Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication DETEC
Dipartimento federale dell'ambiente, dei trasporti, dell'energia e delle comunicazioni DATEC

Bundesamt für Strassen
Office fédéral des routes
Ufficio federale delle Strade

Elektrochemische Erfassung der Korrosionsgeschwindigkeit bei lokaler Korrosion in Stahlbeton

Détermination électrochimique de la vitesse de corrosion en cas de corrosion localisé dans le béton armé

Electrochemical determination of the corrosion rate for localized corrosion in reinforced concrete

Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz SGK
Dr. M. Büchler

ETH Zürich
Prof. Dr. Ueli Angst

Forschungsprojekt AGB 2015/009 auf Antrag der Arbeitsgruppe Brückenforschung (AGB)

September 2019 **698**

Der Inhalt dieses Berichtes verpflichtet nur den (die) vom Bundesamt für Strassen unterstützten Autor(en). Dies gilt nicht für das Formular 3 "Projektabschluss", welches die Meinung der Begleitkommission darstellt und deshalb nur diese verpflichtet.
Bezug: Schweizerischer Verband der Strassen- und Verkehrsfachleute (VSS)

Le contenu de ce rapport n'engage que les auteurs ayant obtenu l'appui de l'Office fédéral des routes. Cela ne s'applique pas au formulaire 3 « Clôture du projet », qui représente l'avis de la commission de suivi et qui n'engage que cette dernière.
Diffusion : Association suisse des professionnels de la route et des transports (VSS)

La responsabilità per il contenuto di questo rapporto spetta unicamente agli autori sostenuti dall'Ufficio federale delle strade. Tale indicazione non si applica al modulo 3 "conclusione del progetto", che esprime l'opinione della commissione d'accompagnamento e di cui risponde solo quest'ultima.
Ordinazione: Associazione svizzera dei professionisti della strada e dei trasporti (VSS)

The content of this report engages only the author(s) supported by the Federal Roads Office. This does not apply to Form 3 'Project Conclusion' which presents the view of the monitoring committee.
Distribution: Swiss Association of Road and Transportation Experts (VSS)

Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication DETEC
Dipartimento federale dell'ambiente, dei trasporti, dell'energia e delle comunicazioni DATEC

Bundesamt für Strassen
Office fédéral des routes
Ufficio federale delle Strade

Elektrochemische Erfassung der Korrosionsgeschwindigkeit bei lokaler Korrosion in Stahlbeton

Détermination électrochimique de la vitesse de corrosion en cas de corrosion localisé dans le béton armé

Electrochemical determination of the corrosion rate for localized corrosion in reinforced concrete

Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz SGK
Dr. M. Büchler

ETH Zürich
Prof. Dr. Ueli Angst

Forschungsprojekt AGB 2015/009 auf Antrag der Arbeitsgruppe Brückenforschung (AGB)

September 2019 **698**

Impressum

Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz SGK
Projektleitung
Dr. Markus Büchler

Mitglieder
Prof. Dr. Ueli Angst, ETH Zürich

Begleitkommission
Präsident
Dr. Martin Käser

Mitglieder
Prof. Dr. Walter Kaufmann
Prof. Dr. Albin Kenel
Dr. Kris Schellenberg
Daniel Oberhänsli

Antragsteller
Arbeitsgruppe Brückenforschung (AGB)

Bezugsquelle
Das Dokument kann kostenlos von http://www.mobilityplatform.ch heruntergeladen werden.

Inhaltsverzeichnis

Impressum **4**
Zusammenfassung **7**
Résumé **9**
Summary **11**

1 Hintergrund **13**

2 Projektziele **15**

3 Theoretische Überlegungen **17**
3.1 Empirie der Beziehung $I_{cor} = B/R_p$ 17
3.2 Aufteilung des Stromflusses während externer Polarisation 18
3.3 Halb-empirischer Ansatz 23
3.3.1 Einleitende Bemerkungen 23
3.3.2 Konzept 23
3.3.3 In Experimenten zu klärende Fragen 25

4 Experimentelles **27**
4.1 Allgemeines zum Variieren der Korrosionsgeschwindigkeit 27
4.1.1 Variieren der Elektrolytleitfähigkeit 27
4.1.2 Variieren der Geometrie 28
4.1.3 Variieren des metallseitigen ohmschen Widerstands 29
4.2 Versuche mit elektrischen Modellkreisen 31
4.2.1 Messaufbau 31
4.2.2 Messungen 31
4.3 Versuche in Lösung 32
4.3.1 Versuchsbecken 32
4.3.2 Lokale Anoden 33
4.3.3 Messkopf für elektrochemische Messungen in Lösung 33
4.4 Versuche an Betonprüfkörpern im Labor 34
4.4.1 Bewehrte Betonplatten 34
4.4.2 Gerissene Balken 35
4.4.3 Stütze mit Fussplatte 36
4.5 Versuche am Bauwerk 37
4.5.1 Brücke in Hergiswil 37
4.6 Messkopf für elektrochemische Messungen an Beton 39
4.7 Messtechnik für galvanostatische Pulsmessungen 40
4.8 Effekt der Faradayschen Gleichrichtung 42

5 Resultate und Diskussion **43**
5.1 Versuche mit elektrischen Modellkreisen 43
5.1.1 Fragestellung 43
5.1.2 Resultate 43
5.1.3 Diskussion 44
5.2 Grundlegende Untersuchungen am Versuchsaufbau in Lösung 46
5.2.1 Tafelsteigung der anodischen Teilreaktion 46
5.2.2 Einfluss der Eigenkorrosion 46
5.2.3 Geometrische Einflüsse 47
5.2.4 Optimale Messgeometrie und -parameter 58
5.3 Grundsätzliches zur Auswertung der Messungen der Korrosionsgeschwindigkeit 59
5.3.1 Voll-empirischer Ansatz 59
5.3.2 Halb-empirischer Ansatz: Einfluss der vereinfachenden Annahmen 60

5.3.3 Halb-empirischer Ansatz: Berücksichtigung der Vereinfachungen durch faktoriellen Ansatz 61
5.3.4 Terminologie der Auswertung 62
5.4 Auswertung der Messungen der Korrosionsgeschwindigkeit in Lösung 63
5.4.1 Auswertung mit voll-empirischem Ansatz 63
5.4.2 Auswertung mit halb-empirischem Ansatz 65
5.4.3 Verfeinerte Abschätzung von φ 67
5.4.4 Verfeinerte Abschätzung von χ 69
5.4.5 Auswertung mit dem halb-empirischen Ansatz mit fallspezifisch bestimmten Faktoren 73
5.5 Beurteilung der Methoden und Empfehlungen 75
5.5.1 Messaufbau und Durchführung galvanostatischer Pulsmessungen 75
5.5.2 Auswertung galvanostatischer Pulsmessungen 76
5.5.3 Störeinflüsse 82
5.6 Versuche zur Faradayschen Gleichrichtung 83
5.6.1 Effekt bei einer einzelnen Korrosionsstelle 83
5.6.2 Effekt bei mehreren Korrosionsstellen 85
5.6.3 Korrelation zu Korrosionsgeschwindigkeit 86
5.6.4 Schlussfolgerung 86

6 Schlussfolgerungen 89

7 Anwendung in der Praxis und Ausblick 91

Glossar 93
Literaturverzeichnis 94
Projektabschluss 97
Verzeichnis der Berichte der Forschung im Strassenwesen 100

Zusammenfassung

In den nächsten Jahrzehnten wird es in einer zunehmenden Zahl an Stahlbetonbauwerken zur Bewehrungskorrosion kommen. Daher sind genauere Verfahren zur Abschätzung der Restnutzungsdauer von korrodierenden Stahlbetonbauwerken erforderlich. Die Geschwindigkeit der Korrosion spielt dabei eine wichtige Rolle. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der chlorid-induzierten Korrosion, da vor allem in der Gegenwart von Chloriden die Morphologie der Korrosion jener der lokalen Korrosion, d.h. der Makroelementkorrosion, entspricht. Dabei führt das Flächenverhältnis (kleine Anode, grosse Kathode) tendenziell zu sehr hohen Makroelementströmen, was sich schliesslich in lokal hohen Abtragsraten (Stahlquerschnittsverlust) äussert.

Ziel dieses Projekts war es, die Methodik der elektrochemischen Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit zu optimieren bzw. weiterzuentwickeln, so dass sie bei chlorid-induzierter und damit lokaler Bewehrungskorrosion (Makroelementkorrosion) verlässliche Aussagen erlaubt. Dies ist notwendig, weil das Vertrauen in die herkömmlichen Verfahren aufgrund von diversen in der Literatur hervorgehobenen Schwächen mangelt – insbesondere bei der Anwendung auf Makroelementkorrosion. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die Bedingungen, unter welchen mit dieser Methode eine verlässliche Aussage getroffen werden kann, zu charakterisieren.

Die Optimierung bzw. Entwicklung der Methodik wurde in dieser Arbeit basierend auf theoretischen Überlegungen – ausgehend von der in [13, 14] gelegten theoretischen Basis – sowie anhand von experimentellen Messungen an Modellsystemen (elektrische Ersatzschaltbilder, Versuche in Lösung, Versuche in Beton) vorgenommen.

Die Versuche umfassten Messungen an elektrischen Modellkreisen, welche aus handelsüblichen elektrischen Baukomponenten gebaut wurden und damit genau definierte ohmsche Widerstände und Kapazitäten enthielten. Zweck dieser Messungen war es, den Einfluss der zeitlichen Variabilität des über ein Modellschaltbild fliessenden Stroms auf die Auswertung der galvanostatischen Pulsmessung (d.h. unter Annahme eines konstanten Stroms) zu untersuchen. Dies ist notwendig, weil sich aufgrund der zeitlichen und räumlichen Umverteilung des Stroms im Elektrolyten während der galvanostatischen Pulsmessung ein zeitlich variabler Strom über die Anode ergibt. Es wurden elektrische Kreise gebaut, welche verschiedene in der Praxis zu erwartende, aber idealisierte Korrosionssysteme simulierten. Diese wurden einem zeitlich variablen Stromfluss unterworfen und die resultierende Spannungsantwort über die Zeit aufgezeichnet. Mit diesen Messungen konnte der Einfluss einer vereinfachenden Annahme bei der Auswertung von galvanostatischen Pulsmessungen überprüft werden. Es zeigte sich, dass in den zu erwartenden Situationen die übliche Annahme der Stromkonstanz zu einer Unterschätzung der Korrosionsgeschwindigkeit um einen Faktor von ca. 1.5...5 führt. Daher ist eine entsprechende Korrektur notwendig.

Aus diesem Grund wurden verschiedene Auswerteverfahren entwickelt, die entsprechende Korrekturen erlauben. Dies basierte auf theoretischen Überlegungen, in welcher nur die Anode des Makroelements betrachtet wird. Während die entsprechend hergeleiteten Gleichungen auf fundamentaler Korrosionstheorie abgestützt sind, mussten zusätzlich Annahmen für die folgenden zwei Punkte gemacht werden: erstens für den Anteil des aufgeprägten Stroms, welcher durch die Anode fliesst, und zweitens für den Einfluss der zeitlichen Variabilität des durch die Anode fliessenden Stroms. Diese zwei Aspekte wurden mit Korrekturfaktoren berücksichtigt, welche grösstenteils empirisch ermittelt wurden, sowohl basierend auf der Literatur, als auch auf ergänzenden Messungen bzw. den oben beschriebenen Versuchen in Lösung. Aus diesem Grund wird das entwickelte Auswerteverfahren «halb-empirisch» bezeichnet, im Gegensatz zum in der Literatur verbreiteten, komplett empirischen Ansatz.

Es wurden Messungen an korrodierenden Systemen (Makroelemente) sowohl in wässrigen Lösungen als auch an Betonprüfkörpern und an einem Bauwerk durchgeführt. An verschiedenen geometrischen Konfigurationen in Lösung wurden die folgenden

Einflüsse untersucht: die Position der Referenzelektrode (im Verhältnis zur Anode), die Grösse der Gegenelektrode, die Gegenwart einer Nebenkorrosionsstelle, die Überdeckung, der Elektrolytwiderstand, und der lokale Widerstand bei der Anode (Gegenwart eines elektrisch isolierenden Gesteinskorns). Die Messungen an Betonprüfkörpern umfassten simulierte Plattengeometrien, Balken, sowie eine Stütze. Die Messungen am Bauwerk konnten an einem Brückenquerträger, dank einem vorhandenen Korrosions-Monitoring-System mit einer Makroelementstrom-Messzelle, durchgeführt und validiert werden.

Alle diese Messergebnisse wurden schliesslich mit den verschiedenen Auswerteverfahren ausgewertet. Die verschiedenen Auswertemöglichkeiten – von einem komplett empirischen bis hin zu einem komplexen, auf Basis von theoretischen Überlegungen hier entwickelten Verfahren – wurden angewandt und verglichen. Während mit dem empirischen Ansatz in Beton in Einzelfällen der Korrosionsstrom um Faktor 2–10 überschätzt wird, kann diese Überschätzung mit dem halb-empirischen Ansatz und der fallspezifischen Bestimmung der Korrekturfaktoren auf einen Faktor von höchstens 2 reduziert werden. Dies bedeutet eine signifikante Verbesserung der Messgenauigkeit im Vergleich üblichen Verfahren zur Messung der Korrosionsgeschwindigkeit an Makroelementen. In den meisten Fällen dürfte sich der zusätzliche Aufwand zur fallspezifischen Berücksichtigung dieser Korrekturen allerdings dennoch kaum lohnen. Dies aus dem Grund, dass bei den Messungen in Beton und der empirischen Auswertung der wahre Korrosionsstrom in den meisten Fällen max. um 50% unter- bzw. um Faktor 4 überschätzt wurde. Dies dürfte für die Ingenieurpraxis im Allgemeinen eine ausreichende Genauigkeit darstellen.

Auf Basis der Erkenntnisse dieser Arbeit wurden Empfehlungen für die Messgeometrie und die Durchführung der Messung gemacht, welche im Kapitel 5.5. dargelegt sind.

Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass die galvanostatische Pulsmessung ein robustes Verfahren ist um den Korrosionsstrom auch bei der lokalen Korrosion im Beton zerstörungsfrei zu ermitteln. So hat sich gezeigt, dass mögliche Störeinflüsse wie die variierende Überdeckung, die Anodengrösse, die Elektrolytleitfähigkeit, die Gegenwart eines Gesteinskorns vor der Anode, sowie die Gegenwart von Nebenkorrosionsstellen, keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse haben. Entsprechend müssen diese Störfaktoren bei der Anwendung des Messverfahrens generell nicht speziell berücksichtigt werden, was die Anwendbarkeit in der Praxis vereinfacht.

Gestützt auf die Erkenntnisse dieser Arbeit betrachten wir die Messung der Korrosionsgeschwindigkeit mittels der vorgeschlagenen Methodik als sinnvolle Ergänzung zu anderen Messverfahren der Zustandserfassung von Stahlbetonbauwerken. Insbesondere in Kombination mit der Potenzialmessung kann die Messung der Korrosionsgeschwindigkeit eine verfeinerte Beurteilung des Zustands von korrodierenden Stahlbetonbauwerken erlauben.

Abschliessend seien noch die durchgeführten Versuche zum Effekt der Faradayschen Gleichrichtung erwähnt. Dabei wurde dem korrodierenden System ein Wechselstrom aufgeprägt und der resultierende Gleichrichtungseffekt gemessen. Dieser Effekt der Faradayschen Gleichrichtung erlaubt präzise das Lokalisieren von Korrosionsstellen. Aufgrund des deutlichen Messsignals ist es auch denkbar, dass diese Methode genutzt werden könnte, um die Grösse der Anode abzuschätzen. Weiter scheint ein Zusammenhang zwischen dem Gleichrichtungseffekt und dem Korrosionsstrom zu bestehen. Zu diesen Fragen sind allerdings weitere Untersuchungen erforderlich.

Résumé

Dans les prochaines décennies de plus en plus de constructions en béton armé vont corroder. C'est pourquoi, des méthodes plus précises pour l'estimation de la durée de vie restante de telles constructions sont nécessaires. Dans ce contexte, la vitesse de corrosion joue un rôle majeur. Dans notre projet, nous nous sommes concentrés sur la corrosion induite par chlorure. En effet, en présence de chlorure la morphologie de la corrosion correspond à celle de la corrosion localisée, c'est-à-dire à la corrosion de macroéléments. Le rapport de surface (petite anode, grande cathode) engendre des courants de macroéléments élevés ; ce qui se manifeste en un fort taux d'enlèvement local, qui entraine une réduction rapide du diamètre de la section.

Le but de ce projet a été de développer et d'optimiser des méthodes électrochimiques rapides et robustes pour mesurer la vitesse de corrosion, spécifiquement sur des techniques applicables à la corrosion de macroélément, ceci afin de déterminer de façon fiable la vitesse de corrosion dans des situations de corrosion localisée. Ceci est nécessaire à cause du faible degré de confiance à l'égard des techniques traditionnelles, qui peut s'expliquer par leurs divers défauts - particulièrement dans leur application à la corrosion des macroéléments – comme relevé dans la littérature. Un autre objectif a été de caractériser les conditions dans lesquelles cette méthode permet une détermination fiable de la vitesse de corrosion.

Dans ce projet, le développement de la technique s'est basé sur des considérations théoriques - s'appuyant sur la base théorique proposée dans [13, 14] - ainsi que sur des expériences en laboratoire.

Les expériences en laboratoire comprenaient des mesures sur des circuits électriques modèles assemblés à partir de composants commerciaux afin d'assurer des valeurs de résistances et de condensateurs définies et idéales. L'objectif de ces mesures était d'étudier l'influence de la variation temporelle du courant (circulant dans un circuit électrique modèle) sur l'évaluation des mesures par impulsion galvanostatique (qui assume un courant constant). Ceci est nécessaire en raison de la redistribution du courant dans l'électrolyte qui a lieu au fil du temps pendant une mesure par impulsion galvanostatique, et qui entraine des modifications du courant circulant dans l'anode. Avec les composants électriques commerciaux, différents systèmes de modèles idéalisés (dont on s'attend à ce qu'ils soient représentatifs de conditions réelles), ont été assemblés. Ces systèmes ont été soumis à un courant contrôlé et variable dans le temps et la réponse de ces systèmes a été enregistrée en fonction du temps. Avec ces mesures, il a été possible d'étudier l'influence de l'hypothèse simplificatrice d'un courant constant utilisée pour évaluer les mesures par impulsion galvanostatique. Il a été constaté que cette simplification entraine une sous-estimation du courant de corrosion réel par un facteur allant de 1,5 à 5. Il semble donc nécessaire de prendre en compte cette influence dans l'évaluation des mesures par impulsion galvanostatique.

Pour cette raison, différentes approches d'évaluation des résultats d'essais ont été développées, permettant d'apporter les corrections nécessaires. Celles-ci étaient basées sur des considérations théoriques prenant en compte uniquement l'anode d'un macroélément. Bien que les équations obtenues soient basées sur la théorie fondamentale de la corrosion, des hypothèses ont étés nécessaires pour les deux points suivants : premièrement, pour la portion du courant appliqué circulant dans l'anode ; deuxièmement pour l'influence de la variabilité au fil du temps du courant circulant dans l'anode. Ces deux aspects ont étés pris en compte avec l'aide de facteurs de corrections, déterminés principalement de manière empirique, à la fois basé sur la littérature et sur des expériences. Ainsi, la méthode d'évaluation développée a été qualifiée de « semi-empirique », par opposition à l'approche totalement empirique couramment utilisée dans la littérature.

Des mesures ont été effectuées sur des systèmes se corrodant (macroéléments) à la fois en solution aqueuse, dans des mortiers, et dans une structure de génie civil : un pont. Les facteurs suivant ont été étudiés en utilisant différentes configurations géométriques en solution: la position de l'électrode de référence (par rapport à l'anode), la taille de la contre

électrode, la présence d'un site de corrosion supplémentaire (anode supplémentaire), l'épaisseur d'enrobage, la conductivité de l'électrolyte et la résistance électrique locale au niveau de l'anode (présence de gros grains, d'agrégats isolants dans le voisinage de l'anode). Les essais sur les échantillons en béton armé comprenaient des géométries de dalles simulées, des poutres et une colonne. Les essais sur une structure ont été possible grâce à un système de surveillance de la corrosion comprenant un capteur macroélément, installé dans une poutre du pont.

Les résultats obtenus ont été évalués avec différentes approches. Celles ci – allant d'une approche entièrement empirique jusqu'à des approches complexes développées au cours de ce projet sur la base de considérations théoriques – ont été appliquées et comparées. L'approche empirique entraine une surestimation du courant de corrosion dans le béton, d'un facteur allant jusqu'à 2-10 dans certains cas. Cette surestimation peut être réduite à un facteur de 2 au maximum en utilisant l'approche semi-empirique avec des facteurs de correction déterminés au cas par cas. Ce qui correspond à une amélioration significative de la précision de mesure de la vitesse de corrosion dans les macroéléments par rapport aux méthodes traditionnelles. Cependant, dans la plupart des cas, les efforts supplémentaires nécessaires pour déterminer les facteurs de correction pour un cas spécifique sont difficilement justifiable. En effet, pour les mesures réalisées dans le béton avec l'évaluation totalement empirique, il a été constaté que le courant de corrosion réel était dans la plupart des cas sous-estimé de 50% maximum ou surestimé d'un facteur 4 maximum. Ce qui est considéré comme une précision suffisante dans la plupart des situations techniques réelles.

Les résultats de ces essais ont permis de faire des recommandations pour la configuration géométrique ainsi que sur la procédure (e.g. valeur et durée du courant appliqué) de mesure, comme présenté dans le chapitre 5.5.

En résumé il a été trouvé que la mesure par impulsion galvanostatique est une méthode non destructive robuste pour déterminer le courant de corrosion, aussi dans le cas de la corrosion localisée. Les facteurs perturbateurs possibles tels que l'épaisseur d'enrobage, la taille de l'anode, la conductivité de l'électrolyte, la présence d'agrégats proche de l'anode ou la présence de sites de corrosion supplémentaire ont montré une influence négligeable sur les résultats. Ainsi, il n'est pas nécessaire de prendre en compte ces facteurs, ce qui facilite l'application de la méthode.

Grâce aux résultats de ce projet, nous concluons que la méthode proposée pour mesurer la vitesse de corrosion est une méthode non destructive complémentaire utile pour déterminer l'état de détérioration des structures en béton armé corrodant. L'application de cette méthode, particulièrement en combinaison avec la technique de mesure de champ (cartographie) de potentiels, pourrait permettre une évaluation plus précise de l'état des structures en béton armé.

Enfin, il peut être utile de mentionner que des essais ont également été effectués pour étudier l'effet de la rectification Faradique. Dans cette optique, des systèmes se corrodants (macroéléments) ont été soumis à un signal de tension alternative et la rectification résultante (courant continu) a été mesurée. Il a été trouvé que cet effet de rectification Faradique permet de localiser avec précision les zones se corrodants (anodes). Compte tenu de la clarté de la réponse de la mesure, il pourrait être possible d'utiliser cette approche pour estimer la taille des zones anodiques d'un macroélément. De plus, il pourrait exister une relation entre la rectification Faradique et le courant de corrosion qui pourrait être utilisée comme une source d'information. Ceci pourrait être approfondie lors de projets futurs.

Summary

It is expected that in the coming years, an increasing number of concrete structures will start to show corrosion damage. Thus, there is a need for reliable techniques to estimate the residual service life of corroding structures. In this regard, the rate at which the corrosion process at the reinforcing steel occurs plays an important role. The focus of this work lies on chloride-induced corrosion, because in the presence of chlorides, the corrosion process is localized (macro-element corrosion). In this case, the area ratio (small anode, large cathode) typically leads to very high macro-element currents, which means locally high rates of sectional loss.

The aim of this project is to optimize and advance electrochemical methods to determine the corrosion rate. The focus lies on fast and robust techniques that are applicable to macro-element corrosion, that is, to determine reliably the corrosion rate in localized corrosion situations. This is needed because of the generally low confidence in traditional techniques, which can be explained by their various shortcomings – particularly when it comes to the application to localized corrosion – as indicated in the literature. A further aim of this project is to characterize the conditions under which the method allows reliable quantification of the corrosion rate.

The development of the technique was in this work based on theoretical considerations – building on the theoretical basis proposed in [13, 14] – as well as with the help of experiments. The latter included measurements on electrical model circuits assembled from commercial components in order to ensure well defined, ideal ohmic resistors and capacitors. The objective of these measurements was to study the influence of the temporal variability of the current (that flows through the electrical model circuit) on the evaluation of the galvanostatic pulse measurements (which assumes a constant current). Studying these aspects is needed because of the current redistribution in the electrolyte that occurs over time during a galvanostatic pulse measurement, and that leads to time-dependent changes in current flowing through the anode. With the commercial electrical components, different idealized model systems, expected to occur in practice, were assembled. These were subjected to a controlled, time-variable current and the resulting system response was recorded over time. With these measurements, it was possible to study the influence of the simplifying assumption of constant current that is made in evaluating galvanostatic pulse measurements. It was found that this simplification leads to an underestimation of the actual corrosion current by a factor of 1.5…5. Thus, this needs to be accounted for in the evaluation of galvanostatic pulse measurements.

For this reason, different approaches to evaluate the test results were developed, which allow making the needed corrections. These approaches were based on theoretical considerations that consider only the anode of the macro-element. While the derived equations are based on fundamental corrosion theory, assumptions for the following two points had to be made: First, for the portion of applied current that flows through the anode; second, for the influence of the temporal variability of the current that flows through the anode. These two aspects were taken into account with the help of correction factors, which were mainly determined on empirical bases, both based on literature and experiments. For this reason, the developed evaluation method was termed «semi-empirical», as opposed to the completely empirical approach that is commonly used in the literature.

Measurements were performed on corroding systems (macro elements) both in aqueous solutions, in mortar samples, and in an engineering structure. The following influencing factors were studied using different geometrical setups in solution: the position of the reference electrode (with respect to the anode), the size of the counter electrode, the presence of an additional corrosion site (additional anode), the cover depth, the electrolyte conductivity, and the local electrical resistance at the anode (presence of coarse, isolating aggregate in vicinity of the anode). The tests on reinforced concrete samples included simulated slab geometries, beams, and a column. The tests on a structure were possible thanks to a corrosion monitoring system installed in a bridge beam, including a macro-element-sensor.

The results obtained from these measurements were evaluated with different approaches. These approaches – from a completely empirical one to complex approaches developed on the basis of theoretical considerations in this work – were applied and compared. The empirical approach led to an overestimation of the corrosion current, in individual cases, by a factor of up to 2–10. This overestimation could be reduced to a factor of maximum 2 by using the semi-empirical approach with case-specifically determined correction factors. This means a significant improvement of the measurement accuracy in comparison with common methods for the measurement of the corrosion rate in macro-elements. In most cases, however, the additional efforts that need to be taken to determine the correction factors for a specific case can hardly be justified. This is because for the measurements in concrete, it was found that the actual corrosion current was with the fully empirical evaluation in most cases underestimated by maximum 50% or overestimated by maximum a factor of 4. This is expected to be sufficiently accurate for most engineering situations.

The results of these tests allowed to make recommendations for the measurement setup (geometry) as well as the procedure to perform the measurements (e.g. duration and applied current), as presented in chapter 5.5.

In summary, it was found that galvanostatic pulse measurements are a robust method to non-destructively determine the corrosion current, also in the case of localized corrosion. Possible disturbing influencing factors such as variable cover depth, size of the anode, electrolyte conductivity, the presence of an aggregate in vicinity of the anode, or the presence of additional corrosion sites (additional anodes) were found to have no significant impact on the results. This means that those influencing factors do not have to be taken into account specifically, which simplifies the application of the method in practice.

Based on the results of this work, we consider the technique to measure corrosion rates as a useful complementary non-destructive test method to assess the condition of a (corroding) reinforced concrete structure. The application of this technique may, particularly in combination with potential mapping, allow for a refined assessment of the condition of ageing concrete structures.

Finally, it may be worthwhile mentioning that tests were also performed to study the effect of Faradaic rectification. To this aim, corroding systems (macro-elements) were subjected to an alternating voltage signal and the resulting rectification (DC current) was measured. It was found that this effect of Faradaic rectification allows to localize corroding areas (the anodes) precisely. Considering the clear measurement response, it may be possible to utilize this approach to estimate the size of the anodic areas in the macro-element. Moreover, there may be a relationship between the Faradaic rectification effect and the corrosion current that could be used as source of information. This may be explored in future studies.

1 Hintergrund

Ein Grossteil der Infrastruktur der Schweiz und anderer industrialisierter Länder besteht heute aus Stahlbetonbauten mit einem Alter von rund 40 bis 50 Jahren. Insbesondere für chloridexponierte Bauteile ist damit zu rechnen, dass es – falls nicht bereits erfolgt – in den nächsten Jahrzehnten in vielen Fällen zu Korrosionsinitiierung kommt. Damit werden etliche Bauwerke die Initiierungsphase hinter sich lassen und in die Phase des Korrosionsfortschrittes gelangen [1]. Unter Berücksichtigung der Altersverteilung der gebauten Infrastruktur und typischer Auftretenszeitpunkten von Korrosionsschäden, haben Polder et al. [2] am Beispiel der Niederlande eine Prognose für den zukünftigen Bedarf an Instandsetzungsarbeiten errechnet. Dies zeigt entsprechend einen erheblichen Anstieg der erwarteten Instandsetzungsarbeiten über die kommenden Jahrzehnte. Dies dürfte analog auch in anderen industrialisierten Ländern, so auch der Schweiz, der Fall sein.

Um den finanziellen Folgen der Alterung der Infrastruktur entgegenzuwirken, sind dringend genauere Verfahren zur Abschätzung der Restnutzungsdauer von (korrodierenden) Stahlbetonbauwerken erforderlich. Ein Bauwerk kann normalerweise selbst nach initiierter Korrosion noch jahrelang ohne Einschränkungen genutzt werden. Die sogenannte Restnutzungsdauer hängt dabei massgeblich von der Geschwindigkeit des Korrosionsfortschritts ab. Voraussetzung einer Prognose der verbleibenden Zeit bis die Tragfähigkeit/Tragsicherheit beeinträchtigt wird, ist Kenntnis über die Abtragungsrate, d.h. die Geschwindigkeit mit welcher die Bewehrung an Querschnitt verliert.

Verlässliche Methoden zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit bilden damit das Rückgrat der Restlebensdauerbezifferung. Nur solche Methoden erlauben eine Abkehr von der heute eher konservativen, von mehr oder minder qualifizierten „expert guesses“ geprägten Praxis, welche angesichts der Entwicklung in den kommenden Jahrzehnten finanziell kaum mehr tragbar sein dürfte.

Grundsätzlich ist die Verfolgung der Korrosionsgeschwindigkeit über die Zeit (saisonale Schwankungen, etc.) durch Monitoringsysteme möglich [3-5]. Dabei werden Sensoren in die Bauwerke eingesetzt, welche üblicherweise die Messung des Makroelementstroms am korrodierenden Sensor erlauben. Monitoringsysteme weisen jedoch etliche Nachteile auf, so sind beispielsweise der Einbau der Sensoren am Bauwerk und die Aufzeichnung bzw. Auswertung der Messergebnisse zeitintensiv und kostspielig. Ausserdem entsprechen Monitoringsysteme nie dem tatsächlichen System, da sich Baustoffe (Mörtel für Sensoreinbau, Sensoroberfläche, etc.) und Geometrie stark vom korrodierenden Bewehrungsstahl im Bauwerksbeton unterscheiden.

Es herrscht zweifelsohne ein Bedarf an zerstörungsfreien bzw. zerstörungsarmen Methoden zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit am Bauwerk. Dies würde die Bestimmung der aktuellen Korrosionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt der Messung erlauben, ähnlich wie die Potenzialmessung die Bestimmung des Korrosionszustands am Bauwerk als Momentaufnahme erlaubt [6].

Obwohl entsprechende kommerzielle Geräte existieren, ist das Vertrauen seitens Bauherren und Ingenieuren in die Aussagekraft der Messergebnisse weltweit und insbesondere in der Schweiz gering. Dies gilt insbesondere für Lochfrasskorrosion (Makroelementkorrosion), welche in Gegenwart von Chloriden gewöhnlich die auftretende Korrosionsmorphologie ist.

Die verbreitete Methodik [7] zur zerstörungsfreien, elektrochemischen Messung der Korrosionsgeschwindigkeit ist die sogenannte *linear polarization resistance method* (LPR). Diverse Forschungsarbeiten [8-11] haben gezeigt, dass diese im Falle chloridinduzierter Korrosion die tatsächliche Korrosionsgeschwindigkeit entweder unterschätzt (um Faktor 2–10) oder überschätzt (um Faktor 2–5).

Die LPR Methode basiert auf der Stern-Geary-Gleichung [12]. Erst in einem kürzlich durchgeführten ASTRA/AGB Forschungsprojekt [13, 14] konnte nun gezeigt werden, dass die Anwendung der LPR Methode auf Makroelementkorrosion bzw. Lochfrasskorrosion ihrer theoretischen Grundlage entbehrt. Aufgrund des komplett anderen elektrochemischen Mechanismus der lokalen Korrosion (Makroelementkorrosion)

gegenüber der gleichförmigen Korrosion sind die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Stern-Geary-Gleichung nicht gegeben. Dies erklärt zumindest teilweise die geringe Aussagekraft der üblichen, auf dem LPR-Verfahren basierenden Methoden.

Nichtsdestotrotz scheint eine empirische Korrelation zwischen der Korrosionsgeschwindigkeit und der bei einer LPR-Messung registrierten Systemantwort auch bei lokaler Korrosion zu existieren [8, 13]. Da diese aber nicht auf einer soliden Theorie fusst, ist es elementar, die Bedingungen zu kennen, unter welchen diese Beziehung anwendbar ist. In der vorliegenden Arbeit sollen daher diese Bedingungen mithilfe von Experimenten an Versuchsaufbauten im Labor charakterisiert werden. Weiter soll die entsprechende Qualität der Messergebnisse (Aussagekraft) bestimmt und das Verfahren soweit optimiert werden, dass unter möglichst vielen Bedingungen möglichst genaue Ergebnisse erzielt werden können. Diese Optimierung soll primär anhand theoretischer Überlegungen erfolgen, basierend auf den Erkenntnissen dem kürzlich durchgeführten ASTRA/AGB Forschungsprojekt [13, 14].

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der chloridinduzierten Korrosion, da vor allem in der Gegenwart von Chloriden die Morphologie der Korrosion jener der lokalen Korrosion, d.h. der Makroelementkorrosion, entspricht. Dabei führt das Flächenverhältnis (kleine Anode, grosse Kathode) tendenziell zu sehr hohen Makroelementströmen, was sich schliesslich in lokal hohen Abtragsraten (Stahlquerschnittsverlust) äussert. Die hier untersuchten und entwickelten Methoden sollen vor allem diese erhöhten lokalen Korrosionsgeschwindigkeiten quantifizieren können, da diese die unmittelbarsten Auswirkungen auf die Restnutzungsdauer von Infrastrukturbauten haben.

2 Projektziele

Dieses Projekt hat konkret die folgenden Ziele:

Optimieren elektrochemischer Messverfahren für die Korrosionsgeschwindigkeit

Die Methodik der elektrochemischen Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit soll insofern optimiert bzw. weiterentwickelt werden, dass sie bei chloridinduzierter und damit lokaler Bewehrungskorrosion (Makroelementkorrosion) verlässliche Aussagen erlaubt. Die Methode soll zerstörungsfrei bzw. zerstörungsarm sein.

Die Optimierung bzw. Entwicklung einer Methode wird basierend auf theoretischen Überlegungen – ausgehend von der in [13, 14] gelegten theoretischen Basis – sowie anhand von experimentellen Messungen an Modellsystemen (elektrische Ersatzschaltbilder, Versuche in Lösung, Versuche in Beton) vorgenommen.

Charakterisierung der Grenzen der Anwendbarkeit

Weiter sollen die Bedingungen, unter welchen mit dieser Methode eine verlässliche Aussage getroffen werden kann, charakterisiert werden. Dies wird durch experimentelle Messungen an einer Vielzahl von verschiedenen Situationen erreicht. Dabei werden diverse Parameter variiert, z.B. Überdeckung, Elektrolytleitfähigkeit, Korrosionsstrom, Anodengrösse, Gegenwart von Nebenkorrosionsstellen, etc.

Die Erkenntnisse werden es in der Praxis erlauben, die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode zu berücksichtigen und damit zu verhindern, dass eine scheinbare Sicherheit durch Fehlinterpretation von Messergebnissen entstehen kann.

Insgesamt werden die folgenden **übergeordneten Ziele** verfolgt:

- Erhöhung des Vertrauens in die Messverfahren zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit und damit ein vermehrtes und faktenbasiertes Berücksichtigen der Korrosionsgeschwindigkeit als Parameter bei der Lebensdauerbetrachtung und Instandhaltungsplanung existierender Bauwerke.
- Reduktion der Instandhaltungskosten der gebauten Infrastruktur durch präzisere Kenntnis der Restlebensdauer.

3 Theoretische Überlegungen

3.1 Empirie der Beziehung $I_{cor} = B/R_p$

Im Projekt ASTRA AGB 2012/013 [13] wurde gezeigt, dass die Beziehung zwischen dem Korrosionsstrom I_{cor} und der üblicherweise als Polarisationswiderstand R_p bezeichneten Systemantwort des extern stimulierten Korrosionssystems bei Makroelementen nicht mit der üblicherweise zitierten Theorie der Mischpotenziale von Wagner und Traud [15] bzw. der darauf basierenden Stern-Geary Gleichung erklärt werden kann [12]. Dies liegt primär daran, dass bei der lokalen Korrosion – im Gegensatz zur gleichförmigen Korrosion – kein wohldefiniertes Mischpotenzial im Sinne von Wagner und Traud existiert, und daher die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der entsprechenden Theorie und somit der Stern-Geary-Gleichung nicht gegeben sind.

Diese Beziehung zwischen I_{cor} und R_p wird gewöhnlich wie folgt dargestellt:

$$I_{cor} = \frac{B}{R_p} \tag{1}$$

Die in der Fachliteratur übliche Bezeichnung der Systemantwort mit dem Begriff „Polarisationswiderstand“ ist grundsätzlich nicht falsch – ein Quotient aus einer elektrischen Spannung und einem Strom, $\Delta E/\Delta I$, kann durchaus als Polarisationswiderstand aufgefasst werden.

In dieser Arbeit schlagen wir jedoch vor, von dieser Bezeichnung (Polarisationswiderstand) abzurücken, weil sie den Eindruck verleiht, es handle sich hierbei um eine wohldefinierte Grösse. Dies ist jedoch klar nicht der Fall. Gründe dafür sind gemäss [13, 14] einerseits die signifikante Abhängigkeit von $\Delta E/\Delta I$ vom Standort der Referenzelektrode, andererseits der Beitrag der zeitlichen Umverteilung des elektrischen Feldes im Elektrolyten.

Stattdessen schlagen wir vor, die gemessene Systemantwort, d.h. die Potenzialverschiebung ΔE, in Abhängigkeit des aufgeprägten Stroms ΔI und unter expliziter Berücksichtigung des Referenzelektrodenstandortes für die weitere Interpretation (Auswertung) zu verwenden.

3.2 Aufteilung des Stromflusses während externer Polarisation

Wird einem System lokaler Korrosion (Makroelementkorrosion) mithilfe einer extern aufgesetzten Gegenelektrode ein Polarisationsstrom aufgeprägt, so teilt sich der Stromfluss je nach Widerstandsverhältnissen auf. Ein Teil des aufgeprägten Stroms, I_{app}, fliesst durch die lokale Anode, der Rest durch die Kathode. Im Fall realer Bauwerke, bei welchen die Kathode im Verhältnis zur Anode praktisch als unendlich gross betrachtet werden darf, ist dabei zu berücksichtigen, dass der durch die Kathode fliessende Strom örtlich variiert, nämlich in Funktion des Abstandes zur lokalen Anode. Bei weit entfernten Kathodenbereichen wird dieser Stromanteil vernachlässigbar klein. Diese Stromaufteilung zwischen Anode und Kathode wurde im Projekt ASTRA AGB 2012/013 [13] für verschiedene Geometrien quantifiziert. Der durch die Anode fliessende Stromanteil liegt üblicherweise im Bereich 10–30%.

Durch die Tatsache, dass nicht nur rein ohmsche Widerstände vorliegen, sondern eine Ladecharakteristik vorhanden ist, ist die Stromaufteilung ausserdem auch zeitlich variabel (siehe [13]).

Die Systemantwort eines Makroelementkorrosionssystems unter externer Polarisation kann in erster Näherung mithilfe eines Schaltbildes gemäss *Abb. 1* beschrieben werden. Dabei werden alle Metall-Elektrolyt-Übergänge mit einer Parallelschaltung eines Kondensators und eines ohmschen Widerstandes modelliert. Dabei wird in erster Näherung angenommen, dass die erwähnte Ladecharakteristik als kapazitives Verhalten (C_i) betrachtet werden darf. Die ohmschen Widerstände (R_i) entsprechen dem Durchtrittswiderstand, d.h. dem Widerstand der bei der Umsetzung des elektrischen Stromes in einen ionischen auftritt (bzw. je nach Stromrichtung umgekehrt). Die ohmschen Widerstände $R_{\Omega i}$ entsprechen den Widerständen im Elektrolyt (Beton), welcher näherungsweise der jeweiligen Elektrode zugeordnet werden kann. Der Widerstand R_{CE} ist entsprechend der Elektrolytwiderstand, welcher der Gegenelektrode zugeordnet werden kann. Der Buchstabe A bezeichnet die Anode, K_i sind verschiedene Kathodenbereiche.

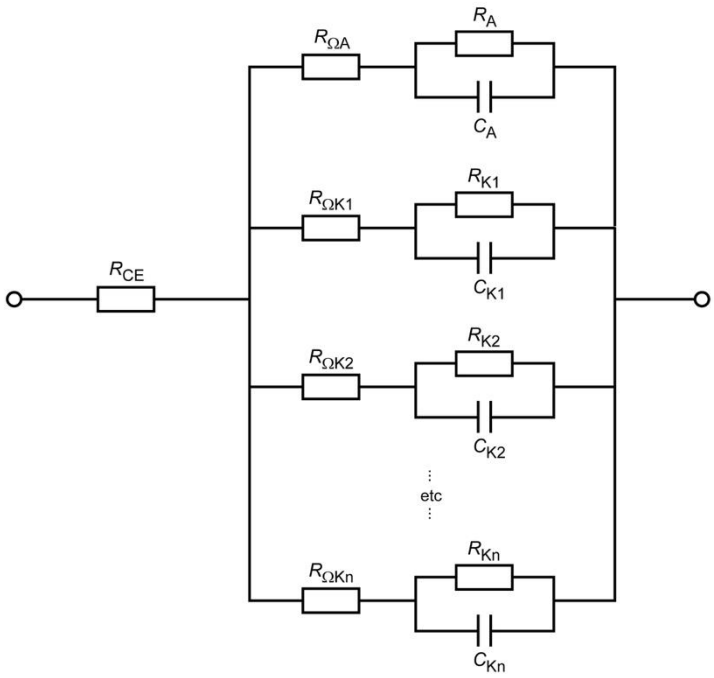

Abb. 1 Ersatzschaltbild eines Makroelementkorrosionssystems, bestehend aus einer anodischen Elektrode (A) und i kathodischer Elektroden (K). Letztere unterscheiden sich primär in deren zugehörigen ohmschen Widerständen $R_{\Omega Ki}$, die mit zunehmendem Abstand zur Anode ansteigen. Symbole vgl. Text bzw. Tabelle 1.

Betrachtet man weiterhin primär das Verhalten der Anode, so kann man alle Kathodenbereiche vereinfachend in einem Kathodenbereich zusammenfassen (*Abb. 2*).

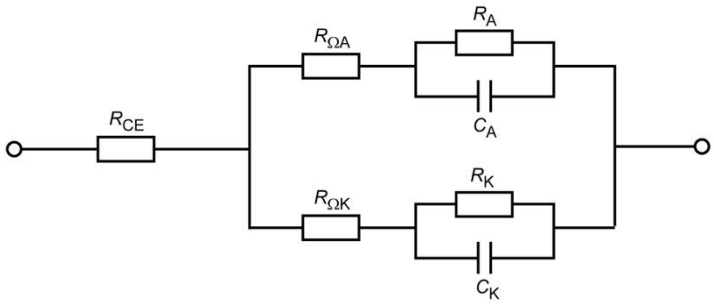

Abb. 2 *Ersatzschaltbild eines vereinfachten Systems, bestehend aus einer anodischen und einer kathodischen Elektrode. Symbole vgl. Text bzw. Tabelle 1.*

Die im Folgenden verwendeten Symbole und ihre Bedeutung sind in Tabelle **1** zusammengefasst. Alle Ströme und Spannungen sind dabei Funktionen der Zeit; der Einfachheit halber wird bei diesen Symbolen der Zusatz „(t)“ weggelassen.

Tabelle 1 **Mathematische Symbole und ihre Bedeutung**

R_{CE}	Elektrolytwiderstand, welcher der Gegenelektrode zugeordnet werden kann
$R_{\Omega A}$	Elektrolytwiderstand, welcher der Anode zugeordnet werden kann
$R_{\Omega K}$	Elektrolytwiderstand, welcher der Kathode zugeordnet werden kann
R_A	Durchtrittswiderstand der Anode (charge transfer resistance)
R_K	Durchtrittswiderstand der Kathode (charge transfer resistance)
C_A	Kondensator zur Näherung des kapazitiven Verhaltens der Anode
C_K	Kondensator zur Näherung des kapazitiven Verhaltens der Kathode
I_{app}	Aufgeprägter Polarisationsstrom
I_A	Strom, welcher durch die Anode fliesst
I_K	Strom, welcher durch die Kathode fliesst
I_{RA}	Strom, welcher durch den Durchtrittswiderstand der Anode fliesst (faradaischer Strom)
I_{RK}	Strom, welcher durch den Durchtrittswiderstand der Kathode fliesst (faradaischer Strom)
I_{CA}	Strom, welcher über C_A fliesst (kapazitiver Strom)
I_{CK}	Strom, welcher über C_K fliesst (kapazitiver Strom)
φ	$= I_A / I_{app}$; d.h. Anteil des durch die Anode fliessenden Stroms
U	Spannung über das gesamte elektrische Ersatzschaltbild
U_{CE}	Spannungsfall über R_{CE}
$U_{\Omega A}$	Spannungsfall über $R_{\Omega A}$
$U_{\Omega K}$	Spannungsfall über $R_{\Omega K}$
U_A	Spannungsfall über den Durchtrittswiderstand der Anode
U_K	Spannungsfall über den Durchtrittswiderstand der Kathode

Im stromdurchflossenen Zustand gelten die folgenden Gleichungen:

$$I_{app} = I_A + I_K \tag{2}$$

$$U = U_{CE} + U_{\Omega A} + U_A = U_{CE} + U_{\Omega K} + U_K \tag{3}$$

$$U_{CE} = R_{CE} \cdot I_{app} \tag{4}$$

$$U_{\Omega A} = R_{\Omega A} \cdot I_A \tag{5}$$

$$I_A = I_{RA} + I_{CA} \tag{6}$$

$$U_A = R_A \cdot I_{RA} \tag{7}$$

$$\frac{dU_A}{dt} C_A = I_{CA} \tag{8}$$

$$U_{\Omega K} = R_{\Omega K} \cdot I_K \tag{9}$$

$$I_K = I_{RK} + I_{CK} \tag{10}$$

$$U_K = R_K \cdot I_{RK} \tag{11}$$

$$\frac{dU_K}{dt} C_K = I_{CK} \tag{12}$$

Durch Kombinieren dieser Beziehungen kann das folgende Differenzialgleichungssystem aufgestellt werden:

$$\left(1 + \frac{R_{\Omega A}}{R_A}\right) \cdot y + R_{\Omega A} \cdot C_A \cdot \dot{y} - \left(1 + \frac{R_{\Omega K}}{R_K}\right) \cdot z - R_{\Omega K} \cdot C_K \cdot \dot{z} = 0 \tag{a}$$

$$\frac{1}{R_A} \cdot y + C_A \cdot \dot{y} + \frac{1}{R_K} \cdot z + C_K \cdot \dot{z} = I_{app} \tag{b}$$

Symbol *y* steht dabei stellvertretend für die Funktion $U_A(t)$; *z* steht für $U_K(t)$.

Dieses Differenzialgleichungssystem beschreibt das Systemverhalten unter einer zeitabhängigen externen Polarisation ($I_{app}(t)$). Die Randbedingungen sind $y(t=0) = 0$ und $z(t=0) = 0$.

Mit der Lösung, d.h. mit den Funktionen y und z und damit $U_A(t)$ und $U_K(t)$, kann aus Glg. (3), die Systemantwort $U(t)$ wie folgt ausgedrückt werden:

$$U(t) = I_{app} \cdot R_{CE} + \left(1 + \frac{R_{\Omega A}}{R_A}\right) \cdot U_{A(t)} + \frac{dU_A}{dt} \cdot C_A \cdot R_{\Omega A} \tag{13}$$

Dies ist der Spannungsverlauf, welcher mit einer Referenzelektrode gemessen werden kann, welche so positioniert ist, dass sie alle auftretenden Spannungsfälle aufgreift, inklusive des kompletten Spannungsfalls der Gegenelektrode. Dies ist der Fall, wenn die Referenzelektrode in unmittelbarer Nähe der Gegenelektrode platziert ist, z.B. in deren Mitte.

Für den allgemeinen Fall ist das Differenzialgleichungssystem, bestehend aus (a) und (b), analytisch nicht lösbar, bzw. es kann dafür keine einfache allgemeine Lösung angegeben werden.

Für den Fall eines galvanostatischen Pulses, d.h. $I_{app}(t)$ = konstant, und für gegebene Widerstände und Kapazitäten gemäss *Abb. 2* kann für das Differenzialgleichungssystem jedoch eine numerische Lösung gefunden werden. Diese hat die Form:

$$U(t) = c_1 + c_2 \cdot exp(c_3 \cdot t) + c_4 \cdot exp(c_5 \cdot t) \tag{14}$$

Die Koeffizienten c_1, c_2, etc. haben keinen direkten bzw. leicht zu beschreibenden Zusammenhang mit den in Tabelle **1** aufgelisteten Systemparametern.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Auswahl an typischen Situationen angenommen und dafür jeweils die numerische Lösung für *U*(t) errechnet. Zwei entsprechende Beispiele sind in *Abb. 3* dargestellt.

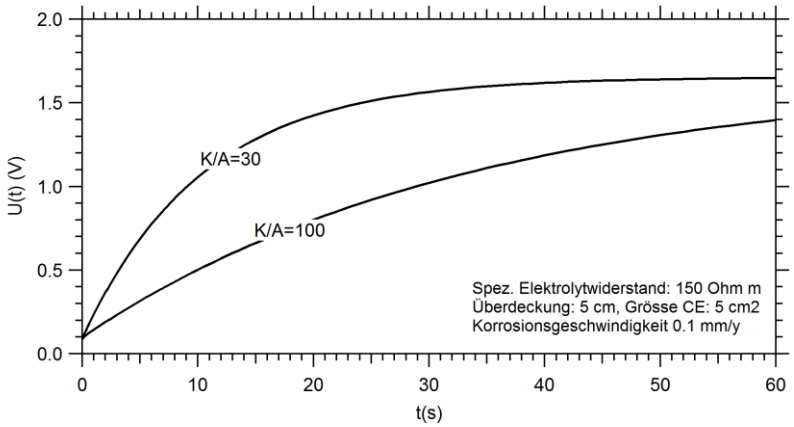

Abb. 3 *Beispiele der numerischen Lösung U(t) des Differenzialgleichungssystems (Glg. (a) und (b)) für einen anodischen galvanostatischen Puls von 100 uA. Zwei verschiedene Flächenverhältnisse Kathode : Anode.*

Bei allen gerechneten Beispielen zeigte sich, dass von den beiden Exponentialtermen in Glg. (14) jeweils innert Sekundenbruchteilen einer dominant wird, d.h. einer der beiden Exponentialterme überragt den anderen innert kürzester Zeit um mehrere Grössenordnungen. In seltenen Fällen überragte der eine Exponentialterm den anderen erst nach ca. 1 Sekunden um einen Faktor 10 oder mehr. Dies wurde primär bei sehr kleinen Gegenelektroden beobachtet (Gegenelektrode kleiner/gleich Anode).

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die Systemantwort *U*(t) bei Aufprägen eines galvanostatischen Pulses, nach weniger als max. 1 Sekunde durch eine Gleichung der folgenden Form adäquat angenähert werden kann:

$$U(t) = K_0 + K_1 \cdot exp(K_2 \cdot t) \tag{15}$$

Die Koeffizienten K_0, K_1 und K_2 haben dabei aber keine direkte physikalische Bedeutung.

3.3 Halb-empirischer Ansatz

3.3.1 Einleitende Bemerkungen

Im Vergleich zu einem komplett empirischen Ansatz (siehe Kapitel 3.1), liegen dem im Folgenden präsentierten Ansatz Gleichungen zugrunde, die auf fundamental korrekten Prinzipien beruhen. Der Ansatz wird als „halb-empirisch“ bezeichnet, weil die Anwendbarkeit dieser Prinzipien zwar nicht rigoros gegeben ist, aber unter vereinfachenden Annahmen aus einem praktischen Gesichtspunkt gegebenenfalls als zulässig betrachtet werden können. Der Vorteil gegenüber einem komplett empirischen Ansatz liegt darin, dass die einzelnen Vereinfachungen bekannt sind, und deren Zulässigkeit für verschiedene Szenarien isoliert untersucht und nachvollzogen werden kann. Die Anwendbarkeit der Methode lässt sich damit deutlich differenzierter erfassen.

Der im Folgenden präsentierte Ansatz basiert darauf, dass nur die Anode des Makroelements betrachtet wird. Dazu sind Annahmen bzw. Vereinfachungen notwendig um die zwangsläufig am gesamten Makroelement durchgeführte Messung soweit möglich in die der Anode und der Kathode zugehörigen Elemente zu trennen. Dies gilt sowohl für das eingespiesene Signal (Stromanteil welcher über die Anode fliesst), als auch für die Systemantwort (d.h. durch die Anode hervorgerufene Antwort).

3.3.2 Konzept

Das Produkt I_{app} x R_{CE} ist bei einem galvanostatischen Puls konstant. Damit folgt aus $U(t) - I_{app}$ x R_{CE} die Systemantwort, die über die Ersatzschaltbilder der Anode und aller Kathoden abfällt. Diese Spannung (als Funktion der Zeit), muss per Definition überall gleich sein.

Wie im vorangehenden Kapitel beschrieben, teilt sich der während eines galvanostatischen Pulses fliessende Strom I_{app}, in die Anteile I_A (Stromfluss durch die Anode) und I_K (Stromfluss durch die Kathode) auf. Weiter wurde gezeigt, dass sich die Systemantwort $U(t)$ mit einer Exponentialgleichung der Form von Glg. (15) gut annähern lässt.

Aus dem Forschungsprojekt ASTRA AGB 2012/013 [13] ist bekannt, dass der Stromfluss I_A, d.h. der durch die Anode fliessende Strom, zeitlich variiert, d.h. in der Regel zunimmt. *Abb. 4* zeigt entsprechende, für viele Situationen repräsentative Beispiele. Daraus ist ersichtlich, dass I_A insbesondere zu Beginn des Pulses teilweise etwas ansteigt, in dessen weiteren Verlauf aber zunehmend gegen einen konstanten Wert geht. Somit wird auch φ mit der Zeit annähernd konstant.

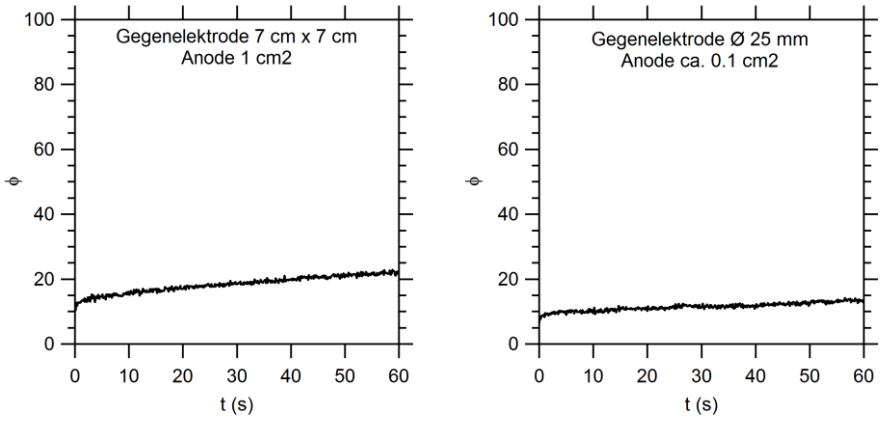

Abb. 4 *Beispiele des Stromanteils $\varphi = I_A/I_{app}$ über die Zeit, d.h. der zeitlichen Zunahme des durch die Anode fliessenden Stroms. I_{app} = 200 µA, Überdeckung = 20 mm, ρ = 36 Ωm.*

Die Grösse R_{CE}, d.h. der Elektrolytwiderstand, welcher der Gegenelektrode zugeordnet werden kann, ist vom korrodierenden System unabhängig. Es darf angenommen werden, dass R_{CE} anhand der Geometrie und Grösse der Gegenelektrode, sowie dem spezifischen elektrischen Widerstand des Überdeckungsbetons ermittelt werden kann. Dieser Parameter liesse sich daher für jede Situation vorgängig bestimmen.

Unter der Voraussetzung, dass φ (Schwankungsbreite ca. 10–30%) und R_{CE} bekannt sind, und dass I_A und damit φ vereinfachend als zeitlich konstant betrachtet werden dürfen, kann für das *der Anode zugehörige* elektrische Ersatzschaltbild (*Abb. 5*), die folgende analytische Lösung angegeben werden:

$$U(t) - I_{app} \cdot R_{CE} = \varphi \cdot I_{app} \left\{ R_{\Omega A} + R_A \left(1 - exp\left(\frac{-t}{R_A \cdot C_A} \right) \right) \right\} \tag{16}$$

In den Experimenten der vorliegenden Arbeit soll geprüft werden, inwiefern mit dieser Gleichung R_A zuverlässig bestimmt werden kann. Sofern dies möglich ist, kann daraus mit der folgenden, in [14] auf fundamentalen Prinzipien abstützend hergeleiteten Formel der Korrosionsstrom berechnet werden:

$$I_{cor} = \frac{\beta_A}{2.3} \frac{1}{R_A} \tag{17}$$

Dabei ist β_A die Tafelsteigung der anodischen Teilreaktion (für welche in jedem Fall Annahmen getroffen werden müssen). Diese Gleichung gilt nur unter der Voraussetzung, dass die Polarisation der Anode ΔE_A viel kleiner ist als β_A.

Alternativ zu diesem Vorgehen könnte man den Korrosionsstrom direkt auch anhand der Polarisation der Anode, ΔE_A, die während dem galvanostatischen Puls auftritt, mit folgender Gleichung berechnet werden (Grundlagen, siehe [14]):

$$I_{cor} = \frac{\varphi \cdot I_{app}}{-1 + exp\left(2.3 \frac{\Delta E_A}{\beta_A} \right)} \tag{18}$$

Im Gegensatz zu Glg. (17) hat Glgl. (18) auch Gültigkeit, wenn $\Delta E_A << \beta_A / 2.3$ nicht erfüllt ist.

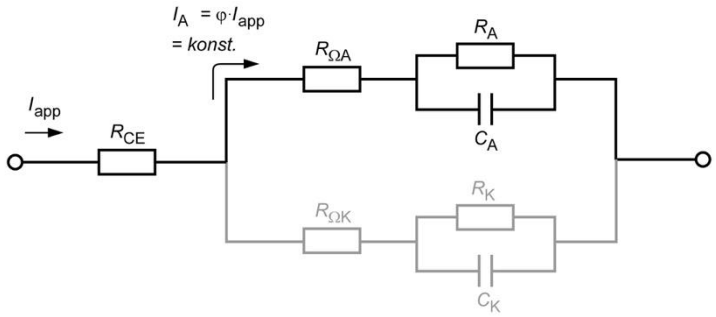

Abb. 5 *Ersatzschaltbild der Anode mit der Annahme eines über die Anode konstanten Stromanteils (I_A) des galvanostatischen Pulses. Die kathodischen Bereiche (grau) werden hier nicht betrachtet.*

3.3.3 In Experimenten zu klärende Fragen

Auf der Basis dieser theoretischen Überlegungen werden die folgenden, in den experimentellen Untersuchungen zu beantwortenden Fragen formuliert:

- **Q1:** Inwiefern fällt die vereinfachende Annahme, dass der durch die Anode fliessende Stromanteil φ zeitlich konstant sei, ins Gewicht? Ist diese Vereinfachung zulässig?
- **Q2:** Inwiefern lässt sich mit Glg. (16) R_A zuverlässig bestimmen, und daraus der Korrosionsstrom anhand von Glg. (17) berechnen?
- **Q3:** Inwiefern lässt sich mit einem Fit gemäss Glg. (15) die Potenzialverschiebung ΔE_A zur Berechnung des Korrosionsstroms mit Glg. (18) nutzen?

4 Experimentelles

4.1 Allgemeines zum Variieren der Korrosionsgeschwindigkeit

Es gibt diverse Möglichkeiten um experimentell verschiedene Korrosionsgeschwindigkeiten einzustellen, d.h. im Labor verschiedene Korrosionsgeschwindigkeiten bei Makroelementkorrosion zu simulieren. Diese werden im Folgenden kurz umrissen und Vor- und Nachteile erläutert.

4.1.1 Variieren der Elektrolytleitfähigkeit

Gleichmässiges Variieren der Elektrolytfähigkeit

Durch gleichmässiges Erhöhen der Leitfähigkeit des Elektrolyten im betrachteten Versuchskörper kann der Korrosionsprozess beschleunigt werden, da die Interaktion zwischen Anoden und Kathoden im Makroelement begünstigt wird. Umgekehrt kann durch Absenken der Elektrolytleitfähigkeit die Makroelementkorrosion gedrosselt werden.

Diese Methode zur Beeinflussung der Korrosionsgeschwindigkeit im Labor ist realitätsnah und weist äusserst geringe Risiken für versuchsbedingte Artefakte oder andere nicht auf die Realität übertragbare Laborergebnisse auf. Der einzige Nachteil ist, dass die Bandbreite an so zu erreichenden Korrosionsgeschwindigkeiten nicht sehr gross ist.

Bei Versuchen in Lösung kann die Leitfähigkeit der Lösung einfach eingestellt werden, beispielsweise durch Verwendung von entsalztem Wasser (geringe Leitfähigkeit) und der dosierten Zugabe von Leitungswasser (höhere Leitfähigkeit) oder sogar Salzen (z.B. Natriumsulfat).

Bei Versuchen in Beton kann die Leitfähigkeit des Elektrolyten durch die Betonzusammensetzung, primär den w/z-Wert, den Zementgehalt und die Zementsorte, variiert werden. Die Bandbreite an so zu erreichenden spezifischen elektrischen Betonwiderständen ist jedoch im Vergleich zu den vorher beschriebenen Lösungen eingeschränkter. Weiter kann die Leitfähigkeit des Betons durch Variieren der Feuchtigkeit oder durch Karbonatisierung beeinflusst werden, allerdings kaum in gleichmässiger Form, d.h. Leitfähigkeitsgradienten sind kaum zu vermeiden.

Variieren des lokalen ohmschen Widerstands bei der Anode

Es ist bekannt, dass der ohmsche Widerstand in einem Makroelement bei lokaler Korrosion in Beton in signifikantem Mass durch die lokalen Bedingungen an der Anode beeinflusst ist [16]. Beispiele für sehr hohe ohmsche Widerstände sind luftgefüllte Hohlräume oder grosse Zuschlagskörner in unmittelbarer Nähe zur Anode. Der elektrische Widerstand des Makroelements kann also deutlich vom aufgrund des spezifischen elektrischen Widerstands des Betons erwarteten Ausbreitungswiderstand der Anode abweichen.

Weiter kann die lokale Geometrie der Anode den Widerstand beeinflussen. Ungünstige Geometrien, die den Widerstand erhöhen, sind beispielsweise tiefe, enge Löcher (Lochfrasskorrosion) oder Spaltbedingungen (z.B. bei Walzhautresten). Ablagerungen von Korrosionsprodukten können den lokalen ohmschen Widerstand ebenfalls beeinflussen.

Diese reellen Effekte können im Labor simuliert werden, indem der ohmsche Widerstand lokal beispielsweise durch Anbringen eines Gesteinskorns oder anderer nichtleitender Materialien direkt vor der Anode erhöht wird. Auch dies ist absolut realitätsnah und weist äusserst geringe Risiken für versuchsbedingte Artefakte oder andere nicht auf die Realität übertragbare Laborergebnisse auf.

Ein grosses Gesteinskorn direkt vor der Anode beeinflusst den Ausbreitungswiderstand der Anode, wie dies auch bei Verkleinern/Vergrössern der Anodenfläche der Fall ist (vergleiche nächstes Kapitel). Im Gegensatz dazu ändert sich beim Einbringen eines Gesteinskorns in den Elektrolyten, d.h. direkt vor der Anode, die elektrochemisch aktive Fläche der Anode jedoch nicht. Die beiden Situationen sind daher mechanistisch nicht dieselben.

4.1.2 Variieren der Geometrie

Anodenfläche

Durch Verkleinern der Anodenfläche kann der Korrosionsstrom verringert werden. Dies ist schematisch in *Abb. 6* anhand der anodischen Strom-Potenzial-Kurve dargestellt. Der anodische Makroelementstrom ist das Produkt der Stromdichte und der Anodenfläche. Durch Variieren der Fläche, kann die anodische Strom-Potenzial-Kurve skaliert werden.

Unter der Voraussetzung, dass in allen betrachteten Fällen (verschiedene Anodengrössen A_1, A_2, etc.) die zur Verfügung stehende Kathodenfläche ausreichend gross ist (in der Realität ist diese oft nahezu unendlich gross, vgl. nächstes Kapitel), wird die Anode unabhängig von deren Fläche zu einem ähnlichen Potenzial polarisiert. Wie *Abb. 6* zeigt, ändert sich aufgrund der Flächenskalierung der Strom-Potenzial-Kurve an diesem Anodenpotenzial der Korrosionsstrom. Ausserdem ändert am Anodenpotenzial die Steigung der Strom-Potenzial-Kurve, d.h. der Polarisationswiderstand der Anode. Die Tafelsteigung ist von der Anodenfläche jedoch unabhängig. Somit ist auch aus Glg. (17) ersichtlich, dass sich der Korrosionsstrom ändert, wenn die Strom-Potenzial-Kurve skaliert wird.

Durch Variieren der Anodenfläche ändert sich auch der Ausbreitungswiderstand der Anode ($R_{\Omega A}$): je kleiner die Anode, desto grösser wird auch der Ausbreitungswiderstand. Der Ausbreitungswiderstand erhöht sich proportional zum reziproken Durchmesser der Anode. Da bei einer kleineren Anodenfläche jedoch wie vorangehend beschrieben auch der Korrosionsstrom I_{cor} geringer wird (proportional zur Fläche), kompensieren sich diese beiden Effekte teilweise. Folglich führen diese Effekte dazu, dass eine Skalierung der Fläche um einen gewissen Faktor die Korrosionsgeschwindigkeit nicht um dasselbe Mass skaliert. Eine Vergrösserung der Anodenfläche um Faktor 10, beispielsweise, erhöht I_{cor} um weniger als Faktor 10.

Es ist experimentell relativ einfach, die Anoden in verschiedenen Grössen anzufertigen. Dadurch kann eine grosse Bandbreite an Makroelementströmen simuliert werden.

Dieser Ansatz ist ausserdem äusserst realitätsnah. Für die in diesem Projekt vorgesehenen Messungen darf somit erwartet werden, dass Versuchsaufbauten mit variablen Anodengrössen und stets verhältnismässig nahezu unendlich grossen Kathoden die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reelle Bedingungen nicht einschränken.

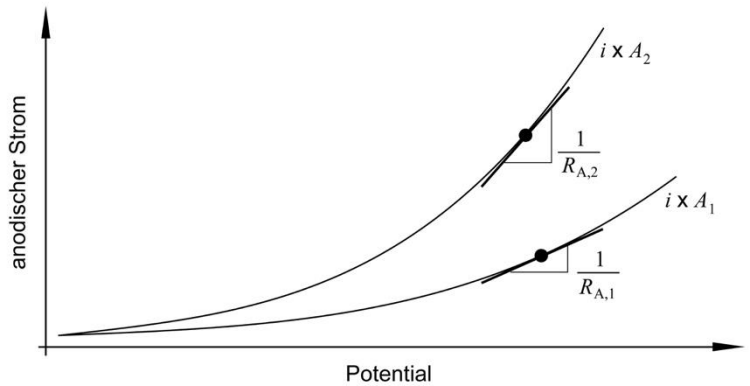

Abb. 6 *Schematische Darstellung der anodischen Strom-Potenzial-Kurven für zwei verschiedene Anodenflächen, A_1 und A_2, wobei $A_2 > A_1$ (i = Stromdichte). Durch die flächenmässige Skalierung wird auch der anodische Strom im Fall 2 gegenüber Fall 1 erhöht. Auch die Steigung der Kurven am jeweiligen Anodenpotenzial ist unterschiedlich.*

Kathodenfläche

Durch Variieren der Kathodenfläche kann die Makroelementkorrosionsgeschwindigkeit grundsätzlich ebenfalls beeinflusst werden: je kleiner die verfügbare Kathode, desto geringer wird der Makroelementstrom.

Es ist dabei jedoch zu beachten, dass in reellen Bauwerken üblicherweise eine nahezu unendlich grosse Kathodenfläche zur Verfügung steht. Nebst den kathodischen Bereichen, welche sich in unmittelbarer Nähe der Anode – zum Beispiel auf demselben Bewehrungsstab – befinden, wirken üblicherweise auch Bewehrungslagen entfernterer Bereiche kathodisch mit (Plattenunterseiten, Wandrückseiten, Anschlussbewehrungen, etc.). In Laborversuchen mit relativ kleinen Prüfkörpern, hingegen, kann die verfügbare Kathodengrösse durchaus eine Rolle spielen. Der in diesem Projekt verwendete Versuchsaufbau weist jedoch ausreichend grosse Kathoden auf, sodass die Kathodenfläche keinen signifikanten Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit hat, und entsprechend reelle Bedingungen abgebildet werden.

Der Ansatz, die Kathodenfläche zu variieren, ist nicht realitätsnah. Er würde die Übertragbarkeit der Erkenntnisse aus den in diesem Projekt vorgesehenen Messungen auf reelle Bedingungen beeinträchtigen. Grund dafür ist, dass sich die Stromausbreitung im Elektrolyten durch unrealistisch kleine Kathodenflächen von reellen Bedingungen unterscheidet, was direkt das Messergebnis beeinflusst. Daher wird dieser Ansatz in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

Distanz

Die Geometrie des Makroelements kann auch durch Ändern der Distanz zwischen Anode und Kathode variiert werden. Da sich dies auf den ohmschen Widerstand im Makroelement auswirkt, hat es auch Einfluss auf den Makroelementstrom.

In reellen Bauwerken liegen Anode und Kathode jedoch typischerweise direkt nebeneinander. Bei einer geometrischen Trennung im Labor würde sich die Stromverteilung im Elektrolyten während einer elektrochemischen Messung ändern, was die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reelle Bedingungen beeinträchtigt. Daher wird dieser Ansatz in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

4.1.3 Variieren des metallseitigen ohmschen Widerstands

Grundsätzlich kann der in einem Makroelement fliessende Strom auch durch Variieren des metallseitigen ohmschen Widerstands beeinflusst werden: Je höher der ohmsche Widerstand in der metallischen Verbindung zwischen Anode und Kathode, desto geringer wird der Makroelementstrom. Dadurch kann der Makroelementstrom experimentell äusserst einfach (schnell) und ausserdem sehr genau justiert werden.

Dennoch ist dieses Vorgehen nicht empfehlenswert, und zwar aus folgenden Gründen:

Mangelnde Praxisnähe:

- In üblichen Situationen chloridinduzierter Bewehrungskorrosion im Beton sind Anode und Kathode metallisch äusserst gut elektrisch leitend verbunden; der metallseitige elektrische Widerstand kann üblicherweise sogar komplett vernachlässigt werden. Dies entspricht dann nicht den mit dem hier diskutierten Ansatz erzeugten Bedingungen. Die Übertragbarkeit der Erkenntnisse ist auf „übliche Korrosionssituationen in der Praxis“ nicht gegeben.
- Ein nicht vernachlässigbarer metallseitiger ohmscher Widerstand tritt allenfalls dann auf, wenn Anode und Kathode örtlich deutlich auseinander liegen. Solche Fälle sind grundsätzlich denkbar; z.B. eine Anode im Rissbereich in beschichtetem Beton oder in im Erdreich liegendem Beton, mit einer „fernen“, beispielsweise auf der gegenüberliegenden Bauteilseite gelegenen Kathode. Es handelt sich dabei aber gewiss um Spezialfälle. Für solche Spezialfälle ist die Anwendbarkeit der in diesem Projekt untersuchten Methode zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit jedoch ohnehin mit vielen andern Fragezeichen behaftet.

Messtechnische Schwierigkeiten:

- Ein metallseitiger ohmscher Widerstand zwischen Anode und Kathode führt in einem Makroelementzustand, da stromdurchflossen, zwangsläufig zu einer metallseitigen Spannungsdifferenz. Die Untersuchungen im Projekt ASTRA AGB 2012/013 [13] haben gezeigt, dass bereits in einem „normalen“ Makroelement, d.h. ohne metallseitige Spannungsdifferenz, der Standort der Referenzelektrode einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der Messung hat. Mit einer metallseitigen Spannungsdifferenz wird dies noch komplexer, und die Interpretation der Messergebnisse stark erschwert.
- Werden metallseitig ohmsche Widerstände eingeführt, so sind diese während einer Polarisationsmessung, d.h. während dem Aufprägen eines Stroms, zusätzlich stromdurchflossen. Dies führt, je nach gewählten Widerständen und Strömen, zu unterschiedlichen Potenzialdifferenzen innerhalb des Messsystems, was die registrierten Potenziale verfälscht. Besonders problematisch ist, dass dieser Einfluss aufgrund der zeitlich variablen Stromverteilung zwischen Anode und verschiedener Kathodenbereiche, ebenfalls zeitlich variabel, und für die verschiedenen Messbereiche unterschiedlich ist. Eine rechnerische Korrektur der Messung ist praktisch unmöglich, bzw. mit sehr grossem Aufwand verbunden.

Zusammengefasst führt das Variieren des metallseitigen ohmschen Widerstands zu diversen messtechnischen Schwierigkeiten und ist ausserdem nicht praxisnah. Es wird daher dringend von dieser Herangehensweise abgeraten. Im vorliegenden Projekt haben wir diesen Ansatz entsprechend nie zur Anwendung gebracht.

4.2 Versuche mit elektrischen Modellkreisen

4.2.1 Messaufbau

Aus handelsüblichen elektrischen Baukomponenten wurden Modellkreise gemäss *Abb. 7* gebaut. Für die ohmschen Widerstände wurden Metalloxidwiderstandselemente verwendet; beim Kondensator handelte es sich um einen Elektrolytkondensator.

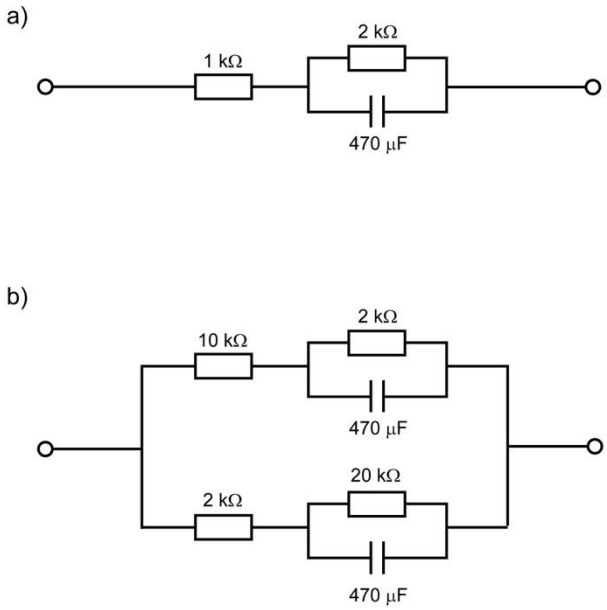

Abb. 7 *Elektrische Modellkreise für Testmessungen an wohldefinierten Systemen.*

4.2.2 Messungen

Die elektrischen Modellkreise wurden jeweils für eine Dauer von 10–30 Sekunden mit einem kontrollierten Strom belastet und der zeitliche Spannungsverlauf aufgezeichnet. Dabei wurde berücksichtigt, dass der Elektrolytkondensator Stromdurchgang nur in einer Richtung erlaubt.

Der in Schaltkreis a (*Abb. 7*) eingespiesene Strom war zeitlich nicht konstant (abgesehen von einer Kontrollmessung). Es wurden durch manuelles Regulieren Strom-Zeitverläufe nachgebildet, wie sie typischerweise bei der Anode auftreten wenn einer Makroelementsituationen ein galvanostatischer Puls aufgeprägt wird.

Im Fall b (*Abb. 7*) wurde ein zeitlich konstanter Strom von 50 uA eingespiesen. Der Strom-Zeitverlauf über den beiden parallel geschalteten Modellkreisen war naturgemäss nicht zeitlich konstant; die Stromaufteilung wurde ebenfalls mitgemessen.

Zweck dieser Messungen war es, den Einfluss der zeitlichen Variabilität des über ein entsprechendes Schaltbild fliessenden Stroms auf eine Auswertung gemäss Glg. (16) (halb-empirischer Ansatz, Betrachtung der Anode) zu studieren. Damit sollte die in Kap. 3.3 aufgeworfene Frage Q1 beantwortet werden.

4.3 Versuche in Lösung

4.3.1 Versuchsbecken

Das verwendete Versuchsbecken (*Abb. 8*) basiert auf dem im Projekt ASTRA AGB 2012/013 [13] entwickelten Versuchsaufbau. Dieser besteht aus einem Kunststoffbecken mit den Innenabmessungen 100 x 100 x 40 cm^3. Zur Simulation von passivem Bewehrungsstahl wurden zwei Gitter aus nichtrostendem Rundstahl (Ø 6 mm) zusammengeschweisst. Die Teilung der Bewehrung beträgt in beiden Richtungen 7 cm.

Das Becken mit den zwei Bewehrungsgittern kann somit in erster Näherung als Abbildung einer typischen Situation in der Praxis (Betonplatte) im verkleinerten Massstab 1:2 betrachtet werden, nämlich einer Bewehrung von Ø12 mm in einem 15 cm Raster. Die laterale Ausdehnung der Modellsituation wäre entsprechend 2 m x 2 m = 4 m^2. Bezogen auf die Dimensionen der örtlich im Bereich der aufgesetzten Messgeometrie auftretenden Effekte ist dies sehr gross. Randeffekte haben daher einen minimalen Einfluss. Diese nahezu uneingeschränkte räumliche Ausbreitung des elektrischen Feldes während einer Polarisationsmessung ist einer der Hauptvorteile dieses Messaufbaus gegenüber üblicherweise relativ kleinen Prüfkörpern.

Die vertikale Position der Stahlgitter, d.h. deren Höhen, konnte im Becken stufenweise eingestellt werden. Zu diesem Zweck wurden Halterungen aus PVC hergestellt, an denen das Gitter in dafür vorgesehenen Rillen eingerastet und befestigt werden konnte. Dies erlaubte das Variieren der Stärke der simulierten Betonplatte (Abstand der zwei Bewehrungslagen) in der Grössenordnung von 10 bis 40 cm. Die Bewehrungsüberdeckung konnte durch Variieren des Einfüllpegels der wässrigen Lösung eingestellt werden.

Für die Versuche wurde das Becken mit wässriger Lösung gefüllt, wobei der Füllstand so angepasst wurde, dass die erwünschte Geometrie (simulierte Betonplattenstärke und Überdeckung) erreicht wurde. Als Elektrolyte wurden zur Hauptsache Trinkwasser oder entsalztes Wasser, sowie ein Gemisch aus den beiden, verwendet. Zu Beginn aller Versuche wurden jeweils die Temperatur sowie die elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung im Becken gemessen.

Abb. 8 *Becken 1 m x 1 m x 0.4 m mit Bewehrungsgittern aus nichtrostendem Stahl zur Durchführung der Versuche in wässriger Lösung [13].*

4.3.2 Lokale Anoden

Zur Erzeugung einer Makroelement-Situation wurden zusätzlich zu den beschriebenen Gitterbereichen (nichtrostender Stahl) an definierten Stellen simulierte Anoden eingesetzt und mit der restlichen (passiven) Bewehrung kurzgeschlossen. Als simulierte Anoden wurden unlegierte Stahlproben (C-Stahl) verwendet, die im pH-neutralen Milieu aktiv korrodieren. Die Fläche der Anoden war dabei im Vergleich zum passiven Stahlgitter sehr klein, typischerweise im Bereich von ca. 0.05 – 1 cm^2.

Die Anoden wurden jeweils so eingebracht, dass die korrodierende Fläche nach oben ausgerichtet war. Für einzelne Messungen wurde direkt vor der Anode ein Gesteinskorn (nichtleitend) angebracht, um den elektrischen Widerstand im Elektrolyten lokal zu beeinflussen.

4.3.3 Messkopf für elektrochemische Messungen in Lösung

Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen wurde ein Messkopf bestehend aus einer Gegenelektrode (Abkürzung CE von „counter electrode“) sowie einer Referenzelektrode auf die Wasseroberfläche aufgesetzt. Zweck der Gegenelektrode ist die Einspeisung des Polarisationsstroms.

Als Gegenelektrode wurden diverse Geometrien verwendet um den Grösseneffekt der Gegenelektrode zu untersuchen. Die kleinste Gegenelektrode war kreisförmig mit Durchmesser 2.5 cm (Fläche 4.9 cm^2). Grössere Gegenelektroden waren jeweils quadratisch mit Seitenabmessungen 7 cm oder 20 cm. Die Gegenelektroden waren aus nichtrostendem Stahl angefertigt.

Alle Gegenelektroden wiesen zentrisch ein Loch von 6 mm Durchmesser auf, durch welches die Referenzelektrode geführt wurde. Damit konnte eine Referenzelektrode zentrisch in der Gegenelektrode positioniert werden (auf der Elektrolytoberfläche). Die Referenzelektroden basierten auf Silber/Silberchlorid.

Der Messkopf wurde durch eine Halterung über dem Becken positioniert. Die Höhe konnte über Gewindestangen flexibel und auf den Millimeter genau eingestellt werden. Der Messkopf wurde jeweils soweit abgesenkt bis er den Wasserspiegel berührte.

Weitere Referenzelektroden

Bei vielen Messungen wurden zusätzlich weitere Referenzelektroden im Messbecken platziert; in den meisten Fällen war dies eine zweite Referenzelektrode im Abstand von 9 cm von der zentrisch in der Gegenelektrode positionierten Referenzelektrode.

4.4 Versuche an Betonprüfkörpern im Labor

4.4.1 Bewehrte Betonplatten

Es wurden zwei Betonplatten hergestellt, welche eine Grundfläche von 40.8 cm x 40.8 cm und eine Stärke von 6.7 cm aufwiesen. *Abb. 9* zeigt die schematische Skizze der Prüfkörper. Die Platte war jeweils kreuzweise bewehrt, wobei als passive Bewehrung nichtrostende Stahlprofile (Durchmesser 6 mm) verwendet wurden. Lokale Korrosionsstellen wurden durch C-Stahl-Bleche der Abmessungen 1 cm x 3 cm sowie 1 cm x 1 cm (korrodieren dank zugemischter Chloride im Beton) an der passiven Bewehrung angebracht, wobei kein elektrischer Kontakt zwischen den verschiedenen Metallen bestand. Auch alle nichtrostenden Stähle waren elektrisch getrennt. Dadurch konnte nach Bedarf die Fläche der Kathode variiert werden, was einen Einfluss auf die zwischen den anodischen Blechen und der Kathode fliessende Makroelementströme hatte. Kabelanschlüsse erlaubten die Messung des Makroelementstroms zwischen kathodischen und anodischen Bereichen.

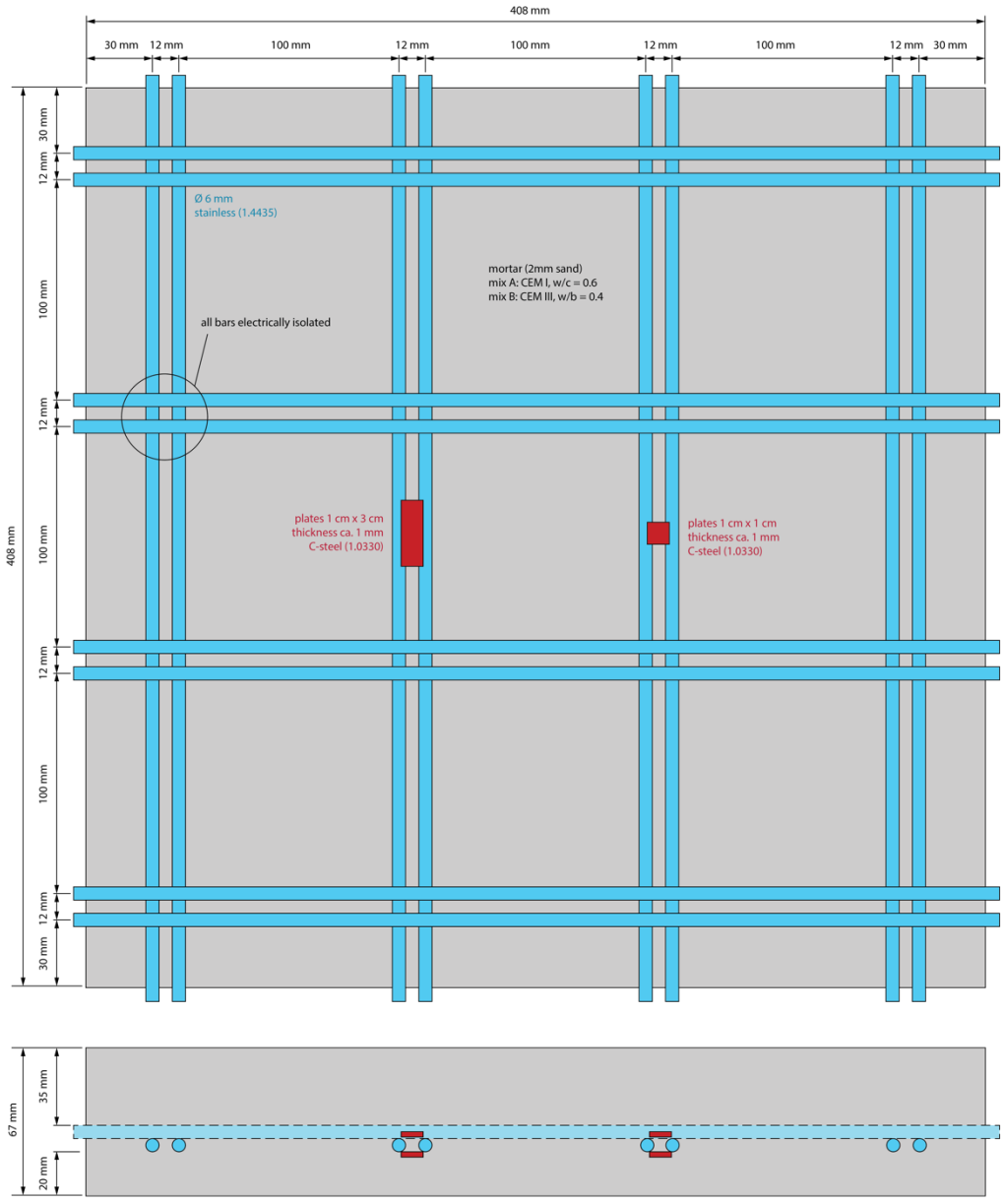

Abb. 9 *Betonplatten, kreuzweise bewehrt mit nichtrostendem Stahl (passiv; blau) und lokalen Korrosionsstellen aus C-Stahl-Blechen (rot).*

Die Betonplatte weist auf den beiden Seiten unterschiedliche Überdeckungen auf, nämlich 20 mm bzw. 35 mm.

Die Makroelementströme konnten auch durch Variieren der Exposition (Feuchtigkeit) beeinflusst werden. *Abb. 10* zeigt ein Foto einer Betonplatte während einer Messung der Korrosionsgeschwindigkeit. Der Messkopf (Gegenelektrode und Referenzelektroden) liegt auf dem Prüfkörper auf (mit Metallzylindern beschwert) und alle kathodischen Stäbe sind in diesem Beispiel elektrisch verbunden. Im Hintergrund ist die Messelektronik zu erkennen.

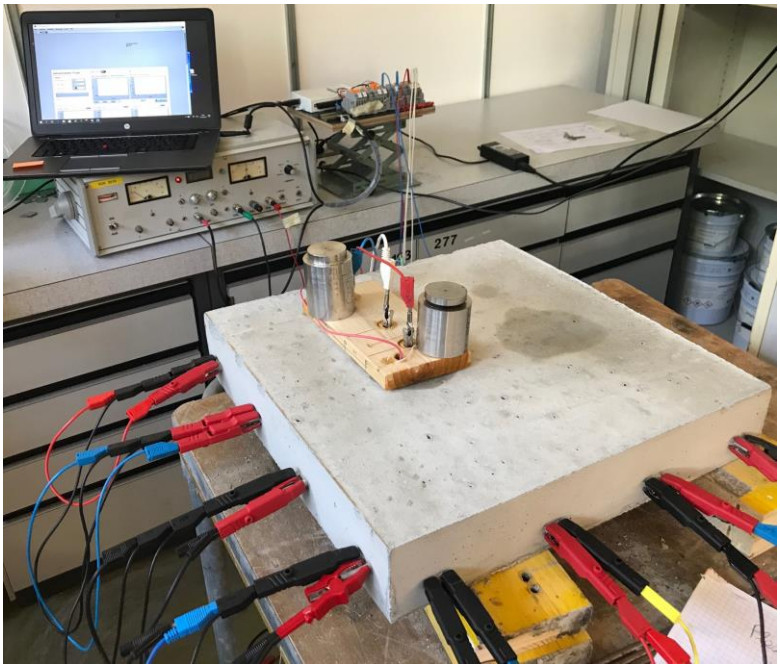

***Abb. 10** Betonplatte während der Messung.*

4.4.2 Gerissene Balken

Aus einem anderen an der ETH laufenden Forschungsprojekt lagen für dieses Projekt geeignete Prüfkörper in Form gerissener Betonbalken vor (*Abb. 11*). Dabei handelt es sich mit einem segmentierten Bewehrungsstab (Durchmesser 8–10 mm) bewehrte Betonbalken, wobei in der Balkenmitte ein C-Stahl-Segment (20 mm lang) im Bereich eines Biegerisses lag. Es wurden Balken verschiedener Grössen untersucht, die im Querschnitt 10 cm x 10 cm und in der Länge 75 cm betrugen, bzw. im Querschnitt 20 cm x 20 cm massen und in der Länge entweder 75 cm oder 1.5 m betrugen. Insgesamt gab es somit Balken in drei verschiedenen Grössenabmessungen.

Die Balken wurden im Labor wöchentlich mit einer chloridhaltigen Lösung besprüht und dazwischen in unterschiedlichen Luftfeuchten (zwischen 40% und 85% RH) gelagert. Die Korrosion initiierte rasch im Bereich des zentrischen Risses (C-Stahl-Segment), worauf der Makroelementstrom zwischen dem anodischen und den kathodischen Segmenten in Abhängigkeit der Expositionsbedingungen verfolgt wurde. Im erwähnten Forschungsprojekt stand die Korrosionsgeschwindigkeit (Makroelementstrom) im Vordergrund der Untersuchungen.

An diesen Prüfkörpern wurde die Korrosionsgeschwindigkeit in unterschiedlichen Expositionsbedingungen auch mit der hier entwickelten Methode gemessen, d.h. «extern» mit einem Messaufbau analog *Abb. 10*.

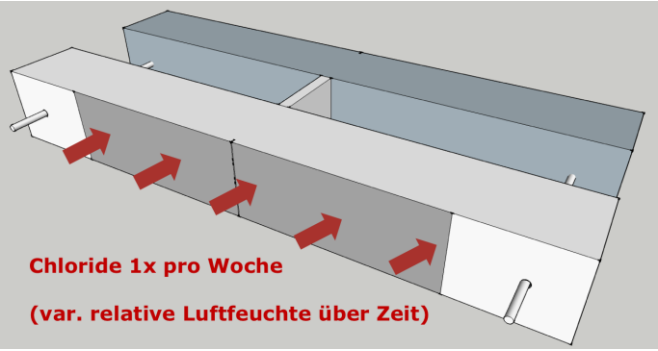

Abb. 11 *Bewehrte Betonbalken mit Biegerissen und eine mittig platzierte Korrosionsstelle (segmentierter Stahl mit C-Stahl Anode im Rissbereich und nichtrostender Bewehrung in allen anderen Bereichen).*

4.4.3 Stütze mit Fussplatte

Zur Untersuchung des Einflusses einer metallischen Fussplatte in einer vorfabrizierten Stütze auf die elektrochemische Messung im Stützenfussbereich wurde eine kleine Betonstütze hergestellt. Der Betonquerschnitt betrug 10 cm x 10 cm, die Länge war 40 cm, vgl. *Abb. 12*. Als passive Bewehrung wurden nichtrostende Stahlprofile (Durchmesser 6 mm) verwendet. Lokale Korrosionsstellen wurden durch C-Stahl-Bleche (korrodieren dank zugemischter Chloride im Beton) an der passiven Bewehrung angebracht, indem Bleche um die Stahlprofile gewickelt und aufgeklebt wurden (Fläche pro Korrosionsstelle je 3.6 cm^2). Es bestand kein elektrischer Kontakt zwischen den verschiedenen Metallen. Kabelanschlüsse erlaubten die Messung des Makroelementstroms zwischen kathodischen und anodischen Bereichen.

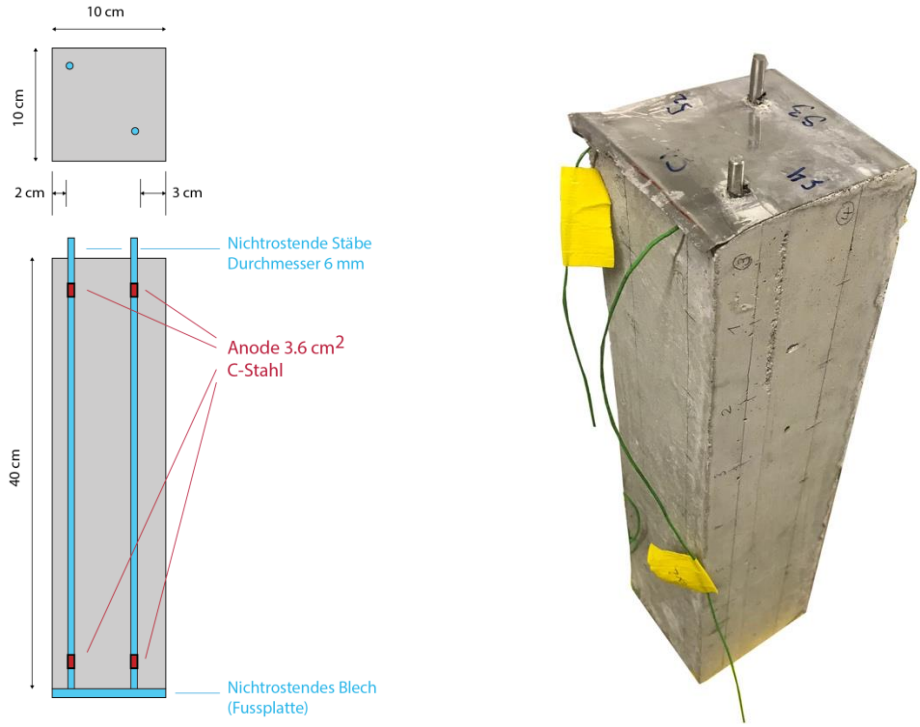

Abb. 12 *Stütze mit Fussplatte. Links: Schemaskizze für die Stütze mit nichtrostender Längsbewehrung (passiv; blau) und lokalen Korrosionsstellen aus C-Stahl-Blechen (rot), sowie auf der einen Seite einem Stahlblech (nichtrostend). Rechts: Foto des Prüfkörpers inklusive der Kabelanschlüsse.*

4.5 Versuche am Bauwerk

4.5.1 Brücke in Hergiswil

Im August und im Oktober 2018 wurden Messungen an einer Brücke in Hergiswil durchgeführt. Diese Brücke besteht aus einer Konsolkonstruktion mit vorfabrizierten Trägern, welche auf Querträgern gelagert sind (*Abb. 13*). Frühere Zustandserfassungen zeigten schadhafte bis alarmierende Zustände einzelner Bauteile auf, worauf die Fugen der Brückenkonstruktion abgedichtet wurden, um den Wasserfluss durch die Fugen auf die Tragkonstruktion und eine weitere Kontamination des Betons mit Chloriden zu verhindern. Die Querträger der Brückenkonstruktion wurden hydrophobiert mit dem Ziel, die Feuchtigkeit in den chloridhaltigen Bauteilen zu reduzieren und damit die Korrosionsgeschwindigkeit der Bewehrung zu verringern. Mit einem Korrosions-Monitoring sollte die Wirksamkeit dieser Massnahmen überprüft werden. Dieses Monitoringsystem besteht unter anderem aus einer Makroelementstrom-Messzelle, welche auf der Oberseite des Querträgers in den Beton eingebaut wurde.

Die Sensoren (*Abb. 14*) bestehen aus gebogenen Elementen aus nichtrostendem Stahl und zwei darin eingebetteten runden Flächen aus Bewehrungsstahl, welche als Korrosionsstellen dienen. Der Makroelementstrom kann zwischen den runden Flächen aus Bewehrungsstahl und der im Bauwerk vorhandenen Bewehrung gemessen werden.

Abb. 13 *Querträger und Stütze unter der Brücke in Hergiswil, in welcher sich das hier verwendete Monitoringsystem befand.*

Abb. 14 *In Bauwerk eingebaute Makroelementstrom-Messzelle. Links: vor dem Einbau. Rechts: nach dem Einbau in den Querträger (mit Kunststoffrohr zum Schutz des Kabels).*

Die Sensoren sind mit einem Monitoringsystem verbunden, welches die Makroelementströme (und viele weitere Parameter) kontinuierlich aufzeichnet und lokal abspeichert. Diese Makroelementströme variieren saisonal.

Wir waren zweimal vor Ort, um an den im Objekt zugänglichen Messzellen, bzw. den zugänglichen Betonoberflächen in unmittelbarer Nähe von Messzellen, Messungen durchzuführen. Während im August die Korrosionsgeschwindigkeit im Objekt vernachlässigbar war (langanhaltendes trockenes Wetter), zeigte sich im Oktober (wenige Regentage) eine sehr hohe Korrosionsgeschwindigkeit von fast 1 mm/y. Entsprechend konnten bei der zweiten Messkampagne wertvolle Messungen durchgeführt werden.

4.6 Messkopf für elektrochemische Messungen an Beton

Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen wurde ein Messkopf bestehend aus einer Gegenelektrode sowie einer Referenzelektrode auf die Betonoberfläche aufgesetzt. Zweck der Gegenelektrode ist die Einspeisung des Polarisationsstroms. Die Gegenelektrode wurde aus einem nichtrostenden Stahlblech (6 cm x 6 cm) gefertigt, welches ein zentrisches Loch aufweist (Durchmesser 3 cm), in welchem die Referenzelektrode platziert wurde. Zusätzlich zu dieser zentrischen Referenzelektrode wurden ausserdem je eine Referenzelektrode im Abstand von 4.5 cm und 12 cm positioniert. Zur elektrolytischen Ankopplung der Gegenelektrode an den Beton wurde ein flacher Kunststoffschwamm (Reinigungslappen) auf die Masse der Gegenelektrode zugeschnitten und an dieser mittels elastischer Bänder befestigt. Für die Messung wurde dieser Schwamm jeweils mit Leitungswasser vorgenetzt.

Als Referenzelektroden wurden gel-basierte Referenzelektroden aus dem Medizinalbereich verwendet. Diese konnten für einige Messungen verwendet werden und wurden dann jeweils ersetzt (kostengünstiges Verbrauchsmaterial). Ein Vorteil dieser Referenzelektroden ist ihre im Vergleich zu Elektroden in Glasgefässen deutlich bessere Robustheit. Weiter erlaubt der weiche Gel eine gute Anpassung an Unebenheiten der Betonoberfläche. Für die elektrolytische Ankopplung ist ausserdem kaum Wasser notwendig, da der Gel selbst ausreichend leitfähig ist. Diese Referenzelektroden waren für die Messung (maximale Messdauer im Bereich von Minuten) ausreichend stabil (Schwankungen <1 mV).

4.7 Messtechnik für galvanostatische Pulsmessungen

Die elektrochemische Erfassung der Korrosionsgeschwindigkeit basiert darauf, das korrodierende System mit einem aus einer externen Stromquelle eingespiesenen Messsignal anzuregen, und die Systemantwort aufzuzeichnen und auszuwerten. Messtechnisch bedingt dies die Steuerung eines Potentiostaten/Galvanostaten, welcher das gewünschte Messsignal ausgibt, sowie simultan die Aufzeichnung der Systemantwort, das heisst die Aufzeichnung einer oder mehreren Spannungen sowie elektrischer Ströme, über die Zeit ermöglicht. Das Zeitintervall für die Aufzeichnung der Systemantwort beträgt in dieser Arbeit 0.1 s; es wurden 8 Kanäle gleichzeitig registriert (3 Potenziale und 5 Ströme). Zur Stimulation des Korrosionssystems wurden galvanostatische Pulse (sowohl in anodischer wie in kathodischer Richtung) ausgegeben. Für die galvanostatischen Pulsmessungen wurde zwischen der Gegenelektrode und den Stahlgittern ein zeitlich konstanter Strom eingespiesen.

Software

Auch wenn eine einzelne Messung eine Dauer in der Grössenordnung von 1 Minute aufweist, nimmt die erwähnte Gerätesteuerung und die Aufzeichnung der Systemantwort auf mehreren Messkanälen, sowie die anschliessende Übertragung und Bereitstellung (Formatkonvertierung, Suchen des relevanten Zeitausschnitts, Umformatierung, etc.), je nach verwendeter Geräte ohne Weiteres ein Vielfaches der Messdauer in Anspruch. Zur Erreichung der Ziele der vorliegenden Arbeit waren Messungen an einer Vielzahl von experimentellen Konfigurationen vorgesehen. In der zur Verfügung stehenden Projektdauer würde dies eine erhebliche Einschränkung der untersuchbaren Konfigurationen mit sich bringen.

Um die bis anhin [13] getrennten Arbeitsschritte i) Gerätesteuerung und Signalausgabe, ii) Messen, iii) Übertragen von Daten, iv) Auswertung am Computer, v) Interpretation und allfällige Anpassungen am Messaufbau näher zusammenzuführen und damit ein rascheres Feedback und ein effizienteres Vorgehen bei der systematischen Untersuchung einer Vielzahl von Konfigurationen zu ermöglichen, haben wir eine entsprechende Software entwickelt. Diese interagiert über eine USB-Schnittstelle mit einem *digital I/O interface*, welches einerseits die Steuerung des Potentiostat/Galvanostaten erlaubt, und gleichzeitig die Aufzeichnung der Systemantwort ermöglicht. Dies ist schematisch in Abb. 15 dargestellt.

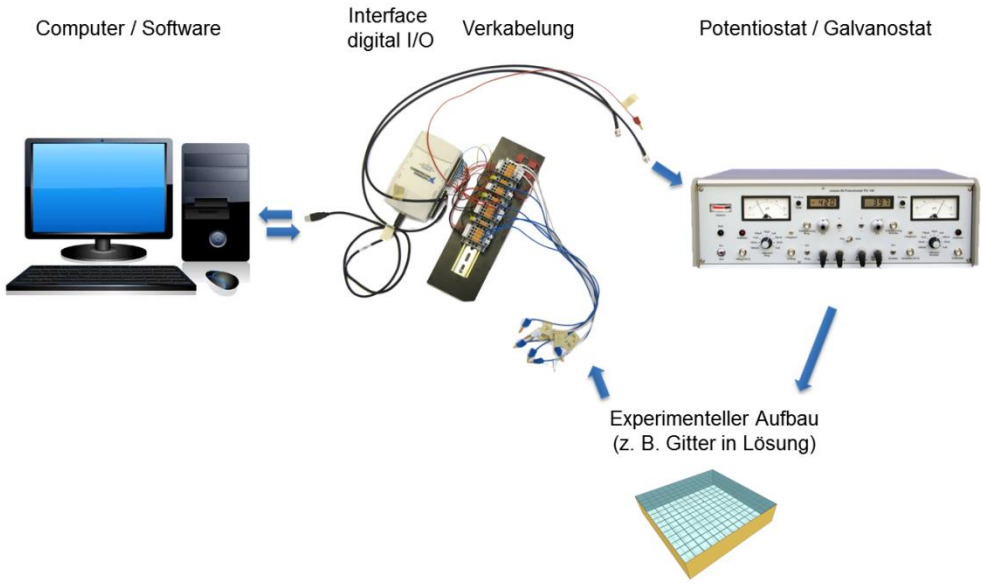

Abb. 15 *Schematische Darstellung der Schnittstellen zwischen PC / Software und dem digital I/O interface, welches den Potentiostat/Galvanostaten steuert und die Systemantwort des experimentellen Aufbaus registriert.*

Mit dieser Instrumentierung kann die Ausgabe des Messsignals kontrolliert (Steuerung Potentiostat/Galvanostat) und die Systemantwort (Messung von Potenzialen und Strömen an 8 Kanälen im Zeitbereich) vollautomatisiert registriert und bis zu einem gewissen Grad auch direkt ausgewertet werden. Die von der Software direkt ermittelten Parameter (z.B. durch unmittelbares Fitten der Messsignale oder anderer mathematischer Operationen) wurden im Verlaufe des Projekts basierend auf den Erkenntnissen angepasst. Abb. 16 zeigt einen Screenshot einer Arbeitsversion der Software.

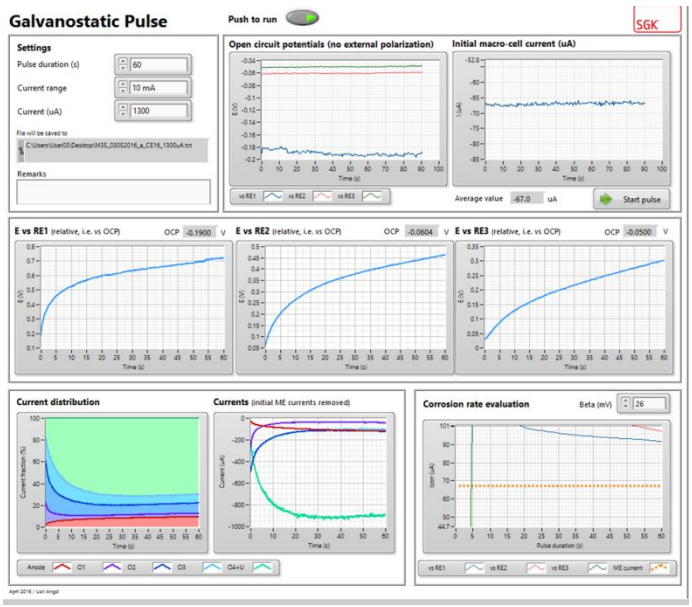

Abb. 16 *Screenshot der Software in einem mittleren Entwicklungsstadium. Der obere Bereich erlaubt die Steuerung der Messung und zeigt den anfänglichen, ungestörten Systemzustand; der mittlere Bereich zeigt live während der Messung eine Auswahl der Systemantwort als Funktion der Zeit (3 Potenziale); der untere Bereich zeigt das Ergebnis der direkten Auswertung der Messung.*

4.8 Effekt der Faradayschen Gleichrichtung

Um den Effekt der Faradayschen Gleichrichtung zu untersuchen, wurden Makroelementsituationen im Versuchsbecken (wie im vorangehenden Kapitel beschrieben) eingerichtet. Eine nicht polarisierbare Elektrode mit kreisförmiger Kontaktfläche (Durchmesser 6.5 cm, Kontaktfläche 33 cm^2) wurde auf der Elektrolytoberfläche positioniert und mit dem Makroelement verbunden. Ein Shunt-Widerstand von 10 Ω diente der Messung der fliessenden Gleich- und Wechselströme. Schliesslich wurde zwischen der Gegenelektrode und dem Makroelement ein Wechselstrom eingespiesen und der Gleichrichtungseffekt als Änderung des über den Shunt-Widerstand fliessenden Gleichstroms erfasst. Das Messprinzip ist in *Abb. 17* dargestellt.

Die Versuche umfassten verschiedene Wechselspannungen und verschiedene Positionen der nicht-polarisierbaren Gegenelektrode. Die Frequenz war konstant (50 Hz). Abschliessend sei erwähnt, dass diese Messungen mit einer Wechselspannungsquelle durchgeführt wurden, welche keine galvanische Trennung zwischen Gegenelektrode und Makroelement bewirkt.

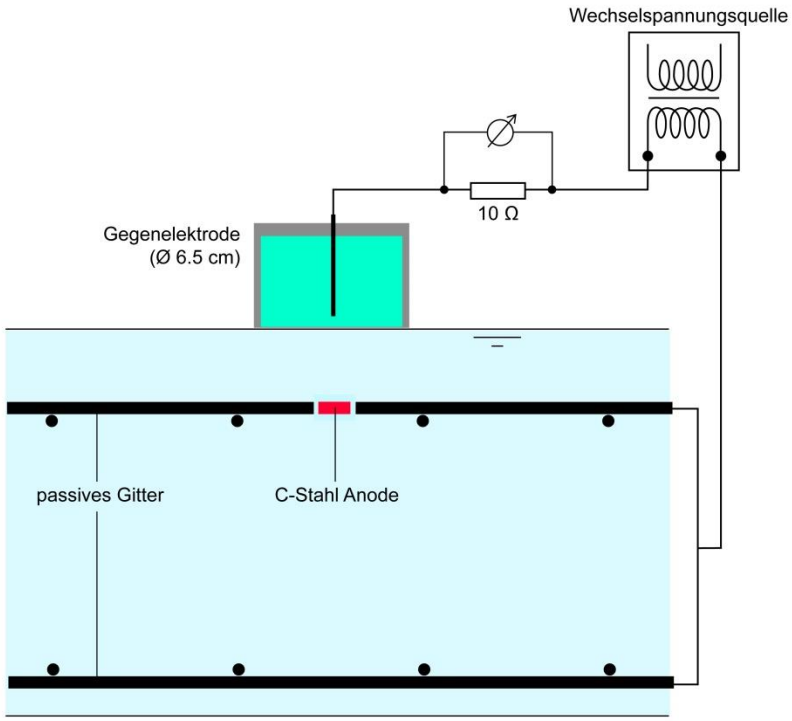

Abb. 17 *Versuchsaufbau zur Untersuchung des Effekts der Faradayschen Gleichrichtung.*

5 Resultate und Diskussion

5.1 Versuche mit elektrischen Modellkreisen

5.1.1 Fragestellung

Zweck dieser Messungen war es, den Einfluss der zeitlichen Variabilität des über ein Modellschaltbild fliessenden Stroms auf eine Auswertung gemäss Glg. (15) bzw. (16) zu untersuchen. Konkret sollte damit die in Kap. 3.3.3 aufgeworfene Frage Q1 beantwortet werden, d.h. inwiefern die vereinfachende Annahme, dass der durch die Anode fliessende Stromanteil φ zeitlich konstant sei, ins Gewicht fällt, und ob diese Vereinfachung zulässig ist.

5.1.2 Resultate

Abb. 18 zeigt die Strom-Zeitverläufe, welche dem elektrischen Modellkreis gemäss *Abb. 7*a aufgeprägt wurden (Zeitkonstante 0.94 s). Die Messungen V1–V3 wurden manuell reguliert; die Messung V4, hingegen ergab sich aus dem parallelen Modellkreis gemäss *Abb. 7*b, d.h. wurde nicht manuell reguliert. I_{app} ist der aktuell fliessende und I_{app}(t>20s) ist der zum Versuchsende erreichte Strom.

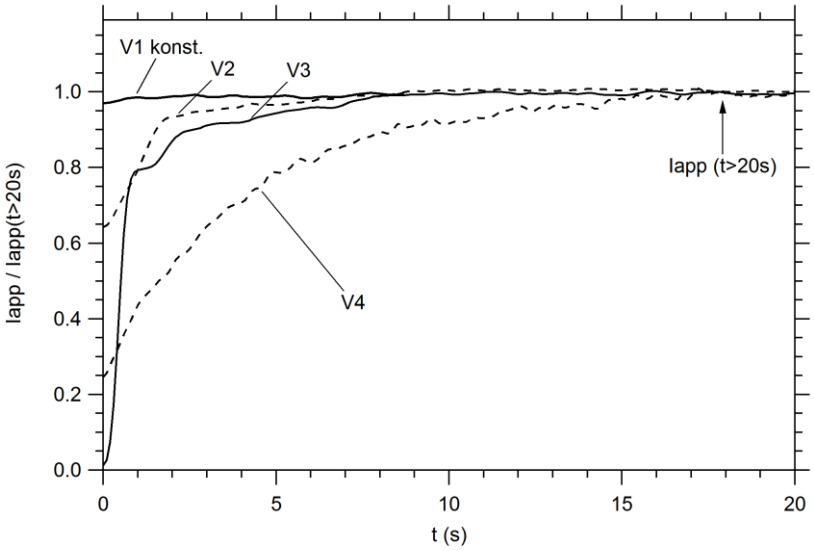

Abb. 18 *Typische Strom-Zeitverläufe der Messungen an den elektrischen Modellkreisen.*

Die entsprechend aufgezeichneten Systemantworten (Spannungs-Zeitverläufe) wurden mit Glg. (15) gefittet, und wie folgt ausgewertet:

$$\boldsymbol{R_{p-fit} = \frac{-K_1}{I_{app}(t>20s)}} \qquad (19)$$

Hier wird der dem Kondensator parallel geschaltete Widerstand als R_p bezeichnet; $R_{p\text{-}fit}$ bezeichnet den aus dem Fit erhaltene Wert für R_p (d.h. unter wissentlicher Verletzung der Annahme der Stromkonstanz während des Pulses).

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse, d.h. vergleicht die aus dem Fit erhaltenen Werte für $R_{p\text{-}fit}$ mit dem Sollwert von R_p = 2000 Ω, gemäss:

$$\chi = \frac{R_{p-fit}}{R_p} \tag{20}$$

Damit quantifiziert Parameter χ, um wieviel der Widerstand R_p überschätzt wird, wenn die für die analytische Lösung Glg. (16) angenommenen Bedingung, dass der fliessende Strom zeitlich konstant sein soll, verletzt wird.

Tabelle 2 Ergebnisse für ausgewählte Messungen an den elektrischen Modellkreisen

Messung	$R_{p\text{-}fit}$ (aus Fit)	$\chi = R_{p\text{-}fit} / R_p$
V1	1953 Ω	1.0
V2	2275 Ω	1.1
V3	3199 Ω	1.6
V4	9410 Ω	4.7

5.1.3 Diskussion

Es werden die folgenden Beobachtungen festgehalten:

- Bei einem zeitlich konstanten Strom führt das Fitten erwartungsgemäss zu einer korrekten Bestimmung des ohmschen Widerstands R_p (V1).
- Ist der Strom anfänglich nur rund 60% vom Endwert und steigt während der Pulsdauer kontinuierlich an, so wird R_p geringfügig überschätzt (um ca. 10%). Dabei ist die Geschwindigkeit des Stromanstiegs von untergeordneter Bedeutung (V2).
- Fliess anfänglich kein Strom, aber steigt dieser innert 1 Sekunde (d.h. in der Grössenordnung der Zeitkonstante) auf 80% des Endwertes an, so wird R_p deutlicher überschätzt (um ca. 60%, V3).
- Fliesst anfänglich kaum Strom und steigt dieser ausserdem langsam an, z.B. so dass sich dieser erst nach mehr als dem Zehnfachen der Zeitkonstante dem Endwert nähert, wird R_p massgeblich überschätzt (um ca. einen Faktor 4–5, V4).

Zusammenfassend kann folgendes festgehalten werden: Weicht der Strom über eine Dauer von ca. der Zeitkonstante des Schaltbildes deutlich vom Endwert ab, so wird R_p in signifikantem Mass überschätzt.

Die im Forschungsprojekt ASTRA AGB 2012/013 [13] sowie im vorliegenden Projekt typischerweise gemessenen Strom-Zeitverläufe an der Anode entsprachen oft am ehesten den Verläufen von V2 oder V4 (gestrichelte Linien in *Abb. 18*). Dies ist aus *Abb. 19* ersichtlich, welche einige charakteristische Verläufe der in diesem Projekt durchgeführten Messungen zeigt. Dabei fliesst zu Beginn des Pulses rund 50% des Endwerts des Anodenstroms; ausserdem steigt dieser Wert im Verhältnis zur Zeitkonstante nur sehr langsam an.

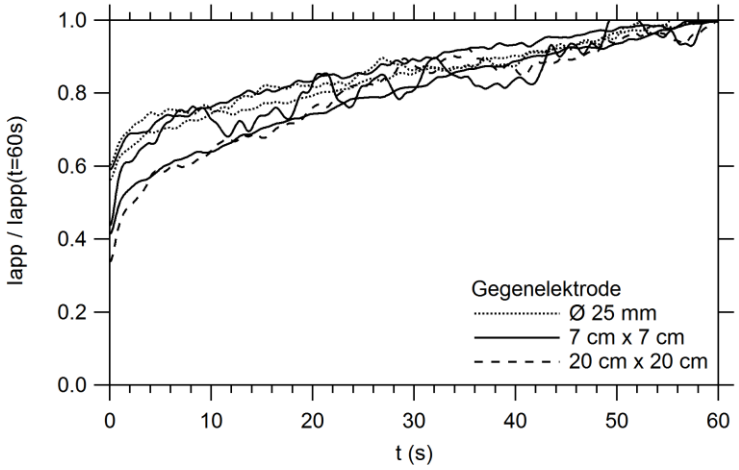

Abb. 19 *Typische Zeitverläufe des durch die Anode fliessenden Stroms (bezogen auf den Endwert nach 60 s), gemessen an Makroelementsituationen im „grossen Becken". Zeitkonstante der Anode unbekannt, aufgrund von ermittelten R_p und gefitteten C jedoch im Bereich 1–10 s geschätzt.*

Beantwortung der Frage Q1

Die Fragestellung, inwiefern die vereinfachende Annahme, dass der durch die Anode fliessende Stromanteil φ zeitlich konstant sei, ins Gewicht fällt, kann damit wie folgt beantwortet werden:

- Diese vereinfachende Annahme der zeitlichen Stromkonstanz von I_A fällt tatsächlich ins Gewicht. Die durch den Fit erhaltenen R_p werden somit in den zu erwartenden Situationen um einen Faktor von χ = ca. 1.5…5 überschätzt. Dies bedeutet eine entsprechende Unterschätzung der Korrosionsgeschwindigkeit.
- Diese Vereinfachung ist strikt nicht zulässig, könnte aber – durch den nun bekannten und quantifizierten Effekt – in der Interpretation entsprechend berücksichtigt werden.

5.2 Grundlegende Untersuchungen am Versuchsaufbau in Lösung

5.2.1 Tafelsteigung der anodischen Teilreaktion

Für ausgewählte Situationen wurde an Anoden (Fläche 1 cm^2, C-Stahl), welche nicht in elektrischem Kontakt zum kathodischen Gitter standen, die Kinetik der anodischen Teilreaktion untersucht. Dazu wurde die Anode mithilfe einer fernen Gegenelektrode polarisiert und das Potenzial registriert. Die Referenzelektrode wurde mit einer Haber-Luggin-Kapillare in vernachlässigbar geringem Abstand zur Anodenoberfläche positioniert (zur Vermeidung des *IR*-Falls im Elektrolyten). Kontrollmessungen des ohmschen Widerstands im 3-Elektroden-Messaufbau wurden ebenfalls durchgeführt.

Aus diesen Messungen wurde die Tafelkonstante zu β_A = 100 mV/Dekade abgeschätzt, was im Einklang mit Literaturdaten steht [17].

5.2.2 Einfluss der Eigenkorrosion

In dieser Arbeit wurde die Korrosionsgeschwindigkeit anhand des Makroelementstroms zwischen Anode(n) und Kathode gemessen. Dieser Makroelementstrom, I_{ME}, unterschätzt jedoch tendenziell die tatsächliche Korrosionsgeschwindigkeit aufgrund der an der Anode ablaufenden Eigenkorrosion. Um diesen Einfluss in der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigen zu können, wurde die Eigenkorrosion der Anode in verschiedenen Situationen abgeschätzt.

Für ausgewählte Beispiele wurde dazu mithilfe der Methode der „Tafel-Extrapolation“ [18] die Anode (Fläche 1 cm^2, C-Stahl) ohne Polarisation durch das kathodische Gitter im Becken untersucht. Die ermittelten Korrosionsraten lagen dabei in der Grössenordnung von 10 µA, d.h. bezogen auf die Fläche 10 µA/cm^2.

Weitere Abschätzungen der Eigenkorrosion wurden dadurch erlangt, dass das Potenzial der Anode sowohl im Zustand „allein“, d.h. ohne Polarisation durch das kathodische Gitter, als auch im Zustand „Makroelement mit dem kathodischen Gitter“ gemessen wurde. Zu diesem Zweck wurde eine Referenzelektrode mit einer Haber-Luggin-Kapillare in vernachlässigbar geringem Abstand zur Anodenoberfläche positioniert (zur Vermeidung des *IR*-Falls im Elektrolyten in der Makroelementsituation). Ausserdem wurde der Makroelementstrom gemessen. Diese Messungen wurde für Situationen durchgeführt, in denen ein hoher Makroelementstrom floss (ca. 100 – 250 µA), sodass angenommen werden konnte, dass dieser annähernd dem Korrosionsstrom entspricht. Aus der Differenz der Potenziale in den zwei untersuchten Zuständen, sowie der Tafelkonstante β_A (vgl. Kapitel 5.2.1) konnte abgeschätzt werden, dass die Eigenkorrosion je nach Situation 1 bis 2 Dekaden unter dem Makroelementstrom liegen dürfe. Bezogen auf die Fläche ergab dies folglich Eigenkorrosionsraten in der Grössenordnung von 10–15 µA/cm^2.

5.2.3 Geometrische Einflüsse

Mit Verweis auf Kapitel 3.1 wird hier die empirische Proportionalität zwischen dem Korrosionsstrom und der gemessenen Systemantwort bei einer galvanostatischen Stimulation für verschiedene experimentelle Szenarien erörtert.

Die Systemantwort ist die über die Zeit registrierte Spannung (Potenzial, $U(t)$). Wie in Kapitel 3.1 dargelegt, ist diese erheblich von den Standorten der Referenzelektrode und der Gegenelektrode, sowie deren Geometrie abhängig. So spielen die Grösse der Gegenelektrode und deren Position in Bezug auf das korrodierende System (z.B. direkt über der Korrosionsstelle) eine Rolle; weiter ist es entscheidend, ob die Referenzelektrode beispielsweise zentrisch in der Mitte der Gegenelektrode oder allenfalls lateral in einer gewissen Entfernung dazu positioniert ist. Die Systemantwort $U(t)$ ist also keine wohldefinierte Grösse, sondern wird entscheidend durch den Messaufbau und durch das korrodierende System beeinflusst.

Aus diesen Ausführungen ist klar, dass eine experimentell gefundene Proportionalität keine allgemeine Gültigkeit besitzt, sondern bestenfalls für eine definierte Geometrie (Grösse der Gegenelektrode, Position der Gegenelektrode, Position der Referenzelektrode) anwendbar ist.

In dieser Arbeit wurde die Systemantwort, d.h. der Spannungsverlauf über die Zeit $U(t)$, jeweils während eines galvanostatischen Pulses registriert und schliesslich mit einem Exponentialfit gemäss Glg. (15) ausgewertet:

$$U(t) = K_0 + K_1 \cdot exp(K_2 \cdot t) \qquad (15)$$

Wie die theoretischen Überlegungen in Kapitel 3.2 gezeigt haben, ist diese Auswertung mit einem einfachen Exponentialgesetz in guter Näherung zulässig. Im Folgenden wird die Proportionalität zwischen dem Korrosionsstrom und den Koeffizienten der gefitteten Gleichung untersucht.

Referenzelektrode im Zentrum der Gegenelektrode (einzelne Korrosionsstelle)

In *Abb. 20*, *Abb. 21* und *Abb. 22* ist der Zusammenhang zwischen Fitting-Koeffizient K_1 und dem Korrosionsstrom dargestellt. Koeffizient K_1 wurde dazu mit der jeweils angewandten Stromstärke I_{app} normiert. Die verschiedenen Abbildungen zeigen die Ergebnisse für verschieden grosse Gegenelektroden.

Die Bandbreite an Korrosionsströmen wurde mit diversen verschiedenen Geometrien (variable Anodengrösse) und Elektrolytleitfähigkeiten im Versuchsbecken simuliert. Im hier betrachteten Fall befanden sich Gegen- und Referenzelektrode immer zentrisch über einer einzelnen Korrosionsstelle.

In *Abb. 20* sind die Resultate für Messungen mit der kleinsten Gegenelektrode, d.h. jene mit Durchmesser 25 mm, dargestellt. Die Fläche der Gegenelektrode beträgt somit knapp 5 cm^2 und ist damit mindestens 5 Mal grösser als die Fläche der verwendeten Anoden. Während für die anodischen Pulse ein proportionaler Zusammenhang zwischen den beiden geplotteten Parametern ersichtlich ist (mit einer Linie angedeutet), ist dieser für kathodische Pulse schlechter, insbesondere bei höheren Korrosionsraten.

Abb. 21 zeigt die Ergebnisse für eine mittlere Gegenelektrodengrösse, d.h. rund 50 cm^2. Damit sind diese Gegenelektroden mindestens 50 Mal grösser als die Anoden. Für die Daten in *Abb. 22* wurden schliesslich noch grössere Gegenelektroden verwendet, und zwar mit variabler Grösse im Bereich von 200 bis 400 cm^2. Diese Gegenelektroden sind damit rund 100 bis 1000 Mal grösser als die Korrosionsstellen.

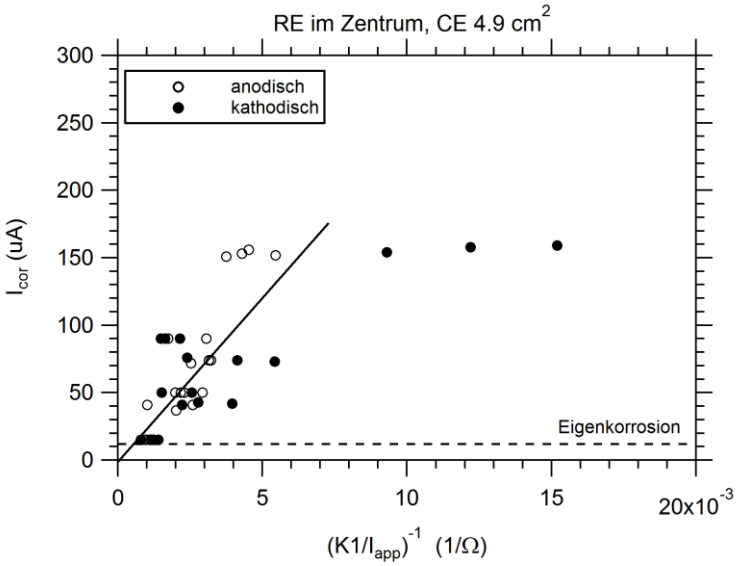

Abb. 20 *Korrosionsstrom vs. Inverses des Fitting-Koeffizienten K_1 bezogen auf den aufgeprägten Strom I_{app}. Pulsdauer 20 s, Gegenelektrode 4.9 cm², Pulsrichtung gem. Legende.*

Auch in diesen Fällen (*Abb. 21* und *Abb. 22*) zeigt sich eine gewisse Proportionalität zwischen den beiden geplotteten Parametern. Die etwas unterschiedliche Tendenz im Falle der anodischen und kathodischen Polarisation ist auch hier ersichtlich, wenn auch deutlich weniger ausgeprägt als bei der kleinsten Gegenelektrode (*Abb. 20*). Dies wird hier nicht als ein signifikanter Effekt erachtet, weil er durch „Parallelmessungen" an identischen Systemen (d.h. einer abwechselnden Folge von kathodischen und anodischen Pulsmessungen) nicht reproduziert werden konnte.

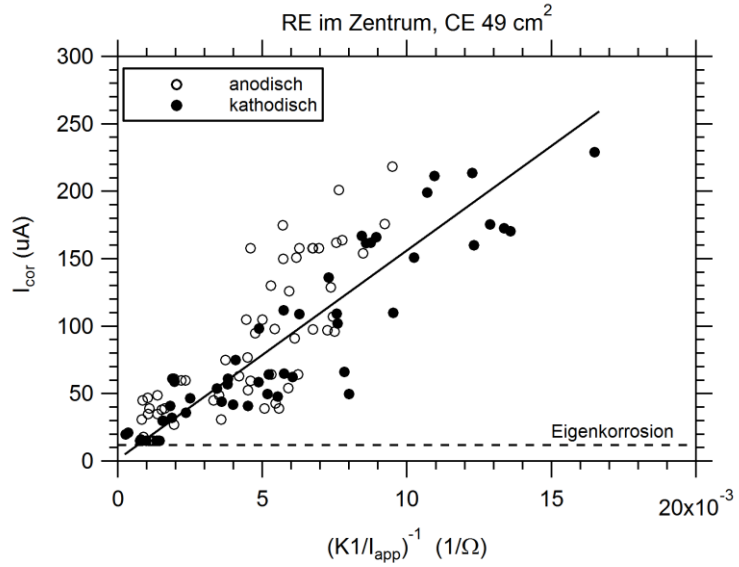

Abb. 21 *Korrosionsstrom vs. Inverses des Fitting-Koeffizienten K_1 bezogen auf den aufgeprägten Strom I_{app}. Pulsdauer 20 s, Gegenelektrode 7 cm x 7 cm = 49 cm², Pulsrichtung gem. Legende.*

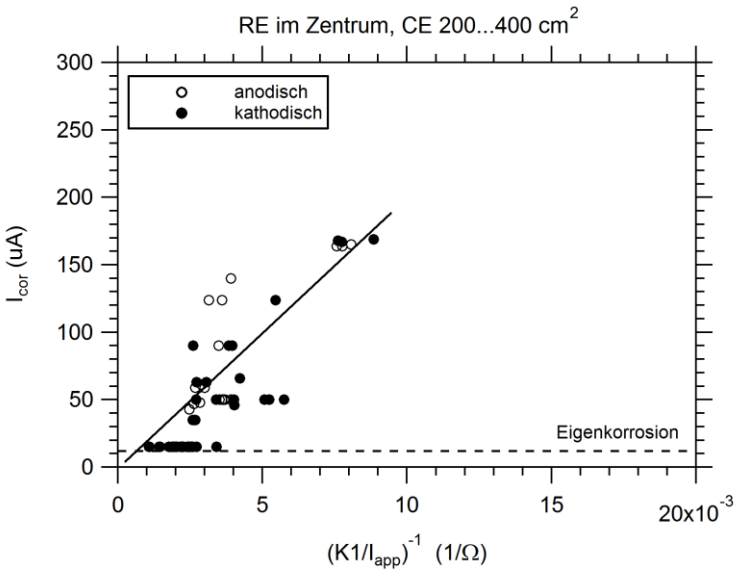

Abb. 22 *Korrosionsstrom vs. Inverses des Fitting-Koeffizienten K_1 bezogen auf den aufgeprägten Strom I_{app}. Pulsdauer 20 s, Gegenelektrode 200 bis 400 cm², Pulsrichtung gem. Legende.*

Abb. 23 schliesslich zeigt einen deutlichen, nahezu linearen Zusammenhang zwischen den beiden Fitting-Koeffizienten K_1 und K_0. Dies bedeutet, dass eine Abschätzung des Korrosionsstroms nicht nur mithilfe von K_1 möglich ist, sondern grundsätzlich auch mit K_0. Der Einfachheit halber wird an dieser Stelle jedoch auf eine weitere Erörterung dieser Möglichkeit verzichtet. Aufgrund des direkten Zusammenhangs gemäss *Abb. 23* ist ausserdem von einem solchen Ansatz kein zusätzlicher Informationsgewinn für die Bestimmung der Korrosionsrate zu erwarten. Der Sachverhalt liesse sich für die Entwicklung eines Verfahrens jedoch allenfalls im Sinne einer Redundanz der Messung, beispielsweise als Indikator für fehlerbehaftete Messergebnisse, verwenden.

Interessanterweise ist aus *Abb. 23* ersichtlich, dass der nahezu lineare Zusammenhang zwischen K_1 und K_0 von der Gegenelektrodengrösse abhängt; die Steigung im Diagramm nimmt mit zunehmender Grösse der Gegenelektrode zu. Dies kann mit dem Einfluss von R_{CE} erklärt werden, welcher gem. Glg. (16) bei K_0 eingeht. Der Schritt von der kleinsten Gegenelektrode zu den mittleren und grösseren ist am ausgeprägtesten.

Aus diesen Gründen finden wir die kleinste hier verwendete Gegenelektrode (Durchmesser 25 mm, Fläche 4.9 cm^2, damit mindestens 5 Mal grösser als die Korrosionsstelle) als ungeeignet. Stattdessen empfehlen wir die Anwendung von relativ grossen Gegenelektroden, d.h. mindestens 50 Mal grösser als die Korrosionsstelle. Konkret hat sich eine Fläche in der Grössenordnung von rund 1 dm^2 als geeignet erwiesen.

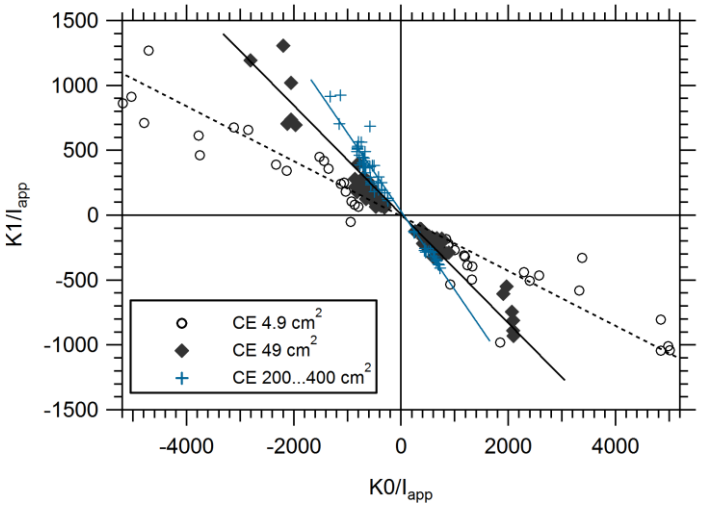

Abb. 23 *Zusammenhang zwischen den Fitting-Koeffizienten K_1 und K_0 (jeweils bezogen auf den aufgeprägten Strom I_{app}). Pulsdauer 20 s; dargestellt für verschiedene Gegenelektrodengrössen gemäss Legende. Das Vorzeichen ist abhängig von der Stromrichtung (anodischer bzw. kathodischer Puls).*

Referenzelektrode lateral von der Gegenelektrode entfernt (1 Korrosionsstelle)

Abb. 24 zeigt die Resultate für Messungen mit einer von der Korrosionsstelle und Gegenelektrode lateral entfernten Referenzelektrode. Wie bereits in den vorangehenden Ergebnissen, zeigt sich auch hier eine inverse Proportionalität zwischen dem auf I_{app} bezogenen Koeffizienten K_1 und dem Korrosionsstrom I_{cor} (durch eine schwarze Linie im Diagramm angedeutet).

Im Gegensatz zu den obigen Ergebnissen spielt hier die Grösse der Gegenelektrode jedoch kaum eine Rolle. Dies kann damit erklärt werden, dass die lateral entfernt messbaren Effekte von der Gegenelektrodengrösse kaum beeinflusst sind, da in beiden Fällen (Gegenelektrode mit Fläche 4.9 cm^2 bzw. 49 cm^2) der aufgeprägte Strom verhältnismässig weit von der Referenzelektrode ins System eingespiesen wird.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schliessen, dass eine Abschätzung des Korrosionsstroms auch mit einer lateral entfernten Referenzelektrode möglich ist.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass sich auch bei einer lateral entfernten Referenzelektrode ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen den beiden Fitting-Koeffizienten K_1 und K_0 (analog *Abb. 23*) finden lässt.

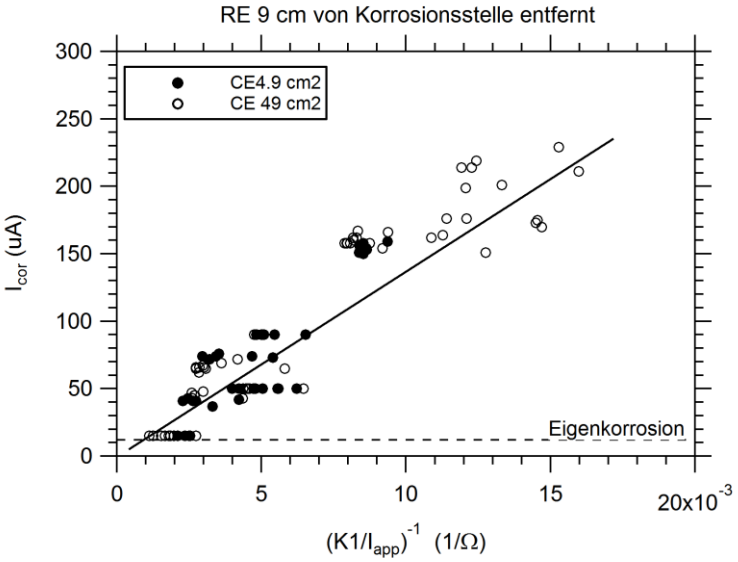

Abb. 24 *Korrosionsstrom vs. Inverses des Fitting-Koeffizienten K_1 bezogen auf den aufgeprägten Strom I_{app}. Pulsdauer 20 s, Gegenelektrode gemäss Legende. Gemessen mit lateral von Anode und Gegenelektrode entfernter Referenzelektrode.*

Referenzelektrode im Zentrum der Gegenelektrode (zwei Korrosionsstellen)

In *Abb. 25* ist der Zusammenhang zwischen Fitting-Koeffizient K_1 und dem Korrosionsstrom dargestellt; K_1 wurde mit der jeweils angewandten Stromstärke I_{app} normiert. Die Grafik zeigt die Ergebnisse mit 2 Korrosionsstellen (mit variablem Abstand), wobei die „Hauptkorrosionsstelle" jene mit der höheren Korrosionsgeschwindigkeit war (I_{cor} gemäss Ordinate in *Abb. 25*). Der Korrosionsstrom der entfernten Korrosionsstelle variierte zwischen 20 und 100% der Hauptkorrosionsstelle. Alle Messungen wurden mit einer 49 cm^2 grossen Gegenelektrode durchgeführt. Damit war die Gegenelektrode mindestens 50 Mal grösser als die einzelnen Anoden. Sowohl Gegen- als auch Referenzelektrode befanden sich jeweils direkt über der Hauptkorrosionsstelle.

Zum Vergleich wurden in *Abb. 25* auch die Ergebnisse mit nur einer Korrosionsstelle geplottet (leere Symbole). Daraus ist ersichtlich, dass sich die Messungen in der Gegenwart einer zweiten „Nebenkorrosionsstelle" im Streubereich von jenen mit nur einer Korrosionsstelle liegen.

Somit kann der Zusammenhang zwischen dem auf die angewandte Stromstärke I_{app} bezogene Koeffizient K_1 und dem Korrosionsstrom I_{cor} zur Bestimmung von I_{cor} einer Korrosionsstelle genutzt werden, selbst wenn sich in näherer Umgebung noch eine weitere Korrosionsstelle befindet.

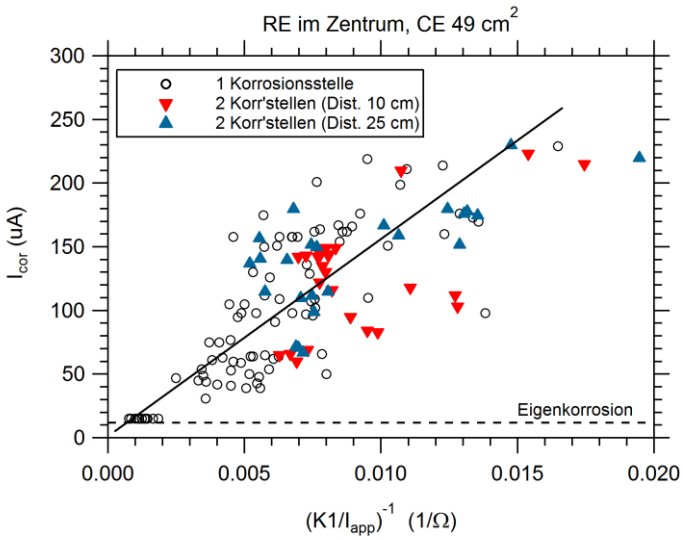

Abb. 25 *Korrosionsstrom der Hauptkorrosionsstelle vs. Inverses des Fitting-Koeffizienten K_1 bezogen auf den aufgeprägten Strom I_{app}. Pulsdauer 20 s, Gegenelektrode 7 cm x 7 cm = 49 cm^2; Gegen- und Referenzelektrode direkt über „Hauptkorrosionsstelle", zweite (Neben-)korrosionsstelle 10 cm bzw. 25 cm entfernt. Leere Symbole: Bisherige Messungen mit nur 1 Korrosionsstelle. Überdeckung 10 und 20 mm.*

Abb. 26 zeigt schliesslich detaillierter den Einfluss des Korrosionsstroms der Nebenkorrosionsstelle in Bezug auf die Hauptkorrosionsstelle. Dabei wurde für jede Messung der Korrosionsstrom der Hauptkorrosionsstelle I_{cor} durch das Inverse von K_1/I_{app} dividiert. Diese Grösse streut wie erwartet selbst bei nur einer Korrosionsstelle (leere Symbole) über einen Bereich von 10 bis 30 mV. Die Messergebnisse in Gegenwart einer Nebenkorrosionsstelle fallen in denselben Streubereich.

Interessanterweise spielt die Stärke, mit welcher die Nebenkorrosionsstelle korrodiert, kaum eine signifikante Rolle für die in *Abb. 25* dargestellte empirische Proportionalität. Diese gilt auch bei sehr stark korrodierenden Nebenkorrosionsstellen (d.h. mit einem Korrosionsstrom in derselben Grössenordnung wie jener der Hauptkorrosionsstelle), und zwar selbst dann, wenn die Nebenkorrosionsstelle relativ nahe (10 cm) bei der Hauptkorrosionsstelle liegt.

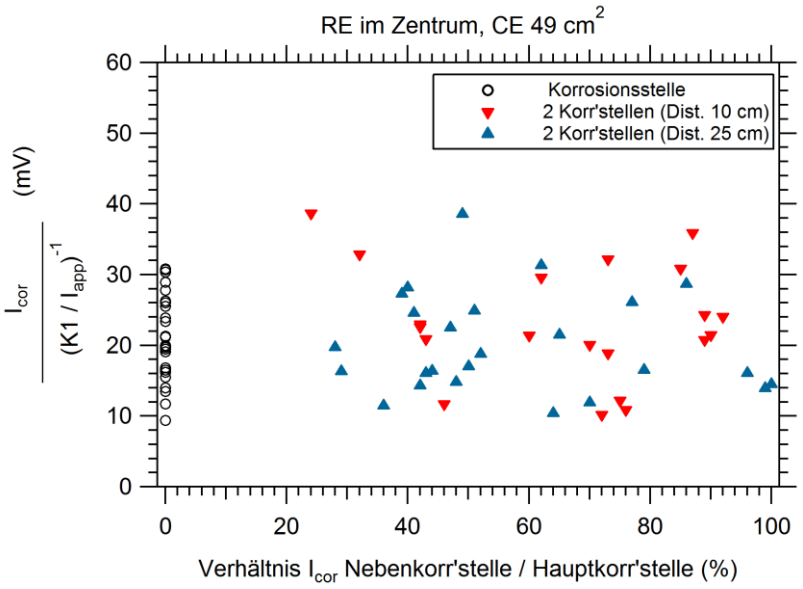

Abb. 26 *Einfluss des Verhältnis von I_{cor} der zwei Korrosionsstellen auf die in Abb. 25 gezeigte empirische Proportionalität.*

Referenzelektrode lateral von der Gegenelektrode entfernt (zwei Korrosionsstellen)

Abb. 27 zeigt die Ergebnisse für Messungen mit einer von der Korrosionsstelle und Gegenelektroden lateral entfernten Referenzelektrode. Zum Vergleich wurden auch die Ergebnisse mit nur einer Korrosionsstelle geplottet (leere Symbole).

Es wurden zwei Situationen untersucht:

- Im ersten Fall (rote Dreiecke) befand sich die Referenzelektrode direkt über der Nebenkorrosionsstelle. Für diese Situation weichen die Ergebnisse vom proportionalen Zusammenhang bei nur einer Korrosionsstelle (leere Symbole) ab. Die unmittelbare Gegenwart einer zweiten Korrosionsstelle bei der Referenzelektrode beeinflusst damit das Messergebnis, wie dies zu erwarten ist.
- Im zweiten Fall (blaue Dreiecke) befand sich die Referenzelektrode 9 cm von der Hauptkorrosionsstelle und der Gegenelektrode entfernt, und zwar genau diametral der Nebenkorrosionsstelle gegenüber. In diesem Fall ist diese Abweichung vom proportionalen Zusammenhang bei nur einer Korrosionsstelle weniger ausgeprägt, aber dennoch ersichtlich.

Es lässt sich folgern, dass die indirekte Proportionalität zwischen K_1 und I_{cor} für lateral von der Gegenelektrode entfernte Referenzelektroden nur eingeschränkt oder gar nicht mehr gilt. Sofern sich die Referenzelektrode über einem passiven Bereich befindet, möglichst weit von einer Nebenkorrosionsstelle entfernt, könnte die Gesetzmässigkeit noch näherungsweise angewandt werden, um I_{cor} aus K_1 zu ermitteln. Befindet sich die Referenzelektrode jedoch direkt über oder in der Nähe der Nebenkorrosionsstelle, ist der Störeinfluss von der zweiten Korrosionsstelle zu ausgeprägt. Es ist jedoch festzuhalten, dass in diesem Fall die Anwendung des Zusammenhangs I_{cor} =f(K_1), welcher bei nur einer Korrosionsstelle gilt, konservative Ergebnisse liefert, d.h. der Korrosionsstrom würde überschätzt.

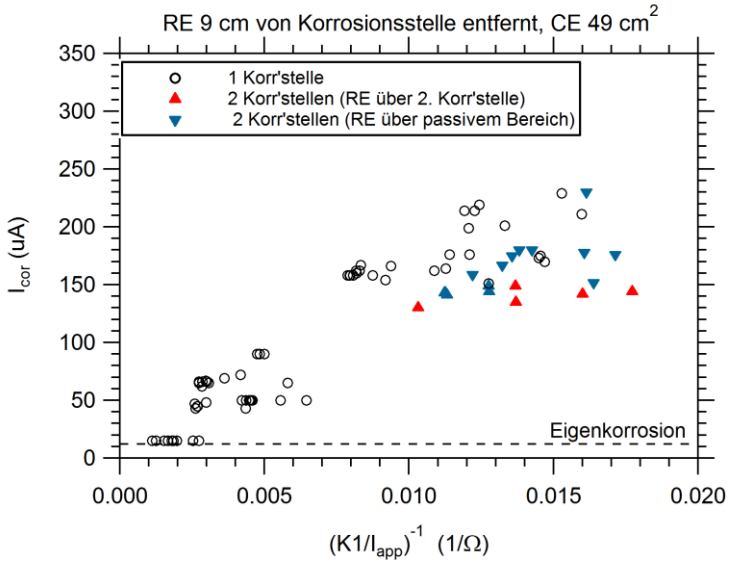

Abb. 27 *Inverses des Fitting-Koeffizienten K_1 bezogen auf den aufgeprägten Strom I_{app} als Funktion des Korrosionsstroms. Pulsdauer 20 s, Gegenelektrode 7 cm x 7 cm = 49 cm²; Gegenelektrode direkt über Hauptkorrosionsstelle, Nebenkorrosionsstelle 10 cm bzw. 25 cm entfernt, Referenzelektrode 9 cm von Hauptkorrosionsstelle und von Gegenelektrode entfernt. Rote Dreiecke: RE über Nebenkorrosionsstelle; blaue Dreiecke: RE möglichst von Nebenkorrosionsstelle entfernt (d.h. über passivem Bereich). Leere Symbole: Bisherige Messungen mit nur 1 Korrosionsstelle. Überdeckung 10 und 20 mm.*

Einfluss der Überdeckung

Abb. 28 zeigt die Ergebnisse für Messungen mit zwei verschiedenen Überdeckungen (10 mm und 20 mm) unter ansonsten gleichen Bedingungen. Die Daten zeigen, dass der Zusammenhang zwischen den zwei geplotteten Parametern durch die Überdeckung nicht signifikant beeinflusst wird.

Damit lässt sich I_{cor} mithilfe von K_1/I_{app} praktisch unabhängig von der Überdeckung anhand des in *Abb. 21* dargestellten Zusammenhangs abschätzen.

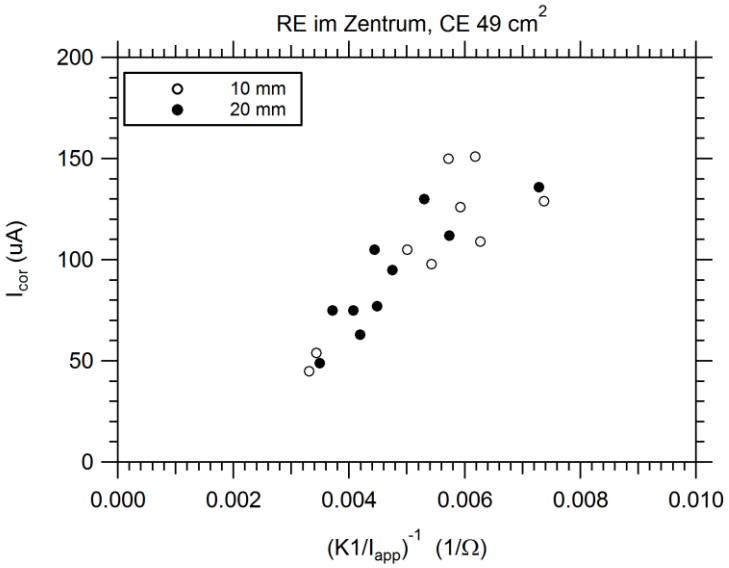

Abb. 28 *Einfluss der Überdeckung auf den Zusammenhang zwischen Korrosionsstrom und dem Inversen des Fitting-Koeffizienten K_1 bezogen auf den aufgeprägten Strom I_{app}. Messungen mit nur 1 Korrosionsstelle; Pulsdauer 20 s, Gegenelektrode 7 cm x 7 cm = 49 cm²; Elektrolytleitfähigkeit 100 Ωm; Gegen- und Referenzelektrode direkt über der Korrosionsstelle.*

Einfluss des Elektrolytwiderstands

Der Elektrolytwiderstand beeinflusst die Korrosionsgeschwindigkeit, was in dieser Arbeit unter anderem dazu genutzt wurde, um im experimentellen Aufbau verschiedene Korrosionsströme einzustellen. *Abb. 29* zeigt, dass die höchsten I_{cor} entsprechend mit dem geringsten spezifischen Elektrolytwiderstand (60 Ωm) erreicht wurden, während die geringsten I_{cor} beim höchsten untersuchten spezifischen Elektrolytwiderstand von 350 Ωm auftraten. Durch Variieren anderer Parameter (vgl. Kap. 4.1) kam es zu Überlappungen in den Spannweiten der erreichten I_{cor}.

Der empirische Zusammenhang zwischen dem auf die angewandte Stromstärke I_{app} bezogene Fitting-Koeffizient K_1 und dem Korrosionsstrom I_{cor} ist davon jedoch unabhängig und gilt näherungsweise über den gesamten untersuchten Bereich an Elektrolytwiderständen (*Abb. 29*). Folglich kann diese empirische Beziehung zur Bestimmung von I_{cor} unabhängig vom Elektrolytwiderstand genutzt werden.

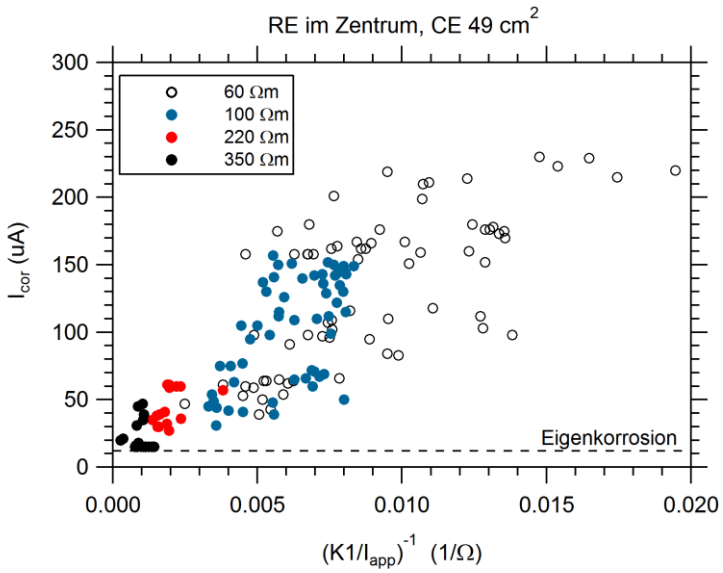

Abb. 29 *Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit auf den Zusammenhang zwischen Korrosionsstrom und dem Inversen des Fitting-Koeffizienten K_1 bezogen auf den aufgeprägten Strom I_{app}. Pulsdauer 20 s, Gegenelektrode 7 cm x 7 cm = 49 cm²; Gegen- und Referenzelektrode direkt über der Korrosionsstelle.*

Einfluss des Ausbreitungswiderstands der Anode

Abb. 30 unterscheidet zwischen Messungen, bei denen der Ausbreitungswiderstand der Anode, $R_{\Omega A}$, durch Einbringen eines Gesteinskorns direkt vor der Anode erhöht wurde, und den Messungen bei denen kein Gesteinskorn im Elektrolyt den Widerstand der Anode beeinflusste. Es sei hier erwähnt, dass die Gegenwart eines grösseren Gesteinskorns vor der Korrosionsstelle keinen Einfluss auf die Anodenfläche, d.h. die elektrochemisch aktive Fläche der Anode, hat, die Korrosionsgeschwindigkeit aber durch Erhöhen von $R_{\Omega A}$ beeinflusst (vgl. Kapitel 4.1.1). Als Beispiel: In einem der untersuchten Fälle war $R_{\Omega A}$ =3.15 kΩ für eine Anodenfläche von 1 cm^2 bei einem spezifischen elektrischen Elektrolytwiderstand von 100 Ωm; der Makroelementstrom war 150 µA. Durch Einbringen eines Gesteinskorns vor der Anode erhöhte sich $R_{\Omega A}$ auf 3.85 kΩ, und der Makroelementstrom sank auf 95 µA. Dieses Beispiel ist in *Abb. 30* mit Pfeilen markiert.

In Beton können die lokalen Widerstandsverhältnisse bei der Anode erheblich variieren, und zwar selbst bei identischem spezifischem Betonwiderstand [16]. *Abb. 30* zeigt jedoch, dass diese lokalen Widerstandsverhältnisse keinen signifikanten Einfluss auf den indirekt proportionalen Zusammenhang zwischen I_{cor} und K_1/I_{app} haben. Diese Unabhängigkeit von $R_{\Omega A}$ wird hinsichtlich der Anwendung der Methodik zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit als sehr positiv beurteilt.

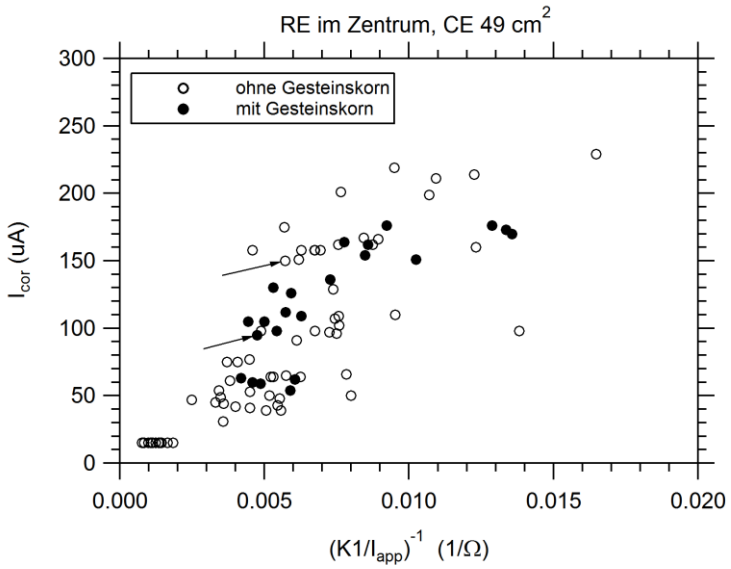

Abb. 30 *Einfluss der Gegenwart von Gesteinskörnern auf den Zusammenhang zwischen Korrosionsstrom und dem Inversen des Fitting-Koeffizienten K_1 bezogen auf den aufgeprägten Strom I_{app}. Messungen mit nur 1 Korrosionsstelle; Pulsdauer 20 s, Gegenelektrode 7 cm x 7 cm = 49 cm^2; Gegen- und Referenzelektrode direkt über der Korrosionsstelle.*

5.2.4 Optimale Messgeometrie und -parameter

Aus dem empirischen Zusammenhang zwischen Fitting-Koeffizient gemäss Glg. (15) K_1 (bezogen auf die angewandte Stromstärke I_{app}) und dem Korrosionsstrom lässt sich anhand eines linearen Fits die Proportionalitätskonstante eines komplett empirischen Ansatzes ermitteln (z.B. aus Abb. 21). Gestützt auf die Erkenntnisse der vorliegenden Untersuchungen werden folgende Schlüsse für eine optimale Messgeometrie und die empirische Gleichung zur Ermittlung des Korrosionsstroms gezogen:

Gegenelektrode

Aus den in Kapitel 5.2.3 dargelegten Gründen ist eine relativ grosse Gegenelektrode zu bevorzugen. Diese soll rund 50 Mal grösser sein als die Korrosionsstelle. Im Folgenden werden die Ergebnisse mit der Gegenelektrode von 49 cm^2 zugrunde gelegt.

Position der Referenzelektrode

Die empirische Proportionalität ist sowohl mit einer zentrischen Referenzelektrode (direkt über der Korrosionsstelle, im Zentrum der Gegenelektrode), als auch mit einer lateral entfernten RE gegeben (*Abb. 24*). Bei mehreren Korrosionsstellen ist jedoch die Position direkt über der zu untersuchenden Korrosionsstelle gegenüber lateral entfernten Positionen zu bevorzugen. Andernfalls kann die Gegenwart einer Nebenkorrosionsstelle unter Umständen zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen (*Abb. 27*).

5.3 Grundsätzliches zur Auswertung der Messungen der Korrosionsgeschwindigkeit

5.3.1 Voll-empirischer Ansatz

Unter den im vorangehenden Kapitel (5.2.4) diskutierten geometrischen Voraussetzungen kann mithilfe von Fitting-Koeffizient K_1, welchen man aus dem Exponentialfit gemäss Glg. (15) erhält, der Korrosionsstrom wie folgt abgeschätzt werden:

$$I_{cor} = \frac{\alpha}{K_1/I_{app}} \tag{21}$$

Dabei ist α eine komplett empirische Konstante. Diese kann entweder basierend auf einer Mittelwertbetrachtung oder in einer konservativen Weise ermittelt werden. Dies ist in *Abb. 31* anhand der Resultate der Versuche in Lösung exemplarisch dargestellt. Bei einer Mittelwertbetrachtung wird hier α = 16 mV; im konservativen Fall α = 45 mV.

Dieser empirische Ansatz entspricht mathematisch grundsätzlich dem in Glg. (1) dargestellten, in der Literatur weit verbreiteten Ansatz. Wir möchten aber auch an dieser Stelle noch einmal betonen, dass wir es aus den in Kapitel 3.1 dargelegten Gründen nicht sinnvoll finden, in diesem Zusammenhang Begriffe wie «Polarisationswiderstand» oder «Stern-Geary-Gleichung» zu verwenden.

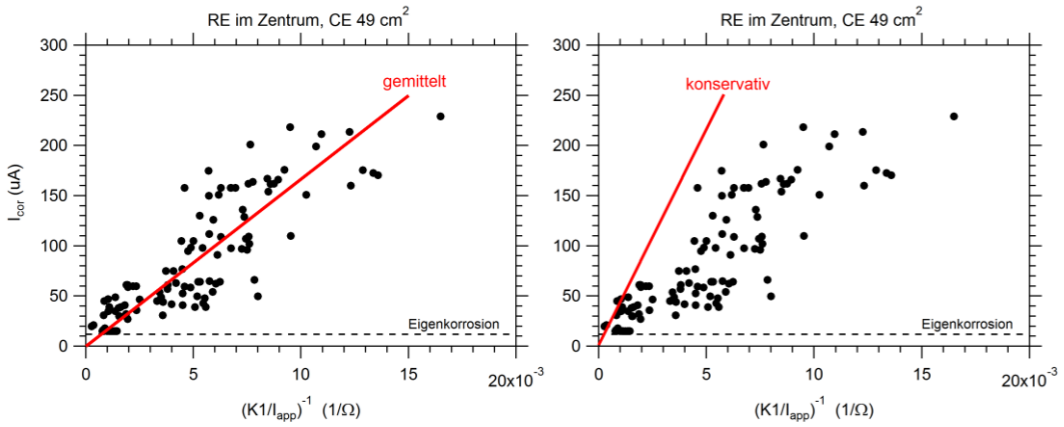

Abb. 31 *Die roten Linien zeigen die empirische Beziehung zur Ermittlung der Korrosionsstroms basierend auf Fitting-Koeffizient K_1 (anhand aller in Lösung durchgeführten Versuchen). Links: auf Mittelwerten basierend; rechts: konservativ. Die Steigung der roten Linien entspricht der Proportionalitätskonstante α.*

5.3.2 Halb-empirischer Ansatz: Einfluss der vereinfachenden Annahmen

Der in Kapitel 3.3 vorgeschlagene theoretische Ansatz basiert darauf, dass nur die Anode des Makroelements betrachtet wird. Die Messung, hingegen, kann nur am gesamten Makroelement durchgeführt werden. Um das eingespiesene Signal und die Systemantwort in den kathodischen und anodischen Anteil aufzutrennen, sind Annahmen notwendig. Deren Einflüsse werden im Folgenden beurteilt, und somit die in Kap. 3.3.3 aufgeworfenen Fragen Q2 und Q3 beantwortet.

Aufteilung des Stromes eines galvanostatischen Pulses (Einflussgrösse φ)

Der dem gesamten Makroelement aufgeprägte Polarisationsstrom, I_{app}, teilt sich in einen über die Anode fliessenden Strom (I_A), und einen über die kathodischen Bereiche fliessenden Strom auf. Der Anteil des über die Anode fliessenden Stroms wird in dieser Arbeit mit $\varphi = I_A/I_{app}$ bezeichnet. Wie im Forschungsprojekt ASTRA AGB 2012/013 [13] gezeigt wurde, wird dies durch verschiedenen Faktoren beeinflusst:

- Position der Gegenelektrode in Bezug auf die Korrosionsstelle. Dies spielt eine dominante Rolle. Je weiter lateral sich die Gegenelektrode von der Korrosionsstelle entfernt, desto geringer wird φ.
- Grösse der Gegenelektrode. Je kleiner die Gegenelektrode, desto höher wird φ (sofern sich die Gegenelektrode direkt über der Korrosionsstelle befindet).
- Grösse und Korrosionsgeschwindigkeit der Anode. Je kleiner die Anode und je geringfügiger diese korrodiert, desto geringer wird φ.
- Die Überdeckung und die Leitfähigkeit des Elektrolyten haben hingegen einen geringen, praktisch vernachlässigbaren Einfluss auf φ.

Sowohl aus früheren Ergebnissen [13] sowie den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen in Lösung ist ersichtlich, dass φ bei einer Gegenelektrode der Grösse 7 cm x 7 cm generell im Bereich 10–30% liegt.

Der über die Anode fliessende Strom I_A ist zeitlich variabel (Einflussgrösse χ)

Aufgrund der kapazitiven Effekte findet während eines galvanostatischen Pulses eine zeitliche Umverteilung des Stroms zwischen den polarisierten Elektroden statt [13]. Die Folge davon ist, dass φ zeitlich nicht konstant ist; in der Regel nehmen I_A und φ mit zunehmender Pulsdauer zu (vgl. *Abb. 4*).

Ein zeitlich konstanter Strom ist jedoch Voraussetzung für die Anwendbarkeit der analytischen Lösung für die Spannungsantwort Glg. (16) des elektrischen Schaltbildes gemäss *Abb. 5*. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente mit elektrischen Modellkreisen haben gezeigt, dass die Verletzung dieser Bedingung dazu führt, dass der Polarisationswiderstand überschätzt wird, und zwar typischerweise um einen Faktor von χ = ca. 1.5…5 (vgl. Kap.5.1).

5.3.3 Halb-empirischer Ansatz: Berücksichtigung der Vereinfachungen durch faktoriellen Ansatz

Der in Kap. 3.3 vorgeschlagene halb-empirische Ansatz basiert darauf, dass der während einem galvanostatischen Puls registrierte Spannungsverlauf mit Gleichung (16) beschrieben werden kann. Durch einen einfachen Exponentialfit gemäss Gleichung (15) erhält Fitting-Koeffizent K_1 die folgende Bedeutung:

$$K_1 = \varphi \cdot I_{app} \cdot R_{A-fit} \tag{22}$$

Aus obigen Ergebnissen ist bekannt, dass die Annahme der Stromkonstanz dazu führt, dass der Polarisationswiderstand R_A durch den Faktor χ überschätzt wird. Somit:

$$R_A = \frac{R_{A-fit}}{\chi} \tag{23}$$

Damit lässt sich der Polarisationswiderstand der Anode, R_A, wie folgt ausdrücken:

$$R_A = \frac{|K_1|}{\chi \cdot \varphi \cdot I_{app}} \tag{24}$$

Weiter gilt für die Definition des Polarisationswiderstands der Anode:

$$R_A = \frac{\Delta E_A}{\varphi \cdot I_{app}} \tag{25}$$

R_A entspricht dem Quotienten aus der Potenzialverschiebung der Anode (Polarisation) aufgrund des durch die Anode fliessenden Stroms [14]. Diese Potenzialverschiebung kann nun somit wie folgt berechnet werden:

$$\Delta E_A = \frac{|K_1|}{\chi} \tag{26}$$

Damit kann für die Berechnung des Korrosionsstroms Glg. (17) wie folgt umgeschrieben werden:

$$I_{cor} = \chi \cdot \varphi \cdot \frac{I_{app}}{|K_1|} \frac{\beta_A}{2.3} \tag{27}$$

Und für die alternativ anwendbare Glg. (18) folgt:

$$I_{cor} = \frac{\varphi \cdot I_{app}}{-1 + exp\left(2.3 \frac{|K_1|}{\chi \cdot \beta_A}\right)} \tag{28}$$

Diese beiden Gleichungen erlauben somit die Berechnung des Korrosionsstroms. Die Faktoren φ und χ erlauben es, die Einflüsse der Stromaufteilung im polarisierten System sowie der verletzten Bedingung der Stromkonstanz über dem der Anode zugehörigen elektrischen Ersatzschaltbild einzeln und faktenbasiert zu berücksichtigen.

5.3.4 Terminologie der Auswertung

In den Versuchen in Lösung, sowie bei den Messungen an Beton wurde mit dem in dieser Arbeit verfeinerten Messverfahren und der beschriebenen, entwickelten Messtechnik jeweils der Korrosionsstrom bestimmt. Dies entspricht dem am anodischen Bereich der Bewehrung austretenden Strom, d.h. jenem Strom, der technisch einen Schaden verursacht, nämlich zu Verlust von Stahl führt. Dieser Wert wird in diesem Bericht als «**Messwert**» bezeichnet.

Dieser Wert wurde dann jeweils mit dem «**Referenzwert**» verglichen. Dies entspricht dem «tatsächlichen» Korrosionsstrom, wie er in der Praxis messtechnisch nicht zugänglich ist, jedoch in dieser Arbeit dank der galvanischen Trennung von anodischen und kathodischen Bereichen in den verschiedenen Versuchsaufbauten und Prüfkörpern bestimmt werden kann. Der Referenzmesswert ist die Summe des Makroelementstroms und des Eigenkorrosionsstroms. Der Makroelementstrom konnte direkt zwischen den anodischen und kathodischen Metallen gemessen werden. Der Eigenkorrosionsstrom wurde jeweils an der elektrisch von den Kathoden getrennten Anode durch Bestimmen des Polarisationswiderstands (potentiodynamischer Scan oder elektrische Impedanzspektroskopie) ermittelt, was in diesem Fall dank der praktisch gleichförmigen Korrosionsmorphologie als anerkanntes Verfahren betrachtet werden kann. Gemäss der Terminologie von DIN 55350 entspricht der Referenzmesserwert dem «richtigen Wert»; der «richtige Wert» ist jener Wert, der vom «wahren Wert» (typischerweise nicht messbar) vernachlässigbar abweicht und daher für Vergleichszwecke verwendet werden kann.

Schliesslich wurde für die Auswertung die Differenz zwischen dem «Messwert» und dem «Referenzwert», normiert auf den «Referenzwert», als Mass für die Messunsicherheit der Korrosionsstrommessung betrachtet:

$$Messunsicherheit = \frac{Messwert - Referenzwert}{Referenzwert} \tag{29}$$

Dies erlaubt eine einfache und intuitive Darstellung der Resultate und lässt somit vermitteln, inwiefern die externe Messung die tatsächliche Korrosionsgeschwindigkeit (Referenzwert) über- bzw. unterschätzt. Eine Messunsicherheit von 0 bedeutet, dass der Messwert mit dem Referenzmesswert («richtiger Wert») übereinstimmt. Eine Messunsicherheit von 0.5 bedeutet etwa, dass der gemessene Wert den Referenzwert um 50% überschätzt, während eine Messunsicherheit von -0.5 bedeutet, dass der gemessene Wert den Referenzwert um 50% unterschätzt.

5.4 Auswertung der Messungen der Korrosionsgeschwindigkeit in Lösung

5.4.1 Auswertung mit voll-empirischem Ansatz

Versuche in Lösung

Mit diesem Ansatz wird der Korrosionsstrom gemäss Glg. (21) ermittelt. Für die Berechnungen wurden α = 45 mV (konservativ, *Abb. 32*) und α = 16 mV (gemittelt, *Abb. 33*) verwendet. Mit dem konservativen Umrechnungsfaktor kann sichergestellt werden, dass die Korrosionsgeschwindigkeit praktisch nie unterschätzt wird.

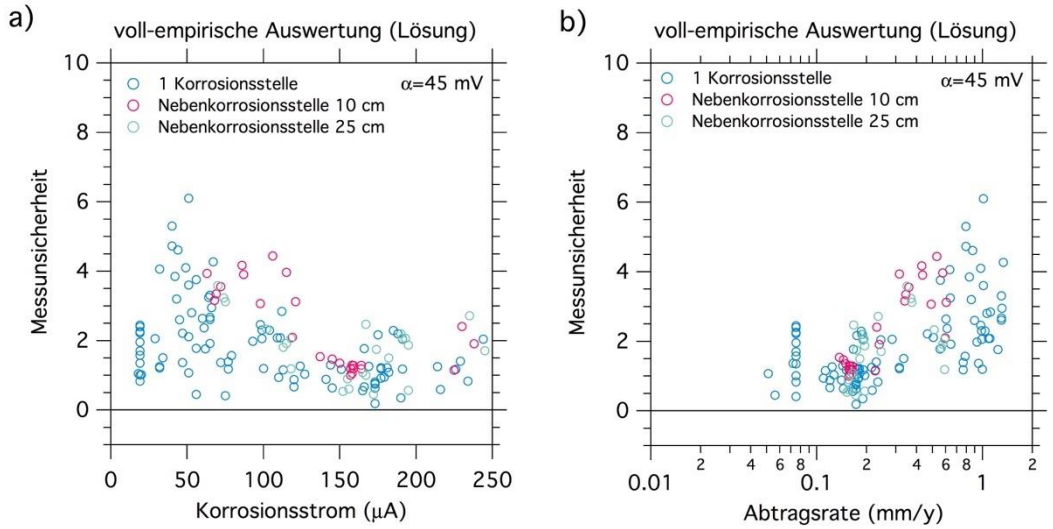

Abb. 32 *Messunsicherheit der Messungen in Lösung, ausgewertet mit der empirischen Gleichung (21), wobei α =45 mV (konservativ); a) als Funktion des Korrosionsstroms, b) als Funktion der Abtragsrate.*

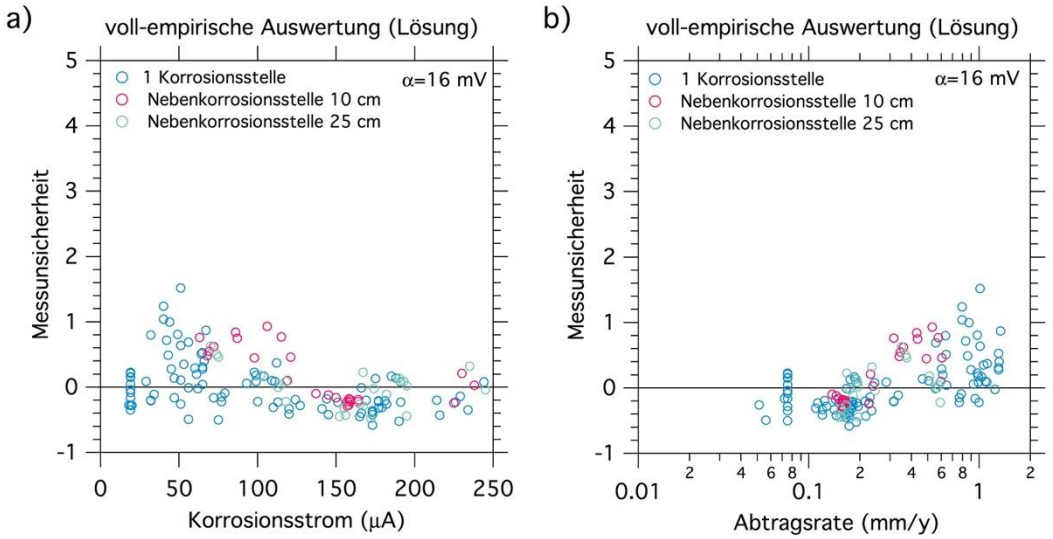

Abb. 33 *Messunsicherheit der Messungen in Lösung, ausgewertet mit der empirischen Gleichung (21), wobei α =16 mV; a) als Funktion des Korrosionsstroms, b) als Funktion der Abtragsrate.*

Aus diesen Ergebnissen wird gefolgert, dass der Korrosionsstrom mit einer konservativen Proportionalitätskonstante (45 mV) im Allgemeinen um gegen das 6-fache überschätzt wird. Nur in Ausnahmefällen wird der Korrosionsstrom unterschätzt. Mit einer auf Mittelwerten basierenden Proportionalitätskonstante (16 mV) wird der Korrosionsstrom in den meisten Fällen um bis zu Faktor 2 über- bzw. unterschätzt. In Ausnahmefällen, bei geringen Korrosionsgeschwindigkeiten (<0.2 mm/Jahr) kann der Korrosionsstrom um bis zu Faktor 5 unterschätzt werden.

Es wird als besonders positiv beurteilt, dass weder die Überdeckung, noch die Anodengrösse, noch die spezifische Elektrolytleitfähigkeit, noch die lokalen Widerstandsverhältnisse an der Korrosionsstelle, noch die Gegenwart einer Nebenkorrosionsstelle einen signifikanten Einfluss auf die Proportionalitätskonstante haben. Glg. (21) und die Proportionalitätskonstante α sind somit relativ breit anwendbar, d.h. für verschiedene Situationen.

Versuche in Beton

Auch hier wurde der Korrosionsstrom gemäss Glg. (21) ermittelt, wobei α = 30 mV angenommen wurde. Dies führt dazu, dass man den Korrosionsstrom praktisch nie um mehr als 50% unterschätzt, sondern in den meisten Fällen überschätzt (konservativ). Insbesondere bei geringen Korrosionsgeschwindigkeiten überschätzt man mit diesem Ansatz den Korrosionsstrom allerdings erheblich (teilweise um mehr als Faktor 10).

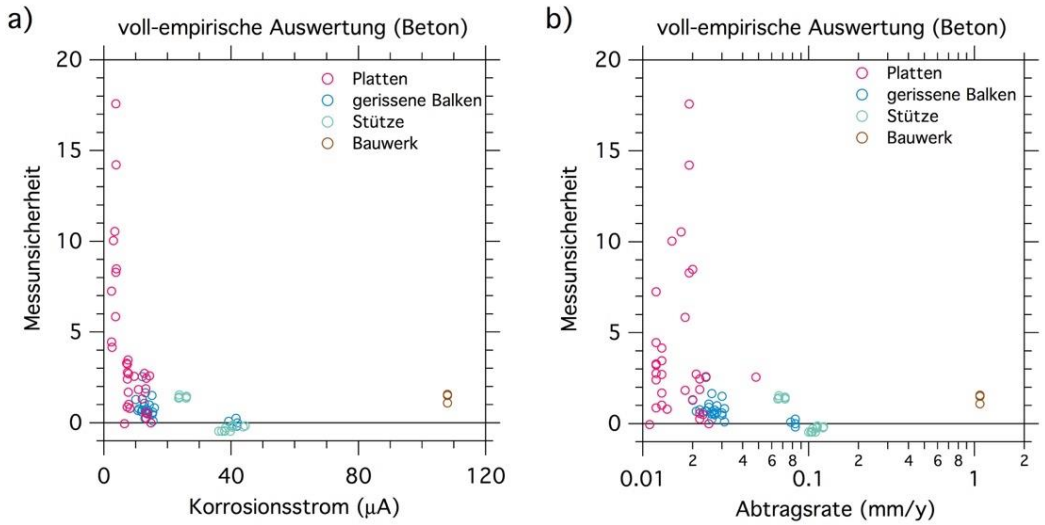

Abb. 34 *Messunsicherheit der Messungen in Beton, ausgewertet mit der empirischen Gleichung (21), wobei α = 30 mV; a) als Funktion des Korrosionsstroms, b) als Funktion der Abtragsrate.*

5.4.2 Auswertung mit halb-empirischem Ansatz

Im Gegensatz zum voll-empirischen Ansatz, in welchem die Proportionalitätskonstante aus empirischer Kalibrierung stammt, basiert der halb-empirische Ansatz auf theoretisch fundierten Zusammenhängen (Glg. 27 oder 28) und Parametern (φ, β_A), welche eine physikalische Bedeutung aufweisen, sowie dem Korrekturfaktor χ.

Versuche in Lösung

Hier wurde der Korrosionsstrom mit folgenden Annahmen anhand von Glg. 27 und 28 berechnet: φ = 0.15, χ = 2.5, β_A = 0.1 V. *Abb. 35* und *Abb. 36* zeigen die Ergebnisse.

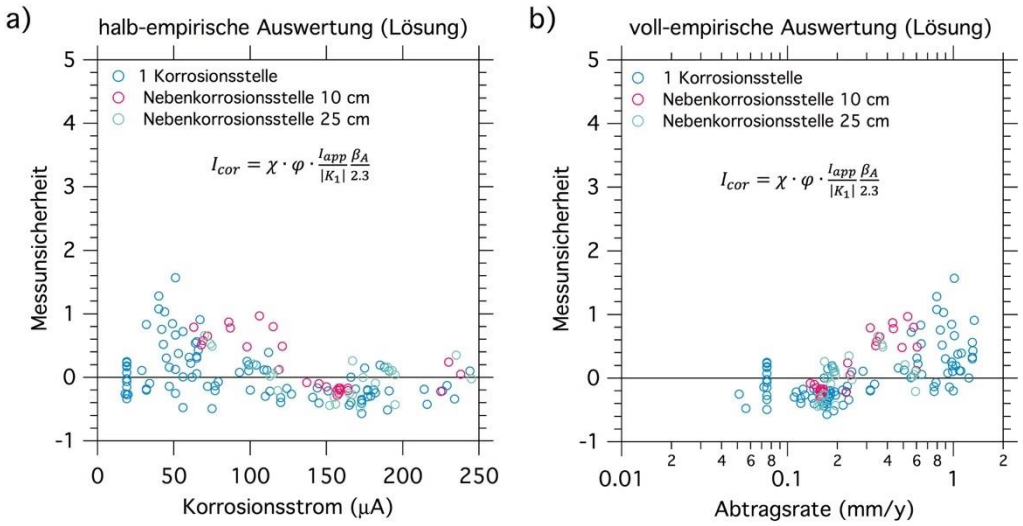

Abb. 35 *Messunsicherheit der Messungen in Lösung, ausgewertet mit der halb-empirischen Gleichung (27), wobei φ = 0.15, χ = 2.5 und β_A = 0.1 V; a) als Funktion des Korrosionsstroms, b) als Funktion der Abtragsrate*

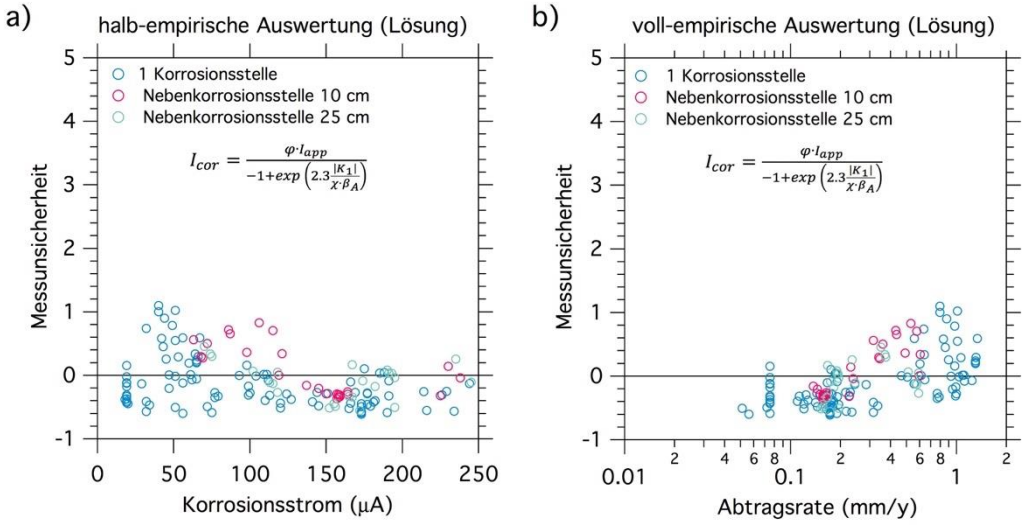

Abb. 36 *Messunsicherheit der Messungen in Lösung, ausgewertet mit der halb-empirischen Gleichung (28), wobei φ = 0.15, χ = 2.5 und β_A = 0.1 V; a) als Funktion des Korrosionsstroms, b) als Funktion der Abtragsrate*

Versuche in Beton

Hier wurde der Korrosionsstrom mit folgenden Annahmen anhand von Glg. 27 und 28 berechnet: φ = 0.15, χ = 4, β_A = 0.1 V. *Abb. 37* und *Abb. 38* zeigen die Ergebnisse

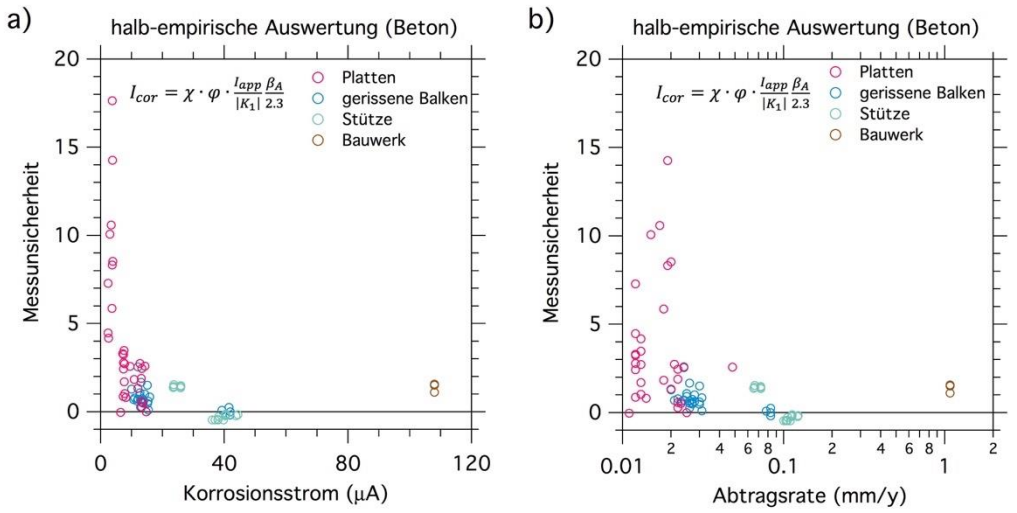

Abb. 37 *Messunsicherheit der Messungen in Beton, ausgewertet mit der halb-empirischen Gleichung (27), wobei φ = 0.15, χ = 4 und β_A = 0.1 V; a) als Funktion des Korrosionsstroms, b) als Funktion der Abtragsrate*

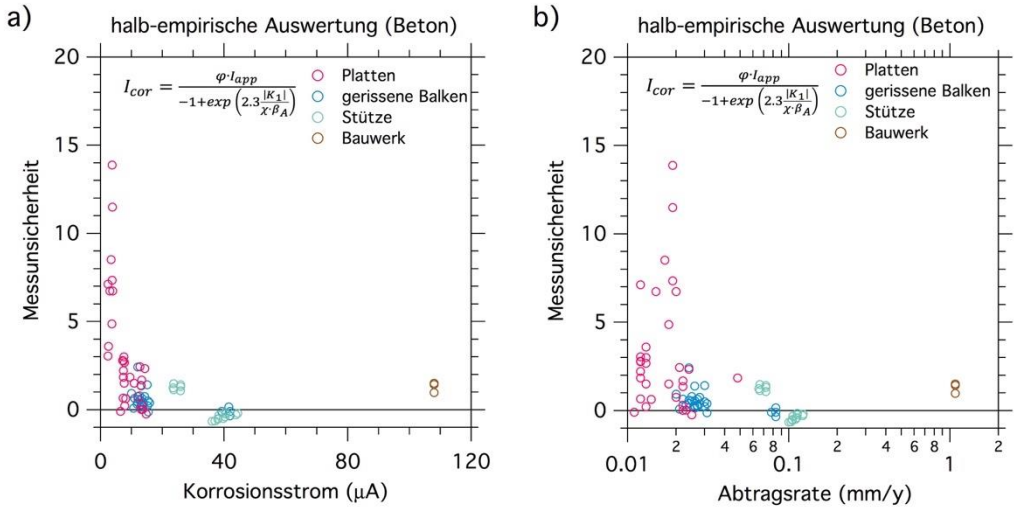

Abb. 38 *Messunsicherheit der Messungen in Beton, ausgewertet mit der halb-empirischen Gleichung (28), wobei φ = 0.15, χ = 4 und β_A = 0.1 V; a) als Funktion des Korrosionsstroms, b) als Funktion der Abtragsrate*

Quintessenz Auswertung in Lösung und Beton mit halb-empirischem Ansatz

Die Streuung ist auch mit diesem halb-empirischen Ansatz teilweise relativ hoch, d.h. von vergleichbarer Grössenordnung wie der voll-empirische Ansatz. Dies rührt daher, dass die Faktoren konstant angenommen wurden; auch wenn insbesondere φ und χ von Fall zu Fall variieren dürften. Im Folgenden wird ein Ansatz für eine verfeinerte Betrachtung diesbezüglich präsentiert.

5.4.3 Verfeinerte Abschätzung von φ

Der Anteil des Stroms, welcher durch die Anode fliesst, lässt sich anhand theoretischer Überlegungen, sowie den vorliegenden experimentellen Daten abschätzen. Mit Verweis auf das schematische elektrische Ersatzschaltbild in *Abb. 5* lässt sich die Stromaufteilung nach Erreichen der Sättigung der Kondensatoren, d.h. zur Zeit $t \rightarrow \infty$, wie folgt ausdrücken:

$$I_A = I_{app} \cdot \frac{R_{\Omega K}+R_K}{R_{\Omega A}+R_A+R_{\Omega K}+R_K} \tag{30}$$

Damit folgt:

$$\varphi(t \rightarrow \infty) = \frac{R_{\Omega K}+R_K}{R_{\Omega A}+R_A+R_{\Omega K}+R_K} \tag{31}$$

Diese Parameter sind üblicherweise nicht direkt messbar. Während R_K und R_A in erster Linie mit dem Korrosionsstrom zusammenhängen [14], werden $R_{\Omega K}$ und $R_{\Omega A}$ durch die entsprechenden Flächen (Anode und Kathode), sowie den ohmschen Elektrolytwiderstand bzw. die spezifische Leitfähigkeit des Betons bestimmt. Ausserdem spielt auch die Überdeckung eine (zwar eher untergeordnete) Rolle. Aus diesen Überlegungen drücken wir φ mit der folgenden Gleichung aus

$$\varphi = k_\varphi \cdot \frac{I_{cor}}{a_{steel}} \cdot \sqrt{\frac{\rho}{c}} \tag{32}$$

Wobei k_φ eine Konstante (u. a. abhängig von der Geometrie des Messkopfs) mit der Einheit $A^{-1}\ \Omega^{-0.5}$ ist, und I_{cor} den Korrosionsstrom (Einheit A), sowie c die Überdeckung (Einheit m) bezeichnen. Da die Flächen der Anode und Kathode in einer üblichen Situation nicht bekannt ist, nehmen wir an, dass die Anodengrösse in den meisten praxisrelevanten Fällen im Bereich von mm^2 bis wenige cm^2 liegen dürfte, während die Kathodengrösse je nach Bauteil stark variieren kann (Bewehrungsgehalt im Beton, Bauteilgeometrie, etc.). Der Einfachheit halber berücksichtigen wir hierbei nur den Einfluss des Gesamtbewehrungsgehaltes, da dieser insbesondere auf die Kathodenfläche einen grossen Einfluss hat. Parameter a_{steel} entspricht hierbei der Oberfläche des Bewehrungsstahls pro Betonoberfläche (dimensionslos).

Glg. (32) ist somit eine pragmatische Lösung, die auch in der Praxis einsetzbar ist, da die erforderlichen Eingangsparameter dort messtechnisch zugänglich sind:

- Der elektrische spezifisch Widerstand des Betons kann mit etablierten Verfahren [19-21] rasch und zerstörungsfrei gemessen bzw. abgeschätzt werden.
- Der Korrosionsstrom kann durch ein iteratives Verfahren berechnet werden, d.h. zuerst unter Annahme eines konstanten Werts für φ (z.B. 0.15); der resultierende Wert für I_{cor} kann dann für eine genauere Schätzung φ von verwendet werden, etc.
- Die Bewehrungsüberdeckung c sowie der Bewehrungsgehalt a_{steel} kann entweder Plangrundlagen entnommen werden oder mit zerstörungsfreien Verfahren zur Ortung der Bewehrung ermittelt werden. Der Vorteil von letzteren ist es, dass diese Verfahren bei Zustandserfassungen von Stahlbetontragwerken üblicherweise ohnehin zum Einsatz kommen und die entsprechenden Ergebnisse damit in vielen Fällen vorliegen.

Versuche in Lösung

Da in den vorliegenden Versuchen φ gemessen wurde, konnten wir die Konstante k_φ in Glg. (32) ermitteln. Im Fall der Versuche in Lösung zeigte sich, dass mit k_φ = 8 $A^{-1}\ \Omega^{-0.5}$ eine relativ zuverlässige Abschätzung von φ erlaubt. Dies ist in *Abb. 39*a dargestellt. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass alle Versuche in Lösung an der «Plattengeometrie» (Aufbau im Versuchsbecken) durchgeführt wurden.

Versuche an Betonprüfkörpern

Analog der Versuche in Lösung erlaubten die gemessenen φ auch bei den Versuchen an den verschiedenen Betonprüfkörpern die Bestimmung der Konstante k_φ in Glg. (32). Bei den Betonprüfkörpern erlaubt k_φ = 80 $A^{-1}\ \Omega^{-0.5}$ eine relativ zuverlässige Abschätzung von φ. Dies ist in *Abb. 39*b dargestellt.

Der Unterschied in der Konstante gegenüber den Versuchen in Lösung liegt darin, dass die Geometrie des Messkopfs etwas anders war. So war die Gegenelektrode bei den Lösungsversuchen 49 cm^2 gross, während dies in Beton 36 cm^2 war.

Die Betonprüfkörper wiesen ausserdem erhebliche Unterschiede in Geometrie und Bewehrungsgehalt auf. Dies erklärt, weshalb im Beton teilweise viel höhere φ gemessen wurden, als dies an der «Plattengeometrie» in Lösung der Fall war. Die gerissenen Balken und Stützen wiesen einen relativ schlanken Querschnitt auf, welcher die Stromausbreitung lateral erschwerte; zudem war die Kathode beschränkt, da nur ein einzelner Bewehrungsstab vorhanden war. Dies führt dazu, dass mehr Strom lokal durch die Anode fliesst. Glg. (32) vermag dies gut abzubilden.

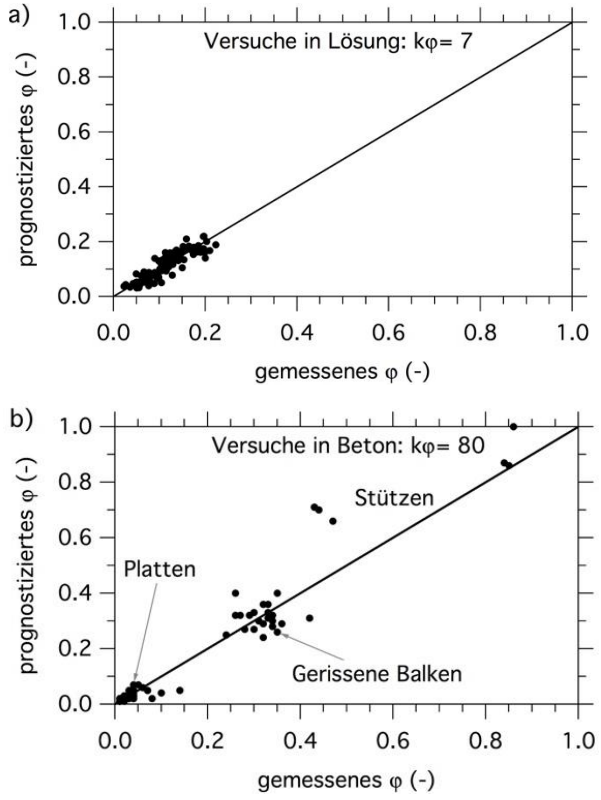

Abb. 39 *Mit Glg. (32) geschätzte φ gegenüber dem nach 20 bzw. 30 Sekunden Puls gemessenen Wert. a) Versuche in Lösung, b) Versuche in Beton.*

5.4.4 Verfeinerte Abschätzung von χ

Die Art und Weise mit welcher der durch die Anode fliessende Strom über die Zeit ansteigt, hängt von vielen Faktoren ab. Dies hat aber, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, einen direkten Einfluss auf den Korrekturfaktor χ.

Die Stromumverteilung zwischen Anode und Kathode über die Zeit führt zwangsläufig an der Oberfläche des Elektrolyts zu zeitabhängigen Potenzialdifferenzen. In diesem Projekt wurde jeweils das Potenzial direkt über der Korrosionsstelle (im Zentrum der Gegenelektrode), sowie mit mindestens einer lateral entfernten Referenzelektrode gemessen. *Abb. 40* zeigt anhand von zwei Beispielen den zeitlichen Verlauf der Potenzialdifferenz zwischen der zentrischen Referenzelektrode und der lateral entfernten (hier 9 cm Distanz). Ausserdem ist auch der Anstieg des durch die Anode fliessenden Stroms jeweils dargestellt (φ bezogen auf den Endwert).

Im ersten Fall erreicht φ innert 5 Sekunden praktisch 100% des Endwerts; im zweiten Fall dauert dies länger, nämlich nahezu 15 Sekunden. Ausserdem beträgt φ im ersten Fall bereits zu Pulsbeginn rund 70% des Endwerts, während dies im zweiten Fall nur 60% ist. Die Zunahme des durch die Anode fliessenden Stroms ist also im zweiten Fall ausgeprägter und dauert länger.

Diese Unterschiede im Stromverlauf widerspiegeln sich auch im Verlauf der an der Elektrolytoberfläche gemessenen Potenzialdifferenz. Im ersten Fall erreicht diese Potenzialdifferenz ebenfalls nach ca. 5 Sekunden einen konstanten Wert; im zweiten Fall dauert es entsprechend länger.

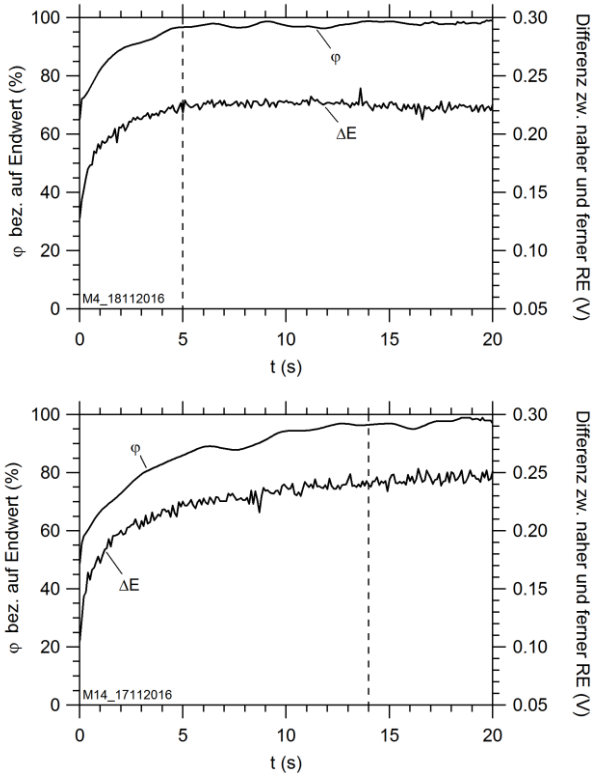

Abb. 40 *Beispiele des zeitlichen Verlaufs von φ und der Potenzialdifferenz zwischen der zentrischen (über Korrosionsstelle, im Zentrum von CE) und der lateral entfernten (9 cm) Referenzelektrode (Versuche in Lösung). Oben: φ erreicht rasch 100% des Endwerts; unten: langsamerer Anstieg von φ. Die gestrichelte vertikale Linie entspricht dem Zeitpunkt, zu dem die Zunahme des Signals praktisch abgeschlossen ist.*

Aufgrund dieses qualitativen – und ausserdem auch aus theoretischen Überlegungen erwarteten – Zusammenhangs sind wir der Ansicht, die an der Oberfläche gemessene Potenzialdifferenz lasse sich zur Abschätzung des Korrekturfaktors χ nutzen.

Diese Differenz der Potenziale – gemessen einerseits direkt über der Korrosionsstelle (im Zentrum der Gegenelektrode), andererseits lateral entfernt – ist zeitabhängig (*Abb. 40*). Die Zeitabhängigkeit weist typischerweise einen exponentiellen Verlauf auf. Daher haben wir diese Potenzialdifferenzen mit einer exponentiellen Gleichung der Form von (Glg. 15) gefittet. Die Fit-Koeffizienten seien hier mit K_0‘, K_1‘ und K_2‘ bezeichnet; sie charakterisieren den Verlauf der Potenzialdifferenz über die Pulsdauer. K_0‘ ist ein Mass für den Endwert, während K_1‘ und K_2‘ beschreiben, wie rasch die Potenzialdifferenz an der Oberfläche gegen diesen Endwert strebt. Wie aus den in Kap. 5.1 dargestellten Ergebnissen ersichtlich wurde, hat dies einen direkten Einfluss auf χ. Folglich wird erwartet, dass zwischen den Grössen K_1‘ und K_2‘ sowie dem Parameter χ ein Zusammenhang besteht.

Um diesen Zusammenhang zu finden, haben wir Glg. (28) nach χ aufgelöst und letzteres unter fallspezifischer Berücksichtigung von φ (in unseren Versuchen jeweils spezifisch mitgemessen) und dem bekannten Korrosionsstrom berechnet. Es zeigte sich, dass dazu eine Gleichung der folgenden Form geeignet ist:

$$\chi = k_{\chi,1} + k_{\chi,2} \cdot \frac{|K_1'|}{I_{app} \cdot \sqrt{\rho}} \tag{33}$$

Diese Gleichung relativiert K_1‘ mit dem applizierten Polarisationsstrom; ausserdem wird berücksichtigt, dass der spezifische elektrische Widerstand des Elektrolyten die zeitabhängige Umverteilung des elektrischen Feldes beeinflusst.

Versuche in Lösung

Bei den Versuchen in Lösung war die Distanz der zwei an der Wasseroberfläche positionierten Referenzelektroden 9 cm (eine im Zentrum der Gegenelektrode, die andere lateral 9 cm entfernt). Aus diesen Messungen zeigte sich, dass mit $k_{\chi,1}$ = 0.5 und $k_{\chi,2}$ = 0.22 A $\Omega^{0.5}$ $m^{0.5}$ eine relativ zuverlässige fallspezifische Prognose für χ möglich ist. Dies ist in *Abb. 41*a dargestellt. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass alle Versuche in Lösung an der «Plattengeometrie» (Aufbau im Versuchsbecken) durchgeführt wurden.

Versuche in Betonprüfkörpern

Bei den Versuchen in Beton war die Distanz der zwei an der Betonoberfläche positionierten Referenzelektroden 12 cm (eine im Zentrum der Gegenelektrode, die andere lateral 12 cm entfernt). Daher wird erwartet, dass die Konstanten in Glg. (33) von jenen in den Versuchen in Lösung abweichen. Mit $k_{\chi,1}$ = 0.5 und $k_{\chi,2}$ = 0.5 A $\Omega^{0.5}$ $m^{0.5}$ ist auch bei den Versuchen an den Betonplatten eine relativ zuverlässige fallspezifische Prognose für χ möglich (*Abb. 41*b). Die Abbildung zeigt allerdings, dass bei den Betonplatten relativ wenige Datenpunkte vorhanden sind. Es sei hierzu angemerkt, dass bei der Aufzeichnung der Potenzialdifferenzen an der Oberfläche (über die Zeit) bei den Betonprüfkörpern ein deutlich grösseres Rauschen vorhanden war als bei den Versuchen in Lösung. Dies erschwerte die Auswertung der Daten in vielen Fällen, insbesondere bei relativ geringen applizierten Strömen, sodass etliche Messungen nicht berücksichtigt werden konnten. Bei stärkeren Polarisationsströmen I_{app} konnte das Rauschen üblicherweise «überdrückt» werden und die Auswertung war gut möglich.

Im Gegensatz zu den Versuchen in Lösung (Plattengeometrie), haben wir an den Betonprüfkörpern verschiedene Geometrien untersucht, nämlich nebst Platten auch gerissene Balken und Stützen. Es ist nachvollziehbar, dass sich die elektrische Feldausbreitung in diesen Geometrien unterscheiden. In den Platten ist lateral an der Oberfläche eine zweidimensionale Feldausbreitung möglich, während diese Feldausbreitung in den Balken bzw. Stützen durch das begrenzt vorhandene Volumen des leitfähigen Mediums stärker beschränkt ist (nahezu eindimensional). Dies beeinflusst den in Glg. (33) beschriebenen Zusammenhang.

Bei den gerissenen Balken, etwa, zeigte sich, dass der Stromfluss durch die Anode über die Zeit relativ konstant war (*Abb. 42*). Damit lag auch χ nahe bei 1, d.h. dem Idealwert, wie dies aus *Abb. 41*b (errechnete Werte) ersichtlich ist. Für die fallspezifische Prognose von χ bedeutet dies allerdings, dass Glg. (33) mit anderen Konstanten als für die Plattengeometrie verwendet werden müsste, bzw. dass in diesem Fall χ pragmatisch = 1 gesetzt werden kann.

Für die Stützen, teilweise mit metallischem Stützenfuss, präsentiert sich die Situation abermals anders, da in diesem Fall die Messung am Ende des balkenförmigen Prüfkörpers erfolgte, und die Stromausbreitung daher erneut anders erfolgt. Ausserdem hat der metallische Stützenfuss einen erheblichen Einfluss auf den Stromfluss. Da wird diesen Fall nur an einer beschränkten Zahl von Prüfkörpern untersuchten, liegen nicht ausreichend Daten vor, um die Konstanten in Glg. (33) adäquat zu bestimmen. Es darf auch bezweifelt werden, dass sich der Fall «Stützenfuss» generell abhandeln lässt; es ist eher davon auszugehen, dass dies je nach Bewehrungsgehalt in der Stütze, Querschnitt, Bewehrungsanschlüsse in der angrenzenden Platte, deren Dicke, etc. situativ anders sein dürfte.

Folgerungen

Zusammengefasst sind wir der Ansicht, dass sich für übersichtliche und klar definierte Geometrien wie einer Platte bzw. einem Balken mit einer Korrosionsstelle im Rissbereich, der Korrekturfaktor χ durch Messen der Potenzialdifferenz zweier Referenzelektroden an der Betonoberfläche mit Glg. (33) relativ zuverlässig abschätzen lässt. Bei einer Betonplatte dürften die Konstanten im Bereich $k_{\chi,1}$ = 0.5 und $k_{\chi,2}$ = 0.5 A $\Omega^{0.5}$ $m^{0.5}$ liegen. Bei einer Messung im Rissbereich eines Balkens kann χ = 1 angenommen werden.

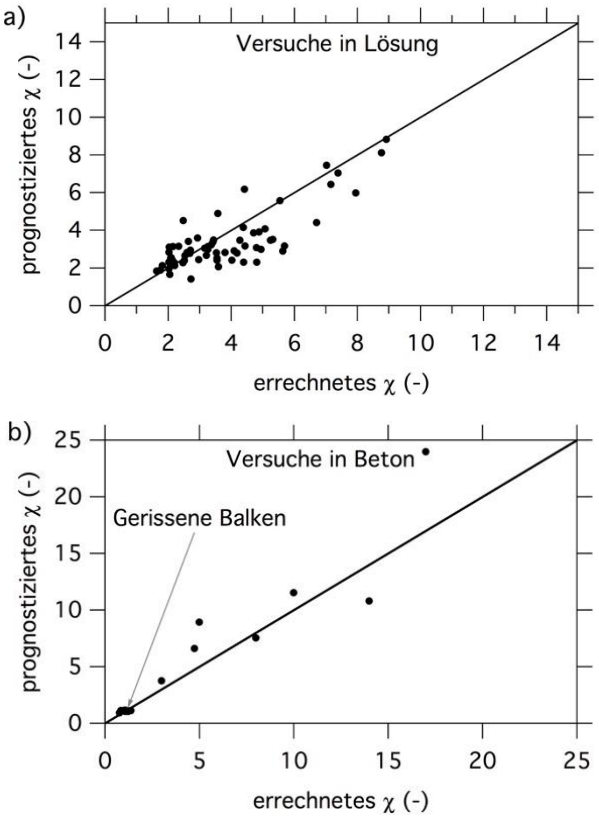

Abb. 41 *Fallspezifisch bestimmtes χ; a) Versuche in Lösung, b) Versuche in Beton.*

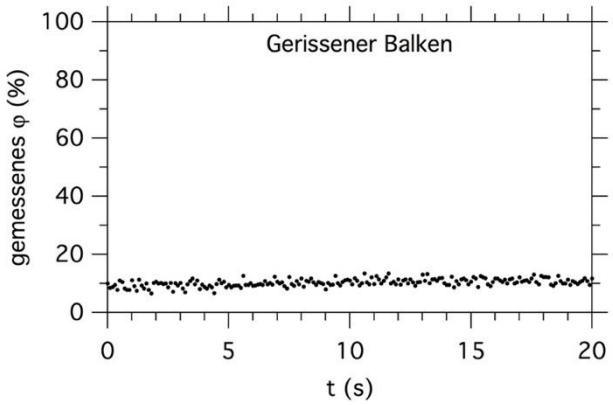

Abb. 42 *Beispiel des Stromflusses durch die Anode während der 20 Sekunden dauernden Messung bei einem gerissenen Balken. Aufgrund des Risses ist der Polarisations-Stromfluss durch die Anode über die Zeit nahezu konstant.*

5.4.5 Auswertung mit dem halb-empirischen Ansatz mit fallspezifisch bestimmten Faktoren

Werden φ und χ anhand der in den vorigen Kapiteln beschriebenen Zusammenhänge genauer eingegrenzt, so kann anhand von Glg. (27 oder 28) der Korrosionsstrom fallspezifisch genauer berechnet werden als unter Annahme von konstanten, von der Situation unabhängigen Faktoren.

Versuche in Lösung

Abb. 43 zeigt die Ergebnisse dieser verfeinerten Auswertung der Messungen in Lösung. Die verfeinerte Abschätzung von χ war nicht für alle gemessenen Fälle möglich, da in gewissen Fällen die zweite, lateral entfernte Referenzelektrode entweder nicht oder in einem von 9 cm abweichenden Abstand positioniert wurde. Es ist dennoch ersichtlich, dass eine genauere Eingrenzung von φ und χ die Messgenauigkeit des in dieser Arbeit vorgeschlagenen halb-empirischen Ansatzes weiter verbessert. Die Streuung wird gegenüber dem Vorgehen mit fallunabhängigen, konstanten Faktoren reduziert. Die Reduktion der Messunsicherheit ist insbesondere in den Fällen ausgeprägt, welche mit dem Ansatz der konstanten Faktoren die grössten Unsicherheiten aufwiesen.

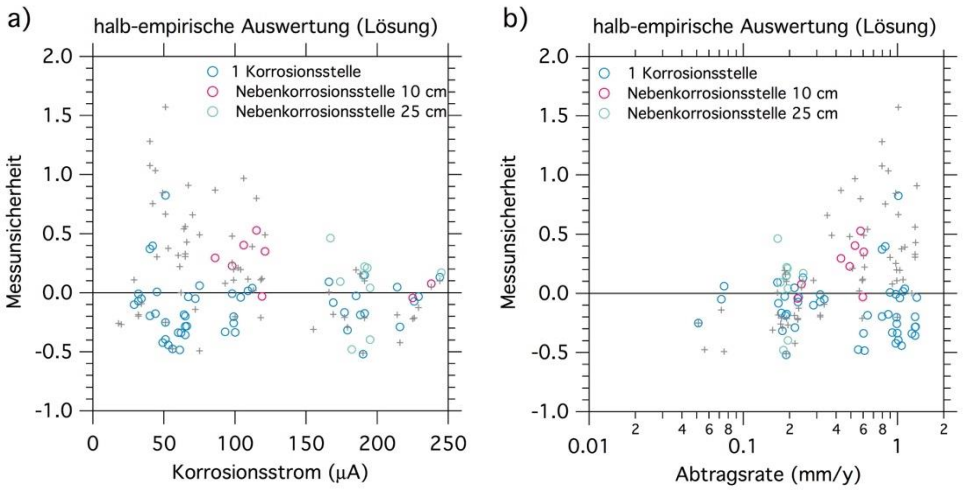

Abb. 43 *Messunsicherheit der Messungen in Lösung, ausgewertet mit der halb-empirischen Gleichung (27), unter Berücksichtigung fallspezifisch ermittelter Faktoren φ und χ, a) als Funktion des Korrosionsstroms, b) als Funktion der Abtragsrate. Dies war nur in einigen Situation möglich. Zum Vergleich wurden für diese Situationen die Werte aus Abb. 35 übertragen (graue + Symbole).*

Versuche in Beton

Abb. 44 zeigt die Messunsicherheit der Messungen an jenen Betonprüfkörpern, für welche ausreichend Daten für eine fallspezifische Bestimmung von φ und χ vorlagen. Zum Vergleich sind auch die betreffenden Daten der Auswertung mit konstanten Faktoren dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die verfeinerte, fallspezifische Berücksichtig von φ und χ die Messunsicherheit in diesen Fällen auch im Beton reduzieren kann. Dies ist insbesondere bei den Fällen am deutlichsten, welche mit dem Ansatz der konstanten Faktoren die grössten Messunsicherheiten aufwiesen.

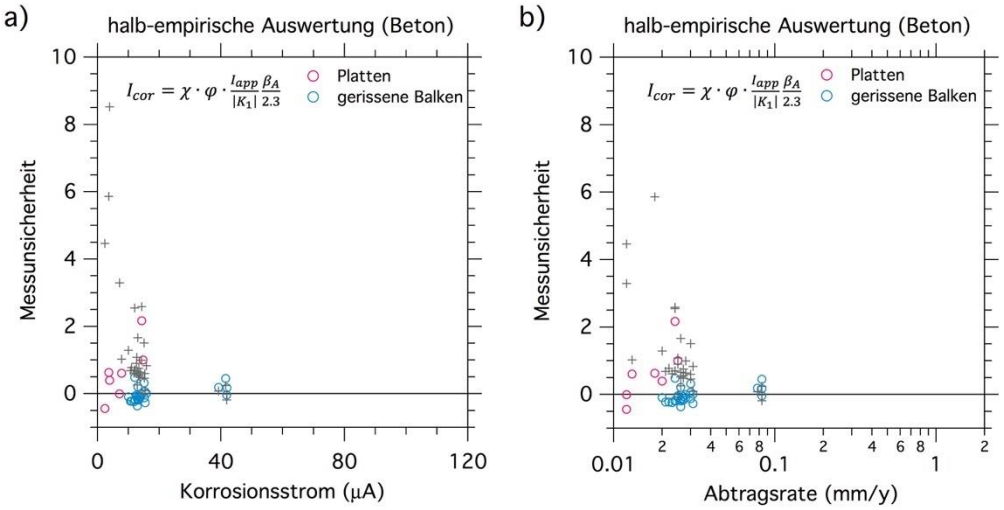

Abb. 44 *Messunsicherheit der Messungen in Beton, ausgewertet mit der halb-empirischen Gleichung (27), unter Berücksichtigung fallspezifisch ermittelter Faktoren φ und χ, a) als Funktion des Korrosionsstroms, b) als Funktion der Abtragsrate. Dies war nur in einigen Situation möglich. Zum Vergleich wurden für diese Situationen die Werte aus Abb. 37 übertragen (graue + Symbole).*

5.5 Beurteilung der Methoden und Empfehlungen

5.5.1 Messaufbau und Durchführung galvanostatischer Pulsmessungen

Gegenelektrode:

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass eine relativ grosse Gegenelektrode zu bevorzugen ist, d.h. relativ in Bezug auf die Grösse der Korrosionsstelle. Als Faustregel sollte die Gegenelektrode mindestens 50 Mal so gross wie die Korrosionsstelle sein. Die Gegenelektrode kann allerdings nicht allzu gross gewählt werden, weil es in der Gegenwart von Nebenkorrosionsstellen zu bevorzugen ist, dass die Gegenelektrode primär über der Hauptkorrosionsstelle liegt.

Aus dem Forschungsprojekt ASTRA AGB 2012/013 [13] ist bekannt, dass die Gegenelektrode optimalerweise direkt über der zu untersuchenden Korrosionsstelle positioniert wird. Der Grund dafür ist, dass sich so der durch die Anode fliessende Polarisationsstrom maximieren lässt (der selbst dann relativ tief bleibt, generell im Bereich 10–30% [13]). Zur Ermittlung der Position der Korrosionsstelle kann auf verschiedene Verfahren zurückgegriffen werden, z.B. Potenzialmessungen [6], „qualitative Pulsmessungen“ [13], oder die Messungen der Faradayschen Gleichrichtung (Kap. 5.6).

Referenzelektrode:

Der Standort der Referenzelektrode, mit welcher diese Systemantwort (Spannung vs. Zeit) galvanostatischer Pulsmessungen aufgezeichnet wird, ist grundsätzlich frei wählbar; es gibt keinen richtigen und falschen RE-Standort. So können auch lateral von der Gegenelektrode und Korrosionsstelle entfernte Referenzelektroden grundsätzlich ein sinnvolles Messergebnis liefern. Der Zusammenhang zwischen Systemantwort (bzw. Koeffizienten des entsprechenden Fits, vgl. unten) und dem Korrosionsstrom ist aber je nach RE-Standort unterschiedlich. Dies muss in der Auswertung entsprechend berücksichtigt werden.

In der Gegenwart von Nebenkorrosionsstellen ist es am sinnvollsten, wenn die Referenzelektrode direkt im Zentrum der Gegenelektrode und damit direkt über der Hauptkorrosionsstelle (d.h. jener von Interesse) positioniert wird. Die Gegenwart von Nebenkorrosionsstellen kann in der Praxis a priori nicht immer ausgeschlossen werden.

Aus diesen Gründen ist es als optimal, wenn die Referenzelektrode i) im Zentrum der Gegenelektrode, und ii) direkt über der (Haupt-)Korrosionsstelle positioniert wird.

Messstrom und Dauer:

Als Faustregel soll der während des galvanostatischen Pulses aufgeprägte Strom, I_{app}, in der Grössenordnung des Korrosionsstroms, allenfalls auch etwas höher liegen (um Faktor 2-3). Zu kleine Messströme sind nicht empfehlenswert, weil diese zu einer wenig ausgeprägten Systemantwort führen, was wiederum die Auswertung erschwert. Zu grosse Messströme bergen demgegenüber die Gefahr, dass das System zu stark gestört wird bzw. die Systemantwort durch andere, störende Effekte beeinflusst wird.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass die Richtung der Pulsmessung, d.h. kathodisch oder anodisch, keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis hat. Aus Gründen der Redundanz kann es vorteilhaft sein, die Pulsmessung sowohl anodisch als auch kathodisch durchzuführen, allenfalls mit je zwei leicht variierenden Stromstärken. Durch mehrere Messungen kann die Messgenauigkeit erhöht werden, weil dies es erlaubt, einzelne Ausreisser zu identifizieren.

Betreffend der Dauer des Pulses hat sich in dieser Arbeit und im Forschungsprojekt ASTRA AGB 2012/013 [13] gezeigt, dass zu kurze Pulse (<10 s) und zu lange Pulse (>60 s) aus diversen Gründen nicht ideal sind. Gestützt darauf, sowie auf die zusätzlichen Erfahrungen der vorliegenden Arbeit, erachten wir eine Pulsdauer von 20 s als gut geeignet, sowohl punkto Effizienz der Messung in der Praxis (idealerweise möglichst kurz), als auch hinsichtlich einer sinnvollen Auswertung der akquirierten Daten (erschwert bei kurzen Messungen).

5.5.2 Auswertung galvanostatischer Pulsmessungen

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Systemantwort (Spannung vs. Zeit) galvanostatischer Pulsmessungen mit einer einfachen Exponentialgleichung der Form von Glg. (15) adäquat gefittet werden kann. Anhand der Koeffizienten des Fits (primär K_1) kann sodann der Korrosionsstrom ermittelt werden; wobei in dieser Arbeit verschiedene Auswerteverfahren untersucht wurden. Die drei Ansätze zur Auswertung sind in Tabelle 3 zusammengefasst, und die Unterschiede hervorgehoben.

Vergleich von Glg. (21), (27) und (28)

Alle drei Ansätze erlauben die Bestimmung des Korrosionsstroms in Funktion des Fit-Koeffizienten K_1, und allenfalls zusätzlicher Informationen. Der voll-empirische Ansatz basiert auf einer komplett empirischen Beziehung zwischen K_1 und dem Korrosionsstrom, gemäss Glg. (21). Für die beiden halb-empirischen Ansätze können sowohl Glg. (27) als auch Glg. (28) verwendet werden. Der Unterschied dieser zwei Gleichungen ist, dass Glg. (28) im Gegensatz zu Glg. (27) auch Gültigkeit hat, wenn $\Delta E_A << \beta_A / 2.3$ nicht erfüllt ist, das heisst konkret, wenn die Polarisation des anodischen Bereichs während des galvanostatischen Pulses mehr als ca. 30 mV beträgt, wie dies tendenziell bei höheren aufgeprägten Strömen I_{app} der Fall ist. Mit anderen Worten, Glg. (28) ist allgemein gültiger.

Abb. 45 (für Lösung) und *Abb. 46* (für Beton) zeigen anhand eines Vergleichs der Gesamtheit der jeweils durchgeführten Messungen, dass diese drei Gleichungen zu ähnlichen Ergebnissen führen, zumindest wenn in den beiden halb-empirischen Gleichungen (27 und 28) mit konstanten Faktoren φ und χ gerechnet wird. Dies entspricht den Erwartungen, da der halb-empirische Ansatz gemäss Glg. (27) mit konstanten Faktoren mathematisch dem voll-empirischen (Glg. 21) entspricht. Glg. (28) zeigt eine leichte Reduktion der Messunsicherheit gegenüber Glg. (21), was auf deren allgemeinere Gültigkeit, insbesondere bei stärkeren galvanostatischen Pulsen, zurückzuführen ist.

Tabelle 3. Vergleich der hier untersuchten Auswerteverfahren galvanostatischer Pulsmessungen

Ansatz zur Auswertung	Gleichung		Bemerkung
Voll-empirischer Ansatz	$I_{cor} = \frac{\alpha}{K_1/I_{app}}$	(21)	Die Proportionalitätskonstante α stammt aus empirischer Kalibrierung, und kann entweder konservativ oder basierend auf Mittelwerten angesetzt werden. Für Messungen auf Beton schlagen wir α = 30 mV* vor.
Halb-empirischer Ansatz mit konstanten Faktoren	$I_{cor} = \chi \cdot \varphi \cdot \frac{I_{app}}{\lvert K_1 \rvert} \frac{\beta_A}{2.3}$	(27)**	Die Faktoren χ und φ berücksichtigen die Verletzung von zwei Bedingungen zur Herleitung der gegebenen Formel. Für Messungen auf Beton schlagen wir folgendes vor*: φ = 0.15, χ = 4.0, β_A = 0.1 V.
Halb-empirischer Ansatz mit fall-spezifisch bestimmten Faktoren	$I_{cor} = \chi \cdot \varphi \cdot \frac{I_{app}}{\lvert K_1 \rvert} \frac{\beta_A}{2.3}$	(27)**	Die Faktoren χ und φ berücksichtigen die Verletzung von zwei Bedingungen zur Herleitung der gegebenen Formel. Sie können fallspezifisch aus zusätzlichen Messungen ermittelt werden, d.h. im Wesentlichen in Funktion der Systemantwort mit einer zusätzlichen, lateral entfernten RE und der Elektrolytleitfähigkeit (bzw. des spezifischen elektrischen Betonwiderstands).

* Diese Werte gelten nur für den RE-Standort im Zentrum der Gegenelektrode, und mit einer Gegenelektrode von 50 cm²

** Alternativ kann auch Glg. (28) verwendet werden, die Ergebnisse sind ähnlich

Vergleich von Versuchen in Lösung und Beton

Ein Vergleich zwischen *Abb. 45* und *Abb. 46* deutet an, dass die Messunsicherheit in Beton grösser ist als in Lösung. So ist die höchste beobachtete Messunsicherheit gemäss Glg. 29 aus den Experimenten in Lösung knapp 2, während diese für Beton bis zu 20 beträgt. Diese deutlichen Unterschiede können teilweise auf die unterschiedlichen Materialeigenschaften zurückgeführt werden; so sind die gemessenen Systemantwort bei Beton beispielsweise oft mit einem höheren «Rauschen» verbunden als bei Lösung. Es sei hier allerdings auch angemerkt, dass die grossen Unterschiede zwischen Lösung und Beton in dieser Arbeit auch darauf zurückzuführen sind, dass in den Experimenten in Lösung nur Plattengeometrien untersucht wurden, währen die Experimente in Beton verschiedene Geometrien (Platten, Balken, Stützen) umfassen, was die Streuung erhöht.

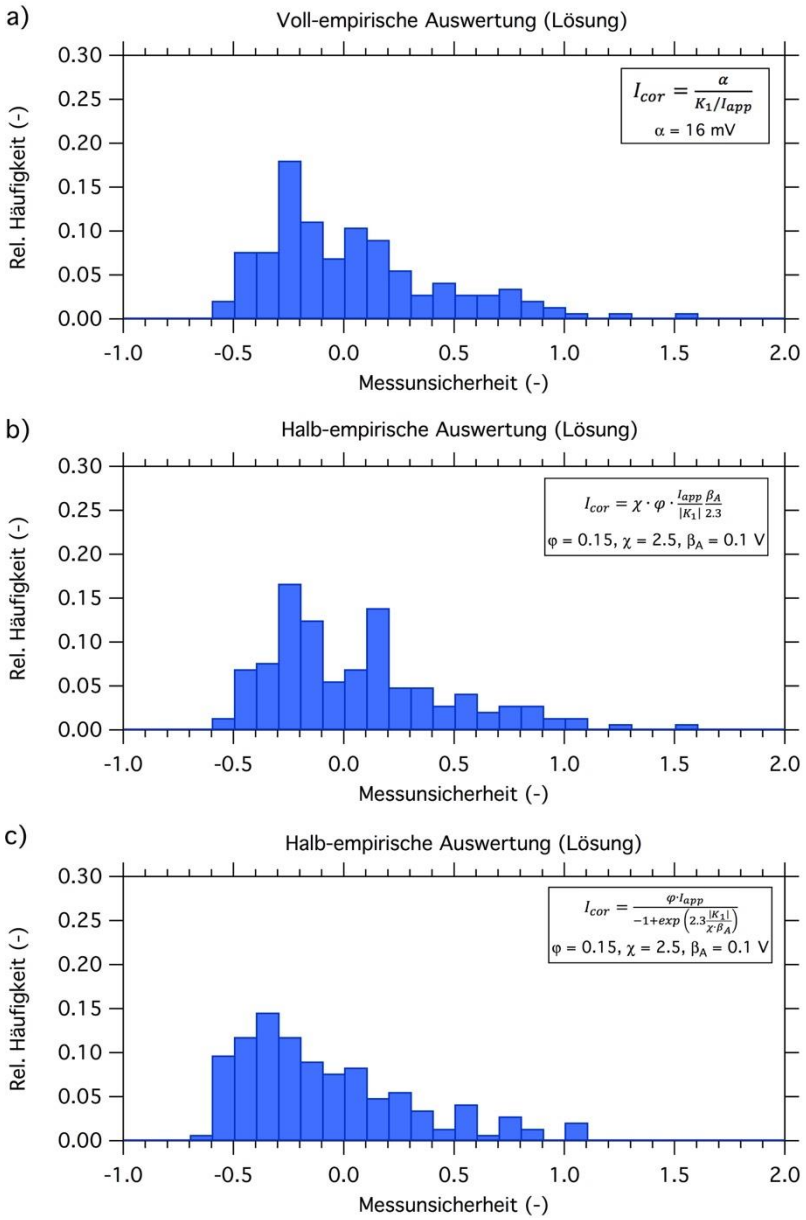

Abb. 45 *Vergleich der verschiedenen Auswerteverfahren der Messungen in Lösung; a) voll-empirisch (Glg. 21) mit Proportionalitätskonstante α aus empirischer Kalibrierung; b) halb-empirisch (Glg. 27), und c) halb-empirisch (Glg. 28), jeweils mit konstanten Faktoren φ und χ (mittlere Erfahrungswerte). Die geplottete Messunsicherheit berechnet sich gemäss Glg. 29.*

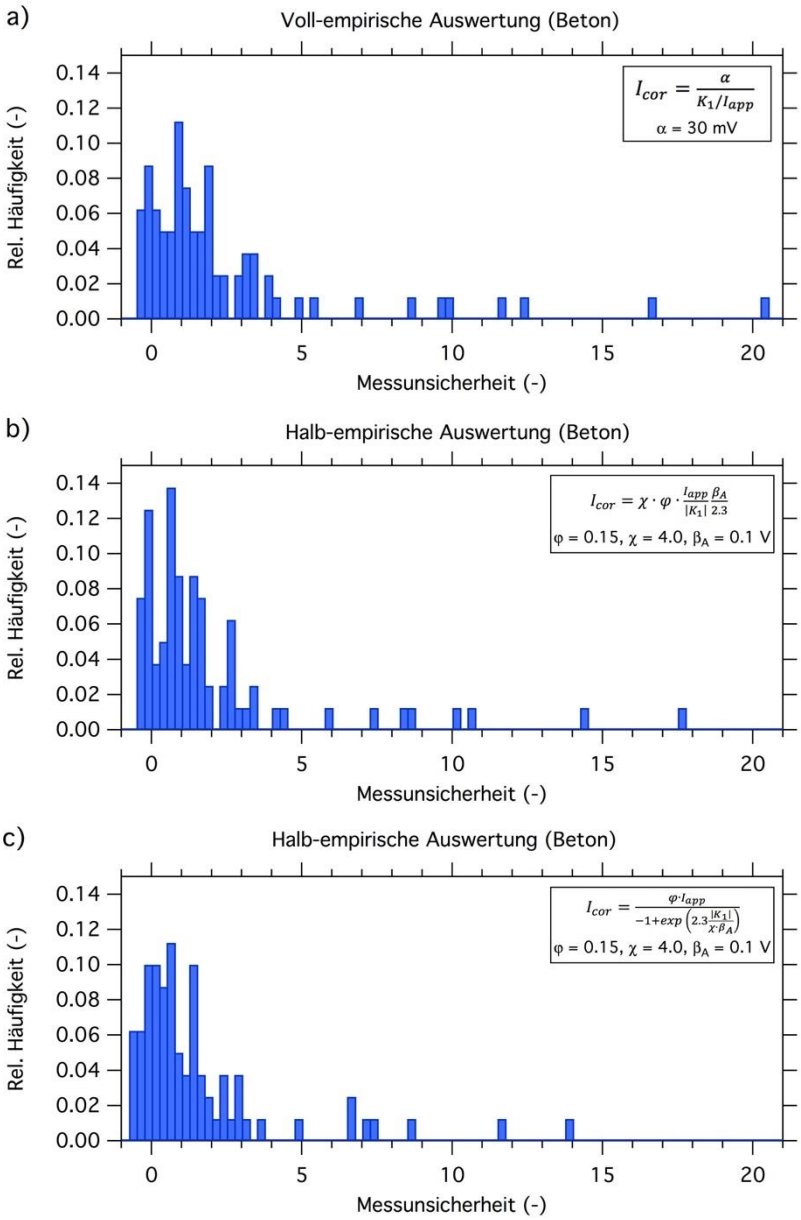

Abb. 46 *Vergleich der verschiedenen Auswerteverfahren der Messungen auf Beton; a) voll-empirisch (Glg. 21) mit Proportionalitätskonstante α aus empirischer Kalibrierung; b) halb-empirisch (Glg. 27), und c) halb-empirisch (Glg. 28), jeweils mit konstanten Faktoren φ und χ (mittlere Erfahrungswerte). Die geplottete Messunsicherheit berechnet sich gemäss Glg. 29.*

Bewertung der fallspezifischen Abschätzung der Faktoren

Abb. 47 (für Lösung) und *Abb. 48* (für Beton) vergleichen die drei Auswerteverfahren (Tabelle 3), und zwar jeweils nur für jene Fälle, in denen eine fallspezifische Bestimmung von φ und χ möglich war (ausgewählte Versuche in Lösung; Beton: gerissene Balken, ausgewählte Platten). Damit basiert der Vergleich auf identischen Situationen; die Streuung ist also nicht durch eine unterschiedliche Anzahl Messdaten bzw. unterschiedliche gemessene Fälle verursacht, sondern kann allein dem jeweiligen Auswerteverfahren zugeschrieben werden.

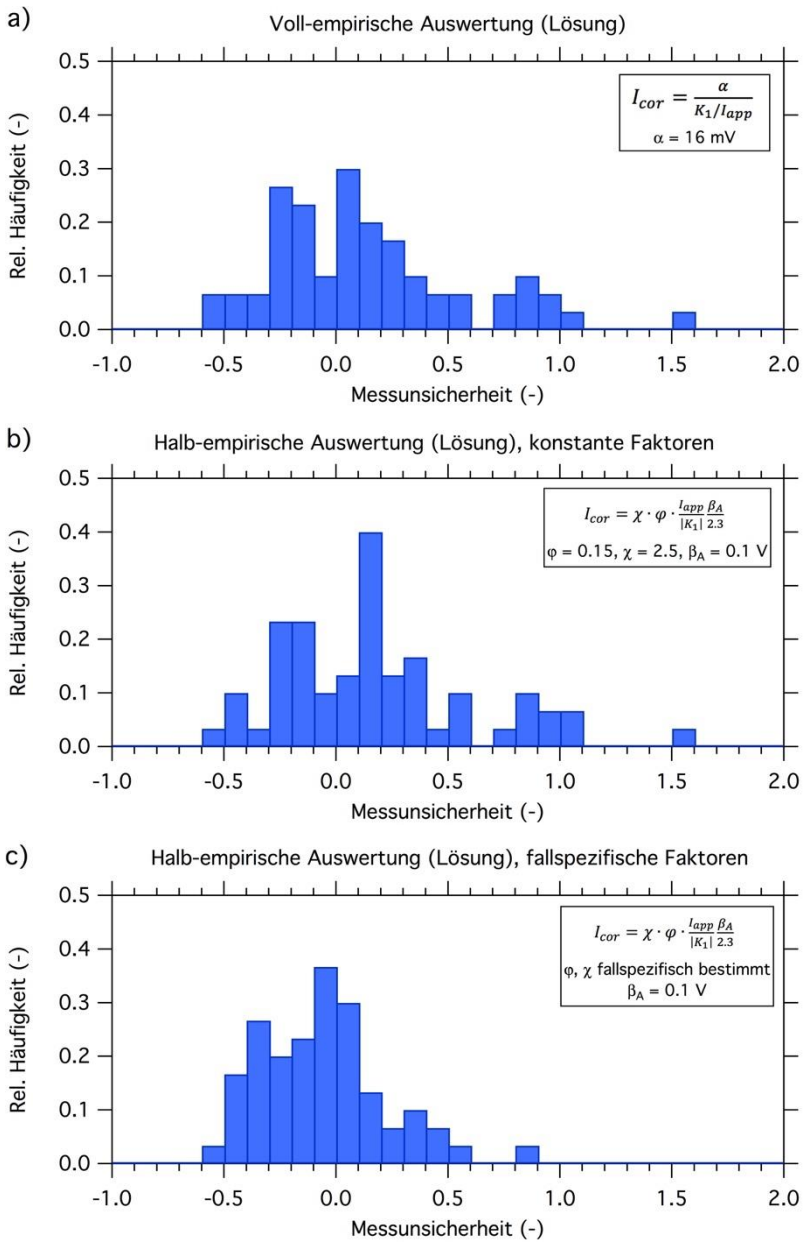

Abb. 47 *Vergleich der verschiedenen Auswerteverfahren der Messungen in Lösung; a) voll-empirisch (Glg. 21) mit Proportionalitätskonstante α aus empirischer Kalibrierung; b) halb-empirisch (Glg. 27), mit konstanten Faktoren φ und χ (mittlere Erfahrungswerte); c) halb-empirisch (Glg. 27), mit fallspezifisch bestimmten Faktoren φ und χ. Es sind in allen drei Plots (a-c) jeweils nur die Fälle dargestellt, für welche die fallspezifische Bestimmung der Faktoren möglich war. Die geplottete Messunsicherheit berechnet sich gemäss Glg. 29.*

Die voll-empirische (a) und die halb-empirische Auswertung mit konstanten Faktoren (b) führen hier zu vergleichbaren Ergebnissen. Demgegenüber reduziert die Auswertung mit fallspezifisch bestimmten Faktoren die Messunsicherheit bei einigen Fällen erheblich, insbesondere bei jenen, in welchen die Korrosionsgeschwindigkeit mit dem voll-empirischen Ansatz bzw. mit konstanten Faktoren im halb-empirischen Ansatz deutlich überschätzt wird. Während mit diesen Ansätzen etwa in Beton in Einzelfällen der Korrosionsstrom um Faktor 2–10 überschätzt wird, kann diese Überschätzung mit der fallspezifischen Bestimmung von φ und χ auf einen Faktor von höchstens 2 reduziert werden.

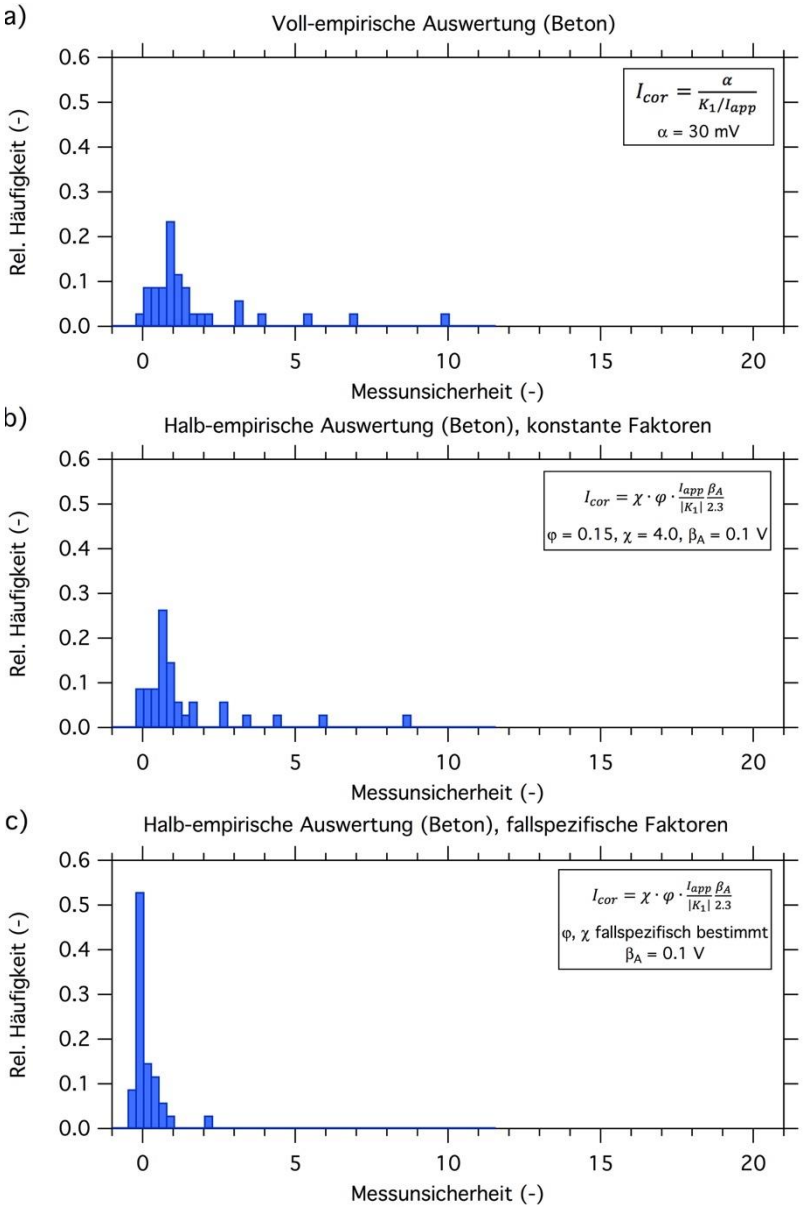

Abb. 48 *Vergleich der verschiedenen Auswerteverfahren der Messungen auf Beton; a) voll-empirisch (Glg. 21) mit Proportionalitätskonstante α aus empirischer Kalibrierung; b) halb-empirisch (Glg. 27), mit konstanten Faktoren φ und χ (mittlere Erfahrungswerte); c) halb-empirisch (Glg. 27), mit fallspezifisch bestimmten Faktoren φ und χ. Es sind in allen drei Plots (a-c) jeweils nur die Fälle dargestellt, für welche die fallspezifische Bestimmung der Faktoren möglich war. Die geplottete Messunsicherheit berechnet sich gemäss Glg. 29.*

Dennoch sei erwähnt, dass die fallspezifische Bestimmung von φ und χ in vielen Fällen – namentlich derer in welcher die Messunsicherheit bereits kleiner als ca. 2 ist – nur eine unwesentliche Verbesserung der Messunsicherheit bewirkt. Daher kann aus Sicht der Praxisanwendung hinterfragt werden, ob sich der zusätzliche Messaufwand zur Bestimmung von φ und χ im Allgemeinen lohnt. Dieser Aufwand umfasst die separate Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands des Betons, die Messung der Systemantwort mit einer zweiten Referenzelektrode, sowie die Beschafftung von Informationen über die Bewehrungsgeometrie (Überdeckung, Bewehrungsgehalt im Bauteil).

5.5.3 Störeinflüsse

Als mögliche Störeinflüsse auf die oben beurteilten Methoden wurde in diesem Projekt folgendes untersucht:

- Überdeckung
- Anodengrösse
- Elektrolytleitfähigkeit
- lokale Widerstandsverhältnisse an der Korrosionsstelle
- Gegenwart einer Nebenkorrosionsstelle

Es wird als äusserst positiv beurteilt, dass diese potenziellen Störfaktoren keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse haben. Einzig die Elektrolytleitfähigkeit spielt im halb-empirischen Ansatz mit den fallspezifisch bestimmten Faktoren eine Rolle, kann aber entsprechend relativ einfach berücksichtigt werden.

Die Anodengrösse hat auf die Messung des Korrosionsstroms I_{cor} kaum einen Einfluss. Sie ist natürlich aber relevant, wenn der Korrosionsstrom in eine Korrosionsgeschwindigkeit (flächenbezogener Korrosionsstrom bzw. Materialabtrag pro Zeit) umgerechnet werden soll.

5.6 Versuche zur Faradayschen Gleichrichtung

Mit dem in Kap. 4.8 beschriebenen Versuchsaufbau wurde der Effekt der Faradayschen Gleichrichtung an verschiedenen geometrischen Situationen untersucht.

5.6.1 Effekt bei einer einzelnen Korrosionsstelle

Es wurde eine Makroelementsituation im Versuchsbecken eingestellt, in welcher eine 1 cm^2 grosse C-Stahl Anode im galvanischen Element mit dem passiven Stahlgitter interagierte (spezifischer Widerstand ca. 40 Ωm, Makroelementstrom ca. 350 µA/cm^2). Die nicht-polarisierbare Gegenelektrode (Kontaktfläche 33 cm^2) wurde an verschiedenen Positionen auf der Elektrolytoberfläche aufgesetzt, und eine Wechselspannung U_{ac} (Frequenz 50 Hz) zwischen der nicht-polarisierbaren Gegenelektrode und dem Makroelement eingespiesen. Die Änderung des durch den Messkreis fliessenden Gleichstroms gegenüber der wechselstromfreien Situation, ΔI_{dc}, wurde in Abhängigkeit der angelegten Wechselspannung gemessen.

Abb. 49 zeigt die Ergebnisse für zwei verschiedene Messverfahren. Im einen Fall wurde die Wechselspannung kontinuierlich erhöht, mit einer „Sweep-rate“ von ca. 1.35 V/s; im anderen Fall wurde die Wechselspannung jeweils appliziert, ΔI_{dc} nach 5 s registriert, und dann wurde U_{ac} wieder entfernt, und nach einer Wartezeit von ca. 30 s auf die nächste Stufe gesetzt, etc. Die beiden Verfahren zeigen nur geringfügige Unterschiede.

In beiden Fällen ist ersichtlich, dass der Faradaysche Gleichrichtungseffekt ausgeprägter ist, wenn sich die nicht-polarisierbare Gegenelektrode über dem passiven Gitterbereich befindet, als wenn dieser direkt über der Korrosionsstelle aufgesetzt wird. Dies erlaubt grundsätzlich, die Korrosionsstelle von den passiven Gitterbereichen zu unterscheiden, d.h. eine Lokalisierung vorzunehmen. Dazu ist jedoch eine minimale Wechselspannung erforderlich, nämlich in der Grössenordnung von ca. > 10 V; bei kleineren Wechselspannungen ist eine Differenzierung der beiden Bereiche erschwert.

Das Lokalisieren der Korrosionsstelle wurde schliesslich näher untersucht, indem der Messkopf (nicht-polarisierbare Gegenelektrode) über die Elektrolytoberfläche verschoben, und währenddessen der Gleichrichtungseffekt kontinuierlich mitgemessen wurde. Die Ergebnisse sind in *Abb. 50* und *Abb. 51* dargestellt.

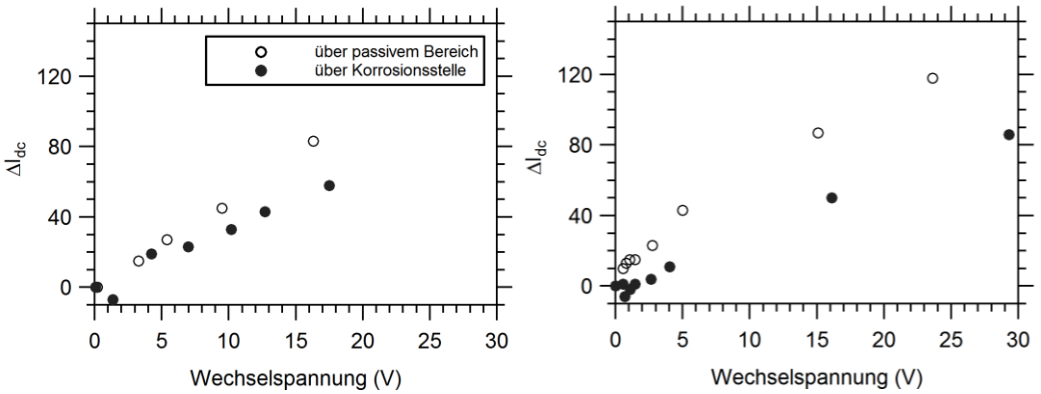

Abb. 49 *Effekt der Faradayschen Gleichrichtung wenn der Messkopf über passivem Gitter positioniert ist (Kreise) oder direkt über der Korrosionsstelle (ausgefüllte Kreise). Links: Wechselspannung kontinuierlich erhöht; rechts: Wechselspannung stufenweise erhöht (Ergebnis jeweils nach 5 s registriert).*

Die Lokalisierung der Korrosionsstelle ist durch Messen der Faradayschen Gleichrichtung zuverlässig möglich, zumindest in Lösung. Wie *Abb. 51* zeigt, ist dies auch bei sehr hohen Vorschubgeschwindigkeiten möglich, d.h. der Messkopf kann mit hoher Geschwindigkeit über die Elektrolytoberfläche bewegt werden und die Korrosionsstelle selbst dann ohne Einschränkung detektiert werden (vgl. *Abb. 51*).

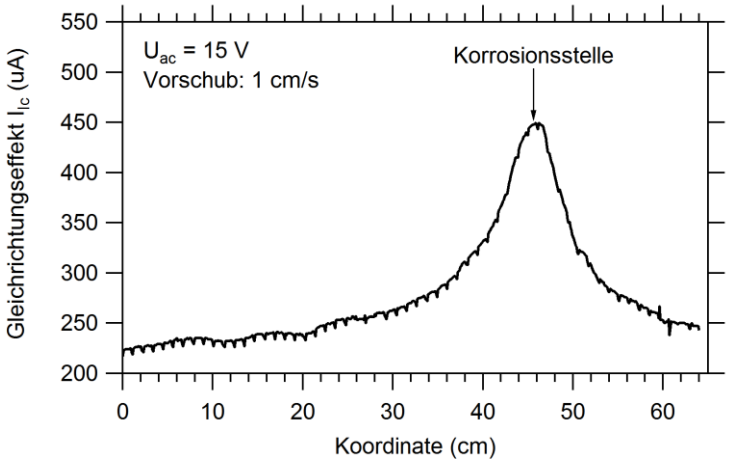

Abb. 50 *Effekt der Faradayschen Gleichrichtung wenn der Messkopf an der Elektrolytoberfläche mit konstantem U_{ac} bewegt wird. Eine Lokalisierung der Korrosionsstelle ist klar möglich.*

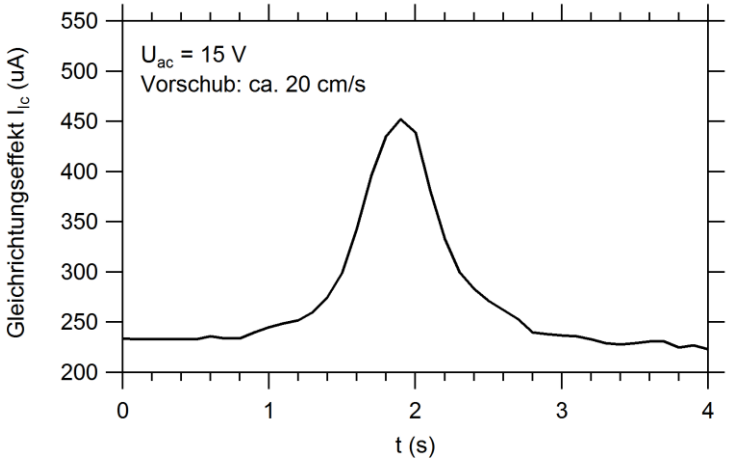

Abb. 51 *Effekt der Faradayschen Gleichrichtung wenn der Messkopf an der Elektrolytoberfläche mit konstantem U_{ac} bewegt wird. Eine Lokalisierung der Korrosionsstelle ist auch bei hohen Bewegungsgeschwindigkeiten des Messkopfes zuverlässig möglich.*

5.6.2 Effekt bei mehreren Korrosionsstellen

Diese Messungen wurden im ähnlichen Versuchsaufbau wie den vorangehend beschriebenen durchgeführt. Der wesentliche Unterschied bestand darin, dass zusätzlich zur zentrisch angeordneten Anode (1 cm^2 grosse C-Stahl Anode; Bezeichnung „A1“), noch eine weitere Anode ebenfalls im galvanischen Element mit dem passiven Stahlgitter interagierte. Diese zweite Anode „A2“ wurde in variablen Abständen zur zentrischen Anode positioniert, sowie in variabler Grösse (ca. 0.03 cm^2 bis 1 cm^2) angefertigt. Die Leitfähigkeit des Elektrolyts war hier ca. 60 Ωm.

Die Methode zur Messung des Gleichrichtungseffekts war dieselbe wie im vorangehenden Kapitel; einzig die Wechselspannung wurde hier konstant gehalten (falls nicht anders angegeben: U_{ac} = 15 V).

Abb. 52 zeigt die Ergebnisse für zwei Fälle mit unterschiedlichem Abstand der beiden Anoden in der oberen Bewehrungslage, sowie unterschiedlich hoher Korrosionsgeschwindigkeit der beiden Anoden. Es ist ersichtlich, dass die beiden Anoden problemlos auseinandergehalten werden können, selbst bei relativ geringem Abstand, zumindest wenn sie etwa gleich stark korrodieren. Korrodiert die eine der beiden Anoden langsamer als die andere, so können beide noch gut detektiert werden, sofern sie ausreichend weit auseinander liegen (obere Grafik), jedoch nicht bei geringem Abstand (untere Grafik). Bei deutlichen Unterschieden im Korrosionsstrom (Faktor 10), ist eine Detektion der kleineren (schwächeren) Anode erschwert und allenfalls nur bei grossen Abständen zwischen den beiden noch möglich.

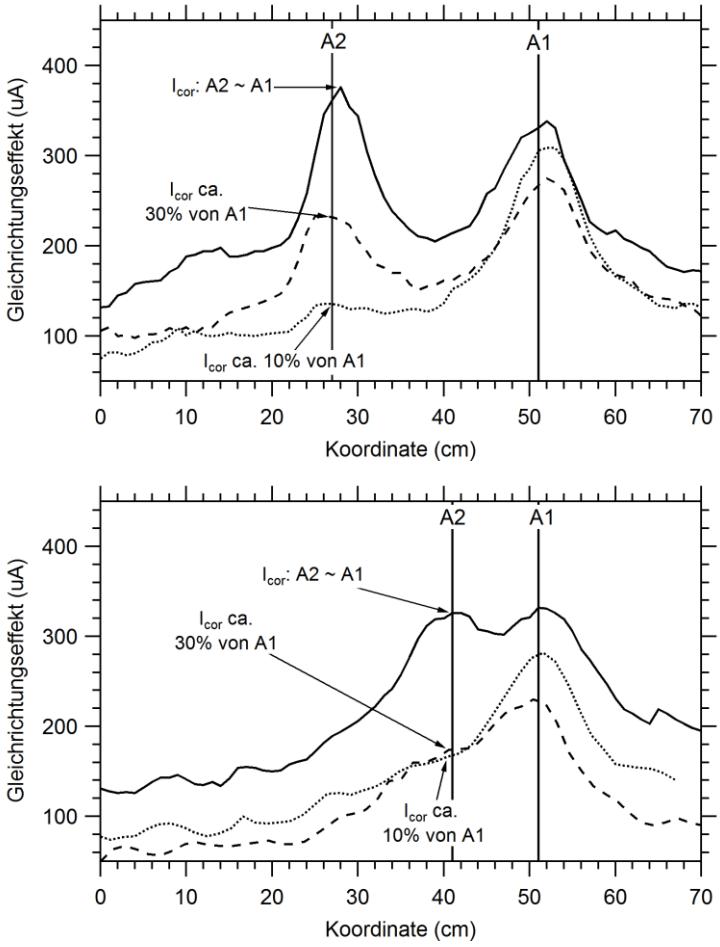

Abb. 52 *Effekt der Faradayschen Gleichrichtung wenn der Messkopf an der Elektrolytoberfläche mit konstantem U_{ac} bewegt wird. Zwei Anoden in oberer Bewehrungslage: A1 (1cm^2) im Zentrum, A2 22 cm (obere Grafik) bzw. 10 cm (untere Grafik) von A1 entfernt. A2 in variabler Grösse und damit variablem Korrosionsstrom: i) vergleichbar mit A1 (ca. 250 µA, ausgezogene Linie), ii) ca. 30% von A1 (gestrichelt), iii) ca. 10% von A1 (gepunktet).*

Für eine Anwendung in der Praxis wird dies nicht als problematisch erachtet, weil in diesen Fällen jeweils die dominanten Anoden von Interesse sind. Solche, die zwar auch vorhanden sind, aber mit rund 10 Mal geringerer Geschwindigkeit korrodieren, können für eine Zustandsprognose in erster Linie vernachlässigt werden.

Abb. 53 zeigt einen Vergleich zwischen der Situation mit 2 Anoden mit jener mit nur einer Anode. Dabei ist ersichtlich, dass die Präsenz einer zweiten Anode das Messsignal der anderen Anode kaum beeinflusst.

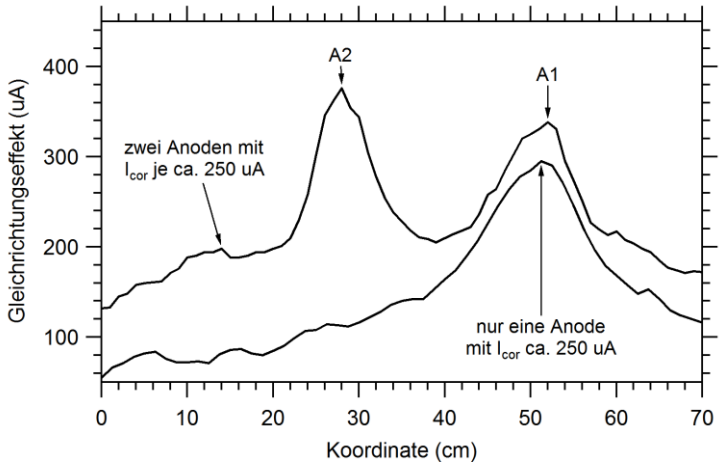

Abb. 53 *Vergleich der Situation mit 2 Anoden mit jener mit nur einer Anode. Alle Anoden korrodieren mit vergleichbarem Korrosionsstrom.*

5.6.3 Korrelation zu Korrosionsgeschwindigkeit

Nebst der Lokalisierung von Anoden wäre eine Möglichkeit zur Quantifizierung der Korrosionsgeschwindigkeit anhand des Gleichrichtungseffekts äusserst wünschenswert. Aus *Abb. 52* ist ersichtlich, dass der Gleichrichtungseffekt der Nebenkorrosionsstelle von deren Korrosionsstrom abhängt. Es ist also nicht auszuschliessen, dass die Faradaysche Gleichrichtung auch zur Quantifizierung der Korrosionsgeschwindigkeit genutzt werden kann. Dazu sind allerdings weiterführende Untersuchungen erforderlich.

5.6.4 Schlussfolgerung

Die Potenzialmessung wird im Stahlbeton systematisch zur Lokalisierung von Stellen mit erhöhter Korrosionswahrscheinlichkeit eingesetzt. Es ist aber allgemein bekannt, dass die gemessenen Potenzialwerte nicht nur durch den Korrosionsstrom, sondern auch durch heterogene Verteilungen von Feuchte, pH-Wert, Chloriden und Sauerstoff in erheblichem Masse beeinflusst werden. Mit Hilfe der Faraday Rektifikation liegt nun eine Methode vor, welche spezifisch auf das Vorliegen von aktiven bzw. passiven Korrosionszuständen anspricht. Da eine korrodierende und eine passive Oberfläche eine entgegengesetzte Polarität der Gleichrichtung aufweisen ist eine direkte messtechnische Erfassung von korrodierenden und passiven Oberflächen möglich. Damit bietet sich die hier genutzte Methode der «Faradayschen Gleichrichtung» grundsätzlich als ergänzenden Methode zur Potenzialmessung an.

Ausserdem ist es charakteristisch für die Faraday Rektifikation, dass sie in hohem Masse von der Stromdichte abhängt. Sie ermöglicht daher prinzipiell eine qualitative Abschätzung der Anodenfläche. Weitere Untersuchungen wären erforderlich, um die Genauigkeit auszuloten, mit welcher der Effekt der Faraday Rektifikation dazu genutzt werden kann,

um die Fläche der anodischen Bereiche zu quantifizieren. Die zerstörungsfreie Ermittlung der Anodenfläche würde dazu dienen, basierend auf dem ermittelten Korrosionsstrom (z.B. mithilfe der in Kap. 5.5 beschriebenen Methodik) die Korrosionsgeschwindigkeit zu ermitteln.

6 Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit wurde anhand von Experimenten in Lösungen und an verschiedenen Betonprüfkörpern im Labor, sowie an Messungen an einem Bauwerk untersucht, inwiefern sich galvanostatischer Pulsmessungen als zerstörungsfreie Prüfmethode dazu eignen, den Korrosionsstrom zu ermitteln. Verschiedene Auswertemöglichkeiten – von einem komplett empirischen bis hin zu einem komplexen, auf theoretischen Überlegungen basierenden Verfahren – wurden angewandt und verglichen. Der Fokus dieser Arbeit lag dabei auf einer Beurteilung der Verfahren für die messtechnische Erfassung der lokalen Korrosion (Makroelementkorrosion), wie diese im Stahlbeton aufgrund von Chloriden, auftritt. Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass die galvanostatische Pulsmessung ein robustes Verfahren ist um den Korrosionsstrom auch bei der lokalen Korrosion im Beton zerstörungsfrei zu ermitteln.

Basierend auf dieser Arbeit können die folgenden Hauptschlussfolgerungen gezogen werden.

Messgeometrie

Als Faustregel sollte die Gegenelektrode etwa 50 Mal so gross wie die Korrosionsstelle sein. Für Messungen auf Beton dürfte sich in den meisten Fällen eine Gegenelektrode der Grösse ca. 6 cm x 6 cm eignen.

Der Standort der Referenzelektrode, mit welcher diese Systemantwort (Spannung vs. Zeit) galvanostatischer Pulsmessungen aufgezeichnet wird, ist grundsätzlich frei wählbar; es gibt keinen richtigen und falschen Standort der Referenzelektrode. Die Position hat allerdings einen Einfluss auf die Auswertung der Messantwort. Aus praktischen Gründen, sowie möglichen Einflüssen von Nebenkorrosionsstellen erscheint es am sinnvollsten, wenn die Referenzelektrode direkt im Zentrum der Gegenelektrode und damit direkt über der Hauptkorrosionsstelle positioniert wird. Die Gegenwart von Nebenkorrosionsstellen kann in der Praxis a priori nicht immer ausgeschlossen werden.

Messstrom und Dauer

Als Faustregel soll der während des galvanostatischen Pulses aufgeprägte Strom, I_{app}, in der Grössenordnung des Korrosionsstroms, allenfalls auch etwas höher liegen (um Faktor 2–3). Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass die Richtung der Pulsmessung, d.h. kathodisch oder anodisch, keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis hat. Aus Gründen der Redundanz kann es vorteilhaft sein, die Pulsmessung sowohl anodisch als auch kathodisch durchzuführen, allenfalls mit je zwei leicht variierenden Stromstärken. Durch mehrere Messungen kann die Messgenauigkeit erhöht werden, weil dies es erlaubt, einzelne Ausreisser zu identifizieren.

Betreffend die Dauer des Pulses hat sich gezeigt, dass zu kurze Pulse (<10 s) und zu lange Pulse (>60 s) aus diversen Gründen nicht ideal sind. Gestützt darauf erachten wir eine Pulsdauer von 20 s als gut geeignet, sowohl punkto Effizienz der Messung in der Praxis (idealerweise möglichst kurz), als auch hinsichtlich einer sinnvollen Auswertung der akquirierten Daten (erschwert bei kurzen Messungen).

Auswertung

Die Systemantwort (Spannung vs. Zeit) galvanostatischer Pulsmessungen kann mit einer einfachen Exponentialgleichung der Form von Glg. (15) adäquat gefittet werden:

$$U(t) = K_0 + K_1 \cdot exp(K_2 \cdot t)$$

Die Koeffizienten K_0, K_1 und K_2 haben dabei keine direkte physikalische Bedeutung, auch wenn dies in anderen Arbeiten teilweise so interpretiert wird. So ist K_0 nicht der «ohmsche

Spannungsfall» und K_1 ist nicht der «Polarisationswiderstand». Die detaillierten Gründe dafür sind in [13, 14] dargelegt.

Dennoch kann anhand der Koeffizienten des Fits (primär K_1) der Korrosionsstrom ermittelt werden. In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Auswerteverfahren untersucht. Die Ansätze zur Auswertung sind in Tabelle 3 zusammengefasst, und die Unterschiede hervorgehoben. Die voll-empirische (a) und die halb-empirische Auswertung mit konstanten Faktoren (b) führen zu vergleichbaren Ergebnissen. Demgegenüber reduziert die Auswertung mit fallspezifisch bestimmten Faktoren φ und χ die Messunsicherheit bei einigen Fällen erheblich, insbesondere bei jenen, in welchen die Korrosionsgeschwindigkeit mit dem voll-empirischen Ansatz bzw. mit konstanten Faktoren im halb-empirischen Ansatz deutlich überschätzt wird. Während mit diesen Ansätzen etwa in Beton in Einzelfällen der Korrosionsstrom um Faktor 2–10 überschätzt wird, kann diese Überschätzung mit der fallspezifischen Bestimmung von φ und χ auf einen Faktor von höchstens 2 reduziert werden.

Dennoch sei erwähnt, dass die fallspezifische Bestimmung von φ und χ in der Mehrheit der untersuchten Fälle – namentlich derer in welcher die Messunsicherheit bereits kleiner als ca. 2 ist – nur eine unwesentliche Verbesserung bewirkt. Auch die voll-empirische (a) und die halb-empirische Auswertung mit konstanten Faktoren (b) weisen aus Sicht der Praxisanwendung bereits relativ geringe Messunsicherheiten auf. Bei den Messungen in Beton wurden mit diesen Ansätzen der wahre Korrosionsstrom in den meisten Fällen max. um 50% unter- bzw. um Faktor 4 überschätzt. Bei den Versuchen in Lösung war die Messunsicherheit naturgemäss geringer.

Störeinflüsse

Als mögliche Störeinflüsse auf die oben beurteilten Methoden wurde in diesem Projekt folgendes untersucht:

- Überdeckung
- Anodengrösse
- Elektrolytleitfähigkeit
- lokale Widerstandsverhältnisse an der Korrosionsstelle (z.B. Gegenwart eines grossen Gesteinskorns)
- Gegenwart einer Nebenkorrosionsstelle

Es wird als äusserst positiv beurteilt, dass diese potenziellen Störfaktoren keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse haben. So müssen diese Störfaktoren bei der Anwendung des Messverfahrens generell nicht speziell berücksichtigt werden, was die Anwendbarkeit in der Praxis vereinfacht.

Die Anodengrösse hat auf die Messung des Korrosionsstroms I_{cor} zwar kaum einen Einfluss, sie ist natürlich aber relevant, wenn der Korrosionsstrom in eine Korrosionsgeschwindigkeit (flächenbezogener Korrosionsstrom bzw. Materialabtrag pro Zeit) umgerechnet werden soll. Die Anodengrösse bleibt bei zerstörungsfreien Messungen an Beton grundsätzlich unbekannt. Sie kann gegenwärtig nur durch Freilegen der Bewehrung (Sondieröffnung) ermittelt werden. Auch wenn dies unbefriedigend ist, sei an dieser Stelle erwähnt dass das Erstellen von einzelnen Sondieröffnungen auch bei anderen zerstörungsfreien Messverfahren wie etwa der Potenzialmessung (SIA Merkblatt 2006:2013) erforderlich ist.

Faradaysche Gleichrichtung

Der Effekt der Faradayschen Gleichrichtung erlaubt präzise das Lokalisieren von Korrosionsstellen. Aufgrund des deutlichen Messsignals ist es auch denkbar, dass diese Methode genutzt werden könnte, um die Grösse der Anode abzuschätzen. Weiter scheint ein Zusammenhang zwischen dem Gleichrichtungseffekt und dem Korrosionsstrom zu bestehen. Zu diesen Fragen sind allerdings weitere Untersuchungen erforderlich.

7 Anwendung in der Praxis und Ausblick

Anwendung in der Zustandserfassung

Gestützt auf die Erkenntnisse dieser Arbeit betrachten wir die Messung der Korrosionsgeschwindigkeit mittels der vorgeschlagenen Methodik als sinnvolle Ergänzung zu anderen Messverfahren der Zustandserfassung von Stahlbetonbauwerken. Insbesondere in Kombination mit der Potenzialmessung kann die Messung der Korrosionsgeschwindigkeit eine verfeinerte Beurteilung des Zustands von korrodierenden Stahlbetonbauwerken erlauben. Während sich die Potenzialmessung für eine effiziente und flächendeckende Anwendung eignet, dürfte sich die Messung der Korrosionsgeschwindigkeit eher für eine punktuelle Anwendung eignen. Eine mögliche Strategie wäre es, basierend auf Potenzialmessungen kritische Bereiche zu identifizieren um dann an diesen «Korrosionsherden» zusätzlich punktuell Messungen der Korrosionsgeschwindigkeit durchzuführen. Dies würde es erlauben, die im Merkblatt SIA 2006:2013 «Planung, Durchführung und Interpretation der Potenzialmessung an Stahlbetonbauten» in Pkt. 4.6.2 geforderte Prognose der Korrosionsgeschwindigkeit bzw. der Zustandsentwicklung auf eine bessere, d.h. quantitative Datengrundlage abzustützen als dies heute mit den tendenziell vagen, qualitativen Ansätzen der Fall ist.

Für beide Messverfahren ist in der Praxis jedoch stets zu bedenken, dass es sich um Momentaufnahmen handelt. Sowohl die korrodierenden Bereiche (Potenzialmessung) als auch die Geschwindigkeit des Korrosionsprozesses (Messung der Korrosions-geschwindigkeit) variieren mit saisonalen Schwankungen der Temperatur, Feuchte, etc. Dies gilt es bei der Interpretation der Messergebnisse zu berücksichtigen.

Für die Durchführung der Messung haben wir in dieser Arbeit konkrete Empfehlungen für den Messaufbau gemacht, ebenso für die Auswertung. Die in dieser Arbeit vorgeschlagene Methodik umfasst verschiedene Ansätze, die es erlauben, den Messaufwand fallweise den Anforderungen anzupassen. Der vollempirische Ansatz bzw. der halb-empirische Ansatz mit konstanten Faktoren sind mit relativ bescheidenem Aufwand anwendbar. Hierbei muss jedoch in Kauf genommen werden, dass der Korrosionsstrom möglicherweise um einen Faktor 2 oder höher (bis zu 10) überschätzt wird. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen haben jedoch gezeigt, dass dies nur in Ausnahmefällen der Fall war. Die Messunsicherheit kann eingeschränkt werden, wenn die Faktoren φ und χ fallspezifisch bestimmt werden, was jedoch zusätzliche Messungen (etwa den spezifischen elektrischen Betonwiderstand) und Informationen (Bewehrungsgehalt) bedingt. Gemäss den hier durchgeführten Messungen wird der wahre Korrosionsstrom dann maximal mit Faktor 2 überschätzt. Im Vergleich zu herkömmlichen Messverfahren, ist dies eine bedeutende Steigerung der Genauigkeit (vgl. Kapitel 1).

Abschliessend sei an dieser Stelle erwähnt, dass die hier vorgeschlagene Methodik sich von jener unterscheidet, die in kommerziellen Geräten integriert ist. Beispiele sind die Geräte GECOR 6 und GalvaPulse. Ein wesentlicher Unterschied ist, dass der hier vorgeschlagene Ansatz keine «current confinement» Ansätze verfolgt [11]. Ausserdem unterscheidet sich die Auswertung grundlegend. Auch wenn der hier verwendete «voll-empirische» Ansatz (Glg. 21) mit der in der Literatur [7] verbreiteten Glg. (1) mathematisch identisch ist, so fusst die Formel auf einem komplett anderen konzeptionellen Verständnis. Während traditionell davon ausgegangen wird, dass sich aus dem Fitten des Pulses mit einem elektrischen Ersatzschaltbild der Polarisationswiderstand ermitteln lässt, schlagen wir vor, von dieser Bezeichnung (Polarisationswiderstand) abzurücken, weil sie den Eindruck verleiht, es handle sich hierbei um eine wohldefinierte Grösse. Wie in [13, 14] detailliert dargelegt ist das jedoch bei der lokalen Korrosion nicht der Fall. Gründe sind einerseits die signifikante Abhängigkeit von $\Delta E/\Delta I$ vom Standort der Referenzelektrode, andererseits der Beitrag der zeitlichen Umverteilung des elektrischen Feldes im Elektrolyten. Gleichung (21) basiert auf dem Ansatz, dass dennoch zwischen Fitting-Koeffizient K_1, welchen man aus dem Exponentialfit gemäss Glg. (15) erhält, und dem Korrosionsstrom eine invers-proportionale Beziehung besteht. Die Proportionalitätskonstante α ist jedoch eine komplett empirische Konstante. Damit unterscheidet sich das Verständnis grundlegend von Glg. (1), in welchem die entsprechende Proportionalitätskonstante als «Stern-Geary-Konstante» verstanden wird.

Ausblick und weitere Forschungsarbeiten

Im Gegensatz zum voll-empirischen Ansatz, in welchem die oben erwähnte Proportionalitätskonstante aus empirischer Kalibrierung stammt, basiert der in dieser Arbeit vorgeschlagene halb-empirische Ansatz auf theoretisch fundierten Zusammenhängen (Glg. 27 oder 28) und Parametern (φ, β_A), welche eine physikalische Bedeutung aufweisen, sowie dem Korrekturfaktor χ. Insbesondere was letzteren anbelangt sehen wir Potenzial, mit künftigen Forschungsarbeiten zu einem besseren Ansatz als die von uns vorgeschlagene Glg. (33) zu gelangen. Diese könnten die komplexen Einflüsse (Geometrie des Bauteils, Geometrie der Bewehrung, möglicherweise inhomogener elektrischer Widerstandsverteilung, etc.), welche den Rahmen der vorliegenden Untersuchungen überstiegen hätten, besser beleuchten und berücksichtigen.

Künftige Forschungsarbeiten sollten auch den Effekt der Faradayschen Gleichrichtung weiter untersuchen. Wir sehen in diesem Effekt ein Potenzial nicht nur für die Ortung von Korrosionsstellen, sondern möglicherweise auch in der Bestimmung der Anodengrösse sowie der Korrosionsgeschwindigkeit.

Glossar

Begriff	Bedeutung
Anode	Korrosionsstelle. Dies ist der Ort auf der Bewehrung, an welchem die elektrochemische Reaktion der anodischen Eisenauflösung auftritt. An dieser Stelle geht Stahl in Lösung, d.h. es erfolgt lokaler Verlust an Stahlquerschnitt. Die Anode ist Teil des Makroelements. Anoden sind üblicherweise um ein Vielfaches kleiner als die im Makroelement wirkenden Kathoden. Dieses hohe Flächenverhältnis kann lokal zu sehr hohen Abtragsraten führen.
Eigenkorrosion	Bezeichnet den Anteil der Korrosion, welcher an der Anode ohne Makroelementwirkung abläuft.
Fortschrittsphase	Der Teil der Lebensdauer eines Bauwerks nach der Initiierung der Korrosion, das heisst die Phase über die der Verlust an Stahlquerschnitt zunimmt und andere korrosionsbedingte Schädigungen (Bildung von Rostfahnen, Rissen, Abplatzungen) auftreten.
Gegenelektrode	Abkürzung CE (counter electrode). Dies bezeichnet eine Hilfselektrode, die zur Einleitung des Stroms in das System verwendet wird. Die Gegenelektrode wird üblicherweise extern und für die Messung temporär auf der Betonoberfläche aufgesetzt.
Initiierungsphase	Der Teil der Lebensdauer eines Bauwerks, in welchem noch keine Korrosion auftritt, aber Transport von korrosiven Substanzen durch die Betonüberdeckung zum Bewehrungsstahl erfolgt.
Kathode	Damit sind umfassend alle (passiven) Bereiche der Bewehrung gemeint, an welchen kathodischen Teilreaktionen auftreten. In der Makroelementkorrosion im Stahlbeton wirkt die passive Bewehrung je nach Abstand zur Anode (und anderen Faktoren) in unterschiedlichem Grad kathodisch. Die Betrachtung der passiven Bewehrung als „eine Kathode“ ist damit eine starke Vereinfachung der Realität, in welcher die Kathodenbereiche grundsätzlich in unendlich grosser Zahl unterschiedlich wirken.
Korrosions-geschwindigkeit	Geschwindigkeit mit welcher der Korrosionsprozess abläuft, d.h. die Geschwindigkeit mit welcher der Querschnitt des Bewehrungsstahls reduziert wird. Dies kann entweder anhand einer Abtragsrate in mm/y ausgedrückt werden; oder elektrochemisch in Form von Korrosionsstrom pro Fläche, beispielsweise in µA/cm^2. Die Korrosionsgeschwindigkeit errechnet sich aus dem Korrosionsstrom, dividiert durch die Fläche der Anode.
Korrosionsstrom	Dies ist der total auftretende Strom der elektrochemischen Reaktion der Eisenauflösung (Einheit A, mA, oder µA). Der Korrosionsstrom setzt sich zusammen aus dem Makroelementstrom und dem Eigenkorrosionsstrom.
LPR	„Linear polarization resistance“, deutsch: Polarisationswiderstand. Bezeichnung für das Verhältnis aus Spannungsänderung und Strom, welches bei der Stimulation des korrodierenden Systems auftritt. Diese Grösse ist nur bei der gleichförmigen Korrosion wohldefiniert; bei lokaler Korrosion ist sie komplett abhängig vom Standort der Referenzelektrode in Bezug auf das korrodierende System und auf die Gegenelektrode.
Makroelement	Bezeichnet das galvanische Element zwischen den anodisch und kathodisch agierenden Bereichen.
Makroelementstrom	Stromfluss zwischen anodischen und kathodischen Bereichen.

Literaturverzeichnis

1. Tuutti, K., *Corrosion of steel in concrete*. 1982, Swedish Cement and Concrete Research Institute: Stockholm.
2. Polder, R.B., Peelen, W.H.A., and Courage, W.M.G., *Non-traditional assessment and maintenance methods for aging concrete structures – technical and non-technical issues.* Materials and Corrosion, 2012. 63 (12), p. 1147-1153.
3. Schiegg, Y., Audergon, L., Böhni, H., et al., *On-line monitoring of corrosion in reinforded concrete structures, Corrosion of reinforcement in concrete.*
4. Schiessl, P. and Raupach, M., *Monitoring system for the corrosion risk for steel in concrete.* Concrete International, 1992 (7), p. 52-55.
5. Schiegg, Y. and Böhni, H., *Online Monitoring der Korrosion an Stahlbetonbauwerken.* Beton- und Stahlbetonbau, 2000. 95 (2), p. 92-103.
6. Norm, *Planung, Durchführung und Interpretation der Potenzialmessung an Stahlbetonbauten*. 2013.
7. Andrade, C. and Alonso, C., *RILEM TC 154-EMC: Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion: Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method.* Materials and Structures, 2004. 37, p. 623-643.
8. Andrade, C. and González, J.A., *Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements.* Materials and Corrosion, 1978. 29, p. 515-519.
9. Liu, Y. and Weyers, E.W., *Comparison of guarded and unguarded linear polarization CCD devices with weight loss measurements.* Cement and Concrete Research, 2003. 33, p. 1093-1101.
10. Law, D.W., Cairns, J., Millard, S.G., et al., *Measurement of loss of steel from reinforcing bars in concrete using linear polarisation resistance measurements.* NDT&E International, 2004. 37, p. 381-388.
11. Nygaard, P.V., Geiker, M.R., and Elsener, B., *Corrosion rate of steel in concrete: evaluation of confinement techniques for on-site corrosion rate measurements.* Materials and Structures, 2009. 42, p. 1059-1076.
12. Stern, M. and Geary, A.L., *Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves.* Journal of the Electrochemical Society, 1957. 104 (1), p. 56-63.
13. Angst, U. and Büchler, M., *Optimierung und Validierung von Verfahren zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit in Stahlbeton. Forschungsprojekt ASTRA/AGB 2011/013. VSS Bericht Nr. 670.*, 2015.
14. Angst, U. and Büchler, M., *On the applicability of the Stern–Geary relationship to determine instantaneous corrosion rates in macro-cell corrosion.* Materials and Corrosion / Werkstoffe und Korrosion, 2015. 65, p. 1017 - 1028.
15. Wagner, C. and Traud, W., *Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch die Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden.* Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 1938. 44 (7), p. 391-454.
16. Hornbostel, K., Angst, U.M., Elsener, B., et al., *On the limitations of predicting the ohmic resistance in a macro-cell in mortar from bulk resistivity measurements.* Cement and Concrete Research, 2015. 76, p. 147–158.
17. Asakura, S. and Nobe, K., *Electrodissolution Kinetics of Iron in Chloride Solutions: Part I . Neutral Solutions* Journal of the Electrochemical Society, 1971. 118, p. 13-18.
18. McCafferty, E., *Introduction to Corrosion Science*. 2010, New York: Springer Science+Business Media, LLC.
19. Angst, U. and Elsener, B., *On the Applicability of the Wenner Method for Resistivity Measurements of Concrete.* ACI Materials Journal, 2014. 111 (6), p. 661-672.
20. Sengul, O. and Gjørv, O.E., *Electrical Resistivity Measurements for Quality Control during Concrete Construction.* ACI Materials Journal, 2008. 105 (6), p. 541-547.
21. Polder, R., *RILEM TC 154-EMC: Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion - Test methods for on site measurement of resistivity of concrete.* Materials and Structures, 2000. 33, p. 603-611.

Projektabschluss

Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Strassen ASTRA

FORSCHUNG IM STRASSENWESEN DES UVEK

Version vom 09.10.2013

Formular Nr. 3: Projektabschluss

erstellt / geändert am: 29.4.2019

Grunddaten

Projekt-Nr.:	AGB 2015/009
Projekttitel:	Elektrochemische Erfassung der Korrosionsgeschwindigkeit bei lokaler Korrosion in Stahlbeton
Enddatum:	29.4.2019

Texte

Zusammenfassung der Projektresultate:

Zur Abschätzung der Restnutzungsdauer von Stahlbetonbauwerken ist die Bewehrungskorrosion einer der wichtigsten Parameter. Daher sind genauere Verfahren zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit erforderlich. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der chlorid-induzierten Korrosion, die typischerweise der Makroelementkorrosion entspricht. Dabei führt das Flächenverhältnis (kleine Anode, grosse Kathode) tendenziell zu hohen Makroelementströmen, was sich in lokal hohen Abtragsraten (Stahlquerschnittsverlust) äussert.

In dieser Arbeit wurde die Methodik der elektrochemischen Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit weiterentwickelt, sodass sie bei chlorid-induzierter und damit lokaler Bewehrungskorrosion (Makroelementkorrosion) verlässliche Aussagen erlaubt. Dies war notwendig, weil das Vertrauen in die herkömmlichen Verfahren aufgrund von diversen in der Literatur hervorgehobenen Schwächen mangelt.

Die Optimierung bzw. Entwicklung der Methodik wurde in dieser Arbeit basierend auf theoretischen Überlegungen, sowie anhand von experimentellen Messungen an Modellsystemen (elektrische Ersatzschaltbilder, Versuche in Lösung, Versuche in Beton) vorgenommen. Auf Basis der Erkenntnisse wurden Empfehlungen für die Messgeometrie und die Durchführung der Messung gemacht. Verschiedene Auswertemöglichkeiten – von einem komplett empirischen bis hin zu einem komplexen, auf Basis von theoretischen Überlegungen entwickelten Verfahren – wurden angewandt und verglichen.

Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass die galvanostatische Pulsmessung ein robustes Verfahren ist um den Korrosionsstrom auch bei der lokalen Korrosion im Beton zerstörungsfrei zu ermitteln. So hat sich gezeigt, dass mögliche Störeinflüsse wie die variierende Überdeckung, die Anodengrösse, die Elektrolytleitfähigkeit, die Gegenwart eines Gesteinskorns vor der Anode, sowie die Gegenwart von Nebenkorrosionsstellen keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse haben. So müssen diese Störfaktoren bei der Anwendung des Messverfahrens generell nicht speziell berücksichtigt werden, was die Anwendbarkeit in der Praxis vereinfacht.

Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Strassen ASTRA

Zielerreichung:

Ziel dieses Projekts war es, die Methodik der elektrochemischen Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit zu optimieren bzw. weiterzuentwickeln, so dass sie bei chlorid-induzierter und damit lokaler Bewehrungskorrosion (Makroelementkorrosion) verlässliche Aussagen erlaubt. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die Bedingungen, unter welchen mit dieser Methode eine verlässliche Aussage getroffen werden kann, zu charakterisieren.

Diese Ziele konnten vollumfänglich erreicht werden. Die Arbeit erlaubte konkrete Empfehlungen für die Anwendung und Umsetzung der elektrochemischen Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit in der Praxis (s. unten).

Folgerungen und Empfehlungen:

Der vorliegende Schlussbericht enthält konkrete Empfehlungen zur Messgeometrie, Messdurchführung und insbesondere zur Auswertung der Messdaten (dem kritischsten der im Sachstand offenen Punkte).

Gestützt auf die Erkenntnisse dieser Arbeit betrachten wir die Messung der Korrosionsgeschwindigkeit mittels der vorgeschlagenen Methodik als sinnvolle Ergänzung zu anderen Messverfahren der Zustandserfassung von Stahlbetonbauwerken. Insbesondere in Kombination mit der Potenzialmessung kann die Messung der Korrosionsgeschwindigkeit eine verfeinerte Beurteilung des Zustands von korrodierenden Stahlbetonbauwerken erlauben.

Publikationen:

Bisher noch keine. Mindestens eine Veröffentlichung in einer Fachzeitschrift ist nach Projektabschluss geplant.

Der Projektleiter/die Projektleiterin:

Name: Büchler Vorname: Markus

Amt, Firma, Institut: Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz

Unterschrift des Projektleiters/der Projektleiterin:

Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Strassen ASTRA

FORSCHUNG IM STRASSENWESEN DES UVEK

Formular Nr. 3: Projektabschluss

Beurteilung der Begleitkommission:

Beurteilung:

Mit dieser Arbeit konnten wichtige offene Fragen hinsichtlich der zerstörungsfreien Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit an Stahlbetonbauwerken geklärt werden. Die daraus resultierende, vorgeschlagene Methodik bildet eine wertvolle Ergänzung zu den bereits verfügbaren Messverfahren für die Zustandsbeurteilung von Stahlbetonbauwerken.

Umsetzung:

Die vorgeschlagene Methodik zur elektrochemischen Messung der Korrosionsgeschwindigkeit ist im vorliegenden Schlussbericht detailliert beschrieben und kann von im Fachbereich der Dauerhaftigkeit/Korrosion von Stahlbetonbauwerken kundigen Ingenieurinnen und Ingenieuren umgesetzt werden.

weitergehender Forschungsbedarf:

Die Zustandsentwicklung bestehender, potenziell korrodierender Stahlbetonbauwerke bleibt weiterhin ein aktuelles und wichtiges Forschungsthema.

Einfluss auf Normenwerk:

Zum aktuellen Zeitpunkt keinen

Der Präsident/die Präsidentin der Begleitkommission:

Name: Käser Vorname: Martin

Amt, Firma, Institut: Baudirektion Kanton Zürich. Tiefbauamt

Unterschrift des Präsidenten/der Präsidentin der Begleitkommission:

M. Käser

Forschung im Strassenwesen des UVEK: Formular 3 **Seite 3 / 3**

Verzeichnis der Berichte der Forschung im Strassenwesen

Das Verzeichnis der in der letzten Zeit publizierten Schlussberichte kann unter www.astra.admin.ch heruntergeladen werden.