polarized into potential ranges in which no corrosion is possible in spite of high chloride contents. Another variant consists of screening off aggressive environmental conditions which threaten the durability of a structure by, for example, applying durable surface protection systems or films (membranes).

If strategy B is followed then the emphasis is on ruling out damage during the anticipated service life by optimum design and

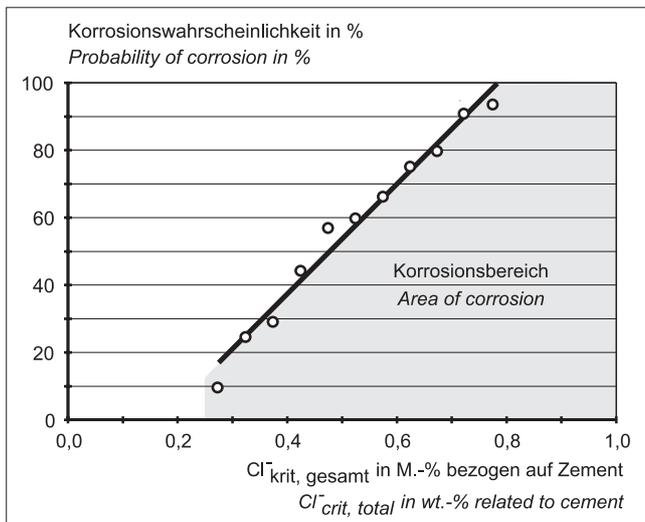


Bild 9: Korrosionswahrscheinlichkeit für die Startbedingungen der Lochfraßkorrosion

Fig. 9: Probability for the onset of pitting corrosion

Verfolgt man die Strategie B, so liegt der Schwerpunkt darauf, durch optimale Materialauswahl und Bemessung den Schaden während der vorgesehenen Nutzungsdauer auszuschließen. Diese Strategie liegt mehr oder weniger auch der derzeitigen Vorgehensweise bei der Planung von Bauwerken zugrunde, indem man betontechnologische Parameter wie Mindestzementgehalt, maximalen Wasserzementwert und minimale Betondeckung vorgibt. Aufgrund der im Rahmen dieser Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehaltes wäre es beispielsweise sinnvoll, für die Dauerhaftigkeitsbemessung von einer etwa 30%igen Korrosionswahrscheinlichkeit für die Startbedingungen der Lochfraßkorrosion auszugehen. Diesem Ansatz liegt entsprechend Bild 9 ein kritischer Gesamtchloridgehalt von 0,35 M.-% bezogen auf den Zementgehalt zugrunde.

Aufgrund der Tatsache, daß zwar die betontechnischen Einflußfaktoren keinen nachweisbaren Einfluß auf die Höhe des kritischen Chloridgehaltes haben, diese jedoch maßgeblich den Penetrationsprozeß der Chloridionen in den Beton beeinflussen, sind aus Gründen der Dauerhaftigkeit im Hinblick auf die chloridinduzierte Korrosion Betone mit entsprechend dichter Porenstruktur, d.h. mit möglichst hohem Chloriddiffusionswiderstand, vorzuziehen. Neben der Verwendung von Hochofenzementen kommen daher insbesondere auch Betonzusammensetzungen mit Betonzusatzstoffen wie beispielsweise Flugasche und Silicastaub in Frage.

Um die Zeitdauer bis zum Eintritt der Depassivierung der Stahloberfläche darüber hinaus zu verlängern, sind ausreichend große Betondeckungen – entsprechend der geplanten Nutzungsdauer des Bauteils – bei der Planung zu berücksichtigen.

Integraler Bestandteil von Dauerhaftigkeitsbemessungen entsprechend der Strategie B muß die Kontrolle der dauerhaftigkeitsrelevanten Qualitätsmerkmale des Betons in der Bauphase sowie die Überwachung der Bauwerke während der Nutzung sein.

Sofern bereits in der Planungsphase eines Neubaus absehbar ist, daß die Gefahr der chloridinduzierten Bewehrungskorrosion besteht (zu geringe Betondeckung oder Verwendung von Beton mit nicht ausreichendem Diffusionswiderstand), sind neben der üblichen Routineüberwachung eines Bauwerkes zusätzliche Inspektionstermine für besonders kritische Bauteile vorzusehen. Als kritische Bauteile sind dabei solche Bauteile anzusehen, die dauernd feucht sind oder sich im Bereich häufig wechselnder Feuchtigkeit befinden. Auf die anzuwendenden Untersuchungsverfahren wird im Rahmen der Ausführungen bezüglich bestehender Bauwerke eingegangen.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, Monitoring-Systeme [6, 96, 97] im Bauwerk zu installieren. Mit Hilfe dieser Überwachungssysteme ist es möglich, frühzeitig, also vor Beginn der Korrosion an der Bewehrung, ein Warnsignal zu bekommen, ohne Pro-

material selection. This strategy is based to some extent on the current procedure during the design of structures in that concrete technology parameters, such as minimum cement content, maximum water/cement ratio, and minimum concrete cover, are specified. On the basis of the findings obtained within these investigations with respect to the critical corrosion-inducing chloride content it would, for example, be appropriate to base the durability design on a corrosion probability of about 30 % for the starting conditions for pitting corrosion. According to Fig. 9 this approach gives a critical total chloride content of 0.35 wt.-% related to cement content.

Because of the fact that the concrete technology factors have no detectable influence on the level of the critical chloride content but have a crucial influence on the penetration process of chloride ions into the concrete preference should be given to concretes with correspondingly dense pore structures, i.e. with the highest possible chloride diffusion resistance, for reasons of durability with respect to chloride-induced corrosion. In addition to blastfurnace slag cements it is also possible to use concrete compositions with concrete additions, such as fly ash and silica fume.

Sufficiently thick concrete cover – to match the planned service life of the structure – must be taken into account during the planning in order to extend the time until onset of depassivation of the steel surface.

An integral part of durability designs in accordance with strategy B must be checking those quality properties of the concrete which are relevant to durability during the construction phase and monitoring the structures during use.

If, at the design stage for a new construction, it can be foreseen that there is the risk of chloride-induced reinforcement corrosion (too little concrete cover or use of concrete with inadequate diffusion resistance) then additional inspection dates should be arranged for particularly critical structure components in addition to the usual routine monitoring of a structure. Those parts of a structure which are permanently moist or are located in an area of frequently changing moisture should be regarded as critical components. The methods of examination to be applied are described within the comments on existing structures (Section 10.2.2).

There is also the option of installing monitoring systems [6, 96, 97] in the structure. With the aid of these monitoring systems it is possible to obtain a warning signal at an early stage, i.e. before start of corrosion of the reinforcement, without having to take samples from the structure. With this technology the risk of corrosion can be measured continuously and any durability problems which occur can be recognized in good time.

#### 10.2.2 Existing structures

To assess the chloride-induced risk of corrosion in existing structures which are still exhibiting no external signs of reinforcement corrosion it is first necessary to carry out an expert survey of the condition. The following points are particularly important:

- chloride content,
- moisture content,
- concrete cover and its diffusion resistance.

A complete survey of the condition by measuring chloride profiles is usually ruled out as, for one thing, this procedure is comparatively complicated and expensive and for another is associated with considerable damage in the region of the concrete cover. It is therefore appropriate to obtain information about the structure initially with the aid of non-destructive test methods.

Potential field measurement is a suitable method for extensive, non-destructive, characterization of the state of corrosion. With this electrochemical method the corrosion can, under some circumstances, be detected significantly before the first visible damage. The result obtained is a section through the electrical field in the concrete at the concrete surface, in which corroding regions can be assigned to the potential minima. However, it must not be forgotten that potential measurement – even with extensive automation – is a diagnostic method and can therefore only be carried out by qualified personnel. In particular, the concrete cover and the moisture content in the concrete must also be known for correct in-

ben aus dem Bauwerk entnehmen zu müssen. Mit dieser Technik kann die Korrosionsgefahr kontinuierlich erfaßt und ein auftretendes Dauerhaftigkeitsproblem rechtzeitig erkannt werden.

#### 10.2.2 Bestehende Bauwerke

Zur Beurteilung der chloridinduzierten Korrosionsgefahr bestehender Bauwerke, die noch keine äußerlichen Anzeichen von Bewehrungskorrosion aufweisen, ist es zunächst erforderlich, eine sachkundige Zustandsaufnahme durchzuführen. Dabei sind die folgenden Punkte von besonderer Bedeutung:

- Chloridgehalt,
- Feuchtigkeitsgehalt,
- Betondeckung und deren Diffusionswiderstand.

Eine vollständige Zustandserfassung durch Ermittlung von Chloridprofilen scheidet in der Regel aus, da dieses Verfahren zum einen vergleichsweise aufwendig und teuer ist und zum anderen mit erheblichen Störungen im Bereich der Betondeckung verbunden ist. Daher ist es sinnvoll, sich zunächst mit Hilfe von zerstörungsfreien Prüfverfahren einen Einblick über das Bauwerk zu verschaffen.

Zur zerstörungsfreien, flächenhaften Charakterisierung des Korrosionszustandes ist die Potentialfeldmessung geeignet. Mit diesem elektrochemischen Verfahren kann die Korrosion unter Umständen bereits deutlich vor den ersten sichtbaren Schäden entdeckt werden. Als Ergebnis erhält man einen Schnitt durch das elektrische Feld im Beton an der Betonoberfläche, wobei korrodierende Bereiche an den Potentialminima ausgemacht werden können. Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß die Potentialmessung – auch bei weitgehender Automatisierung – eine diagnostische Methode ist und daher nur von qualifiziertem Personal durchgeführt werden kann. Für die richtige Interpretation der Meßwertergebnisse müssen insbesondere auch die Betondeckungen und der Feuchtigkeitsgehalt im Beton bekannt sein. Zur Ermittlung des Feuchtigkeitsgehaltes kann als zerstörungsfreies Prüfverfahren beispielsweise die Elektrolytwiderstandsmessung angewandt werden.

Anhand des Ergebnisses der Potentialfeldmessung – unter Berücksichtigung von Betondeckung und Feuchtigkeitsgehalt – können dann ausgewählte Positionen für die Chloridbestimmung festgelegt werden. Da das elektrochemische Potential und die Chloridkonzentration im Beton in klarem Zusammenhang stehen, ist eine abschließende Zustandsbeurteilung des gesamten Bauwerks möglich. Durch punktuelles Freilegen der Bewehrung in ausgewählten kritischen Bereichen ist die auf Messungen beruhende Zustandsbeurteilung zu kontrollieren.

Auf der Basis einer sachkundig durchgeführten Zustandserfassung eines Bauwerks können rechnerische Abschätzungen vorgenommen werden, zu welchem Zeitpunkt mit akuter Korrosionsgefahr zu rechnen ist. Anhand dieser Erkenntnisse kann für das vorliegende Bauobjekt ein wirtschaftlicher Überwachungsplan aufgestellt werden, wobei für besonders kritische Bauteile kürzere Untersuchungsintervalle zu berücksichtigen sind.

Ist der Korrosionsfall bereits eingetreten, so ist im Sinne einer dauerhaften Instandsetzung dafür zu sorgen, daß nach der Instandsetzungsmaßnahme die Chloridgehalte im Beton unter dem untersten kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt von 0,2 M.-% bezogen auf den Zementgehalt liegen. Eine weitere Chloridkontamination muß durch entsprechende Betonoberflächenschutzsysteme verhindert werden.

terpretation of the test results. The electrolyte resistance measurement can, for example, be used as a non-destructive test method for determining the moisture content.

With the aid of the result from the potential field measurement – taking into account the concrete cover and moisture content – it is then possible to determine selected positions for the chloride measurement. There is a clear relationship between the electrochemical potential and the chloride concentration in the concrete so a definitive assessment of the condition of the entire structure is possible. The assessment of the condition based on measurements can be checked by exposing the reinforcement at points in selected critical areas.

On the basis of an expert assessment of the condition of a structure it is possible to make calculated estimates of the time at which acute corrosion risk can be expected. With the aid of this knowledge a cost-effective monitoring plan can be drawn up for the structure in question for which shorter intervals between examinations should be taken into account for particularly critical components.

If corrosion has already occurred then for the purposes of a durable repair it must be ensured that the chloride levels in the concrete after the repair work are below the lowest critical corrosion-inducing chloride level of 0.2 wt.-% related to the cement content. Any further chloride contamination must be prevented by appropriate concrete surface protection systems.

#### Literatur

- [1] Straßenbau N.N.: Allgemeiner Runderlaß Straßenbau Nr. 12/63: Sachgebiet 5: Brückenbau. In: Straßenbau 54 (1963), Nr. 12, S. 806-810
- [2] Deutscher Beton-Verein (DBV): Sachstandbericht Chlorid im Beton (Fassung Dezember 1982). Wiesbaden: Deutscher Beton-Verein, 1991. - In: Merkblattsammlung Merkblätter, Sachstandberichte, Richtlinien, S. 137-158
- [3] Deutsches Institut für Bautechnik: Richtlinien für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel (Zulassungsrichtlinien, Fassung Juni 1993). In: Mitteilungen Deutsches Institut für Bautechnik 24 (1993), Nr. 5, S. 162-173
- [4] Deutsches Institut für Bautechnik: Richtlinien für die Erteilung von Zulassungen für anorganische Betonzusatzstoffe (Zulassungsrichtlinien, Fassung Juni 1993). In: Mitteilungen Deutsches Institut für Bautechnik 24 (1993), Nr. 4, S. 122-132
- [5] Schießl, P.: Draft recommendation for repair strategies for concrete structures damaged by reinforcement corrosion. In: Materials and Structures (RILEM) 27 (1994), Nr. 171, S. 415-436
- [6] Schießl, P.; Breit, W.; Raupach, M.: Überwachung von Betonbauwerken - Sensortechnik : Schutz statt Instandsetzung. In: Deutsches Ingenieurblatt 3 (1996), Nr. 11, S. 40-46
- [7] Schießl, P.; Raupach, M.: Influence of concrete composition and microclimate on the critical chloride content in concrete. London: Elsevier, 1990. - In: Corrosion of Reinforcement in Concrete, International Symposium, Wishaw, Warwickshire, UK, May 21-24, 1990, (Page, C. L.; Treadaway, K.W.J.; Bamforth, P.B. (Ed.)), S. 49-58
- [8] Breit, W.: Untersuchungen zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt für Stahl in Beton. In: Schriftenreihe Aachener Beiträge zur Bauforschung,

- Institut für Bauforschung der RWTH Aachen (1997), Nr. 8, Aachen, Technische Hochschule, Dissertation
- [9] Bäumel, A.; Engell, H.-J.: Korrosion von Stahl in Beton. In: Archiv für das Eisenhüttenwesen 30 (1959), Nr. 7, S. 417-428
- [10] Gouda, V. K.: Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel. - In: Immersed in alkaline solutions. In: British Corrosion Journal 5 (1970), S. 198-203
- [11] Hausmann, D. A.: Steel corrosion in concrete. - How does it occur? In: Materials Protection, Houston 6 (1967), November 1967, S. 19-23[12] Kaesche, H.: Untersuchungen über die Korrosion unlegierter Stähle in Kalziumhydroxid-Lösung und in feuchtem Beton. In: Archiv für das Eisenhüttenwesen 36 (1965), Nr. 12, S. 911-922
- [13] Rechberger, P.: Grundsätzliche Untersuchungen an Stahl in alkalisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Chloriden als Modell für das Verhalten von Stahleinlagen im Beton unter Chlorideinwirkung. Wien: Forschungsinstitut des Vereins der Österreichischen Zementfabrikanten, 1980. - Forschungsbericht Nr. P 1
- [14] Elsener, B.; Böhm, H.: Corrosion of steel in mortar studied by impedance measurements. Toulouse, France: Proceedings of an International Conference Electrochemical Methods in Corrosion Research, July 9, 1985
- [15] Hansson, C. M.; Sørensen, B.: The threshold concentration of chloride in concrete for the initiation of reinforcement corrosion. Philadelphia: American Society for Testing Materials, ASTM 1065, 1990. - In: Corrosion Rates of Steel in Concrete, (Berke, N.S.; Chaker, V.; Whiting, D. (Ed.)), S. 3-16
- [16] Petterson, K.: Corrosion threshold value and corrosion rate in reinforced concrete. Stockholm : Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1990. - In: CBI Report 2:92
- [17] Rechberger, P.: Elektrochemische Modellversuche zur Frage der chloridinduzierten Betonstahlkorrosion. In: Zement-Kalk-Gips 36 (1983), Nr. 10, S. 582-590
- [18] Schießl, P.; Raupach, M.: Chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton. In: Beton-Informationen 28 (1988), Nr. 3/4, S. 33-45
- [19] Schießl, P.; Raupach, M.: Einfluß der Betonzusammensetzung und der Umgebungsbedingungen auf die chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton. - Ergebnisse von Untersuchungen mit Betonkorrosionszellen. In: Beton-Informationen 30 (1990), Nr. 4, S. 43-54
- [20] Schießl, P.; Raupach, M.: Untersuchungen über den kritischen, korrosionsauslösenden Chloridgehalt und die Korrosionsgeschwindigkeit im Stahlbeton. Aachen: Institut für Bauforschung, 1992. - Forschungsbericht Nr. F 258
- [21] Schießl, P.; Breit, W.: Dauerhaftigkeit örtlicher Instandsetzungen von Schäden durch Bewehrungskorrosion im Stahlbetonbau. Aachen: Institut für Bauforschung, 1994. - Forschungsbericht Nr. F 332
- [22] Schießl, P.; Wiens, U.; Breit, W.: Reduzierung des Alkalitätsdepots durch Puzzolane. Aachen: Institut für Bauforschung, 1994. - Forschungsbericht Nr. F 397
- [23] Atimtay, E.; Ferguson, M.: Early chloride corrosion of reinforced concrete. - A test report. In: Materials Performance 13 (1974), Nr. 12, S. 18-21
- [24] Petterson, K.: The chloride threshold value and the corrosion rate in reinforced mortar specimens. Göteborg: Chalmers University of Technology, 1993. - Publ.-Nr. P-93:1. In: Chloride Penetration into Concrete Structures: Nordic Mini-seminar, January 1993, S. 338-348
- [25] Rehm, G.; Nürnberger, U.; Neubert, B.: Chloridkorrosion von Stahl in gerissenem Beton. - A: Bisheriger Kenntnisstand. - B: Untersuchungen an der 30 Jahre alten Westmole in Helgoland. - C: Auslagerung gerissener, mit unverzinkten und feuerverzinkten Stählen bewehrten Stahlbetonbalken auf Helgoland. Berlin: Beuth. - In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (1988), Nr. 390, S. 43-144
- [26] Hartl, G.: Korrosionsschutz der Bewehrung bei Tausalzwirkung. In: Zement und Beton 29 (1984), Nr. 1, S. 16-22
- [27] Henriksen, C. F.; Stoltzner, E.: Chloride corrosion in Danish bridge columns. In: Concrete International 15 (1993), Nr. 8, S. 55-60
- [28] Lukas, W.: Zusammenhang zwischen Chloridgehalt im Beton und Korrosion in schlaffer Bewehrung an österreichischen Brücken und Betonfahrbahndecken. In: Betonwerk und Fertigteil-Technik 51 (1985), Nr. 11, S. 730-734
- [29] Mangat, P. S.; Molloy, B.T.: Prediction of free chloride concentration in concrete using routine inspection data. In: Magazine of Concrete Research 46 (1994), Nr. 169, S. 279-287
- [30] Stratfull, R. F.; Jurkovich, W. J.; Spellman, D. L.: Corrosion testing of bridge decks. In: Transportation Research Record, Transportation Research Board (1975), Nr. 539, S. 50-59
- [31] Vassie, P.: Reinforcement corrosion and the durability of concrete bridges. In: Proceedings of the Institution of Civil Engineers 76 (1984), Nr. August, S. 713-723
- [32] Bäumel, A.: Die Auswirkung von Betonzusatzmitteln auf das Korrosionsverhalten von Stahl in Beton. In: Zement-Kalk-Gips 12 (1959), Nr. 7, S. 294-305
- [33] 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. London: Elsevier, 1990. - In: Corrosion of Reinforcement in Concrete, International Symposium, Wishaw, Warwickshire, UK, May 21-24, 1990, (Page, C. L.; Treadaway, K.W.J.; Bamforth, P.B. (Ed.)), S. 59-64
- [34] Berman, H. A.: Sodium chloride, corrosion of reinforcing steel, and the pH of calcium hydroxide solution. In: Journal of the American Concrete Institute 72 (1975), Nr. 4, S. 150-157
- [35] Diamond, S.: Chloride concentrations in concrete pore solutions resulting from calcium and sodium chloride admixtures. In: Cement, Concrete and Aggregates, Baltimore 8 (1986), Nr. 2, S. 97-102
- [36] Goñi, S.; Andrade, C.: Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides. In: Cement and Concrete Research 20 (1990), Nr. 4, S. 525-539
- [37] Kaesche, H.: Zum Elektrodenverhalten des Zinks und des Eisens in Calciumhydroxid-Lösung und in Mörtel. In: Werkstoffe und Korrosion 20 (1969), Nr. 2, S. 119-124
- [38] Lewis, D. A.: Some aspects of corrosion of steel in concrete. Proceedings of the First International Congress on Metallic Corrosion, London, 1962, S. 547-555
- [39] Taqi, E.; Hussain, N.; Ansari, M. A.: The influence of chloride-ion concentration on the pitting of steel in simulated concrete environment. In: Materialwissenschaften und Werkstofftechnik 24 (1993), S. 446-449
- [40] Tuutti, K.: Corrosion of steel in concrete. Stockholm : Swedish Cement and Concrete Research Institute. - In: CBI Research (1982), Nr. Fo 4:82
- [41] Venu, K.; Balakrishnan, K.; Rajagopalan, K. S.: A potentiokinetic polarization study of the behaviour of steel in NaOH-NaCl system. In: Corrosion Science 5 (1965), Nr. 1, S. 59-69
- [42] Yonezawa, T.; Ashworth, V.; Procter, R. P. M.: Pore solution composition and chloride effects on the corrosion of steel in concrete. In: Corrosion-Nace 44 (1987), Nr. 7, S. 489-499
- [43] Bäumel, A.: Die Auswirkung von Kalziumchlorid auf das Korrosionsverhalten von Stahl in Beton. In: Beton 10 (1960), Nr. 6, S. 256-259
- [44] Elsener, B.; Böhm, H.: Elektrochemische Untersuchungen der Korrosion von Armierungsstahl in Beton. In: Schweizer Ingenieur und Architekt 102 (1984), Nr. 14, S. 264-269
- [45] Gouda, V. K.: Anodic polarisation measurements of corrosion and corrosion inhibition of steel in concrete. In: British Corrosion Journal 1 (1966), S. 138-142
- [46] Gouda, V. K.; Halaka, W. Y.: Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel. - II: Embedded in concrete. In: British Corrosion Journal 5 (1970), S. 204-208
- [47] Locke, C. E.; Siman, S.: Electrochemistry of reinforcing steel in salt-contaminated concrete. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1980. - In: Corrosion of Steel in Concrete - ASTM STP 713, (TONINI, D.E.; GAIDIS, J.M. (Ed.)), S. 3-16
- [48] Rechberger, P.: Elektrochemische Prüfung von Betonelektroden hinsichtlich der Chlorideinbindung im Zementstein. Wien : Forschungsinstitut des Vereins der Österreichischen Zementfabrikanten, 1982. - Forschungsbericht Nr. P 10
- [49] Byfors, K.: Influence of silica fume and fly ash on chloride diffusion and pH values in cement paste. In: Cement and Concrete Research 17 (1987), Nr. 1, S. 115-130
- [50] Elsener, B.; Zimmermann, L.; Flückiger, D.; Büchler, D.; Böhm, H.: Chloride penetration. - Non destructive determination of the free chloride content in mortar and concrete. In: RILEM International Workshop on Chloride Penetration into Concrete, Saint-Remy-Les-Chevreuse, October 15-18, 1995
- [51] Hartl, G.: Korrosionsschutz der Bewehrung, insbesondere bei Chlorideinwirkung. Innsbruck : Institut für Baustofflehre und Materialprüfung der Universität Innsbruck, 1988. - In: Instandsetzung und Erhaltung von Bauten aus Beton und Stahlbeton : Internationale Fachtagung Innsbruck, Januar 14-15, 1988, S. 49-60
- [52] Hope, B. B.; Ip, A. K. C.: Chloride corrosion threshold in concrete. In: ACI Materials Journal 84 (1987), Nr. 4, S. 306-314
- [53] Hussain, S. E.; Rasheeduzzafar, -; Al-Musallam, A.; Al-Gahtani, A.S.: Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion in concrete. In: Cement and Concrete Research 25 (1995), Nr. 7, S. 1543-1555
- [54] Rasheeduzzafar, -; Hussain, S. E.; Al-Saadoun, S.S.: Effect of tricalcium aluminate content of cement on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete. In: ACI Materials Journal 89 (1992), Nr. 1, S. 3-12
- [55] Rasheeduzzafar, -; Hussain, S. E.; Al-Saadoun, S. S.: Effect of cement composition on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete. In: Cement and Concrete Research 21 (1991), Nr. 5, S. 777-794
- [56] Lambert, P.; Page, C. L.; Vassie, P. R. W.: Investigations of reinforcement corrosion. 2. Electrochemical monitoring of steel in chloride contaminated concrete. In: Materiaux et Constructions (RILEM) 24 (1991), Nr. 143, S. 351-358
- [57] Page, C. L.; Lambert, P.; Vassie, P. R. W.: Investigations of reinforcement corrosion. - 1: The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete. In: Materiaux et Constructions (RILEM) 24 (1991), Nr. 142, S. 243-252
- [58] Lukas, W.: Zur Frage der Chloridbindung und -korrosion von Stahl bei nachträglicher Einwirkung von Chlorid. Filderstadt: Edition Lack und Chemie. - In: Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, Berichtsband des internationalen Kolloquiums, S. 171-173
- [59] Mangat, P. S.; Molloy, B.T.: Chloride binding in concrete containing pfa, gbs or silica fume under sea water exposure. In: Magazine of Concrete Research 47 (1995), Nr. 171, S. 129-141
- [60] Mangat, P. S.; Molloy, B. T.: Influence of pfa, slag and microsilica on chloride induced corrosion of reinforcement. In: Cement and Concrete Research 21 (1991), Nr. 5, S. 819-834
- [61] Mangat, P. S.; Gurusamy, K.: Corrosion resistance of steel fibres in concrete under marine exposure. In: Cement and Concrete Research 18 (1988), Nr. 1, S. 44-54
- [62] Page, C. L.; Havdahl, J.: Electrochemical monitoring of corrosion of steel in microsilica cement pastes. In: Materiaux et Constructions 18 (1985), Nr. 103, S. 41-47
- [63] Petterson, K.: Chloride threshold value and the corrosion rate in reinforced concrete. Lund: Lund Institute of Technology, Division of Building Materials, 1995. - Report TVBM-3064. Corrosion of Reinforcement : Field and Laboratory Studies for Modelling and Service Life, February 1-2, 1995, (Tuutti, K. (Ed.)), S. 257-266
- [64] Pfeifer, D. W.; Landgren, J. R.; Zoob, A.: Protective systems for new prestressed and substructure concrete. Washington : U.S. Department of Transportation; Federal Highway Administration, 1987, Final Report Nr. FHWA-RD-86-193
- [65] Pfeifer, D. W.; Landgren, J. R.; Perenchio, W.F.: Concrete, chlorides, cover and corrosion. In: Journal of the Prestressed Concrete Institution 31 (1986), Nr. 4, S. 42-53
- [66] Raupach, M.: Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Instandsetzungen bei Betonen mit hohem Chloridgehalt. Aachen: Institut für Bauforschung, 1993. - Forschungsbericht Nr. F 261
- [67] Richartz, W.: Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhärtung. In: Zement-Kalk-Gips 58 (1969), Nr. 10, S. 447-456
- [68] Sandberg, P.; Petterson, K.; Sorensen, H.E.; Arup, H.: Critical chloride concentrations for the onset of active reinforcement corrosion. In: RILEM Interna-

- tional Workshop on Chloride Penetration into Concrete, Saint-Remy-Les-Chevreuse, October 15-18, 1995
- [69] Schießl, P.; Breit, W.: Local repair measures at concrete structures damaged by reinforcement corrosion. - Aspects of durability. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996. - In: Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction. Fourth International Symposium, Cambridge, UK, July 1-4, 1996, (Page, C. L.; Bamforth, P. B.; Figg, J.W. (Ed.)), S. 525-534
- [70] Schießl, P.; Breit, W.: Untersuchungen über den kritischen, korrosionsauslösenden Chloridgehalt. Aachen: Institut für Bauforschung, 1994. - Forschungsbericht Nr. F 355
- [71] Schießl, P.; Breit, W.: Untersuchungen zum kritischen, korrosionsauslösenden Chloridgehalt. Aachen: Institut für Bauforschung, 1995. - Forschungsbericht Nr. F 333
- [72] Schießl, P.; Raupach, M.: Macrocell steel corrosion in concrete caused by chlorides. Montreal: CANMET/ACI, 1991. - In: Second CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, (MALHOTRA, V.M. (Ed.)), S. 565-583
- [73] Schießl, P.; Schwarzkopf, M.: Chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton. Herrn Professor Dr.-Ing. H. Kupfer zum 60. Geburtstag 1987 gewidmet. In: Betonwerk und Fertigteil-Technik 52 (1986), Nr. 10, S. 626-635
- [74] Smolczyk, H.-G.: Flüssigkeit in den Poren des Betons. - Zusammensetzung und Transportvorgänge in der flüssigen Phase des Zementsteins. In: Beton-Informationen 24 (1984), Nr. 1, S. 3-11
- [75] Stark, D.: Determination of permissible chloride levels in prestressed concrete. Technical Report Nr. 3, Prestressed Concrete Institute, 1984
- [76] Thomas, M.: Chloride thresholds in marine concrete. In: RILEM International Workshop on Chloride Penetration into Concrete, Saint-Remy-Les-Chevreuse, October 15-18, 1995. In: Cement and Concrete Research 26 (1996), Nr. 4, S. 513-519
- [77] Tuutti, K.: Effect of cement type and different additions on service life. London: E & FN Spon, 1993. - In: Concrete 2000 : Economic and Durable Construction Through Excellence. Vol. II: Proceedings held at the University of Dundee, September 7-9, 1993, (Dhir, R. K.; Jones, M. R. (Ed.)), S. 1285-1295
- [78] West, R. W.; Hime, W. G.: Chloride profiles in salty concrete. In: Materials Performance 24 (1985), Nr. 7, S. 29-36
- [79] Wiens, U.: Einfluß von Steinkohlenflugasche auf die chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton. Aachen (Dissertation erschien 1998)
- [80] Strehlow, H.-H.; Titze, B.: Pitting potentials and inhibition potentials of iron and nickel for different aggressive and inhibiting anions. In: Corrosion Science 17 (1977), S. 461-472
- [81] Deutscher Ausschluß für Stahlbeton (DAfStb): Arbeitskreis „Prüfverfahren Chlorideindringtiefe“: Anleitung zur Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton. Berlin : Beuth. - In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (1989), Nr. 401, S. 9-43
- [82] Gunkel, P.: Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente. In: Beton-Informationen 23 (1983), S. 3-8
- [83] Smolczyk, H.-G.: Stand der Kenntnis über Chloriddiffusion im Beton. In: Beton- und Fertigteil-Technik 50 (1984), Nr. 12, S. 837-843
- [84] Schießl, P.; Meng, B.: Grenzen der Anwendbarkeit von Puzzolanen im Beton. Aachen: Institut für Bauforschung, 1996. - Forschungsbericht Nr. F 405
- [85] Freundlich, H.: Kapillarchemie. 4. Aufl. Bd. 1 1930. Bd.2 1932. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft
- [86] Heusler, K. E.; Fischer, L.: Kinetics of pit initiation at passive iron. In: Werkstoffe und Korrosion 27 (1976), S. 551-556
- [87] Sato, N.; Noda, T.; Kudo, K.: Thickness and structure of passive films on iron in acidic and basic solution. In: Electrochimica Acta 19 (1974), S. 471-475
- [88] Stoffels, H.; Schwenk, W.: Untersuchungen über die Lochfraßkorrosion an chemisch beständigen Stählen mit Hilfe der Turnbills-Blau-Farbreaktion. In: Werkstoffe und Korrosion 12 (1961), Nr. 8, S. 493-500
- [89] Engell, H.-J.; Stolica, N. D.: Untersuchungen über Lochfraß an passiven Elektroden aus unlegiertem Stahl in chlorionenhaltiger Schwefelsäure. In: Archiv für das Eisenhüttenwesen 30 (1959), S. 239-248
- [90] Tritthart, J.; Geymayer, H.: Aspekte zur Chloridkorrosion. Wiesbaden; Berlin: Bauverlag, 1985. - In: Baustoffe '85, S. 229-234
- [91] Leek, D.; Poole, A. B.: The breakdown of the passive film on high yield mild steel by chloride ions. London: Elsevier, 1990. - In: Corrosion of Reinforcement in Concrete, International Symposium, Wishaw, Warwickshire, UK, May 21-24, 1990, (Page, C. L.; Treadaway, K. W. J.; Bamforth, P. B. (Ed.)), S. 65-73
- [92] Tang, L.; Nilsson, L.-O.: Chloride binding capacity and binding isotherms of opc pastes and mortars. In: Cement and Concrete Research 23 (1993), Nr. 2, S. 247-253
- [93] Tang, L.; Nilsson, L.-O.: Chloride binding isotherms. - An approach by applying the modified BET equation. In: RILEM International Workshop on Chloride Penetration into Concrete, Saint-Remy-Les-Chevreuse, October 15-18, 1995
- [94] Atkins, P. W.: Physical Chemistry. 4. Ed. Oxford University Press, 1990
- [95] Yu, S. W.; Sergi, G.; Page, C. L.: Ionic diffusion across an interface between chloride-free and chloride-containing cementitious materials. In: Magazine of Concrete Research 45 (1993), Nr. 165, S. 257-261
- [96] Schießl, P.: New approaches to monitoring and repair of concrete structures. Neue Wege zur Überwachung und Instandsetzung von Betonbauwerken. Zürich: Internationale Vereinigung für Brückenbau und Hochbau, ETH Hônggerberg, 1995. - In: IABSE Report Vol. 73/1 (1995), S. 35-52, IABSE Symposium San Francisco 1995, „Extending the Lifespan of Structures“
- [97] Schießl, P.; Raupach, M.: Korrosionsgefahr von Stahlbetonbauwerken. - Überwachung der Korrosion mit Einbausensoren. In: Beton 44 (1994), Nr. 3, S. 146-149

---