

1

97. Jahrgang
Januar 2020, S. 21 – 31
ISSN 0932-8351

Sonderdruck

Bautechnik

Zeitschrift für den gesamten Ingenieurbau



Untersuchungen zum korrosionsauslösenden Chloridgehalt an nicht rostendem ferritischem Betonstahl in Mörtel

Gino Ebell
Andreas Burkert
Tobias Günther
Gerd Wilsch

Untersuchungen zum korrosionsauslösenden Chloridgehalt an nicht rostendem ferritischem Betonstahl in Mörtel

Der maßgebliche Korrosionsschutz von nicht rostendem Stahl in Beton basiert, anders als bei unlegiertem Betonstahl, auf der Ausbildung einer Chromoxidschicht. Die Chromoxidschicht ist in alkalischem und in karbonatisiertem Beton beständig, so dass nicht rostende Stähle in einem passiven Zustand vorliegen. Die Initiierung von Lochkorrosionserscheinungen ist dagegen auch an nicht rostenden Stählen in Beton möglich. Der korrosionsauslösende Chloridgehalt ist neben dem Gehalt an Legierungselementen (insbesondere dem Chromgehalt) und der Oberflächenbeschaffenheit auch vom Konzentrationsverhältnis von OH^- zu Cl^- im Elektrolyten abhängig. Daher ist prinzipiell zu erwarten, dass in karbonatisierten Betonen geringere Chloridgehalte Korrosion initiieren können als in Betonen mit höheren pH-Werten. Dies gilt in besonderem Maße für nicht rostende Betonstähle mit geringen Chromgehalten, wie z. B. Produkte aus dem Werkstoff 1.4003 (X2CrNi12) mit seiner im Vergleich zu den Standardausteniten geringen Beständigkeit. Um den kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt am Beispiel eines am Markt verfügbaren ferritischen Chromstahls zu bestimmen, wurden an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) umfangreiche Untersuchungen zu beschleunigten Korrosionsversuchen in alkalischen und karbonatisierten Mörteln durchgeführt. Mittels Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) konnten die korrosionsauslösenden Chloridgehalte im Phasengrenzbereich Betonstahl–Mörtel ermittelt werden.

Stichworte Korrosion; Betonstahl, nicht rostender; LIBS; Chloridgehalt, kritischer

Determination of the corrosion-inducing chloride content of stainless ferritic reinforcing steels in mortar

The corrosion protection mechanism for stainless steel in concrete is different than for unalloyed steel. In carbonated concrete, stainless steels are in a passive state and do not have any uniform corrosion. The chloride content for the initiation of pitting corrosion on stainless steels in concrete depends not only on the content of alloying elements (above all chromium) and the surface condition. It also depends on the concentration ratio between OH^- and Cl^- in the electrolyte. It can be expected that lower chloride contents can initiate corrosion in carbonated concretes than in concretes with higher pH values. This applies especially to stainless steel with low chromium contents such as products made of the material 1.4003 (X2CrNi12). In order to determine the critical corrosion-inducing chloride content using the example of a pickled ferritic chromium steel available on the market, extensive laboratory tests were carried out at the Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM). In accelerated corrosion tests in alkaline and carbonated mortars, the critical chloride contents in the phase boundary between reinforcing steel and mortar were determined and evaluated by means of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS).

Keywords corrosion; stainless steel reinforcement; LIBS; critical chloride content

1 Korrosion und Korrosionsschutz von Stahl in Beton

1.1 Unlegierter Betonstahl

Der Korrosionsschutz von unlegiertem Stahl in Beton beruht auf der Ausbildung einer schützenden Passivschicht aus Eisenoxiden und Eisenhydroxiden, die sich infolge einer starken, aber nur kurzzeitigen Korrosion der Stahloberfläche nach dem Kontakt mit dem alkalischen Beton ausbildet. Neben der Ausbildung ist auch die Aufrechterhaltung dieser Passivschicht an eine stabile alkalische Porenlösung mit einem pH-Wert > 9 gebunden. Der Korrosionsschutz ist nur dann sichergestellt, wenn die gesamte Stahloberfläche vollständig, über die gesamte Nutzungsdauer von diesem alkalischen Milieu umgeben ist. In Abhängigkeit von der Betonqualität, der Bauausführung und der konstruktiven Gestaltung kann durch die Umgebungsbedingungen die passivierende Wirkung der Betonporenlösung aufgehoben werden. So kann durch

den Kohlendioxidgehalt der Luft eine Karbonatisierung des den Stahl umgebenden Betons eintreten, in deren Folge der pH-Wert der Betonporenlösung den für die Aufrechterhaltung der Passivität notwendigen Bereich unterschreitet. Neueste Untersuchungen zeigen, dass sich die Karbonatisierung in Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen, dem verwendeten Zement bzw. den Betonzusatzstoffen und der Betondruckfestigkeit auf eine Randzone von 2 mm bis max. 16 mm innerhalb der ersten fünf Jahre beschränkt [1]. Durch eine expositionsabhängige Betondeckung und -druckfestigkeit soll sichergestellt werden, dass die Karbonatisierungsfrent während der Nutzungsdauer die äußere Bewehrungslage nicht erreicht. Eine weitere Möglichkeit für die Depassivierung der Bewehrung stellt der Zutritt von Chlorionen (Chloriden) dar. Beim Erreichen eines kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalts bzw. eines bestimmten kritischen Konzentrationsverhältnisses $c(\text{OH}^-)/c(\text{Cl}^-)$ wird der passive Zustand der Bewehrung örtlich aufgehoben

und es kann zu fortschreitenden Korrosionsreaktionen kommen [2, 3]. Auch gegenüber dieser Exposition wird durch geeignete betontechnologische Parameter und eine ausreichende Betondeckung die Dauerhaftigkeit des Korrosionsschutzes über die Nutzungsdauer sichergestellt.

Die aus der langjährigen Kenntnis der Zusammenhänge abgeleiteten normativen Forderungen zur Sicherstellung der Dauerhaftigkeit des Korrosionsschutzes im Stahlbetonbau führen dazu, dass die in der Praxis dennoch regelmäßig zu beobachteten Schäden fast ausschließlich auf Mängel bei der Bauausführung zurückzuführen sind. Minderdeckungen, Gefügestörungen infolge von Verdichtungsfehlern, Fremdkörpereinschlüsse, fehlerhafte Wasserführung, unplanmäßige Rissbreiten, undichte Fugen usw. sind häufige Gründe für einen frühzeitigen Sanierungsbedarf an Stahlbetonbauwerken infolge von Korrosionserscheinungen an der Stahlbewehrung.

1.2 Nicht rostender Betonstahl

Anders als beim unlegierten Betonstahl basiert der maßgebliche Korrosionsschutz von nicht rostendem Stahl in Beton auf der Ausbildung einer Chromoxidschicht. An der Oberfläche nicht rostender Stähle bildet sich, bei ausreichendem Feuchte- und Sauerstoffangebot, aufgrund von starker, aber kurzzeitiger Metallauflösung eine Chromoxidschicht, die sog. Passivschicht, aus. Der Werkstoff ist nach Ausbildung der Passivschicht vor weiterem Angriff geschützt. In alkalischem Beton und auch in karbonatisiertem Beton sind nicht rostende Stähle in einem passiven Zustand und erfahren keine flächigen Korrosionserscheinungen infolge Karbonatisierung [4]. Auf der Oberfläche von nicht rostenden Stählen können vorwiegend durch die Anwesenheit von Chlorionen in wässrigen Elektrolyten Störungen der Passivschicht initiiert werden und Korrosionserscheinungen in Form von Lochkorrosion auftreten. Die Korrosionsgefährdung steigt dabei mit steigender Konzentration der Chlorionen. Die Initiierung von Lochkorrosionserscheinungen an nicht rostenden Stählen in Beton und der dafür notwendige korrosionsauslösende Chloridgehalt ist, neben dem Chromgehalt des Werkstoffs und ggf. weiteren Legierungselementen, ebenso wie bei unlegierten Betonstählen vom Konzentrationsverhältnis $c(\text{OH}^-)/c(\text{Cl}^-)$ im Elektrolyten abhängig [5]. Im Falle von Beton als Elektrolyt ist

der pH-Wert der Betonporenlösung maßgebend. Das bedeutet, dass in karbonatisierten Betonen geringere Chloridgehalte Korrosion initiieren können als in Betonen mit höheren pH-Werten. Aufgrund der legierungsabhängig geringen Chloridtoleranz von nicht rostenden Betonstählen mit geringem Chromgehalt muss diesem Zusammenhang besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

2 Probekörper- und Versuchsaufbau

Für die Herstellung der Probekörper wurden sowohl variierende Betonstahldurchmesser (8 mm und 10 mm) als auch geschweißte Mattenkreuze verwendet, alle Proben sind werkseitig gebeizt. Die Verwendung der Mattenkreuze, mit einem Stabdurchmesser von 8 mm, wurde zur Untersuchung eines möglichen Einflusses der Kontaktschweißnaht auf den kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt gewählt. Um eine Validierung der ermittelten korrosionsauslösenden Chloridgehalte für die Mattenkreuze zu ermöglichen, wurden auch 8-mm-Stabstähle untersucht. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung wurden die Betonstähle aus Werkstoff 1.4003 mit 8 mm und 10 mm Durchmesser mittels Funktenspektrometer vom Typ Spektrum M8 der Firma Spectrolab untersucht. Die Mittelwerte der Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt und entsprechen den in DIN EN 10088-1:2014 [6] gegebenen Anforderungen.

Die Abmessungen der Betonstahlprobekörper und der Querschnitt der fertigen Mörtelzylinder sind in Bild 1 dargestellt. Die elektronenleitende Verbindung erfolgt abweichend vom Grundwerkstoff durch einen höher legierten Draht aus dem Werkstoff 1.4571, der an den Stabstählen, anders als bei den Mattenkreuzen, mittels Punktschweißverfahren mit dem Grundwerkstoff verbunden wird. Die Mattenkreuze werden aufgrund des höheren Gewichts gegenüber den Stabstählen mittels Wolfram-Inertgasschweißverfahren verbunden. Zur Vermeidung einer Korrosionsinitiierung an den Stirnflächen des Betonstahls bzw. den Schweißnähten wurden diese Bereiche gebeizt und passiviert. Die Wirksamkeit der Nachbearbeitung wurde in vorhergehenden elektrochemischen Lösungsversuchen verifiziert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die gewählte Nachbearbeitung die Korrosionsbeständigkeit gegenüber der Walzoberfläche der Betonstahlproben so weit erhöht, dass diese Bereiche das Messergebnis

Tab. 1 Chemische Analyse des Betonstahls aus dem Werkstoff 1.4003 im Durchmesser 8 mm und 10 mm
Chemical analysis of reinforcing steel from material 1.4003 in diameter 8 mm and 10 mm

| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | Ni | Al | Cu | Nb | Ti | V | Fe |
|--------------------|------|------|------|------|------|-------------|------|-----------|------|------|---------|------|------|-------|
| | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| 1.4003 8 mm | 0,02 | 0,73 | 0,53 | 0,02 | 0,00 | 12,32 | 0,05 | 0,53 | 0,01 | 0,04 | < 0,005 | 0,01 | 0,05 | 85,68 |
| 1.4003 10 mm | 0,02 | 0,71 | 0,59 | 0,02 | 0,00 | 12,17 | 0,05 | 0,53 | 0,01 | 0,05 | < 0,005 | 0,01 | 0,05 | 85,78 |
| 1.4003 normativ | 0,03 | 1,00 | 1,50 | 0,04 | 0,05 | 10,50–12,50 | – | 0,30–1,00 | – | – | 0,03 | – | – | / |

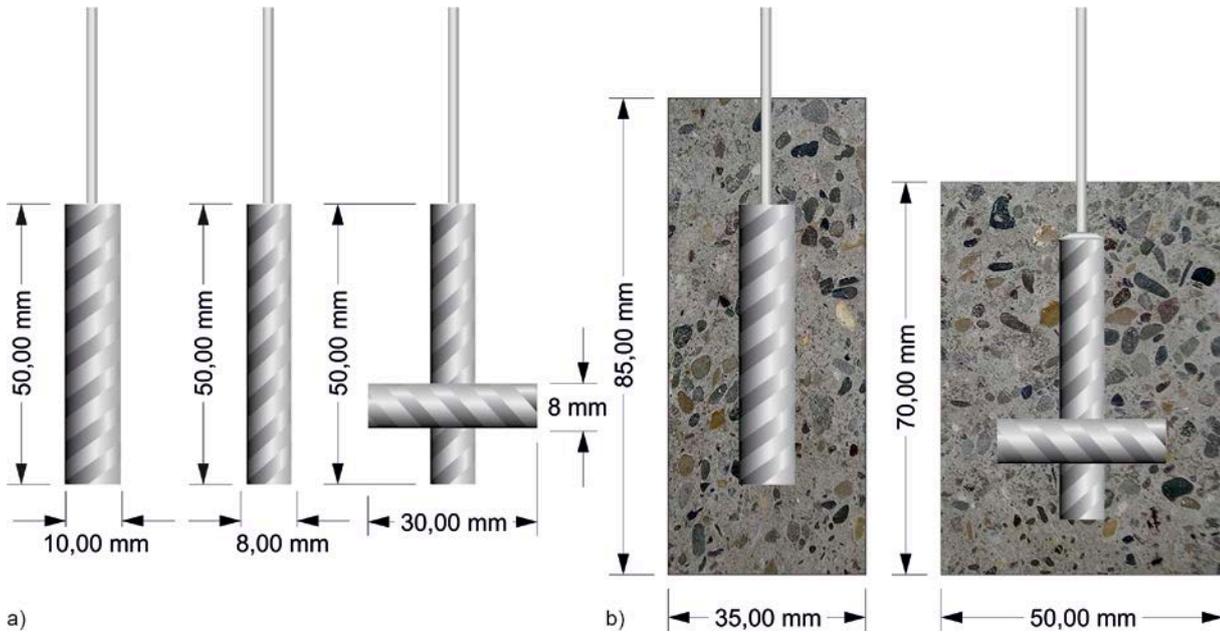


Bild 1 Schematische Darstellung a) der Arbeitselektroden und b) des Probekörperaufbaus
Schematic representation of a) the working electrodes and b) the specimen assembly

nicht beeinflussen können. Der Mörtel zur Herstellung der Probekörper wurde gemäß DIN EN 196 [7] hergestellt, als Bindemittel ist ein CEM I 42,5 N verwendet worden. Die max. Betondeckung beträgt 12,5 mm.

Die Probenbezeichnung für die Stabstähle in alkalischem Mörtel besteht aus der Werkstoffnummer, dem Durchmesser und einer fortlaufenden Nummerierung „1.4003_10_01“, für die Mattenkreuze wird ein k vorangestellt und es entfällt der Stabdurchmesser „k_1.4003_01“. Handelt es sich um karbonatisierte Proben, so wird zwischen Durchmesser und fortlaufender Nummerierung beim Stabstahl, oder zwischen Werkstoff und fortlaufender Nummerierung beim Mattenkreuz, ein „car“ eingefügt „1.4003_10_car_01“.

Nach Herstellung der Probekörper wurden diese 24 h bei ca. 95 % rel. Luftfeuchte (r. F.) ausgelagert und anschließend ausgeschalt. Nach einer 28-tägigen Lagerung im Konstantklima 20°C und 65% r. F. wurden die Proben für 24 h bei 40°C getrocknet und im Anschluss daran weitere 24 h bei Raumtemperatur belassen. Für die weiterführenden Untersuchungen wurden die Proben in zwei Serien aufgeteilt. Die Serie ohne Karbonatisierung ist in einem geschlossenen Behältnis mit einer 5-molaren Natriumchloridlösung ausgelagert worden, der pH-Wert der Lösung betrug zu Beginn der Auslagerung 6,8. Die Lösung wurde monatlich gewechselt. Die Proben werden während der Auslagerung zu ca. $\frac{3}{4}$ der Probekörperhöhe eingetaucht. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Bild 2 dargestellt.

Die Serie mit Karbonatisierung wurde einer beschleunigten Karbonatisierung unterzogen, nach 14 d sind mitgeführte Referenzprismen gebrochen und die Karbonatisierungstiefe mittels Phenolphthalein bestimmt worden. Da der Phasengrenzbereich der zu prüfenden Proben im

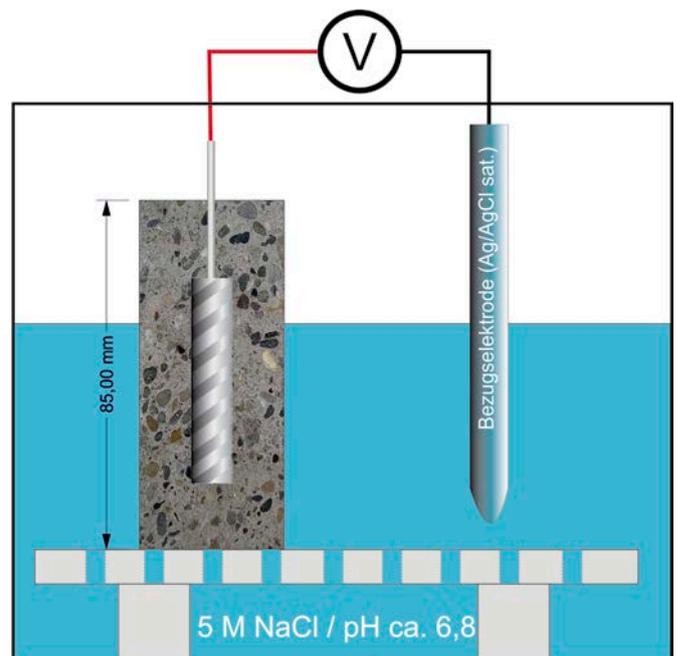


Bild 2 Schematische Darstellung des Messaufbaus mit einer Zwei-Elektrodenanordnung unter Verwendung einer gesättigten Silber/Silberchlorid-Elektrode als Bezugs-elektrode
Schematic representation of the measuring set-up with a two electrode arrangement using a saturated silver/silver chloride electrode as reference electrode

karbonisierten Mörtel liegt, wurden die Proben nach der beschleunigten Karbonatisierung ebenfalls in einem geschlossenen Behältnis mit einer 5-molaren Natriumchloridlösung ausgelagert.

3 Messverfahren

In diesem Abschnitt werden die zur Bestimmung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalts benötigten

Messverfahren erörtert. Neben elektrochemischen Potentialmessungen für die Ermittlung des Zeitpunkts der Depassivierung wurden mittels Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) die Chloridgehalte im Phasengrenzbereich Betonstahl-Mörtel ermittelt.

3.1 „Saugversuche“ und Potentialmessung

Über die Dauer der Auslagerung in dem zuvor beschriebenen Messaufbau wurden mittels einer Zwei-Elektrodenanordnung unter Verwendung einer gesättigten Silber/Silberchlorid-Elektrode (Bild 2) und eines Dataloggers vom Typ Keysight 34970A die Potentiale aufgezeichnet, die Messfrequenz beträgt 1/60 Hz (1 Messwert/min). Die Korrosionsinitiierung ist durch einen signifikanten Potentialabfall definiert. Wurde ein solcher festgestellt, ist die Probe dem Saugversuch entnommen worden und wurde im Anschluss daran entlang der Längsachse gespalten. Aufgrund der Entnahme der Probe nach der Korrosionsinitiierung kann nicht zwischen metastabiler und stabiler Lochkorrosion differenziert werden, ein Verbleiben der Probe in der Lösung bis zur Sicherstellung einer stabilen Lochkorrosion, wie dies z. B. in [8] beschrieben ist, kann einen signifikanten Einfluss auf den ermittelten Chloridgehalt haben und wurde deshalb nicht praktiziert. Die entnommenen Betonstähle wurden einer mikroskopischen Begutachtung unterzogen, um das Auftreten von Lochkorrosionserscheinungen feststellen zu können. Bereiche mit Lochkorrosionserscheinungen wurden auf einem Bild der zugehörigen Phasengrenzfläche im Mörtel als Point of Interest (POI) gekennzeichnet und die Grenzfläche in diesem Bereich mittels LIBS-Messung untersucht und ausgewertet.

3.2 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie – LIBS

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS: Laser-induced Breakdown Spectroscopy) wurde für die Bestimmung der quantitativen Chloridverteilungen in der Pha-

sengrenze zwischen Stahl und Mörtel an den Probekörpern verwendet [9–13]. Dazu mussten die Proben in der Längsachse gespalten werden. Da die Messungen an den Bruchflächen der gespaltenen Proben erfolgten, kam ein Verfahren mit automatisch nachgesteuerter Laserfokussierung zur Anwendung.

Bei der LIBS-Messung wird ein gepulster Laserstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert, dabei wird Probenmaterial verdampft, atomisiert und ionisiert. Das durch den Laser induzierte Plasma sendet elementspezifische Strahlung aus, diese wird spektroskopisch analysiert. Für die Untersuchungen der Chloridgehalte an den POI wurde das FiberLIBS Lab-System der Firma SECOPTA analytics GmbH verwendet. Die Quantifizierung der LIBS-Ergebnisse erfolgte anhand von Kalibrierproben mit definierten Chloridgehalten sowie nach DIN 32645 [14] bzw. ISO 8466-1 [15] und wurde auf Linearität geprüft. Die zwölf Kalibrierproben mit steigender Cl^- -Konzentration basieren auf einer identischen Mörtelzusammensetzung wie das Probenmaterial und decken einen Arbeitsbereich von 0,03 M.-% bis 6,00 M.-% bezogen auf den Zement (M.-%/Z) ab. Die Chloridgehalte wurden bei der Herstellung der Probekörper über das Zugabewasser eingestellt. Nach 28 d erfolgte zur Verifizierung der Chloridgehalte eine Bestimmung dieser mittels potenziometrischer Titration gemäß DAfStb-Merkblatt 401. Dabei wurde je Probe eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Die Kalibriermessungen mittels LIBS wurden sowohl an homogenisierten Pulverpresslingen als auch an Bruchprobekörpern derselben Charge vorgenommen. Eine Abweichung zwischen den beiden Messreihen konnte hierbei nicht festgestellt werden. Eine grafische Darstellung der Kalibrierdaten (Signal-Untergrundverhältnis zu Chloridgehalt) sowie ein Beispiel für ein Spektrum von einer der untersuchten Proben sind in Bild 3 dargestellt.

Es wurde eine Erfassungsgrenze von 0,07 M.-%/Z (LOQ – Limit of Quantification) und eine Nachweisgrenze von 0,03 M.-%/Z (LOD – Limit of Detection) ermittelt.

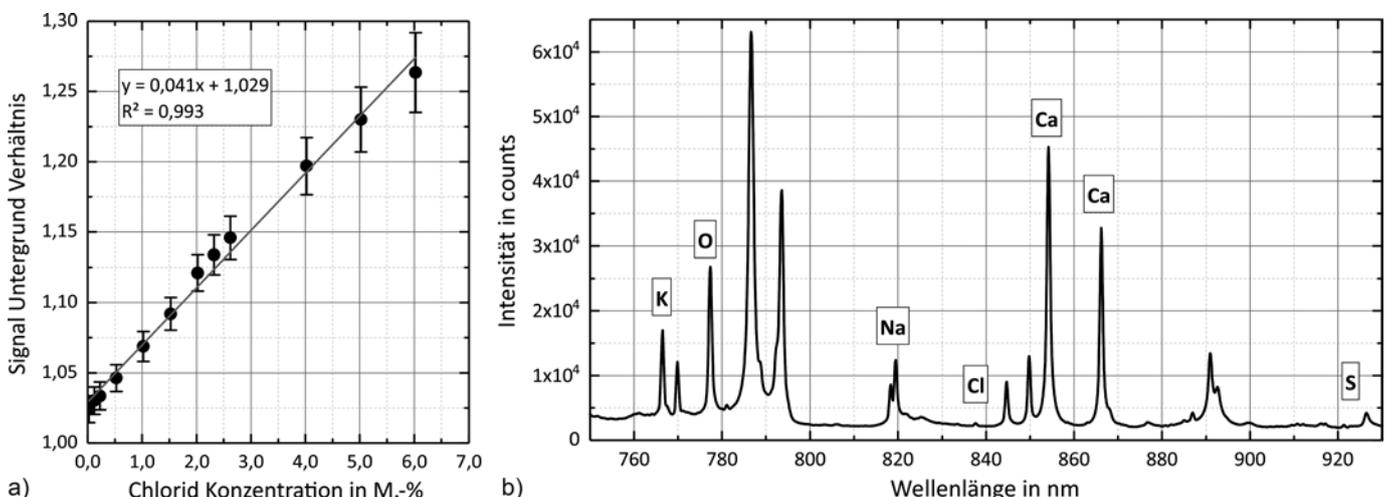


Bild 3 a) Signal-Untergrundverhältnis zu Chloridgehalt – Kalibriergerade für das FiberLIBS Lab, b) Beispiel Spektrum einer Referenzprobe gemessen mit LIBS
a) Signal-background ratio to chloride content – calibration line for the FiberLIBS Lab, b) example for a spectrum of a reference sample measured with LIBS

4 Ergebnisse der Potentialmessungen

Die Ergebnisse der Potentialmessungen der Serien 1.4003 mit 10 mm Durchmesser und 1.4003 mit 8 mm Durchmesser sind in Bild 4 dargestellt. Zwei der drei Proben mit 8-mm-Stabstahl zeigen bis zum Ende der Exposition keinen Potentialabfall. Die Probe 05 der Serie 1.4003_10 ist bereits nach wenigen d aktiv, gefolgt von weiteren Prüfkörpern, die nach 42, 50, 104, 202 und 294 d aktiv werden.

Die Serie mit Mattenkreuzen aus Werkstoff 1.4003 weist ähnliche Standzeiten wie die Stabstahlproben auf (Bild 5). Die erste Probe wurde nach 100 d entnommen, hier er-

folgte ein Potentialabfall beim Lösungswechsel, der Potentialabfall konnte daher nicht aufgezeichnet werden. Weitere Proben depassivierten nach 142, 200 (2 St.) und 302 d. Probe 02 repassivierte und zeigte keinen weiteren Potentialabfall über die Dauer der Auslagerung. Kurz bevor die Messung beendet wurde, depassivierte und repassivierte die Probe 01 ebenfalls.

Zu Beginn der Exposition der karbonatisierten Proben in der chloridhaltigen Lösung sind alle Proben passiv (Bild 6). Im Gegensatz zu der nicht karbonatisierten Serie ist das freie Korrosionspotential der Serie im karbonatisierten Mörtel im Mittel ca. 280 mV positiver. Gegenüber den alkalischen Proben depassivieren die karbonatisier-

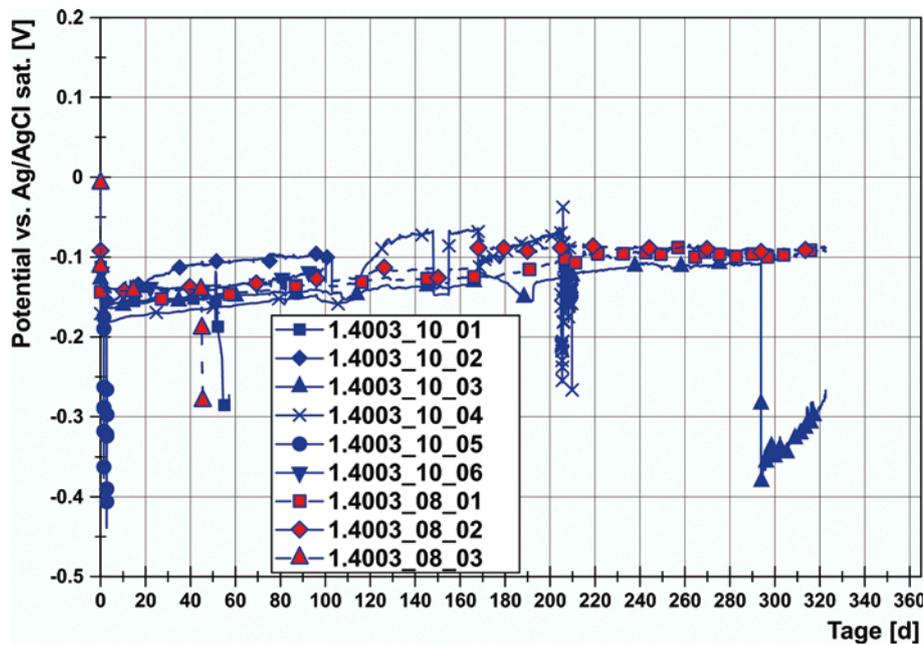


Bild 4 Potentialverlauf während des Saugversuchs der Serien 1.4003_10 und 1.4003_8
Potential curve during the suction test of series 1.4003_10 and 1.4003_8

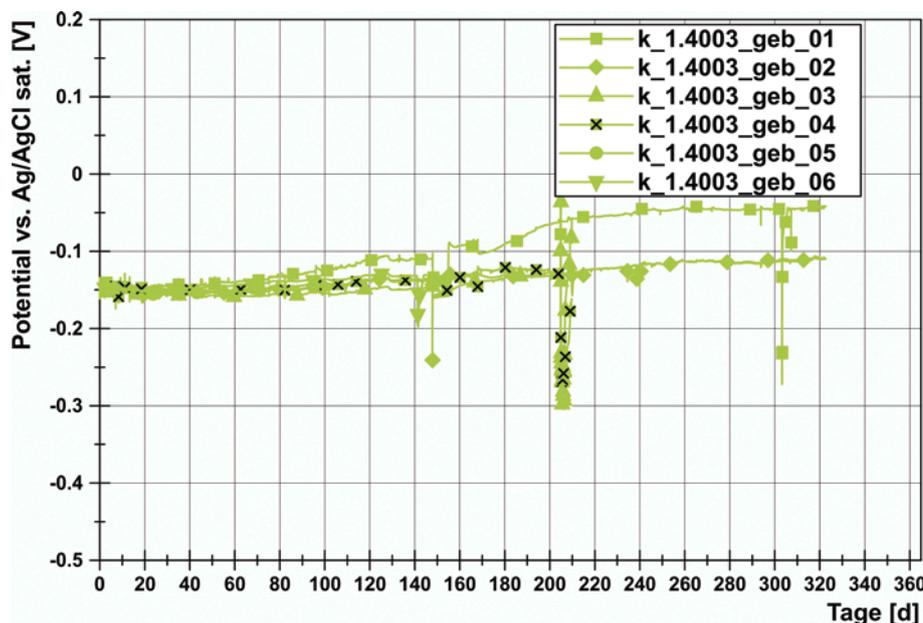


Bild 5 Potentialverlauf während des Saugversuchs der Serie k_1.4003 (Mattenkreuze)
Potential curve during the suction test of the series k_1.4003 (mat crosses)

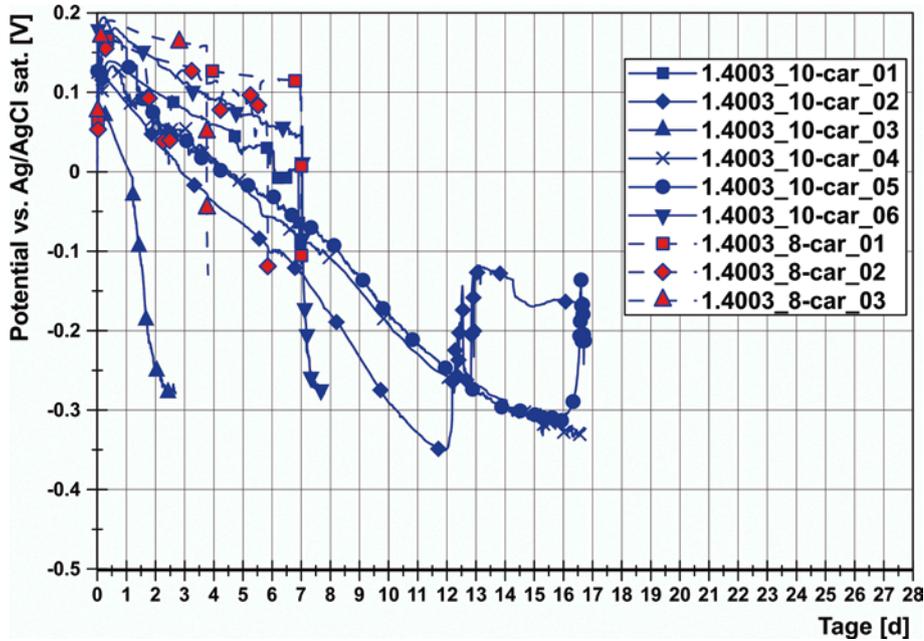


Bild 6 Potentialverlauf während des Saugversuchs der Serien 1.4003_10-car und 1.4003_8-car
Potential curve during the suction test of the series 1.4003_10-car and 1.4003_8-car

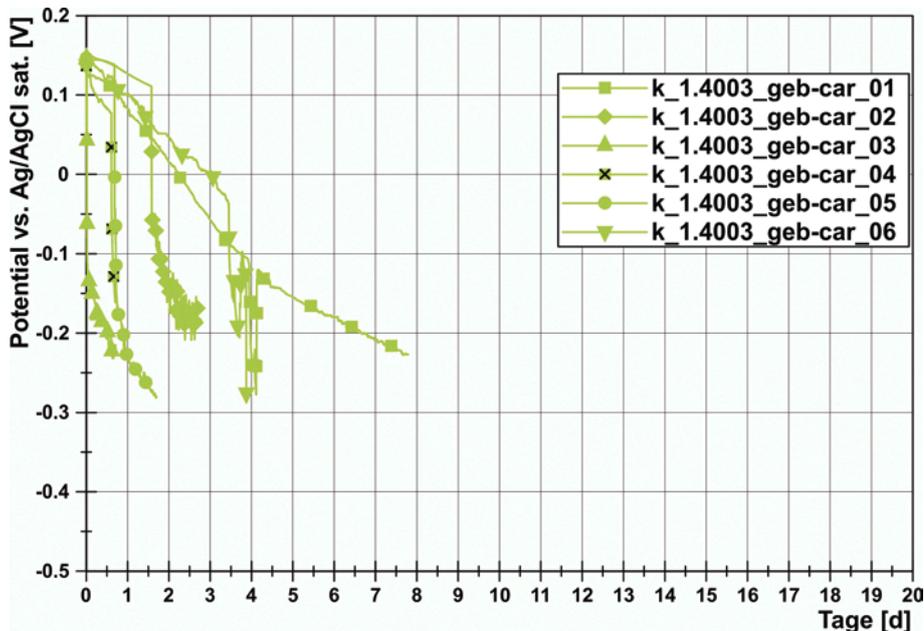


Bild 7 Potentialverlauf während des Saugversuchs der Serie k_1.4003-car (Mattenkreuze)
Potential curve during the suction test of the series k_1.4003-car (mat crosses)

ten Proben deutlich schneller, bereits nach 1 d depassiviert die erste Probe. Nach 16 d weisen alle Proben ein signifikant negativeres Potential auf.

Die Serie mit den Mattenkreuzen in karbonatisiertem Mörtel (Bild 7) weist, ebenso wie die Serie mit den Stabstahlproben in karbonatisiertem Mörtel, eine Depassivierung innerhalb eines Zeitraums von wenigen min bis max. 7,5 d auf.

Proben, die innerhalb weniger min depassivierten, sind nicht für die Ermittlung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalts herangezogen worden. Der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt ist bei diesen

Proben infolge kapillaren Saugens überschritten worden und kann aufgrund der zeitlichen Differenz zwischen Entnahme der Probe und Initiierung der Korrosion deutlich höher sein als bei einem diffusionskontrollierten Chloridzutritt und gleichem Vorgehen.

5 Ergebnisse der LIBS-Untersuchungen

Beispielhaft ist die Ermittlung des Chloridgehalts mittels LIBS an einer ausgewählten karbonatisierten Probe dargestellt. In diesem Bereich wurden sowohl Eisen als auch Chlorid ermittelt. Bereiche mit messbarem Eisengehalt werden für die Ermittlung des Chloridgehalts nicht be-

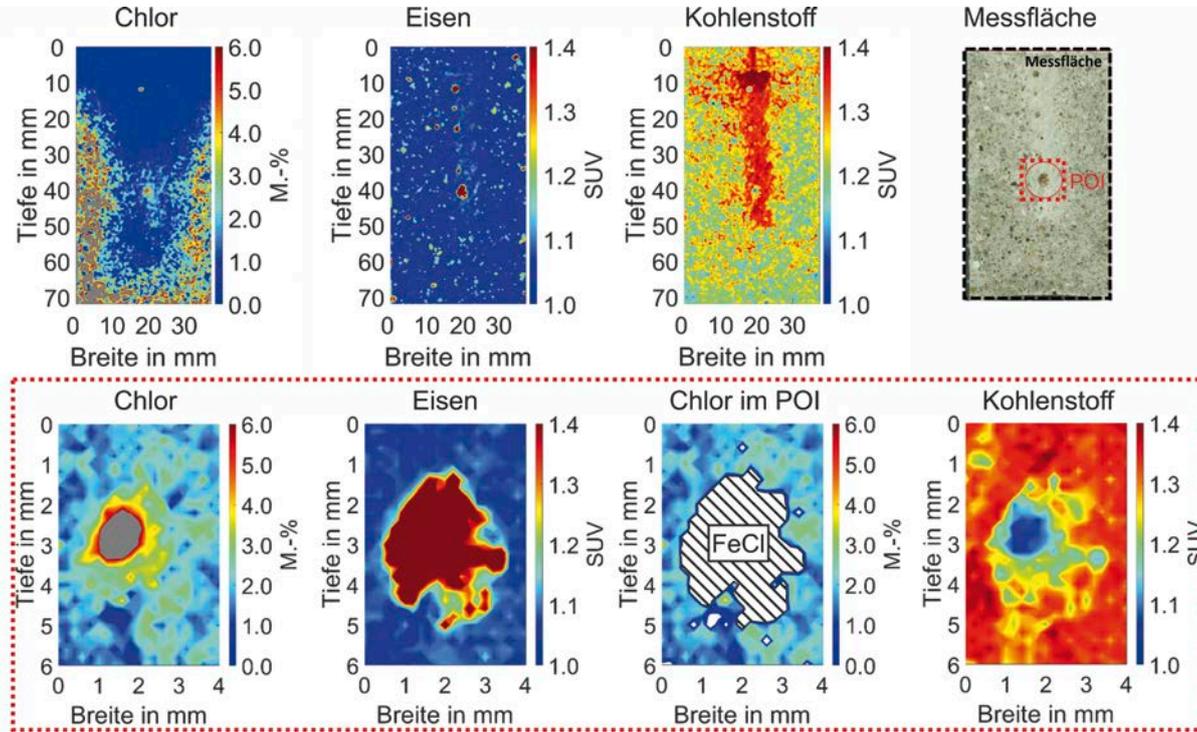


Bild 8 Grafische Darstellung der LIBS-Messergebnisse an einer repräsentativen karbonatisierten Probe und des POI der Probe
Graphical representation of the LIBS measurement results on a representative carbonated sample and in the POI

rücksichtigt. Nach [16] sind bis zu 11,6 M.-% FeCl_3 in den Korrosionsprodukten enthalten, diese Bereiche sind somit nicht repräsentativ für den Chloridgehalt in der Verbundzone. Werden die Korrosionsprodukte mit den darin enthaltenen Chloriden verdampft, ist der ermittelte Chloridgehalt eine anderer, als wenn die Zementsteinmatrix mit den darin enthaltenen Chloriden verdampft werden würde. Neben dem Chlor- und Eisengehalt wurde auch der Kohlenstoffgehalt informativ dargestellt. Im Anschluss daran wird der Mittelwert des Chloridgehalts für den POI ermittelt. In Bild 8 oben ist die grafische Darstellung der Messergebnisse des Chlorid-, Eisen- und Kohlenstoffgehalts dargestellt. In Bild 8 unten sind der Messbereich im POI und die Fläche zur Ermittlung des Chloridgehalts innerhalb des POI dargestellt, die schraffierte Fläche wird für die Ermittlung des Chloridgehalts nicht berücksichtigt.

Für die Ermittlung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalts für Betonstahl aus dem Werkstoff 1.4003 in alkalischen Mörteln konnten, da nicht an allen Proben ein POI lokalisiert werden konnte, nur sechs der 15 (Stabstahl und Mattenkreuze) Proben verwendet werden. Die sich daraus ergebenden Mittelwerte, Minima und Maxima sowie die Standardabweichung sind in Tab. 2 dargestellt. Als korrosionsauslösender Chloridgehalt wird der Wert des 5%-Quantils angegeben.

In Bild 9 ist die Verteilungsfunktion der Normalverteilung der Saugversuche mit alkalischen Mörteln dargestellt, der korrosionsauslösende Chloridgehalt (5%-Quantil) für den Saugversuch mit alkalischen Mörteln beträgt rechnerisch 2,98 M.-% Chlorid. Daraus ergibt sich eine Korrosionswahrscheinlichkeit in einem alkalischen Mörtel von ca. 16%.

Tab. 2 Kennwerte aus den Saugversuchen mit alkalischen Mörteln
Characteristic values from suction tests with alkaline mortars

| Mittelwert μ [M.-% Cl] | Median μ [M.-% Cl] | Minima [M.-% Cl] | Maxima [M.-% Cl] | Standard- abweichung σ | 5%-Quantil [M.-% Cl] |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------------|-------------------------|
| 3,97 | 3,7 | 2,94 | 5,83 | 0,98 | 2,98 |

Tab. 3 Kennwerte aus den Saugversuchen mit karbonatisierten Mörteln
Characteristic values from suction tests with carbonated mortars

| Mittelwert μ [M.-% Cl] | Median μ [M.-% Cl] | Minima [M.-% Cl] | Maxima [M.-% Cl] | Standard- abweichung σ | 5%-Quantil [M.-% Cl] |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------------|-------------------------|
| 1,75 | 1,89 | 0,78 | 2,98 | 0,63 | 0,84 |

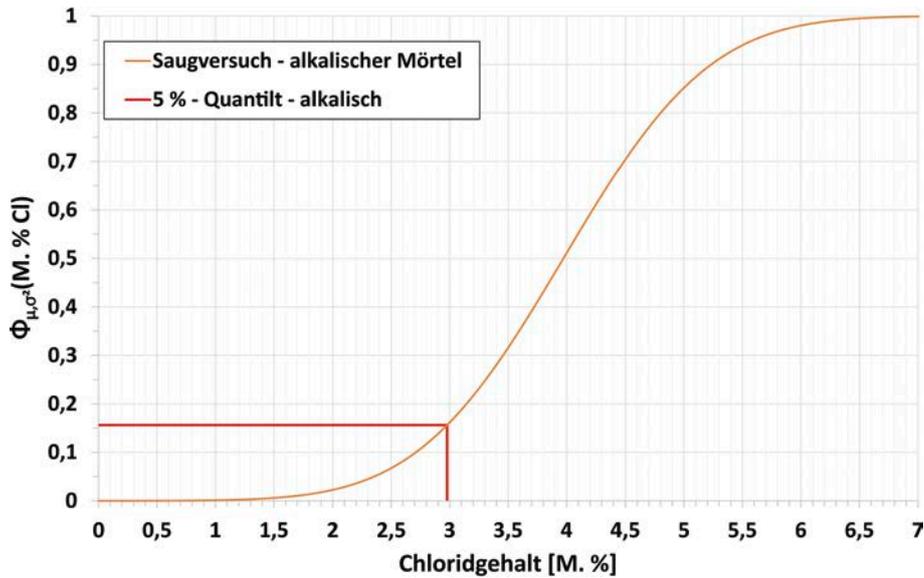


Bild 9 Verteilungsfunktion der Normalverteilung für die Polarisationsversuche mit den kritischen Chloridgehalten aus Saugversuchen
Distribution function of the normal distribution for the polarization tests with the critical chloride contents from suction tests

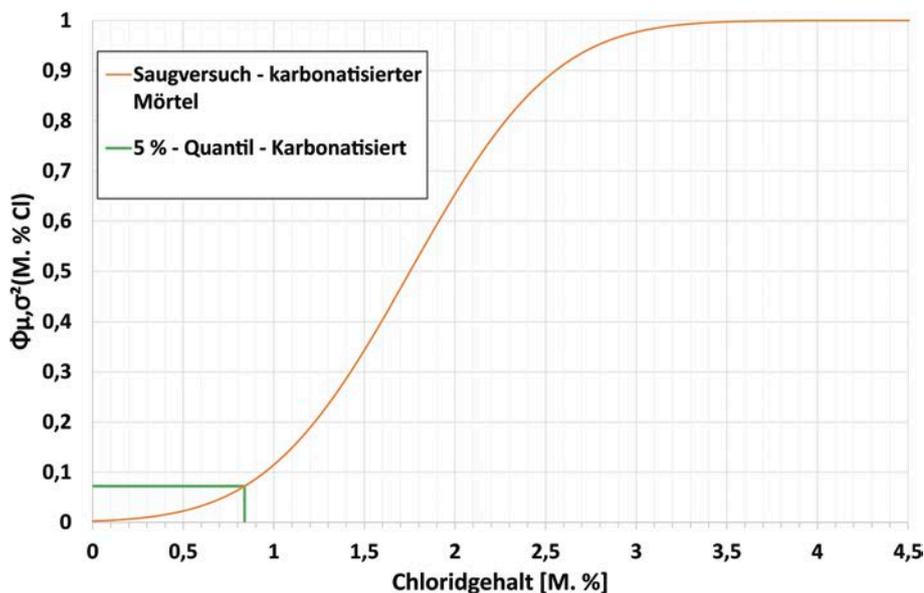


Bild 10 Verteilungsfunktion der Normalverteilung für die Saugversuche mit karbonatisiertem Mörtel mit den kritischen Chloridgehalten aus Saugversuchen
Distribution function of the normal distribution for the suction tests with carbonated mortar with the critical chloride contents from the suction tests

Für die Ermittlung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalts an Betonstahl aus dem Werkstoff 1.4003 in karbonatisiertem Mörtel konnten elf der 15 Proben verwendet werden. Die sich daraus ergebenden Mittelwerte, Minima und Maxima sowie die Standardabweichung sind in Tab. 3 dargestellt, als korrosionsauslösender Chloridgehalt wird der Wert des 5%-Quantils angegeben.

In Bild 10 ist die Verteilungsfunktion der Normalverteilung der Saugversuche mit karbonatisierten Mörteln dargestellt, der korrosionsauslösende Chloridgehalt für den Saugversuch mit karbonatisiertem Mörtel beträgt 0,84 M.-% Chlorid. Daraus ergibt sich in einem karbonatisierten Mörtel eine Korrosionswahrscheinlichkeit von ca. 7%.

Bei der Verwendung der Mattenkreuze, an denen die Schweißdrähte aus 1.4571 mittels WIG-Schweißverfahren

angebracht wurden, ist in karbonatisiertem Mörtel an zwei der sechs Mattenkreuze Korrosion im Bereich der WIG-Schweißnaht (Wolfram-Inertgasschweißen) aufgetreten. Dabei konnte kein signifikanter Chloridgehalt im Bereich der Schweißnaht analysiert werden. Im Bereich der sich kreuzenden Betonstähle konnte an der Kontaktschweißnaht keine Korrosion festgestellt werden. Eine grafische Darstellung der LIBS-Ergebnisse im Bereich der WIG-Schweißnaht ist in Bild 11 dargestellt.

6 Diskussion

Betrachtet man die Ergebnisse aus den Saugversuchen mit karbonatisierten Mörteln, wird deutlich, dass der Einfluss der OH^- -Ionen im Beton bei niedrig legierten nicht rostenden Stählen maßgeblich für die Höhe des kriti-

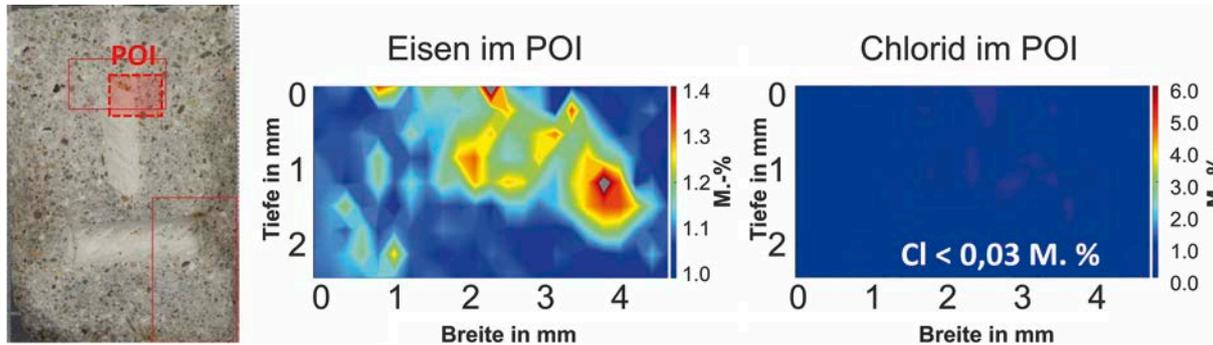


Bild 11 Beispielhafte grafische Darstellung der LIBS-Messergebnisse im Bereich des POI an einer WIG-Schweißnaht im karbonatisierten Mörtel
Exemplary graphical representation of LIBS results in the area of the POI at a TIG weld seam in carbonated mortar

sehen korrosionsauslösenden Chloridgehalts ist. Infolge der Karbonatisierung ist der pH-Wert des Mörtels auf Werte um 8,5 gesunken, dies konnte mittels Applikation von Phenolphthalein an den frischen Bruchstellen der Referenzprismen festgestellt werden. Gemäß [17] ergeben sich, für reine Zementleimproben, bei einem unnatürlich hohen Angebot an CO₂ andere Hydratphasen und daraus resultierend nicht vergleichbare Chloriddiffusionswiderstände gegenüber einer natürlichen Karbonatisierung. Der Chloriddiffusionswiderstand spielt jedoch für die Untersuchungen zum korrosionsauslösenden Chloridgehalt keine Rolle, sodass dieser Effekt hier unberücksichtigt bleiben kann.

Der geringere pH-Wert hat neben der Änderung des Verhältnisses von OH⁻ zu Cl⁻ noch einen weiteren Einfluss auf das Korrosionssystem. Das freie Korrosionspotential verschiebt sich deutlich in anodische (positive) Richtung. Die freien Korrosionspotentiale (E_{corr}) der karbonatisierten Serien sind bis zu 280 mV positiver als die der alkalischen Proben. Da sich bei den chromlegierten nicht rostenden Stählen eine auf einer Chromoxidschicht basierende Passivschicht ausbildet, die unabhängig vom pH-Wert ist, kann die Potentialdifferenz zwischen alkalischen und karbonatisierten Proben thermodynamisch, über die Nernstgleichung (Gl. (1)), nachvollzogen werden. Das Delta des pH-Werts zwischen karbonatisierten und alkalischen Proben kann nach der verkürzten Form der Nernstgleichung (Gl. (2)) berechnet werden.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot M} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \quad (1)$$

$$\Delta E = -0,059 \cdot \Delta \text{pH} \quad (2)$$

Basierend auf der verkürzten Darstellung der Nernstgleichung in Gl. (2) und einem ΔE von 0,280 V ergibt sich ein pH-Unterschied von 4,74. Geht man davon aus, dass die karbonatisierten Proben im Phasengrenzbereich einen pH-Wert von ca. 8,5 aufweisen, so müssen die alkalischen Proben einen pH-Wert von 13,2 aufweisen. Zur Sicherstellung, dass die karbonatisierten Proben im Phasengrenzbereich zwischen Betonstahl und Mörtel einen pH-Wert $\leq 8,5$ aufweisen, wurden unbewehrte Referenzproben untersucht. An gebrochenen Mörtelprismen mit einem Durchmesser von 40 mm konnte eine Karbonati-

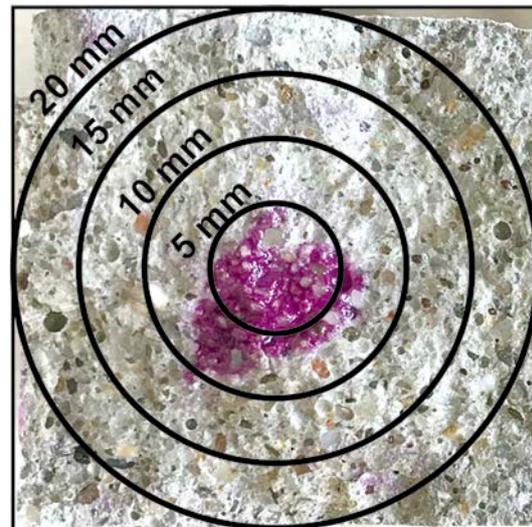


Bild 12 Bruchfläche eines Mörtelprismas zur Validierung der Karbonisierungstiefe
Validation of the carbonation depth at a fracture area of a mortar prism

sierungstiefe von mind. 15 mm ermittelt werden. Als Beispiel hierfür ist eine mit Phenolphthalein besprühte Bruchfläche in Bild 12 dargestellt.

Der pH-Wert alkalischer Mörtelproben ist in [17] zwischen 12,7 und 13,4 beschrieben.

Der ermittelte korrosionsauslösende Chloridgehalt für karbonatisierten Mörtel spiegelt den signifikanten Einfluss des geringeren OH⁻-Ionengehalts und des daraus resultierenden positiveren freien Korrosionspotentials wider, dieser beträgt ca. 0,8 M.-% bei einer Korrosionswahrscheinlichkeit von 7%.

In Anlehnung an die DIN EN 10370 [18] wird für Betonstähle mit erhöhtem Korrosionswiderstand eine Korrosionswahrscheinlichkeit von 10% angesetzt. Dies leitet sich aus der zu verwendenden Anzahl an Prüfkörpern ab. Bei dem in DIN EN 10370 im Anhang beschriebenen elektrochemischen Versuch werden in Summe zehn Proben untersucht, es müssen jedoch nur neun von zehn Proben für die Auswertung herangezogen werden. Überführt man die 10%-Klausel auf die Systeme aus den Saugversuchen, so ergibt sich für alkalische Systeme ein kriti-

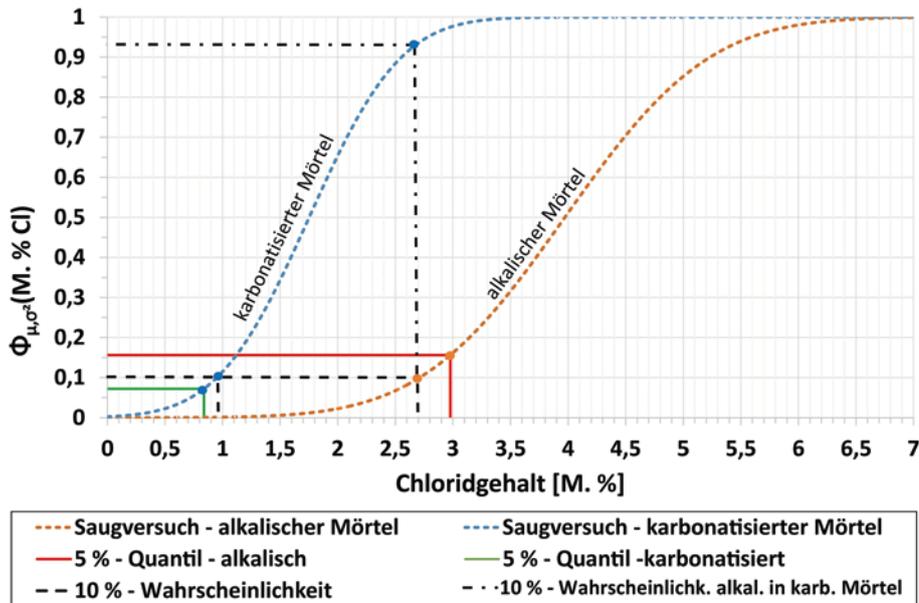


Bild 13 Verteilungsfunktion der Normalverteilung für die Saugversuche mit alkalischem (orange) und karbonatisiertem Mörtel (blau) mit den kritischen Chloridgehalten aus Saugversuchen sowie den kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalten (10%)
Distribution function of the normal distribution for the suction tests with alkaline (orange) and carbonated mortar (blue) with the critical chloride contents from the suction tests as well as the critical chloride contents triggering corrosion (10%)

scher korrosionsauslösender Chloridgehalt von 2,7 M.-% und für die Ergebnisse der Saugversuche in karbonatisiertem Mörtel ein kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt in Höhe von 0,95 M.-% (Bild 13).

Wird in die Verteilungsfunktion für den karbonatisierten Mörtel der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt des Saugversuchs der alkalischen Proben berücksichtigt, so ergibt sich für karbonatisierten Mörtel bei einem Chloridgehalt von 2,7 M.-% eine Korrosionswahrscheinlichkeit von ca. 94%. Es ist somit zwingend erforderlich, dass bei Berücksichtigung des kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalts von 2,7 M.-% eine Karbonatisierung der Betondeckung bis zur Phasengrenze Stahl-Beton, in Expositionsclassen XD oder XS, über die Nutzungsdauer ausgeschlossen ist. Daraus leitet sich ab, dass bei einer reduzierten Betondeckung und Einwirken von Chloriden der maßgebende korrosionsauslösende Chloridgehalt für einen karbonatisierten Beton berücksichtigt werden muss. Eine Ermittlung oder Validierung der Chloridgehalte mittels nasschemischer Analyse gemäß DAfStb-Heft 401 ist, infolge der inhomogenen Chloridverteilung und des Vorhandenseins von Eisenchloridverbindungen (FeCl_3) sowie der begrenzten Fläche, um Mörtel zu entnehmen, nicht möglich.

Die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs 1.4003 kann infolge der Erstellung einer Schweißverbindung herabgesetzt werden. In der Regel kann die Korrosionsbeständigkeit durch das fachgerechte Nachbearbeiten einer Schweißnaht wieder hergestellt werden. Wird jedoch der für den Korrosionsschutz verfügbare Chromgehalt im Werkstoff durch die Bildung von Chromkarbiden maßgebend geändert, so kann die Korrosionsbeständigkeit trotz Schweißnahtnachbehandlung dauerhaft herabgesetzt werden. Maßgebend für die Bildung von Chromkar-

biden sind der Temperaturverlauf während der Abkühlphase und der Zutritt von Kohlenstoff. Die Bildung von Chromkarbiden erfolgt in einem Temperaturbereich zwischen 500 und 800 °C, unter Baustellenbedingungen kann die Abkühlphase nach dem Schweißvorgang nicht beeinflusst werden, somit ist die Verweildauer des geschweißten Werkstoffs in diesem Temperaturbereich undefiniert und eine Bildung von Chromkarbiden möglich. Die Kombination aus WIG-Schweißnaht an 1.4003 und karbonatisiertem Mörtel zeigt, wie in Abschn. 5 dargestellt, eine deutliche Reduktion der Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs. Hier sind – wie bei der Verwendung eines Schwarzstahls – lokale Depassivierung und daraus resultierende Korrosionserscheinungen gegeben. Bei der Erstellung von punktuellen Kontaktschweißverbindungen, wie bei der Herstellung von Betonstahlmatten, erfolgt keine Chromkarbidbildung, da aufgrund des geringen Energieeintrags und der schnellen Abkühlung keine ausgeprägte Wärmeeinflusszone entsteht. Hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit können sich hier geometrische Einflüsse wie Aufwerfungen des Materials und daraus resultierende Spaltbildungen negativ auf die Korrosionsbeständigkeit auswirken, die aufgrund der gebeizten Oberflächen der untersuchten Proben nicht gegeben sind.

7 Zusammenfassung

Als kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt für Betonstahl aus dem Werkstoff 1.4003 in alkalischen Systemen wird der Wert mit einer Korrosionswahrscheinlichkeit von 10% zugrunde gelegt, dieser beträgt 2,7 M.-%. Für karbonatisierte Systeme wird ebenfalls der Wert mit einer Korrosionswahrscheinlichkeit von 10% gewählt, dieser beträgt 0,95 M.-%. Diese Werte gelten für die hier geprüfte Stahlqualität. Wird der Betonstahl aus 1.4003

unter Baustellenbedingungen geschweißt, so ist von keiner erhöhten Korrosionsbeständigkeit in diesen Bereichen auszugehen, es ist ein Korrosionsverhalten anzu-

nehmen, das vergleichbar mit dem eines unlegierten Betonstahls ist.

Literatur

- [1] Huy, Q. H.; Pham, G.; Chonier, A. et al. (2019) *Impact of different climates on the resistance of concrete to natural carbonation* in: Construction and Building Materials 216, no. 8, pp. 450–467.
- [2] Angst, U.; Elsener, B.; Larsen, C. K. et al. (2009) *Critical chloride content in reinforced concrete – A review* in: Cement and Concrete Research 39, no. 12, pp. 1122–1138.
- [3] Breit, W. (2003) *Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt – Untersuchungen an Mörtel Elektroden in chloridhaltigen alkalischen Lösungen* in: Materials and Corrosion 54, no. 6, pp. 430–439.
- [4] Schieg, Y.; Hunkeler, F. (2012) *Korrosionsbeständigkeit von nichtrostenden Betonstählen*. Forschungsauftrag AGB 2005/010 auf Antrag der Arbeitsgruppe Brückenforschung (AGB). Zürich: Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz (SGK).
- [5] Leckie, H. P.; Uhlig, H. H. (1966) *Environmental Factors Affecting the Critical Potential for Pitting in 18–8 Stainless Steel* in: Journal of the electrochemical Society 113, no. 12, pp. 1262–1267.
- [6] DIN EN 10088-1 (2014) *Nichtrostende Stähle – Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle*. Berlin: Beuth.
- [7] DIN EN 196-1 (2005) *Prüfverfahren für Zement – Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*. Berlin: Beuth.
- [8] Tang, L.; Frederiksen, J. M.; Angst, U. M.; Polder, R.; Alonso, M. C.; Elsener, B.; Hooton, D.; Pacheco, J. (2018) *Experiences from RILEM TC 235-CTC in recommending a test method for chloride threshold values in concrete* in: RILEM Technical Letters 30, pp. 25–31. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2018.55>.
- [9] Wiggenhauser, H.; Schaurich, D.; Wilsch, G. (1998) *LIBS for non-destructive testing of element distributions on surfaces* in: NDT&E International 31, no. 4, pp. 307–313.
- [10] Wilsch, G.; Weritz, F.; Schaurich, D.; Wiggenhauser, H. (2005) *Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy* in: Construction and Building Materials 19, no. 10, pp. 724–730.
- [11] Weritz, F.; Schaurich, D.; Wilsch, G. (2007) *Detector comparison for sulfur and chlorine detection with laser induced breakdown spectroscopy in the near-infrared-region* in: Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62, no. 12, pp. 1504–1511.
- [12] Gottlieb, C.; Günther, T.; Wilsch, G. (2018) *Impact of grain sizes on the quantitative concrete analysis using laser-induced breakdown spectroscopy* in: Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 142, pp. 74–84.
- [13] Millar, S.; Gottlieb, C.; Güther, T.; Sankat, N.; Wilsch, G.; Kruschwitz, S. (2018) *Chlorine determination in cement-bound materials with Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) – a review and validation* in: Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 147, pp. 1–8.
- [14] DIN 32645 (2008) *Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung*. Berlin: Beuth.
- [15] ISO 8466-1 (1990) *Wasserbeschaffenheit; Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Bewertung von Verfahrenskenngrößen; Teil 1: Statistische Auswertung der linearen Kalibrierfunktion*. Berlin: Beuth.
- [16] Geng, J.; Liu, J.; Yan, J. et al. (2018) *Chemical Composition of Corrosion Products of Rebar Caused by Carbonation and Chloride* in: International Journal of Corrosion, no. 7, pp. 1–7.
- [17] Shi, Z.; Lothenbach, B.; Geiker, M. R. et al. (2016) *Experimental studies and thermodynamic modeling of the carbonation of Portland cement, metakaolin and limestone mortars* in: Cement and Concrete Research 88, no. 10, pp. 60–72.
- [18] DIN EN 10370 (2019) *Stahl für die Bewehrung von Beton – Nichtrostender Stahl; Deutsche und Englische Fassung prEN 10370*. Berlin: Beuth.

Autoren

Gino Ebell (Korrespondenzautor)

gino.ebell@bam.de

Dr.-Ing. Andreas Burkert

andreas.burkert@bam.de

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Fachbereich 7.6 Korrosion und Korrosionsschutz

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Tobias Günther

tobias.guenther@bam.de

Gerd Wilsch

gerd.wilsch@bam.de

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Fachbereich 8.2 Zerstörungsfreie Prüfung im Bauwesen

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Überreicht durch:

Swiss Steel AG

Emmenweidstrasse 90

CH-6020 Emmenbrücke

Tel: +41 41 209 5151

Fax: +41 41 209 5255

www.swiss-steel.com

www.steelforconstruction.com

Zitieren Sie diesen Beitrag

Informationen zum Peer-Review-Verfahren

Ebell, G.; Burkert, A.; Günther, T.; Wilsch, G. (2020) *Untersuchungen zum korrosionsauslösenden Chloridgehalt an nicht rostendem ferritischem Betonstahl in Mörtel*. Bautechnik 97, H. 1, S. 21–31.

<https://doi.org/10.1002/bate.201900077>

Dieser Aufsatz wurde in einem Peer-Review-Verfahren begutachtet. Eingereicht: 2. September 2019; angenommen: 11. November 2019.