

Betontechnologische Einflüsse auf Beginn und Fortschritt von Stahlkorrosion im Beton

Influences of concrete technology affecting the initiation and progress of steel corrosion in concrete

Herbert Gräf, Gerd Thielen; Düsseldorf

Übersicht

Unter „Korrosion“ versteht man die unbeabsichtigte, allmähliche Zerstörung von Werkstoffen unter dem Einfluß ihrer Umgebungsbedingungen. Stahl und Beton – in der Stahl- und Spannbetonbauweise zum wichtigsten Konstruktionsbaustoff dieses Jahrhunderts miteinander verbunden – ergänzen sich nicht nur in ihrem Festigkeits- und Verformungsverhalten. Vielmehr schützen die als Hydroxide vorliegenden Hydratationsprodukte des Zements im Beton durch ihre hohe Alkalität den Stahl vor atmosphärischer Korrosion. Durch den hohen pH-Wert bildet sich im Verbundsystem von Stahl und Beton auf der Stahloberfläche eine Oxidschicht aus, die eine makroskopische Eisenauflösung nahezu unmöglich macht. Die Bewehrung in Stahl- oder Spannbetonbauwerken ist dadurch ohne zusätzliche Maßnahmen vor Korrosion geschützt. Allerdings kann unter bestimmten Nutzungsbedingungen, die beispielsweise zur Carbonatisierung des Betons im Bereich der Bewehrung oder zu einer hohen Chlorideinwirkung führen, der Korrosionsschutz der Bewehrung ganz oder teilweise aufgehoben werden. Sowohl die Maßnahmen des vorbeugenden Korrosionsschutzes als auch die der Instandsetzung geschädigter Bauwerke setzen die Kenntnis der betontechnischen Einflüsse auf Beginn und Fortschritt der Korrosion der Bewehrungsstähle voraus.

In dieser Arbeit werden Kriterien zur Erfassung betontechnischer Einflüsse auf die bei der Korrosion von Stahl im Beton ablaufenden Vorgänge dargestellt. Als betontechnisch steuerbare Größen wurden der Einfluß von Zementart und -gehalt, Wasserzementwert und als Umwelteinfluß die Lagerungsbedingungen der Probekörper untersucht. Zur Erfassung der bei der Korrosion von Stahl im Beton ablaufenden Vorgänge wurde einmal die elektrische Leitfähigkeit als Maßstab für das Verhalten des Betons als Elektrolyt untersucht. Zum anderen wurden zur Beschreibung elektrochemischer Reaktionen, und dabei besonders der kathodischen Teilreaktion, Stromdichte-Potentialkurven und zugehörige Grenzstromdichten gemessen. Aus den für die kathodische Sauerstoffreduktion charakteristischen Grenzstromdichten wurden „elektrochemische“ Sauerstoffdiffusionskoeffizienten ermittelt und mit entsprechenden Koeffizienten aus Standard-Sauerstoffdiffusionsmessungen verglichen. Aus den Messungen kann der Einfluß des Sauerstofftransportes auf Beginn und Fortschritt der Korrosion eines Bewehrungsstahls im Beton unterschiedlicher Zusammensetzung bei verschiedenen Umgebungsbedingungen abgeschätzt werden. Dies erlaubt eine Wertung der Einflüsse auf die Korrosionsvorgänge und damit auf die zum vorbeugenden Korrosionsschutz notwendigen Maßnahmen.

1 Einleitung

Die Ursache aller Korrosionsvorgänge liegt in der Tatsache, daß die korrodierenden Werkstoffe in ihrer Gebrauchsumgebung nicht in thermodynamisch stabiler Form vorliegen [1]. Sobald ihr Energieinhalt für einen stabilen Ruhezustand zu hoch ist, neigen sie dazu, in einen energieärmeren und damit stabileren Zustand überzuwechseln. Beim Werkstoff Eisen ist z.B. das in der Natur vorkommende Eisenoxid die stabilere Modifikation. Die daraus unter hohem Energieaufwand hergestellten Werkstoffe Eisen und Stahl haben das Bestreben, wieder in den oxidierten Zustand überzugehen. Auslöser für die Korrosion der Werkstoffe können physikalischer, chemischer, biologischer und mechanischer Natur sein.

Abstract

„Corrosion“ is taken to mean the gradual, inadvertent destruction of materials under the influence of their environmental conditions. Steel and concrete – which are combined with one another in reinforced and prestressed concrete construction to form the most important structural building material of the century – complement one another not only in strength and deformation characteristics. Over that the hydration products of the cement, present in the concrete as hydroxides, also protect the steel from atmospheric corrosion due to their high alkalinity. Because of the high pH value an oxide layer is formed on the steel surface in the composite system of steel and concrete, and makes macroscopic dissolution of the iron virtually impossible. This means that the reinforcement in reinforced and prestressed concrete structures is protected from corrosion without any additional measures. However, under certain conditions of use which lead, for example to carbonation of the concrete near the reinforcement or to severe chloride action, the corrosion protection of the reinforcement can be partially or completely removed. An understanding of the concrete technology factors affecting the initiation and progress of the corrosion of the reinforcing steel is required both for the measures for preventive corrosion protection and for the repair of damaged structures.

This work describes criteria for measuring the concrete technology factors affecting the processes taking place during the corrosion of steel in concrete. The effects of the type and quantity of cement, the water/cement ratio, and the influence of the environment in the form of the storage conditions of the test specimens were investigated as variables which could be controlled by concrete technology. The electrical conductivity, which is a measure of the behaviour of the concrete as an electrolyte, was investigated to record the processes taking place during the corrosion of steel in concrete. The current density potential curves and the associated limiting current densities were also measured to describe the electrochemical reactions, especially the cathodic half-reaction. The limiting current densities characteristic of the cathodic oxygen reduction were used to determine „electrochemical“ oxygen diffusion coefficients which were compared with corresponding coefficients from standard oxygen diffusion measurements. From the measurements it is possible to assess the influence of the oxygen transport on the initiation and progress of the corrosion of the reinforcing steel in concretes with different compositions under differing environmental conditions. This makes it possible to assess the factors affecting the corrosion processes and hence the measures needed for preventive corrosion protection.

1 Introduction

All corrosion processes occur because the materials being corroded are not in a thermodynamically stable form in the environment in which they are used [1]. As soon as their energy content is too high for a stable static condition they will tend to change to a lower, and hence more stable, energy state. With iron, for example, the more stable modification is the naturally-occurring iron oxide. The iron and steel materials which are manufactured from it with great expenditure of energy will attempt to change back to the oxidized state. Corrosion of materials may be initiated by physical, chemical, biological or mechanical means.

In dieser Arbeit wird der Begriff „Korrosion“ ausschließlich für die Korrosion der Metalle [2] verwendet, d.h. für eine Zerstörung oder Auflösung des Metalls durch chemische oder elektrochemische Umsetzungen mit der Umgebung, basierend auf einer Umordnung bzw. Übertragung der Elektronen in den äußeren Orbitalen der Atome. Bei der Oxidation gibt ein Stoff Elektronen ab und hat dadurch ein positiveres Potential. Bei einer Reduktion nimmt der Stoff Elektronen auf und weist damit ein negativeres Potential auf. Somit kann jedem Element und damit auch jedem Metall ein charakteristisches Eigenpotential zugeordnet werden (elektrochemische Spannungsreihe), das bei den Metallen auch zur Charakterisierung des Korrosionsverhaltens dient.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit den Beton als Elektrolyt, d.h. Ladungsträger, zu charakterisieren und durch Messung von Stromdichte-Potentialkurven bei kathodischer Polarisierung sowie durch die Ermittlung zugehöriger Grenzstromdichten (Erklärung in Abschnitt 2) die Sauerstoffumsetzung bei der kathodischen Teilreaktion der Korrosion eines Bewehrungsstahls im Beton zu ermitteln. Diese Kennwerte können zur Beschreibung des Verhaltens von Betonen unterschiedlicher Zusammensetzung bei Korrosionsvorgängen herangezogen werden. Der Vergleich zwischen den „elektrochemisch“ bei kathodischer Polarisierung reduzierten Sauerstoffmengen und dem Sauerstoffdiffusionsvermögen von Beton – ermittelt in einem Standardversuch – erlaubt eine Aussage über die für die kathodische Sauerstoffreduktion maßgeblichen Voraussetzungen.

Die diesem Bericht zugrunde liegende Forschungsarbeit wurde im Forschungsinstitut der Zementindustrie durchgeführt und mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie gefördert.

2 Grundlagen der Korrosion von Stahl im Beton

2.1 Alkalische Passivierung

Die Grundlagen der Korrosion von Stahl im Beton werden hier nur soweit dargestellt, wie es zum weiteren Verständnis der durchgeführten Untersuchungen notwendig ist. Eine Auswahl zur umfangreichen Literatur zu diesem Thema ist u.a. in den Literaturstellen [3] bis [18] zu finden.

Beton ist ein poröser, hygroskopischer Werkstoff, dessen Porensystem unter normalen Umgebungsbedingungen immer eine wäßrige Phase enthält, die unter dem Aspekt der Korrosion eines Bewehrungsstahls als „Porenelektrolyt“ betrachtet werden kann. Bei sachgerechter Herstellung des Betons sind die Porenlösung und damit auch der Porenelektrolyt mit Calcium-, Natrium- und Kaliumhydroxid gesättigt. Die Porenlösung ist dadurch alkalisch, mit pH-Werten zwischen rd. 12,5 und 13,5. In diesem alkalischen Medium überzieht sich Eisen mit einer dünnen, dichten Oxidschicht, die eine Eisenauflösung auch unter Anwesenheit von Sauerstoff praktisch völlig verhindert. Der Stahl ist damit „passiviert“.

2.2 Depassivierung

Die wesentliche Voraussetzung für den Beginn der Korrosion der Bewehrung im Beton ist die Depassivierung der Stahloberfläche. In der Praxis liegen hauptsächlich zwei Ursachen für eine Depassivierung vor. Erstens kann der Verlust der Alkalität der Porenlösung durch Carbonatisierung großflächig zur Depassivierung des Stahls führen. Zweitens kann die Passivschicht lokal durch das Eindringen von Chlorid zerstört werden. Dies gilt unabhängig von der Alkalität der Porenlösung, d.h. auch bei hohen pH-Werten kann in diesem Fall eine lokale Depassivierung stattfinden [19].

Liegt eine Depassivierung der Stahloberfläche lokal oder großflächig vor, kommt es nur dann zur Korrosion, wenn der den Stahl umgebende Beton als Elektrolyt mit geringem elektrolytischen Widerstand wirkt und wenn Wasser und Sauerstoff an der Stahloberfläche die chemischen Vorgänge für eine Eisenauflösung und für eine Sauerstoffreduktion ermöglichen.

2.3 Chemische Reaktionen

Die bei der Korrosion ablaufenden Reaktionen lassen sich in zwei Teilschritten darstellen: Bei der anodischen Teilreaktion gibt das ursprünglich neutrale Eisen infolge von Potentialunterschieden zwei Elektronen ab und wird damit zum Eisenion oxidiert (im Bild 1 links),

In this work the term „corrosion“ is used exclusively for the corrosion of metals [2], i.e. for destruction or dissolution of the metal by chemical or electrochemical reactions with the surroundings, based on rearrangement or transfer of the electrons in the outer orbitals of the atoms. During oxidation a substance gives off electrons and therefore has a more positive potential. During reduction a substance receives electrons and therefore has a more negative potential. In this way a characteristic self-potential can be assigned to each element (electrochemical series), and hence also to each metal, which also serves to characterize the corrosion behaviour of the metals.

The object of this work is to characterize the concrete as an electrolyte, i.e. a charge carrier, by measuring its electrical conductivity, and to determine the oxygen conversion during the cathodic half-reaction of the corrosion of reinforcing steel in concrete by measuring current density potential curves during cathodic polarization and by determining the associated limiting current densities (explanation in Section 2). These parameters can be used for describing the behaviour of concretes of differing composition during corrosion processes. The comparison between the quantities of oxygen which are reduced „electrochemically“ during cathodic polarization and the oxygen diffusion capability of concrete – determined in a standard trial – provides information about the preconditions which are essential for cathodic oxygen reduction.

The research work on which this report is based was carried out at the Research Institute of the Cement Industry and was assisted by funding from the Federal Ministry for Research and Technology.

2 Fundamental principles of the corrosion of steel in concrete

2.1 Alkaline passivation

The fundamental principles of the corrosion of steel in concrete are only described here to the extent that is necessary for greater understanding of the investigations carried out. A selection of the extensive literature on this subject can be found, among other places, in literature references [3] to [18].

Concrete is a porous, hygroscopic, material, with a pore system which, under normal ambient conditions, always contains an aqueous phase. From the point of view of the corrosion of reinforcing steel this can be considered as a „pore electrolyte“. If the concrete is produced correctly the pore solution, and hence also the pore electrolyte, are saturated with calcium, sodium and potassium hydroxides. This means that the pore solution is alkaline, with pH values of between about 12.5 and 13.5. In this alkaline medium iron becomes coated with a thin, impermeable, oxide film, which almost completely prevents the iron from dissolving, even in the presence of oxygen – the steel is „passivated“.

2.2 Depassivation

The essential requirement for the start of corrosion of the reinforcement in concrete is depassivation of the steel surface. In practice there are two main causes of depassivation. On the one hand, the loss of alkalinity of the pore solution by carbonization can lead to depassivation of large areas of the steel. On the other hand, the passive layer can be destroyed locally by the penetration of chloride. This applies regardless of the alkalinity of the pore solution, i.e. local depassivation can take place in this situation even at high pH values [19].

Even if there is local or widespread depassivation of the steel surface corrosion only occurs if the concrete surrounding the steel acts as an electrolyte of low electrolytic resistance, and if the chemical processes for dissolution of iron and for oxygen reduction are made possible by the presence of water and oxygen at the steel surface.

2.3 Chemical reactions

The reactions which take place during corrosion can be shown in two steps: during the anodic half-reaction the originally neutral iron releases two electrons as a result of potential differences, and is oxidized to the iron ion (Fig. 1, left). During the complementary cathodic half-reaction which is necessary for corrosion oxygen, which has diffused into the concrete from the air, is reduced at some other point on the reinforcing steel. Oxygen, water and electrons combine to form hydroxyl ions (Fig. 1, right). The potential differences between local anodes and cathodes needed for starting corrosion can, for example, result from depassivation of parts of the reinforcing steel.

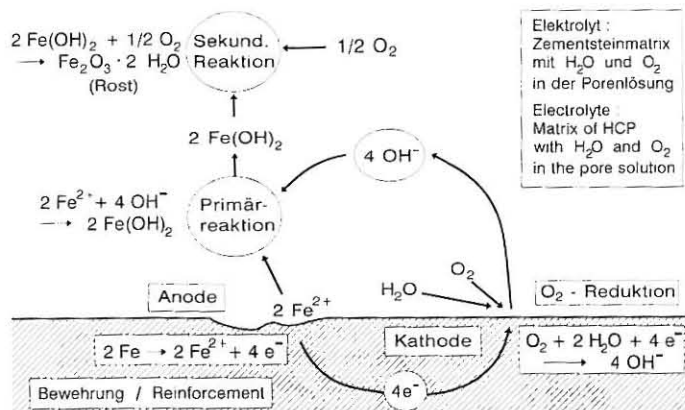


Bild 1 Schematische Darstellung der Korrosion von Stahl im Beton
 Fig. 1 Principles of steel corrosion in concrete

Bei der zur Korrosion notwendigen komplementären kathodischen Teilreaktion wird an einer anderen Stelle des Bewehrungsstahls Sauerstoff, der aus der Luft in den Beton diffundiert ist, reduziert. Sauerstoff, Wasser und Elektronen verbinden sich dabei zu Hydroxylionen (im Bild 1 rechts). Die für den Beginn einer Korrosion zwischen lokaler Anode und Kathode notwendigen Potentialunterschiede können z.B. daraus resultieren, daß Teile des Bewehrungsstahls depassiviert sind.

Anodische und kathodische Reaktion müssen stets gemeinsam ablaufen. Ist eine der beiden gehemmt, kommt auch die andere zum Stillstand. Beide Reaktionen zusammen werden als primäre Reaktion bezeichnet, wobei die Fe^{2+} - und die $(\text{OH})^-$ -Ionen Eisenhydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bilden. Dieses reagiert mit weiterem Sauerstoff und Wasser, wobei wasserhaltige Eisenoxide, der Rost, entstehen. Dies wird als sekundäre Reaktion bezeichnet.

Die Reaktionen zeigen, daß an der Kathode zur Aufrechterhaltung der Korrosion neben Wasser auch Sauerstoff nötig ist, der zur Fortführung der Korrosion durch Diffusion von außen herangeführt werden muß. Der Ablauf beider Teilreaktionen ist also stets daran gebunden, daß ausreichend Wasser und Sauerstoff direkt zur Verfügung stehen und daß in dem Anode und Kathode verbindenden Elektrolyten OH -Ionen transportiert werden können.

2.4 Stromdichte-Potentialkurven

Anodische und kathodische Teilreaktionen einer Elektrode werden normalerweise in einem Stromdichte-Potential-Diagramm dargestellt (Bild 2). Die beiden Teilreaktionen, die anodische Reaktion mit der Metallauflösung sowie die kathodische Teilstromdichte mit der Sauerstoffreduktion, sind im Bild gestrichelt dargestellt. Die sich aus beiden Teilreaktionen ergebende Summenstromdichte ist als dicke durchgehende Linie eingezeichnet. Die anodische Teilkurve beginnt bei dem Potential U_A , das als Gleichgewichtspotential der anodischen Teilreaktion bezeichnet wird. Die kathodische Teilkurve hat ihren Ursprung im Potential U_K , dem Gleichgewichtspotential der kathodischen Teilreaktion. In diesen Punkten beider Teilreaktionen kann kein Strom fließen. Bei dem Potential U_R der Summenstromdichte, dem sog. Ruhepotential des Gesamtsystems, fließt ebenfalls kein Strom, weil sich in diesem Punkt die anodische Stromdichte J_A und die kathodische Stromdichte J_K gegenseitig aufheben.

Wird in der Praxis am Gesamtsystem ein Potential des Stahls rechts des Ruhepotentials U_R ermittelt, werden die elektrochemischen Vorgänge anodisch kontrolliert, d.h. der Stahl ist depassiviert und es findet Eisenauflösung statt. Liegt das ermittelte Potential links vom Ruhepotential U_R , so sind die elektrochemischen Vorgänge kathodisch kontrolliert, wie z.B. bei einem passivierten Bewehrungsstahl, und eine Korrosion ist nicht möglich.

Durchgeführte Untersuchungen

1 Art der Untersuchungen

In dieser Arbeit werden nicht die zur Depassivierung des Bewehrungsstahls maßgeblichen, sondern ausschließlich die den Ablauf

Anodic and cathodic reactions always have to take place at the same time. If one of the two is inhibited the other is also brought to a standstill. The two reactions together are termed a primary reaction in which the Fe^{2+} and the $(\text{OH})^-$ ions form ferrous hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_2$. This reacts with further oxygen and water, producing hydrous iron oxides – rust. This is termed a secondary reaction.

The reactions show that oxygen as well as water are needed at the cathode to maintain the corrosion, and the oxygen must be introduced from the outside by diffusion to maintain the corrosion. The courses of the two half-reactions are therefore always linked with the fact that sufficient water and oxygen are directly available and that OH ions can be transported in the electrolytes linking the anode and cathode.

2.4 Current density potential curves

The anodic and cathodic half-reactions of electrodes are normally shown in a current-density potential diagram (Fig. 2). The two half-reactions, the anodic reaction with dissolution of metal and the cathodic current density with oxygen reduction, are shown by dotted lines in the diagram. The total current density resulting from the two half-reactions is shown as a thick continuous line. The anodic curve starts at the potential U_A , which is designated the equilibrium potential of the anodic half-reaction. The cathodic curve has its origin at the potential U_K , the equilibrium potential of the cathodic half-reaction. No current can flow at these points of the two half-reactions. At the potential U_R of the integral current density, the so-called equilibrium rest potential of the complete system, there is also no current flow, because at this point the anodic current density J_A and cathodic current density J_K counterbalance one another.

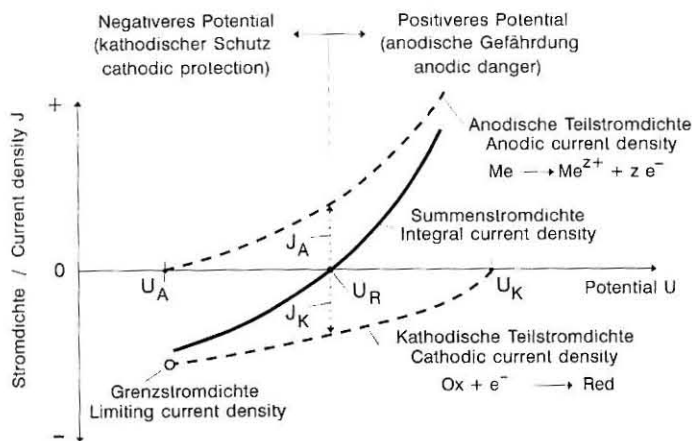


Bild 2 Schematischer Verlauf einer Stromdichte-Potentialkurve

Fig. 2 Modelling of a current density-potential curve

If, in practice, a steel potential is measured in the complete system which lies to the right of the equilibrium rest potential U_R , the electrochemical processes are controlled anodically, i.e. the steel is depassivated and dissolution of the iron occurs. If the measured potential lies to the left of the equilibrium rest potential U_R then the electrochemical processes are cathodically controlled, as for example with passivated reinforcing steel, and corrosion is not possible.

3 Investigations carried out

3.1 Nature of the investigations

This work does not investigate the concrete technology factors which are influential in the depassivation of reinforcing steel, but only those which determine the course of the corrosion. These are confined, as explained above, to the cathodic half-reaction and to the measurement of electrical conductivity for describing the concrete as an electrolyte. The electrochemical measurements were carried out with cathodic polarization, during which the cathodic half-reaction during corrosion is characterized by oxygen diffusion and limiting current density. A detailed description of all the investigations carried out can be found in [20].

Betone mit FAZ 35 F zeigen elektrische Leitfähigkeiten zwischen denen mit PZ 35 F und HOZ 35 L; die elektrischen Leitfähigkeiten von Betonen mit PKZ 35 F liegen auf dem Niveau der Betone mit PZ 35 F. Ein baupraktisch relevanter Einfluß des w/z-Wertes auf die elektrische Leitfähigkeit konnte nicht festgestellt werden.

Eine geringere Leitfähigkeit eines Betons bei sonst völlig gleichen Bedingungen bedeutet, daß der Beton einen höheren elektrischen Widerstand aufweist und daß bei einem gegebenen Korrosionspotential der Korrosionsstrom entsprechend geringer ist. Dadurch wird die Stahlkorrosion bei gleichem Potential zeitlich verzögert.

4.2 Grenzstromdichte

Wie Bild 7 zeigt, steigt die Grenzstromdichte ähnlich wie die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Lagerungsfeuchte von 45 % über 65 % bis zu 100 % r.F. an. Auch dabei ist ein Einfluß der Zementart festzustellen. Betone mit PZ 35 F zeigen höhere Grenzstromdichten als Betone mit HOZ 35 L NW-HS-NA. Die Unterschiede in der Grenzstromdichte sind bei den 3 gewählten Lagerungsfeuchten in Betonen mit PZ 35 F stärker ausgeprägt als in Betonen mit HOZ 35 L NW-HS-NA. Im Gegensatz zur elektrischen Leitfähigkeit wurde ein Einfluß des w/z-Wertes auf die Grenzstromdichte festgestellt, und zwar bei Messung nach 28 Tagen Lagerung stärker ausgeprägt als bei Messung nach einem Jahr Lagerung. Mit höherem w/z-Wert steigt auch die Grenzstromdichte an. Der Einfluß des w/z-Wertes auf die Grenzstromdichte kann auf die bei größeren w/z-Werten zunehmende, für die Porenfeuchte zur Verfügung stehende Kapillarporosität zurückgeführt werden. Der überwiegende Einflußfaktor auf die Grenzstromdichte ist der Feuchtezustand. Dies ergibt sich auch aus der Tatsache, daß die bei 100 % r.F. gelagerten Proben nach einem Jahr höhere Grenzstromdichten aufwiesen als die nach 28 Tagen. Im Gegensatz dazu wiesen die trockeneren, d.h. bei 65 % bzw. 45 % r.F., gelagerten Proben nach 28 Tagen höhere Grenzstromdichten auf als die nach einem Jahr. Dies ist auf eine Austrocknung während der Lagerungszeit zurückzuführen. Für Betone mit FAZ bzw. PKZ gelten die unter 4.1 gemachten Feststellungen.

4.3 Sauerstoffdiffusion

Wie Bild 8 zeigt, verringert sich die Diffusion von Sauerstoff im Gegensatz zur elektrischen Leitfähigkeit und zur Grenzstromdichte durch eine Lagerung bei 100 % r.F. wegen der weitgehend wassergefüllten Poren um Größenordnungen gegenüber einer Lagerung bei 65 % r.F., durch die noch luftgefüllte Porenräume für die Sauerstoffdiffusion zur Verfügung stehen. Dies wird auch durch den Einfluß der Vorlagerungsdauer bestätigt. Durch eine Lagerung bei 100 % r.F. wurde nach einem Jahr eine weitere Verringerung des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten gemessen, die auf eine Zunahme der Wassersättigung während der einjährigen Lagerungsdauer zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu wird durch eine Lagerung bei 65 % r.F. nach einem Jahr ein höherer Sauerstoffdiffusionskoeffizient gemessen, der auf eine zunehmende Austrocknung der Porenräume schließen läßt. Bild 8 zeigt auch die Sauerstoffdiffusionskoeffizienten, die aus den unter kathodischer Polarisation gemessenen reduzierten Sauerstoffmengen nach Abschnitt 3.5.2, Formel (2), errechnet wurden. Wie unter 4.2 bereits dargestellt, erreichen diese, im Gegensatz zur Standard-Sauerstoffdiffusion, ihre Höchstwerte durch eine Lagerung bei 100 % r.F. Sie zeigen eine weniger ausgeprägte Abhängigkeit vom Feuchtezustand der Poren. Die Höchstwerte dieser elektrochemisch ermittelten Sauerstoffdiffusionskoeffizienten liegen nur bei sehr feucht gelagerten Probenkörpern oberhalb der aus direkten Diffusionsmessungen ermittelten Koeffizienten.

5 Zusammenfassende Bewertung der betontechnischen Einflüsse auf die Korrosion von Stahl im Beton

Die wichtigste praxisrelevante Voraussetzung für die Korrosion von Stahl im Beton ist eine Depassivierung der Stahloberfläche. Die bei der Korrosion des Stahls ablaufenden elektrochemischen Reaktionen bestehen aus zwei komplementären Teilreaktionen, der anodischen Eisenauflösung und der zugehörigen kathodischen Sauerstoffreduktion. Die zur anodischen Eisenauflösung notwendigen Potentialunterschiede können bei depassivierten Stahloberflächen immer weitgehend unterstellt werden. Die anodische Teilreaktion ist

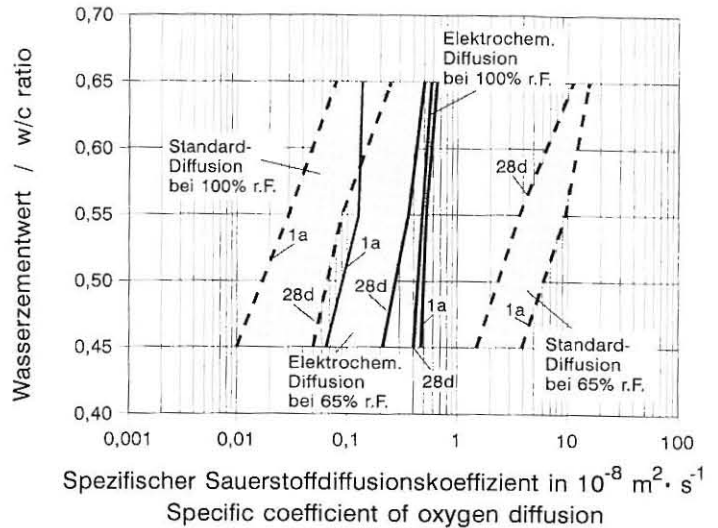


Bild 8 Standard- und „elektrochemischer“ Sauerstoffdiffusionskoeffizient von Beton bei verschiedenen Lagerungen nach 28 Tagen und nach rund 1 Jahr als Funktion des w/z-Wertes

Fig. 8 Standard oxygen diffusion and „electrochemical“ oxygen diffusion of concrete at different storing conditions after 28 days and after 1 year as function of the w/c ratio

5 Summarized evaluation of the concrete technology factors affecting the corrosion of steel in concrete

The most important requirement for corrosion of steel in concrete which relates to practical conditions is depassivation of the steel surface. The electrochemical reactions which take place during corrosion of the steel consist of two complementary half-reactions – the anodic dissolution of iron and the associated cathodic reduction of oxygen. With depassivated steel surfaces it can always be widely assumed that the potential differences necessary for anodic dissolution of iron are present. It is then only if the preconditions for the associated cathodic half-reaction, i.e. the oxygen reduction required to maintain the electrochemical equilibrium, are not met that the anodic half-reaction is not the rate-determining step for the progress of corrosion with time. These preconditions consist, on the one hand, of the required action of the concrete as an electrolyte – i.e. as a charge carrier – and, on the other hand, of a sufficient supply of oxygen. Only dry concretes have electrical conductivities so low that the concrete no longer has the electrolyte action needed for maintaining the electrochemical half-reactions. Long-term storage up to 65% r.h., such as occurs in dry, indoor, conditions, produces a pore moisture which only allows very low electrical conductivity and therefore greatly delays the progress of the electrochemical corrosion processes, or even prevents it completely. For the same ambient moisture conditions, concretes made from cements which are rich in blastfurnace slag have lower electrical conductivities than concretes made from Portland cements.

Fig. 9 compares the cathodic oxygen reduction needed to maintain the anodic dissolution of iron with the quantities of oxygen which are transported through the concrete cover to the reinforcing steel by diffusion. Even with very impermeable concretes with low w/c ratios the quantities of oxygen which can be transported to the reinforcing steel by diffusion still lie far above the quantities of oxygen reduced under conditions of maximum cathodic polarization. Only with very moist concretes, such as occur with ambient moisture levels of over 90% r.h., is the oxygen diffusion impeded to such an extent that there is no longer sufficient oxygen available for maintaining the electrochemical corrosion reactions. No concrete technology factors relevant to building practice could be detected. The moisture condition is the decisive factor. During storage at over 90% r.h. any possible anodic dissolution of iron after depassivation of the steel surface is increasingly suppressed by the lack of oxygen needed for the requisite complementary oxygen reduction.

These investigations into the concrete technology factors affecting the corrosion of steel in concrete confirm the experience that it is only in dry concretes, because of the low electrical conductivity, and in very moist concretes, because of the lack of oxygen, that corrosion

nur dann nicht geschwindigkeitsbestimmend für den zeitlichen Korrosionsfortschritt, wenn die Voraussetzungen für die zugehörige kathodische Teilreaktion, d.h. die zur Aufrechterhaltung des elektrochemischen Gleichgewichts erforderliche Sauerstoffreduktion, nicht gegeben sind. Diese Voraussetzungen bestehen zum einen in der notwendigen Wirkung des Betons als Elektrolyt – also als Ladungsträger – und zum anderen in einem ausreichenden Sauerstoffangebot. Nur trockene Betone verfügen über eine so geringe elektrische Leitfähigkeit, daß eine zur Aufrechterhaltung der elektrochemischen Teilreaktionen notwendige Elektrolytwirkung des Betons nicht mehr gegeben ist. Durch längerfristige Lagerung bis zu 65 % r.F., wie sie in trockenen Innenräumen gegeben ist, stellt sich eine Porenfeuchte ein, die nur noch eine geringe elektrische Leitfähigkeit ermöglicht und damit den Ablauf der elektrochemischen Korrosionsvorgänge erheblich verzögert, wenn nicht gar verhindert. Betone aus hütten-sandreichen Zementen weisen eine gegenüber Betonen aus Portlandzementen geringere elektrische Leitfähigkeit bei gleicher Umgebungsfeuchte auf.

Einen Vergleich der zur Aufrechterhaltung der anodischen Eisenauflösung notwendigen kathodischen Sauerstoffreduktion mit den Sauerstoffmengen, die über Diffusion durch die Betonüberdeckung zum Bewehrungsstahl transportiert werden, zeigt Bild 9. Selbst bei sehr dichten Betonen mit niedrigen w/z-Werten liegen die durch Diffusion zum Bewehrungsstahl transportierbaren Sauerstoffmengen noch weit über den unter maximaler kathodischer Polarisation reduzierten Sauerstoffmengen. Nur bei sehr feuchten Betonen, wie sie sich unter Umgebungsfeuchten von über 90 % r.F. einstellen, wird die Sauerstoffdiffusion so behindert, daß nicht mehr genügend Sauerstoff zur Verfügung steht, um die elektrochemischen Korrosionsreaktionen aufrechtzuerhalten. Baupraktisch relevante beton-technische Einflüsse können dabei nicht festgestellt werden. Entscheidend ist der Feuchtezustand. Bei Lagerungen über 90 % r.F. wird eine nach Depassivierung der Stahloberfläche mögliche anodische Eisenauflösung durch den Mangel an Sauerstoff, der zur komplementär erforderlichen Sauerstoffreduktion benötigt wird, zunehmend unterbunden.

Diese Untersuchungen über betontechnologische Einflüsse auf die Korrosion von Stahl im Beton bestätigen die Erfahrung, daß nur in trockenen Betonen wegen der dann geringen elektrischen Leitfähigkeit und in sehr feuchten Betonen wegen des dann fehlenden Sauerstoffs eine Korrosion von Stahl im Beton selbst bei Depassivierung der Stahloberfläche verhindert wird. In den dazwischen liegenden Feuchtebereichen, wie sie für Außenbauteile maßgeblich sind, können bestimmte beton-technisch bedingte Unterschiede im Korrosionsverhalten festgestellt werden. Diese im wesentlichen auf den w/z-Wert und die Zementart zurückgehenden Unterschiede sind jedoch nicht so ausgeprägt, daß unterschiedliche Maßnahmen des vorbeugenden Korrosionsschutzes daraus abgeleitet werden können.

6 Zusammenfassung

Die aus der Untersuchung gewonnenen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

6.1 Die Bewehrung in Stahl- und Spannbetonbauwerken ist durch die hohe Alkalität der Hydratationsprodukte des Zements im Beton vor Korrosion geschützt. Dieser Zustand wird als Passivierung des Stahls bezeichnet. Korrosion kann entstehen, wenn die Passivierung verlorengeht (anodische Teilreaktion) und wenn ausreichend Wasser und Sauerstoff den Stahl erreichen (kathodische Teilreaktion). Die einsetzenden elektrochemischen Vorgänge können u.a. durch die Leitfähigkeit und die Grenzstromdichte charakterisiert werden.

6.2 Die Leitfähigkeit des Betons als Elektrolyt stellt die Transportkapazität an Ladungen bzw. Ladungsträgern dar, unter der Korrosionsvorgänge im Beton ablaufen können. Sie steigt mit zunehmendem Feuchtegehalt, d.h. auch mit zunehmender Feuchte der Umgebungsluft, stärker an als durch stoffliche Eigenschaften des Betons wie z.B. durch Zementgehalt oder Wasserzementwert.

6.3 Die Leitfähigkeit ist für baupraktische Fragen unabhängig vom Wasserzementwert. Sie ist geringer für Betone mit Bindemitteln, die einen größeren Anteil an latent hydraulischen und pozzolanischen Bestandteilen aufweisen, was sich graduell hemmend auf den Korrosionsfortschritt auswirken kann.

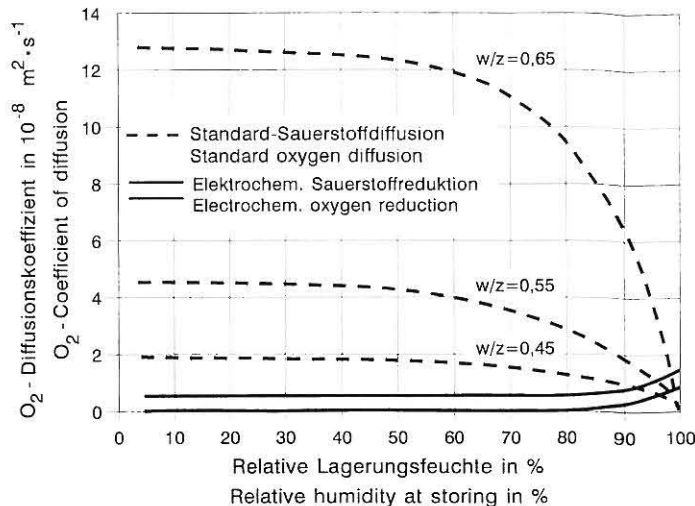


Bild 9 Standard- und „elektrochemischer“ Sauerstoffdiffusionskoeffizient von Beton verschiedener Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Lagerungsfeuchte

Fig. 9 Standard and „electrochemical“ coefficient of oxygen diffusion of concrete with different compositions depending on the humidity of the storing conditions

of steel in concrete is prevented even when the steel surface is depassivated. In the intermediate moisture ranges, such as prevail for external components, it is possible to detect certain differences in the corrosion behaviour which are caused by the concrete technology. However, these differences, attributable essentially to the w/c ratio and the type of cement, are not sufficiently marked for it to be possible to derive different procedures from them for preventive corrosion protection.

6 Summary

The results obtained from the investigation can be summarized as follows:

6.1 The reinforcement in reinforced and prestressed concrete structures is protected from corrosion by the high alkalinity of the hydration products of the cement in the concrete. This condition is known as passivation of the steel. Corrosion can occur if the passivation is lost (anodic half-reaction) or if sufficient water and oxygen reach the steel (cathodic half-reaction). The electrochemical processes which occur can be characterized by, among other things, the conductivity and limiting current density.

6.2 The conductivity of the concrete as an electrolyte represents the transport capacity with respect to charges or charge carriers through which corrosion processes can take place in the concrete. It increases with increasing moisture content, i.e. also with increasing moisture in the surrounding air, more sharply than through material properties of the concrete, e.g. through cement content or water/cement ratio.

6.3 For practical construction problems the conductivity is independent of the water/cement ratio. It is lower for concretes containing binders with large proportions of latent hydraulic and pozzolanic constituents, which can have a gradually inhibiting effect on the progress of corrosion.

6.4 The limiting current density describes the maximum quantity of charge carriers which can be transported during the cathodic half-reaction. It increases with increasing moisture and with increasing water/cement ratio and decreases with increasing content of latent hydraulic and pozzolanic constituents in the concrete binder.

6.5 The limiting current density increases with increasing moisture content up to storage at 100% r.h. This shows that only at high water saturation can more oxygen be reduced at the cathode than is available by diffusion from the outside for maintaining the cathodic half-reaction.

6.6 Inhibition of corrosion due to lack of oxygen can only be expected with components which are extensively water-saturated. This

6.4 Die Grenzstromdichte beschreibt die maximal transportierbare Menge an Ladungsträgern, die bei der kathodischen Teilreaktion möglich ist. Sie steigt mit zunehmender Feuchte und mit steigendem Wasserzementwert und nimmt mit steigendem Gehalt von latent hydraulischen und puzzolanischen Bestandteilen im Bindemittel des Betons ab.

6.5 Mit steigendem Feuchtegehalt erhöht sich die Grenzstromdichte bis hin zu einer Lagerung bei 100 % r.F. Daraus geht hervor, daß nur bei hoher Wassersättigung mehr Sauerstoff an der Kathode reduziert werden kann als über Diffusion von außen für die Aufrechterhaltung der kathodischen Teilreaktion zur Verfügung steht.

6.6 Nur für Bauteile, die weitestgehend wassergesättigt sind, ist eine Hemmung der Korrosion durch Sauerstoffmangel zu erwarten. D.h., daß bei allen luftgelagerten Betonen die kathodische Teilreaktion in der Regel ungehindert ablaufen kann und ein Korrosionsvorgang in diesem Fall hauptsächlich anodisch kontrolliert ist.

6.7 Die Korrosion von Stahl im Beton tritt selbst bei einer Depassivierung der Stahloberfläche dann nicht ein, wenn der Bewehrungsstahl immer im Trockenen liegt und wenn bei feuchten Betonen der Sauerstoff vom Bewehrungsstahl ferngehalten wird. Letzteres ist nur bei dauernd wassergesättigten Betonen gegeben.

6.8 Die betontechnischen Maßnahmen zum vorbeugenden Korrosionsschutz müssen vorrangig auf die Aufrechterhaltung der Passivierung der Stahloberfläche ausgerichtet sein, wobei dies durch eine ausreichend große Überdeckung des Bewehrungsstahls mit Beton ausreichender Dichtigkeit erzielt wird. Im Fall depassivierter Stahloberflächen ist Korrosion nur bei trockenen oder wassergesättigten Betonen nicht möglich. Dabei spielen betontechnisch steuerbare Einflüsse kaum eine baupraktische Rolle.

means that for all concrete stored in air the cathodic half-reaction can, as a rule, proceed unhindered, in which case any corrosion process is mainly anodically controlled.

6.7 Even if the steel surface is depassivated the corrosion of steel in concrete does not occur if the reinforcing steel is always dry or if, with moist concrete, the oxygen is kept away from the steel. The latter condition only occurs with permanently water-saturated concrete.

6.8 Concrete technology measures for preventive corrosion protection must be aimed primarily at maintaining the passivation of the steel surface, and this is achieved by covering the reinforcing steel with a sufficient amount of concrete of adequate impermeability. Corrosion of depassivated steel surfaces is only impossible with dry or water-saturated concrete. In this case influences which can be controlled by concrete technology play virtually no part as far as practical construction is concerned.

SCHRIFTTUM/LITERATURE

- [1] Nägele, W.: Metallkorrosion in der Praxis – Ursachen, Vorbeugung, Schutz. Bautenschutz und Bausanierung 11 (1988), S. 113/121.
- [2] DIN 50 900 Teil 1: Korrosion der Metalle. Allgemeine Begriffe (Fass. April 1982).
Teil 2: Korrosion der Metalle. Elektrochemische Begriffe (Fass. Jan. 1984).
- [3] Klas, H., und H. Steinrath: Die Korrosion des Eisens und ihre Verhütung. 2. stark erweiterte Auflage, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1974.
- [4] Hömig, H. E.: Metall und Wasser – Eine Einführung in die Korrosionskunde. 3. erweiterte Auflage, Vulkan Verlag Dr. W. Classen, Essen 1971.
- [5] Tuuti, K.: Corrosion of steel in concrete. Cement- och betoninstitutet, forskning 4.82, Stockholm 1982.
- [6] Baeckmann, W. v., W. Schwenk und W. Prinz: Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes. 3. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim 1989.
- [7] Nürnberger, U., K. Menzel, A. Löh und R. Frey: Korrosion von Stahl in Beton. DAfStb Heft 393, Beuth Verlag, Berlin 1988.
- [8] Grauer, R.: Zum Korrosionsverhalten von unlegiertem Stahl im Portlandzement. Technischer Bericht 88-02, Paul Scheuer-Institut Würenlingen, Schweiz, Jan. 1988.
- [9] ACI Committee 222, Report ACI 222R-89: „Corrosion of Metals in Concrete“, 1989.
- [10] Nürnberger, U.: Korrosion infolge Elementbildung im konstruktiven Ingenieurbau. Bauschutz und Bausanierung 13 (1990), S. 65/67, und 13 (1990), S. 88/92, und 14 (1991), S. 120/124.
- [11] Schießl, P.: Chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton. Betonwerk + Fertigteil-Technik 52 (1986) H. 10, S. 626/635.
- [12] Schwenk, W.: Prinzipien des korrosionschemischen Verhaltens von Baustahl. Beton + Fertigteil-Technik 44 (1985), S. 216/223.
- [13] Bäuml, A., und H.J. Engell: Korrosion von Stahl im Beton. Archiv für das Eisenhüttenwesen 30 (1959) H. 7, S. 417/428.
- [14] Kaesche, H.: Untersuchungen über die Korrosion unlegierter Stähle in Kalziumhydroxidlösung und in feuchtem Beton. Archiv für das Eisenhüttenwesen 36 (1965), S. 911/922.
- [15] Isecke, B.: Korrosionsverhalten von schlaffer und vorgespannter Bewehrung in Betonbauteilen. Werkstoffe und Korrosion 37 (1986), S. 322/330.
- [16] Schwenk, W.: Stand der Kenntnisse über die Korrosion von Stahl. Stahl und Eisen 89 (1969), S. 535/547.
- [17] Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.
- [18] Elsner, B., und H. Böhm: Elektrochemische Untersuchung der Korrosion von Armierungsstahl in Beton. Schweizer Ingenieur und Architekt 14 (1984), S. 264/269.
- [19] Schießl, P.: Bewehrungskorrosion. Zu Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen unter Verwendung von Kunststoffen – Sachstandsbericht. DAfStb Heft 443 (1994), S. 25/42.
- [20] Gräf, H.: Betontechnologische Einflüsse auf Beginn und Fortschritt von Stahlkorrosion im Beton. FE-KK's Forschungsarbeit F 5.6/11D, Schlußbericht, Dez. 94.
- [21] Kotowski, S., B. Busse und R. Bedel: Einbauhinweise für die Heraeus-Titanode. Qualifikation der ausführenden Firmen und besondere Vorteile der Titanode aus der Sicht des Herstellers. Mitteilung der Fa. Heraeus Elektroden GmbH, Freigericht.
- [22] Gräf, H., und H. Grube: Verfahren zur Prüfung der Durchlässigkeit von Mörtel und Beton gegenüber Gasen und Wasser. Beton 36 (1986) H. 5, S. 184/187, und H. 6, S. 222/226, und Betontechnische Berichte 24, 1986, S. 35/36.
- [23] Richtlinie zur Nachbehandlung von Beton. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Februar 1984 (derzeit in Überarbeitung).
- [24] Arup, H.: Embeddable Reference Electrodes for use in Concrete. Nordic Concrete Research 90 (1991), S. 1/8.
- [25] Page, C. L., und P. Lambert: Kinetics of oxygen diffusion in hardened cement pastes. Journal of Materials Science 22 (1987), S. 942/946.
- [26] Gjorv, O. E., O. Vennesland und A. H. S. El-Busaidy: Diffusion of dissolved oxygen through concrete. Materials Performance, Dec. 1986, S. 39/44.
- [27] Andrade, C., C. Alonso, I. Rz.-Maribona, und M. Garcia: Suitability of the measurement techniques of oxygen permeability in order to predict corrosion rates of concrete rebars. Klieger-Conference, ACI San Diego, USA, Nov. 1989.
- [28] Schwenk, W.: Prinzipien des korrosionschemischen Verhaltens von Baustahl. Betonwerk + Fertigteil-Technik 51 (1983) H. 4, S. 216/223.