

# Zur korrosionsfördernden Wirkung von thiocyanathaltigen Betonzusatzmitteln

**T 742**

T 742

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

Vervielfältigung, auch auszugsweise,  
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

**Fraunhofer IRB Verlag**

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69  
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12  
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00  
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail [irb@irb.fraunhofer.de](mailto:irb@irb.fraunhofer.de)

[www.baufachinformation.de](http://www.baufachinformation.de)

T 742: Zur korrosionsfördernden Wirkung von thiocyanathaltigen  
Betonzusatzmitteln.



FORSCHUNGS- UND  
MATERIALPRÜFUNGSANSTALT  
BADEN-WÜRTTEMBERG - OTTO-GRAF-INSTITUT -

FMPA

7000 STUTTGART 80 (VAIHINGEN)  
Pfaffenwaldring 4  
Fernsprecher (07 11) 784-1

ZUR KORROSIONSFÖRDERNDEN WIRKUNG  
VON  
THIOCYANATHALTIGEN BETONZUSATZMITTELN

W. Manns und W.R. Eichler

Informationsverbundzentrum RAUM und BAU  
der Fraunhofer-Gesellschaft  
Inventar-Nr. *T 742* ffd. Nr. *8105 1508*



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Versuchsprogramm und -einrichtung	2
3. Versuchsdurchführung und -ergebnisse	3
3.1 Herstellung der Prüfkörper	3
3.2 Elektrochemische Untersuchungen	4
3.3 Auslagerungsversuche	6
4. Wertung der Versuche	7
4.1 Elektrochemische Untersuchungen	7
4.1.1 Galvanostatische Untersuchungen	7
4.1.2 Potentiostatische Untersuchungen	8
4.2 Auslagerungsversuche	8
5. Beurteilung der Ergebnisse und Folgerungen	9
6. Zusammenfassung	11
Tabelle 1 bis 7	Beilage 1 bis 7
Bild 1 bis 11	Beilage 8 bis 18

## 1. Einleitung

In der Regel weist das Porenwasser nicht karbonatisierten Betons einen pH-Wert von etwa 12 bis 13 auf. Bei solch hohen pH-Werten bildet sich auf im Beton eingebetteten Stahl eine korrosionsschützende Passivschicht. Zum Versagen dieses Korrosionsschutzes kann es in der Regel nur kommen, wenn die Betondeckung des Stahls ungenügend ist, so daß es im Bereich der Stahloberfläche durch Karbonatisierung zu einer nennenswerten Abnahme des pH-Wertes kommt, oder wenn korrosionsfördernde Ionen anwesend sind, deren Wirkung durch die Passivschicht nicht verhindert wird, wie dies zur Zeit von Halogeniden, vor allem Chloriden, bekannt ist. Aus diesem Grund ist es nicht gestattet, Betonzusatzmitteln als Wirkstoff Chloride beizugeben. Da die Ausgangsstoffe zur Herstellung von Betonzusatzmitteln als Verunreinigung geringe Mengen chloridhaltiger Begleitstoffe enthalten können, wird in den Richtlinien für die Zuteilung von Prüfzeichen für Betonzusatzmittel ein geringer, als unvermeidbar und unschädlich anzusehender Chloridgehalt zugestanden [1] .

Um bisher unbekannte, korrosionsfördernde Stoffe, die durch die Chloridprüfung nicht ermittelt werden, zu erfassen, sind nach den oben genannten Richtlinien in Anlehnung an die Versuche nach Kaesche an Prüfmörteln mit und ohne Zusatzmittel elektrochemische Untersuchungen durchzuführen [2].

Bei dieser bauaufsichtlich routinemäßig geforderten elektrochemischen Untersuchung von Betonzusatzmitteln wurde verschiedentlich eine mehr oder weniger deutliche Abweichung der anodischen Strom-Spannungs-Kurve des Prüfmörtels mit Zusatzmittel von derjenigen des Vergleichsmörtels ohne Zusatzmittel gefunden, falls die untersuchten Betonzusatzmittel bestimmte Mengen an Alkali- oder Erdalkalithiocyanaten enthielten, siehe Bild 1 (Beilage 8). Solche Abweichungen können ein Hinweis auf Korrosionsvorgänge sein.

Alkali- und Erdalkalithiocyanate üben auf die Hydratation von Zement ähnlich wie entsprechende Chloride eine beschleunigende Wirkung aus. Sie können daher in höherer Konzentration als Wirkstoff in Beschleunigern und in niedrigerer Konzentration als Komponente in Verflüssigern und Fließmitteln verwendet werden; letzteres vornehmlich um eine verzögernde Nebenwirkung aus Hauptbestandteilen zu kompensieren.

Es erschien daher notwendig, in Versuchen der Frage nachzugehen, ob und in welchem Umfang Alkali- und Erdalkalithiocyanate eine korrosionsfördernde Wirkung auf Betonstahl ausüben können. Die Untersuchungen sollten insbesondere klären, ob und inwieweit Thiocyanate ähnlich wie Chloride bei Betonstahl eine anodische Teilreaktion (Metallauflösung) bewirken können. Die hierzu notwendigen Versuche wurden vom Institut für Bautechnik, Berlin, finanziert.

Der Schadensmechanismus einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion sollte nicht untersucht werden, da bekannt ist, daß mit Ammoniumthiocyanat-Lösungen eine Wasserstoffversprödung von Spannstahl erzeugt werden kann [3].

## 2. Versuchsprogramm und -einrichtung

Da elektrochemische Untersuchungen insbesondere bei geringer Abweichung der anodischen Strom-Spannungskurve des Prüfmörtels von derjenigen des Vergleichsmörtels nur einen Hinweis auf mögliche Korrosionsvorgänge unter baupraktischen Bedingungen geben, schien es geboten, bei der Untersuchung der korrosionsfördernden Wirkung von Thiocyanaten elektrochemische Prüfungen durch Auslagerungsversuche zu ergänzen.

Für die elektrochemischen Prüfungen wurde die in Bild 2 (Beilage 9) dargestellte Versuchseinrichtung verwendet, die es gestattet, die Stromdichte-Potential-Kurve sowohl bei galvanostatischer (Bild 3

Beilage 10) als auch bei potentiostatischer Schaltung (Bild 4, Beilage 11) zu ermitteln. Um einen Unterschied in der Beurteilung der Ergebnisse durch die Art der Ermittlung der Stromdichte-Potential-Kurve auszuschließen, wurden die elektrochemischen Prüfungen bei galvanostatischer und potentiostatischer Schaltung durchgeführt.

Die Lagerungsversuche an den gleichen Prüfkörpern wie für die elektrochemischen Prüfungen wurden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchte und bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchte in normaler bzw. mit CO<sub>2</sub> angereicherter Luft sowie im Freien durchgeführt.

Um die spezifische Wirkung der Thiocyanate möglichst definiert zu erfassen, wurden keine handelsüblichen thiocyanathaltigen Betonzusatzmittel, sondern Thiocyanate in chemisch reiner Form verwendet. Dem Prüfmörtel wurde Natrium- bzw. Calciumthiocyanat sowie im Vergleich hierzu Calciumchlorid in unterschiedlichen Zugabemengen und zwar je kg Zement 1, 2, 3, 5, 6, 8, 10 und 20 g SCN<sup>-</sup> bzw. Cl<sup>-</sup> zugegeben, daneben wurde als Nullversuch zum Vergleich ein Prüfmörtel ohne Zusatzmittel (Vergleichsmörtel) in die Untersuchungen einbezogen. Einen Überblick über die in den Untersuchungen erfaßten Prüfmörtel gibt Tabelle 1 (Beilage 1).

Um den Versuchsaufwand zu begrenzen wurden die Einflußgrößen Zementart, Wasserzementwert und Stahlart nicht variiert. Als Prüfmörtel wurde Normmörtel nach DIN 1164 aus einem Portlandzement PZ 45 F verwendet, der in die Prüfkörper eingebettete Stahlstab bestand aus einem Betonstahl BST 220/340 GU.

### 3. Versuchsdurchführung und -ergebnisse

#### 3.1 Herstellung der Prüfkörper

Die Untersuchungen wurden an zylindrischen Mörtelproben von 5 cm Durchmesser und 12 cm Länge durchgeführt, in die ein glatter Betonstahlstab von 6 mm Durchmesser und 150 mm Länge zentrisch eingebaut war, so daß der Betonstahlstab aus BST 220/340 GU an

seiner Spitze eine Mörtelüberdeckung von 19 mm aufwies. Für den Mörtel wurde ein Portlandzement 45 F-HS nach DIN 1164 verwendet (siehe Tabelle 2, Beilage 2). Als Zuschlag wurde Normsand nach DIN 1164 in Beuteln von je 1350 g Inhalt verwendet, als Anmachwasser deionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit  $< 0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Der Mörtel wurde mit einem Mischungsverhältnis nach Masseteilen von 1 : 3 : 0,50 (Zement : Sand : Wasser) hergestellt, wobei für 3 Probekörper jeweils eine Mörtelmischung angesetzt wurde.

Die Mischungen wurden in Anlehnung an DIN 1164 Teil 7 gemischt, der Mörtel wurde in Formen mit dem gegen Verrutschen fest gesicherten Stahlstab in zwei Lagen eingefüllt. Während des Einfüllens wurde der Mörtel 60 sec und nach dem Einfüllen weitere 60 sec in der auf dem Vibrationstisch fest eingespannten Form verdichtet.

Nach der Herstellung wurden die Probekörper in den Formen 24 Stunden bei  $20^{\circ}\text{C}$  und 100 % relativer Luftfeuchte gelagert.

### 3.2 Elektrochemische Untersuchungen

Von jedem Prüfmörtel wurden 6 Prüfkörper - und zwar 3 Prüfkörper für den galvanostatischen Versuch und 3 Prüfkörper für den potentiostatischen Versuch - hergestellt.

24 Stunden nach der Herstellung wurden die Probekörper entformt und anschließend 24 Stunden in gesättigter Calciumhydroxidlösung gelagert, danach erfolgte die elektrochemische Untersuchung.

Beim galvanostatischen Versuch wurde nach 10minütiger stromloser Potentialmessung (Ruhepotential) in 10 Schritten mit jeweils 10minütiger Haltezeit die Stromdichte in Schritten von  $6,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  Stahloberfläche von 0 auf  $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  Stahloberfläche gesteigert und das sich einstellende Potential aufgezeichnet. Die sich im Mittel ergebenden Stromdichte-Potential-Kurven der Prüfmörtel wurden mit derjenigen des Vergleichsmörtels ohne Zusatzmittel ver-

glichen, um festzustellen, ob sich nennenswerte Abweichungen vom Nullversuch ergeben haben oder ob die Stromdichte-Potential-Kurven noch im Streubereich des Nullversuchs liegen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die durch galvanostatische Untersuchungen erhaltenen Meßkurven so aufbereitet, in dem die Punkte, die sich durch die Stromdichte und durch das bei jeder Erhöhung der Stromdichte nach 10 min gemessene Potential ergeben haben, durch einen Linienzug verbunden wurden. Bild 5 (Beilage 12) zeigt beispielhaft dieses Vorgehen für einen der untersuchten Prüfmörtel, bei dem das Untersuchungsergebnis nennenswert von demjenigen des Vergleichsmörtels ohne Zusatzmittel abweicht. Die nach diesem Vorgehen ausgewerteten Stromdichte-Potential-Kurven der Prüfmörtel sind - soweit sie von derjenigen des Vergleichsmörtels ohne Zusatzmittel nennenswert abweichen - für Calciumchlorid in Bild 6 (Beilage 13), für Natriumthiocyanat in Bild 7 (Beilage 14) und Calciumthiocyanat in Bild 8 (Beilage 15) zusammengefaßt.

Beim potentiostatischen Versuch wurde nach Einstellung des Ruhepotentials das Potential kontinuierlich um  $0,166 \text{ mV/sec}$  bis zum Erreichen einer Stromdichte von  $80 \mu\text{A/cm}^2$  Stahloberfläche gesteigert.

Die Stromdichte-Potential-Kurven der Prüfmörtel sind - soweit sie von derjenigen des Vergleichsmörtels ohne Zusatzmittel nennenswert abweichen - für Calciumchlorid in Bild 9 (Beilage 16), für Natriumthiocyanat in Bild 10 (Beilage 17) und für Calciumthiocyanat in Bild 11 (Beilage 18) zusammengestellt.

Als Bezugs elektrode wurde in beiden Fällen eine gesättigte Kalomel elektrode verwendet. Alle Prüfkörper wurden nach der Prüfung 14 Tage bei  $20^\circ\text{C}$  und 100 % relativer Luftfeuchte gelagert und dann der Länge nach gespalten; anschließend wurde der eingebettete Stahlstab auf beginnende Korrosionserscheinungen (Rostansatz) untersucht.

In Tabelle 3 (Beilage 3) ist für alle Prüfmörtel neben dem beobachteten Ruhepotential festgehalten, ob eine nennenswerte Abweichung der Stromdichte-Potential-Kurve von derjenigen des Vergleichsmörtels ohne Zusatzmittel festzustellen war und ob nach dem Aufspalten der Prüfkörper beginnende Korrosion (Rostansatz) am eingebetteten Stahlstab nach Augenschein zu erkennen war.

### 3.3 Auslagerungsversuche

Von jedem Prüfmörtel wurden 12 Prüfkörper für die Auslagerung hergestellt. 24 Stunden nach der Herstellung wurden die Prüfkörper entformt und anschließend 6 Tage bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchte gelagert. Danach wurde je Lagerungsart und -dauer 1 Prüfkörper ausgelagert und zwar

- a) bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchte 21 und 90 Tage;
- b) bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchte 21 und 90 Tage wobei die Versuchskörper im Alter von 14, 21 ... 83 Tagen für 1 Stunde in Wasser getaucht wurden;
- c) im Freien 21, 90 und 360 Tage
- d) bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchte 14, 21, 56, 90 und 360 Tage, wobei die umgebende Luft einen konstanten CO<sub>2</sub>-Gehalt von 3 Vol.-% aufwies.

Nach Ablauf der Lagerungszeiten wurden die Versuchskörper der Länge nach gespalten, der eingebettete Stahlstab augenscheinlich auf beginnende Korrosion (Rostansatz) untersucht und die Dicke der karbonatisierten Mörtelschicht mit dem Phenolphthaleintest ermittelt; die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 4 bis 7 (Beilagen 4 bis 7) zusammengestellt.

## 4. Wertung der Versuche

### 4.1 Elektrochemische Untersuchungen

#### 4.1.1 Galvanostatische Untersuchungen

Bild 6 (Beilage 13) zeigt, daß beim Calciumchlorid bis zu einer Zugabemenge von 0,3 M.-%  $\text{Cl}^-$  (bezogen auf den Zement) die Stromdichte-Potential-Kurven der galvanostatischen Messung sehr eng bei bzw. im Streubereich der Nullkurve liegen. Mit weiter zunehmender Zugabemenge weichen dann die Stromdichte-Potentialkurven immer mehr von der Nullkurve ab und verlaufen von der Zugabemenge 0,6 M.-%  $\text{Cl}^-$  durchwegs im negativen Bereich, was auf eine sehr schnelle Beeinträchtigung der Passivschicht und somit auf Korrosionsvorgänge hindeutet. Rostansatz am Stahlstab trat ab 0,2 M.-%  $\text{Cl}^-$  auf.

Die Stromdichte-Potential-Kurven bei Zugabe von Natriumthiocyanat liegen bis zu einer Zugabemenge von 0,8 M.-%  $\text{SCN}^-$  sehr eng bei bzw. im Bereich der Nullkurve. Erst bei Zugabemengen über 1,0 M.-%  $\text{SCN}^-$  weichen die Stromdichte-Potential-Kurven deutlich von der Null-Linie ab. Rostansatz am Stahlstab trat ab 0,3 M.-%  $\text{SCN}^-$  auf, siehe Bild 7 (Beilage 14).

Bei Zugabe von Calciumthiocyanat liegen die Stromdichte-Potential-Kurven bis zu einer Zugabemenge von 0,5 bis 0,6 M.-%  $\text{SCN}^-$  nahe bzw. im Bereich der Nullkurve. Mit weiter zunehmender Zugabemenge weichen die Stromdichte-Potential-Kurven immer mehr von der Null-Linie ab und verlaufen von der Zugabemenge 1,0 M.-%  $\text{SCN}^-$  durchwegs bei immer negativeren Potentialen, was wie bei Chloridzugabe auf Korrosion hindeutet. Rostansatz am Stahlstab konnte ab 0,2 M.-%  $\text{SCN}^-$  beobachtet werden, siehe Bild 8 (Beilage 15).

#### 4.1.2 Potentiostatische Untersuchungen

Wie bei den galvanostatischen Untersuchungen liegen die Stromdichte-Potential-Kurven bis zu einer Zugabemenge von 0,3 M.-%  $\text{Cl}^-$  bei der potentiostatischen Messung sehr eng bei bzw. im Bereich der Nullkurve. Ab einer Zugabemenge von 0,6 M.-%  $\text{Cl}^-$  laufen die Kurven durchwegs in einem deutlich negativeren Potentialbereich. Der eingebettete Stahlstab zeigte ab einer Zugabemenge von 0,2 M.-%  $\text{Cl}^-$  leichte, bei zunehmender Zugabemenge stärkere Rostansätze. Das Ruhepotential nahm von  $-184$  mV bei 0 M.-%  $\text{Cl}^-$  auf  $-620$  mV bei 2,0 M.-%  $\text{Cl}^-$  ab, siehe Bild 9 (Beilage 16).

Demgegenüber zeigten die Stromdichte-Potential-Kurven bei Zugabe von Natriumthiocyanat bei 2,0 M.-%  $\text{SCN}^-$  (Bild 10, Beilage 17) und bei Zugabe von Calciumthiocyanat ab 1,0 M.-%  $\text{SCN}^-$  (Bild 11, Beilage 18) einen von der Nullkurve deutlich abweichenden Verlauf. Das Ruhepotential der Versuchskörper änderte sich mit der Menge des Zusatzes bei Natriumthiocyanat von  $-184$  mV (Nullprobe) bis  $-721$  mV (2,0 M.-%  $\text{SCN}^-$ ), bzw. bei Calciumthiocyanat von  $-184$  mV (Nullprobe) bis  $-755$  mV (2,0 M.-%  $\text{SCN}^-$ ). Der eingebettete Stahlstab zeigte bei beiden Thiocyanaten ab einer Zugabemenge von 0,6 M.-%  $\text{SCN}^-$  Rostansätze.

#### 4.2 Auslagerungsversuche

Die Lagerungsversuche bei  $20^\circ\text{C}$  und 100 % relativer Luftfeuchte haben ergeben, daß ab einer Chlorid- bzw. Thiocyanatzugabemenge von 1,0 M.-% (bezogen auf den Zement) nach 21 Tagen Lagerungsdauer Rostansätze feststellbar waren. Nach 90 Tagen Lagerungsdauer haben sich Rostansätze bei Chlorid ab 0,6 M.-% ergeben, während sich bei Thiocyanat als Natriumsalz ab 1,0 M.-% und bei Thiocyanat als Calciumsalz ab 0,8 M.-% Rostansätze zeigten. Die Versuchskörper waren nach 21 Tagen etwa 0,5 mm, nach 90 Tagen etwa 1 mm tief karbonatisiert.

Die eingebetteten Stahlstäbe der Versuchskörper der Lagerungsversuche bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchte - jeweils nach 7 Tagen wurden die Prüfkörper für 1 Stunde in Wasser gelagert - zeigten bei 2,0 M.-% Chloridzugabe nach 21 Tagen und bei 1,0 M.-% Chloridzugabe nach 90 Tagen Rostansätze. Dieses Verhalten trat auch bei Zugabe von Thiocyanat als Calciumsalz auf, während bei Zugabe von Thiocyanat als Natriumsalz bei 2,0 M.-% SCN<sup>-</sup> erst nach 90 Tagen der eingebettete Stahlstab Rostansätze zeigte.

Bei der Auslagerung im Freien haben die in die Versuchskörper eingebetteten Stahlstäbe bei 2,0 M.-% Zugabe von Chlorid bereits nach 21 Tagen Rostansätze gezeigt, während an den Versuchskörpern mit 2,0 M.-% Thiocyanatzugabe erst nach 90 Tagen Rostansätze festgestellt wurden.

Bei der Lagerung in mit CO<sub>2</sub> angereicherter Luft waren die Prüfkörper nach 14 Tagen 2 bis 3 mm, nach 21 Tagen 3 bis 7 mm, nach 56 Tagen 7 bis 12 mm tief und nach 90 Tagen vollständig karbonatisiert. Hierbei war die Bildung der Rostansätze an den Stahlstäben der Versuchskörper mit Thiocyanatzugabe dem der mit Chloridzugabe vergleichbar stark.

#### 5. Beurteilung der Ergebnisse und Folgerungen

Erste Hinweise auf mögliche Korrosion durch Thiocyanate als Wirkstoff in Betonzusatzmitteln wurden durch allgemeine bauaufsichtlich erforderliche Routineprüfungen erkennbar.

Die Versuche bestätigen diese Hinweise, da die elektrochemischen Versuche sowie die Auslagerungsversuche gezeigt haben, daß das Thiocyanat-Ion eine dem Chlorid-Ion ähnliche Korrosionswirkung aufweist.

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse von Chlorid- bzw. Thiocyanatversuchskörpern läßt den Schluß zu, daß bei gleicher Mengenzugabe die Chloridionen einen etwas stärkeren Einfluß auf die Korrosion

ausüben. Man muß jedoch bedenken, daß gleiche Mengenangaben an  $\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{SCN}^-$  nicht gleichzeitig gleiche Teilchenmengen bedeuten, da das  $\text{SCN}^-$ -Ion schwerer ist als das  $\text{Cl}^-$ -Ion. Beim Chlorid werden bei gleicher Zugabemenge 1,64mal mehr Teilchen zugegeben. Will man gleiche Teilchenmengen je kg Zement betrachten, so muß z.B. die Zugabemenge für Thiocyanat durch 1,64 dividiert werden, d.h. eine Zugabemenge von rd. 8 g  $\text{SCN}^-$ /kg Zement entspricht rd. 5 g  $\text{Cl}^-$ /kg Zement.

Damit kann man ableiten, daß bei gleicher Teilchenzahl die Beeinflussung der Stromdichte-Potential-Kurven beim Calciumchlorid und beim Calciumthiocyanat vergleichbar groß ist und daß bei gleicher Mengenzugabe [g/kg Zement] die Beeinflussung durch Calciumthiocyanat geringer ist. Bei der Zugabe des Thiocyanats in der Form von Natriumthiocyanat zeigte sich in allen Versuchen, daß die Neigung zur Bildung von Korrosionsprodukten etwas geringer ist als bei Zugabe von Calciumthiocyanat. Worauf dieses Verhalten zurückzuführen ist, kann nicht gesagt werden. Es wäre denkbar, daß das  $\text{Na}^+$ -Ion im Gegensatz zum  $\text{Ca}^{++}$ -Ion nicht zu so hohen pH-Absenkungen in der Zone der Korrosionselemente führt und damit indirekt die Wirkung des Thiocyanat-Ions gemildert wird.

Auch die Lagerungsversuche haben ergeben, daß je nach Lagerungsart die Korrosion der Stahlstäbe der Versuchskörper bei Chlorid- bzw. Thiocyanatzugabe bei vergleichbaren Teilchenmengen auftrat.

Die Versuchsergebnisse legen es nahe, auf die Verwendung von Thiocyanaten als beschleunigenden Wirkstoff bei Stahlbeton und Spannbeton zu verzichten.

Da Thiocyanate nicht wie Chloride als unvermeidlicher Begleitstoff in den Wirkstoffen für Betonzusatzmitteln enthalten sind, sondern als selbständiger Wirkstoff gezielt zugegeben werden kann, erscheint es auch nicht zweckmäßig wie bei den Chloriden einen geringen, für die Korrosion als unerheblich erachteten höchstzulässigen Grenzwert festzulegen. Dies erscheint auch deshalb sinnvoll, weil Thiocyanat als beschleunigender oder eine Verzögerung kompensierender Wirkstoff in einer Menge zugegeben werden muß, die mit Sicherheit über der aus Gründen der Korrosion vertretbaren Zugabemenge liegen dürfte.

## 6. Zusammenfassung

Zur Abklärung der korrosionsfördernden Wirkung von Thiocyanaten wurden elektrochemische Untersuchungen sowie Auslagerungsversuche an Prüfkörpern mit unterschiedlichen Gehalten an Natriumthiocyanat und Calciumthiocyanat durchgeführt.

Die wichtigsten Erkenntnisse sollen anschließend noch einmal kurz zusammengefaßt werden:

Thiocyanate begünstigen ähnlich wie Chloride ab einer gewissen Zugabemenge die Korrosion von Stahleinlagen im Beton.

Bezogen auf die reaktionsfähige Teilchenzahl zeigte sich die Korrosionsneigung beim Thiocyanat und beim Chlorid etwa gleich groß.

Bei den elektrochemischen Untersuchungen haben schon relativ geringe Zugabemengen von Chlorid (0,2 M.-%) bzw. Thiocyanat (0,2 M.-% bis 0,3 M.-%) Korrosion an der Stahleinlage bewirkt, ohne daß sich dies bereits in einem Abweichen der Meßkurve von der Nullkurve äußerte.

Bei den Lagerungsversuchen war sichtbare Korrosion an den Stahleinlagen sowohl bei Chlorid- als auch bei Thiocyanatzugabe erst bei höheren Zugabemengen erkennbar, und zwar bei Chlorid ab einer Zugabemenge von 0,6 M.-% und bei Thiocyanat ab einer solchen von 1,0 M.-%.

Die Versuchsergebnisse legen es nahe, auf die Verwendung von Thiocyanaten als beschleunigenden Wirkstoff bei Stahlbeton und Spannbeton zu verzichten.

## Literaturverzeichnis

- [1] Richtlinien für die Zuteilung von Prüfzeichen für Betonzusatzmittel, Fassung März 1973, Mitteilungen des Instituts für Bautechnik, Berlin, 3/1973
  
- [2] H. Kaesche: Die Prüfung der Korrosionsgefährdung von Stahlarmierungen durch Betonzusatzmittel; Zement-Kalk-Gips, H. 7 (1959), S. 289-294
  
- [3] Vorläufige Fassung der Richtlinien für die Durchführung von Korrosionsversuchen an Spannstählen - Institut für Bautechnik, Berlin, Januar 1977

Tabelle 1: Übersicht über die untersuchten Prüfmörtel

Versuchsreihe	Zugabemenge <sup>1)</sup> in g Cl <sup>-</sup> bzw. SCN <sup>-</sup> /kg Zement										Art des Zusatzes		
	0	1	2	3	5	6	8	10	20	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	NaSCN	Ca(SCN) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	
1	x									-	-	-	
		x								x	-	-	
			x							x	-	-	
				x						x	-	-	
					x					x	-	-	
						x				x	-	-	
							x			x	-	-	
								x		x	-	-	
2	x									-	-	-	
		x								-	x	-	
			x							-	x	-	
				x						-	x	-	
					x					-	x	-	
						x				-	x	-	
							x			-	x	-	
								x		-	x	-	
3	x									-	-	-	
		x								-	-	x	
			x							-	-	x	
				x						-	-	x	
					x					-	-	x	
						x				-	-	x	
							x			-	-	x	
								x		-	-	x	

1) 1 g/kg Zement entspricht 0,1 M.-%/kg Zement

Tabelle 2:

## ERGEBNISSE DER PRÜFUNG

				ANFORDERUNGEN NACH DIN 1164	
<b>1. MAHLFEINHEIT (Mittel aus 2 Versuchen)</b>					
Rückstand auf dem Sieb 0,2 DIN 4188				0,0 Gew.-%	≤ 3 Gew.-%
Spezifische Oberfläche nach Blaine				- cm <sup>2</sup> /g	≥ 2200 cm <sup>2</sup> /g
(bei einer angenommenen Reindichte von und einer Porosität von e = - )				- g/cm <sup>3</sup>	
<b>2. ERSTARREN</b>					
Wasseranspruch				27,6 Gew.-%	
Erstarrungsbeginn nach		2 h	25 min	≥ 1 h	
Erstarrungsende nach		3 h	55 min	≤ 12 h	
<b>3. RAUMBESTÄNDIGKEIT</b>					
Kochversuch bestanden				Kuchen scharf- kantig, eben, rissefrei	
<b>4. FESTIGKEITEN</b>					
Biegezugfestigkeit					
im Alter von					
2 Tagen		5,5;5,3;5,5; im Mittel 5,4 N/mm <sup>2</sup>		-	
7 Tagen		7,3;7,4;6,9; im Mittel 7,2 N/mm <sup>2</sup>		-	
28 Tagen		8,1;8,1;8,1; im Mittel 8,1 N/mm <sup>2</sup>		-	
Druckfestigkeit					
im Alter von					
2 Tagen		33,6;32,3;33,3;34,1;32,4;33,0; im Mittel 33,1 N/mm <sup>2</sup>		20,0	-
7 Tagen		51,2;50,4;49,2;50,4;49,6;51,2; im Mittel 50,3 N/mm <sup>2</sup>		-	-
28 Tagen		59,6;58,8;60,4;59,2;59,2;59,6; im Mittel 59,5 N/mm <sup>2</sup>		45,0	65,0

Tabelle 3: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung

Wirkstoff	Zugabemenge <sup>1)</sup> g Cl <sup>-</sup> bzw. SCN <sup>-</sup> kg Zement	Galvanostatische Prüfung			Potentiostatische Prüfung		
		Ab- weichung von der Kurve	Rostansatz <sup>2)</sup>	Ruhepotential <sup>3)</sup>  [mV]	Ab- weichung von der Kurve (Potential- anstieg)	Rostansatz <sup>2)</sup>	Ruhepotential  [mV]
Chlorid als CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	-	-	- 128	-	-	- 184
	1	-	-	- 144	-	-	- 245
	2	-	+	- 193	-	+	- 262
	3	+	+	- 288	-	+	- 400
	5	+	+	- 426	+	+	- 410
	6	+	+	- 440	+	+	- 427
	8	+	+	- 510	+	+	- 480
	10	+	+	- 635	+	+	- 581
	20	+	+	- 724	+	+	- 620
Thiocyanat als NaSCN	0	-	-	- 128	-	-	- 184
	1	-	-	- 120	-	-	- 275
	2	-	-	- 130	-	-	- 305
	3	-	+	- 150	-	-	- 500
	5	-	+	- 175	-	+	- 503
	6	-	+	- 375	-	+	- 525
	8	-	+	- 450	-	+	- 534
	10	+	+	- 640	-	+	- 622
	20	+	+	- 920	+	+	- 721
Thiocyanat als Ca(SCN) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	-	-	- 128	-	-	- 184
	1	-	-	- 112	-	-	- 292
	2	-	+	- 134	-	-	- 344
	3	-	+	- 138	-	-	- 457
	5	-	+	- 158	-	+	- 492
	6	+	+	- 270	-	+	- 571
	8	+	+	- 350	-	+	- 610
	10	+	+	- 586	+	+	- 744
	20	+	+	- 995	+	+	- 755

1) 1 g/kg Zement entspricht 0,1 M.-%/kg Zement

2) Prüfkörper wurde 14 Tage nach der Prüfung aufgeschlagen und der eingebettete Stahlstab auf Rostansätze untersucht

3) gemessen 10 min nach Beginn der Prüfung

Tabelle 4: Ergebnisse der Lagerungsversuche  
bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchte

Wirkstoff	Zugabemenge <sup>1)</sup> g Cl <sup>-</sup> bzw. SCN <sup>-</sup> kg Zement	Aufschlagen der Prüfkörper nach			
		21 Tagen		90 Tagen	
		Rost- ansatz	Karbona- tisierungs- tiefe mm	Rost- ansatz	Karbona- tisierungs- tiefe mm
Chlorid als CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	-	0,5	-	1-2
	1	-	0,5	-	1-2
	2	-	0,5	-	1
	3	-	0,5	-	1
	5	-	0,5	-	1
	6	-	0,5	+	1
	8	-	0,5	+	1
	10	+	0,5	+	1
20	+	0,5	+	1	
Thiocyanat als NaSCN	0	-	0,5	-	1-2
	1	-	0,5	-	1
	2	-	0,5	-	1
	3	-	0,5	-	1
	5	-	0,5	-	1
	6	-	0,5	-	1
	8	-	0,5	-	1
	10	+	0,5	+	1
20	+	0,5	+	1	
Thiocyanat als Ca(SCN) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	-	0,5	-	1-2
	1	-	0,5	-	1
	2	-	0,5	-	1
	3	-	0,5	-	1
	5	-	0,5	-	1
	6	-	0,5	-	1
	8	-	0,5	+	1
	10	+	0,5	+	1
20	+	0,5	+	1	

1) 1 g/kg Zement entspricht 0,1 M.-%/kg Zement

Tabelle 5: Ergebnisse der Lagerungsversuche bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchte<sup>2)</sup>

Wirkstoff	Zugabemenge <sup>1)</sup> g Cl <sup>-</sup> bzw. SCN <sup>-</sup> kg Zement	Aufschlagen der Prüfkörper nach			
		21 Tagen		90 Tagen	
		Rost- ansatz	Karbona- tisierungs- tiefe mm	Rost- ansatz	Karbona- tisierungs- tiefe mm
Chlorid als CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	-	1-2	-	1-2
	1	-	1-2	+	1-2
	2	-	1-2	-	1-2
	3	-	1-2	-	1-2
	5	-	1-2	-	2
	6	-	1-2	-	2
	8	-	1-2	-	1-2
	10	-	1-2	+	2-3
20	+	1-2	+	2	
Thiocyanat als NaSCN	0	-	1-2	-	1-2
	1	-	1-2	-	1-2
	2	-	1-2	-	1-2
	3	-	1-2	-	2
	5	-	1-2	-	2
	6	-	1-2	-	2
	8	-	1-2	-	2
	10	-	1-2	-	2
20	-	1-2	+	2	
Thiocyanat als Ca(SCN) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	-	1-2	-	1-2
	1	-	1-2	-	1-2
	2	-	1-2	-	1-2
	3	-	1-2	-	2
	5	-	1-2	-	2
	6	-	1-2	-	2
	8	-	1-2	-	2
	10	-	1-2	+	2
20	+	1-2	+	2	

1) 1 g/kg Zement entspricht 0,1 M.-%/kg Zement

2) Nach jeweils 7 Tagen wurden die Prüfkörper für 1 Stunde in Wasser getaucht

Tabelle 6: Ergebnisse der Auslagerung im Freien

Wirkstoff	Zugabemenge <sup>1)</sup> g Cl <sup>-</sup> bzw. SCN kg Zement	Aufschlagen der Prüfkörper nach					
		21 Tagen		90 Tagen		360 Tagen	
		Rost- ansatz	Karbona- tisierungstiefe mm	Rost- ansatz	Karbona- tisierungstiefe mm	Rost- ansatz	Karbona- tisierungstiefe mm
Chlorid als CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	-	0,5	-	1	-	1-2
	1	-	0,5	-	1	(+) <sup>2)</sup>	1-2
	2	-	0,5	-	1	-	1-2
	3	-	0,5	-	1	-	1-2
	5	-	0,5	-	1	-	1-2
	6	-	0,5	-	1	-	1-2
	8	-	0,5	-	1	-	1-2
	10	-	0,5	-	1	-	1-2
20	+	0,5	+	1	+	1-2	
Thiocyanat als NaSCN	0	-	0,5	-	1	-	1-2
	1	-	0,5	-	1	-	1-2
	2	-	0,5	-	1	-	1-2
	3	-	0,5	-	1	-	1-2
	5	-	0,5	-	1	-	1-2
	6	-	0,5	-	1	-	1-2
	8	-	0,5	-	1	-	1-2
	10	-	0,5	-	1	-	1-2
20	-	0,5	+	1	+	1-2	
Thiocyanat als Ca(SCN) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	-	0,5	-	0,5-1	-	1
	1	-	0,5	-	0,5-1	-	1
	2	-	0,5	-	0,5-1	-	1
	3	-	0,5	-	0,5-1	-	1
	5	-	0,5	-	0,5-1	-	1
	6	-	0,5	-	0,5-1	-	1
	8	-	0,5	-	0,5-1	-	1
	10	-	0,5	-	0,5-1	-	1
20	-	0,5	+	0,5-1	+	1	

1) 1 g/kg Zement entspricht 0,1 M.-%/kg Zement

2) unter Umständen herstellungsbedingte Inhomogenitäten die zu dem Rostansatz führten

Tabelle 7: Ergebnisse der Lagerungsversuche bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchte und in 3 Vol.-% CO<sub>2</sub>

Wirkstoff	Zugabemenge <sup>1)</sup>		Aufschlagen der Prüfkörper nach									
	g Cl <sup>-</sup> bzw. SCN		14 Tagen		21 Tagen		56 Tagen		90 Tagen		360 Tagen	
	kg Zement		Rost- ansatz	Karbona- tisierungstiefe mm	Rost- ansatz	Karbona- tisierungstiefe mm	Rost- ansatz	Karbona- tisierungstiefe mm	Rost- ansatz	Karbona- tisierungstiefe mm	Rost- ansatz	Karbona- tisierungstiefe mm
Chlorid als CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0		-	2-3	-	3-5	-	8-10	-	10-13	+	22 <sup>2)</sup>
	1		-	2-3	-	3-5	-	8-12	+	11-15	+	22
	2		-	2-3	-	3-6	-	7-11	+	12-15	+	22
	3		-	2-4	-	4-8	+	9-12	+	11-14	+	22
	5		-	2-3	-	2-5	+	7-10	+	10-13	+	22
	6		-	2-3	-	3-6	+	7-11	+	10-13	+	22
	8		-	2-3	+	3-6	+	8-12	+	11-14	+	22
	10		-	2-3	+	3-6	+	8-11	+	10-15	+	22
	20		+	2-3	+	3-5	+	8-11	+	12-15	+	22
Thiocyanat als NaSCN	0		-	2-3	-	3-6	-	8-12	-	12-16	+	22
	1		-	2-3	-	3-5	-	8-11	+	11-15	+	22
	2		-	2-3	-	3-5	-	7-11	-	10-13	+	22
	3		-	2-3	-	3-6	+	8-12	+	12-16	+	22
	5		-	2-3	-	4-8	+	8-13	+	11-15	+	22
	6		-	2-4	-	3-5	+	9-13	+	12-16	+	22
	8		-	2-3	+	3-6	+	7-11	+	12-16	+	22
	10		-	2-3	+	3-5	+	8-12	+	10-14	+	22
	20		+	2-3	+	3-6	+	8-12	+	11-15	+	22
Thiocyanat als Ca(SCN) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0		-	2-3	-	3-6	-	7-11	-	13-15	+	22
	1		-	2-4	-	3-5	-	7-11	+	10-14	+	22
	2		-	2-4	-	3-5	-	7-12	+	11-14	+	22
	3		-	2-3	-	3-6	-	8-13	+	12-15	+	22
	5		-	2-3	-	3-6	+	8-12	+	10-14	+	22
	6		-	2-3	+	2-5	-	9-11	+	11-15	+	22
	8		-	2-3	+	3-5	+	8-12	+	10-13	+	22
	10		-	2-3	+	3-6	+	7-11	+	11-15	+	22
	20		+	2-3	+	3-6	+	7-11	+	12-15	+	22

1) 1 g/kg Zement entspricht 0,1 M.-%/kg Zement

2) eine Karbonatisierungstiefe von 22 mm entspricht einer vollständigen Karbonatisierung

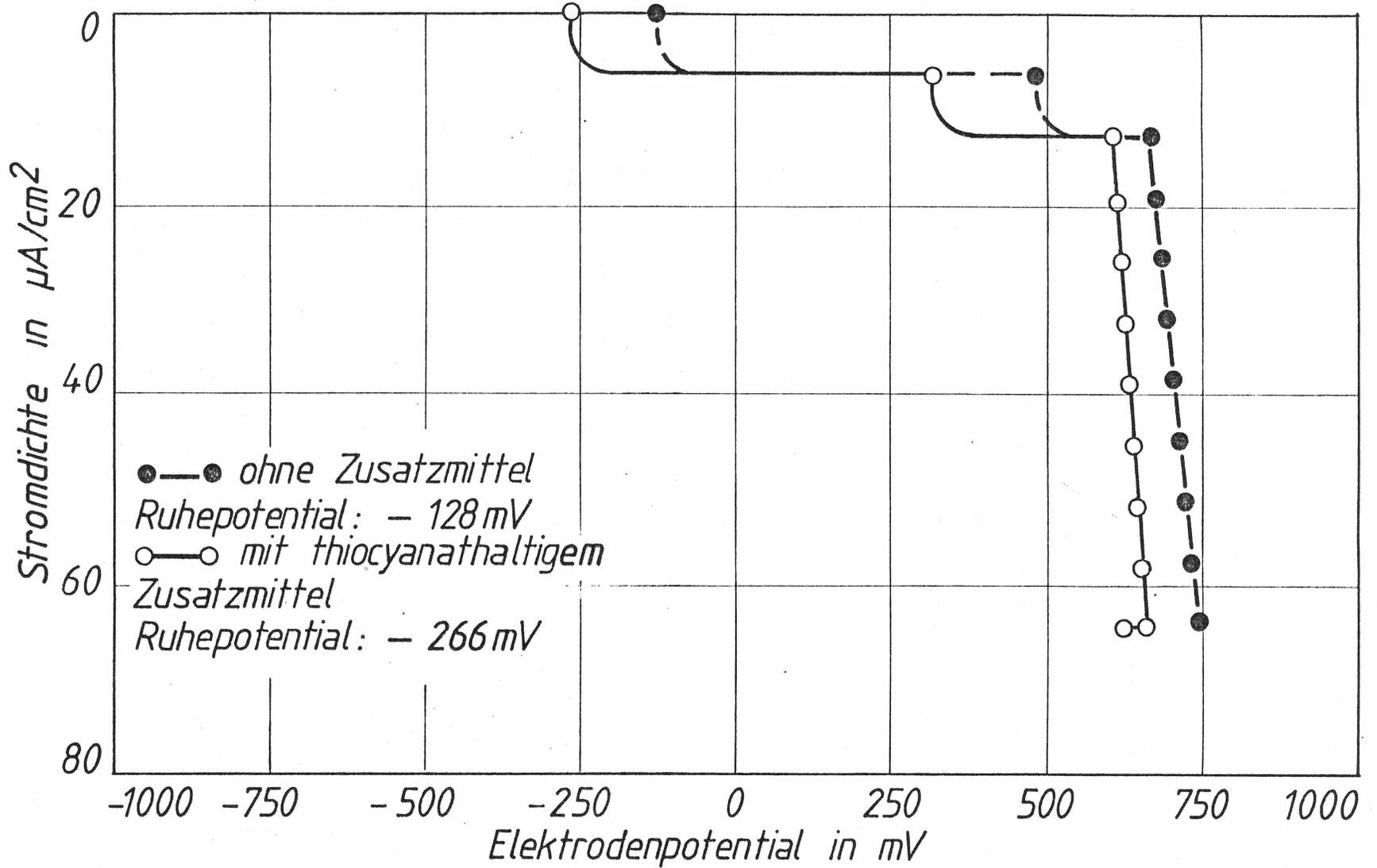


BILD 1: STROMDICHTe-POTENTIAL-KURVEN EINER ELEKTROCHEMISCHEN PRÜFUNG  
 VON MÖRTELN OHNE UND MIT THIOCYANATHALTIGEM ZUSATZMITTEL

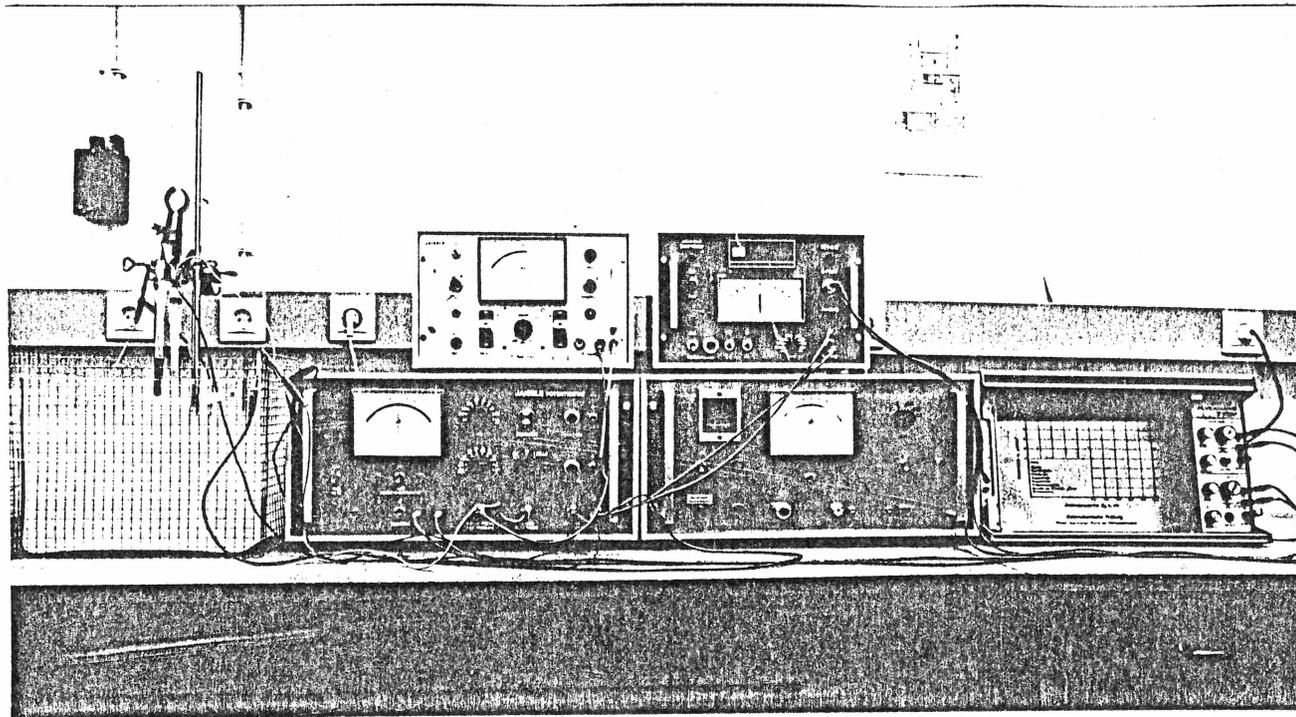
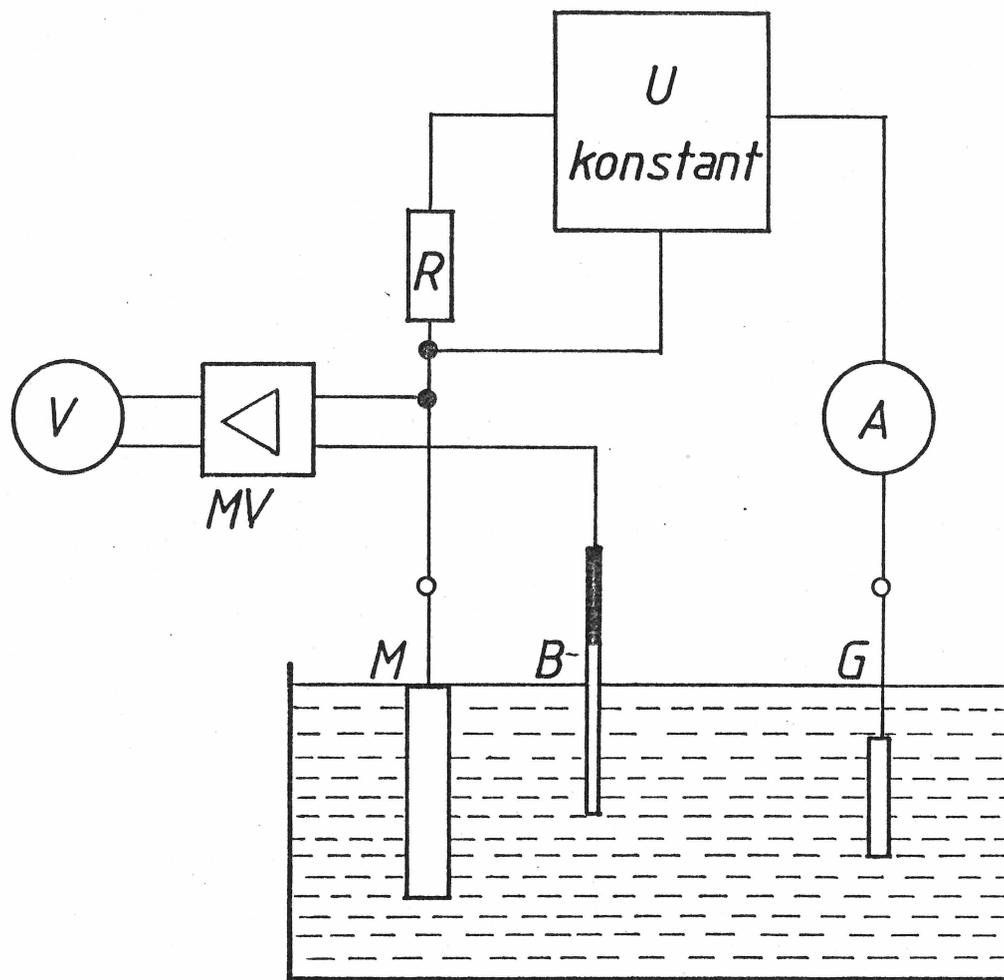
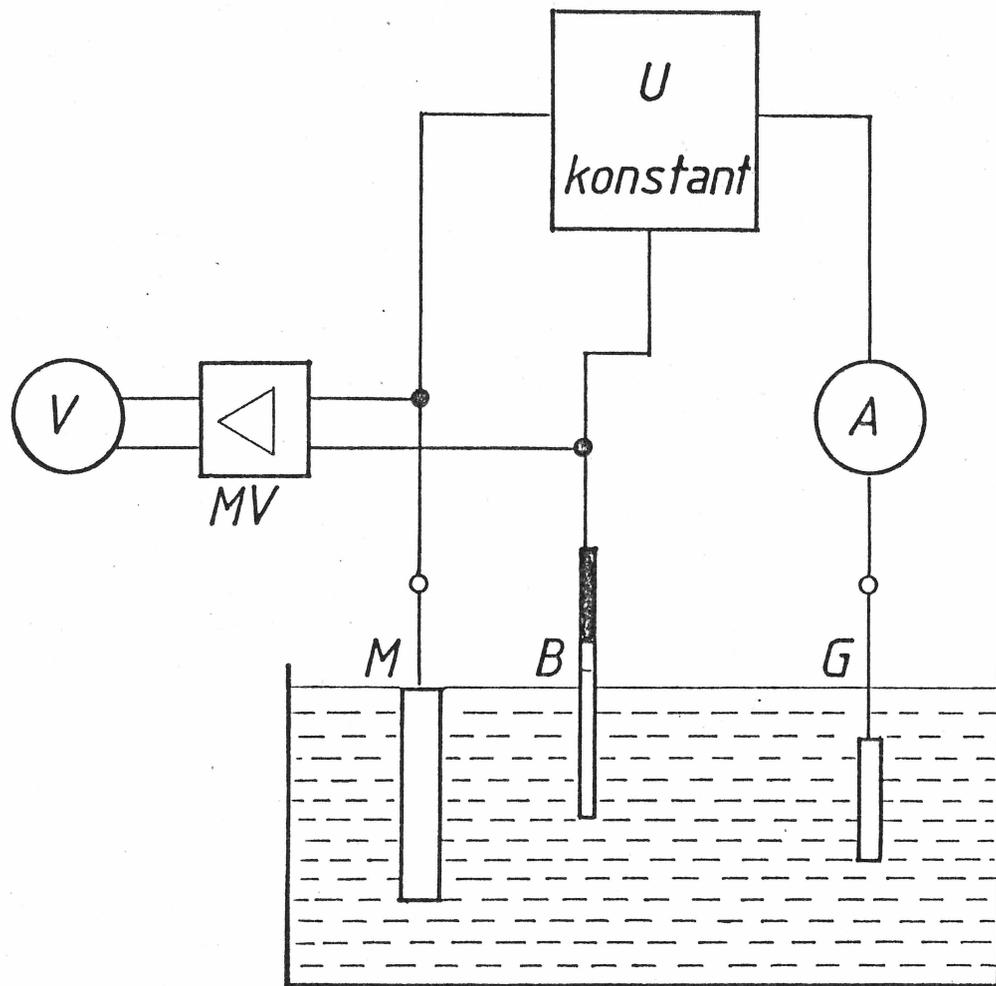


BILD 2: VERSUCHSEINRICHTUNG FÜR ELEKTROCHEMISCHE PRÜFUNGEN  
BEI GALVANOSTATISCHER UND POTENTIOSTATISCHER MESSUNG



- $U$  Potentiostat
- $R$  Widerstand
- $M$  Mörtelelektrode  
(Prüfkörper)
- $B$  Bezugselektrode  
(Kalomel)
- $G$  Gegenelektrode  
(Platin)
- $MV$  Meßverstärker
- $V$  Spannungsmesser
- $A$  Strommesser

BILD 3: BLOCKSCHALTBILD FÜR GALVANOSTATISCHE MESSUNG



- U* Potentiostat
- M* Mörtelelektrode  
(Prüfkörper)
- B* Bezugselektrode  
(Kalomel)
- G* Gegenelektrode  
(Platin)
- MV* Meßverstärker
- V* Spannungsmesser
- A* Strommesser

BILD 4: BLOCKSCHALTBILD FÜR POTENTIOSTATISCHE MESSUNG

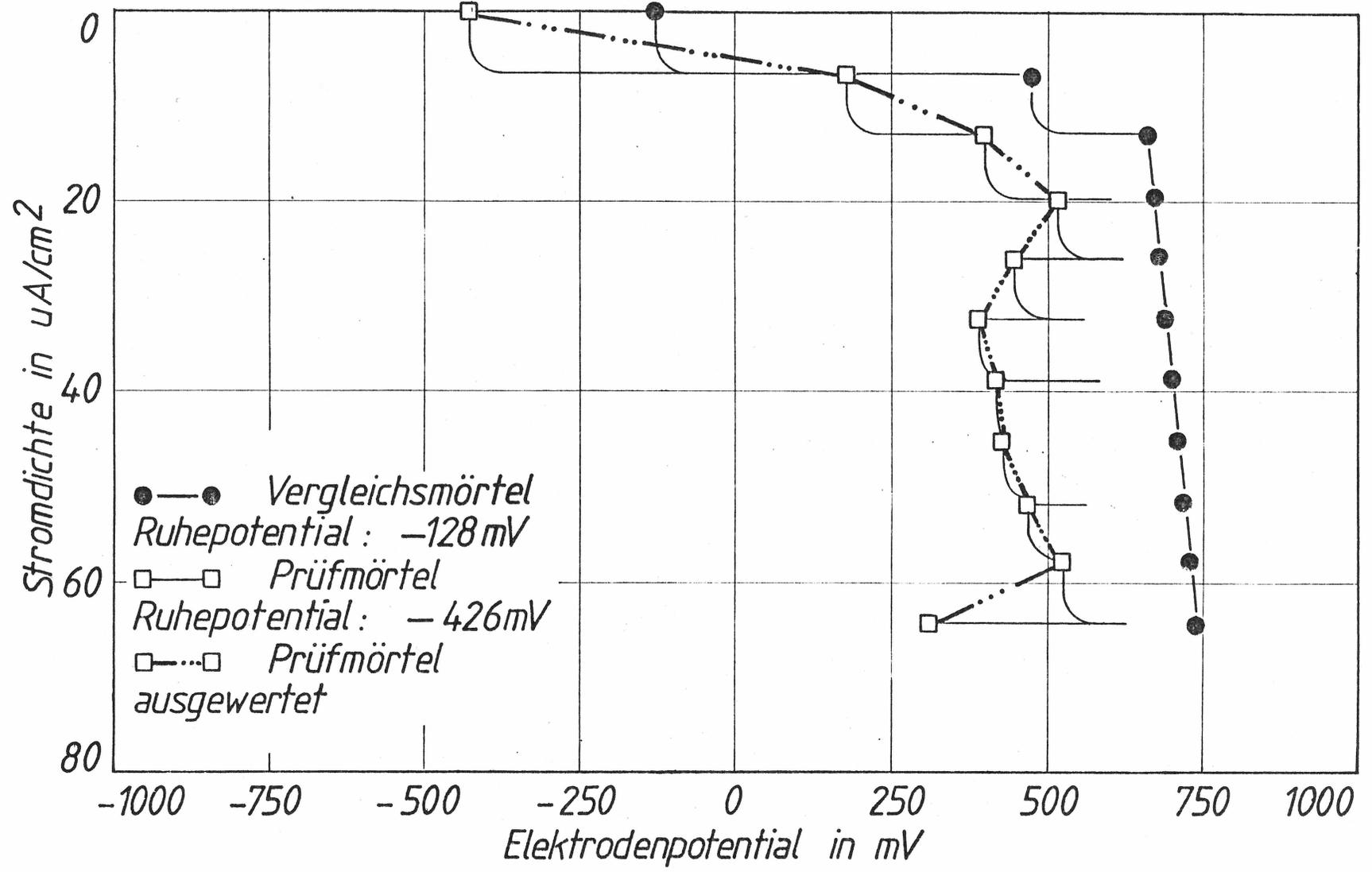


BILD 5: BEISPIEL FÜR DIE AUSWERTUNG EINER STROMDICHTÉ-POTENTIAL-KURVE BEI STARKER ABWEICHUNG VOM VERGLEICHSMÖRTEL (GALVANOSTATISCHE MESSUNG)

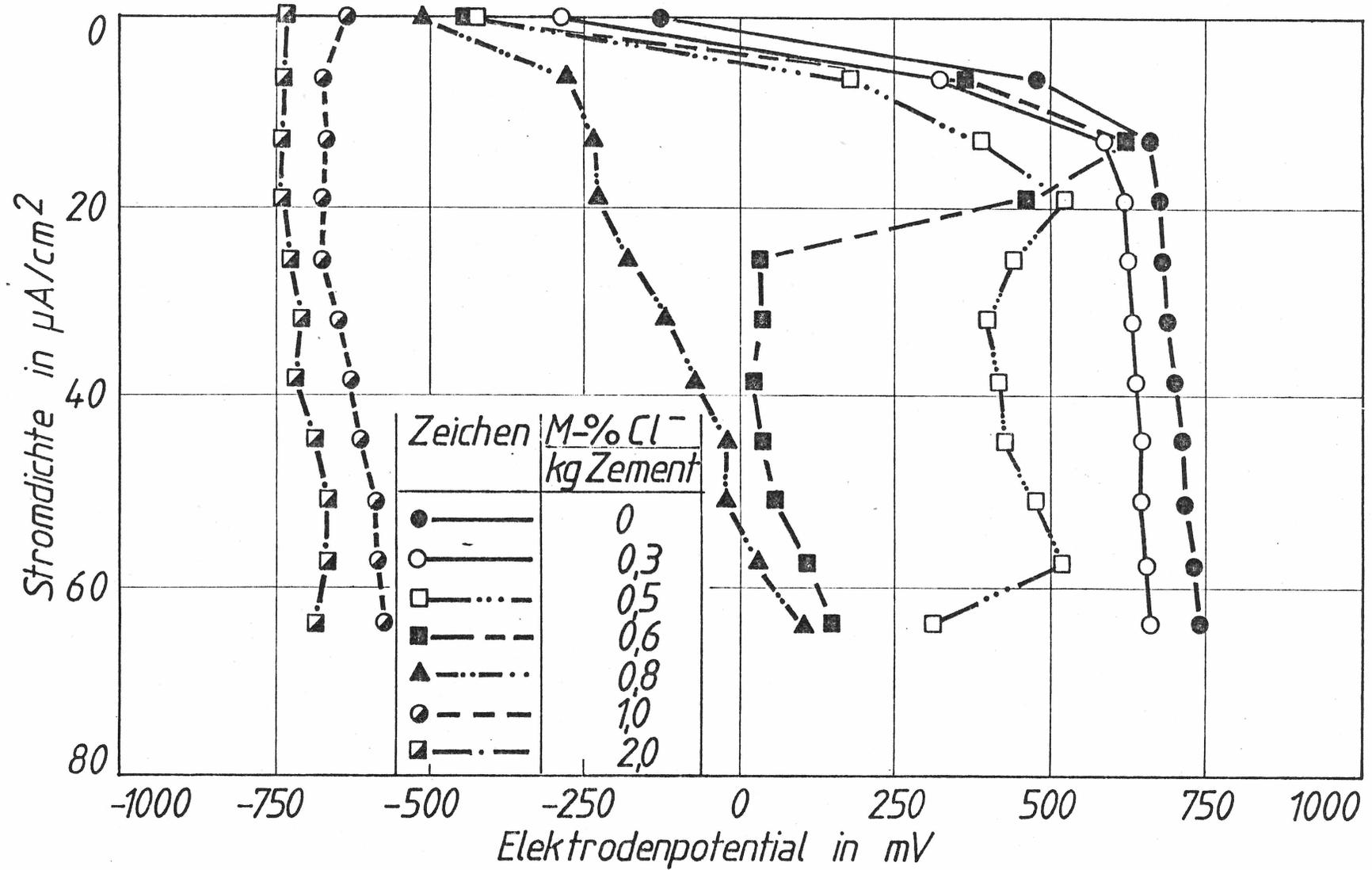


BILD 6: ZUSAMMENSTELLUNG DER STROMDICHTÉ-POTENTIAL-KURVEN DER PRÜFMÖRTEL MIT UNTERSCHIEDLICHEN ZUGABEMENGEN AN CALCIUMCHLORID (GALVANOSTATISCHE MESSUNG)

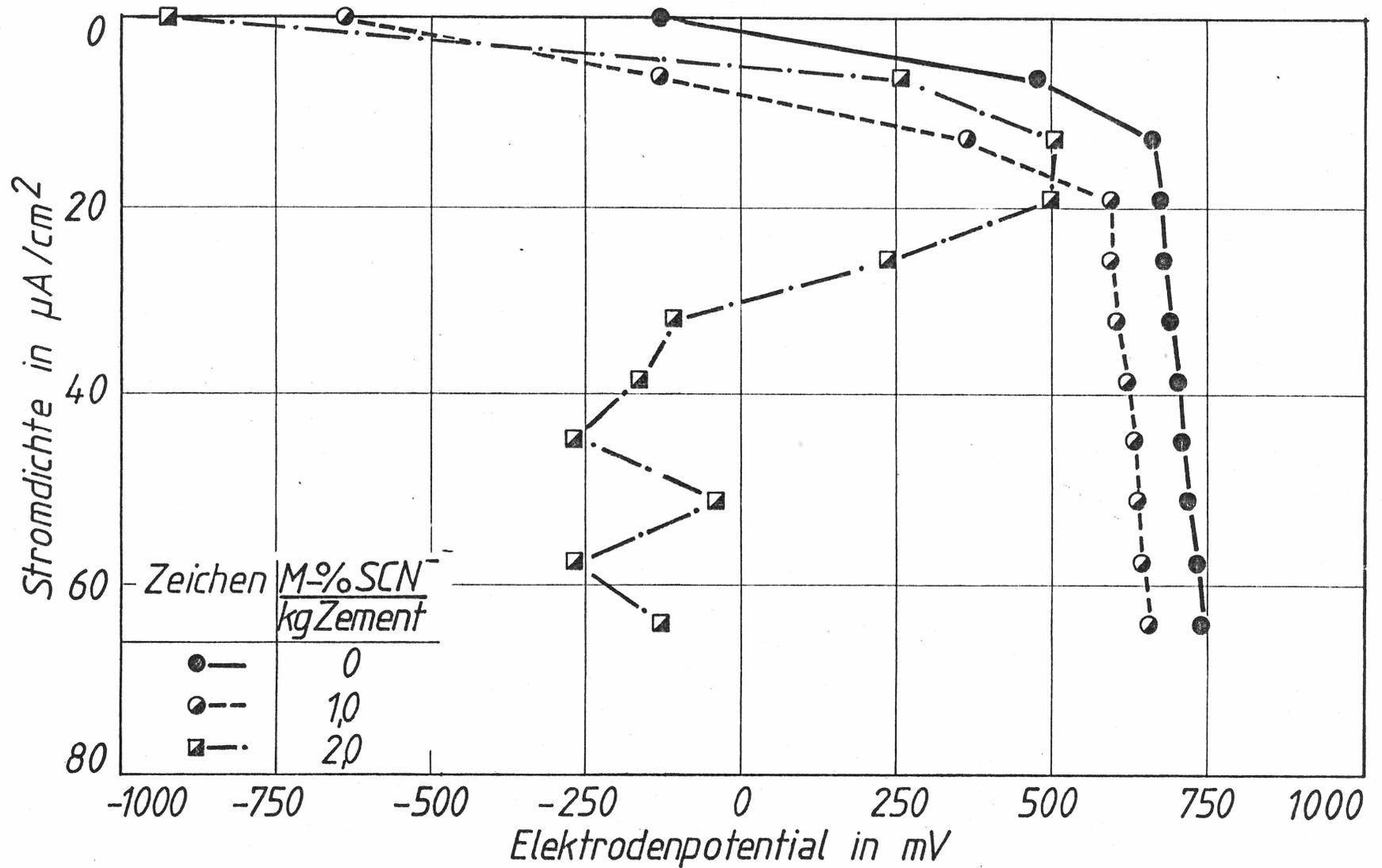


BILD 7: ZUSAMMENSTELLUNG DER STROMDICHTEN-POTENTIAL-KURVEN DER PRÜFMÖRTEL MIT UNTERSCHIEDLICHEN ZUGABEMENGEN AN NATRIUMTHIOCYANAT (GALVANOSTATISCHE MESSUNG)

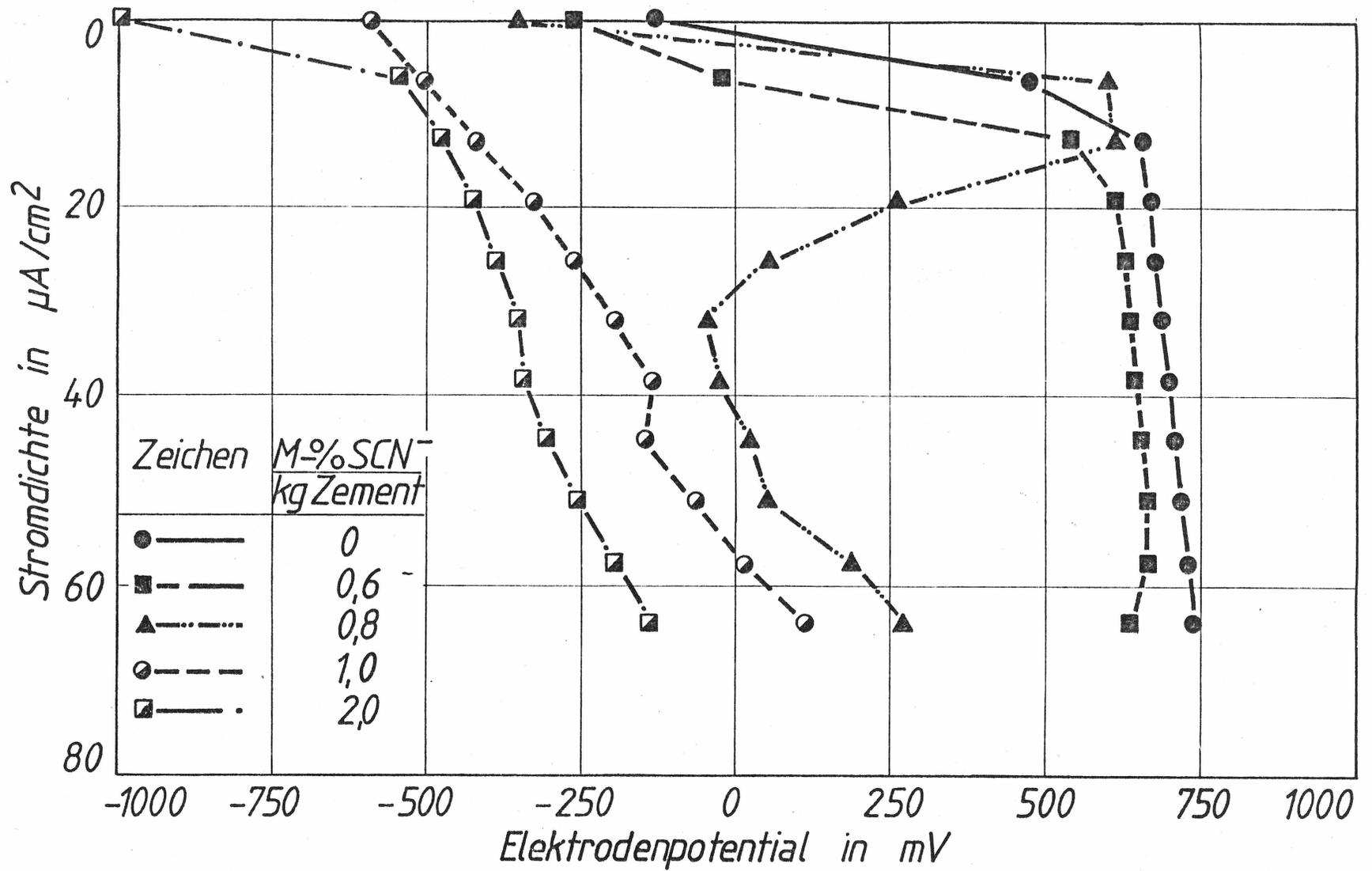


BILD 8 : ZUSAMMENSTELLUNG DER STROMDICHTE-POTENTIAL-KURVEN DER PRÜFMÖRTEL MIT UNTERSCHIEDLICHEN ZUGABEMENGEN AN CALCIUMTHIOCYANAT (GALVANOSTATISCHE MESSUNG)

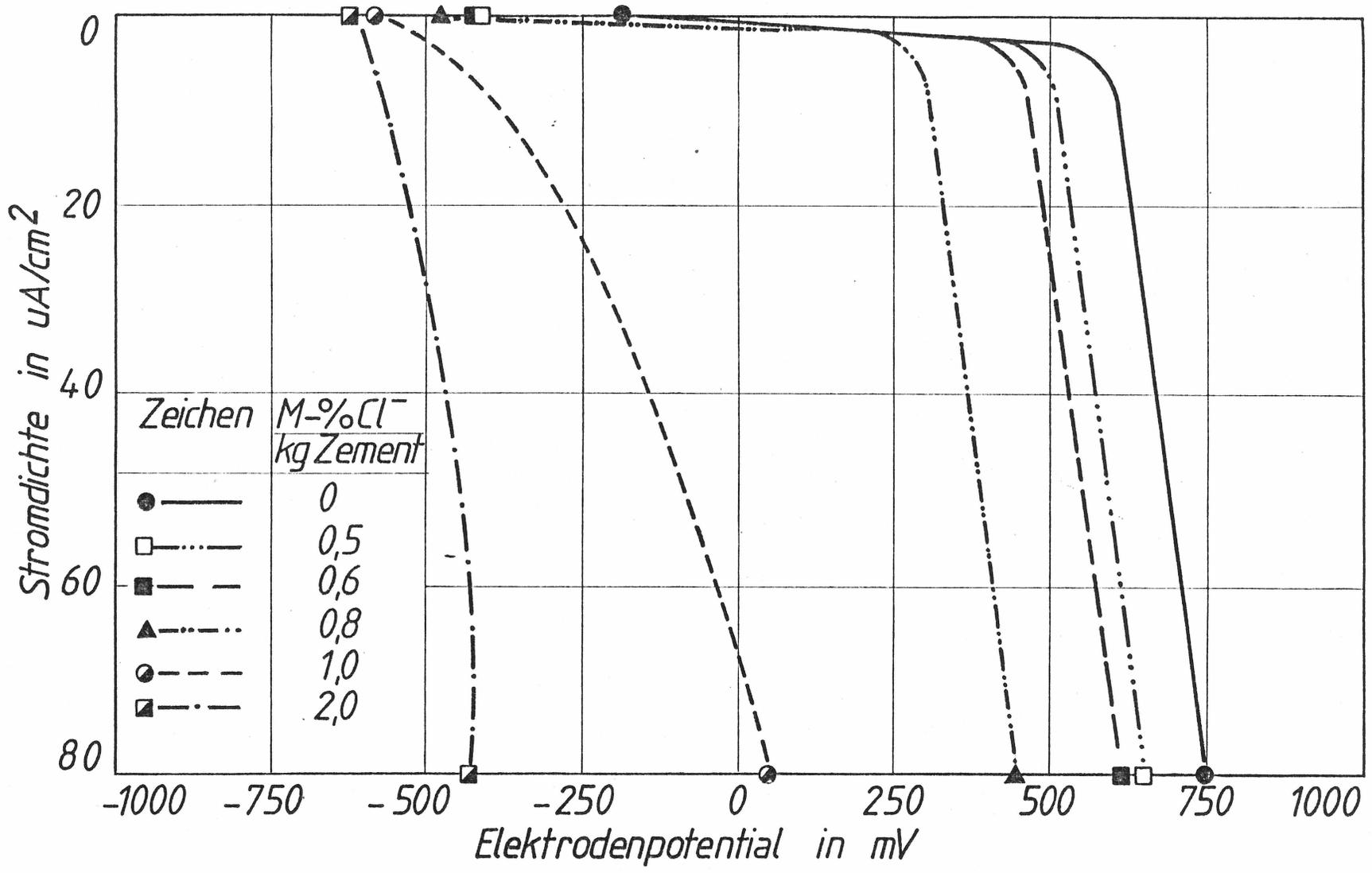


BILD 9: ZUSAMMENSTELLUNG DER STROMDICHTe-POTENTIAL-KURVEN DER PRÜFMÖRTEL MIT UNTERSCHIEDLICHEN ZUGABEMENGEN AN CALCIUMCHLORID (POTENTIOSTATISCHE MESSUNG)

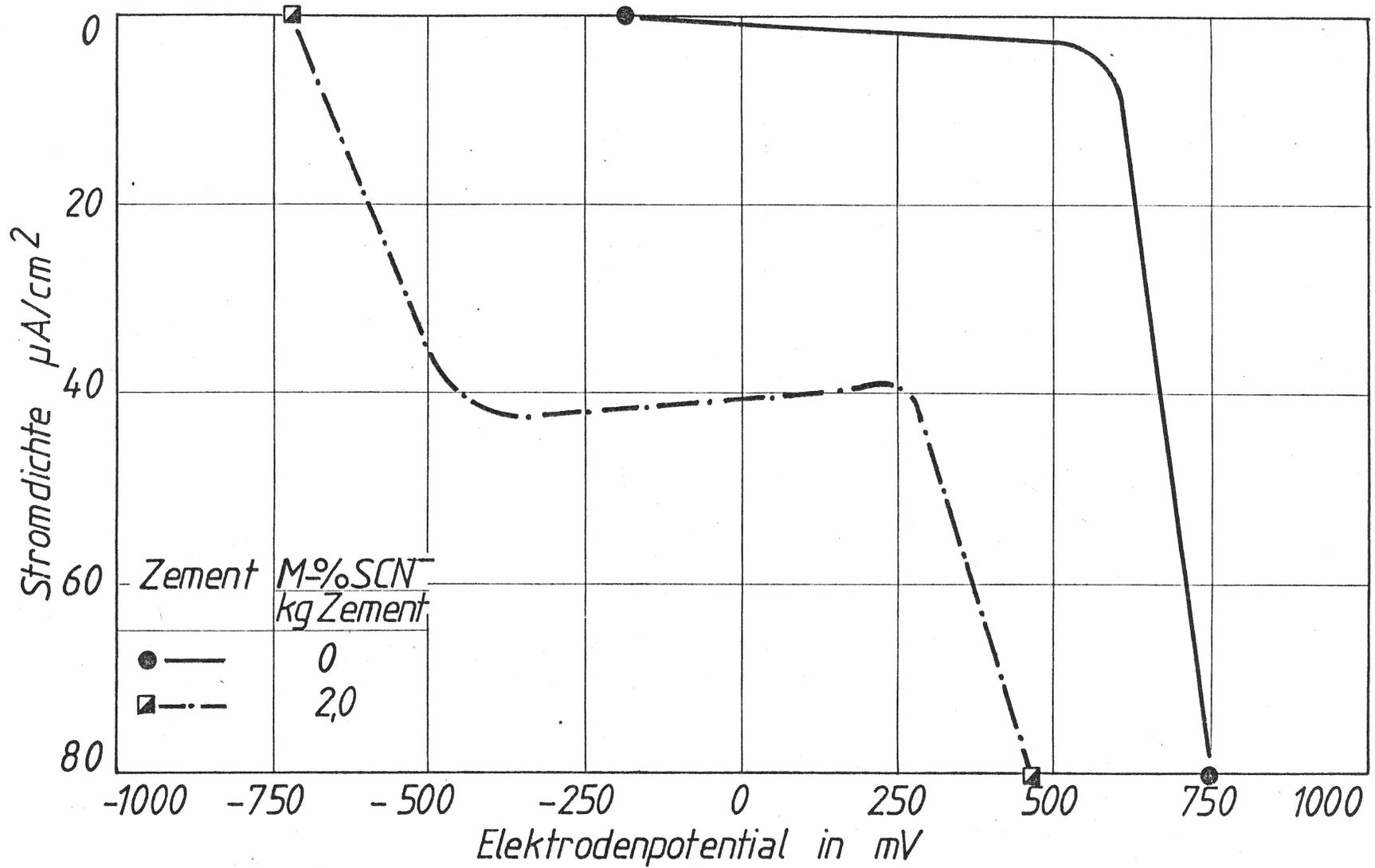


BILD 10: ZUSAMMENSTELLUNG DER STROMDICHTE-POTENTIAL-KURVEN DER PRÜFMÖRTEL MIT UNTERSCHIEDLICHEN ZUGABEMENGEN AN NATRIUMTHIOCYANAT (POTENTIOSTATISCHE MESSUNG)

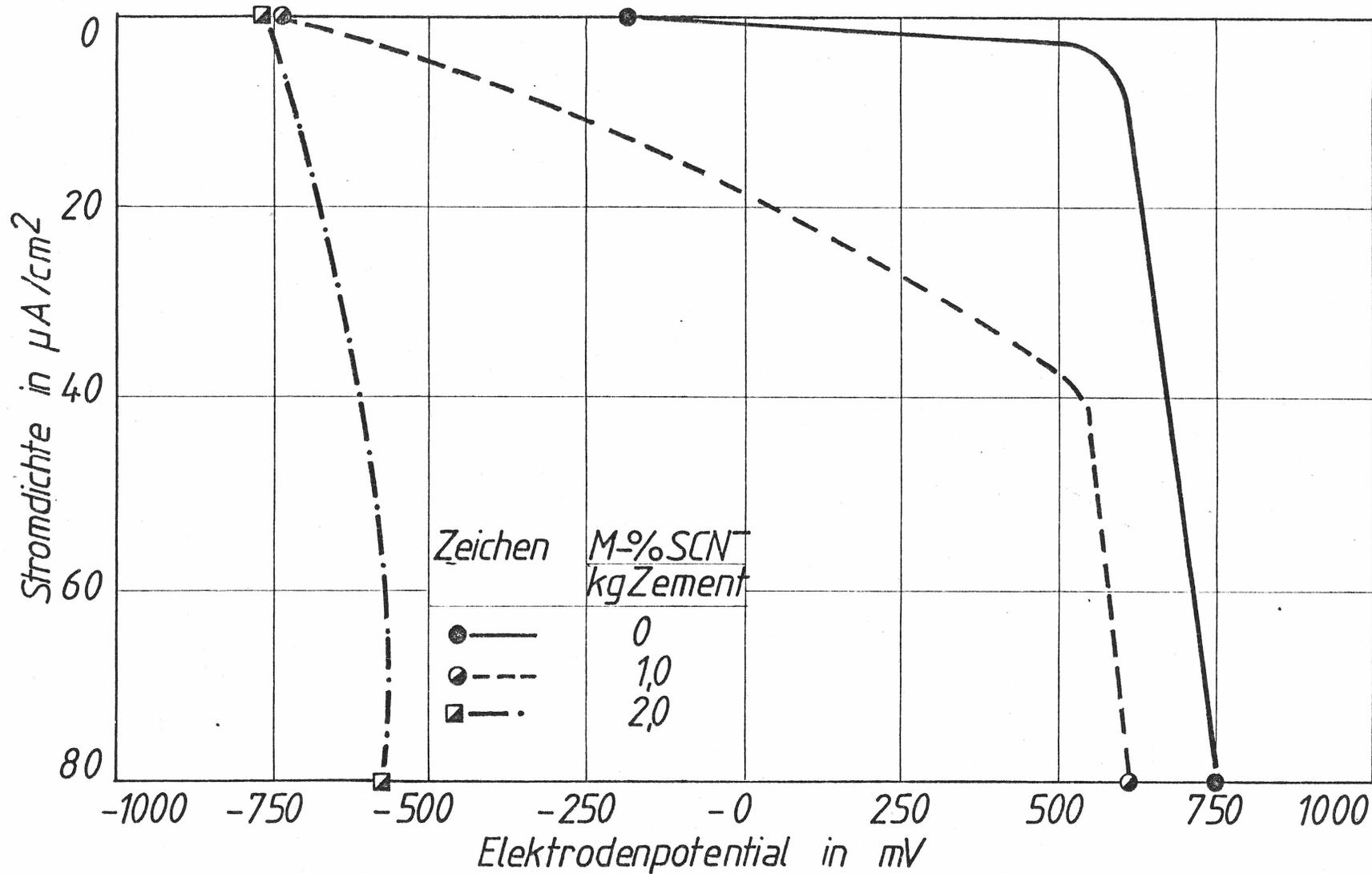


BILD 11: ZUSAMMENSTELLUNG DER STROMDICHTHE-POTENTIAL-KURVEN DER PRÜFMÖRTEL MIT UNTERSCHIEDLICHEN ZUGABEMENGEN AN CALCIUMTHIOCYANAT (POTENTIOSTATISCHE MESSUNG)