

Wirksamkeit von Korrosionsinhibitoren  
im Stahlbetonbau im Bereich von  
wasserführenden Rissen

**T 2513**

T 2513

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

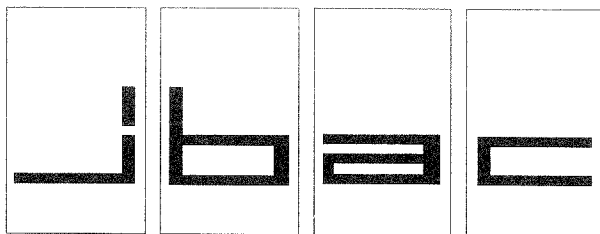
Postfach 80 04 69  
70504 Stuttgart

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)



# INSTITUT FÜR BAUFORSCHUNG

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Direktoren: Professor Dr.-Ing. H. R. Sasse · Professor Dr.-Ing. P. Schießl

Schinkelstraße 3, W-5100 Aachen

Telefon (02 41) 80-51 00 · Telex 8 32 704 thac d · Telefax (02 41) 80-51 20

Mo/Fk

## THEMA

Wirksamkeit von Korrosionsinhibitoren im  
Stahlbetonbau im Bereich von wasserführenden  
Rissen

---

### ABSCHLUSSBERICHT

Forschungsbericht Nr.

F 365

vom 17.05.1993

Projektleiter

Dr.-Ing. J. W. Weber

Sachbearbeiter

Dr.-Ing. M. Raupach  
Dipl.-Ing. J. Moersch

Auftraggeber/  
Förderer

Institut für Bautechnik  
Reichpietschufer 74-76

1000 Berlin 30

Auftragsdatum  
Aktenzeichen

Februar 1990

-

Dieser Bericht umfaßt 124 Seiten, davon 83 Textseiten.

Soweit Versuchsmaterial nicht verbraucht ist, wird es nach 4 Wochen vernichtet.

Eine längere Aufbewahrung bedarf einer schriftlichen Vereinbarung.

Die auszugsweise Veröffentlichung dieses Berichtes, seine Verwendung für Werbezwecke sowie die inhaltliche Übernahme in Literaturdatenbanken bedürfen der Genehmigung des ibac.

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>		Seite
1	EINLEITUNG.....	1
1.1	Veranlassung und Ziel dieses Forschungsvorhabens.....	1
1.2	Lösungsweg.....	2
2	GRUNDLAGEN .....	2
2.1	Allgemeines .....	2
2.2	Elektrochemische Grundlagen der Bewehrungskorrosion .....	2
2.3	Erscheinungsformen der Korrosion .....	5
2.4	Korrosionsschutzmethoden .....	5
3	LITERATURAUSWERTUNG.....	7
3.1	Korrosionsinhibitoren.....	7
3.1.1	Definition und Einteilung .....	7
3.1.2	Wirkungsweise.....	9
3.1.3	Anwendungsbereiche .....	13
3.1.4	Mittel zur Korrosionsinhibition des Stahles in alkalischer Umgebung.....	15
3.2	Erfahrungen bei experimentellen Untersuchungen von Inhibitoren .....	17
3.2.1	Elektrochemische Prüfungen .....	17
3.2.2	Erkenntnisse von Laboruntersuchungen ohne elektrochemische Prüfverfahren.....	27
3.2.3	Auslagerungsversuche.....	33
3.2.4	Analysen der Porenlösung.....	37
3.2.5	Zusammenfassung der Erfahrungen bei der experimentellen Anwendung von Inhibitoren .....	41
3.3	Einfluß der Korrosionsinhibitoren auf Betoneigenschaften.....	42
3.3.1	Allgemeines .....	42
3.3.2	Verbund zwischen Stahl und Beton.....	42
3.3.3	Erstarrungsverhalten .....	43
3.3.4	Frischbetonkonsistenz .....	43
3.3.5	Betonfestigkeit.....	44
3.3.6	Karbonatisierungsverhalten .....	46
3.3.7	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse bezüglich des Einflusses der Korrosionsinhibitoren auf die Betoneigenschaften .....	47

**INHALTSVERZEICHNIS**
**Seite**

3.4	Dauerhaftigkeit der Wirkung von Korrosionsinhibitoren im Beton.....	48
3.4.1	Allgemeines .....	48
3.4.2	Inhibitorverbrauch zur Erhaltung der Wirksamkeit .....	48
3.4.3	Auswaschen und Ausblühen .....	49
3.4.4	Temperaturwiderstandsfähigkeit.....	52
3.4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen des zeitabhängigen Verhaltens von Inhibitoren im Beton .....	53
3.5	Calciumnitrit als Korrosionsinhibitor .....	53
3.5.1	Allgemeines .....	53
3.5.2	Wirkungsmechanismus von Calciumnitrit .....	53
3.5.3	Ergebnisse von Untersuchungen zur Korrosionsschutzwirkung .....	55
3.5.4	Einfluß von Calciumnitrit auf einige Betoneigenschaften.....	62
4	EIGENE VERSUCHE.....	63
4.1	Einführung.....	63
4.2	Aufbau der Versuchskörper .....	64
4.2.1	Abmessungen.....	64
4.2.2	Stahlstäbe .....	64
4.2.3	Beton.....	65
4.2.4	Inhibitor.....	66
4.2.5	Reißrahmen.....	66
4.3	Herstellung und Lagerung der Versuchskörper.....	66
4.4	Versuchsdurchführung .....	67
4.4.1	Auswaschen, Beaufschlagungsdauer und -art .....	67
4.4.2	Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit .....	67
4.4.3	Bestimmung der Nitrit- und Nitrationenkonzentration .....	68
4.4.4	Bestimmung der Chloridionenkonzentration.....	69
4.5	Auswertung der Untersuchungsergebnisse.....	69
4.5.1	Zeitraum bis zur Depassivierung.....	70
4.5.1.1	Einfluß des Inhibitorgehaltes .....	70
4.5.1.2	Einfluß der Rißbreite.....	71
4.5.1.3	Einfluß der Auswaschphasen.....	71

**INHALTSVERZEICHNIS**

**Seite**

4.5.2	Untersuchungen zur Korrosionsgeschwindigkeit .....	72
4.5.2.1	Allgemeines .....	72
4.5.2.2	Einfluß des Inhibitorgehaltes .....	72
4.5.2.3	Einfluß der Rißbreite.....	73
4.5.2.4	Einfluß der Auswaschphasen.....	73
4.5.3	Untersuchungen zur Inhibitorkonzentration.....	74
4.5.3.1	Allgemeines .....	74
4.5.3.2	Einfluß der Inhibitormenge und der Rißbreite .....	74
4.5.4	Ergebnisse der Potentialmessungen .....	76
4.6	Schlußfolgerungen .....	76
5	LITERATUR.....	77

Tabellen..... A1-A10

Bilder..... B1-B31

## **1 EINLEITUNG**

### **1.1 Veranlassung und Ziel dieses Forschungsvorhabens**

Erreicht die Karbonatisierungsgrenze bei Stahlbetonbauteilen die Lage der Bewehrung oder wird der kritische Chloridgehalt dort überschritten, dann kommt es in der Regel zur Depassivierung der Stahloberfläche und bei ausreichendem Feuchtigkeits- und Sauerstoffangebot zur Korrosion.

Es gilt daher, durch geeignete Maßnahmen den zerstörerischen Korrosionsvorgang zu verhindern. Eine Möglichkeit könnte in der Verwendung von Korrosionsinhibitoren bestehen, die im Anmachwasser des Betons aufgelöst werden und dann über eine physikalische oder chemische Wirkung den Korrosionsprozeß verhindern bzw. hinauszögern.

Obwohl Inhibitoren in den USA seit mehreren Jahren als Korrosionsschutzmittel im Stahlbetonbau angewendet werden, fehlt der Nachweis der Wirksamkeit der Inhibitoren im Bereich von Rissen im Beton. Bei mehreren Untersuchungen zur Wirksamkeit von Korrosionsinhibitoren im ungerissenen Beton wurde das Ausblühen und Auswaschen von Inhibitoren beobachtet. Infolge des Eindringens von Wasser durch die Risse ist zu befürchten, daß die Inhibitoren verstärkt ausgewaschen werden und somit im Rißbereich unwirksam sind.

Ziel dieses Forschungsvorhabens war demzufolge die Klärung der Frage, ob Korrosionsinhibitoren im Stahlbetonbau auch im Bereich von wasserführenden Rissen wirksam sind oder sogar die Korrosionsgeschwindigkeit im Rißbereich beschleunigen. Im einzelnen stellten sich folgende Fragen:

Wie wird die Korrosionsschutzwirkung der Inhibitoren durch das verstärkte Auswaschen in Rißbereichen beeinflusst? Geht die Schutzwirkung nur verloren oder wird der Korrosionsvorgang sogar begünstigt?

Wie wirkt sich der Inhibitorgehalt auf die Korrosionsschutzwirkung aus? Vermögen größere Inhibitormengen den Stahl in Rißbereichen vor Korrosion zu schützen?

Inwieweit beeinflusst die Rißbreite das Auswaschen und die damit zusammenhängende Wirksamkeit der Inhibitoren?

Welchen Einfluß übt die einwirkende Chloridkonzentration auf die Wirksamkeit der Inhibitoren aus?

Da zur Zeit diskutiert wird, Inhibitoren europäisch zu normen, kommt der Klärung dieser Fragestellungen eine besondere Bedeutung zu.

## 1.2 Lösungsweg

Neben einer ausführlichen Literaturrecherche wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

Stahlbetonbalken wurden in einem Reißrahmen so gespannt und verankert, daß definierte Rißbreiten erzeugt werden konnten. Anschließend wurde bei einem Teil der Probekörper das Auswaschen der Inhibitoren im Rißbereich durch Beaufschlagung mit strömendem Wasser simuliert. Durch eine spätere Beaufschlagung der Betonoberfläche im Rißbereich mit Chloridlösung wurde dann der Korrosionsprozeß ausgelöst.

Die sich zwischen dem Stahl im Rißbereich und zwei Stahlstücken außerhalb des Rißbereichs einstellenden Makroelementströme wurden kontinuierlich aufgezeichnet, so daß aus den Stromkurvenverläufen direkte Aussagen bezüglich der Wirksamkeit der Korrosionsinhibitoren möglich waren.

Ferner wurden die Nitrit- und Nitrationkonzentrationen über den Prüfbalkenquerschnitt sowohl im als auch außerhalb des Rißbereichs ermittelt, um das Auswaschen des Inhibitors bewerten zu können.

Im Laufe der Versuchsdurchführung wurden der Inhibitorgehalt, die Betondeckung, die Rißbreite und die einwirkende Chloridmenge variiert.

## 2 GRUNDLAGEN

### 2.1 Allgemeines

Unter Korrosion versteht man eine Reaktion des Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu dessen Schädigung führen kann. In den meisten Fällen, wie bei der Korrosion von Stahl in Beton, ist diese Reaktion elektrochemischer Natur. Weit- aus seltener handelt es sich dabei um chemische oder metallphysikalische Vorgänge. In diesem Bericht wird nur auf die Korrosion nicht vorgespannter Bewehrung eingegangen.

### 2.2 Elektrochemische Grundlagen der Bewehrungskorrosion

Im Beton ist der Betonstahl vor Korrosion geschützt, solange nicht durch Einwirkung schädigender Einflüsse die chemische (Alkalität der Porenlösung) oder physikalische (Eindringwiderstand) Schutzfunktion des Betons beeinträchtigt wird. Verantwortlich für die hohe Alkalität des Porenwassers im Beton ist die gute Löslichkeit von Alkalien (NaOH, KOH) aus dem Zement unmittelbar nach dem Anmachen, sowie die Abspaltung von Calciumhydroxid bei der Hydratation des Zementklinkers.



In Abhängigkeit von der Zementart liegen die erreichten pH-Werte bei nicht karbonatisiertem Beton i. d. R. über 12,5. Während des Hydratationsprozesses bildet sich auf dem Betonstahl bei Anwesenheit von Sauerstoff eine bis ca. 100 nm dicke, nicht sichtbare molekulare Eisenoxidschicht. Diese Passivschicht, bestehend aus dem Mischoxid  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in direktem Kontakt zur Stahloberfläche und dem nach außen hin aufoxidierten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , verhindert infolge ihrer Dichtigkeit den Austritt von Eisenionen in den Elektrolyten fast vollständig den Austritt von Eisenionen in den Elektrolyten und verleiht dadurch dem Stahl eine besondere chemische Stabilität.

Falls der pH-Wert der Porenlösung jedoch unter 9 fällt, oder der kritische Chloridgehalt überschritten wird, geht die Stabilität der Passivschicht und dadurch der Korrosionsschutz für den Betonstahl verloren. Die Absenkung des pH-Wertes wird durch die Karbonatisierung des Betons bewirkt. Dabei dringt das in der Atmosphäre enthaltene  $\text{CO}_2$  in das Porensystem des Betons ein und reagiert dort mit dem Calciumhydroxid in der Porenlösung zu Calciumcarbonat. Die Depassivierung von Betonstahl kann selbst in hochalkalischer Umgebung bei guter Betonqualität erfolgen, wenn z. B. freie Chloride bis zum Stahl vordringen und bei Überschreitung eines kritischen Chloridgehaltes die Passivschicht chemisch angreifen und zerstören.

Steht gleichzeitig genügend Wasser und Sauerstoff an der Stahloberfläche zur Verfügung, so bilden sich bei der lokalen Zerstörung der Passivschicht an diesen Stellen Anoden aus. Die umgebende nicht depassivierte Oberfläche wirkt dann als Kathode, so daß es zur Entstehung eines Korrosionselementes kommt. Die bekanntesten nach einem elektrochemischen Mechanismus an den jeweiligen Grenzflächen Metall-/Elektrolytphase stattfindenden Korrosionsprozesse lassen sich vereinfacht in zwei Typen einteilen: die Sauerstoffkorrosion und die Säurekorrosion. Bei der Sauerstoffkorrosion findet im allgemeinen an der Anode der Übertritt von Metallionen in die Elektrolytphase statt und an der Kathode wird Sauerstoff zu  $\text{OH}^-$ -Ionen reduziert. Als Summe der Teilreaktionen entsteht  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , das im weiteren Verlauf der Reaktion zu den endgültigen Korrosionsprodukten (Rost) oxidiert. Bei der Säurekorrosion nach dem Wasserstofftyp entsteht als kathodisches Produkt Wasserstoff.

An der Anode gehen Eisenionen unter Zurücklassung von Elektronen im Eisen in Lösung. Hierbei entsteht eine elektrische Doppelschicht mit einer Potentialdifferenz zwischen Elektrolyt und Eisen. Die Eisenionen laden dabei die Lösungsseite positiv auf, die zurückgelassenen Elektronen an der Metallseite laden diese negativ auf. Die Elektronen bewegen sich dabei im metallischen Leiter, d. h. dem Stahl, und die Ionen im Elektrolyten, d. h. im Beton. Bei den beiden Strömen handelt sich einerseits um einen meßbaren Elektronenstrom, andererseits um einen Ionenstrom. Die beiden Ströme bilden einen geschlossenen Stromkreis und sind daher gleich groß. Lediglich ihre Vorzeichen sind definitionsgemäß entgegengesetzt. Die anodische Reaktion wird als positiver, die kathodische Re-

aktion als negativer Teilstrom bezeichnet. Der in einem Makroelement fließende Strom wird nach DIN 50 919 wie folgt beschrieben:

$$I_e = \frac{U_{R,k} - U_{R,a}}{R_a + R_k + R_m}$$

dabei bedeuten:

$U_{R,k} - U_{R,a}$ : Differenz der Ruhepotentiale zwischen Anode und Kathode,

$R_a, R_k$ : Integraler anodischer bzw. kathodischer Polarisationswiderstand,

$R_m$ : Elektrischer Widerstand des Betons zwischen anodisch und kathodisch wirkenden Oberflächenbereichen ("Mediumwiderstand").

Der in einem Korrosionselement stattfindende Stoffumsatz kann mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes nach folgender Formel berechnet werden:

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t$$

dabei bedeuten:

m: Elektrochemisch umgesetzte Masse in g,

M: Molare Masse in g/mol,

z: Ladungszahl der Elektrodenreaktion,

F: Faradaykonstante  $1F = 96487 \text{ As/mol}$ ,

I: Stromstärke in A,

t: Zeit in sec.

Die Beziehung zwischen Korrosionsstromdichte und flächenbezogener Massenverlustrate ist für die Praxis von enormer Bedeutung. Für Eisen gilt die Beziehung:

$$\begin{aligned} & 1 \mu\text{A/cm}^2 \quad (\text{Korrosionsstromdichte}), \\ & = 9,11 \text{ mg/a cm}^2 \quad (\text{Flächenbezogene Massenverlustrate}), \\ & = 11,6 \mu\text{m/a} \quad (\text{Abtragungsrate}). \end{aligned}$$

Die Größe der Korrosionsströme gibt daher einen Aufschluß über die Korrosionsgeschwindigkeit. Die Ausnutzung dieser Erkenntnis bei den durchgeführten Versuchen wird im Versuchsteil dieses Berichtes behandelt.

### **2.3 Erscheinungsformen der Korrosion**

Eines der auffallendsten Merkmale der Korrosion ist die Vielfalt ihrer Arten. Je nachdem, ob der Korrosionsangriff auf der gesamten Oberfläche mit gleicher Geschwindigkeit oder bevorzugt nur an einzelnen Stellen verläuft, spricht man von gleichförmiger oder lokaler Korrosion. Die gleichförmige Korrosion ist grundsätzlich als nicht so kritisch einzustufen wie die ungleichförmige, da die flächenbezogene Abtragungsraten erheblich kleiner sind. Sie tritt häufig bei atmosphärischer Korrosion auf und wird durch Verunreinigungen in der Atmosphäre hervorgerufen, wie z. B. im Industrieklima.

Die Lochfraßkorrosion tritt in Form von engen, tiefen, lochförmigen Korrosionsnarben auf, wenn sich auf der Stahloberfläche sehr eng begrenzte Anodenbereiche ausbilden, und die übrigen Flächen kathodisch wirken. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn die Passivschicht örtlich durch Chloride zerstört wird.

An der Verbindungsstelle zweier verschiedener Metalle kann Kontaktkorrosion auftreten, wenn auf der Oberfläche ein Elektrolyt vorhanden ist. Je nach Stellung der Metalle in der Spannungsreihe treten Potentialdifferenzen auf, die sehr hohe Werte annehmen können. Sie ist erfahrungsgemäß in Meerwasser, das aufgrund des hohen Salzgehaltes eine gute Leitfähigkeit aufweist, sehr verbreitet.

Die aufgezählten Beispiele belegen die Vielfalt der Korrosionsvorgänge. Die Liste der Korrosionsphänomene ist jedoch keinesfalls vollständig. So wurde auf eine weitere Auflistung verzichtet, da dies den Rahmen dieser Abhandlung sprengen würde. In /13/ ist eine vollständigere Übersicht über die Korrosionserscheinungen angegeben.

### **2.4 Korrosionsschutzmethoden**

Die unterschiedlichen Mechanismen und Erscheinungsformen der Korrosion bedürfen einer gezielten Anwendung der verfügbaren Korrosionsschutzmaßnahmen und -methoden. Diese Maßnahmen sollen den Korrosionsvorgang unterbinden oder, falls dies unmöglich ist, die Geschwindigkeit des Korrosionsvorganges auf ein unkritisches Maß reduzieren und somit eine ausreichende Lebensdauer und

Gebrauchsfähigkeit des jeweiligen Bauwerkes gewährleisten. Hinsichtlich der Eingriffszeit und des Eingriffortes in ein Korrosionssystem lassen sich diese Schutzmaßnahmen wie folgt unterteilen:

- a) Maßnahmen bei Planung und Konstruktion,
- b) Schutzmaßnahmen am Werkstoff,
- c) Schutzmaßnahmen im Korrosionsmedium,
- d) Elektrochemischer Schutz.

Die zur Verfügung stehenden Möglichkeiten zur Anwendung von verschiedenen Methoden sind in nachstehendem Bild zusammengefaßt.

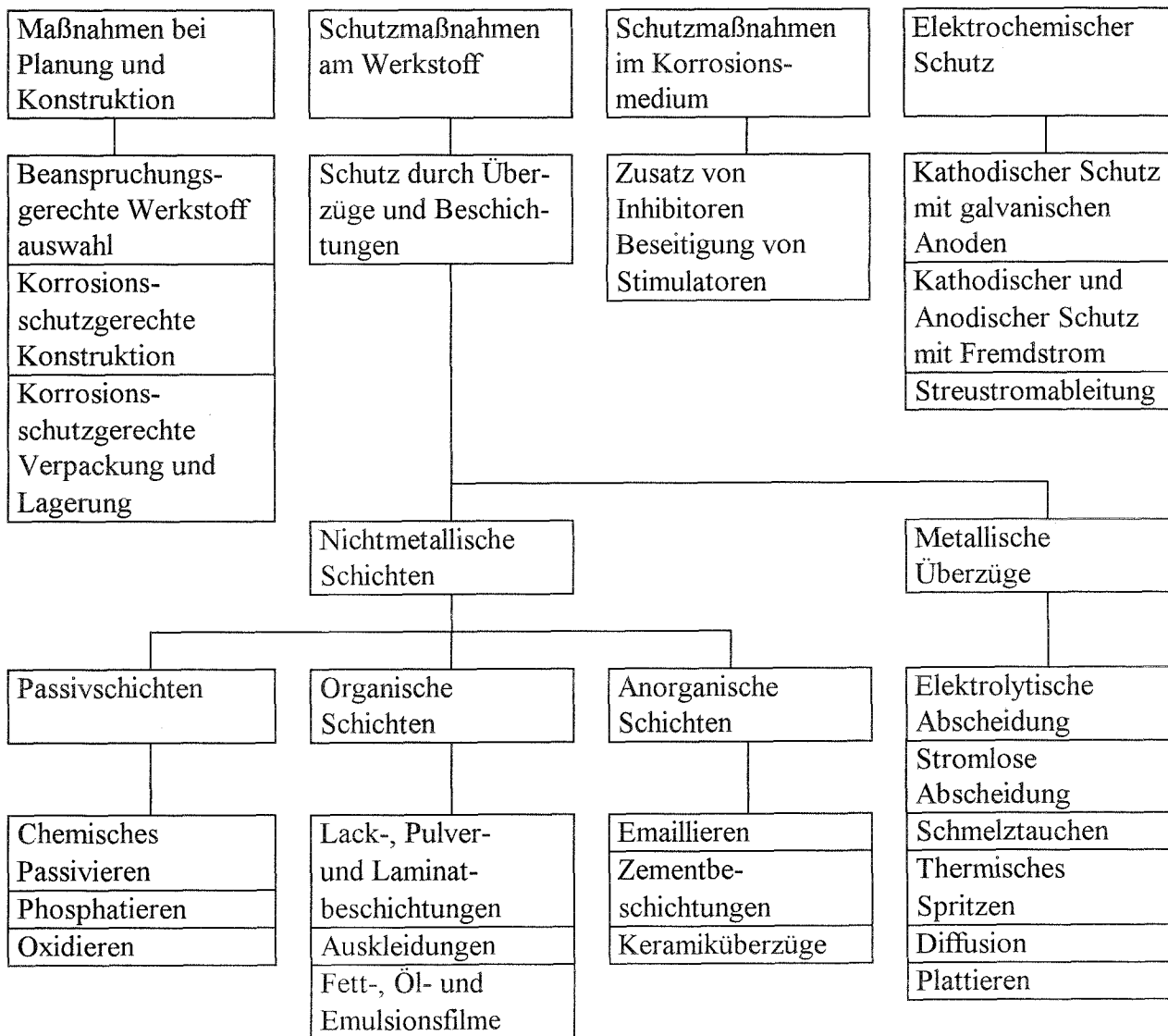


Bild 1: Korrosionsschutzmethoden nach /13/

Die einfachste und zweckmäßigste Möglichkeit den Stahl im Beton vor Korrosion zu schützen besteht darin, eine korrosionsschutzgerechte Konstruktion zu entwerfen und einen Beton zu verwenden, der von sich aus dem Stahl einen ausreichenden Schutz bietet. Werden die in den Regelwerken angegebenen Mindestwerte für die Betondeckung und die Anforderungen für die Betonzusammensetzung sowie Nachbehandlung des Betons eingehalten, so ist i. d. R. nicht mit dem Auftreten von Korrosionsschäden zu rechnen. Liegen jedoch extrem aggressive Umgebungsbedingungen vor, so sind besondere Schutzmaßnahmen zu treffen.

Die Auflösung der Inhibitoren im Anmachwasser des Betons wäre die einfachste Methode, den Stahl im Beton vor Korrosion zu schützen. Bei der Anwendung von Inhibitoren treten keine mechanischen Beschädigungen auf, wie es bei den Beschichtungen der Fall sein kann. Desweiteren entfällt der zusätzliche Aufwand für das Aufbringen einer Schutzschicht. Verglichen mit der Beschichtung, welche eventuell den Verbund zwischen Stahl und Beton vermindert, findet bei der Verwendung von Inhibitoren keine Beeinträchtigung der Verbundwirkung statt. Die Schutzwirkung der Inhibitoren entfaltet sich sofort nach deren Auflösen im Anmachwasser. Während der laufenden Unterhaltung des Bauwerkes entstehen bei Verwendung von Korrosionsinhibitoren keine weiteren Kosten, wie es etwa beim kathodischen Schutz der Bewehrung der Fall ist.

### **3 LITERATURAUSWERTUNG**

#### **3.1 Korrosionsinhibitoren**

##### **3.1.1 Definition und Einteilung**

Als Inhibitoren bezeichnet man chemische Verbindungen, welche die Korrosion des exponierten Metalls verhindern oder zumindest verringern können /13/. Inhibitoren werden in geringer Konzentration zu einer aggressiven Umgebung hinzugesetzt. Sie entfalten ihre korrosionshemmende Wirkung, indem sie entweder die Oberfläche des zu schützenden Stoffes blockieren und dadurch den Korrosionsangriff abschirmen (Grenzflächeninhibitoren) oder sie schwächen die Angriffskraft des Korrosionsmittels auf chemischem oder physikalischem Wege. Die Literatur /12, 13/ unterteilt die Korrosionsinhibitoren in chemische und physikalische Inhibitoren. Physikalische Inhibitoren blockieren durch Adsorption (van-der-Waals-Kräfte) die zu schützende Oberfläche ohne sie chemisch zu verändern. Chemische Inhibitoren setzen sich chemisch um. Sie reagieren entweder mit der Oberfläche des zu schützenden Stoffes und bilden dabei einen schützenden Film auf der Metalloberfläche oder sie gehen eine Verbindung mit den angreifenden Bestandteilen des Korrosionsmittels ein und beseitigen dabei z. B. durch Reduktion oder Ausfällung die angreifenden Stoffe.

Die physikalischen Inhibitoren können als organische Anionen, Kationen bzw. Moleküle oder auch als anorganische Anionen auftreten /12, 13/. Als physikalische Inhibitoren kommen grenzflächenaktive, kohlenwasserstofflösliche Verbindungen mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkylarylrest (zuständig für die Kohlenwasserstofflöslichkeit) und einer polaren Gruppierung zum Einsatz. Während sich der Bereich der polaren Gruppierung der Metalloberfläche zuwendet, bilden die sich von der Metalloberfläche wegweisenden hydrophoben Kohlenwasserstoffketten einen wasserundurchlässigen Schutzfilm (s. Bild 2).

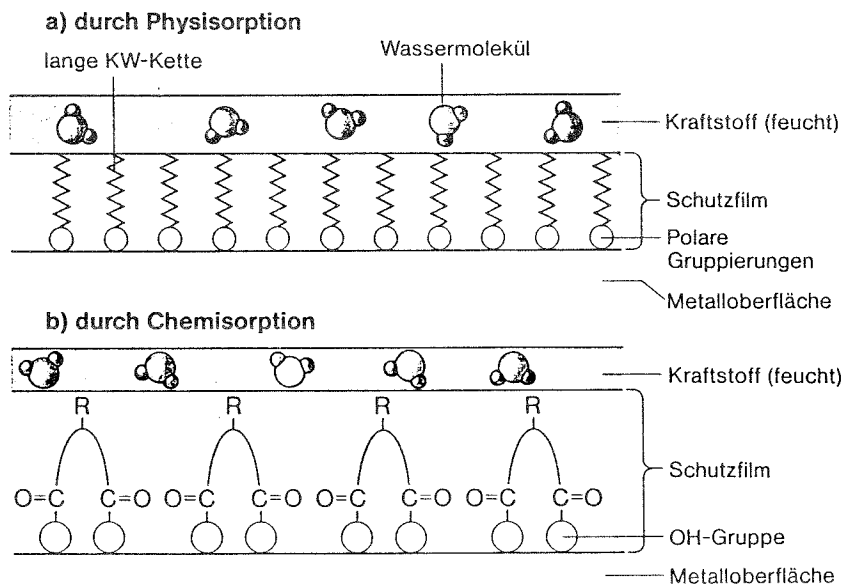


Bild 2: Schutzfilmbildung durch Korrosionsinhibitoren nach /13/

Die chemischen Inhibitoren werden in Passivatoren, Deckschichtbildner, elektrochemische Inhibitoren und Destimulatoren unterteilt /12, 13/. Die ersten drei Arten belegen die Metalloberfläche als Grenzflächeninhibitoren, die letzte Gruppe wirkt auf das Korrosionsmittel ein.

Die Passivatoren bilden auf der Metalloberfläche einen zusammenhängenden, für das Auge unsichtbaren Film, dessen Dicke weniger als 200 Angström beträgt. Als Passivatoren wirken unter anderem oxidierende anorganische Anionen wie z. B. Nitrite, und auf gewissen Metallen auch Chromate und Halogenide.

Die von Deckschichtbildnern gebildeten Schichten sind wesentlich dicker, aber weitaus ungleichmäßiger und weniger dicht. FISCHER unterscheidet in /12/ arteigene und artfremde Deckschichten. Arteigene Deckschichten entstehen durch Wiederausfällung von in Lösung gegangenem Metall. Artfremde Schichten entstehen aus Fällungsreaktionen einzelner Bestandteile des Korrosionsmittels.

Zu den elektrochemischen Inhibitoren gehören Ionen edlerer Metalle oder Halbmetalle (z. B. Quecksilber, Antimon, Arsen) aus denen sich nach einer elektrochemischen Verdrängungsreaktion mit den unedleren Metallen die erwähnten Elemente als Oberflächenfilm niederschlagen.

Die Destimulatoren reagieren mit Stimulatoren (d. h. Anregern oder Beschleunigern der Korrosion) und machen sie auf diese Weise unschädlich. Durch diese Fähigkeit können reduzierend wirkende Korrosionsmittel wie z. B. Sauerstoff durch Destimulatoren beseitigt werden, bevor sie an die Metalloberfläche gelangen.

Die Unterteilung der Korrosionsinhibitoren bezüglich ihrer Wirkungsweise wird durch Tabelle 1 veranschaulicht.

Tabelle 1: Unterteilung der Inhibitoren bezüglich ihrer Wirkungsweise

<b>Physikalische Inhibitoren</b> → Schutzfilmbildung durch Blockierung der Metalloberfläche
<b>Chemische Inhibitoren</b> → <u>Passivatoren</u> : Dünner, gleichmäßiger, dichter Schutzfilm (ca. 20 nm); z. B. Oxidierende Anionen (z. B. Nitrit, Chromat) → <u>Deckschichtbildner</u> : Dicke, ungleichmäßige, weniger dichte, voluminöse Schichten (z. B. Phosphate, Arsenate) → <u>Elektrochemische Inhibitoren</u> : Dünner poröser Fremdmetalldfilm durch Austauschreaktion zwischen unedlerem zu schützenden Metall, und edleren Metallkationen (z. B. Hg, As, Sb). Überspannung von Wasserstoffionen.
→ <u>Destimulatoren</u> : Reaktion mit Korrosionsmitteln (z. B. Beseitigung von Sauerstoff)

### 3.1.2 Wirkungsweise

Bei der Korrosion der Metalle wird zwischen kathodischen und anodischen Vorgängen unterschieden. Elektronenübergänge oder Übergänge von Wasserstoffionen können kathodisch ablaufen. Von großer Wichtigkeit ist hier die sogenannte Rekombination von atomarem H zu molekularem H<sub>2</sub> (z. B. bei der Wasserstoffversprödung von Spannstählen). An anodischen Bereichen der Metallober-

fläche gehen Metallionen aus dem Metall in das Angriffsmittel über. Die Inhibitoren haben die Aufgabe, diese Vorgänge aufzuhalten oder zu unterdrücken.

Die physikalischen und elektrochemischen Inhibitoren sind laut /12/ nicht in der Lage, die beim Korrosionsprozeß stattfindenden Elektronenübergänge aufzuhalten. Unter bestimmten Bedingungen sind Passivatoren und Deckschichtbildner fähig, Elektronenübergänge aufzuhalten. Die dazu führenden Voraussetzungen werden zum späteren Zeitpunkt bei der genaueren Beschreibung von Wirkungsweisen der unterschiedlichen Inhibitorgruppen erläutert.

Der Übergang von Wasserstoffionen zum Metall wird durch die physikalischen Inhibitoren selbst unter einer möglichst dichten Beschichtung nur teilweise gehemmt. Passivatoren und Deckschichtbildner sind dagegen dazu eher in der Lage. Sie können aber auch stattdessen reduziert werden. Die Abscheidung von Wasserstoffionen findet an den von elektrochemischen Inhibitoren hervorgerufenen Fremdstoffablagerungen nur mit erheblicher Hemmung statt. Physikalische und elektrochemische Inhibitoren eignen sich besonders dazu den Rekombinationsvorgang aufzuhalten.

Der anodische Übergang von Metallionen kann von den elektrochemischen Inhibitoren kaum aufgehalten werden, da diese an der Oberfläche nur einen porösen Fremdmetalldfilm bilden. Deckschichtbildner, Passivatoren und physikalische Inhibitoren dagegen weisen die Fähigkeit auf, diesen Prozeß zu behindern. Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der Einflüsse der verschiedenen Inhibitorgruppen auf die Grundvorgänge der Korrosion wieder.

Tabelle 2: Einfluß der Inhibitoren auf die Grundvorgänge der Korrosion nach /14/

Grundvorgänge	phys. Inhibitoren	Passivatoren	Deckschichtbildner	elektrochem. Inhibitoren
<u>Kathodisch:</u> Elektronenübergänge	-	(+)	(+)	-
H <sup>+</sup> -Übergänge	(+)	+!	+!	(+)
2 H → H <sub>2</sub>	+	-	-	+
<u>Anodisch:</u> Me <sup>+</sup> -Übergänge	+	+	+	-

Die kathodische Wirkung von physikalischen Inhibitoren wird durch Bild 3 veranschaulicht. Die ablaufenden Vorgänge ohne Anwesenheit von physikalischen Inhibitoren werden links oben in der Darstellung verdeutlicht. Hier ist die Metallphase (Metallionen und Elektronen) mit dem benachbarten Korrosionsmittel (mit H<sup>+</sup>-Ionen) angedeutet. Die Wasserstoffionen können sich zu atomarem Wasserstoff entladen. Dies geschieht entweder durch Übertreten der Wasserstoffionen zu den Elek-



tronen der Metallphase oder indem Elektronen aus der Metallphase zu den Wasserstoffionen über-  
 treten. Im Falle einer möglichst dichten Bedeckung der Metallgrenzfläche mit physikalischen Inhibi-  
 toren läßt sich der  $H^+$ -Übergang hemmen. Der in der umgekehrten Richtung stattfindende Elektro-  
 nentransport ist ungehindert. Aus diesen Gründen dürften physikalische Inhibitoren nur einen gerin-  
 gen Einfluß auf die Bildung von H-Atomen ausüben. Weit stärker wird durch die physikalischen In-  
 hibitoren die Rekombination beeinflusst. Die Bildung von  $H_2$ -Molekülen aus den H-Atomen findet  
 vorzugsweise an wenigen besonders aktiven Stellen der Metalloberfläche statt. Auch die Inhibitoren  
 bevorzugen bei der Blockierung diese Stellen. Die Beimischung von Inhibitoren erhöht den Druck  
 des atomaren Wasserstoffs an der Metalloberfläche. Dies ist gleichbedeutend mit erhöhter Wasser-  
 stoffüberspannung und mit verringerter Korrosion.

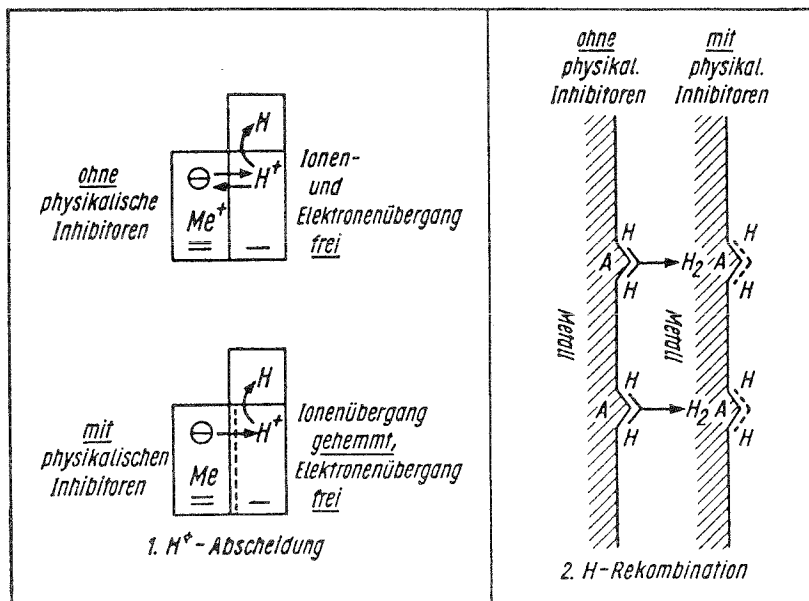


Bild 3: Kathodische Wirkung der physikalischen Inhibitoren (bei der Wasserstoffabscheidung) nach /12/

Bei der Sauerstoffreduktion an den kathodischen Bereichen treten die Elektronen aus der Metall-  
 phase zum Sauerstoffatom des Korrosionsmittel über (Bild 4). Bei diesem Vorgang bilden sich unter  
 Mitwirkung von  $H_2O$ -Molekülen  $OH^-$ -Ionen (diese Reaktion wird hier nur stellvertretend für die  
 verschiedenen Möglichkeiten von Elektronenübergängen bei der Sauerstoffreduktion erwähnt). Wird  
 die Oberfläche durch Passivatoren oder Deckschichtbildner mit einem zusammenhängenden Film be-  
 deckt, so kann der Elektronenübergang mehr oder weniger aufgehalten werden. Die hemmende Wir-

kung ist desto größer, je weniger elektronenleitend dieser Film ist. Die Elektronenübergänge werden durch die physikalischen Inhibitoren nicht gehemmt, da diese die Metalloberfläche weniger dicht als Passivatoren und Deckschichtbildner bedecken.

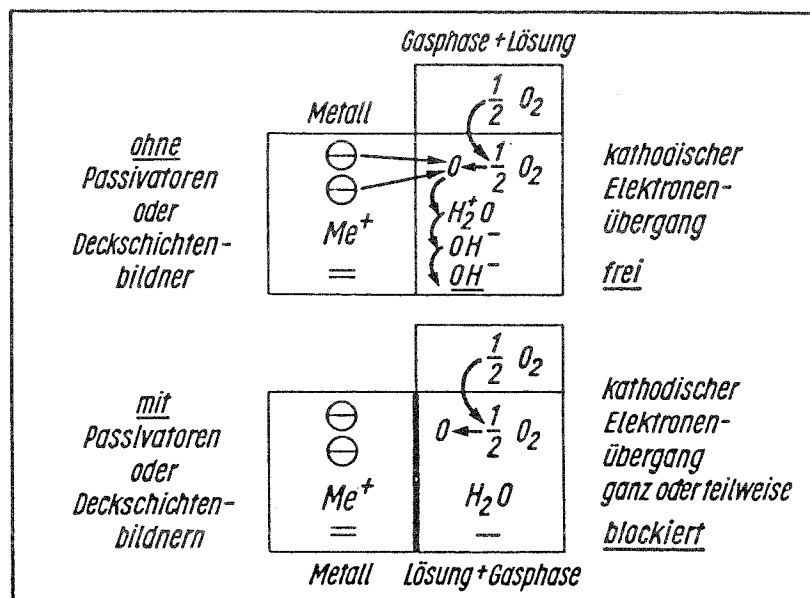


Bild 4: Kathodische Wirkung von Passivatoren und Deckschichtbildnern nach /12/

Die anodische Wirkung von physikalischen oder chemischen Inhibitoren wird in Bild 5 veranschaulicht. Durch Bildung eines Films wird der Metallionenübergang gehemmt.

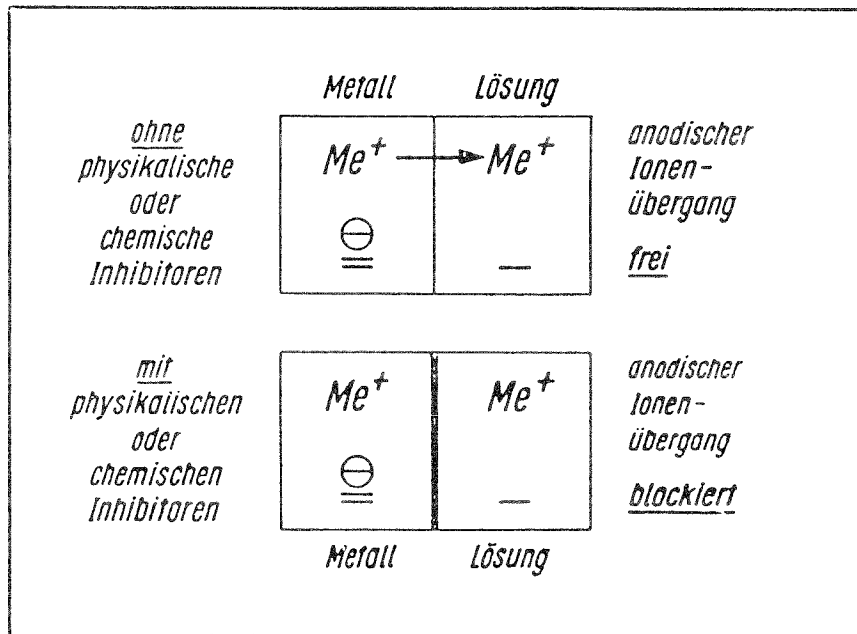


Bild 5: Anodische Wirkung von physikalischen oder chemischen Inhibitoren nach /12/

### 3.1.3 Anwendungsbereiche

Mit der Kenntnis von Wirkungsmechanismen der unterschiedlichen Inhibitoren können Voraussagen über die Wirkung von Korrosionsinhibitoren bei ihrer Anwendung in der Praxis getroffen werden. Die verschiedenen Anwendungsbereiche werden am Beispiel des Eisens, Zinks und Aluminiums in Tabelle 3 aufgezeigt.

Tabelle 3: Anwendungsbereiche der Korrosionsinhibitoren nach /12/

Bereich	Fe	Zn	Al	Korrosionsart
<u>alkalisch</u> (Korrosion beim Ätzen und Beizen)		Physikalische Inhibitoren		Korrosion unter H <sub>2</sub> -Entwicklung
<u>neutral</u> (Korrosion in Wässern und Salzlösungen, pH = 3 bis 8)		Passivatoren Deckschichtenbildner Destimulatoren		Korrosion unter Sauerstoffverbrauch
<u>sauer</u> (Korrosion beim Ätzen und Beizen)		Physikalische Inhibitoren Elektrochemische Inhibitoren		Korrosion unter H <sub>2</sub> -Entwicklung

Für die Unterbindung von Korrosionsarten, bei denen sich der Wasserstoff kathodisch entwickelt und bei denen Metallionen anodisch in Lösung gehen (zumeist saure Lösungen), können physikalische oder elektrochemische Inhibitoren angewendet werden. Um einen möglichst vollständigen Schutz zu bieten, werden als physikalische Inhibitoren solche bevorzugt, die sowohl kathodisch als auch anodisch wirken. Da die Korrosion unter Wasserstoffentwicklung bei Zink und Aluminium auch in alkalischen Lösungen ablaufen kann, werden hierbei ebenfalls physikalische Inhibitoren verwendet. Bei ausreichender Stabilität lassen sich in beiden Fällen auch Passivatoren und Deckschichtbildner anwenden. Sie dürfen jedoch weder vom Korrosionsmittel chemisch angegriffen noch kathodisch reduziert werden. Diese Anforderungen werden von den chemischen Inhibitoren meist nicht ausreichend erfüllt. Deshalb werden im allgemeinen stabilere physikalische Inhibitoren verwendet.

Bei der Korrosion unter Sauerstoffverbrauch entscheidet man sich häufig für Passivatoren und Deckschichtbildner. Bei geeigneter Auswahl (Art und Konzentration des Inhibitors) vermögen sie unter bestimmten Voraussetzungen sowohl den kathodischen Elektronenübertritt als auch den anodischen Ionenübergang abzubremesen.

Selbst mit dem Wissen über die Anwendungsmöglichkeiten von verschiedenen Inhibitoren in der Technik bedarf es weiterer Hinweise zwecks geeigneten Einsatzes von Inhibitoren. Bei bestimmten Arbeits- und Anwendungsbedingungen können sich die normalerweise nützlichen Inhibitoren in ihrer Wirkung umkehren. Wenn die Inhibitoren an kathodischen Bereichen leichter reduziert werden als Wasserstoff, wird der Korrosionsprozeß entgegen des beabsichtigten Anwendungszwecks beschleunigt. Deshalb dürfen auch einige Passivatoren und Deckschichtbildner (hierzu gehören Chromate, Molybdate, Nitrite) in sauren bzw. alkalischen Lösungen mit kathodischer Wasserstoffabscheidung nicht verwendet werden. Ferner können nach /12/ Passivatoren und Deckschichtbildner bei Unterdosierung in neutraler und alkalischer Lösung lokale Korrosion (Lochfraß) erzeugen. Auch in neutralen Lösungen kann die Korrosion durch Unterdosierung von Passivatoren beschleunigt werden. Bei nicht ausreichender Menge an Inhibitoren wird die Oberfläche nur teilweise mit Oxyd bedeckt. Dabei bilden sich korrosionsfördernde Lokalelemente (Oxyd/Metall) mit kathodischer Reduktion von Oxyd. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die Arbeitsbedingungen, unter denen sich nach /12/ Inhibitoren als schädlich erweisen.

Tabelle 4: Arbeitsbedingungen, unter denen nach /14/ sich Inhibitoren als schädlich erweisen

Korrosionsmittel	Inhibitoren	Ursache	Korrosionsart
Neutrale oder alkalische Lösung (m. O <sub>2</sub> -Verbrauch)	Passivatoren Deckschichtenbildner	<u>Teilweise</u> anodische Bedeckung	Erhöhte Lokalkorrosion (Lochfraß)
Säure oder Lauge (m. H <sub>2</sub> -Entwicklung [bes. an Zn und Al])	Passivatoren Deckschichtenbildner Physikalische Inhibitoren	Inhibitor <u>leichter</u> reduziert als H <sup>+</sup>	Stimulation
Neutrale Lösung	Passivatoren	<u>Teilweise</u> Bedeckung (Lokalelement Oxyd/Metall)	
Verschiedene Korrosionsmittel	Passivatoren Deckschichtenbildner Physikalische Inhibitoren	Kombination <u>zweier</u> Metalle zu wirksamem Element	

### 3.1.4 Mittel zur Korrosionsinhibition des Stahles in alkalischer Umgebung

Im Vergleich zum sauren Milieu beschreibt die Literatur für den alkalischen Bereich nur wenige Inhibitoren. Das Schrifttum beinhaltet eine Reihe von Mitteln, die als Korrosionsinhibitoren für den Stahl in Beton, Mörtel und Zementstein im alkalischen Milieu untersucht wurden. Diese Mittel sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt.

**Tabelle 5:** Auflistung von Verbindungen, die als Korrosionsinhibitor für den Stahl in alkalischer Umgebung untersucht wurden

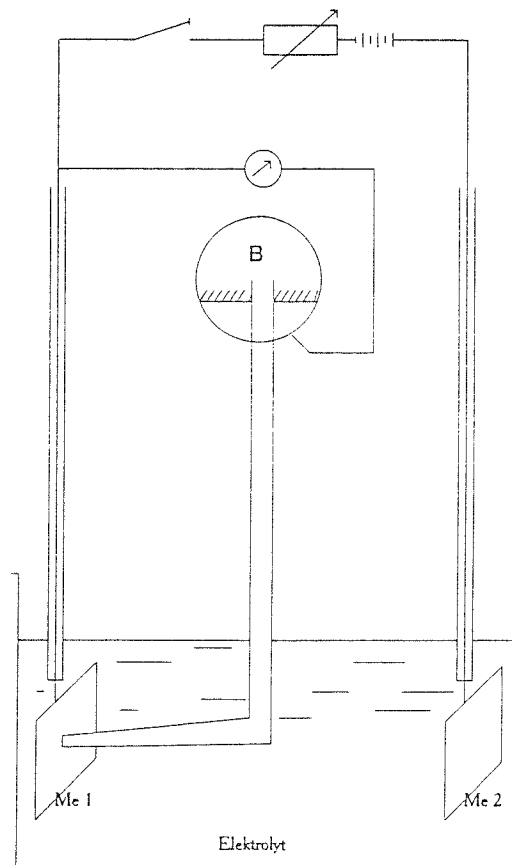
Inhibitoren
2-Äthyl-4-methylimidazol
Aliphaten und Heterocyclen mit -OH, -COOH, -NH, -C=O, -SH Gruppen
Aluminiumacetat
Ammoniumbenzoat
Ammoniumeisen(II)sulfat
Ammoniummolybdat
Ammoniumphosphat
Bariumnitrit
Benzotriazol
Borax
Borsäureester
Calciumchromat
Calciumhydrogenphosphat
Calciumlignosulfonat
Calciumnitrat
Calciumnitrit
Hydrogenphosphat
Kaliumbichromat
Kaliumchromat
Kaliumnitrit
Magnesiumsilicofluorid
Mercaptobenzothiazol
Methylacrylat
Natriumaldonat
Natriumbenzoat
Natriumchromat
Natriumgluconat
Natriumhexametaphosphat
Natronlauge
Natriummetaphosphat
Natriumnitrit
Natriumphosphat
Natriumsilicat
Natriumsulfit
Natriumtetraborat
Natriumvanadat
Magnesiumsilicofluorid
Mercaptobenzothiazol
Methylacrylat
Phosphorsäureester
Polyvinylalkohol
Stearat
Steffen-Prozeß-Ablauge
Sulfitablauge
Triäthanolamin
Zinn-II-chlorid

### 3.2 Erfahrungen bei experimentellen Untersuchungen von Inhibitoren

#### 3.2.1 Elektrochemische Prüfungen

Die Literatur berichtet hauptsächlich über elektrochemische Untersuchungen zur Beurteilung der Anwendbarkeit von Korrosionsinhibitoren für den Stahl im Beton. Überwiegend sind es Messungen von Stromdichte-Potentialkurven an Stahl in Mörtel- bzw. Beton-"Elektroden", die in alkalische Lösungen getaucht sind. Die Korrosion von Metallen in aggressiven wässrigen Lösungen ist ein elektrochemischer Vorgang. Aufgrund dieser Tatsache läßt sich das Verhalten der Metalle (aktive oder passive Metalloberfläche) mit Hilfe von "Stromspannungskurven" charakterisieren.

Zur Beurteilung der Korrosionsgefährdung von Stählen in Beton wurde bereits Ende der fünfziger Jahre ein von KAESCHE beschriebenes Kurzzeitprüfverfahren entwickelt /17/. Danach wird der Zusammenhang zwischen dem Elektroden-Potential und der Korrosionsstromdichte im anodischen Bereich nach einer galvanostatischen Meßmethode bestimmt. Bild 6 gibt einen Überblick über die von KAESCHE entwickelte Versuchsanordnung.



**Bild 6:** Versuchsanordnung zur Messung von Stromspannungskurven (schematisch), nach /17/

Die zu beurteilende Metallelektrode Me1 (Arbeitselektrode) befindet sich zusammen mit einer Edelmetall-Gegenelektrode Me2 in einer wässrigen Lösung. An Me1 und Me2 wird eine äußere Gleichspannung angelegt, so daß zwischen den beiden Elektroden ein Strom fließen kann, der mit Hilfe eines variablen Widerstandes geregelt werden kann. Die Spannung und der Regelwiderstand sind so bemessen, daß der Innenwiderstand Me1-Lösung-Me2 vernachlässigbar wird und der durch die Zelle fließende Strom konstant gehalten werden kann. Diese Meßanordnung wird auch als galvanostatisch bezeichnet, da mit konstantem Strom gearbeitet wird. Das sich einstellende Elektrodenpotential  $U$  des Metalls Me1 wird als Spannung zwischen Me1 und einer Bezugslektrode B gemessen.

Die Stromspannungskurve erhält man, indem man das Elektrodenpotential  $U$  als Funktion des eingestellten Polarisationsstromes aufträgt. Mit einer ähnlichen Methode untersuchte BÄUMEL /2/ den Einfluß von verschiedenen Betonzusatzmitteln auf das Korrosionsverhalten des Stahls im Beton. Bei diesen Versuchen wurden potentiostatische Messungen durchgeführt, d. h. das Potential wurde konstant gehalten und der Strom gemessen. Demnach weist eine aktive korrodierte Elektrode bei + 500 mV eine Stromdichte von  $> 60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  auf. Eine passive Elektrode besitzt eine Stromdichte  $< 60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Bei Zusatzmitteln, welche Phosphate, basische Bestandteile oder Fluoride enthielten, konnten laut BÄUMEL keinerlei Korrosionsabtragungen festgestellt werden. Dabei betrug die Zusatzmittelmenge 0,5; 1; 4 und 8 % (bezogen auf Zementgewicht). BÄUMEL führt die korrosionshemmende Wirkung dieser Zusatzmittel auf ihre deckschichtbildenden Eigenschaften zurück. Tabelle 6 zeigt eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse, die BÄUMEL durch seine potentiostatische Meßanordnung ermittelte.



**Tabelle 6:** Zusammenstellung der Versuchsergebnisse an 12 untersuchten, 1959 auf dem Markt angebotenen Zusatzmitteln nach /2/

Lfd. Nr.	Art des Zusatzmittels	Wesentliche chemische Bestandteile	Zement-sorte	Zusatzmittel	CaCl <sub>2</sub>	Lagerung an Luft vor der Prüfung	Strom-dichte bei + 500 mVE <sub>h</sub>	Aussehen der Stäbe nach Aufnahme der Strom-spannungskurve
				bezogen auf das Zementgewicht				
				%				
1	Erhärtungs-beschleuniger	Calcium-chlorid	PZ	0	0	1	2	nicht korrodiert
				1,75	0,5		3	
				3,3	0,9		5	
				6,1	1,7		180	
				11,1	3,1		400	
				17,5	4,9		600	
2	Betonver-flüssiger	Calciumchlo-rid, höhere Fettsäuren	PZ	0,7	0,08	1	14	nicht korrodiert
3				1,0	0,12	1	35	
3				1,7	0,20	12	48	
4	Abbinde-verzögerer	Sulfosäure, Fluoride	PZ	1,0	-	1	30	
4				1,0	-	12	35	
5		Borsäure, Dextrin		1,0	-	1	38	
5						2,0	-	
6		Abbaupro-dukte tieri-schen Ei-weisses		4,0	-	1	3	
6						8,0	-	
7	Beton-haftmittel	basische Zu-sätze, Salze v. Fettsäuren	PZ	5,0	-	1	4	
8		basische Zusätze, Aluminat		5,0	-	3	2	
9	Betonver-flüssiger	Sulfosäure, Phosphate	PZ	0,5	-	1	4	
10	Abbinde-verzögerer			1,0	-	3	3	
11	Zusatzmittel für Einpreß-mörtel	Sulfosäure, basische Zusätze	PZ	2,0	-	1	2	
12	Dichtungs-mittel	Fluate	PZ SPZ, HOZ	1		12	1	
				1		32	0,5	
				5		13	0,8	
				5		33	0,4	
				0,6	-	12	0,6	
				0,6		31	0,6	
				0,6		13	1,6	
				0,6		31	24,0	
0,6		34	20,0					

PZ: Portlandzement  
 SPZ: sulfatbeständiger Portlandzement  
 HOZ: Hochofenzement

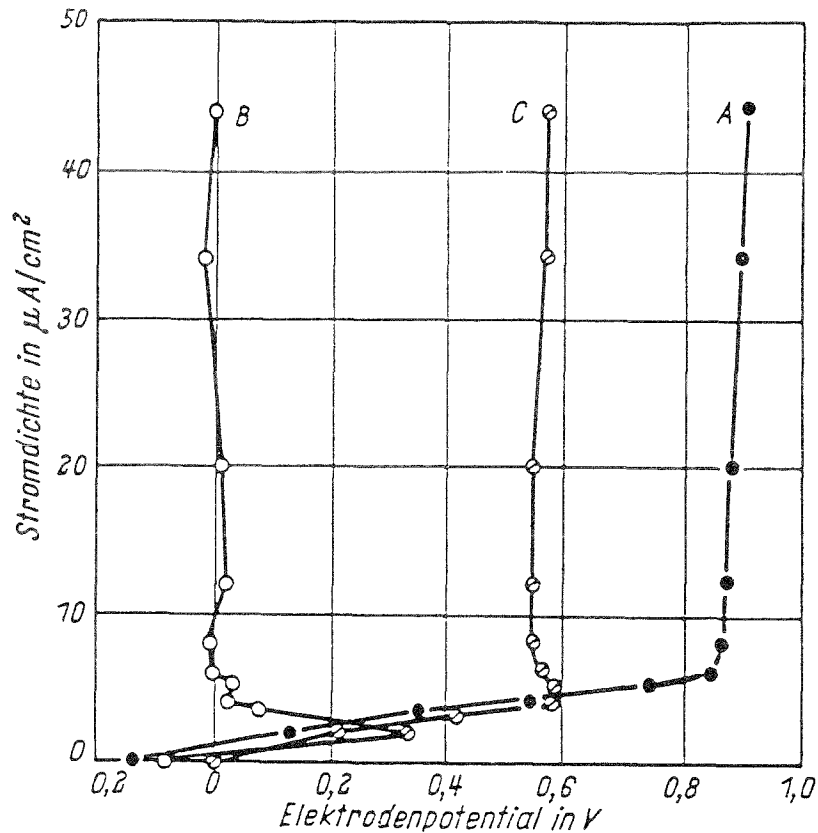
Derselben Methode wie KAESCHE bedient sich nach BRIESEMANN /9/ auch EICHENLAUB, um im chloridhaltigen Mörtel (Zusammensetzung: 1 Teil Portlandzement; 4 Teile Sand; 0,7 Teile Wasser und 0,02 Teile  $\text{CaCl}_2$ ) die Wirksamkeit der Inhibitoren zu untersuchen. 24 Stunden nach der Herstellung wurden die Probekörper ausgeschalt und für 1 bzw. 3 Tage in gesättigter  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung gelagert. Danach wurden die Stromdichte-Potentialkurven gemessen. Nach Beendigung der Messungen wurden die Probekörper aufgeschlagen und der Zustand der Stahlbewehrung visuell beurteilt. EICHENLAUB unterteilt die geprüften Inhibitoren aufgrund der Wirkung in zwei Gruppen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7: Von EICHENLAUB /11/ empfohlene Inhibitormengen für den Stahl im chloridhaltigen Mörtel

Stoff	Menge (bezogen auf Zementgewicht)
Gruppe I	Schutz vor Chloridangriff: gut
Kaliumchromat	1,7 %
Kaliumchromat + Kaliumchlorat (Mischungsverhältnis 1 : 1)	0,85 % + 0,85 %
Natriumnitrit	1,7 %
Natriumfluorid	0,16 %
Thioharnstoff	0,85 %
Gruppe II	Schutz vor Chloridangriff: weniger gut
Kaliumchlorat	0,85 %
Aluminiumacetat	0,85 %
Kaliumacetat	1,7 %
Natriumbenzoat	1,7 %
Ammoniumbenzoat	1,7 %

Inhibitoren der Gruppe I schützen den Stahl besser als Inhibitoren der Gruppe II. Als Unterscheidungskriterium wurde das Durchbruchpotential verwendet. Der Verfasser weist jedoch darauf hin, daß erst nach entsprechenden Auslagerungsversuchen eine endgültige Auswahl der Inhibitoren getroffen werden kann.

KAESCHE /8/ berichtet über Versuche nach der bereits oben erwähnten Methode. Dabei wurden durch galvanostatische Messungen quasistationäre anodische Strom-Spannungskurven unlegierter Baustähle in an Luft offenstehender  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung ermittelt. Abbildung 7 zeigt die gemessenen Stromspannungskurven für die erste Versuchsreihe.

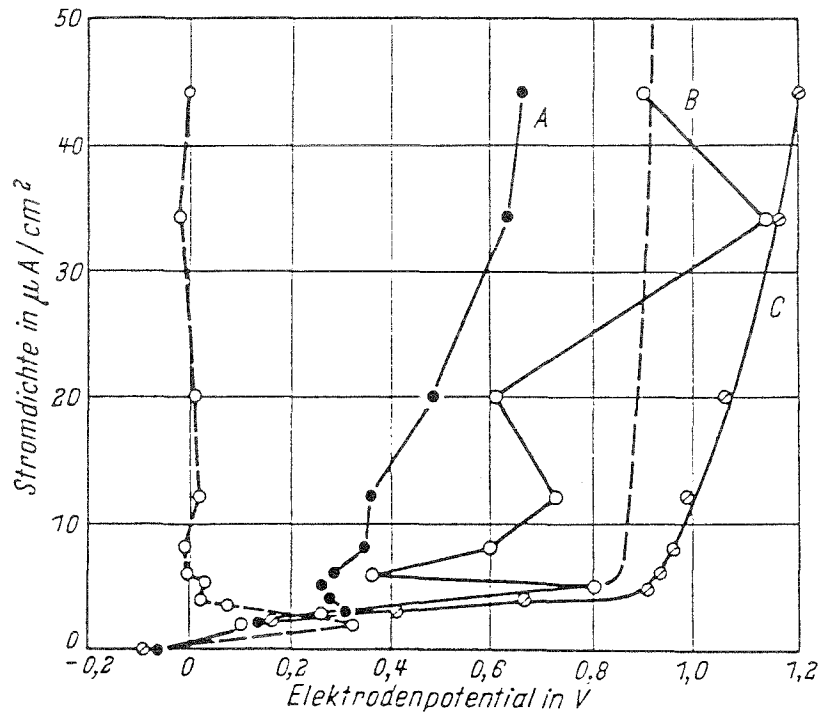


**Bild 7:** Quasistationäre anodische Stromspannungskurven von Baustahl in sauerstoffhaltiger, gesättigter, wässriger Calciumhydroxydlösung nach /18/

Kurve A repräsentiert die anodische Stromspannungskurve des Stahles in reiner Calciumhydroxydlösung. Sie zeigt eine Überlagerung der anodischen Metallauflösung mit der oberhalb von +0,8 V<sub>H</sub> bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode einsetzenden anodischen Sauerstoffentwicklung. Im Bereich von -0,1 V<sub>H</sub> bis +0,8 V<sub>H</sub> sind die gemessenen Stromdichten nahezu gleich der Stromdichte der Metallauflösung. Die Größenordnung der Stromdichte (< 10 µA/cm<sup>2</sup>) in diesem Bereich zeigt die Passivität der Stahlelektrode unter den gegebenen Bedingungen an.

Wird der Lösung 0,1 % Calciumchlorid zugegeben, so stellt sich Kurve B ein, die deutlich die Aktivierung der Stahloberfläche durch Chlorionen anzeigt. Kurve C zeigt das Meßergebnis für eine Lösung mit 0,1 % Calciumchlorid und 5 Gew.-% Natriumnitrit. Man erkennt, daß die Passivität der Stahlelektrode bis ca. +0,6 V erhalten bleibt. Dies führt KAESCHE auf eine Inhibition der Wirkung der Chlorionen zurück. Daraus, daß bei höheren Stromdichten die Stromspannungskurve C im Vergleich zu Kurve A zu negativen Potentialwerten verschoben verläuft, leitet KAESCHE ab, daß selbst bei einem großen Überschuß an Nitrit die Passivität nicht unter allen Umständen aufrechterhalten werden kann. In Bild 8 sind zusätzlich zu den Stromspannungskurven des Stahles in reiner Calciumhydroxydlösung und in Calciumhydroxydlösung mit 0,1 % Calciumchlorid (gestrichelt einge-

zeichnet) die Meßergebnisse von gesättigten Calciumhydroxydlösungen mit 0,1 % Calciumchlorid und 0,2, 0,5 oder 1,0 % Natriumbenzoat als Inhibitor dargestellt.



**Bild 8:** Quasistationäre anodische Stromspannungskurven von Baustahl in sauerstoffhaltiger, gesättigter, wässriger Calciumhydroxydlösung mit 0,2 % (Kurve A), 0,5 % (Kurve B) und 1,0 % (Kurve C) Natriumbenzoat nach /8/

Es ist deutlich zu erkennen, daß 1 Gew.-% Natriumbenzoat ausreicht, um die Aktivierung des passiven Stahles zu verhindern. Außerdem erhöht das Benzoat die Überspannung der anodischen Sauerstoffentwicklung (Verschiebung zu positiveren Elektrodenpotentialen).

Ferner untersuchte KAESCHE die Wirksamkeit von Kaliumbichromat als Inhibitor. Er stellte fest, daß bei Zusatz von 0,1% Calciumchlorid erst eine Zugabe von 5- bis 10 Gew.-% Kaliumbichromat eine stabile Passivität erhält.

BRIESEMANN berichtet in /9/ von einer anderen Methode nach RIVOLA, um eine Aussage über die Wirksamkeit von Inhibitoren für den Stahl im Beton zu erhalten. Der geprüfte Stahl war mörtelumhüllt und 25 mm hoch mit Zementmilch (pH = 12,0 - 12,4) bedeckt. Die Zementmilch wurde kontinuierlich mit Sauerstoff durchspült. Der Baustahl wurde anodisch mit einer Stromdichte von 60 µA/cm² beaufschlagt. Der Mörtel bestand aus 1 Teil Zement und 3 Teilen Quarzsand (Korndurchmesser 0,84 mm - 1,41 mm) und die Konzentration der Inhibitoren betrug 0,1 %. Nach

40 Tagen wurde das sich einstellende Potential gemessen. Anhand dieser Versuche stellte RIVOLA fest, daß Chromate und Phosphate die Korrosionsgeschwindigkeit des Stahles um 91 % bis 96 % reduzierten. Natriumnitrit verursachte dagegen gegenüber dem Beton ohne Inhibitoren eine annähernd 6fache Steigerung der Korrosionsgeschwindigkeit.

GOUDA /15/ führte an Stahl in Betonelektroden, die 2 % NaCl bezogen auf den Zementgehalt als aggressives Mittel enthielten, galvanostatische Messungen von anodischen Stromdichte-Potentialkurven durch. Untersucht wurden Stäbe im Beton mit einem Durchmesser von 6 mm und der Betonzusammensetzung: 1 Teil PZ, 2,9 Anteile Sand, 3,4 Anteile Kies, w/z = 0,6. Die Betonelektroden wurden 24 Stunden nach der Herstellung 4 Tage lang im Feuchtraum gelagert und dann gemessen. Dabei zeigte sich, daß erst oberhalb einer kritischen Inhibitorkonzentration (Tabelle 8) der Stahl vor dem Chloridionenangriff geschützt ist.

Tabelle 8: Kritische Konzentration verschiedener Korrosionsinhibitoren für den Stahl im chloridhaltigen Beton nach /15/

Inhibitor	kritische Konzentration
	%
Natriumnitrit	0,75
Natriumchromat	2,0
Natriumhydrogenphosphat	4,0
Natriumbenzoat	4,0
Natriumsilikat	6,0

In weiteren Versuchen wurden ähnliche Probekörper hergestellt, jedoch ohne NaCl als aggressives Mittel, aber mit Inhibitorzusatz. Diese Betonelektroden wurden 24 Stunden nach der Herstellung 4 Tage lang in eine 10 %igen NaCl-Lösung getaucht und anschließend gemessen. Die kritischen Inhibitorkonzentrationen (Tabelle 9) dieser Versuchsreihe waren wesentlich geringer.

Tabelle 9: Kritische Konzentrationen von Korrosionsinhibitoren in chloridfreiem Beton; nach /15/

Inhibitor	kritische Konzentration
	%
Natriumnitrit	0,25
Natriumchromat	0,75
Natriumhydrogenphosphat	2,0
Natriumbenzoat	0,25
Natriumsilikat	1,0

BRIESEMANN berichtet in /9/ von Untersuchungen durchgeführt durch RIEDEL, der sich der gleichen Meßmethode wie KAESCHE bedient. Anhand der Prüfungen an in Portlandzement eingebetteten Betonstählen stellt RIEDEL im Gegensatz zu EICHENLAUB und GOUDA fest, daß 2 %  $\text{NaNO}_2$  nicht fähig sind, den Stahl im Mörtel mit 2 %  $\text{CaCl}_2$  zu schützen.

REHM und RAUEN /21/ beschreiben Versuche, welche nach dem gleichen Prinzip (Aufnahme von Stromdichte-Potentialkurven von anodisch polarisiertem Stahl in Mörtелеlektroden) durchgeführt wurden. Der Mörtel setzte sich aus folgenden Anteilen zusammen: 450 g Portlandzement, 1350 g Sand und 270 g Wasser. In die zylinderförmigen Proben (Durchmesser = 2 cm, Höhe = 12 cm) war ein Betonstahl (Durchmesser = 8 mm) eingebettet. Ein Teil der Versuchskörper wurde bis zur vollständigen Karbonatisierung in einem mit 3 V.-%  $\text{CO}_2$  angereichertem Raum gelagert. Erst danach wurde mit den Messungen begonnen. Als Elektrolyt diente eine 2 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Bei 1 % Natriumnitrit und bei 1 % Molybdat als Inhibitor verhielt sich der Stahl passiv. Bei 0; 0,01 sowie 0,1 % Natriumnitrit wurde bei dem Betonstahl ein Korrosionsbestreben beobachtet.

Außer den Versuchen im karbonatisierten Beton wurde auch das Verhalten der Korrosionsinhibitoren im chloridhaltigen Mörtel untersucht. Dabei wurde den restlichen Probekörpern bei der Herstellung mit dem Anmachwasser  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Diese Proben wurden nicht karbonatisiert. Als Elektrolyt wurde eine gesättigte Calciumhydrogencarbonat-Lösung verwendet. Passives Verhalten konnte bei 0,2 %  $\text{Cl}^-$ -Zugabe bezogen auf den Zementgehalt, 0,5 %  $\text{Cl}^-$ -Zugabe und Prüfung nach 28 Tagen nach Herstellung und bei 0,5 %  $\text{Cl}^-$ -Zugabe + 1 %  $\text{NaNO}_2$ -Zugabe festgestellt werden.

Aktive Stahloberflächen wurden bei 0,5 %  $\text{Cl}^-$ -Zugabe und Prüfung 7 Tage nach Herstellung, 2 %  $\text{Cl}^-$ -Zugabe + 1 % oder 2 %  $\text{NaNO}_2$ -Zugabe und bei 0,5 %  $\text{Cl}^-$ -Zugabe + 1 %  $\text{NaNO}_2$ -Zugabe aber karbonatisiertem Mörtel beobachtet. Es wird nachträglich darauf hingewiesen, daß vor einer Anwendungsempfehlung dieser Inhibitoren erst entsprechende Auslagerungsversuche durchgeführt werden müssen.

Über Versuche mit Natriumnitrit und Kaliumchromat als Inhibitoren berichten laut BRIESEMANN /9/ auch AMICARELLI und CARAMAZZA. Bei den Mörtelproben (Mischungsverhältnis 1 :  $\gamma$  :  $\omega$  = 1 : 6 : 0,6) wurden Portlandzement, Puzzolanerde und Hochofenzement verwendet. Der Meßapparatenaufbau entsprach dem von GOUDA /15/. Die Betonzylinder (Durchmesser = 5 cm, Höhe = 15 cm) umhüllten einen Spannstahl (Durchmesser = 3 mm) und wurden 24 Stunden nach der Herstellung ausgeschalt. Nach einer 24stündigen Lagerung an der Luft wurden die Betonzylinder einer Prüfung in gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unterzogen. Bei Portlandzement und Puzzolanerde verblieben die Spannstähle im passiven Bereich, wenn der Mörtel 2 %  $\text{CaCl}_2$  + 1 %  $\text{NaNO}_2$ , bzw. 2 %

$\text{CaCl}_2$  + 3 %  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  oder keine Zusätze enthielt. Korrosionserscheinungen konnten festgestellt werden, wenn zusätzlich zu 2 %  $\text{CaCl}_2$  den Proben folgende Substanzen zugeführt wurden:

- 0,5 %  $\text{NaNO}_2$ ,
- 0,5 %, 1 % oder 2 %  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Bei Verwendung von HOZ waren durchweg höhere Inhibitorkonzentrationen erforderlich um Korrosionserscheinungen zu vermeiden. Passives Verhalten konnte bei 1 %  $\text{CaCl}_2$  + 1 %  $\text{NaNO}_2$  oder 3 %  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  sowie ohne Zusätze beobachtet werden. Probekörper mit 1 % und 2 %  $\text{CaCl}_2$  sowie mit 2 %  $\text{CaCl}_2$  + 1 %  $\text{NaNO}_2$  oder 3 %  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  korrodierten. Die mechanischen Betoneigenschaften wurden nach Angaben der Verfasser durch die verwendeten Inhibitoren nicht beeinflusst.

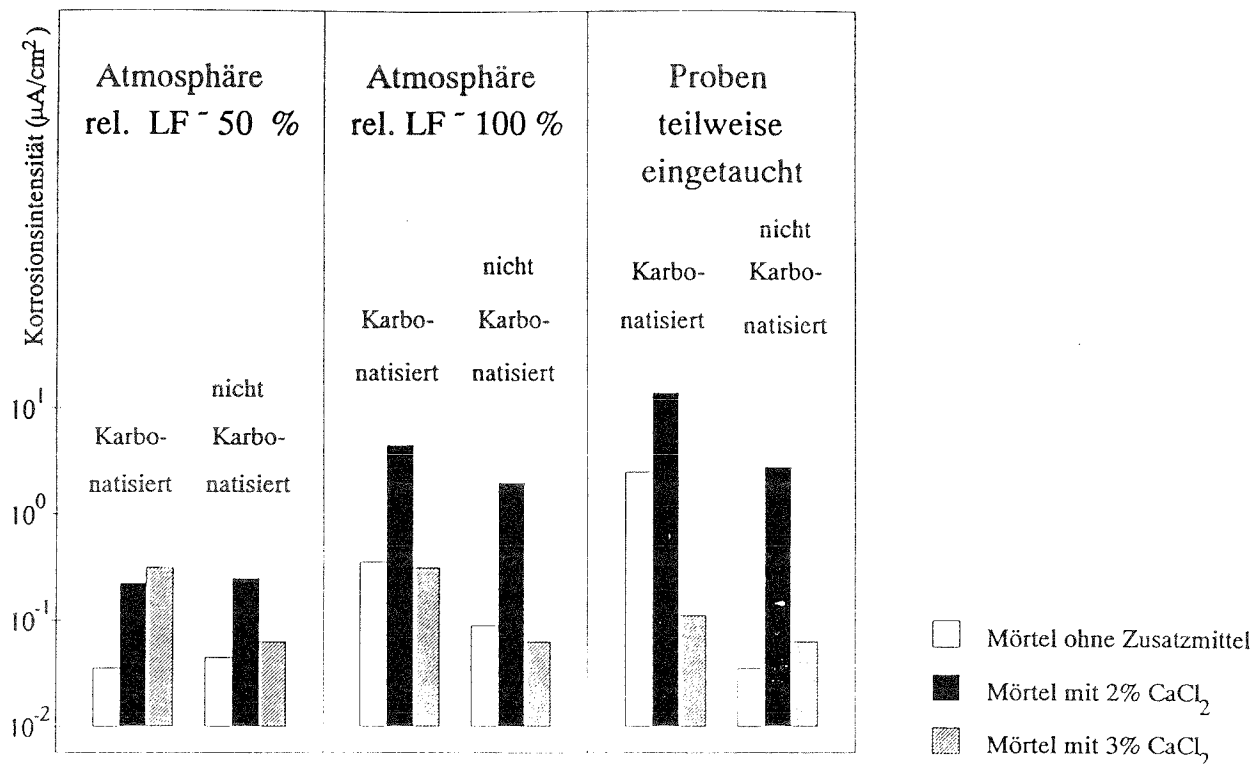
Anodische Strom-Potentialkurven nahmen nach BRIESEMANN /9/ GOUDA und MONFORE auf. Sie untersuchten das Korrosionsverhalten von 4 bzw. 6 mm durchmessenden Stahlstäben, die sich in Betonzyindern (Durchmesser = 5 cm, h = 10 cm) befanden. Der Beton setzte sich folgendermaßen zusammen: 1 Teil PZ; 2,9 Teile Sand; 3,4 Teile Kies (max. Korndurchmesser 9 mm); 0,54 Teile Wasser und 0,02 Teile  $\text{CaCl}_2$ . Die Messungen begannen 24 Stunden nach der Herstellung. Die Proben wurden zu diesem Zweck in eine gesättigte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung eingetaucht. Keine Korrosionserscheinungen traten bei 1 % bzw. 2 % Natriumnitrit und bei 2 % bzw. 4 % Kaliumchromat auf. Bei Beton mit 1,6 %  $\text{NaCl}_2$  (statt 2 %  $\text{CaCl}_2$ ) verhinderten 6 % bzw. 8 % Natriumbenzoat die Korrosion. Die Verfasser weisen darauf hin, daß eine Unterdosierung der anodischen Inhibitoren zur lokalen Korrosion führen kann. Dies ist bei den durchgeführten Versuchen aufgetreten bei: 0,5 % Natriumnitrit, 1 % Kaliumchromat und 4 % Natriumbenzoat. Desweiteren ist Natriumbenzoat bei Anwesenheit von  $\text{CaCl}_2$  im Beton aufgrund der Bindung von Calcium als Korrosionsinhibitor ungeeignet. Um die Wirksamkeit der Korrosionsinhibitoren in praktischen Verhältnissen zu überprüfen, empfehlen die Verfasser entsprechende Auslagerungsversuche durchzuführen.

Die Wirksamkeit von Natriumnitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) als Korrosionsinhibitor wurde auch von GONZALEZ, ALGABA und ANDRADE /14/ untersucht. Die Probekörper ( $20 \times 55 \times 80 \text{ mm}^3$ ) aus Mörtel (PZ, Sand = 1 : 3, w/z = 0,5) wurden nach der spanischen Norm RC-75 hergestellt und umhüllten zwei identische 8 cm lange Stahlstäbe (Durchmesser = 7 mm). Es wurden jeweils 4 Proben mit 3 %  $\text{NaNO}_2$ , 2 %  $\text{CaCl}_2$  und ohne Zusätze hergestellt. Die Prozentangaben sind bezogen auf das Zementgewicht. Nach der Herstellung wurden die Probekörper einer 24stündigen Nachbehandlung bei 20 °C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit unterzogen. Anschließend wurden die Proben bis zum Alter von 28 Tagen im Labor unter Umgebungstemperatur mit einer rel. Luftfeuchtigkeit von über 50 % gelagert. Danach wurden zwei Proben von jedem Typ karbonatisiert, die restlichen nichtkarbonati-

sierten Probekörper dienten als Vergleichsproben. Nach vollständiger Karbonatisierung der Proben wurden alle Prüfkörper (auch die nicht karbonatisierten) für den Zeitraum von 15 Tagen folgenden nacheinander folgenden Prozeduren unterworfen:

- a) Lagerung bei über 50% rel. Luftfeuchtigkeit,
- b) Lagerung bei 100 % rel. Luftfeuchtigkeit,
- c) Teilweises Eintauchen der Proben in destilliertem Wasser.

Bei den darauffolgenden täglichen Polarisationswiderstandsmessungen wurde zum Erreichen einer guten Leitfähigkeit zwischen der Referenzelektrode und dem Mörtel ein nasses Filterpapier eingebracht. Die Zugabe von 2 %  $\text{CaCl}_2$  bewirkt verstärkte Korrosion im karbonatisierten Mörtel. Im Gegensatz dazu wurde durch Zugabe von 3 %  $\text{NaNO}_2$  bei gesättigter Luft und bei teilweise eingetauchten Proben verminderte Korrosion beobachtet (Bild 9).



**Bild 9:** Auswirkungen verschiedener Lagerungsarten und Zusatzmittel auf das Korrosionsverhalten nach /14/



### 3.2.2 Erkenntnisse von Laboruntersuchungen ohne elektrochemische Prüfverfahren

MOSKWIN und ALEKSEEV beschreiben nach BRIESEMANN /9/ Versuche mit Stampfbeton-Probekörpern (hergestellt mit Portlandzement) sowie mit im Autoklav hergestellten Silikatbeton-Probekörpern (hergestellt mit pulverförmigem gelöschten Kalk). Nach der Herstellung erfolgte eine vierwöchige Lagerung im Exsikkator bei 90 % rel. Luftfeuchtigkeit und erhöhtem Sauerstoff- und Kohlendensäuregehalt. Die Betonüberdeckung der untersuchten Stähle (80 cm lang, Durchmesser = 8 mm) betrug 1 cm. Die Inhibitoren wurden dem Anmachwasser zugegeben oder die Stähle wurden vor der Herstellung der Proben in gesättigte  $\text{NaNO}_2$ -Lösung getaucht. Tabelle 10 gibt die Ergebnisse der Versuche wieder.

**Tabelle 10:** Wirkung verschiedener Inhibitoren auf den Stahl im Beton.  
Laborversuche von MOSKWIN und ALEKSEEV /9/

Betonart und Zusammensetzung	Methode des Bewehrungsschutzes	Zustand der Bewehrung nach 4wöchigen Versuchen in Noten
<u>Stampfbeton</u> Zement : Grobsand = 1 : 3,5	ohne Schutz	4,3
	2 % $\text{NaNO}_2$	10
	2 % $\text{KNO}_2$	9,2
	2 % $\text{BaNO}_2$	10
	0,5 % $\text{K}_2\text{CrO}_4$ + 0,5 % $\text{NaOH}$	8,8
<u>Autoklav-Silikatbeton</u> Kalk : Zement : gemahlener Sand : Sand = 1 : 8 : 4 : 78	Ohne Schutz	6,7
	3 % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	8,8
	2 % $\text{NaNO}_2$	9,8
	3 % $\text{NaNO}_2$	10
	Bearbeitung der Bewehrung in $\text{NaNO}_2$ -Lösung	8,1
<u>Autoklav-Schaumbeton</u> $\gamma = 8 \text{ kN/m}^3$ 1 : 1,6	ohne Schutz	9
	2 % $\text{NaNO}_2$	10
<u>Autoklav-Schaumbeton</u> $\gamma = 8 \text{ kN/m}^3$ 1 : 4	ohne Schutz	7,7
	2 % $\text{NaNO}_2$	10

**Bemerkung:** Die Werte entsprechen dem Mittelwert aus einer 3er Serie.  
Note 10 = keine Korrosion; Note 0 = vollständige Verrostung

Ferner fanden die Verfasser heraus, daß die Zugabe von 2 bis 3 %  $\text{NaNO}_2$  die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Frischbetons und des erhärteten Betons nicht beeinflußt. Jedoch fehlen hierzu nähere Ergebnisse.

Über Laborprüfungen an mit Stahl (Betonüberdeckung = 11 mm) bewehrten, chloridhaltigen Zementmörtel-Proben (Portlandzement : Sand = 1 : 3) berichten laut BRIESEMANN /9/ RATINOW und DOWSCHIK. Die Prüfkörper wurden während der Versuche einer periodischen Befeuchtung und Trocknung ausgesetzt. Dem Anmachwasser wurde 1 %  $\text{NaNO}_2$  (bezogen auf Zementgewicht) als Inhibitor sowie Chlorid zugegeben. Die Prüfkörper wurden mit  $w/z = 0,5$  (Verdichten mit Vibration) und mit  $w/z = 0,7$  (ohne Vibration) hergestellt. Die Prüfung fand sowohl unter normalen Erhärtungsbedingungen, als auch unter 8stündiger Dampfbehandlung bei  $80^\circ\text{C}$  statt. Nach verschiedenen Zeitspannen wurden die Prüfkörper zerstört, und der Korrosionsgrad der Stähle durch Messung des Stahlgewichtsverlustes und der Korrosionsnarbentiefen ermittelt. Bei 10 %  $\text{CaCl}_2$  + 1 %  $\text{NaNO}_2$ -Zugabe wurde keine Verbesserung des Korrosionsschutzes gegenüber dem inhibitorfreiem Beton festgestellt. Die restlichen Ergebnisse (s. Bild 10) lassen eine gewisse Korrosionsschutzwirkung der Inhibitoren erkennen. Es wird deutlich, daß die Korrosion in chloridhaltigem Zementmörtel ohne Inhibitoren bei Dampfbehandlung (verglichen mit nichtbehandeltem Mörtel) erheblich zunimmt.

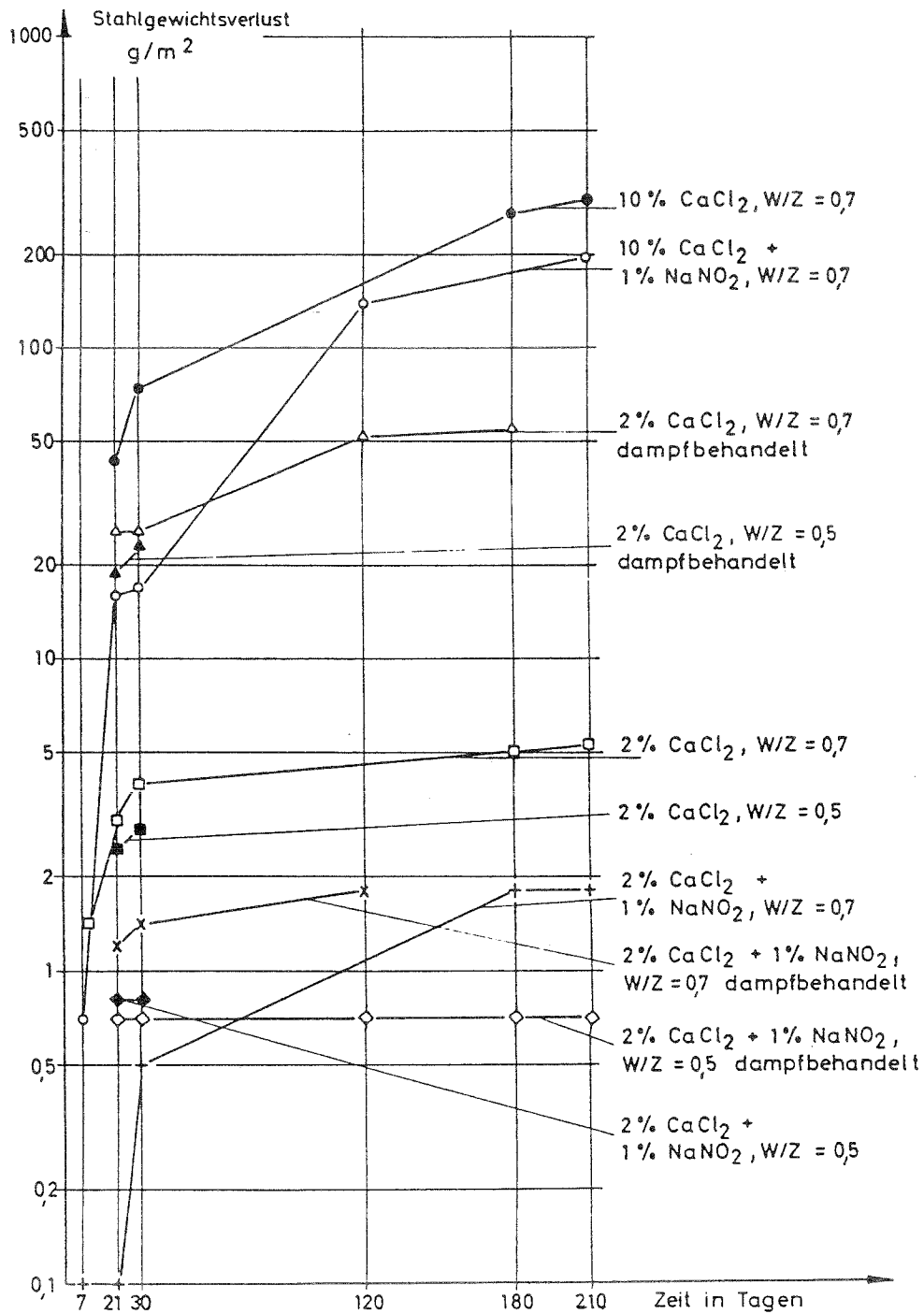


Bild 10: Ergebnisse der Laborversuche an Stahl in Zementmörtel nach RATINOW und DOWSCHIK in /9/

BRIESEMANN berichtet in /9/ weiterhin, daß Calciumlignosulfonat als Korrosionsinhibitor von KONDO, TAKEDA und HIDESHIMA verwendet wurde. Sie untersuchten mit Gleichstrom belastete und als Anode wirkende Stähle im Beton mit 1 %  $\text{CaCl}_2$ -Zusatz oder 30 % Flugasche als Betonzusatzstoff. Bezüglich der Betonzusammensetzung waren folgende Werte angegeben: w/z-Wert zwischen 0,49 und 0,58, Zementgehalt = 320 kg PZ. Mittig im Betonwürfel (Kantenlänge = 153 mm) wurde ein Rundstahlstab (Durchmesser = 19 mm) einbetoniert. Nach 14tägiger Lagerung im Labor und täglicher Gleichstrombelastung (3 Stunden lang 10 V und 20 V) wurde die Korrosion durch Zugabe von 0,25 % Calciumlignosulfonat erheblich reduziert.

Nach BRIESEMANN /9/ führten ARBER und VIVIAN Zugversuche an Mörtelprismen ( $25 \times 25 \times 101 \text{ mm}^3$ ) durch, um geeignete Korrosionsinhibitoren für den Stahl im Beton mit Dampfbehandlung auswählen zu können. Der aus Zement und Quarzsand bestehende Mörtel wurde in zwei verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt:

- 1) Zement : Quarzsand = 1 : 2, w/z = 0,5,
- 2) Zement : Quarzsand = 1 : 5, w/z = 0,8.

Die Dampfbehandlung der Prismen dauerte 6 Stunden bei einer Temperatur von 85 °C. Die Ausziehversuche fanden 7, 28 und 90 Tage nach der Herstellung statt. Anschließend wurden die Stähle visuell begutachtet. Laut Angaben der Verfasser schützte Zinn-II-Chlorid ( $\text{SnCl}_2$ ) den Stahl im dichten Mörtel 1 : 2 am besten vor Korrosion. Außerdem wurde bei diesem Inhibitor ein festigkeitssteigernder Einfluß beobachtet. Bei zusätzlicher Zugabe von 2 %  $\text{CaCl}_2$  konnten 2 %  $\text{SnCl}_2$  als einziger Inhibitor den Stahl vollständig vor Korrosion schützen. Durch Zugabe von 2 %  $\text{NaNO}_2$  konnte die Korrosion nicht verhindert werden.

Eine weitere Veröffentlichung der gleichen Verfasser /1/ beschreibt Laborversuche mit Korrosionsinhibitoren im chloridhaltigem Beton ( $1 : g : w = 1 : 2 : 0,5$ ). Die Prismen ( $25 \times 25 \times 76 \text{ mm}^3$ ) waren wie in der vorhergehenden Versuchsbeschreibung mit Stahl bewehrt und enthielten zusätzlich zu dem jeweiligen Inhibitor (in Mengen von 1 % bis 2 %) 1,5 % bis 2 %  $\text{CaCl}_2$ . Nach der Dampfbehandlung, die der obigen entsprach, wurden die Proben 18 Stunden bei 21 °C und 100 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Im Alter von 7, 28 und 90 Tagen wurden die Mörtelzugfestigkeiten ermittelt und der Zustand der Stähle bestimmt. Bei allen drei Untersuchungen verhinderten 2 % Mercapthobenzothiazol die Korrosion bei Beton mit 2 %  $\text{CaCl}_2$ . Bei Zugabe von 2 % Natriumbenzoat wurden bei gleichem Beton sehr starke Korrosionsschäden am Stahl festgestellt.

TEUBER und EICHENLAUB /28/ untersuchten die Wirkung fünf verschiedener Korrosionsinhibitoren mit Hilfe von Zementsteinprismen (Abmessungen 40 x 40 x 160 mm<sup>3</sup>; w/z = 0,25) mit Zusatz von 0,5 % CaCl<sub>2</sub>. In diese Prismen wurde mittig ein Betonstahl (l = 140 mm, Durchmesser = 6 mm) eingelegt. Im Alter von 90 Tagen wurden die Proben zerstört und unter Augenschein genommen. Keine Korrosion wurde bei Verwendung von 0,3 und 0,5 % Magnesiumsilicofluorid festgestellt.

SHALON und RAPHAEL unternahmen laut BRIESEMANN /9/ Versuche mit 2 % NaNO<sub>2</sub> als Korrosionsinhibitor. Die Proben wurden in 2 verschiedenen Mischungen hergestellt:

Mischung 1: Portlandzement : Zuschlag = 1 : 2; w/z = 0,35 und 0,4 sowie

Mischung 2: Portlandzement : Zuschlag = 1 : 2,5; w/z = 0,4.

Die Zementmengen wurden bei beiden Mischungen variiert und betrug 675, 600 und 570 kg. Nach einer dreimonatigen Laborlagerung bei 40 °C und 75 % sowie 90 % rel. Luftfeuchtigkeit war bei den Proben ohne Inhibitoren eine schwache Korrosion der Bewehrung (Betonüberdeckung 2 mm) zu beobachten. Die Proben mit NaNO<sub>2</sub> als Inhibitor zeigten annähernd den gleichen Korrosionsgrad des Stahles.

RATINOW und Mitarbeiter untersuchten in /20/ die Wirksamkeit von NaNO<sub>2</sub> als Korrosionsinhibitor in Frost-Tauwechsel-Versuchen. Dem chloridhaltigen Mörtel (2 % CaCl<sub>2</sub>) wurden verschiedene Mengen von NaNO<sub>2</sub> zugegeben. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11: Stahlkorrosion in Zementmörtelproben mit 2 % CaCl<sub>2</sub> und NaNO<sub>2</sub> als Inhibitor nach 5monatigen Frost-Tauwechsel-Versuchen nach /20/

NaNO <sub>2</sub> -Gehalt	Gewichtsverlust des Stahles	Maximale Tiefe der Korrosionsnarben
%	g/m <sup>2</sup>	µm
0	37,7	527
0,001	31,1	462
0,01	30,8	286
0,05	26,0	233
0,1	6,03	200
0,5	5,9	0
1,0	2,2	0
2,0	1,2	0

In der gleichen Publikation /20/ werden Versuche über das Verhalten von Spannstählen in Zementmörtelprismen (Zement : Sand : Wasser = 1 : 3 : 0,55) beschrieben. Die Prismen wurden in drei verschiedenen Varianten hergestellt:

- a) ohne Zusätze,
- b) 10 % CaCl<sub>2</sub> und
- c) 10 % CaCl<sub>2</sub> + 6 % NaNO<sub>2</sub>.

RATINOW und Mitarbeiter stellten fest, daß die Tiefen der Korrosionsnarben bei gespannten und nichtgespannten Stählen annähernd gleich groß waren.

Mehrere Versuche zur Untersuchung der Wirksamkeit von Korrosionsinhibitoren führte BRIESE-MANN in /9/ durch. Bei Versuchen im karbonatisierten Beton wurden 12 x 12 x 180 cm<sup>3</sup> große Spannbetonbalken (w/z = 0,6) so lange in einem mit 3 V.-% CO<sub>2</sub> angereicherten Raum gelagert, bis die Karbonatisierungstiefe größer als die Betondeckung war. Danach wurden die Probekörper einem Feucht-Trocken-Zyklus unterworfen, wo sie abwechselnd 4 Tage mit Leitungswasser befeuchtet und 7 Tage getrocknet wurden. Als Korrosionsinhibitor wurden folgende Verbindungen im Anmachwasser aufgelöst:

Menge	Inhibitoren	
	Bezeichnung	chem. Formel
0,1 %	Natriumchromat	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
1 %	Natriumphosphat	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> krist.
1 %	Natriumnitrit	NaNO <sub>2</sub>
1 %	Urotropin (Hexamethylentetramin)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
0,1 %	Natriumvanadat	NaVO <sub>3</sub>

Alle Inhibitormengen beziehen sich auf Zementgewicht

Gegenüber den inhibitorfreien Versuchskörpern wurden nach 15monatiger Lagerung in einer Feucht-Trocken-Wechselanlage folgende prozentuelle Abweichungen der korrodierten Spannstahloberfläche festgestellt:

NaNO <sub>2</sub>	-53 %
NaVO <sub>3</sub>	-25 %
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	-10 %
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+45 %
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	+55 %

Ebenso wurden die Tiefen der Korrosionsnarben ermittelt. Auch hier zeigte sich, daß  $\text{NaNO}_2$  die beste Schutzwirkung entwickelte. Die maximale Narbentiefen der Balken mit  $\text{NaNO}_2$  betrug 0,06 mm.

### 3.2.3 Auslagerungsversuche

Verglichen mit der Anzahl der Laborversuche beschreibt die Literatur nur wenige Auslagerungsversuche unter natürlichen Bedingungen hinsichtlich der Wirksamkeit von Korrosionsinhibitoren.

Der sowjetische Wissenschaftler SARAPIN berichtet laut BRIESEMANN /9/ über Auslagerungsversuche von Betonplatten ( $250 \times 400 \times 60 \text{ mm}^3$ ). Die Platten waren mit hochfesten Spannstählen (Durchmesser = 3 mm,  $\beta_s/\beta_z = 1490/1710 \text{ N/m}^2$ ) bei einer Betondeckung von 1; 1,5 bzw. 2 cm schlaff bewehrt. Der Beton (300 bis 320 kg PZ, 657 kg Sand, 1300 kg Splitt, w/z = 0,55 bis 0,60) mit einer Druckfestigkeit von  $\beta = \text{ca. } 20 \text{ N/mm}^2$  wurde mit folgenden Zusätzen untersucht:

- a) ohne Zusätze,
- b) 1 %, 1,5 %, 2 % bzw. 3 %  $\text{CaCl}_2$ ,
- c) 1 %, 1,5 %, 2 % bzw. 3 %  $\text{CaCl}_2$  und gleichzeitig 2 %  $\text{NaNO}_2$ ,
- d) 2 %  $\text{CaCl}_2$  und gleichzeitig 1 % bzw. 2 %  $\text{NaNO}_2$ .

Nach der Herstellung wurden die Probekörper einer Wärmebehandlung (max. 80 bis 85 °C, Gesamtzyklusdauer 14 bis 16 Stunden) unterzogen. Die Betonplatten wurden ein Jahr lang im Innenraum und im Freien den Witterungseinflüssen ausgesetzt, anschließend aufgeschlagen und untersucht. Die Karbonatisierungstiefe betrug im Mittel 2,5 mm. Der Korrosionsgrad der der Betonoberfläche zugewandten Seite der Bewehrung war höher als auf der abgewandten Seite. SARAPIN folgert aus den Versuchsergebnissen, daß die Zugabe von 1 %  $\text{CaCl}_2$  + 2 %  $\text{NaNO}_2$  bei Betonüberdeckungen  $\geq 15 \text{ mm}$  und Stabdurchmessern  $< 5 \text{ mm}$  für den untersuchten Beton im Hinblick auf den Korrosionsschutz der Stähle und die Erhärtungsbeschleunigung des Betons zweckmäßig ist. Der Beton sollte jedoch nicht bei Räumen mit einer rel. Luftfeuchtigkeit  $> 70 \%$  eingesetzt werden. Weiter weist er darauf hin, daß seine Versuchsergebnisse keinen Rückschluß bezüglich der Anwendung von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{NaNO}_2$  im Spannbetonbau zulassen.

Die Auslagerungsversuche im Freien von RATINOW, YENISHERLOVA und ZAGIROVA /20/ dauerten 5 Jahre. Untersucht wurden Spannbetonprismen (Länge 1,2 m) mit  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{NaNO}_2$  als Zusätze. Der Beton (Zement : Sand : Kies = 1 : 1 : 2,2; Zementgehalt 520 kg; w/z = 0,4) enthielt

einen auf  $0,6 \beta_s$  vorgespannten kaltgezogener Stahl (Durchmesser 3 mm). Tabelle 12 gibt die Ergebnisse wieder.

**Tabelle 12:** Korrosionsgrad von Spannstahl im dichten Beton nach 5jähriger Lagerung im Freien nach RATINOW und Mitarbeiter /20/

Betonzusatzmittel	Max. Tiefe der Korrosionsnarben  $\mu\text{m}$
keine Zugabe	keine Korrosion
2 % $\text{CaCl}_2$	650 - 1300
2 % $\text{CaCl}_2$ + 2 % $\text{NaNO}_2$	keine Korrosion

Weiter berichten die Autoren, daß nach der Auslagerung 20 % des zugegebenen  $\text{CaCl}_2$  und 92 % des  $\text{NaNO}_2$  in der flüssigen Betonphase chemisch nachgewiesen wurden. Über den Ort und die Art der Konzentrationsbestimmung wurden keine Angaben gemacht.

BRIESEMANN /9/ unternahm Auslagerungsversuche von Stahlbetonbalken im Freien um die Wirksamkeit von Korrosionsinhibitoren in Stahlbeton mit dauernd offenen Rissen zu überprüfen. Die hergestellten Biegebalken ( $15 \times 15 \times 180 \text{ cm}^3$ ) mit  $w/z = 0,7$  wiesen die mittlere Rißbreite von 0,15 mm auf. Als Bewehrung wurden sowohl in der Zugzone als auch in der Druckzone jeweils 2  $\phi$  10 St IIIb eingelegt. Zusätzlich wurde in der Zugzone 1  $\phi$  10 St IIa eingebracht. Als Inhibitoren wurden folgende Substanzen untersucht:

Menge	Inhibitoren	
	Bezeichnung	chem. Formel
1 %	Natriumchromat	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$
1 %	Natriumnitrit	$\text{NaNO}_2$
1 %	Natriumbenzoat	$\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$

Alle Inhibitormengen beziehen sich auf den Zementgehalt.

Die Auslagerung der Balken fand an mehreren Orten Deutschlands statt. Zu Vergleichszwecken wurden einige Versuchskörper gleichen Typs in einer Wechselbefeuchtungsanlage überprüft. Während der Herstellung wurde die Hälfte der Versuchskörper mit Dampf behandelt. Die Lagerung der Versuchskörper wurde wie folgt durchgeführt:



- a) 7 Tage unter feuchten Tüchern,
- b) 21 Monate in normaler Halle,
- c) 7 Monate in offener Halle vor Regen geschützt  
(Versuchskörper für Wechsellagerung 13 Monate),
- d) 12 Monate im Freien ungeschützt  
(Versuchskörper mit Wechsellagerung 16 Monate).

Die gemessenen Karbonisierungstiefen für die Stahlbetonbalken (ungerissener Beton) sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

**Tabelle 13:** Karbonisierungstiefen von Beton mit Inhibitorzusätzen in mm, gemessen an Stahlbetonbalken nach /9/

Inhibitor-Konzentration (D = Dampfhärtung)	Auslagerungsort												Gesamt-mittel
	München			Rheinhausen			Norderney			Wechselbefeuchtung			
	Max.	Mittel	Min.	Max.	Mittel	Min.	Max.	Mittel	Min.	Max.	Mittel	Min.	
ohne Zusatz	12	6,5	5	8	5,5	3	10	5,5	3	13	7,0	4	6,0
ohne Zusatz, D	15	7,0	5	15	9,0	6	13	8,0	6	15	9,0	2	8,5
1 % Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	15	6,5	3	9	5,5	3	9	5,5	2	13	7,5	5	6,5
1 % Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ,D	15	7,5	3	15	8,0	3	11	8,0	6	15	9,5	5	8,5
1 % NaNO <sub>2</sub>	11	7,0	5	16	7,0	5	15	7,5	4	10	6,5	0	7,0
1 % NaNO <sub>2</sub> ,D	14	8,0	5	16	8,5	5	14	8,0	3	15	7,5	0	8,0
1 % Na(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO)	14	8,0	7	15	6,5	4	12	7,0	3	12	4,5	0	6,5
1 % Na(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO),D	20	8,5	5	16	9,0	6	14	9,5	6	15	6,0	0	8,5
Mittel	-	7,5	-	-	7,5	-	-	7,5	-	-	7,5	-	-

Mittelwerte auf halbe mm gerundet

Es zeigt sich, daß gegenüber den unbehandelten Versuchskörpern nahezu alle dampfbehandelten Prüfkörper größere Karbonisierungstiefen aufwiesen. Da dieser Sachverhalt bei allen verwendeten Inhibitoren deutlich wird ist davon auszugehen, daß ihr Einfluß auf das Karbonisierungsverhalten des Betons vernachlässigt werden kann. Die Ergebnisse der Auslagerungsversuche in gerissenem Beton werden in der folgenden Tabelle 14 wiedergegeben.

Tabelle 14: Anzahl der Roststellen an den Längsstählen im gerissenem Beton nach /9/

Inhibitor-Konzentration (D = Dampfhärtung)	Auslagerungsort				Insgesamt
	München	Rheinhausen	Norderney	Wechselagerung	
ohne Zusatz	0	2	0	1	3
ohne Zusatz,D	5	14	3	6	28
1 % Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	9	16	12	2	39
1 % Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ,D	2	3	11	0	16
1 % NaNO <sub>2</sub>	2	3	8	1	14
1 % NaNO <sub>2</sub> ,D	3	4	11	0	18
1 % Na(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO)	9	3	0	1	13
1 % Na(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO),D	13	2	11	0	26

Mittels der in Tabelle 14 erhaltenen Summenwerte für die Anzahl der Roststellen getrennt nach Inhibitor und Behandlungsart berechnet BRIESEMANN das Roststellenverhältnis  $w_{\text{Korr.}} = n$  (mit Inhibitor)/ $n$  (ohne Inhibitor). Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

 Tabelle 15: Verhältnis der Roststellenanzahl  $n$  an den Längsstählen in gerissenem Beton, unterteilt nach Inhibitoren und Dampfbehandlung nach /9/

Inhibitor-Konzentration (D = Dampfhärtung)	$w_{\text{Korr.}} = \frac{n \text{ (mit Inhibitor)}}{n \text{ (ohne Inhibitor)}}$
1 % Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	13,00
1 % Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ,D	0,57
1 % NaNO <sub>2</sub>	4,67
1 % NaNO <sub>2</sub> ,D	0,64
1 % Na(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO)	4,33
1 % Na(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO),D	0,93

Eine Verminderung der Anzahl der Roststellen konnte demzufolge nur bei den dampfbehandelten Balken beobachtet werden ( $w_{\text{Korr.}} < 1$ ). Wurde der Stahlbetonbalken keiner Dampfbehandlung unterzogen, so zeigte sich eine Zunahme der Roststellenanzahl mit Inhibitorzugabe im Vergleich zu Versuchskörpern ohne Inhibitorzugabe ( $w_{\text{Korr.}} > 1$ ). Eine Schutzwirkung der Inhibitoren ist in diesem Fall nicht gegeben. Demgegenüber läßt sich für ungerissenen Beton gemäß der Ergebnisse aus Tabelle 16 sowohl für die unbehandelten Versuchskörper als auch für die dampfbehandelten Prüfkörper die Wirksamkeit des Inhibitorzusatzes durch Berechnung des Verhältnisses der Roststellenanzahl ableiten.

Tabelle 16: Anzahl der Roststellen an den Längsstählen im ungerissenen Beton nach /9/

Inhibitor-Konzentration (D = Dampfhärtung)	Auslagerungsort				Insgesamt
	München	Rheinhausen	Norderney	Wechselagerung	
ohne Zusatz	3	2	2	2	9
ohne Zusatz,D	4	2	6	5	17
1 % Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0	0	1	0	1
1 % Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ,D	1	4	2	4	11
1 % NaNO <sub>2</sub>	0	1	0	3	4
1 % NaNO <sub>2</sub> ,D	2	4	2	1	9
1 % Na(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO)	0	0	0	0	0
1 % Na(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO),D	2	4	0	5	11

Es wurde auch die Korrosionsschutzwirkung der Inhibitoren in Abhängigkeit von der Rißbreite untersucht. Die Ergebnisse zeigten, daß die Inhibitoren nur bei Rißbreiten unter 0,1 mm eine Verminderung der Roststellenanzahl bewirkten. Bei größeren Rißbreiten konnte keine Verringerung der Korrosion gegenüber den Balken ohne Inhibitorzusätze festgestellt werden.

BRIESEMANN /9/ führte außerdem ähnliche Auslagerungsversuche mit chloridhaltigem Beton durch. Dem Beton (w/z = 0,6) wurde Chlorid in Form von CaCl<sub>2</sub> und als Inhibitor 1 % NaNO<sub>2</sub> zugegeben. Die Spannbetonbalken (12 x 12 x 180 cm<sup>3</sup>) enthielten 4 Stähle  $\sigma$ 20 und 2 Wendeln (Durchmesser 2 mm, s = 1 cm, l = 12 cm). Die Betondeckung der Stahleinlagen betrug 10 bzw. 20 mm. Es wurde festgestellt, daß der Korrosionsbefall mit steigender Betondeckung abnahm. Verglichen mit den inhibitorfreien Versuchskörpern konnte NaNO<sub>2</sub> nur teilweise eine Verminderung der Korrosion im chloridhaltigem Beton bewirken. Die Menge von 1 % NaNO<sub>2</sub> konnte keinen vollständigen Schutz vor dem Korrosionsbefall bieten. Unabhängig von den verschiedenen Einflußfaktoren wie Zementart, Betondeckung, Auslagerungsart, Chloridgehalt und NaNO<sub>2</sub>-Zusatz traten am Spannstahl Korrosionsnarben und sogar Brüche auf.

### 3.2.4 Analysen der Porenlösung

Im Gegensatz zu der Vielzahl der Versuche über die Wirkung von Korrosionsinhibitoren befassen sich nur wenige Veröffentlichungen mit den Hintergründen der Wirkung von Inhibitoren. Es existieren einige Informationen über Analysen der Ionenkonzentrationen in der Porenlösung von Zementpasten, welchen Inhibitoren zugegeben wurden.

CORBO und FARAZAM untersuchten in /11/ die Porenlösungen von Mörtelproben mit Zusatzmitteln (wahlweise 2 %  $\text{CaCl}_2$ , 3 %  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 2,5 % bzw. 5 %  $\text{NaNO}_2$ ), indem sie die Ionengehalte zu verschiedenen Zeiten bestimmten. Die untersuchten Mörtelproben (Wasser : Zement : Sand = 0,45 : 1 : 2) wurden in Polyäthylenzylinder mit 5 cm Durchmesser und 10 cm Höhe gegossen und bei 23 °C versiegelt gelagert. Anschließend wurden einige Proben in eine 3 %ige NaCl-Lösung getaucht um das Eindringen von Chloridionen in die Porenlösung zu ermöglichen, andere wiederum wurden in entionisiertes Wasser getaucht. Die Ionenkonzentration der Porenlösung ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{Na}^+$ ) wurde im Alter von 14 Tagen untersucht. Da die Autoren zu einem späteren Zeitpunkt keine nennenswerten Änderungen in der Ionenkonzentration erwarteten, wurden die Untersuchungen darüber hinaus nicht fortgesetzt.

Die Untersuchung der Porenlösungszusammensetzung bei den Mörtelproben mit 2 %  $\text{CaCl}_2$  ergaben, daß 65 % der zugegebenen Chloridionen während der ersten 14 Tage der Hydratation aufgenommen wurden. Die Lagerung der Proben in 3 %iger NaCl-Lösung bewirkte einen Anstieg des Chloridionengehaltes. Daraus leiteten die Autoren ab, daß der Einfluß der zugesetzten Chloridionen auf den Korrosionsprozeß im Gegensatz zu den eindiffundierenden Chloridionen unbedeutend ist.

Bei den Proben mit Calciumnitrat wurden 60 % der Nitrationen innerhalb von 24 Stunden gebunden. Nach 14 Tagen lag diese Quote bei 75 %. Diese Ergebnisse wurden sowohl im entionisiertem Wasser, als auch in der 3 %igen NaCl-Lösung erreicht. Nach Ansicht der Autoren bedeutet dies, daß die Nitrationskonzentration in der Porenlösung durch den Zustrom von Chloridionen von außerhalb nicht beeinflußt wird. Bei Zugabe von 2,5 % und 5 % Natriumnitrit als Korrosionsinhibitor wurde die Konzentration der Nitritionen innerhalb kurzer Zeit drastisch verringert. Annähernd 80 % der freien Nitritionen wurden innerhalb von 24 Stunden aufgenommen. Dadurch ist insbesondere langfristig gesehen das Korrosionsschutzvermögen dieser Ionen deutlich herabgesetzt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Nitritionenkonzentration während des Eintauchens der Proben niedriger wird. Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, daß die Porenlösung während des Eintauchens der Proben verdünnt wird. Erwähnenswert ist, daß die Zusammensetzung der Eintauchlösung anscheinend keinen Einfluß auf den Nitritionengehalt in der Porenlösung ausübt, d. h. die verbleibende Nitritionenkonzentration in der Porenlösung wird durch die Zufuhr der Chloridionen nicht beeinflußt.

Es wurden Überlegungen angestellt, daß möglicherweise ein Ionenaustausch zwischen den Chloridionen von außerhalb und den in der Zementphase gebundenen Nitritionen stattfindet. Falls ein solcher Mechanismus existiert, müßten sich die in der Zementphase gebundene Nitritionen in die Porenlösung zurücklösen und den Stahl vor Korrosion schützen. Dies bedeutet, daß die Nitritionenkonzentration in der Porenlösung bei Proben, welche in 3 %iger NaCl-Lösung gelagert wurden wesent-

lich höher sein müßte als bei gleichen Proben, die in entionisiertem Wasser gelagert wurden. Die Analysenauswertung der unterschiedlichen Eintauchbehandlungen (3 % NaCl-Lösung bzw. entionisiertes Wasser) wies jedoch nur geringfügige Unterschiede auf. Die Verfasser folgern daraus, daß solch ein Ionenaustauschmechanismus möglicherweise nicht existiert.

Die Analyse der Hydroxidionenkonzentration zeigte, daß die Zugabe von Natriumnitrit eine höhere Alkalität der Porenlösung bewirkt, als es bei den zusatzfreien Proben der Fall ist. Bei Zugabe von Calciumnitrat als Korrosionsinhibitor lag die Konzentration der Hydroxidionen unter dem Wert der Referenzproben. Die Verfasser weisen auf ähnliche Ergebnisse in anderen Veröffentlichungen hin.

Das Eintauchen der Proben in entionisiertes Wasser bewirkte eine Verringerung der Hydroxidionenkonzentration. Das ist auf die Verdünnung der Porenlösung während der Eintauchphase zurückzuführen. Dieser Verdünnungseffekt ist möglicherweise von größter Bedeutung für die verbleibenden zugemischten Anionen, da ihre Konzentration den Korrosionsprozeß direkt beeinflusst. Die Konzentration der Natriumionen in der Porenlösung bei natriumnitrithaltigen Proben war wie erwartet wesentlich höher als bei den Proben mit Calciumnitrat bzw. ohne Inhibitoren. Die größere Menge an Natriumionen in den Proben mit Natriumnitrit als Zusatz erklärt möglicherweise die höhere Hydroxidionenkonzentration dieser Proben.

Bei den Proben ohne Zusätze bzw. mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{CaCl}_2$  als Zusatz war die Natriumionenkonzentration annähernd gleich. Auch hier war eine Abnahme der Konzentration bei Lagerung im entionisierten Wasser durch Verdünnung zu beobachten. Auf die Konzentration der Kaliumionen hatte die Art der zugegebenen Salze bei den durchgeführten Versuchen keinen Einfluß. Die Konzentration der Kaliumionen nahm während der 14tägigen Lagerungszeit beträchtlich zu. Während der Lagerung im entionisierten Wasser gingen die Werte jedoch wieder zurück.

Ebenso wurden die Proben auf die Konzentration der Calciumionen hin analysiert. Hier ging die Konzentration drastisch zurück und wies nach 14tägiger Lagerung Werte um Null auf. Laut Verfasser wurden ähnliche Ergebnisse auch in anderen Veröffentlichungen erzielt. Die Beobachtungen stimmen mit dem Löslichkeitsfaktor für  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $K_{sp} = 5,5 \cdot 10^{-6}$ ) überein, wonach die Konzentration der Calciumionen in hochalkalischer Porenlösung extrem niedrig ist. Aufgrund der niedrigen Konzentration ist es demzufolge nach /12/ nicht angebracht, Calciumhydroxidlösungen zur Simulation der Porenlösung und im speziellen für Korrosionsuntersuchungen einzusetzen.

Aus den erzielten Ergebnissen ziehen die Verfasser folgende Schlußfolgerungen bezüglich der untersuchten Inhibitoren:

- Die meisten der beigemischten Ionen (durch die Zugabe von Inhibitoren) werden aus der Porenlösung entfernt und in die Zementphase eingebaut. In der Porenlösung verbleibt eine minimale Restmenge dieser Ionen, die keinen nennenswerten Beitrag zur Korrosionssteigerung bzw. -minderung leistet.
- Die Ionenkonzentration der Porenlösung wird bei Eintauchen der Proben im entionisierten Wasser bzw. 3 %igen NaCl-Lösung merklich reduziert.
- Es ist kein Austausch zwischen den Chloridionen und den zugegebenen Anionen zu beobachten.

Mit der Ionenkonzentration in der Porenlösung befaßten sich auch SHORT, LAMBERT und PAGE /26/. Bei den hergestellten Proben wurde Portlandzement mit destilliertem Wasser ( $w/z = 0,5$ ) zu Zementleim verarbeitet. Zusätzlich wurde den Proben vor dem Mischen folgende Zusätze zugegeben (die Mengen beziehen sich auf das Zementgewicht):

- a) 2 % Calciumnitrit (entspricht 1,23 % Nitritionen) + 0 % bzw. 0,4 % Chloridionen,
- b) 1,84 % Natriumnitrit (entspricht 1,23 % Nitritionen) + 0 % bzw. 0,4 % Chloridionen,
- c) 1,84 % Natriumnitrit + 2 % Natriumbenzoat + 0 % bzw. 0,4 % Chloridionen.

Die Zementpaste wurde in PVC-Zylinder (Durchmesser = 50 mm, Höhe = 75 mm) eingebracht und durch Vibration verdichtet. Die Zylinder wurden dicht verschlossen und bis zur Prüfung im Alter von 50 bzw. 100 Tagen bei 25 °C ungeöffnet gelagert. Die Analyse der Porenlösung zeigte, daß Nitrite und Benzoate bis auf eine Restmenge von freiem Nitrit kleiner 8 %, und von freiem Benzoat kleiner 35 % in die Zementphase inkorporieren. Es besteht demnach laut Autoren die Möglichkeit, daß Nitrit- und Benzoat-Ionen in gleicher Weise wie Chloridionen mit  $C_3A$  reagieren. Die Wirkungsweise des Mechanismus ist jedoch nicht vollständig geklärt, da auch andere Reaktionen ablaufen können.

Die Hydroxidionenkonzentration war davon abhängig, in welcher Form die Nitrite zugegeben wurden. Natriumsalze verursachten eine Zunahme der Konzentration, bei Calciumsalzen nahm dagegen die Konzentration ab. Dies bedeutet, daß die Zugabe von Nitriten als Natriumsalze möglicherweise Schäden infolge einer Alkalireaktion bewirken kann. Bei Verwendung von Natriumnitrit gemeinsam mit Natriumbenzoat als Korrosionsinhibitor wurde eine Abnahme der Hydroxidionenkonzentration beobachtet, obwohl sowohl Natriumnitrit als auch Natriumbenzoat einzeln eine Zunahme der Kon-

zentration bewirkten. Die Ergebnisse von Analysen der einzelnen Inhibitoren lassen sich demnach nicht auf eine Kombination von mehreren Inhibitoren übertragen.

Bei Proben mit Inhibitoren, welche chloridhaltigen Lösungen ausgesetzt waren, bewirkte die Ionendiffusion über die Zeit eine beträchtliche Änderung in der Zusammensetzung der Porenlösung. Dies bedeutet für die Praxis, daß es bei inhibitorhaltigen und dem Chloridangriff ausgesetzten Betonen sehr schwierig ist, über die gesamte Nutzungsdauer des Bauwerkes die Ionenkonzentration von Chloriden und Inhibitoren jederzeit abzuschätzen, um die Wirksamkeit der verwendeten Korrosionsinhibitoren beurteilen zu können.

### **3.2.5 Zusammenfassung der Erfahrungen bei der experimentellen Anwendung von Inhibitoren**

Die Literaturstudie zeigt, daß die Beurteilungen der Wirksamkeit der Korrosionsinhibitoren bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen mitunter deutlich voneinander abweichen. So wird beispielsweise für Natriumnitrit als Zusatzmittel einerseits angegeben, daß bei Zugabe von 2 % Calciumchlorid (bezogen auf Zementgewicht) bereits 0,5 % Natriumnitrit einen ausreichenden Korrosionsschutz gewährleisten, andererseits wird festgestellt, daß 2 % Natriumnitrit den Stahl im Beton nicht ausreichend vor Korrosion schützen kann. Trotz dieser Differenzen lassen sich folgende Aussagen zur Wirksamkeit von Korrosionsinhibitoren bei ungerissenem Beton ableiten:

- Der Inhibitor muß in ausreichender Menge dem Frischbeton zugegeben werden. Sie richtet sich sowohl nach der Art und der Konzentration des korrosionsauslösenden Mittels (z. B.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , Karbonatisierung) als auch nach der Art des eingesetzten Korrosionsinhibitors. So wird z. B. angegeben, daß bei gleicher Calciumchloridkonzentration im Vergleich zu Natriumnitrit doppelt soviel Kaliumchromat hinzudosiert werden muß um den gleichen Wirkungsgrad zu erreichen.
- Die Wirksamkeit von Natriumnitrit wurde von allen bekannten, in alkalischem Milieu wirksamen Inhibitoren am häufigsten untersucht. Es zeigte sich, daß bei ausreichender Dosierung Natriumnitrit den Stahl im Beton am wirksamsten vor Korrosion schützen konnte.
- Bei einer Unterdosierung der zugesetzten Inhibitoren wurde mitunter sogar eine Beschleunigung des Korrosionsprozesses beobachtet.

Untersuchungen an gerissenem Beton zeigen, daß die gewählten Inhibitoren und Konzentrationen nicht in der Lage sind, die Stahlkorrosion im Bereich von Rissen im Beton, die breiter als ca. 0,1 mm sind, zu verhindern. Es wurde lediglich eine geringe Verminderung der Stahlkorrosion festgestellt.

### **3.3 Einfluß der Korrosionsinhibitoren auf die Betoneigenschaften**

#### **3.3.1 Allgemeines**

Die im Abschnitt 3.2 beschriebenen Untersuchungen beschränken sich im wesentlichen auf eine Überprüfung der Wirksamkeit von Zusatzmitteln als Korrosionsinhibitoren für den Stahl im Beton. Da aber die Dauerhaftigkeit von Stahlbetonbauwerken nicht ausschließlich vom Korrosionsprozeß der Bewehrung bestimmt wird, ist es unerläßlich, den Einfluß des jeweiligen Inhibitors auch auf die Betoneigenschaften zu untersuchen.

#### **3.3.2 Verbund zwischen Stahl und Beton**

Eine Beeinträchtigung der Verbundwirkung ist indirekt durch eine Beeinflussung der Betongüte durch Zugabe von Inhibitoren denkbar. Das Problem der Beeinflussung der Festigkeit ist bekannt und wird später behandelt (s. Abschn. 3.3.4).

In /1/ untersuchten ARBER und VIVIAN mit Hilfe von Ausziehversuchen die Auswirkungen von Inhibitoren auf den Verbund zwischen Stahl und Mörtel. Die Stähle (Durchmesser = 6,4 mm) waren in Mörtelzylindern mit 32 mm Durchmesser und 25 mm Verbundlänge eingebettet. Bei sämtlichen Inhibitoren wurde eine Verminderung der Ausziehlasten gegenüber dem Referenzmörtel festgestellt, wobei 2 %  $\text{SnCl}_2$  bei Beton mit 2 %  $\text{CaCl}_2$  den kleinsten Abfall verursachten. Die Reduzierung war so stark ausgeprägt, daß z. T. nur noch 5 % der Ausziehlasten gemessen wurden.

BRIESEMANN zweifelt in /9/ die Schlußfolgerungen von ARBER und VIVIAN an, da als einziges Verbundkriterium die Ausziehlast gemessen wurde. Diese reicht jedoch alleine nicht aus, um aussagekräftige Ergebnisse zu liefern. Es fehlt die Angabe des Grundgesetzes zwischen bezogener Verbundspannung und Verschiebung des jeweiligen Stahles sowie Angaben über die Betongüte. Ferner wiesen die Betone unterschiedliche Druckfestigkeiten auf, wodurch die hohen Differenzen bei den Ergebnissen zu erklären wären.



### 3.3.3 Erstarrungsverhalten

Das Wissen um die Wirkung einiger chemischen Substanzen auf das Erstarrungsverhalten von Beton ist bereits seit geraumer Zeit vorhanden und wird in der Praxis mittlerweile häufig angewendet, um den Erhärtungsprozeß in gewünschter Weise regulieren zu können. Es stellt sich deshalb die Frage, ob und in welchem Umfang durch die Zugabe von Korrosionsinhibitoren das Erhärten des Betons beschleunigt bzw. verzögert wird.

Mit den Einflüssen von Natriumbenzoat auf die Erstarrungszeit des Zementes befaßten sich laut BRIESEMANN /9/ LEWIS, MASON und BRERETON. Die Versuche wurden nach den britischen Vorschriften BSS 1881 (aus dem Jahr 1952) durchgeführt. Es stellte sich dabei heraus, daß das Erstarren des Zementes von 2 % Natriumbenzoat nicht beeinflußt wurde.

BRIESEMANN /9/ fand heraus, daß Natriumnitrit in den Mengen von 0,1 % bis 4 % keine Veränderung der Erstarrungszeiten gegenüber dem inhibitorfreien Zement aufweist. Bei Natriumbenzoat (1 % bis 4 %) stellte er eine geringe erstarrungsverzögernde Wirkung fest; Alkalichromate (0,1 % bis 1 %) wirkten dagegen leicht erstarrungsbeschleunigend. Weiter stellte der Autor bei einigen anderen Inhibitoren ( $C_6H_{12}N_4$ , NaF,  $(NH_2)_2CS$ ,  $Ca(SCN)_2$ ) eine Beeinflussung der Erstarrungszeiten fest, doch die Werte bewegten sich alle innerhalb der erlaubten Grenzen.

Natriumvanadat beschleunigte den Erstarrungsbeginn des Zementes stark, während Natriumtetraborat unterschiedlich wirkte. Die Zugabe von 2 % dieses Inhibitors verzögerte das Erstarren, wohingegen 1 % Natriumtetraborat einen beschleunigenden Einfluß ausübte.

### 3.3.4 Frischbetonkonsistenz

Der Einfluß von Korrosionsinhibitoren auf die Frischbetonkonsistenz wurde von BRIESEMANN in /9/ untersucht. Er stellte bei seinen Versuchen fest, daß Natriumnitrit und Natriumbenzoat eine Verflüssigung des Frischbetons bewirken. Dies wurde durch Messung des Ausbreitmaßes, des Setzmaßes und der Hubzahl des Powers-Gerätes ermittelt. Weiter zitiert BRIESEMANN eine Literaturquelle, wonach Natriumnitrit bei einigen Zementen den Wasseranspruch herabsetzte und demzufolge eine betonverflüssigende Wirkung ausübt, die zu einem Rückgang der Betondruckfestigkeit führen kann. Dieser Festigkeitsabfall läßt sich jedoch verkleinern, wenn der w/z-Wert bei gleichbleibendem Inhibitorgehalt gesenkt wird. Dies wurde durch entsprechende Versuche (Tabelle 17) mit Natriumbenzoat bestätigt.

Tabelle 17: Einfluß von Natriumbenzoat auf Festigkeit und Konsistenz des Betons nach /9/

Inhibitor	w/z-Wert	Festigkeit $\beta_{w,7d}$ N/cm <sup>2</sup>	Frischbetonkonsistenz		
			Powers	Setzmaß	Ausbreitmaß cm
ohne Zusatz	0,60	25,7	59	1,22	371)
4 % Na(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO)	0,60	16,3	29	1,11	36
4 % Na(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO)	0,532	20,6	95	1,24	361)

1) Kegel zerfallen

### 3.3.5 Betonfestigkeit

Die Festigkeit des Betons ist von entscheidender Bedeutung für die Verwendung als Konstruktionswerkstoff. Daher ist es notwendig festzustellen, ob der Einsatz von Inhibitoren im Beton sich festigkeitsmindernd auswirken kann.

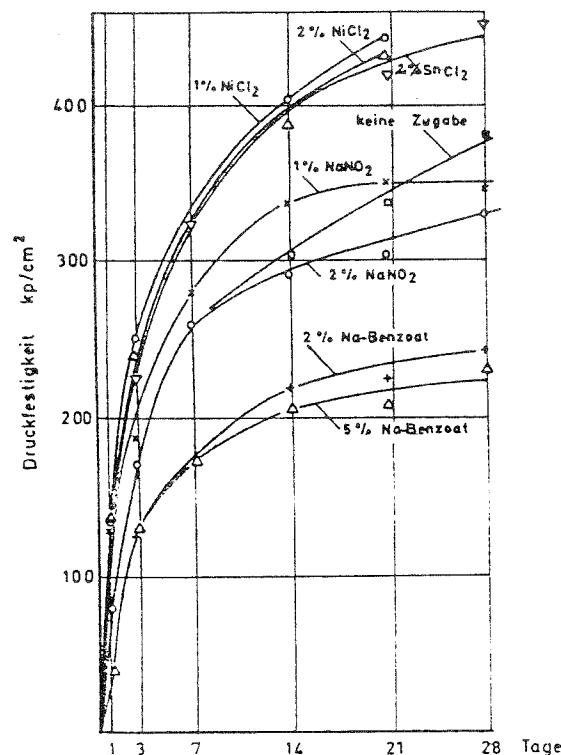
Wie BRIESEMANN in /9/ berichtet, ließen einige Untersuchungen darauf schließen, daß die Festigkeit des Betons durch Zugabe von Inhibitoren negativ beeinflusst wird. So verminderten Natriumnitrit und Natriumbenzoat beträchtlich die Betondruckfestigkeit. Diese festigkeitsmindernde Wirkung trat dann ein, wenn die Verflüssigung infolge Inhibitoren unberücksichtigt blieb (s. Tabelle 18).

Tabelle 18: Betondruckfestigkeit an Würfeln in Abhängigkeit vom Inhibitorgehalt nach /9/

Inhibitor	Menge %	Druckfestigkeit		
		$\beta_{w,7d}$	$\beta_{w,28d}$	
			10 cm	20 cm
		N/cm <sup>2</sup>		
Natriumnitrit	0	34,9	48,7	41,9
	1	31,9	43,5	39,8
	2	33,9	36,2	40,5
	4	28,2	35,7	31,8
Natriumbenzoat	0	26,5	36,5 <sup>1)</sup>	43,4
	1	21,4	36,2 <sup>1)</sup>	34,1
	2	19,1	33,0 <sup>1)</sup>	30,7
	4	18,4	30,0 <sup>1)</sup>	31,4

 1)  $\beta_{w,35d}$

Ähnliche Ergebnisse (Bild 11) erhielten nach BRIESEMANN /9/ auch TREADAWAY und RUSSEL. An Würfeln mit der Kantenlänge von 101,6 mm wurden die Festigkeiten bis zum Alter von 28 Tagen bestimmt. Dem Beton (Zement : Sand : Kies = 1 : 2 : 4, max. Korndurchmesser 12,7 mm, w/z = 0,65) wurden folgende Inhibitoren zugegeben:  $\text{NaNO}_2$  (1 % bzw. 2 %), Natriumbenzoat (2 % bzw. 5 %),  $\text{SnCl}_2$  (2 %) und  $\text{NiCl}_2$  (1 % bzw. 2 %). Die Größenordnung des Festigkeitsabfalls im Alter von 28 Tagen stimmt mit den Werten von BRIESEMANN gut überein.



**Bild 11:** Druckfestigkeiten von Betonwürfeln (Kantenlänge 10,16 cm) gleicher Zusammensetzung mit verschiedenen Inhibitoren nach /9/

Weiter beobachtete BRIESEMANN /9/, daß bei Zugabe von 1 % Natriumnitrit bzw. 1 % Natriumbenzoat nicht immer eine Abminderung der Betondruckfestigkeit zu beobachten war. Die in diesen Fällen auftretenden Abweichungen waren nicht systematisch und lassen sich durch die versuchsbedingten Streuungen erklären. Auch andere Inhibitoren bewirkten nur geringfügige Abweichungen von der Betondruckfestigkeit der Referenzprüfkörper, wenn sie in geringen Mengen zugegeben wurden. Untersuchungen mit entsprechenden Ergebnissen führte BRIESEMANN für folgende Inhibitoren durch :

0,1 % Natriumchromat	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
1,0 % Natriumphosphat	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
0,1 % bzw. 1,0 % Urotropin	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
1,0 % Natriumnitrit	NaNO <sub>2</sub>
1,0 % Ammoniummolybdat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
1,0 % Zinn-II-Chlorid	SnCl <sub>2</sub>
1,0 % Natriumbenzoat	Na(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO)

Wie entsprechende Prüfungen ergaben, ist ein ähnlicher Einfluß dieser Inhibitoren auf die Spaltzugfestigkeit zu erkennen. Er ist jedoch wesentlich geringer ausgeprägt.

### 3.3.6 Karbonatisierungsverhalten

Da der Vorgang der Karbonatisierung mitunter eine Absenkung des pH-Wertes des Porenwassers im Bereich der Bewehrungslagen auf Werte unter 9 bewirkt, kann die Schutzwirkung für den eingebetteten Stahl verloren gehen. Es ist deshalb von Interesse, inwieweit das Karbonatisierungsverhalten des Betons durch Inhibitoren beeinflusst wird. Laut /9/ ist eine Verminderung der Karbonatisierungstiefe des Betons durch Zugabe von größeren Mengen (z. B. 50 % des Zementgewichtes) stark alkalischer Inhibitoren wie Natriumbenzoat theoretisch möglich. Praktisch ist dies jedoch nicht durchführbar, da durch solche Mengen von Inhibitoren die Hydratation gestört wird. Außerdem werden die anderen Betoneigenschaften zu stark beeinflusst. Die in der Praxis dem Beton zugegebenen geringen Mengen von Inhibitoren bewirken keine wesentliche Verminderung der Karbonatisierungstiefe. Andere Wirkungen der Inhibitoren auf das Karbonatisierungsverhalten sind jedoch ohne weiteres nicht auszuschließen.

BRIESEMANN untersuchte in /9/ den Einfluß der Inhibitoren auf das Karbonatisierungsverhalten von Beton. Er führte sowohl Labor als auch Auslagerungsversuche durch. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 19 zusammengefaßt. Die Abweichungen der Ergebnisse der Spalten 2 bis 5 gegenüber den inhibitorfreien Proben liegen in einem Streubereich, der erfahrungsgemäß bei zusatzmittelfreien Betonen als normal anzusehen ist. Lediglich in der Spalte 1 tauchen größere Abweichungen auf. BRIESEMANN weist jedoch darauf hin, daß Untersuchungen an 10 cm Würfeln höhere Streuungen als bei größeren Versuchskörpern aufweisen. Die in Spalte 1 gewählte Lagerung im CO<sub>2</sub>-Raum bewirkt größere Streuungen als bei normaler Lagerung. Aus den oben genannten Gründen stehen die Werte der Spalte 1 nicht im Widerspruch zu den restlichen Ergebnissen.

**Tabelle 19:** Absolute Änderungen der Karbonatisierungstiefen von Beton mit Inhibitoren gegenüber inhibitorfreiem Beton in mm nach /9/

Zement: PZ 275 Märler Harburg

Spalte 1: Lagerung im CO<sub>2</sub>-Raum,  
Mittelwert aus 2 Würfeln (10 cm), Alter 550 Tage

Spalte 2: Feucht-Trocken-Wechselagerung  
Mittelwert aus 2 Würfeln (10 cm), Alter 1017 Tage

Spalte 3: CO<sub>2</sub>-Raum und 15 Monate Feucht-Trocken-Wechsel-Anlage,  
Mittelwert aus 9 bis 14 Balken

Spalte 4: Auslagerungsversuche an mehreren Orten,  
Mittelwert aller Orte (je 30 bis 54 Balken)

Spalte 5: Auslagerungsversuche an mehreren Orten,  
Mittelwert aller Orte (je 8 Balken)

Inhibitormenge	ohne Dampfbehandlung					mit Dampfbehandlung				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
ohne Zusatz	30,0	8,0	12,5	6,0	3,5	24,0	6,0	9,0	8,5	4,0
0,1 % Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	-8,0	+2,0	+0,5	-	-	-3,0	+4,0	+3,0	-	-
1 % Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	-	-	-	+0,5	-0,5	-	-	-	0	+0,5
1 % Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-12,0	-2,0	+1,0	-	-	-5,0	+3,0	+2,5	-	-
1 % NaNO <sub>2</sub>	-13,0	+2,0	+4,0	+1,0	+1,5	-4,0	+3,0	+3,5	-0,5	+0,5
1 % C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	-20,0	+4,0	-1,0	-	-	-1,0	0	+4,5	-	-
0,1 % NaVO <sub>3</sub>	-16,0	-1,0	-1,5	-	-	0	+1,0	+3,5	-	-
1 % Na(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO)	-	-	-	+0,5	+0,5	-	-	-	0	+0,5

### 3.3.7 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse bezüglich des Einflusses der Korrosionsinhibitoren auf die Betoneigenschaften

Nachfolgende Betoneigenschaften wurden zur Beurteilung des Einflusses der Korrosionsinhibitoren untersucht:

- Verbundverhalten,
- Erstarrungsverhalten,
- Frischbetonkonsistenz,
- Betonfestigkeit,
- Karbonatisierungsverhalten.

Zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden:

- Natriumnitrit, Natriumbenzoat und Chromate (geprüft in den Mengen von 1 % bezogen auf das Zementgewicht), also Korrosionsinhibitoren mit einer relativ guten Schutzwirkung gegen Korrosion, können hinsichtlich der Beeinflussung der Erstarrungszeit von Portlandzement als unbe-

denklich eingestuft werden. Bei der Verwendung von Natriumtetraborat und Natriumvanadat als Korrosionsinhibitor ist jedoch höchste Vorsicht geboten, da sie das Erstarren des Zementes erheblich beeinflussen.

- Natriumnitrit und Natriumbenzoat üben eine verflüssigende Wirkung auf den Frischbeton aus.
- Die Betondruckfestigkeit wird bei der Zugabe von Natriumnitrit und Natriumbenzoat (Zugabemenge > 1 %) zum Teil beträchtlich vermindert.
- Die untersuchten Inhibitoren (Chromat, Phosphat, Nitrit, Urotropin, Molybdat, Benzoat) üben in den Mengen bis zu 1% keinen wesentlichen Einfluß auf das Karbonatisierungsverhalten aus.

Grundsätzlich läßt sich sagen, daß es bei der Verwendung von Inhibitoren aufgrund der möglichen Beeinflussung der Betoneigenschaften ratsam ist, ihre Eignung durch Probemischungen zu überprüfen.

### **3.4 Dauerhaftigkeit der Wirkung von Korrosionsinhibitoren im Beton**

#### **3.4.1 Allgemeines**

Hinsichtlich der langen Zeit, in der die Gebrauchsfähigkeit von Betonbauwerken gewährleistet werden muß, ist es nötig, daß die Wirksamkeit der Inhibitoren langfristig erhalten bleibt. Es muß deshalb untersucht werden ob, wann und in welchem Umfang z. B. durch Auswaschen oder durch den Verbrauch von Inhibitoren ihre Korrosionsschutzwirkung verloren geht.

#### **3.4.2 Inhibitorverbrauch zur Erhaltung der Wirksamkeit**

Nach /9/ wurden von TREADAWAY und RUSSEL Eintauchversuche von Stahlblechen in alkalischen Lösungen durchgeführt. Als Korrosionsinhibitoren wurden Natriumnitrit und Natriumbenzoat untersucht. Als Elektrolyt wurde eine 25 °C warme 2 %ige NaOH-Lösung verwendet. Aus den Versuchsergebnissen folgerten die Verfasser, daß Natriumnitrit im Gegensatz zum Benzoat zur Aufrechterhaltung der Korrosionsschutzwirkung verbraucht wurde. Dabei spielte sich möglicherweise ein der Nitratbildung ähnlicher Prozeß ab.

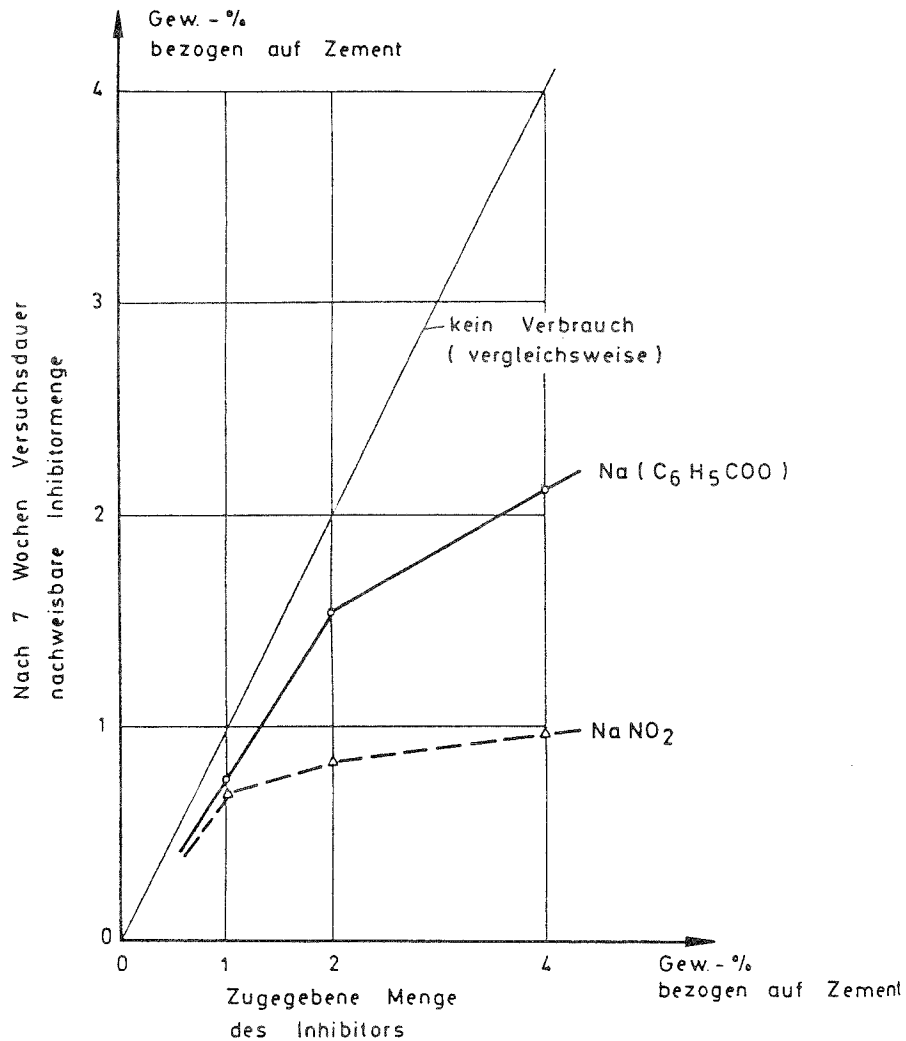
Laut /9/ wurde der Abbau von Alkalichromaten zur Erhaltung des Korrosionsschutzes durch MOSLÉ nachgewiesen. Der größte Abbau wurde bei  $(\text{NH}_4)\text{CrO}_4$  und der geringste bei  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$

festgestellt. BRIESEMANN stellte in /9/ fest, daß die Konzentration der Inhibitoren ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$ ,  $\text{Na}_3\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) in den Randzonen im Laufe der Zeit abnahm. Nach seinen Aussagen kann über eine eventuelle Nitratbildung keine Aussage gemacht werden, da die Abnahme der Konzentration mehrere Ursachen haben kann. Die möglichen Ursachen werden jedoch im einzelnen nicht aufgeschlüsselt.

### **3.4.3 Auswaschen und Ausblühen**

Als Korrosionsinhibitoren für den Stahl im Beton werden in der Regel Substanzen verwendet, die eine gute Wasserlöslichkeit aufweisen, um im Beton gleichmäßig verteilt werden zu können. Da die Verdunstung des Lösungsmittels bei gelösten Salzen zur ihrer Ausblühung führen kann, muß auch mit einer Ausblühung der Inhibitoren gerechnet werden. Kommt der Beton zudem mit Wässern (z. B. Schnee-, Gletscher-Regen, oder Moorwasser) in Berührung, so können die wasserlöslichen Salze aus dem Beton ausgewaschen bzw. ausgelaugt werden.

Bei mehreren in /9/ durchgeführten Versuchen wurden Ausblühungen sowohl beim Beton im Freien als auch beim Beton, der in einer Halle gelagert war, festgestellt. Bei den inhibitorfreien Referenzkörpern wurden keine Ausblühungen festgestellt. Die augenscheinlich festgestellten Ausblühungen der Inhibitoren wurden durch Analysen (Ermittlung der im Beton verbliebenen Restinhibitormenge; Bild 12) bestätigt.



**Bild 12:** Verminderung der Korrosionsinhibitoren in Zementstein bei Ausblühversuchen nach /9/

In einer anderen Versuchsreihe wurden von BRIESEMANN einige Versuchskörper in einer Wechselbefeuchtungsanlage gelagert. Die hier festgestellten Abnahmen der Inhibitorkonzentrationen in den Randbereichen deuten auf eine Auswaschung der Inhibitoren hin. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 20 dargestellt.



**Tabelle 20:** Nach 2,67 Jahren im Beton vorhandene Inhibitormengen  
 Lagerung der Versuchskörper: 15 Monate im CO<sub>2</sub>-Raum und  
 15 Monate in einer Wechselbefeuchtungsanlage

Zugegebene Menge der Inhibitoren (% Zementgewicht)	Übriggebliebene Mengen der Inhibitoren (% Zementgewicht)	Entfernung von der Betonoberfläche	Jährlicher Verbrauch der Ausgangssubstanz
		mm	%
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 0,1 %	0,011	0 - 8	37,0
	0,065	13 - 21	35,0
	0,033	0 - 81)	36,2
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1 %	0,297	0 - 8	26,3
	0,419	0 - 81)	21,7
	0,297	5 - 13	26,3
	0,297	5 - 13	26,3
NaNO <sub>2</sub> 1 %	0,203	13 - 21	29,9
	0,019	0 - 8	36,7
	0,248	0 - 81)	28,1
	0,047	5 - 13	35,6
	0,034	5 - 13	36,2
NaNO <sub>2</sub> 1 % mit Dampfbehandlung	0,063	13 - 21	35,0
	0,023	13 - 21	36,5
	0,121	0 - 10	32,9
	0,346	0 - 101)	24,5
	0,179	0 - 10	30,8
	0,171	15 - 25	31,0
	0,240	15 - 251)	28,5
	0,213	15 - 25	29,5
	0,194	15 - 25	30,2
	0,533	25 - 60	17,5

1) Unterseite

BRIESEMANN /9/ stellt folgende Überlegungen an:

Die Inhibitoren werden in den äußeren Zonen durch fließendes Wasser herausgelöst und weggespült. Die dadurch entstandene Konzentrationsdifferenz kann durch Wanderung der Inhibitoren aus dem Inneren an die Oberfläche ausgeglichen werden. Das erneute Befeuchten bewirkt wieder ein Auswaschen der Inhibitoren in der oberflächennahen Zone und weitere Wanderung der Inhibitoren. Mit der Zeit nimmt infolge dieses Prozesses die Konzentration der Inhibitoren ab.

### 3.4.4 Temperaturwiderstandsfähigkeit

Aus zwei Gründen ist die Widerstandsfähigkeit von Korrosionsinhibitoren gegen höhere Temperaturen wichtig. Einerseits sollten Inhibitoren ihre Schutzwirkung möglichst auch nach einem Brandfall behalten. Andererseits ist der Verlust der Schutzwirkung durch eine eventuelle Dampfbehandlung nicht erwünscht. Die von BRIESEMANN in /9/ durchgeführten Versuche zur Überprüfung der Wirksamkeit von Korrosionsinhibitoren wurden teilweise an Versuchskörpern durchgeführt, die mit Dampf (max. ca. 100 °C) behandelt wurden. Bei den Proben mit und ohne Dampfbehandlung wurden keine spürbaren quantitativen Unterschiede im Zustand des Stahles festgestellt. Tabelle 21 zeigt den Einfluß der Dampfbehandlung auf die geprüften Stahleigenschaften.

Bei  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$  wurden durch die Dampfbehandlung mehr Eigenschaften negativ als positiv beeinflusst. Bei  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  ist die Anzahl gleich groß. Dies suggeriert, daß die Wirksamkeit von  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  durch Dampfbehandlung (unter 100 °C) nicht eingeschränkt wird. Bei  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$  sind geringfügige Einschränkungen der Wirksamkeit festzustellen.

Tabelle 21: Einfluß der Dampfbehandlung auf die Stahleigenschaften nach /9/  
(Werte geben die Anzahl der beeinflussten Stahleigenschaften an)

Inhibitor	ohne Dampfbehandlung besser	mit Dampfbehandlung besser	Dampfbehandlung ohne Einfluß
$\text{Na}_2\text{CrO}_4$	4	4	1
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	3	1	-
$\text{NaNO}_2$	6	3	3
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	2	2	-
$\text{NaVO}_3$	3	1	-
$\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$	3	2	-

Inwieweit Inhibitoren ihre Schutzwirkung bei Temperaturen über 100 °C beibehalten, wurde in der vorliegenden Literatur nicht untersucht. Es sei jedoch vermerkt, daß  $\text{NaNO}_2$  bei 284 °C den Schmelzpunkt erreicht und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  bei 73,4 °C zersetzt wird.

### **3.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen des zeitabhängigen Verhaltens von Inhibitoren im Beton**

Es wurde festgestellt, daß bei Natriumnitrit und den Alkalichromaten ein Verbrauch des Inhibitors zur Aufrechterhaltung der Schutzwirkung zu befürchten ist. Bei Benzoat, Vanadat und Molybdat konnte dieser Verbrauch nicht nachgewiesen werden. Die aus Nitriten im Beton gebildeten mitunter korrosionsfördernden Nitrate lassen laut /9/ in den vorliegenden Konzentrationen keine Gefährdung des Stahles im Beton erkennen.

Bei allen wasserlöslichen Korrosionsinhibitoren ist mit Ausblühen und Auswaschen zu rechnen. Die durchgeführten Versuche mit  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  zeigen deutliche Konzentrationsverminderung dieser Inhibitoren. Die jährlichen Abfallraten betragen 20 % bis 60 % der ursprünglichen Inhibitormenge. Der Konzentrationsabfall im Oberflächenbereich war höher als in den tieferliegenden Bereichen.

## **3.5 Calciumnitrit als Korrosionsinhibitor**

### **3.5.1 Allgemeines**

Von den untersuchten Korrosionsinhibitoren weist Natriumnitrit einerseits die beste Schutzwirkung auf, doch andererseits können durch Zugabe von Natriumnitrit andere Betoneigenschaften negativ beeinflußt werden. Seit einiger Zeit wird daher anstelle von Natriumnitrit Calciumnitrit als Korrosionsinhibitor verwendet. Die folgenden Abschnitte behandeln die Wirkung von Calciumnitrit hinsichtlich des Korrosionsschutzes und der Veränderung der Betoneigenschaften.

### **3.5.2 Wirkungsmechanismus von Calciumnitrit**

Wie bereits unter Abschnitt 1.1 berichtet, gehen bei der abtragenden Korrosion von Stahl im Beton an der Anode Eisenionen in Lösung, an der Kathode wird Sauerstoff reduziert. Um nun feststellen zu können ob und in welcher Form Calciumnitrit den Korrosionsprozeß inhibiert, wurde von ROSENBERG und Mitarbeitern /22/ folgender Versuch durchgeführt:

Ein Eisenstab wurde in eine Lösung mit 2 %  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  und 2 %  $\text{NaCl}$  eingetaucht. Die Lösung beinhaltete ferner die Indikatoren Phenolphthalein und Kaliumferrocyanid. Mit Phenolphthalein kann die Produktion bzw. das Vorhandensein von Hydroxylionen durch eine Rotverfärbung qualitativ nachgewiesen werden. Ferrocyanide reagieren mit Eisenionen zu einem blauen Niederschlag.

Das Versuchsergebnis wird von ROSENBERG folgendermaßen gedeutet:

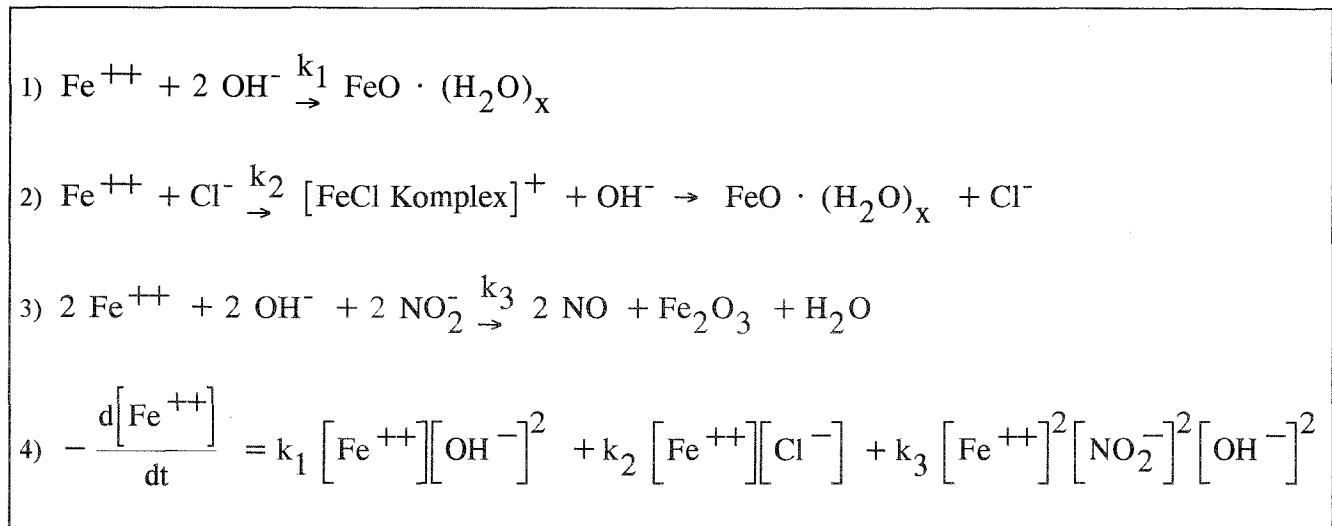
Den anfangs beobachteten und sehr schnell abgeklungenen Korrosionsanzeichen (angezeigt durch einen blauen Niederschlag) folgte eine Gasentwicklung. Die Gasblasen (vermutlich Stickstoffoxide) wurden nur an der Anode beobachtet. Sie sind das Ergebnis der Reaktion zwischen Nitriten und Eisenionen. Die Eisenoxidausfällung, die ebenfalls beobachtet werden konnte, bildete gemäß der dritten Gleichung 3 in Bild 13 eine Deckschicht aus, die den Korrosionsprozeß inhibierte.

Die Gleichungen 1 bis 3 in Bild 13 geben jeweils die stattfindenden Einzelreaktionen an der anodischen Stahloberfläche wieder. Gleichung 1 repräsentiert die Umwandlung von Eisenionen zu Eisenhydroxid unter Ausbildung der korrosionsbeständigen Deckschicht.

Bei der Anwesenheit von Chloridionen wird die Deckschicht durchbrochen und gemäß Gleichung 2 werden über die Ausbildung eines Eisenchloridkomplexes die Eisenionen von der Metalloberfläche entfernt, wodurch der Korrosionsprozeß unbehindert ablaufen kann.

Gleichung 4 gibt nun die chemische Reaktionsgleichung für den Umsatz der Eisenionen unter summarischer Berücksichtigung der oben angegebenen Einzelreaktionen wieder.

Gemäß dieser Aussage läuft die chloridinduzierte Korrosion nur unterhalb einer zur Erhaltung des Schutzfilmes nötigen kritischen Nitritenkonzentration ab. Oberhalb dieses kritischen Wertes wird die Anode infolge der inhibierenden Reaktion vollständig mit einer Eisenoxidschicht umhüllt.



**Bild 13:** Anodische Reaktionen im Beton; Korrosionsschutzwirkungsmechanismus von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  nach /22/

Falls die Nitritkonzentration unterhalb des kritischen Wertes absinkt, ist der Stahl nur in begrenzten Bereichen vor Korrosion geschützt und das nur solange, bis die Nitrite aufgebraucht sind.

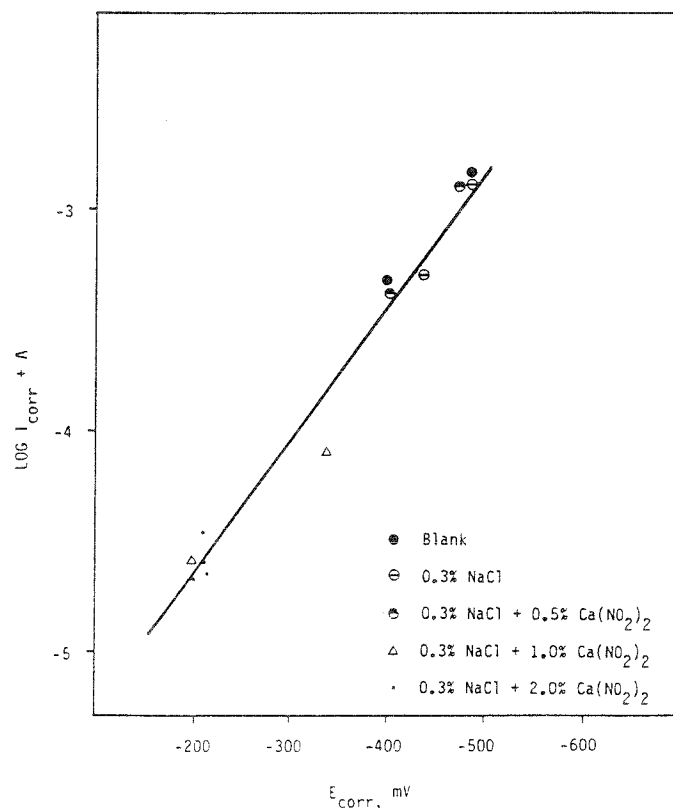
### 3.5.3 Ergebnisse von Untersuchungen zur Korrosionsschutzwirkung

Mehrere Berichte /3 bis 8, 10, 19, 22, 27/ stellen fest, daß Calciumnitrit als anodischer Inhibitor den Stahl vor Korrosion zu schützen vermag.

In /19/ wird von Auslagerungsversuchen mit Meerwasserbehandlung zur Überprüfung der Wirksamkeit von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  als Korrosionsinhibitor berichtet. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wird darauf hingewiesen, daß die Wirksamkeit von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  mit sinkender Betongüte und Betondeckung abnimmt. Ein positiver Effekt wurde nur im wasserundurchlässigem Beton mit großen Betondeckungen erzielt. Bei geringen Betondeckungen konnte die Korrosion nicht unterdrückt werden. Die korrodierte Oberfläche nahm zwar inhibitorbedingt ab, doch es trat eine starke Streuung des Korrosionsgrades bis hin zu lokal verstärkten Lochkorrosion (Narbentiefe bis zu 1 mm) auf. Beim porösen Beton wurde für Betondeckungen von 1,5 cm keine Inhibitorwirkung festgestellt. Die Ergebnisse lassen vermuten, daß  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  aus dem Beton ausgewaschen wird, und zwar umso stärker, je poröser der Beton ist. Die verstärkte Lochkorrosion ist wahrscheinlich auf lokale Konzentrationsunterschiede des Inhibitors und eine dadurch bedingte Elementbildung zurückzuführen.

Die Inhibitorwirkung beeinflusst laut /19/ auch den zeitlichen Ablauf der Korrosion. Die Wirksamkeit der Inhibitoren geht umso schneller verloren, je poröser der Beton und je geringer die Betondeckung ist. Die Inhibitoren wirken demzufolge bei Betonen mit niedriger Güte und geringen Betonüberdeckungen nur zeitlich begrenzt.

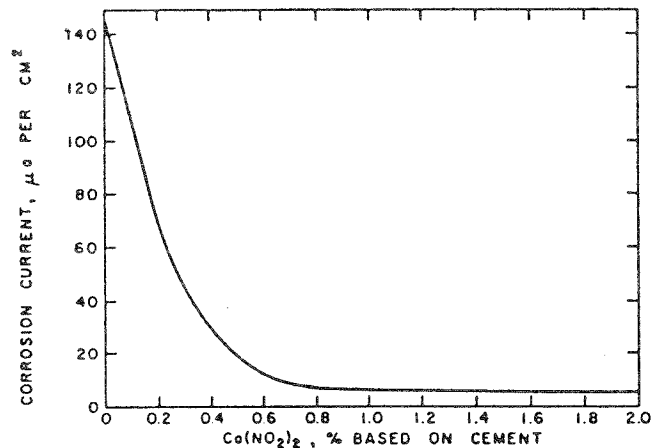
SLATER stellt in /27/ Untersuchungsergebnisse von GAIDIS und ROSENBERG vor. Untersucht wurde das Korrosionsverhalten von Proben, die in einer Natriumchloridlösung für den Zeitraum von 90 Tagen eingetaucht wurden. Es wurde keine Angabe über die Chloridkonzentration gemacht. Durch die Zugabe von 2 % bzw. 4 %  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  konnte die Korrosionsrate laut Verfasser um das 15fache gesenkt werden. Bild 14 gibt die Ergebnisse wieder. SLATER gibt zu bedenken, daß man mit dem angewendeten Meßverfahren (Polarisationswiderstandsmessung) nur beschränkt Aussagen über das Korrosionsverhalten ableiten kann.



**Bild 14:** Auswirkung verschiedener  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ -Konzentrationen auf den Korrosionsprozeß nach /27/

In /22/ wurden elektrochemische Versuche durchgeführt, welche die korrosionshemmende Wirkung von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  bekräftigen. Die Mörtelproben wurden mit verschiedenen  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ - und NaCl-Gehalten sowie dem hohen w/z-Wert von 0,73 angefertigt und in Kunststoffzylinder (Durchmesser = 41 mm, Höhe = 76 mm) mit mittig plaziertem Stahl (Durchmesser = 9,5 mm) eingebracht.

Ein Tag nach der Herstellung wurde mit den Strommessungen begonnen. Anhand der Ergebnisse (Bild 15) läßt sich feststellen, daß der Korrosionsvorgang durch ausreichende Mengen von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  unterdrückt wird. Es werden leider keine Angaben über die Dauer der Messungen gemacht, so daß hier nicht festgestellt werden kann, ob dieser Schutz über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt.

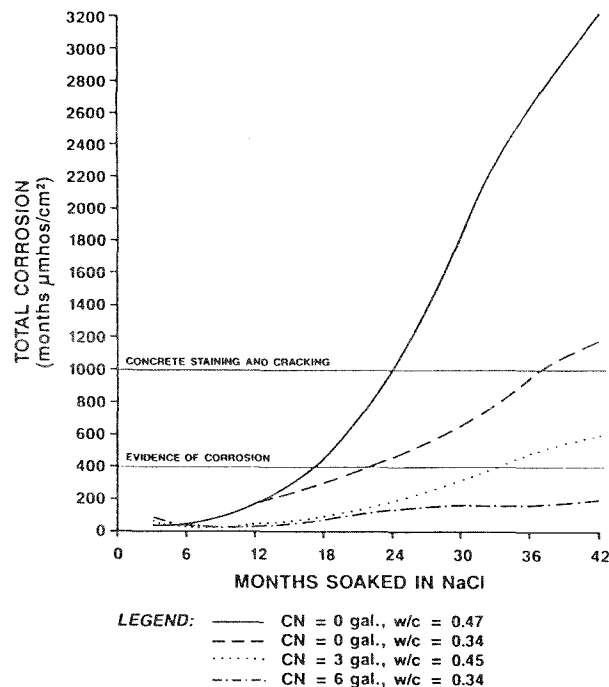


**Bild 15:** Korrosionsströme von Stahl im chloridhaltigen Mörtel (1,2 % NaCl) in Abhängigkeit vom  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ -Gehalt nach /22/

Eine Vielzahl von Berichten über Erfahrungen mit  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  als Korrosionsinhibitor stammen von BERKE /3 bis 8/.

BERKE stellt in /5/ Ergebnisse vor, die aus Untersuchungen an 1200 Probekörpern mit 15 verschiedenen Betonrezepturen und 3 unterschiedlichen Calciumnitratdosierungen ( $0,0 \text{ l/m}^3$ ,  $15,0 \text{ l/m}^3$  und  $30,0 \text{ l/m}^3$ ) gewonnen wurden. Die Betondeckung der Stähle betrug 33 mm. Die Probekörper wurden in eine 3 %ige Natriumchloridlösung getaucht.

Zur Bestimmung der Korrosionsrate wurden sowohl Polarisationswiderstandsmessungen als auch in einem nicht angegebenen zeitlichen Rhythmus visuelle Beurteilungen der Stahloberfläche vorgenommen. Bild 16 gibt die Ergebnisse aus der durch Integration der Korrosionsgeschwindigkeit über die Zeit ermittelten Gesamtkorrosion wieder.



**Bild 16:**  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  als Korrosionsinhibitor; Gesamtkorrosion in Abhängigkeit von der Zeit (bei Lagerung in 3 % NaCl) nach /5/

Anhand der Ergebnisse läßt sich feststellen, daß die Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  den Beginn des Korrosionsprozesses hinauszögern kann. Hierzu kann man folgendes anmerken:

- Es wurden nur ungerissene Probekörper verwendet, so daß Auswaschungseffekte unberücksichtigt bleiben.
- Der Polarisationswiderstandsmessung liegt die Theorie zugrunde, daß die Grenzflächenreaktion Metall/Elektrolyt durchtrittskontrolliert abläuft. Durch den Einfluß der Inhibition kann jedoch eine erheblich stärkere Reaktionshemmung auftreten als durch Durchtrittspolarisation bewirkt wird. Dieser Zusammenhang wurde von HEITZ und SCHWENK in /16/ herausgearbeitet.

Weitere Ergebnisse von Versuchen, die in dieser Publikation beschrieben werden, sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Korrosionsschutzwirkung des Inhibitors  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  mit abnehmendem w/z-Wert und steigender Betonüberdeckung bei ungerissenen Bauteilen länger anhält. Da aber bei niedrigen w/z-Werten und großen Betonüberdeckungen der Stahl auch ohne Inhibitorzusatz mitunter wirkungsvoll geschützt ist, kann die Wirksamkeit von Calciumnitrit anhand der angegebenen Werte insbesondere für Versuche mit einer Betondeckung von 51 mm nur unzureichend bewertet bzw. quantifiziert werden.



Tabelle 22: Wirkung von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  als Korrosionsinhibitor nach /5/

Zeit bis zum Korrosionsbeginn und Korrosionsströme							
w/z-Wert	Ca/ $\text{NO}_2$ ) <sub>2</sub> - gehalt  l/m <sup>3</sup>	Betondeckung 25 mm			Betondeckung 51 mm		
		Zeit bis zum Kor- rosions- beginn  Wochen	Korrosionsströme		Zeit bis zum Kor- rosions- beginn  Wochen	Korrosionsströme	
			nach 48 Wochen	nach 116 Wochen		nach 48 Wochen	nach 116 Wochen
		µA				µA	
0,50	0	6	245		64		1)
	20	21	90	1)	2)	0	0
	30	11	73		2)	0	0
0,40	0	5	128	1)			
	20	21	10	19	2)	0	0
0,32	0	2,5	110	1)			
	20	2)	0	0	2)	0	0

Chloridgehalte				
w/z-Wert	Betondeckung 25 mm		Betondeckung 51 mm	
	nach 44 Wochen	nach 116 Wochen	nach 44 Wochen	nach 116 Wochen
	kg/m <sup>3</sup>			
0,50	9,97	11,87	0,47	1,78
0,40	3,38	7,83	0,3	3)
0,32	1,19	6,17	0,18	3)

- 1) Versagen der Proben
- 2) Keine Korrosionsanzeichen nach 116 Wochen
- 3) Chlorid nicht nachweisbar

Die korrosionsinhibierende Wirkung von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  im gerissenen Beton wurde von BERKE in /6/ untersucht. Es wurden Prüfkörper nach einem alternierenden Rhythmus in eine 3 %ige NaCl-Lösung eingetaucht. Die Rißbreiten waren durchweg kleiner als 0,25 mm. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Bild 17 dargestellt.

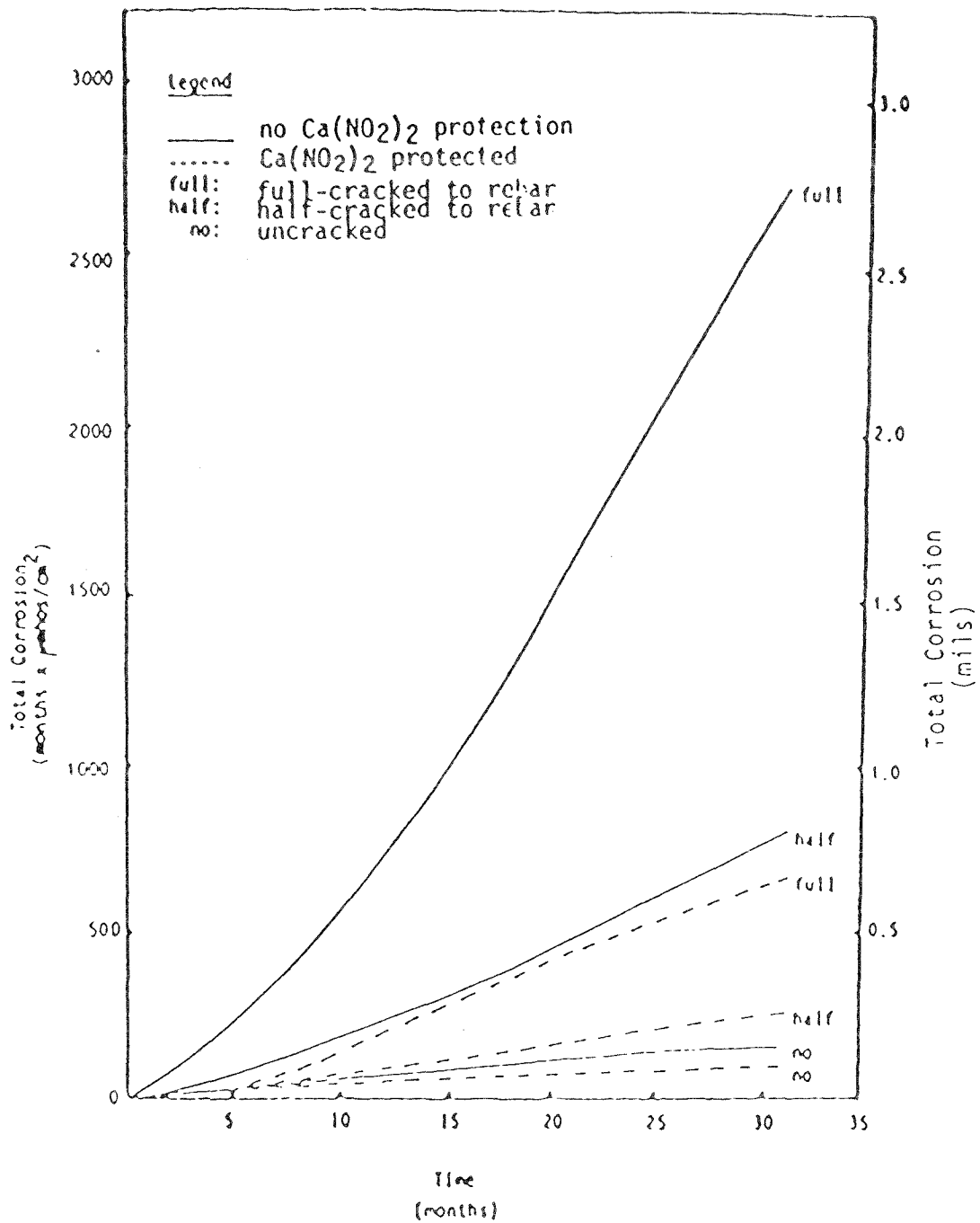


Bild 17: Korrosionsschutzwirkung von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  im gerissenen Beton (max. Rißbreite = 0,25 mm) nach /6/

Die Werte für die Summenkurven der jeweiligen Gesamtkorrosion wurden durch Polarisationswiderstandsmessungen (Bemerkung s. o.) ermittelt. Sie zeigen, daß  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  im gerissenen, chloridhaltigen Beton auch über 35 Monate eine deutliche Reduktion der Korrosionsgeschwindigkeit bewirkt.

Ferner untersuchte BERKE in /6/ die Wirksamkeit von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  in Verbindung mit Flugaschezusätzen. Die Ergebnisse, dargestellt in Bild 18, zeigen, daß bereits durch die Zugabe von Flugasche ein verbesserter Korrosionsschutz gegeben ist. In Verbindung mit Calciumnitrit konnte eine weitere Verbesserung des Korrosionsschutzes beobachtet werden. Dieser Effekt ist unter anderem dadurch zu erklären, daß durch den Flugaschezusatz die Porosität des Betons erheblich reduziert wird und Auswascheffekte dadurch ebenfalls deutlich abnehmen.

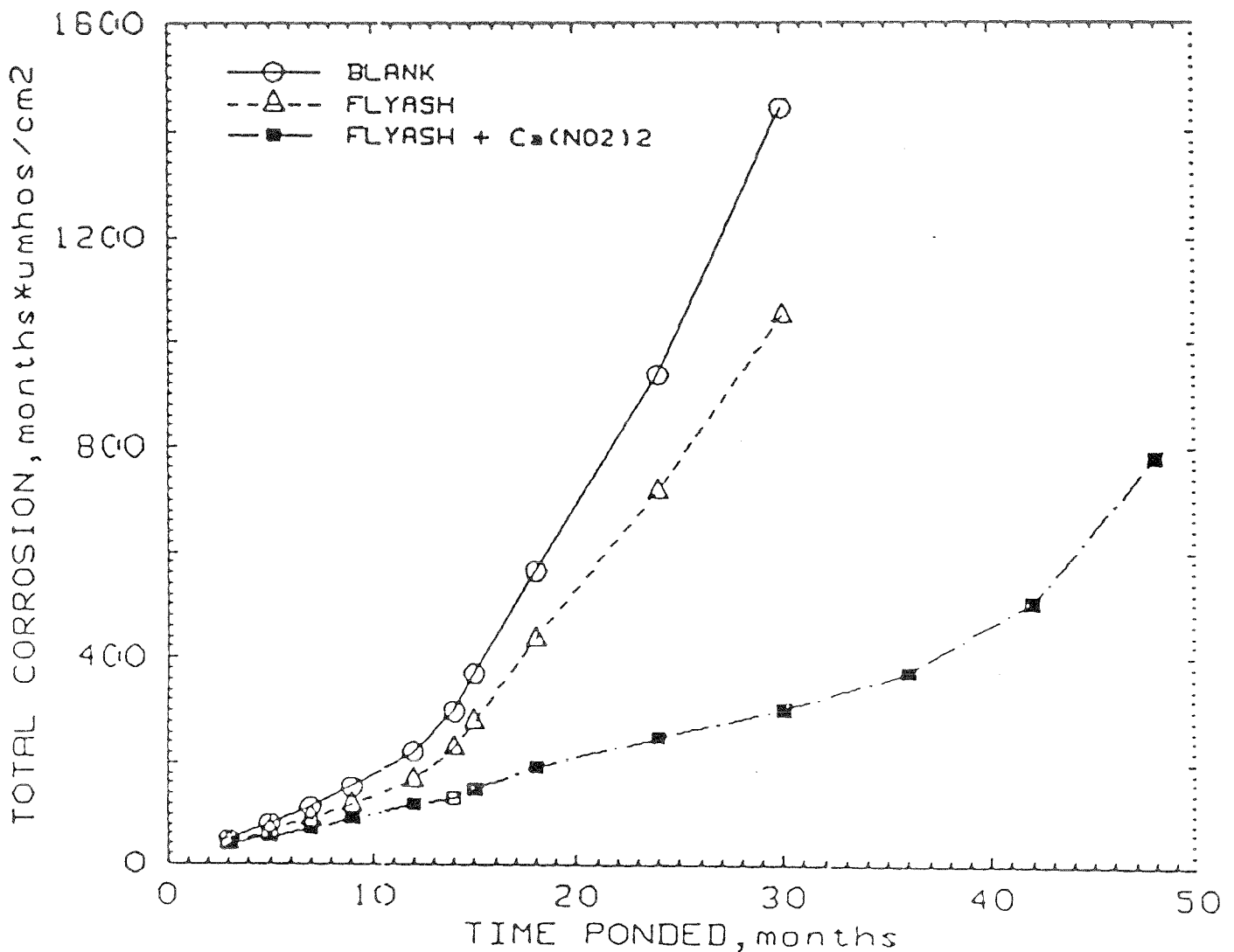


Bild 18: Der Einfluß von Flugasche und Flugasche +  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  auf die Stahlkorrosion im Beton nach /6/

Ähnlich positive Ergebnisse bezüglich des Korrosionsschutzes von Stahl in Beton wurden durch die Zugabe von Microsilica-Staub in Verbindung mit  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  als Inhibitor erzielt /3, 8/.

Die in /7/ veröffentlichten Ergebnisse der Langzeitversuche mit 2 %  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  zeigen, daß Calciumnitrit den Korrosionsprozeß hinauszögern kann. In Bild 19 wird deutlich, daß nach einer Verzögerungszeitspanne von rund zweieinhalb Jahren der Korrosionsprozeß einsetzt und mit einer gegenüber den Referenzprüfungen unverminderten Geschwindigkeit (Steigung der Korrosionskurve) abläuft.

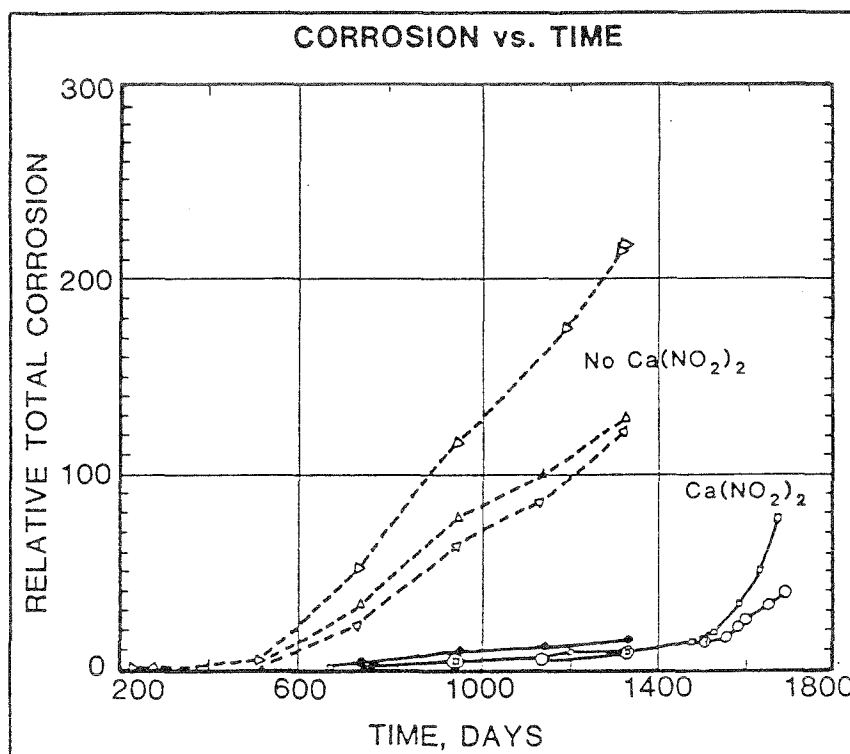


Bild 19: Einfluß von 2 %  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  auf den Verlauf des Korrosionsvorgangs nach /7/

### 3.5.4 Einfluß von Calciumnitrit auf ausgewählte Betoneigenschaften

Inhibitoren können einige Eigenschaften von Beton negativ beeinflussen. Aus diesem Grund muß bei ihrer Anwendung eine sorgfältige Auswahl getroffen werden, um unerwünschte negative Auswirkungen durch einen Inhibitorzusatz auszuschließen. In /22/ wurde von ROSENBERG und Mitarbeiter die Beeinflussung des Erstarrungsverhaltens von Beton durch  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  untersucht. Den Proben ( $w/z = 0,52$  bis  $0,54$ ;  $306,7 \text{ kg Zement/m}^3$  Beton) wurden 2 %  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  zugegeben. Der Abbindevorgang der inhibitorhaltigen Proben begann ca. 2 Stunden früher als bei den Referenzproben. Die

Dauer des Abbindevorgangs blieb unbeeinflusst. Es wird auf die Beobachtungen anderer Verfasser hingewiesen, wonach die Hydratationswärmeentwicklung durch die Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  beeinflusst wird. Der zeitliche Verlauf der Hydratationswärmeentwicklung von Beton mit 2 %  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  entsprach dem eines Erstarrungsbeschleunigers. Die Untersuchungen von CHIN /10/ bestätigten, daß  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  als Erstarrungsbeschleuniger wirkt. Die Beschleunigung des Erstarrungsvorgangs nahm mit der verwendeten Inhibitormenge zu. Weitere Versuche an den gleichen Probekörpern lieferten bezüglich der Beeinflussung anderer Betoneigenschaften folgende Ergebnisse :

- a) Keine Veränderung des Schrumpfvhaltens der  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ haltigen Proben gegenüber der inhibitorfreien Proben.
- b) Anstieg der Druckfestigkeit durch Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ .
- c) Leichter Anstieg der Biegezugfestigkeit im Alter von 1 Tag durch Zugabe von 2 %  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ .

**Tabelle 23:** Einfluß des  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ -Gehaltes auf die Betondruckfestigkeit;  $w/z = 0,58 \pm 0,01$  nach /22/

Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Menge %	Druckfestigkeit		
	1 Tag	7 Tage	28 Tage
	N/mm <sup>2</sup>		
0	8,9	23,4	34,6
2	11,1	31,2	39,5
3	13,5	34,2	40,7
4	15,8	36,7	44,0
5	16,3	36,7	44,7

## 4 EIGENE VERSUCHE

### 4.1 Einführung

Ziel der Untersuchungen war die Klärung der Frage, ob Korrosionsinhibitoren im Stahlbetonbau auch im Bereich von wasserführenden Rissen wirksam sind oder sogar die Korrosionsgeschwindigkeit im Ribbereich beschleunigen. Zur Erfassung der Wirksamkeit und Unschädlichkeit von Inhibitoren im Bereich von Rissen wurden Stahlbetonbalken mit verschiedenen Inhibitorgehalten hergestellt, und derart gegen einen Stahlträger gespannt und verankert, daß am erwünschten Ort definierte Ribbreiten erzeugt werden konnten. Die gerissenen Balken wurden mit Leitungswasser bzw. einer NaCl-Lösung beaufschlagt. Während der Versuche wurde kontinuierlich der zwischen den Stahlstäben

fließende Elementstrom gemessen, wodurch die Korrosionsgeschwindigkeit des Stahles beurteilt werden konnte.

## **4.2 Aufbau der Versuchskörper**

### **4.2.1 Allgemeines**

Die Versuchskörper wurden in Form von Betonbalken mit den Abmessungen von 150 mm · 100 mm · 700 mm hergestellt. Als Bewehrung wurden neben der Druck- und Zugbewehrung (Anode) jeweils 2 oder 4 Betonstähle BSt 500 S bzw. Rundstähle St 37 als Kathoden außerhalb des Rißbereichs angeordnet. Dadurch wurde eine räumliche Trennung der kathodischen und anodischen Teilreaktionen bewirkt, die die Messung der Elementströme ermöglicht. Die Zugbewehrung wurde mit einer Beschichtung auf Epoxidharzbasis versehen, die u. a. das Abfließen der kathodischen Reaktion (Sauerstoffreduktion) praktisch verhindert. Die Beschichtung wurde 2lagig in einer ungefähren Gesamtdicke von 300 µm aufgebracht. Im späteren Rißbereich, das heißt in der Mitte des Stabes, wurde der Schutz auf einem 30 mm breiten Streifen aufgehoben, um hier die anodische Eisenauflösung zu ermöglichen (Bild B9 und B10). Als Anode wurde ein langer Stab verwendet, um die für die Rißbildung bis zur Stahloberfläche notwendigen Zugspannungen über eine für die Zugbewehrung ausreichend dimensionierte Krafterleitungszone aufbringen zu können. Vor der Anodenbeschichtung wurden die Kathoden und die Anode jeweils an einem Ende angebohrt und mit Kabeln versehen. Die Kabelverbindungen wurden aus dem Betonbalken hinausgeführt.

### **4.2.2 Stahleinlagen**

In den während der ersten Versuchsserie hergestellten Versuchskörpern (mit der Bezeichnung LL 1 - LL 6) befanden sich folgende Stahleinlagen:

- ein 660 mm langer Betonstahl BSt 500 S, Durchmesser 14 mm als Zugbewehrung,
- zwei jeweils 240 mm lange Betonstähle, Durchmesser 14 mm (Kathoden),
- zwei jeweils 660 mm lange Betonstähle, Durchmesser 6 mm als Druckbewehrung.

Die Bewehrung wurde nach der ersten Versuchsreihe geändert, da beim ungerippten Rundstahl die Tiefen der Korrosionsnarben besser meßbar sind. Zudem wurde die Anzahl der Kathoden auf 4 erhöht, um die Kathodenfläche zu vergrößern. Die Betonbalken der nachfolgenden Versuchsserie (LL 11 - LL 26) beinhalteten folgende Betonstahleinlagen:

- ein 660 mm langer Rundstahl St 37, Durchmesser 10 mm als Zugbewehrung (Anode),
- vier jeweils 240 mm lange Rundstähle, Durchmesser 10 mm (Kathoden),
- zwei jeweils 660 mm lange Rippenstähle, Durchmesser 6 mm als Druckbewehrung.

Die Lage der Stahleinlagen ist Bild B4 (LL 1 - LL 6) bzw. Bild B5 (LL 11 - LL26) zu entnehmen.

Die Betonüberdeckung betrug 25 mm (Prüfkörper LL 1 - LL 6) bzw. 30 mm (LL 11 - LL 26).

### 4.2.3 Beton

Als Beton wurde ein Beton B45 mit folgender Betonzusammensetzung verwendet:

Zementart: Portlandzement PZ 35 F,  
 Zementmenge: 350 kg/m<sup>3</sup> Beton,  
 Zuschlagzusammensetzung: Sieblinie AB16,  
 (Wasser + Inh.)/Zement-Wert: 0,5.

Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfungen sind Tabelle 24 zu entnehmen.

Tabelle 24: 28-Tage-Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom Inhibitorgehalt; gemessen an jeweils 3 Würfeln mit 150 mm Kantenlänge.

Calciumnitritgehalt l/m <sup>3</sup>	Druckfestigkeit Mittelwert N/mm <sup>2</sup>
0	51,5
7,5	51,8
15	53,8

Wie aus Tabelle 24 zu entnehmen ist stieg die mittlere Druckfestigkeit mit zunehmendem Inhibitorgehalt leicht an.

#### 4.2.4 Inhibitor

Als Inhibitor wurde DCI corrosion inhibitor auf Calciumnitritbasis verwendet, der von der Firma Grace zur Verfügung gestellt wurde. Der Inhibitorgehalt wurde variiert. Während der ersten Versuchsreihe wurden 1 % und 2 % Inhibitor zugegeben (bezogen auf Zementgewicht). Bei weiteren Versuchen wurde die Inhibitormenge auf  $7,5 \text{ l/m}^3$  (2,15 %) bzw.  $15 \text{ l/m}^3$  (4,3 %) erhöht.

#### 4.2.5 Reißrahmen

Der Reißrahmen (je Balken) ist in den Bildern B1 bis B3 dargestellt. Während der Messungen wurde der Reißrahmen auf einer isolierenden Unterlage postiert, um äußere Strombeeinflussungen zu verhindern.

### 4.3 Herstellung und Lagerung der Versuchskörper

Die Stahlstäbe wurden in eine Stahlschalung montiert und gegen Verschieben gesichert (Bild B7 und B8). Die Lage der Stahlstäbe ist Bild B4 bzw. Bild B5 zu entnehmen. Danach wurde der Beton in die Schalung eingebracht und verdichtet. Dabei wurde eine 135 mm breite und 0,5 mm dicke Rißvorgabe ca. 7 mm tief in den Beton eingerüttelt und nach ca. 5 Stunden herausgezogen.

Die Nachbehandlung über 2 Tage erfolgte in einer Lagerung in einer Nebelkammer bei 20 °C. Nach einem Tag wurden die Balken ausgeschalt und weiter nachbehandelt. Nach insgesamt 2tägiger Nachbehandlung wurden die Balken mit Ausnahme der Oberseite mit einer Beschichtung auf Epoxidharzbasis versehen. Dadurch war eine Austrocknung und Wasseraufnahme nur über die Oberseite möglich, was den Verhältnissen bei größeren Bauteilen entspricht. An den Längsseiten wurde im Rißbereich jeweils 1 cm links und rechts vom Riß auf die Beschichtung verzichtet, um so ein eventuelles Eindringen des Beschichtungsstoffes in den Riß zu verhindern.

Drei Tage nach dem Betonieren wurden die Balken in einem Reißrahmen festgespannt und gerissen. Die Rißbreite wurde mittels Lupe überprüft und durch Nachspannen auf den geplanten Wert gebracht. Die Schrauben wurden gleichmäßig angezogen, um das Entstehen eventueller Längsrisse infolge Torsion zu vermeiden.

Die so eingespannten Balken wurden 11 Tage in einem Klima von 20 °C und 80 % Luftfeuchtigkeit vorgelagert. Vor der ersten Auswaschphase wurde an der Oberseite der Balken ein Beaufschlagungs-



rahmen zur Aufnahme der Chloridlösung angebracht. Gleichzeitig verhinderte der Beaufschlagungsrahmen das Überströmen der Betonoberfläche im ungerissenen Bereich durch das fließende Wasser (Bild B12).

#### **4.4 Versuchsdurchführung**

##### **4.4.1 Auswaschen, Beaufschlagungsdauer und -art**

Das Auswaschen der Inhibitoren wurde simuliert, indem einige der Versuchsbalken mit strömendem Leitungswasser beaufschlagt wurden (Bild B13).

Während der ersten Versuchsreihe (Balken LL1 bis LL6) wurden die Auswasch- und Chloridbeaufschlagungsphasen abwechselnd bei wechselnder Zyklusdauer angeordnet. Die Chloridbeaufschlagung wurde mit einer NaCl-Lösung durchgeführt. Die Chloridmenge variierte und betrug zunächst 1 % und später 10 % Cl<sup>-</sup>. Der zeitliche Ablauf der Beaufschlagungsphasen ist Tabelle A8 zu entnehmen.

Bei den nachfolgenden Versuchen (Balken LL 11 - LL 16 und LL 21 - LL 26) wurde der Auswasch- und Beaufschlagungsvorgang geändert. Die erste Auswaschphase erfolgte erst 28 Tage nach der Herstellung der Versuchskörper. Der zeitliche Ablauf der Beaufschlagungsphasen ist Tabelle A9 zu entnehmen. Bei den Balken LL 17 bis LL 19 wurde auf das Auswaschen verzichtet, damit der Einfluß der Auswaschung von Inhibitoren erfaßt werden konnte. Nach Beendigung des Auswaschens wurde im Alter von 56 Tagen mit der Chloridbeaufschlagung begonnen. Die NaCl-Lösung (3 % Cl<sup>-</sup>) wurde in den dafür vorgesehenen Beaufschlagungsrahmen eingebracht. Nach einem Tag wurde die NaCl-Lösung abgesaugt. Danach blieben die Probekörper sechs Tage lang unbeaufschlagt, so daß der Beton im Reißbereich austrocknen konnte. Der Beaufschlagungszyklus wurde mehrmals bis zum Ende der Messungen durchgeführt. Der Beaufschlagungsrhythmus kann Tabelle A10 entnommen werden.

##### **4.4.2 Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit**

Bei geeigneter Prüfkörpergeometrie erlaubt die Elementstrommessung zwischen Anode und Kathode eine relativ genaue Aussage über den zeitlichen Verlauf der Korrosionsgeschwindigkeit an der Betonstahlanode. Ein konstanter Elementstrom von 10 µA zwischen Anode und Kathode bedeutet, daß jährlich 91,1 mg Stahl in Korrosionsprodukte umgewandelt werden. Der Mikrokorrosionsanteil wird durch den Elementstrom nicht erfaßt, ist jedoch bei großem Kathodenflächen- zu Anodenflächenverhältnis vermutlich gering.

Die Aufzeichnung des Elementstromes mehrerer Korrosionszellen erfolgte mit Hilfe eines computer-gesteuerten Meßsystems. Das aus Meßumformer, Multiplexer, Verstärker und Wandler bestehende Meßsystem wird zwischen die außerhalb der Korrosionszellen geführten elektrischen Kabelverbindungen der Anode und Kathode geschaltet. Über einen zwischengeschalteten Widerstand wird der Spannungsabfall gemessen. Die Stromgröße errechnet sich dann nach dem Ohmschen Gesetz  $I = U/R$ . Damit der Stromfluß im vorhandenen Kreislauf nur geringfügig behindert wird, muß der gewählte Widerstand erheblich kleiner (z. B.  $10 \Omega$ ) als der innere Zellwiderstand des Prüfkörpers sein. Die direkte Messung des Stromes mit einem handelsüblichen Handmeßgerät mit einem Gerätewiderstand von z. B.  $2000 \Omega$  würde aufgrund einer starken Abschwächung des Stromflusses teilweise viel zu geringe Werte liefern.

Um zusätzlich den thermodynamischen Zustand der Stahlelektroden beurteilen zu können, wurden zu bestimmten Zeiten die Potentiale bei Lösen des Kurzschlusses gemessen, die im folgenden kurz "Ruhepotentiale" genannt werden.

Die Bestimmung der Ruhepotentiale erfolgte nach ASTM C 876-86. Als Bezugselektrode wurde eine Cu/CuSO<sub>4</sub>-Halbzelle mit einer Kupferelektrode in gesättigter Kupfersulfatlösung und einem Korkstopfen als Diaphragma verwendet.

#### **4.4.3 Bestimmung der Nitrit- und Nitrationenkonzentration**

Die Bestimmung erfolgte photometrisch mit Hilfe von Küvettentests (UV-VIS-Photometer). Die Bohrproben wurden in verschiedenen Tiefen sowohl im Ribbereich als auch in den restlichen Zonen entnommen (Bild B14).

##### Nachweis von Nitrat

Bei der Nitratbestimmung wird das Nitrat zunächst in saurer Lösung zu Nitrit reduziert. Das Nitrit bildet mit Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin in saurer Lösung einen farbigen (roten) Azofarbstoff. Dieser wird photometrisch bestimmt. Es wird die Summe von Nitrat und Nitrit erfaßt. Die Nachweisgrenze beträgt  $2 \text{ mg/l}$  ( $\approx \text{ppm}$ ).

### Nachweis von Nitrit

Nitrit bildet mit Sulfanilsäure und N-(1-Naphtyl)-ethylendiamindihydrochlorid einen rotvioletten Azofarbstoff. Dieser wird photometrisch bestimmt. Die Nachweisgrenze beträgt 0,05 mg/l NO<sub>2</sub>.

#### **4.4.4 Bestimmung der Chloridionenkonzentration**

Der Chloridgehalt im Beton wurde gemäß Heft 401 DAfStb bestimmt. Der Beton wurde hierzu mit Salpetersäure aufgeschlossen und der Chloridgehalt im Filtrat mit Hilfe der potentiometrischen Titration mit Silbernitrat ermittelt.

#### **4.5 Auswertung der Untersuchungsergebnisse**

Um neben der Wirksamkeit auch die Unschädlichkeit des verwendeten Inhibitors beurteilen zu können, wurden folgende Beurteilungskriterien herangezogen:

- a) Wie wirkt sich die Zugabe von Calciumnitrit als Inhibitor auf die Zeitspanne bis zur Depassivierung der Stahloberfläche aus?
- b) Welchen Einfluß hat Calciumnitrit auf die Korrosionsgeschwindigkeit?
- c) Wie ändert sich die Inhibitorkonzentrationsverteilung im Prüfkörper über den untersuchten Zeitraum?
- d) Welchen Einfluß hat Calciumnitrit auf die Ruhepotentiale im Bereich des chloridfreien Betons?

Im einzelnen wird der Einfluß der Parameter Inhibitormenge, Rißbreite und Wasserbeaufschlagung auf die jeweiligen Beurteilungskriterien untersucht und dargestellt. Eine weitere Differenzierung der Untersuchungen wird in den anschließenden Abschnitten vorgenommen.

#### **4.5.1 Zeitraum bis zur Depassivierung**

##### **4.5.1.1 Einfluß des Inhibitorgehaltes**

Um den Einfluß zu verdeutlichen, wurden die Elementstromkurven von Prüfkörpern mit unterschiedlichen Inhibitorgehalten und ansonsten gleichen Rahmenbedingungen gegenübergestellt.

Bei den Versuchskörpern LL1-LL6 mit einer Betondeckung von 25 mm wurde bei der 25tägigen Beaufschlagung mit 1 %iger Chloridlösung keine Depassivierung beobachtet. Um die Versuche zu beschleunigen, wurde bei der weiteren Beaufschlagung die Konzentration der Chloridlösung auf 10 % erhöht.

Einige Stunden nach der Beaufschlagung mit der 10 %-igen Cl-Lösung wurden bei den Balken mit 0 und 3,5 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton und einer Rißbreite von 0,5 mm erhöhte Korrosionströme gemessen (Bild B15). Der anfänglich aufgezeichnete flachere Verlauf der Elementstromkurve beim Balken mit 3,5 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton nahm zu einem späteren Zeitpunkt annähernd die Werte der anderen Prüfkörper an. Die Depassivierung beim Betonbalken mit 7 l/m<sup>3</sup> Beton trat drei Tage später ein. Der Elementstrom stieg bei diesem Prüfkörper im Gegensatz zu dem Prüfkörper mit 3,5 l/m<sup>3</sup> Beton nach erfolgter Depassivierung in vergleichbarem Maße wie bei der inhibitorfreien Probe an.

Die Depassivierung der Stahloberfläche trat bei den Prüfkörpern mit einer Rißbreite von 0,3 mm in etwa nach der gleichen Zeitspanne auf wie bei den Versuchen mit der Rißbreite 0,5 mm. Zudem wird in Bild B16 deutlich, daß der Korrosionsvorgang unabhängig vom Inhibitorgehalt bei allen Versuchskörpern nahezu gleichzeitig ausgelöst wurde. Die zeitliche Differenz betrug hier maximal 20 Stunden. Der an die Depassivierung anschließende Verlauf der Elementstromkurven zeigt deutlich, daß für eine Beaufschlagung mit einer 10 %igen Chloridlösung die Korrosionsgeschwindigkeit unabhängig von den verwendeten Inhibitorgehalten ist.

Die Probekörper LL11, LL14, LL16, LL22, LL23, LL26 wurden mit einer 3 %igen Chloridlösung beaufschlagt, da nach den bereits durchgeführten Versuchen eine Beaufschlagung mit einer 10 %igen Chloridlösung aufgrund der extremen Wirkung zu hoch erschien.

Ein niedriger Elementstrom mit Werten unter 40 µA wurde beim Balken LL26 mit 15 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton und 0,5 mm Rißbreite schon während der reinen Auswaschphase mit Leitungswasser beobachtet. Diese Werte gingen nach einigen Tagen zurück, so daß sich hier anscheinend zu diesem Zeitpunkt aufgrund der großen Rißbreite an der Stahloberfläche keine stabile Passivschicht bildete. Die Depassivierung erfolgte unabhängig vom Inhibitorgehalt bei allen Probekörpern gleichzeitig unmit-

telbar nach Beaufschlagung mit der 3 %igen Chloridlösung (Bild B17). Die Elementströme stiegen bei allen Balken auf Werte über 100  $\mu\text{A}$ .

Bei Rißbreiten von 0,3 mm erfolgte die Depassivierung grundsätzlich erst nach der Chloridbeaufschlagung bei den inhibitorhaltigen Prüfkörpern ca. 2 Wochen früher als bei dem inhibitorfreien Referenzbalken (Bild B18). Die Depassivierung der inhibitorhaltigen Proben wurde zuerst beim Balken mit 15  $\text{l/m}^3$  Beton beobachtet. Die zeitliche Differenz zur Depassivierung des Balkens mit 7,5  $\text{l/m}^3$  Beton betrug jedoch nur einen Tag. Der Anstieg der Elementstromkurven unmittelbar nach erfolgter Depassivierung verlief für die betrachteten Prüfkörper ähnlich. Die Elementströme der Versuchskörper wiesen Werte um 100  $\mu\text{A}$  auf.

Weitere nicht dargestellte Versuchsergebnisse ergaben, daß die durch Inhibitorzugabe anscheinend vorzeitig ausgelöste Depassivierung einen Ausnahmefall darstellt. Es zeigte sich vielmehr, daß der verwendete Inhibitor keinen signifikanten Einfluß auf die Zeitspanne bis zur Depassivierung bei den gerissenen Probekörpern mit mehrfach wiederholter Auswaschphase hat.

#### **4.5.1.2 Einfluß der Rißbreite**

In den Bildern B19 bis B21 wurden jeweils die Elementströme für Prüfkörper mit gleichem Inhibitorgehalt und unterschiedlichen Rißbreiten gegenübergestellt. Es zeigte sich eindeutig ein Zusammenhang zwischen der Rißbreite und der Zeitspanne bis zur Depassivierung der Stahloberfläche. Der Korrosionsvorgang wurde unabhängig vom Inhibitorgehalt bei den Prüfkörpern mit der Rißbreite 0,5 mm um ca. 4 Wochen früher ausgelöst als bei den Prüfkörpern mit der Rißbreite 0,3 mm.

#### **4.5.1.3 Einfluß der Auswaschphasen**

Um den Einfluß der Wasserbeaufschlagungsphasen auf den Depassivierungszeitraum zu untersuchen, wurden die Elementströme von Prüfkörpern mit und ohne Auswaschphasen im Zeitraum bis zur Chloridbeaufschlagung unter ansonst gleichen Bedingungen gegenübergestellt (Bild B22 bis B24).

Die Wasserbeaufschlagung bewirkte grundsätzlich eine Verkürzung des Zeitraumes bis zur Depassivierung der Stahloberfläche. Bei den Prüfkörpern mit 7,5  $\text{l/m}^3$  Beton (Bild B23) bzw. 15  $\text{l/m}^3$  (Bild B24) wurde der Zeitraum bis zum Korrosionsbeginn durch Auswaschen im gleichen Ausmaß wie bei den inhibitorfreien Referenzprüfkörpern (Bild B22) verkürzt. Dieser Zusammenhang wird in Bild B25 nochmals dadurch verdeutlicht, daß die aus den Korrosionsströmen berechneten Gewichtsver-

lustsummenkurven (Faraday'sches Gesetz) für Prüfkörper mit  $0 \text{ l/m}^3$  Beton und  $15 \text{ l/m}^3$  Beton sowohl für eine Behandlung mit als auch ohne Wasserbeaufschlagung aufgetragen wurden. Es zeigte sich, daß die Depassivierung, repräsentiert durch den Beginn des Anstiegs der Gewichtsverlustsummenkurve, bei den Varianten ohne Wasserbeaufschlagung unabhängig vom Inhibitorgehalt um ca. fünfeinhalb Wochen später eintrat, als bei den Prüfkörpern mit Wasserbeaufschlagung.

Die Tatsache, daß das Auswaschen die Depassivierung der inhibitorfreien Balken vorzeitig auslöste, ist vermutlich auf den Verlust von Hydroxidionen zurückzuführen. Bei den inhibitorhaltigen Prüfkörpern kann der Effekt der Wasserbeaufschlagung sowohl auf dem Verlust von Hydroxidionen als auch auf der Auswaschung der Nitrite oder einer Kombination beider möglichen Ursachen beruhen. Dies wird in Abschnitt 4.5.3 untersucht.

## **4.5.2 Untersuchungen zur Korrosionsgeschwindigkeit**

### **4.5.2.1 Allgemeines**

Neben dem Zeitpunkt der Depassivierung ist die Geschwindigkeit mit der ein Korrosionsprozeß an der Bewehrung eines Stahlbetonbauteils stattfindet, bezüglich seiner Dauerhaftigkeit von großer Bedeutung. Da nun im vorigen Abschnitt deutlich wurde, daß der Inhibitorgehalt bei gerissenen Balken die Depassivierung zeitlich nicht hinauszögert geschweige denn ganz verhindert, muß im weiteren der Einfluß von Calciumnitrit als Inhibitor auf den Korrosionsprozeß untersucht werden.

Zur Beurteilung der Frage, wie sich die Zugabe von Calciumnitrit auf den Korrosionsprozeß auswirkt, wurden die Elementstromkurvenverläufe und die daraus ermittelten Gewichtsverlustsummenkurven jeweils über die Zeit dargestellt.

Ein steiler Verlauf der Elementstromkurve bedeutet z.B. in diesem Zusammenhang eine starke Korrosionsgeschwindigkeitsveränderung. In den Gewichtsverlustsummenkurven ist die Korrosionsgeschwindigkeit direkt aus der Steigung der jeweiligen Kurve ablesbar.

### **4.5.2.2 Einfluß des Inhibitorgehaltes**

Wie in der Literaturlauswertung unter Punkt 3.5 berichtet, stellten einige Verfasser fest, daß  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  als Inhibitor den Korrosionsprozeß im ungerissenen Beton verlangsamen kann. Es stellt sich deshalb hier die Frage, ob die gleiche Wirkung auch im gerissenen Beton auftritt, oder im Ge-

gensatz zum ungerissenen Beton sogar mit einer Beschleunigung des Korrosionsprozesses gerechnet werden muß.

Die in den Bildern B15 bis B18 dargestellten Elementstromkurven zeigen, daß sich unmittelbar nach erfolgter Depassivierung die Korrosionsgeschwindigkeit unabhängig vom Inhibitorgehalt nahezu sprunghaft erhöhte. Die maximal erreichten Elementstromwerte differierten zwar mitunter um  $100 \mu\text{A}$ , ließen aber keinen systematischen Zusammenhang zwischen Inhibitorgehalt und Korrosionsgeschwindigkeit erkennen. Auch im Mittel waren die Elementstromwerte für die einzelnen Prüfkörper unabhängig vom Inhibitorzusatz in etwa gleich hoch.

Daß der Inhibitorgehalt keinen Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit hat, wird besonders durch die Gewichtsverlustsummenkurven in den Bildern B26 bis B29 deutlich. Die Korrosionsgeschwindigkeiten der Prüfkörper mit den jeweiligen Inhibitorgehalten waren entweder fast identisch, oder aber die Werte streuten völlig unabhängig vom Inhibitorgehalt.

#### **4.5.2.3 Einfluß der Rißbreite**

In den Bildern B19, B20 und B21 werden die Ergebnisse der kontinuierlichen Elementstrommessung für Versuchsreihen mit unterschiedlichen Rißbreiten und ansonsten gleichen Randbedingungen dargestellt. Es zeigt sich, daß zwischen der Korrosionsgeschwindigkeit und der Rißbreite kein ausgeprägter Zusammenhang besteht, da die Elementstromwerte für die jeweiligen Rißbreiten nicht systematisch voneinander abweichen. Bestätigt werden die Ergebnisse durch die Gewichtsverlustsummenkurven in den Bildern B30, B31 und B32. Nach erfolgter Depassivierung stiegen die Kurven unabhängig von der Rißbreite in gleichem Maße an, was auf gleiche Korrosionsgeschwindigkeiten schließen läßt.

#### **4.5.2.4 Einfluß der Auswaschphasen**

Sowohl an den Elementstromkurven in den Bildern B22 bis B24, als auch den Gewichtsverlustsummenkurven in den Bildern B33, bis B35 wird deutlich, daß unabhängig vom Inhibitorgehalt die Korrosionsgeschwindigkeit bei den Prüfkörpern mit und ohne Auswaschen gleich hoch ist.

### **4.5.3 Untersuchungen zur Inhibitorkonzentration**

#### **4.5.3.1 Allgemeines**

Die Wirksamkeit von Calciumnitrit als Korrosionsinhibitor beruht unter anderem auf seiner Löslichkeit im Zementstein. Im Bereich wasserführender Risse ist demzufolge mit dem Auswaschen des Inhibitors zu rechnen. Ob und in welchem Maße die Inhibitorkonzentration durch eine Wasserbeaufschlagung abnimmt, wurde anhand der Bestimmung der Nitrit- und Nitrationenkonzentration für unterschiedliche Inhibitorzusätze und verschiedene Rißbreiten sowohl im Rißbereich als auch im ungerissenen Bereich der Prüfbalken untersucht.

#### **4.5.3.2 Einfluß der Inhibitormenge und der Rißbreite**

In den Tabellen A1 und A2 sind die Ergebnisse der Ionenkonzentrationsbestimmung für die Versuchsreihe LL1 - LL6 dargestellt. Sie wurden getrennt nach Rißbreite für unterschiedliche Inhibitorgehalte bis zu einer Tiefe von 6 cm unterhalb der Beaufschlagungsoberfläche ermittelt. Die Werte für die Referenzprüfkörper ohne Inhibitorzusatz wurden in den zwei letzten Spalten von den Werten für die Prüfkörper mit  $3,5 \text{ l/m}^3$  bzw.  $7 \text{ l Inhibitorzusatz/m}^3$  Beton sowohl für den ungerissenen als auch für den Rißbereich abgezogen, um den Einfluß der zugegebenen Inhibitormenge hervorzuheben.

Es zeigt sich, daß eine Verdopplung des Inhibitorzusatzes erwartungsgemäß in etwa zu einer Verdopplung der Summenkonzentration aus Nitrit- und Nitrationenkonzentration im ungerissenen Bereich der Prüfbalken führte. Im Rißbereich konnte der gleiche Zusammenhang zwischen Inhibitorzugabe und Summenkonzentration festgestellt werden, woraus man schließen kann, daß die Auswaschungsrate des Inhibitors für die gewählten Prüfrißbreiten direkt proportional zur Zugabemenge ist.

Betrachtet man nun die Einzelkonzentrationen, so zeigt sich, daß die Nitritionenkonzentration sowohl für den ungerissenen Bereich als auch für den Rißbereich unabhängig von der Rißbreite mitunter wesentlich kleiner war als die Nitrationenkonzentration.

Ferner läßt sich feststellen, daß das Verhältnis Nitrationenkonzentration zu Nitritionenkonzentration im ungerissenen Beton unabhängig von der Inhibitorzugabe und von der Rißbreite im Mittel wesentlich größer war als im Rißbereich. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß Nitrat stärker ausgewaschen wurde als Nitrit.

Weiterhin war die Nitritionenkonzentration unabhängig von der Rißbreite im ungerissenen Bereich und im Rißbereich jeweils für die verschiedenen Inhibitorgehalte annähernd gleich groß. Das bedeu-



tet, daß eine Auswaschung von Nitrit unter den vorliegenden Prüfbedingungen nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe LL11 - LL26, dargestellt in den Tabellen A3 bis A5, bestätigen die Aussagen.

Ausschlaggebend für die Wirksamkeit von Calciumnitrit als Korrosionsinhibitor ist laut Literatur das molare Verhältnis von Chlorid zum Inhibitor an der Stahloberfläche. Es wurde deshalb die Chloridkonzentration und die Summenkonzentration im Rißbereich in Höhe der Bewehrung ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen A11 und A12 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß für die beiden unterschiedlichen Chloridbeaufschlagungsarten die Chloridkonzentrationen in etwa gleich hoch waren, so daß aus den Verhältniswerten in den letzten Spalten der Tabellen A11 und A12 unmittelbar der Einfluß der Inhibitorzugabemenge und der Rißbreite unter den jeweiligen Prüfbedingungen erkennbar wird. Es ist festzustellen, daß die Rißbreiten von 0,3 mm bzw. 0,5 mm keinen Einfluß auf die Summenkonzentration nach erfolgter Wasserbeaufschlagung hatten. Bei kleineren Rißbreiten wird die nach der Wasserbeaufschlagung im Rißbereich verbleibende Inhibitorkonzentration sicherlich etwas höher sein. Die Größenordnung ist jedoch aus den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht abschätzbar.

Wie vorab schon einmal formuliert zeigt sich auch hier, daß sich die Auswaschungsrate des Inhibitors unter den gegebenen Versuchsbedingungen proportional zur Inhibitorzugabemenge verhält. Demzufolge nehmen die molaren Verhältnisse von der Chloridkonzentration zur Summenkonzentration in Richtung zunehmender Inhibitorzugabe deutlich ab. Es wird jedoch selbst in den Fällen einer hohen Inhibitordosierung von  $15 \text{ l/m}^3$  Beton, was einer Zusatzmittelzugabe von rund 4 %/Zement entspricht, das vermutlich notwendige molare Verhältnis von 1 : 1 im Rißbereich nicht erreicht. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß die Korrosion bei den vorhandenen Inhibitorkonzentrationen auch nicht verhindert werden konnte. Für die Prüfbalken ohne Wasserbeaufschlagung war das molare Verhältnis noch ungünstiger, da die in den Rißbereich eingespülte Chloridmenge nicht durch den Auswaschungsprozeß verringert wurde. Das bedeutet, daß der verwendete Inhibitor unter den gegebenen Prüfbedingungen selbst bei hohen Dosierungen nicht vor Korrosion zu schützen vermag. Dieses Ergebnis wird durch die Elementstrommessungen und die augenscheinliche Begutachtung der geprüften Betonstähle gestützt, da sich in jedem Fall eindeutig Korrosionsprodukte nachweisen ließen.

#### 4.5.4 Ergebnisse der Potentialmessungen

Zur Klärung der Frage, ob Calciumnitrit als Korrosionsinhibitor die Korrosion des Betonstahles in wasserführenden Trennrissen beschleunigt, wurden Ruhepotentialmessungen an den Anoden und den Kathoden vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle A7 dargestellt. Die einzelnen Versuchswerte zeigen, daß der Inhibitorgehalt, die Rißbreite und die Wasserbeaufschlagung jeweils keinen signifikanten Einfluß auf die Elementspannungen hatten. Ferner wird deutlich, daß die Ruhepotentiale der Kathoden nicht angehoben wurden. Das bedeutet, daß durch die Inhibitorzugabe keine Erhöhung der Treibspannung durch eine "Veredlung" der Kathode bewirkt wurde. Demzufolge kann man davon ausgehen, daß durch die Zugabe von Calciumnitrit der Korrosionsprozeß nicht beschleunigt wird.

#### 4.6 Schlußfolgerungen

Anhand der Ergebnisse der durchgeführten Versuche können folgende Schlußfolgerungen bezüglich der Wirksamkeit von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  als Korrosionsinhibitor in gerissenen Stahlbetonbauteilen gezogen werden:

- a) Die Zugabe von bis zu 15 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton (dies entspricht ca. 4,3 % bezogen auf das Zementgewicht) als Korrosionsinhibitor zeigte unter den gegebenen Bedingungen und zyklischer Beaufschlagung der Prüfkörper mit einer 3 %igen  $\text{Cl}^-$ -Lösung bei beiden hier untersuchten Rißbreiten von 0,3 mm und 0,5 mm keinen signifikanten Einfluß auf die Zeitspanne bis zum Auslösen des Korrosionsvorganges. Die Depassivierung erfolgte bei den Prüfkörpern mit und ohne  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  annähernd zum gleichen Zeitpunkt. In Übereinstimmung mit den inhibitorfreien Prüfkörpern wurde bei den  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ haltigen Prüfkörpern der Korrosionsvorgang bei Rißbreiten von 0,5 mm früher als bei Rißbreiten von 0,3 mm ausgelöst.
- b) Die Beaufschlagung der Prüfkörper im Rißbereich mit strömendem Wasser bewirkte im Vergleich zu den nicht wasserbeaufschlagten Prüfkörpern bei der hier untersuchten Rißbreite von 0,3 mm eine Verkürzung der Zeitspanne bis zum Beginn der Korrosion. Dieses Verhalten wurde bei allen Prüfkörpern unabhängig vom Inhibitorgehalt im gleichen Umfang beobachtet.
- c) Der Korrosionsvorgang wurde bei den untersuchten Rißbreiten von 0,3 und 0,5 mm durch die Zugabe von bis zu 15 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton weder unterdrückt noch verlangsamt. Im zeitlichen

Verlauf der Korrosionsgeschwindigkeiten wurden keine Unterschiede zwischen den  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ haltigen und den inhibitorfreien Prüfkörpern festgestellt.

- d) Eine Potentialerhöhung der Kathode infolge der Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  wurde nicht festgestellt. Die Gefahr einer Verstärkung der Korrosion in gerissenen Stahlbetonbauteilen infolge  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  durch "Veredelung" der Kathode und dadurch bedingten Erhöhung der Treibspannung zwischen Anode und Kathode war anhand der Messungen nicht feststellbar.
- e) Durch die Beaufschlagung mit strömendem Wasser wurde die Nitrit- und Nitrationenkonzentration im Ribbereich deutlich herabgesetzt. Die Auswaschwirkung trat bei beiden untersuchten Ribbreiten von 0,3 und 0,5 mm mit gleicher Intensität auf. Die Abnahme der Konzentration wurde in gleichem Umfang im gesamten Tiefenbereich der entnommenen Proben bis zu 6 cm festgestellt.

## 5 LITERATUR

- /1/ Arber, M. G. ; Vivian, H. E.: The actions of some corrosion-inhibiting Admixtures in mortar. In: Australian Journal of applied Science (1961), S. 435-439
- /2/ Bäumel, A.: Die Auswirkung von Betonzusatzmitteln auf das Korrosionsverhalten von Stahl in Beton. In: Zement-Kalk-Gips 12 (1959), Nr. 7, S. 294-305
- /3/ Berke, N. S.: Corrosion Inhibitors in Concrete. In: Concrete International 13 (1991), Nr. 7, S. 24-27
- /4/ Berke, N. S.: The Effects of Calcium Nitrite and Mix Design on the Corrosion Resistance of Steel in Concrete (Part 2, Long-Term Results). In: Proceedings, Corrosion 87, Symposium on Corrosion of Metals in Concrete, National Association of Corrosion Engineers, San Francisco, March 1987
- /5/ Berke, N. S. ; Pfeifer, D. W. ; Weil, T. G.: Protection Against Chlorid-Induced Corrosion. In: Concrete International, Design and Construction 10 (1988), Nr. 12, S. 45-55
- /6/ Berke, N. S. ; Rosenberg, M.: Calcium nitrite corrosion inhibitor in concrete; Admixtures for concrete. In: Proceedings of the international Rilem Symposium 1990, S. 251-268
- /7/ Berke, N. S. ; Stark, P.: Evaluating and Testing for Corrosion Resistance. In: Concrete International 7 (1985), S. 42-47
- /8/ Berke, N. S. ; Sundberg, K. M.: The Effects of Calcium Nitrite and Microsilica Admixtures on Corrosion Resistance of steel in concrete. Detroit : American Concrete Institute, ACI SP-122, 1990. - In: Paul Klieger Symposium on performance of concrete (Whiting, D. (ED)), S. 265-280.

- /9/ Briesemann, D.: Zur Frage der Korrosionsinhibitoren für den Stahl im Beton, München, Technische Universität, Diss., 1971
- /10/ Chin, D.: A Calcium Nitrite-Based, Non-Corrosive, Non Chloride Accelerator, Corrosion, Concrete, and Chlorides, S. 49-77
- /11/ Corbo, J. ; Farazam, H.: Influence of Three Commonly Used Inorganic Compounds on Pore Solution Chemistry and Their Possible Implications to the Corrosion of Steel in Concrete. Detroit : American Concrete Institute. In: ACI Materials Journal 86 (1989), S. 498-502 ; Diskussion in ACI Materials Journal 87 (1990), S. 418-419
- /12/ Fischer, H.: Inhibition und Inhibitoren, Werkstoffe und Korrosion (1954), S. 26-32
- /13/ Fonds der Chemischen Industrie: Korrosion/Korrosionsschutz, Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie, Textheft Nr. 8, 1990
- /14/ Gonzalez, J. A. ; Algaba, S. ; Andrade, C.: Corrosion of Reinforcing Bars in Carbonated Concrete. In: British Corrosion Journal 15, (1980), S. 136-139
- /15/ Gouda, V. K.: Anodic Polarisation Measurements of Corrosion and Corrosion Inhibition of Steel in Concrete. In: British Corrosion Journal. 1, (1966), S. 138-142
- /16/ Heitz, E. ; Schwenk, W.: Theoretische Grundlagen der Ermittlung von Korrosionsstromdichten aus Polarisationswiderständen. In: Werkstoffe und Korrosion 27, 1976, S. 241-245
- /17/ Kaesche, H.: Die Prüfung der Korrosionsgefährdung von Stahlarmerungen durch Betonzusatzmittel. In: Zement-Kalk-Gips 12 (1959), Nr. 7 S. 289-294
- /18/ Kaesche, H.: Untersuchungen über die Korrosion unlegierter Stähle in Kalziumhydroxydlösung und in feuchtem Beton; Mitteilung aus der Bundesanstalt für Materialprüfung; Bericht Nr. 1486 des Werkstoffausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute.
- /19/ Nürnberger, U. ; Beul, W.: Korrosion von Betonstahl in gerissenem Beton. Stuttgart : Otto-Graf-Institut. - In: Schriftenreihe der Forschungs- und Materialprüfungsanstalt Baden-Württemberg (1990), Nr. 82
- /20/ Ratinov, V. ; Yenisherlova, S. ; Zagirova, R.: Galvano- and potentiostatic methods of investigation and basic principles of selection of admixtures-inhibitors of corrosion of reinforcement of concrete, Rilem-Symposium Durability of Concrete 1969, Prag, S. D-135 - D-151
- /21/ Rehm, G. ; Rauen, A.: Electrochemical Studies on Corrosion Inhibition of Steel in Concrete, Rilem-Symposium Durability of Concrete 1969, Prag, S. D-125 - D-134
- /22/ Rosenberg, A. M. ; Gaidis, J. M. ; Kossivas, T. G. ; Previte, R. W.: A Corrosion Inhibitor Formulated with Calcium Nitrite for Use in Reinforced Concrete, Chloride Corrosion of Steel in Concrete. In: American Society for Testing and Materials (1977), S. 89-99
- /23/ Schießl, P. ; Raupach, M.: Chlorinduzierte Korrosion von Stahl in Beton. In: Beton Informationen (1988), Nr. 3-4, S. 33-45
- /24/ Schießl, P. ; Raupach, M.: Einfluß der Betonzusammensetzung und der Umgebungsbedingungen auf chloridinduzierte Korrosion von Stahl im Beton: Ergebnisse von Untersuchungen mit Betonkorrosionszellen. In: Beton Informationen (1990), Nr. 4, S. 43-54

- /25/ Schießl, P. ; Raupach, M.: Untersuchungen zum Mechanismus der Bewehrungskorrosion im Bereich von Rissen. Berlin : Ernst & Sohn, 1990 - In: Baustofftechnische Einflüsse auf Konstruktionen. Zum 60. Geburtstag von Hubert K. Hilsdorf, (Kropp, J.(ED)), S. 583-599
- /26/ Short, N. R. ; Lambert, P. ; Page, C. L.: Effect of Corrosion Inhibitors on Pore Solution Chemistry of Hardened Cement Pastes. Stockholm : Swedish Council for Building Research, 1989 - In: Durability of Concrete; Aspects of Admixtures and Industrial By-Products; 2nd International Seminar, June 1989, S. 218-228
- /27/ Slater, J. E.: Corrosion of Metals in Association with Concrete. Philadelphia : American Society for Testing and Materials, 1983 - In: ASTM Special Technical Publication Nr. 818
- /28/ Teuber, H. D. ; Eichenlaub, V.: Chemische Zusätze für Fugenmörtel und ihr Einfluß auf einbetonierten Stahl. In: Bauplanung-Bautechnik 17 (1963), Nr. 1

Tabelle A1: Nitrit- und Nitratkonzentration in mg/l,  
 Rißbreite = 0,3 mm, z = 350 kg/m<sup>3</sup>,  $\rho_b = 2351 \text{ kg/m}^3$

Tiefe cm	LL6		LL4		LL2		Differenz			
	0 l/m <sup>3</sup> Beton		3,5 l/m <sup>3</sup> Beton		7 l/m <sup>3</sup> Beton		3,5 - 0		7 - 0	
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	mg/kg Zement									
	ungerissener Bereich									
0-1	12,09	1)	405,7	1602	1128	894,7	393,6	1602	1116	894,7
1-2	10,75	388,5	181,4	561,2	409,7	2537	170,7	172,7	399	2148,5
2-3	9,4	390,3	201,5	n. b.	530,7	2508	192,1	n. b.	521,3	2117,7
3-4	8,1	526,5	167,9	1385	322,4	2655	159,8	858,5	314,3	2128,5
4-5	9,4	256	147,8	2084	503,8	4425	138,4	1828	494,4	4169
5-6	8,1	1)	235,1	1160	490,4	2697	227	1160	482,3	2697
	Rißbereich									
0-1	5,4	530,1	252,6	599,4	419,1	643,2	247,2	69,3	413,7	113,1
1-2	13,4	653,6	247,2	1010	451,4	734	233,8	356,4	438	80,4
2-3	5,4	261,4	252,6	465,1	268,7	1249	247,2	203,7	263,3	987,6
3-4	8,4	256	182,7	559,4	360	1395	173,3	303,4	350,6	1139
4-5	10,3	254,2	163,9	987,8	286,2	2032	153,6	733,6	275,9	1777,8
5-6	13,4	653,6	163,9	853,5	386,9	1627	150,5	199,9	373,5	973,4

1) Menge unterhalb der Nachweisgrenze  
 n.b.: nicht bestimmt

Tabelle A2: Nitrit- und Nitratkonzentration in mg/l,  
 Rißbreite = 0,5 mm, z = 350 kg/m<sup>3</sup>,  $\rho_b = 2351 \text{ kg/m}^3$

Tiefe cm	LL5		LL3		LL1		Differenz			
	0 l/m <sup>3</sup> Beton		3,5 l/m <sup>3</sup> Beton		7 l/m <sup>3</sup> Beton		3,5 - 0		7 - 0	
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	mg/kg Zement									
	ungerissener Bereich									
0-1	8,1	257,8	300,9	534,1	572,3	2452	292,8	276,3	564,2	2194,2
1-2	10,8	254,2	194,8	1080	826,2	2781	184,0	825,8	815,4	2526,8
2-3	9,4	524,7	262	855,4	429,9	763,1	252,6	330,7	420,5	238,4
3-4	8,1	392,1	201,5	2012	369,4	3800	193,4	1620	361,3	3407,9
4-5	10,8	254,2	264,7	2195	530,7	4254	253,9	1940,8	519,9	3999,8
5-6	12,1	252,4	174,6	1376	369,4	3800	162,5	1123,6	357,3	3547,6
	Rißbereich									
0-1	5,4	395,8	217,6	915,3	282,1	693,9	212,2	519,5	276,7	298,1
1-2	32,3	1)	306,3	661,2	322,4	639,5	274	661,2	290,1	639,5
2-3	10,8	522,9	292,9	410,7	459,5	588,8	282,1	-112,2	448,7	65,9
3-4	13,4	116,2	150,5	199,9	514,5	380,1	137,1	83,7	501,1	263,9
4-5	13,4	519,2	137	621,1	279,4	2578	123,6	101,9	266	2058,8
5-6	40,3	214,3	172	1514	330,5	1166	131,7	1299,7	290,2	951,7

1) Menge unterhalb der Nachweisgrenze

**Tabelle A3:** Nitrit- und Nitratkonzentration im Ribbereich in mg/l in Abhängigkeit von der Ribbreite = 0,3 mm, z = 350 kg/m<sup>3</sup>, w/z = 0,5

Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Gehalt		0 l/m <sup>3</sup> Beton		7,5 l/m <sup>3</sup> Beton		15 l/m <sup>3</sup> Beton		Differenz			
								7,5-0		15-0	
Tiefe	Prüf- körper	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
cm	Nr.1)	mg/kg Zement									
0-1	15/13/11	18,8	512	517,2	2660	1088	4173	498,4	2148	1069,2	3625
	16/14/12	14,8	248,7	382,9	2439	738,9	3839	368,1	2190,3	724,1	3590,3
3-4	15/13/11	9,4	927,7	268,7	1249	678,4	4452	259,3	321,3	669	3530,3
	16/14/12	14,8	786,1	306,3	1333	651,6	2748	291,5	546,9	636,9	1961,9
5-6	15/13/11	16,1	246,9	335,9	1830	1001	3217	319,8	1583,1	984,9	2970,1
	16/14/12	16,1	650	295,6	1616	792,6	4438	279,5	966	776,5	3788

**Tabelle A4:** Nitrit- und Nitratkonzentration in mg/l in Abhängigkeit von der Ribbreite = 0,5 mm, z = 350 kg/m<sup>3</sup>, w/z = 0,5

Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Gehalt		0 l/m <sup>3</sup> Beton		7,5 l/m <sup>3</sup> Beton		15 l/m <sup>3</sup> Beton		Differenz			
								7,5-0		15-0	
Tiefe	Prüf- körper	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
cm	Nr.1)	mg/kg Zement									
0-1	21/23/25	18,8	377,6	12,1	521	806,1	6032	-6,7	143,4	787,3	5654,4
	22/24/26	17,5	1320	510,5	3475	927	6406	493	2155	909,5	5086
3-4	21/23/25	21,5	374	10,8	1732	752,3	4895	-10,7	1358	730,8	4521
	22/24/26	8,2	123,5	248,5	604,9	940,4	4776	240,4	481,4	932,3	4652,5
5-6	21/23/25	24,2	504,7	16,1	112,6	933,7	3038	-8,1	-392,1	909,5	2533,3
	22/24/26	17,5	245,1	255,3	1939	665	3133	237,8	1693,9	647,5	2887,9

1) die erste Zahl bezieht sich auf Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gehalt = 0 l/m<sup>3</sup>, die zweite auf 7,5 l/m<sup>3</sup> und die dritte auf 15 l/m<sup>3</sup>



Tabelle A5: Vergleich der Nitrit und Nitratkonzentrationen in mg/l in gerissenen und ungerissenen Bereichen  
 Ribbreiten:  $w = 0,3$  mm und  $w = 0,5$  mm,  $z = 350$  kg/m<sup>3</sup>,  $w/z = 0,5$

Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Gehalt		0 l/m <sup>3</sup> Beton		7,5 l/m <sup>3</sup> Beton		15 l/m <sup>3</sup> Beton		Differenz			
Tiefe	Prüf- körper cm	NO <sub>2</sub> -	NO <sub>3</sub> -	NO <sub>2</sub> -	NO <sub>3</sub> -	NO <sub>2</sub> -	NO <sub>3</sub> -	7,5-0		15-0	
								NO <sub>2</sub> -	NO <sub>3</sub> -	NO <sub>2</sub> -	NO <sub>3</sub> -
mg/kg Zement											
ungerissener Bereich, ohne Auswaschung, $w = 0,3$ mm											
0-1	17/18/19	1)	1)	483,6	3109	1182	4046	483,6	3109	1182	4046
3-4		13,4	1)	638,1	3034	1290	4573	624,7	3034	1276,6	4573
Ribbereich, ohne Auswaschung, $w = 0,3$ mm											
0-1	17/18/19	16,1	650	550,8	2749	953,8	3683	534,7	2099	937,7	3033
3-4		6,7	528,3	436,6	2232	799,3	3623	429,9	1703,7	792,6	3094,7
ungerissener Bereich, Auswaschung, $w = 0,3$ mm											
0-1	16/14/12	10,8	657,2	698,6	5505	913,5	8305	687,8	4829,8	902,7	7647,8
3-4		9,4	121,6	604,5	3080	1290	6051	595,1	2958,4	1280,6	5929,4
0-1	15/13/11	21,5	1046	745,6	5308	2593	7784	724,1	4262	2571,5	6738
3-4		26,9	n. b.	302,3	2816	832,9	7473	275,4	2816	806	7473
Ribbereich, Auswaschung, $w = 0,3$ mm											
0-1	16/14/12	14,8	248,7	382,9	2439	738,9	3839	368,1	2190,3	724,1	3590,3
3-4		14,8	786,1	306,3	1333	651,6	2748	291,5	546,9	636,8	1961,9
0-1	15/13/11	18,8	512	517,2	2660	1088	4173	498,4	2148	1069,2	3661
3-4		9,4	927,7	268,7	1249	678,4	4458	259,3	321,3	669	3530,3
ungerissener Bereich, Auswaschung, $w = 0,5$ mm											
0-1	21/23/25	22,8	506,5	12,1	655,4	2361	4887	-10,7	148,9	2328,1	4380,5
3-4		24,2	1)	9,4	1)	1545	7318	-14,8	1)	1520,8	7318
0-1	22/24/26	12,1	924,1	1115	6018	846,4	4903	1102,9	5093,9	834,3	3978,9
3-4		16,1	112,6	644,8	4369	2915	4125	628,7	4256,4	2898,9	4012,4
Ribbereich, Auswaschung, $w = 0,5$ mm											
0-1	21/23/25	18,8	377,6	12,1	521	806,1	6032	-6,7	143,4	787,3	5654,4
3-4		21,5	374	10,8	1732	752,3	4895	-10,7	1358	730,8	4521
0-1	22/24/26	17,5	1320	510,5	3475	927	6406	493	2155	909,5	5086
3-4		8,1	123,5	248,5	604,9	940,4	4776	240,4	481,4	932,3	4652,5

- 1) Menge unterhalb der Nachweisgrenze  
 2) die erste Zahl bezieht sich auf Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gehalt = 0 l/m<sup>3</sup>,  
 die zweite auf 7,5 l/m<sup>3</sup> und die dritte auf 15 l/m<sup>3</sup>  
 n.b.: nicht bestimmt

Tabelle A6: Maximale Tiefen der Korrosionsnarben

Balken Nr.	Rißbreite	Inhibitorgehalt	max. Tiefe der Korrosionsnarben
	mm	l/m <sup>3</sup> Beton	mm
LL15	0,3	0	0,2
LL16		0	0,2
LL13		7,5	0,35
LL14		7,5	0,4
LL11		15	0,65
LL12		15	0,45
LL171)	0,3	0	0,15
LL181)		7,5	0,2
LL191)		15	0,1
LL21	0,5	0	0,5
LL22		0	0,5
LL23		7,5	0,5
LL24		7,5	(0,6)
LL25		15	0,35
LL26		15	0,4

1) Prüfkörper wurden nicht ausgewaschen

**Tabelle A7:** Ruhepotentialmessungen an der Anode und den Kathoden  
24 d nach Öffnen des Kurzschlusses waren die Versuche beendet

Balken Nr.	Inhibitorgehalt l/m <sup>3</sup> Beton	Rißbreite mm	Ruhepotential		Element- spannung
			Anode	Kathode <sup>1)</sup>	
			mV		
LL15	0	0,3	-488	-41	447
LL16	0		-428	-11	419
LL13	7,5		-589	-13	576
LL14	7,5		-549	-28	521
LL11	15		-593	-36	557
LL12	15		-472	-45	427
LL17, N	0	0,3	-466	-41	425
LL18, N	7,5		-526	-14	512
LL19, N	15		-527	-33	494
LL21	0	0,5	-569	-19	550
LL22	0		-436	-38	398
LL23	7,5		-502	-26	476
LL24	7,5		-526	-26	500
LL25	15		-412	-49	363
LL26	15		-505	-38	470

1) Mittelwert von 6 verschiedenen Meßstellen  
(jeweils beide Endstellen und Kathodenmitte)

N = Balken wurden nicht ausgewaschen

Tabelle A8: Ablauf der Beaufschlagung der Prüfkörper LL 1 bis LL 6

LL 1 : w = 0,5 mm / 7 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 2 : w = 0,3 mm / 7 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 3 : w = 0,5 mm / 3,5 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 4 : w = 0,3 mm / 3,5 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 5 : w = 0,5 mm / 0 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 6 : w = 0,3 mm / 0 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton

Tag	Tätigkeit
0	Betonieren; 48 h Feuchtraumlagerung
2	Ende der Feuchtraumlagerung
3	Reißen der Balken
11	Beginn der Messungen; Beaufschlagung mit 1 % Cl <sup>-</sup>
14	Auswaschen
16	Ende des Auswaschens; Austrocknen
17	Beaufschlagung mit 1 % Chlorid
21	Erneutes Auswaschen
32	Erneute Beaufschlagung mit 1 % Chlorid
35	Ende der Beaufschlagung mit 1 % Chlorid; Beaufschlagung mit 10 % Chlorid
42	Ende der Beaufschlagung mit 10 % Chlorid
ab 50	Mehrmaliges Auswaschen und Austrocknen (jeweils 1 Woche)

Tabelle A9: Ablauf der Beaufschlagung der Prüfkörper  
LL 11 bis LL 16 und LL21 bis LL26

LL 11 : w = 0,3 mm / 15 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 12 : w = 0,3 mm / 15 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 13 : w = 0,3 mm / 7,5 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 14 : w = 0,3 mm / 7,5 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 15 : w = 0,3 mm / 0 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 16 : w = 0,3 mm / 0 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 21 : w = 0,5 mm / 0 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 22 : w = 0,5 mm / 0 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 23 : w = 0,5 mm / 7,5 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 24 : w = 0,5 mm / 7,5 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 25 : w = 0,5 mm / 15 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 26 : w = 0,5 mm / 15 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton

Tag	Tätigkeit
0	Betonieren; 48 h Feuchtraumlagerung
2	Ende der Feuchtraumlagerung
3	Reißen der Balken
28	Beginn der 1. Auswaschphase
30	Ende der 1. Auswaschphase; Austrocknen
35	Beginn der 2. Auswaschphase
37	Ende der 2. Auswaschphase; Austrocknen
42	Beginn der 3. Auswaschphase
44	Ende der 3. Auswaschphase; Austrocknen
49	Beginn der 4. Auswaschphase
51	Ende der 4. Auswaschphase; Austrocknen
56	Wöchentlicher Beaufschlagungsrythmus mit 3 % Cl <sup>-</sup> . Jeweils 1tägige Chloridbeaufschlagung und anschließend 6 Tage Trockenphase

Tabelle A10: Ablauf der Beaufschlagung der Prüfkörper LL 17 bis LL 19

LL 17 : w = 0,3 mm / 0 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 18 : w = 0,3 mm / 7,5 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton  
 LL 19 : w = 0,3 mm / 15 l Inhibitor/m<sup>3</sup> Beton

Tag	Tätigkeit
0	Betonieren; 48 h Feuchtraumlagerung
2	Ende der Feuchtraumlagerung
3	Rißerzeugung
56	Wöchentlicher Beaufschlagungsrythmus mit 3 % Cl <sup>-</sup> . Jeweils 1tägige Chloridbeaufschlagung und anschließend 6 Tage Trockenphase

Tabelle A11: Ermittlung des molaren Verhältnisses von Chloridkonzentration zum Inhibitor als Summe aus der Nitritkonzentration und der Nitratkonzentration mit Auswaschen im Ribbereich in Höhe der Bewehrungslage

Prüf- körper	Nitrit	Nitrat	$\Sigma$	Chlorid	Chlorid
	m mol/kg Zement				Nitrit + Nitrat
Ribbreite = 0,3 mm; Inhibitorzugabe = 0 l/m <sup>3</sup> Beton					
LL6	0,1	4,2	4,3	221,7	51,2
LL15	0,2	15	15,2	299,4	19,7
LL16	0,3	12,7	13	280,4	21,6
Ribbreite = 0,5 mm; Inhibitorzugabe = 0 l/m <sup>3</sup> Beton					
LL5	0,2	8,4	8,6	238,7	27,6
LL21	0,5	6,0	6,5	233,1	35,9
LL22	0,2	2,0	2,2	214,1	98,8
Ribbreite = 0,3 mm; Inhibitorzugabe = 3,5 l/m <sup>3</sup> Beton					
LL4	5,5	7,5	13	240,6	18,5
Ribbreite = 0,5 mm; Inhibitorzugabe = 3,5 l/m <sup>3</sup> Beton					
LL3	6,4	6,6	13	250,1	19,3
Ribbreite = 0,3 mm; Inhibitorzugabe = 7/7,5 l/m <sup>3</sup> Beton					
LL2	9,8	11,8	21,6	282,3	8,0
LL13	5,8	20,2	26,0	380,9	14,7
LL14	6,7	21,5	28,2	411,2	14,6
Ribbreite = 0,5 mm; Inhibitorzugabe = 7/7,5 l/m <sup>3</sup> Beton					
LL1	10	9,5	19,5	261,5	13,4
LL23	0,2	27,9	28,1	168,6	6,0
LL24	5,4	9,8	15,2	235,0	15,5
Ribbreite = 0,3 mm; Inhibitorzugabe = 15 l/m <sup>3</sup> Beton					
LL11	14,8	71,9	86,7	471,8	5,4
LL12	14,2	44,3	58,5	377,1	6,4
Ribbreite = 0,5 mm; Inhibitorzugabe = 15 l/m <sup>3</sup> Beton					
LL25	16,4	79,0	95,4	136,4	1,4
LL26	20,4	77,0	97,4	223,6	2,3

**Tabelle A12:** Ermittlung des molaren Verhältnisses von Chloridkonzentration zum Inhibitor als Summe aus der Nitritkonzentration und der Nitratkonzentration ohne Auswaschen im Rißbereich in Höhe der Bewehrungslage

Prüf- körper	Nitrit	Nitrat	$\Sigma$	Chlorid	Chlorid
	m mol/kg Zement				Nitrit + Nitrat
Rißbreite = 0,3 mm; Inhibitorzugabe = 0 l/m <sup>3</sup> Beton					
LL17	0,2	8,5	8,7	318,3	36,7
Rißbreite = 0,3 mm; Inhibitorzugabe = 7,5 l/m <sup>3</sup> Beton					
LL18	9,5	36	45,5	324	7,1
Rißbreite = 0,3 mm; Inhibitorzugabe = 15 l/m <sup>3</sup> Beton					
LL19	17,4	58,4	75,8	413,1	5,4

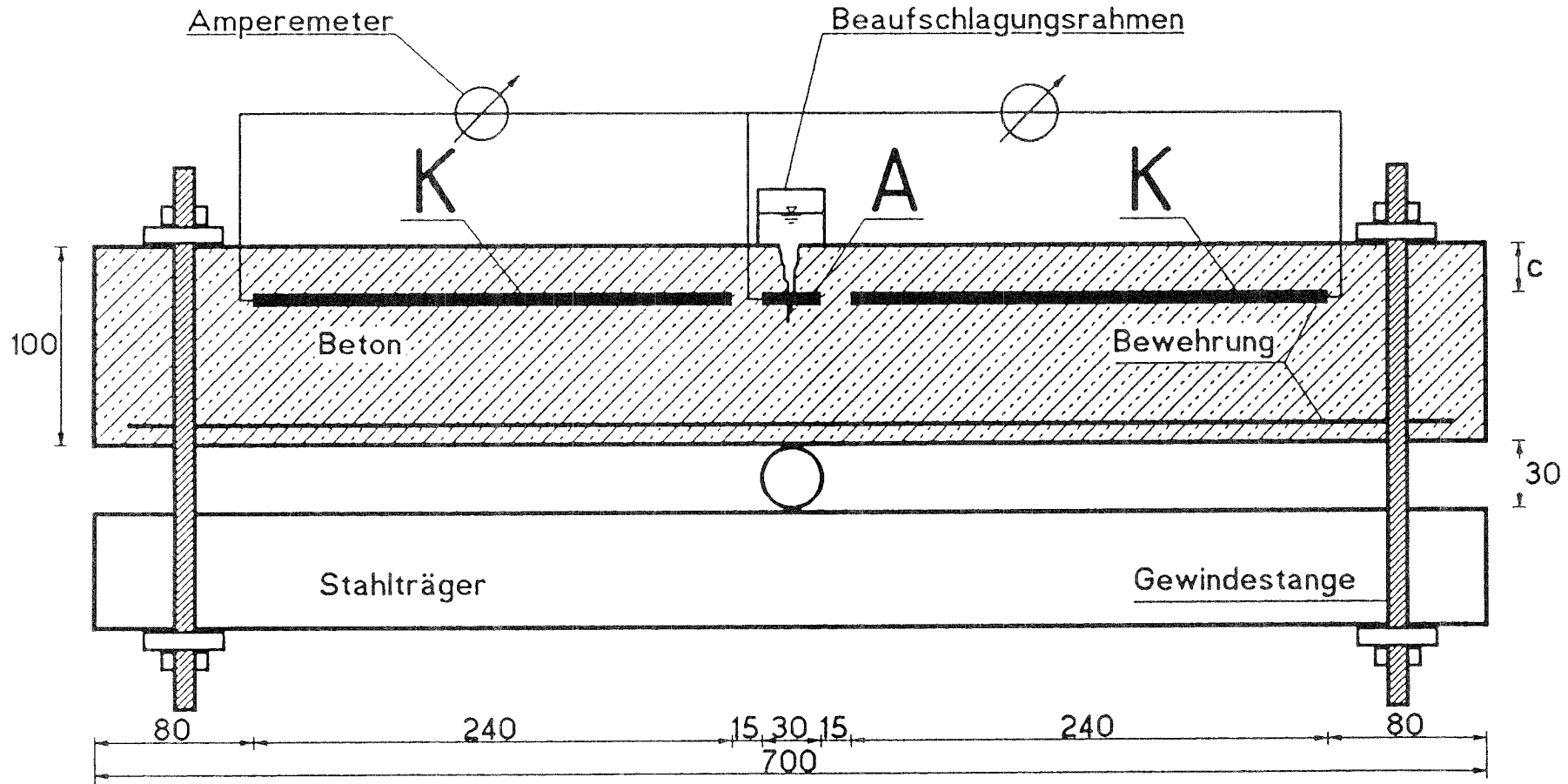


Bild B1: Versuchsaufbau



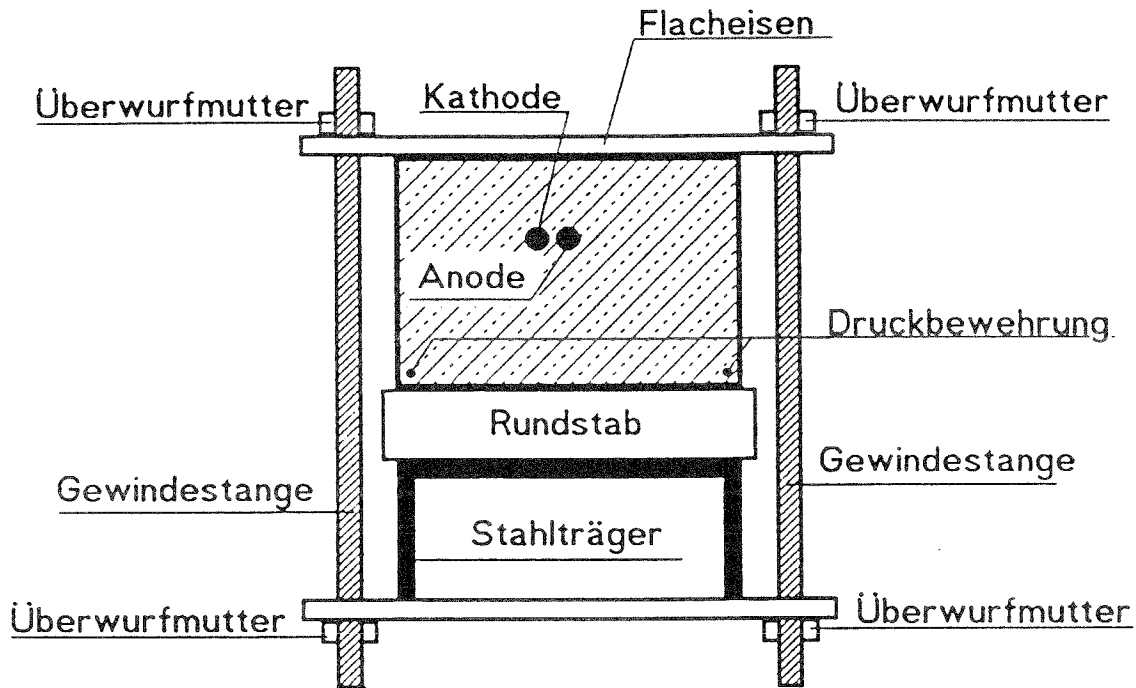


Bild B2: Versuchsaufbau; Aufsicht Balken LL1 - LL6

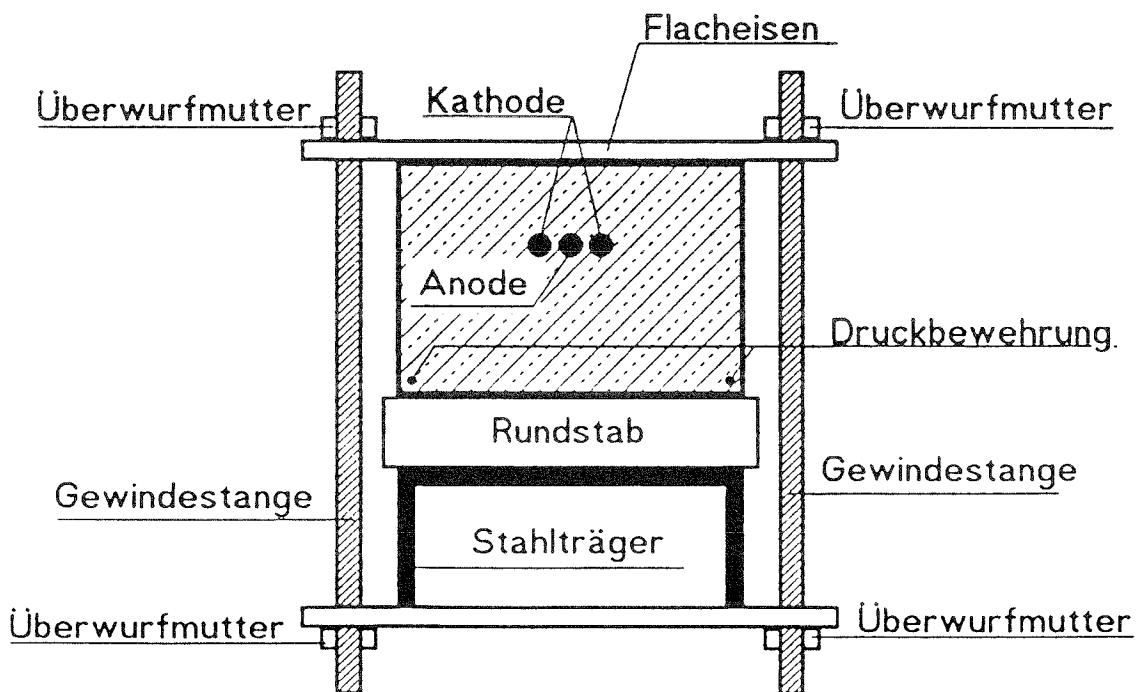
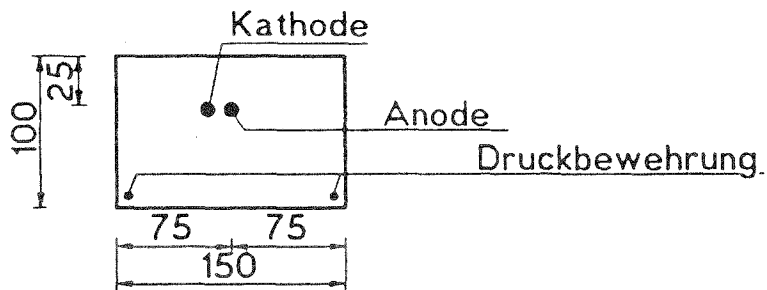
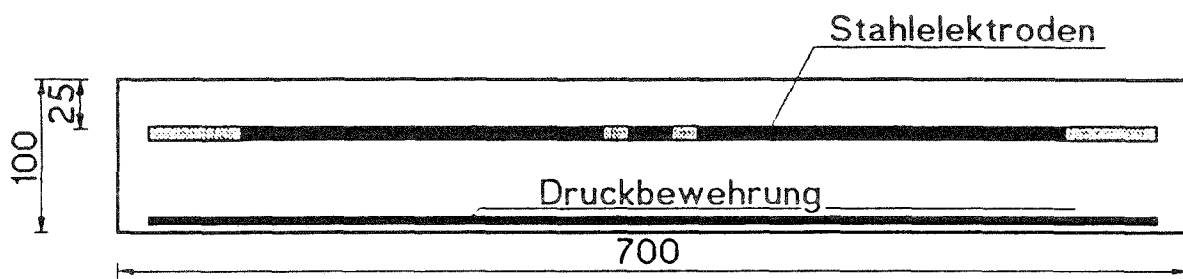


Bild B3: Versuchsaufbau; Aufsicht Balken LL11 - LL26

Schnitt A-A



b) Seitenansicht



c) Aufsicht

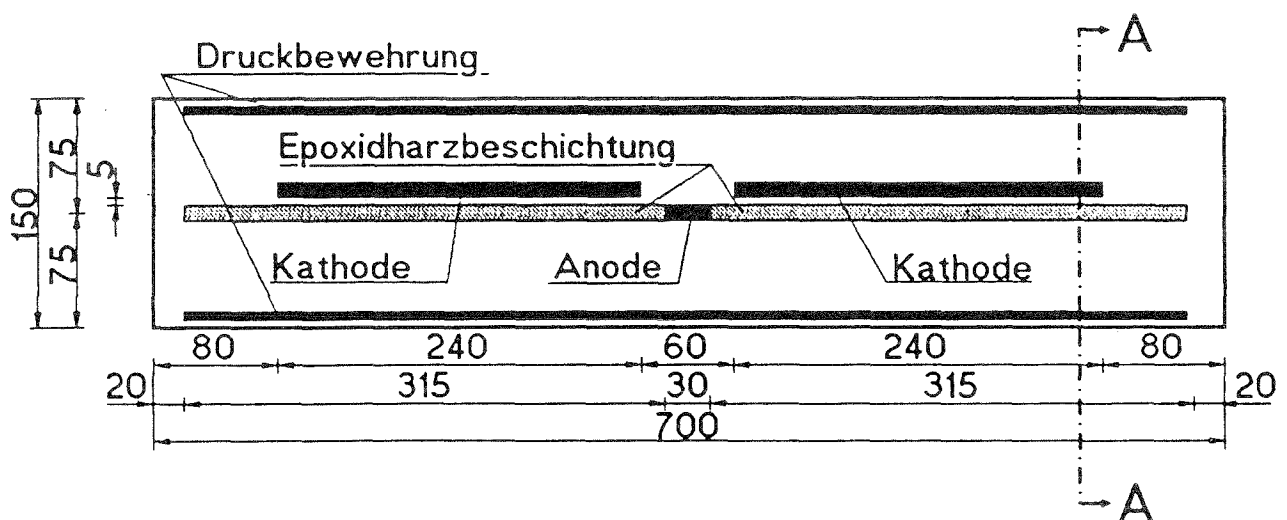
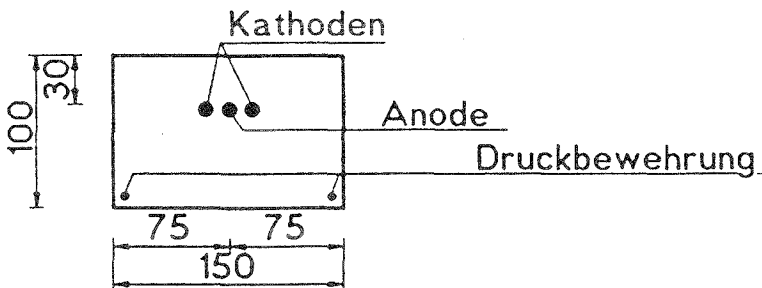
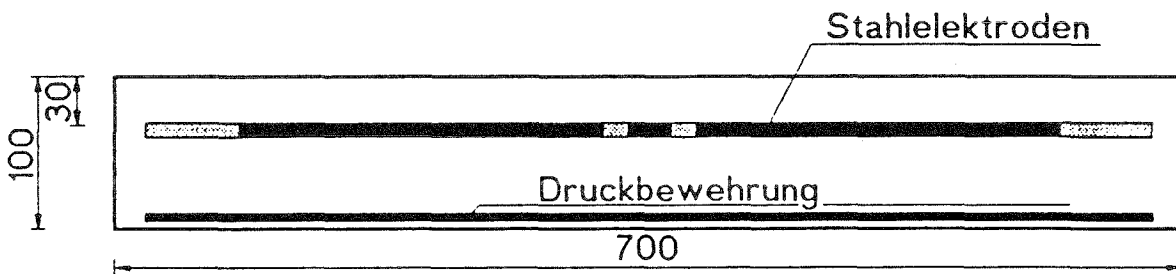


Bild B4: Bewehrungsanordnung; Balken LL1 - LL6

a) Schnitt A-A



b) Seitenansicht



c) Aufsicht

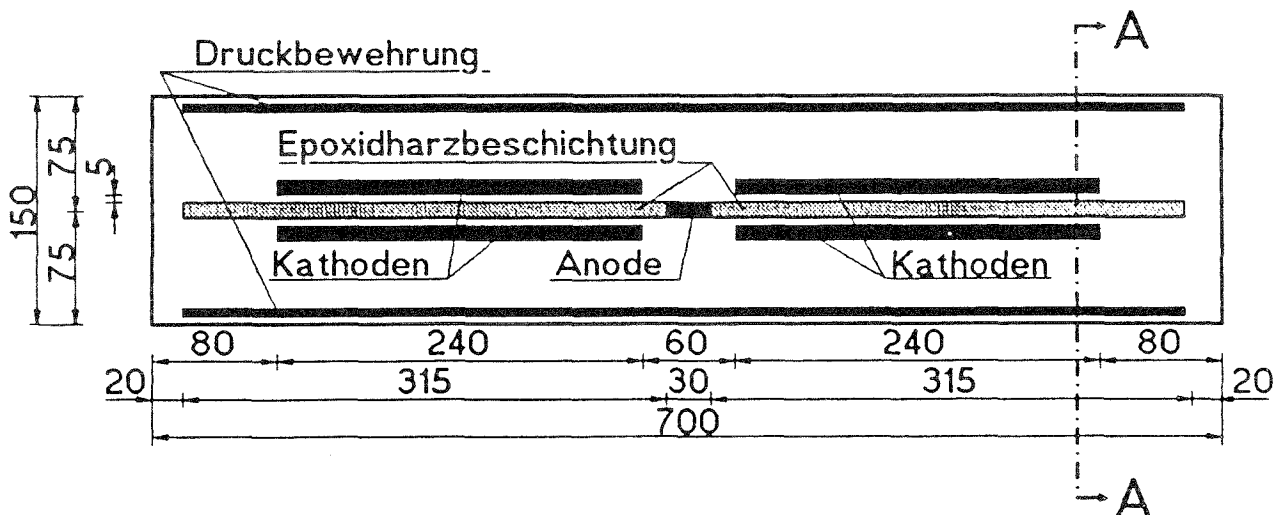


Bild B5: Bewehrungsanordnung; Balken LL11 - LL26

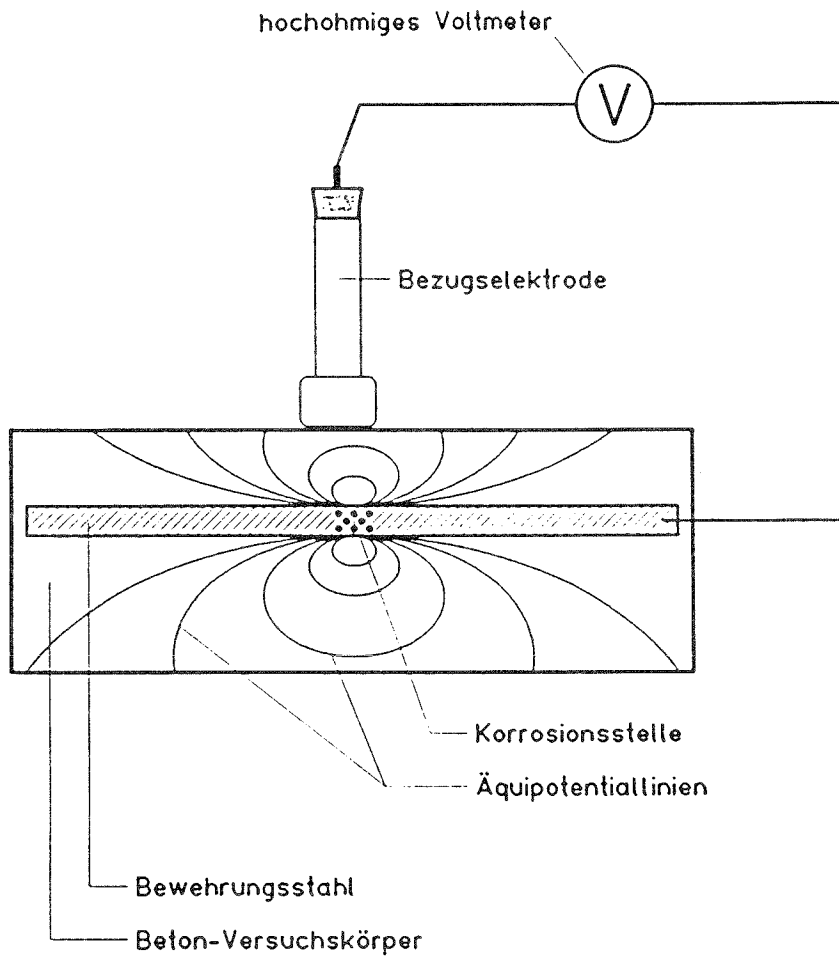


Bild B6: Schematische Darstellung der Meßanordnung bei Laborversuchen an Betonprüfkörpern zur Potentialdifferenzmessung zwischen einer Bezugselektrode und dem Bewehrungsstahl

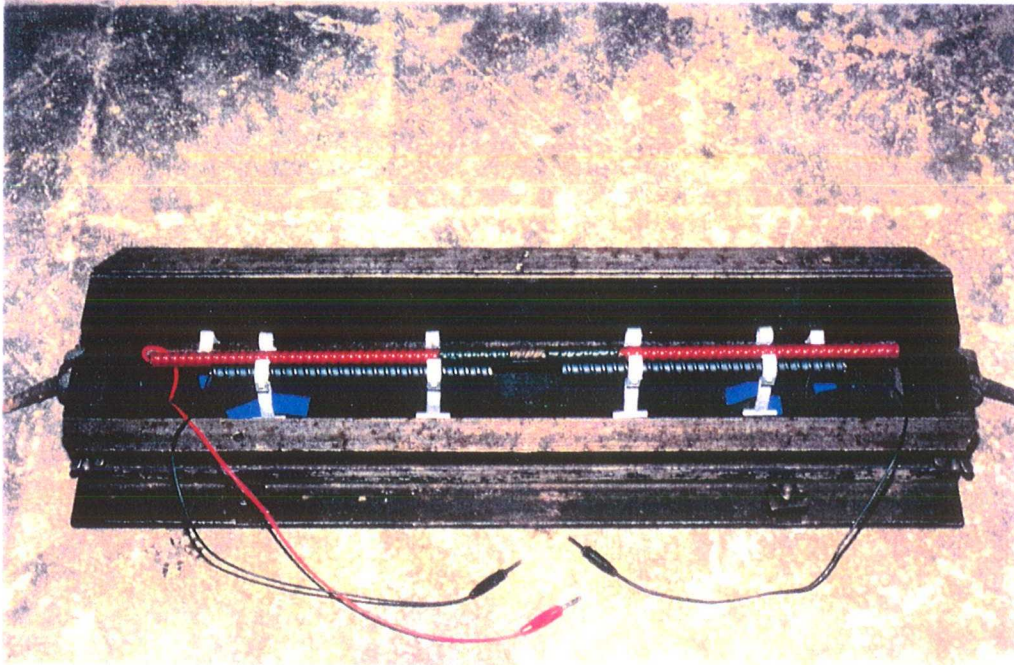


Bild B7: Versuchsbalken LL1 - LL6, Betondeckung  $c = 25$  mm

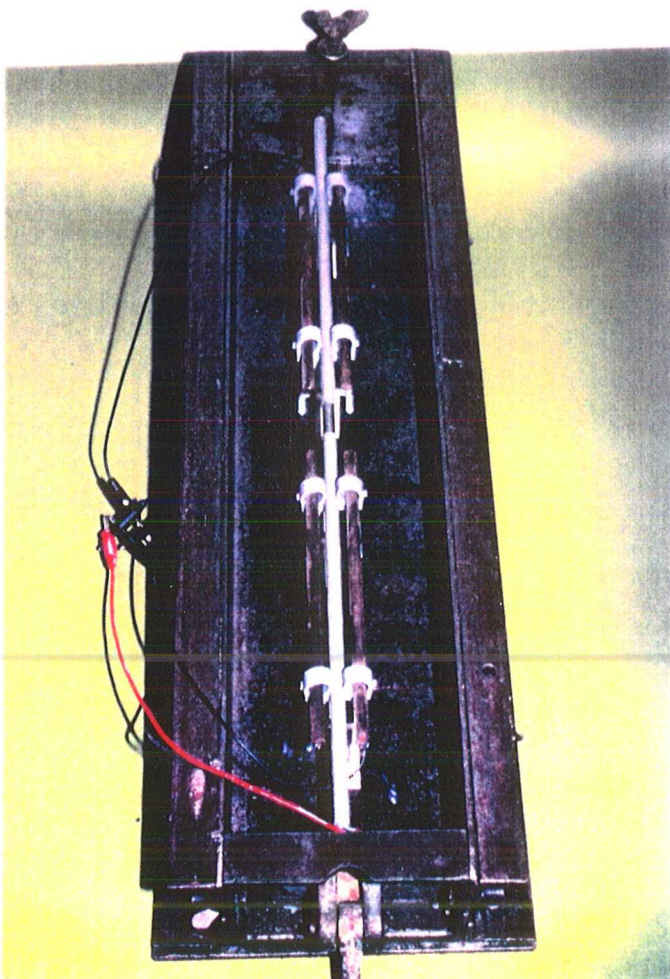


Bild B8: Versuchsbalken LL11 - LL26  
Betondeckung  $c = 30$  mm

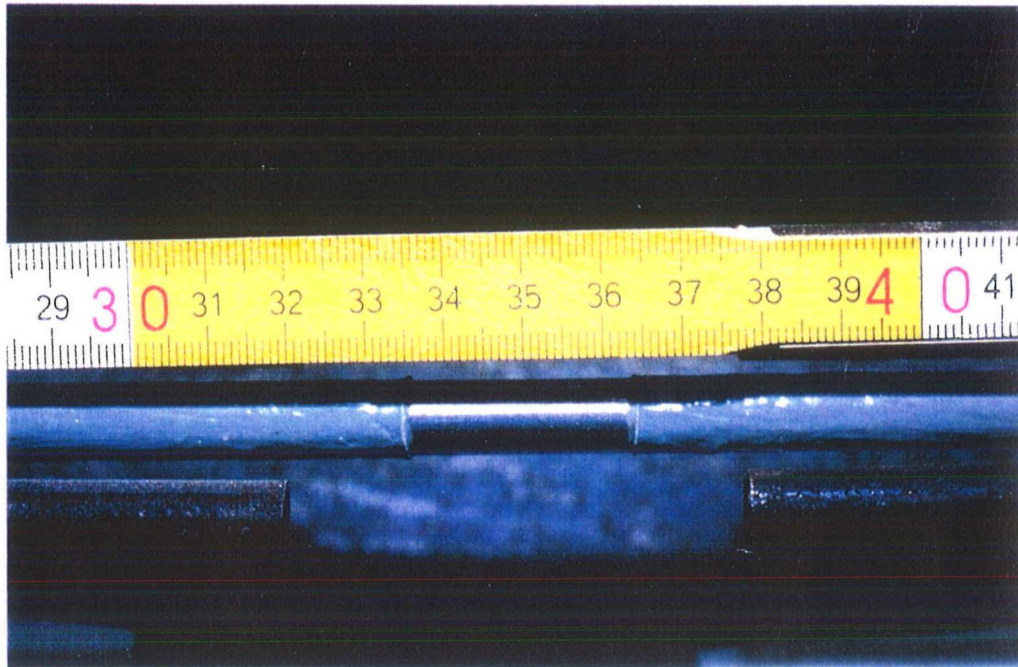


Bild B9: Elektrodenanordnung im Rißbereich

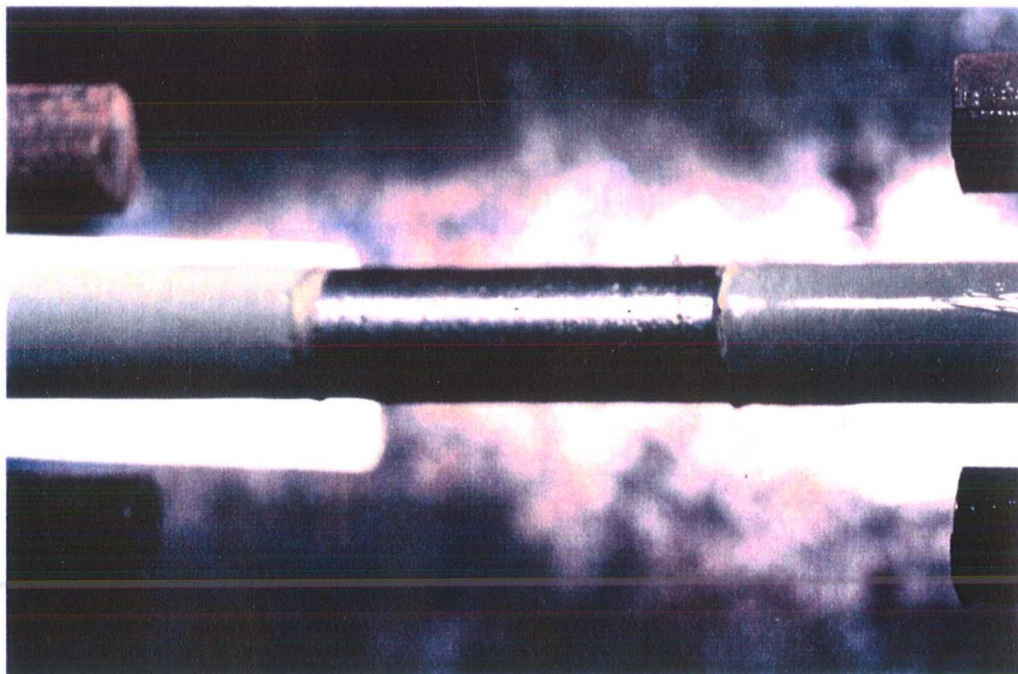


Bild B10: Anode im Rißbereich

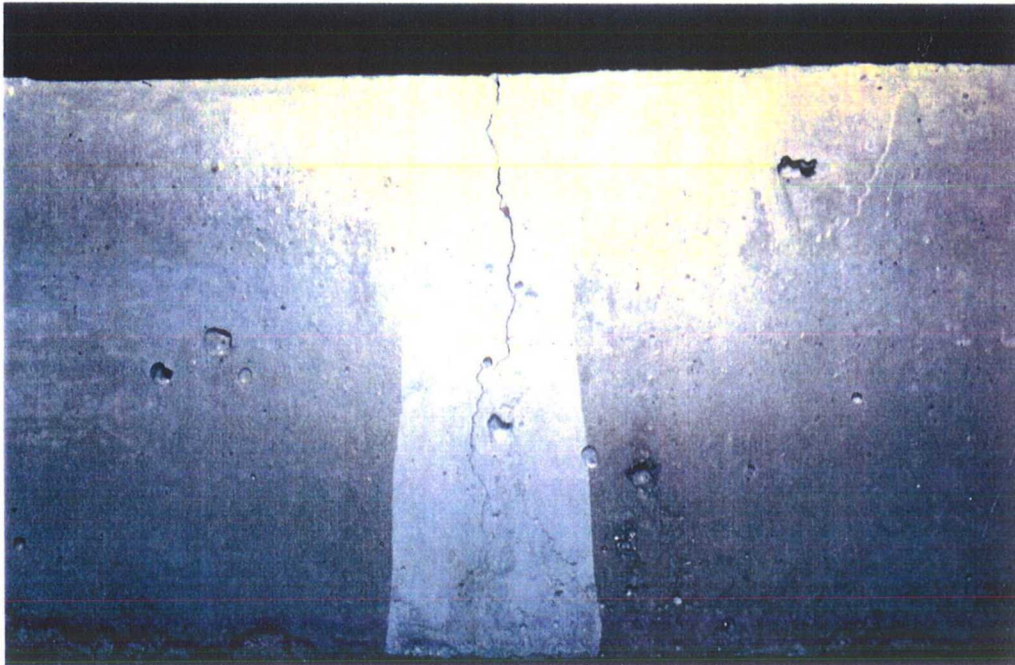


Bild B11: gerissener Balken mit Oberflächenbeschichtung auf Epoxidharzbasis;  
Rißbreite  $w = 0,3 \text{ mm}$

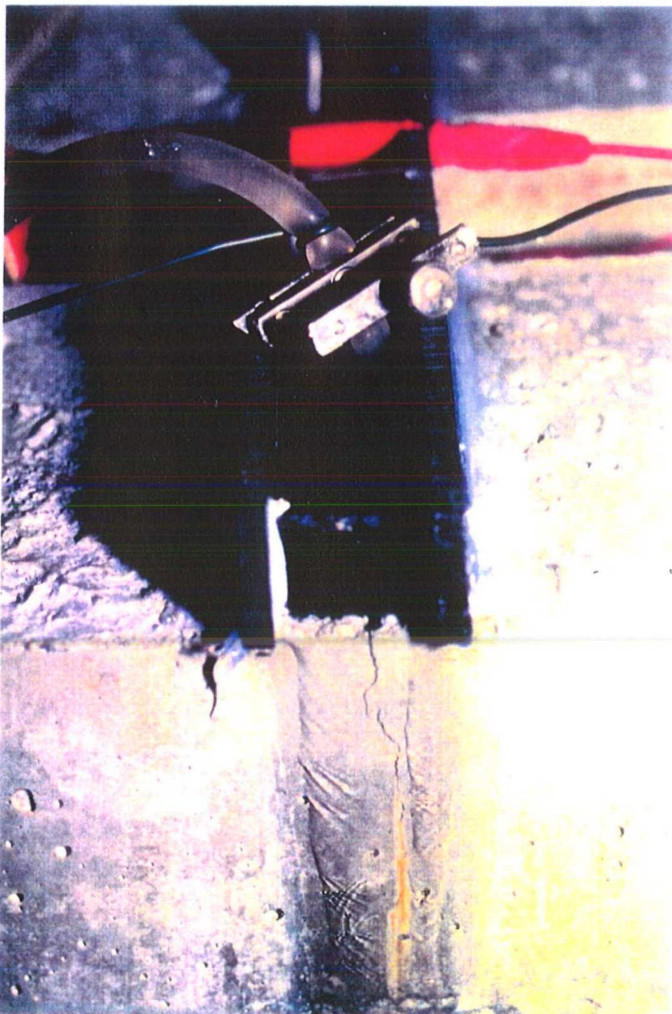


Bild B12: Wasserbeaufschlagung  
im Rißbereich

Bild B13: Auswaschen der Versuchsbalken

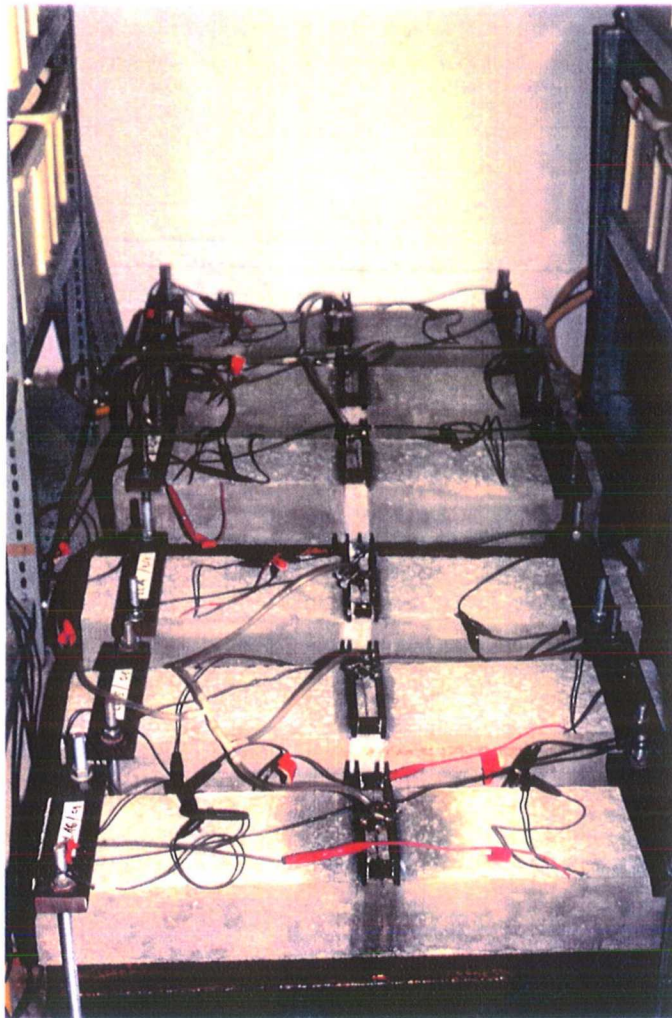
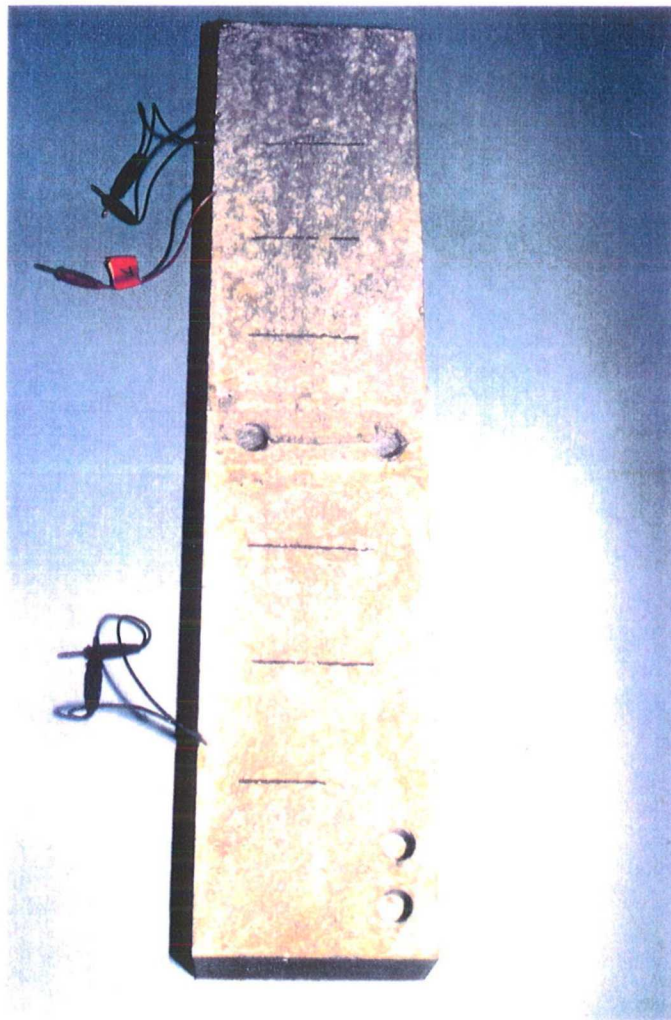




Bild B14: Entnahmestellen der Bohrproben zur Bestimmung der Ionenkonzentration



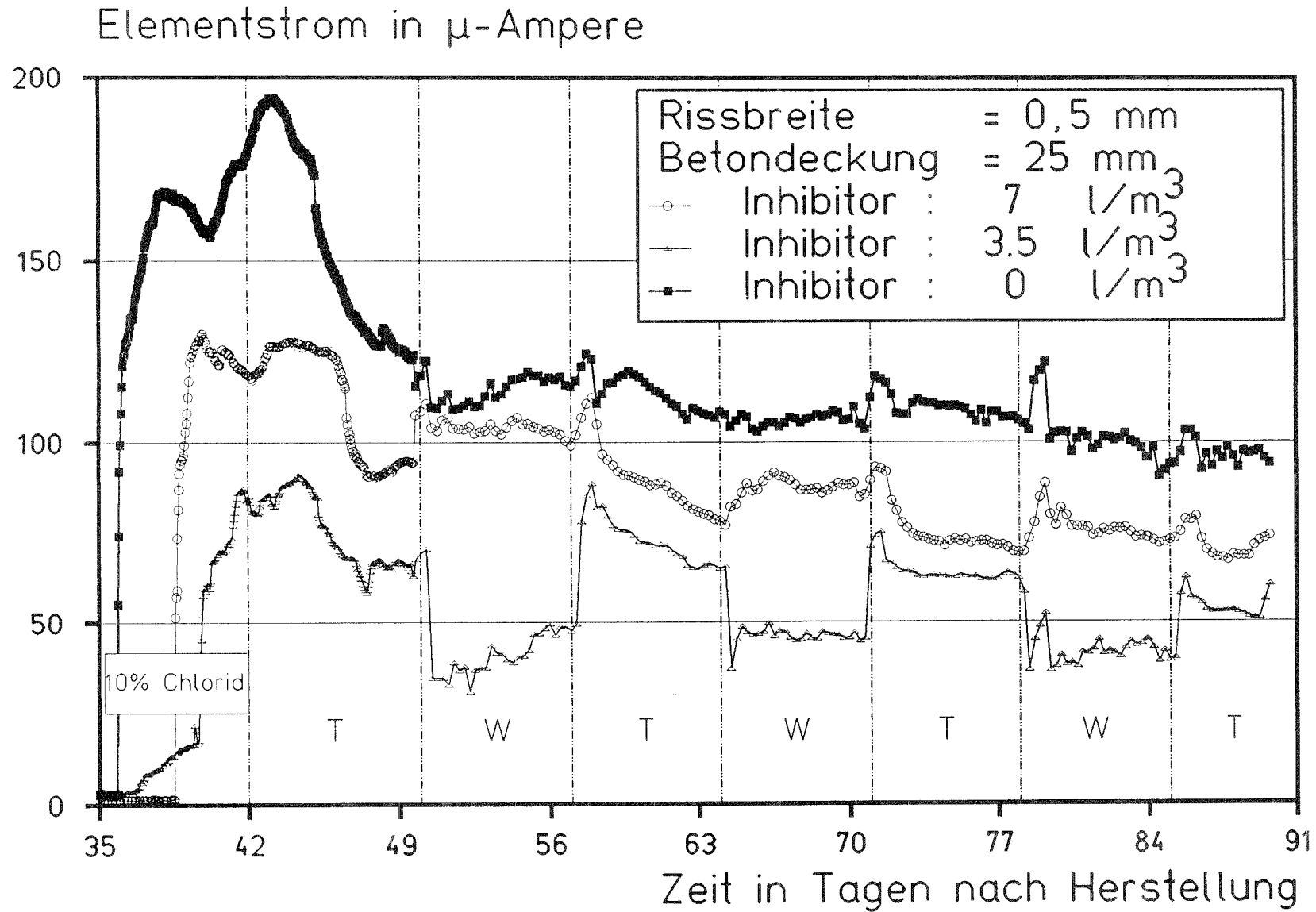


Bild B15: Einfluß des Inhibitorgehaltes  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser

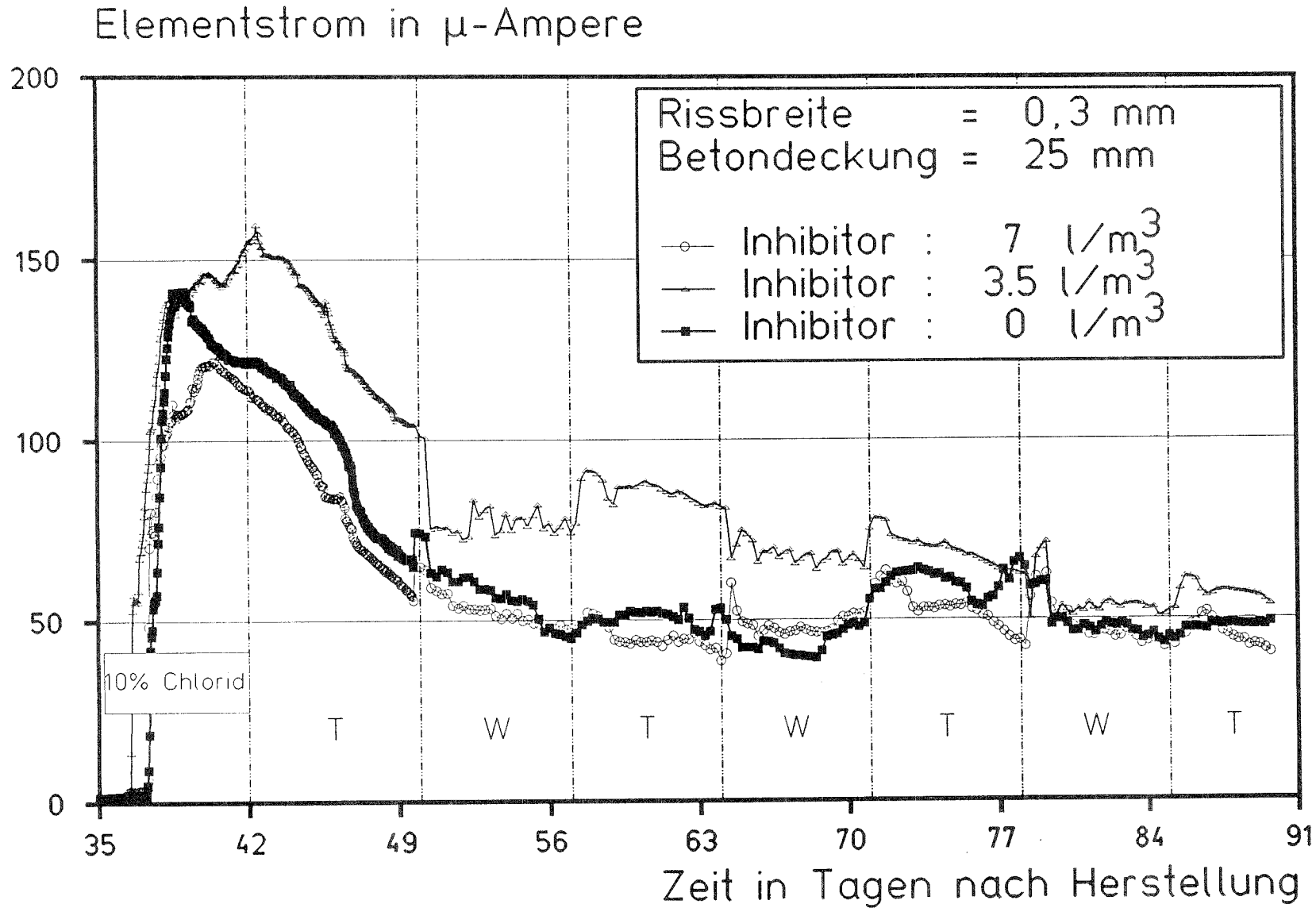
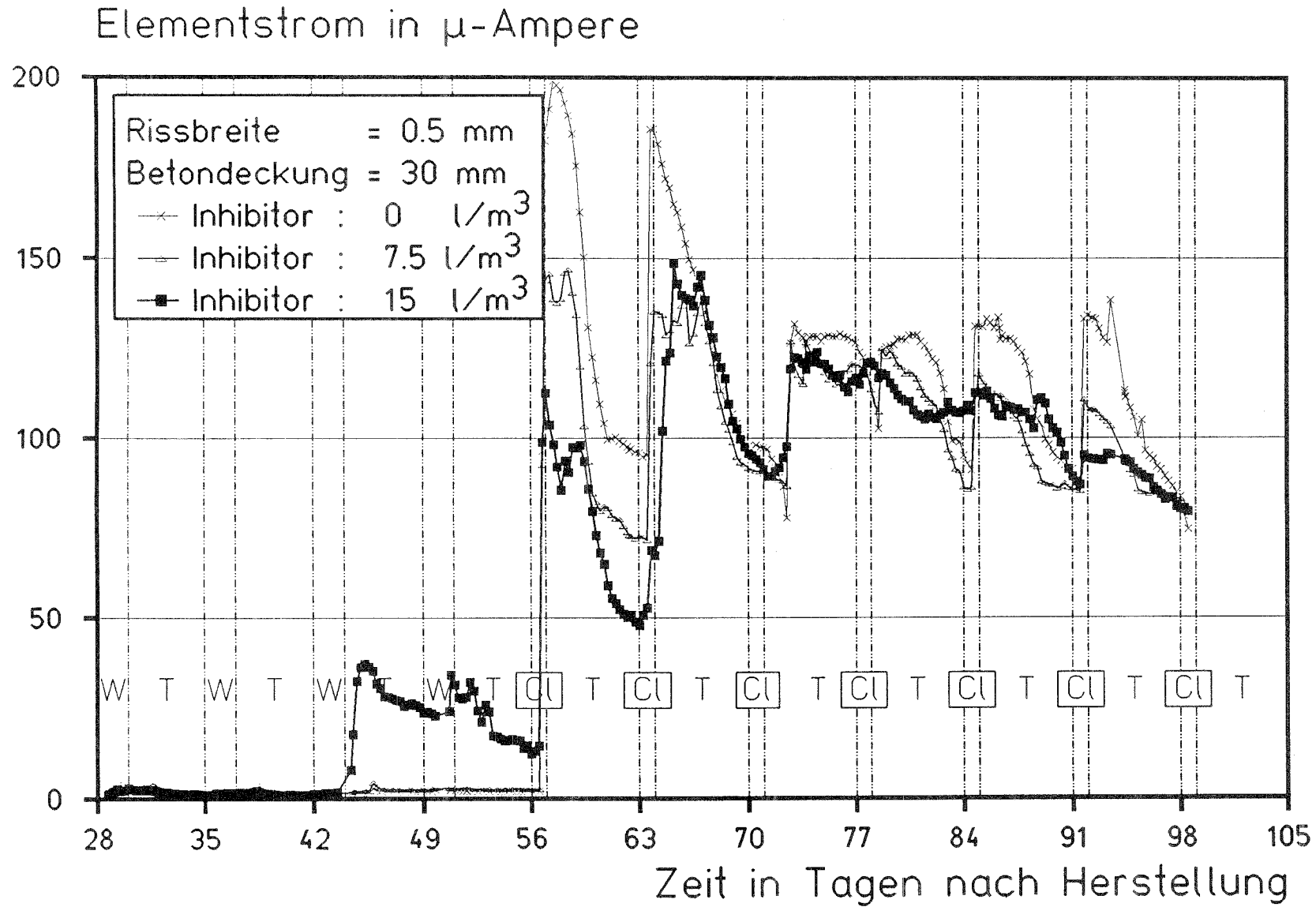
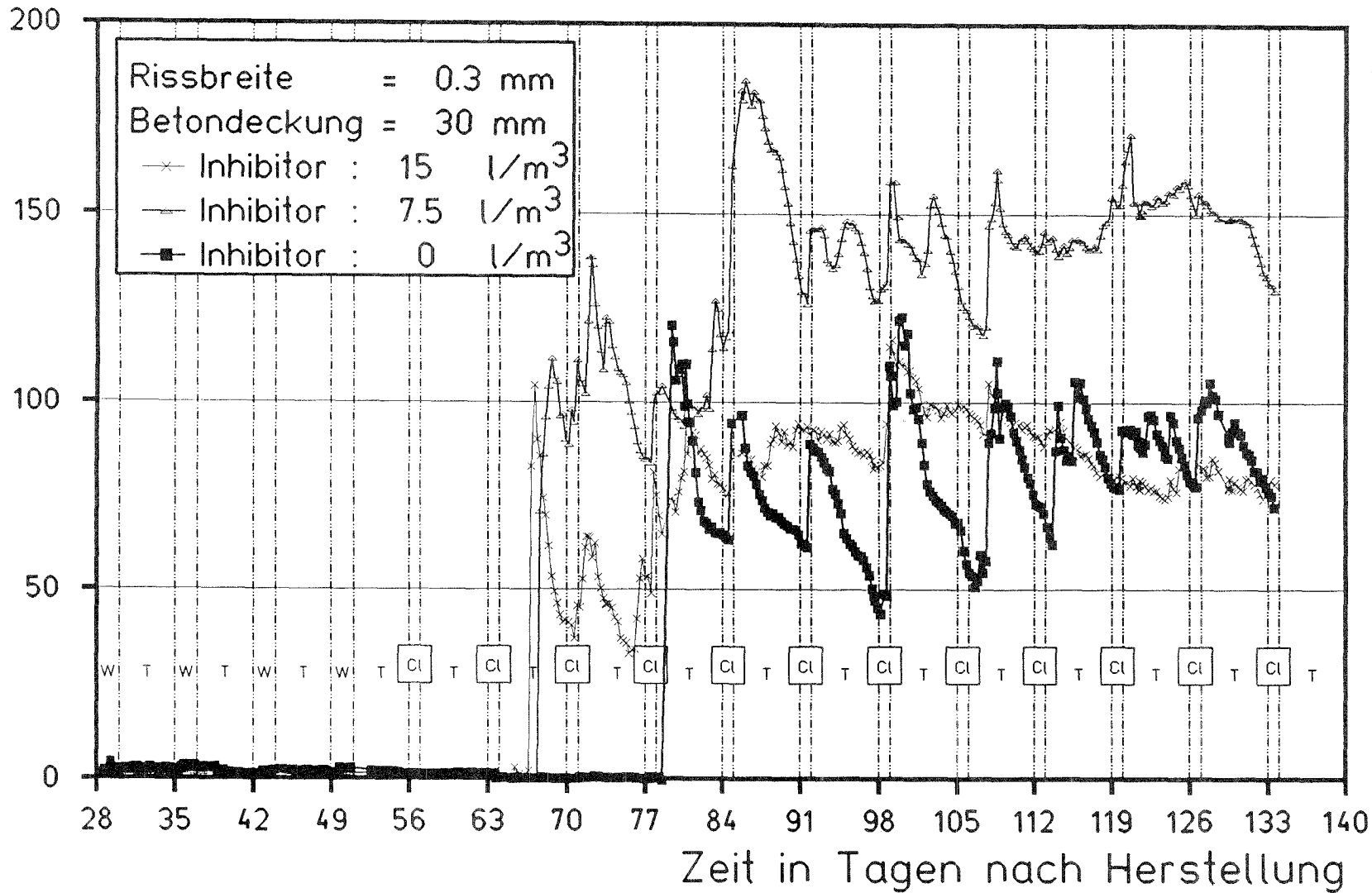


Bild B16: Einfluß des Inhibitorgehaltes  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser

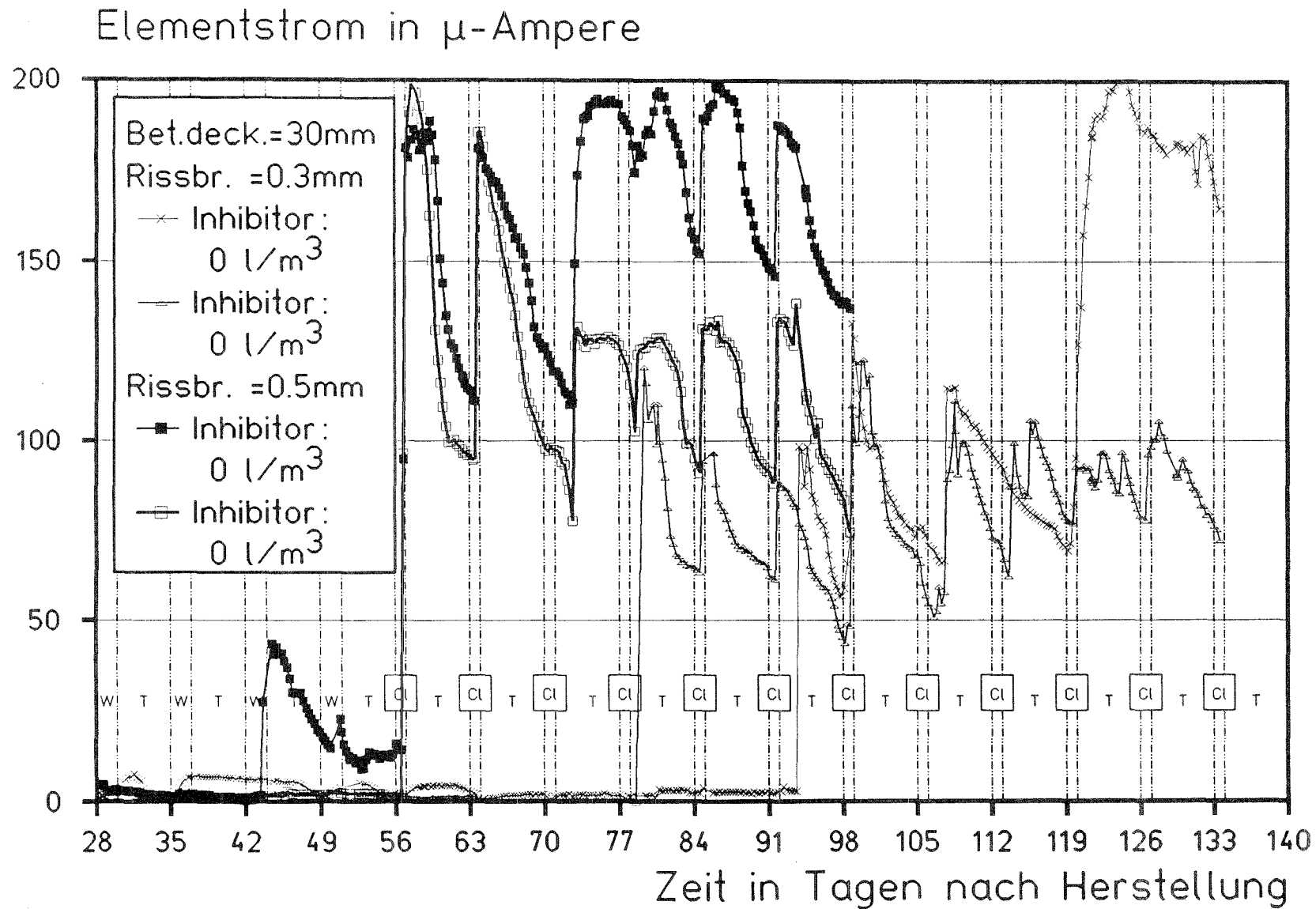


**Bild B17:** Einfluß des Inhibitorgehaltes  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung

# Elementstrom in $\mu$ -Ampere

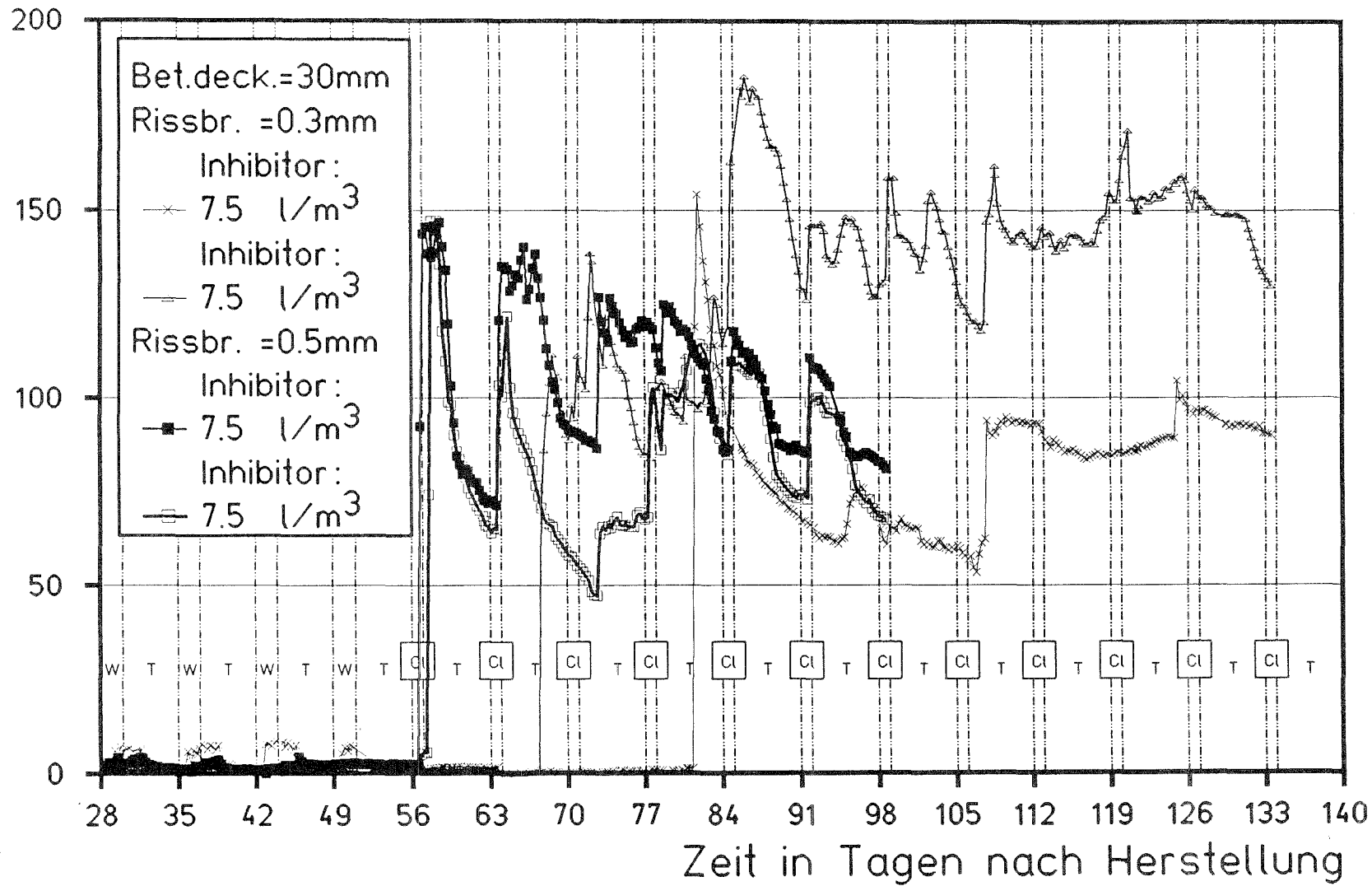


**Bild B18:** Einfluß des Inhibitorgehaltes  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung



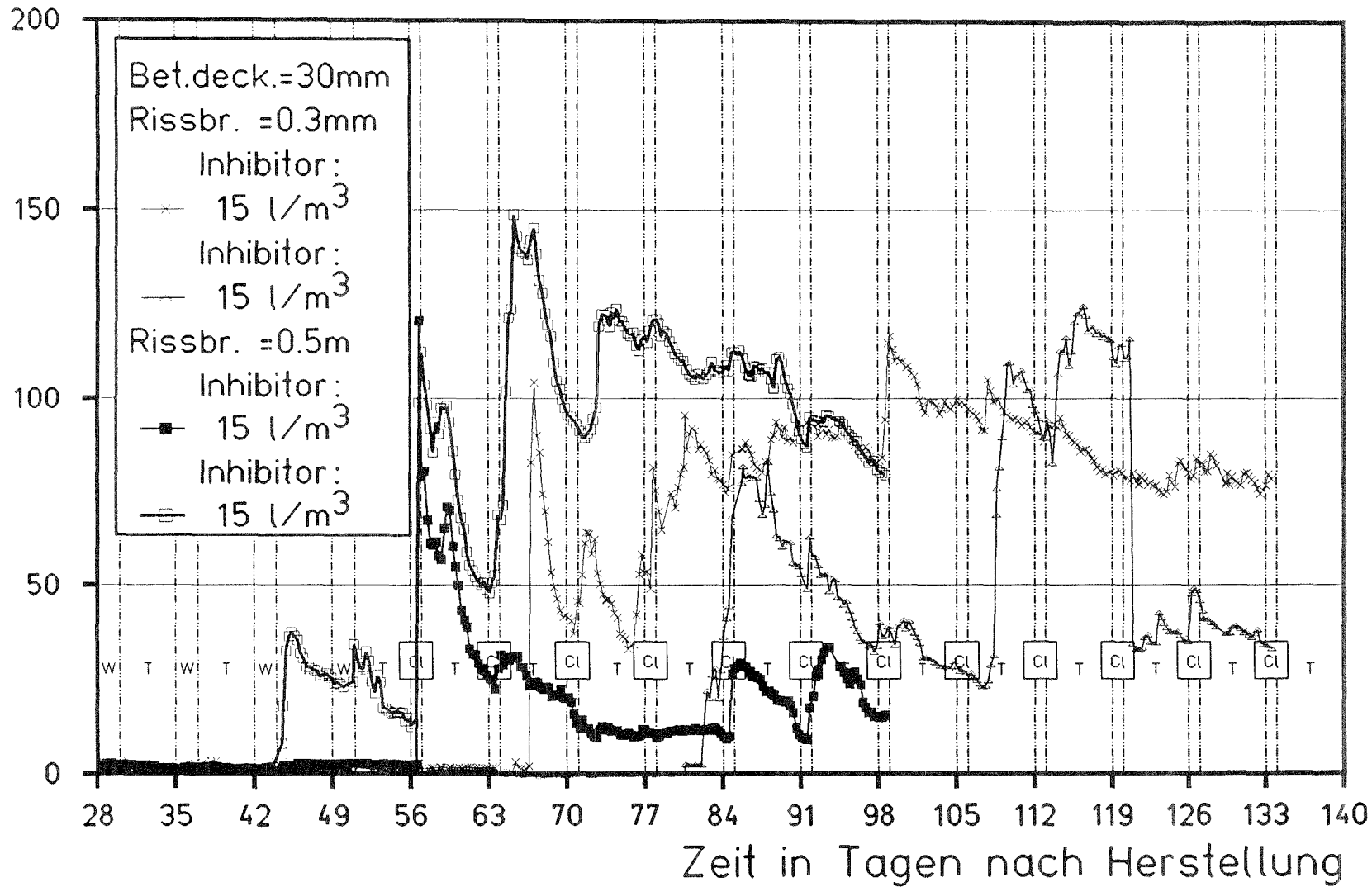
**Bild B19:** Einfluß der Rißbreite  
T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung

# Elementstrom in $\mu$ -Ampere



**Bild B20:** Einfluß der Rißbreite  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung

# Elementstrom in $\mu$ -Ampere



**Bild B21:** Einfluß der Rißbreite  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung



# Elementstrom in $\mu$ -Ampere

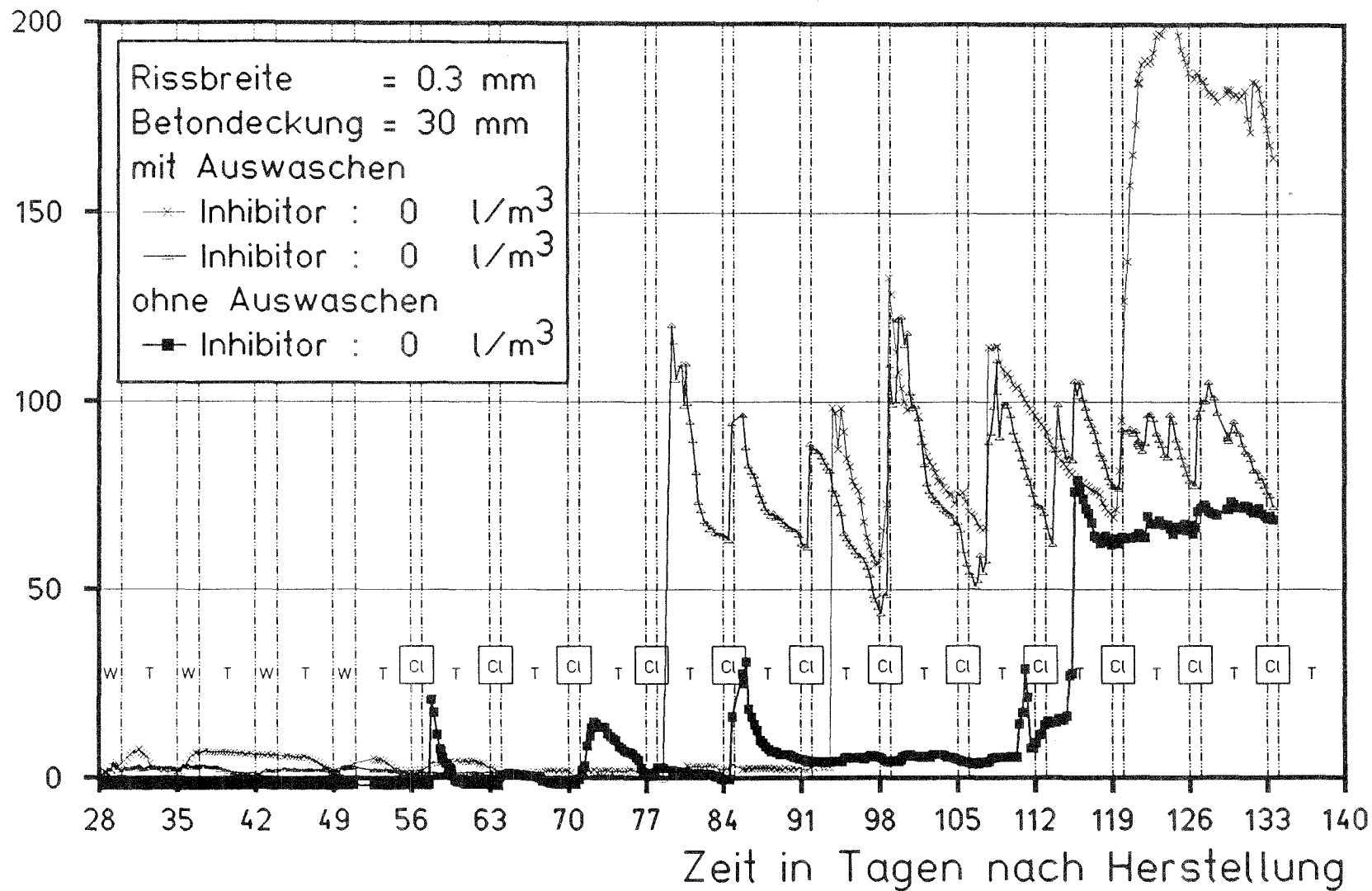


Bild B22: Einfluß des Auswaschens  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung

# Elementstrom in $\mu$ -Ampere

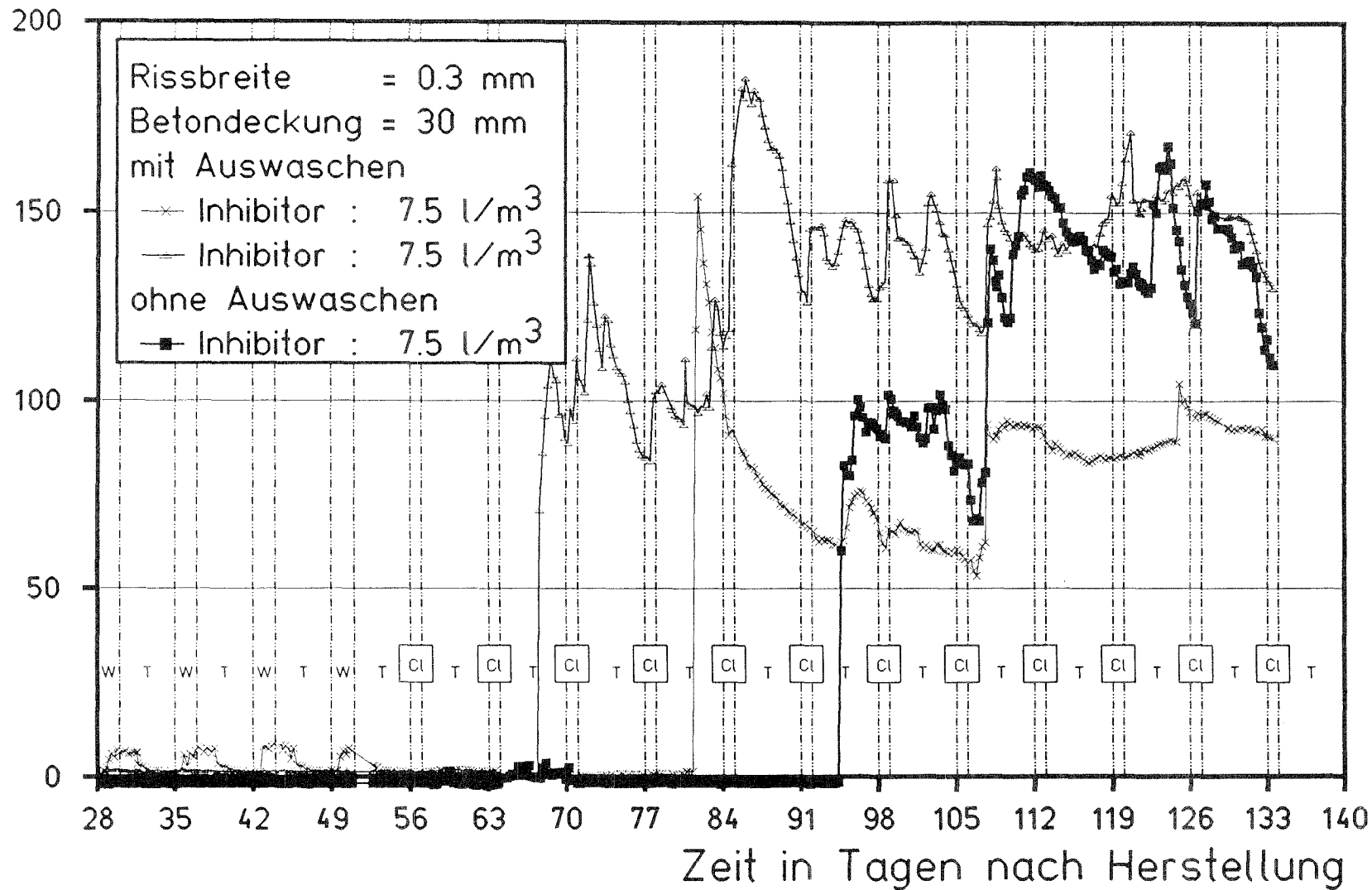


Bild B23: Einfluß des Auswaschens  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung

# Elementstrom in $\mu$ -Ampere

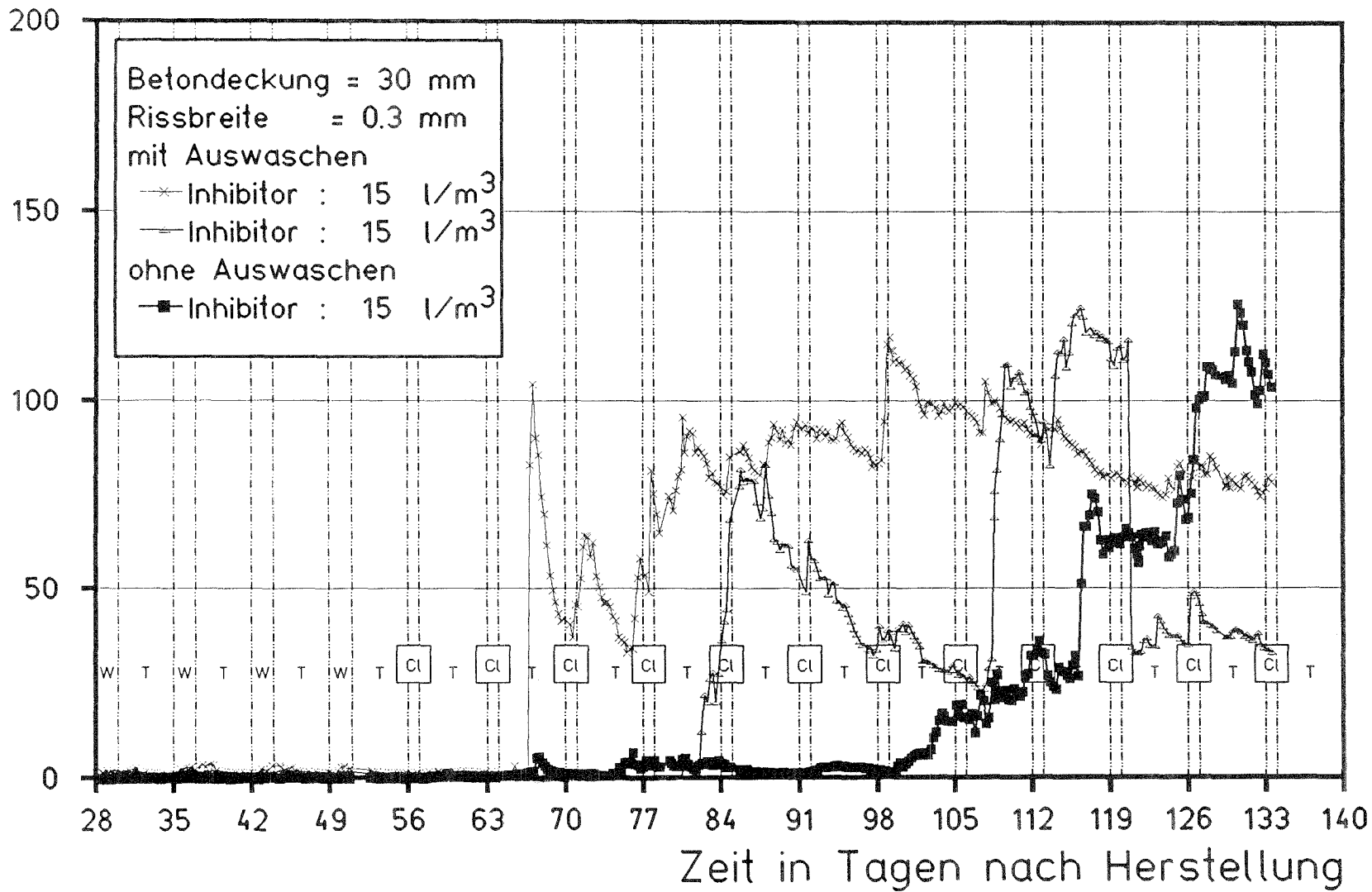


Bild B24: Einfluß des Auswaschens  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung

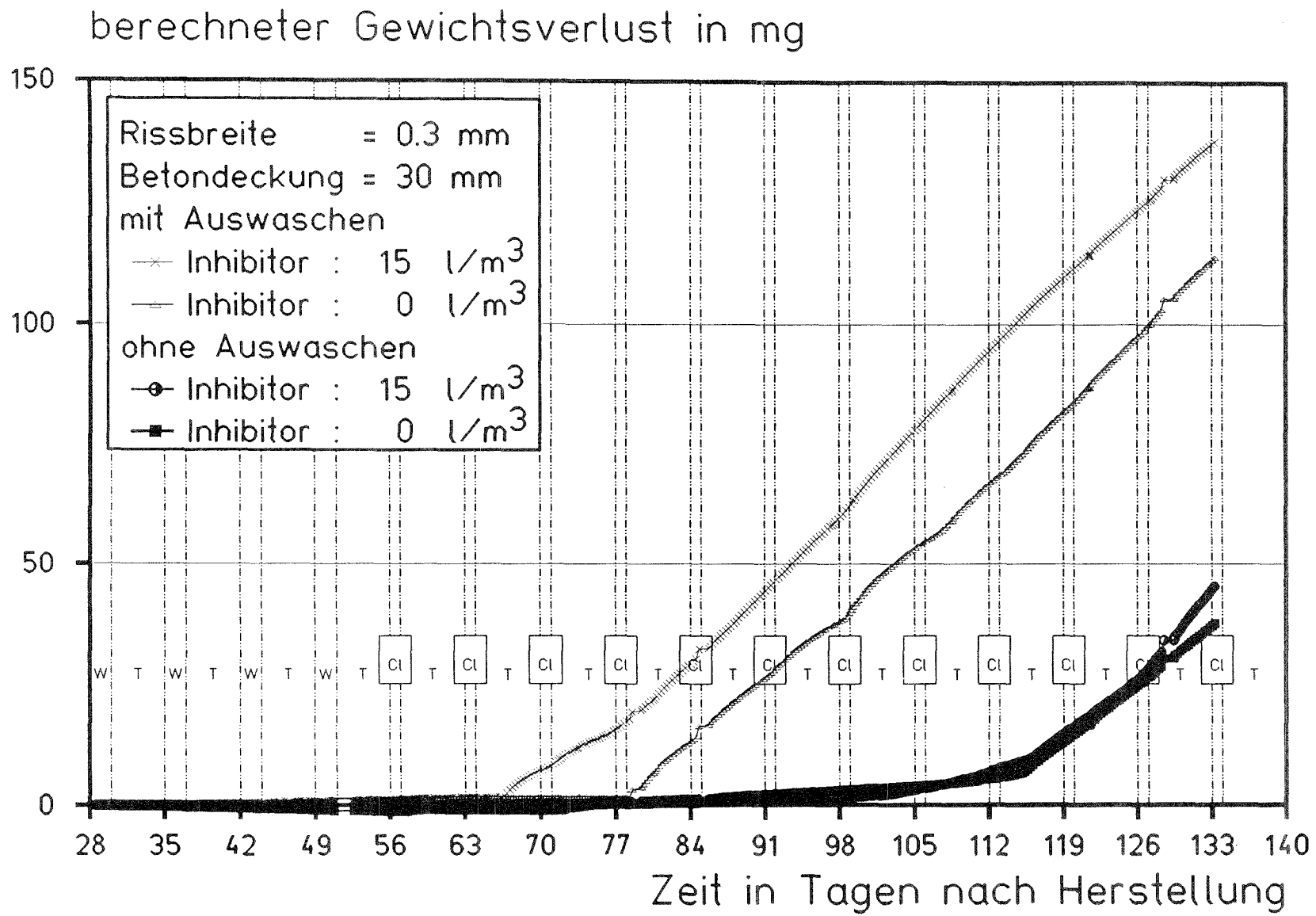


Bild B25: Einfluß des Auswaschens auf die Depassivierung  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung

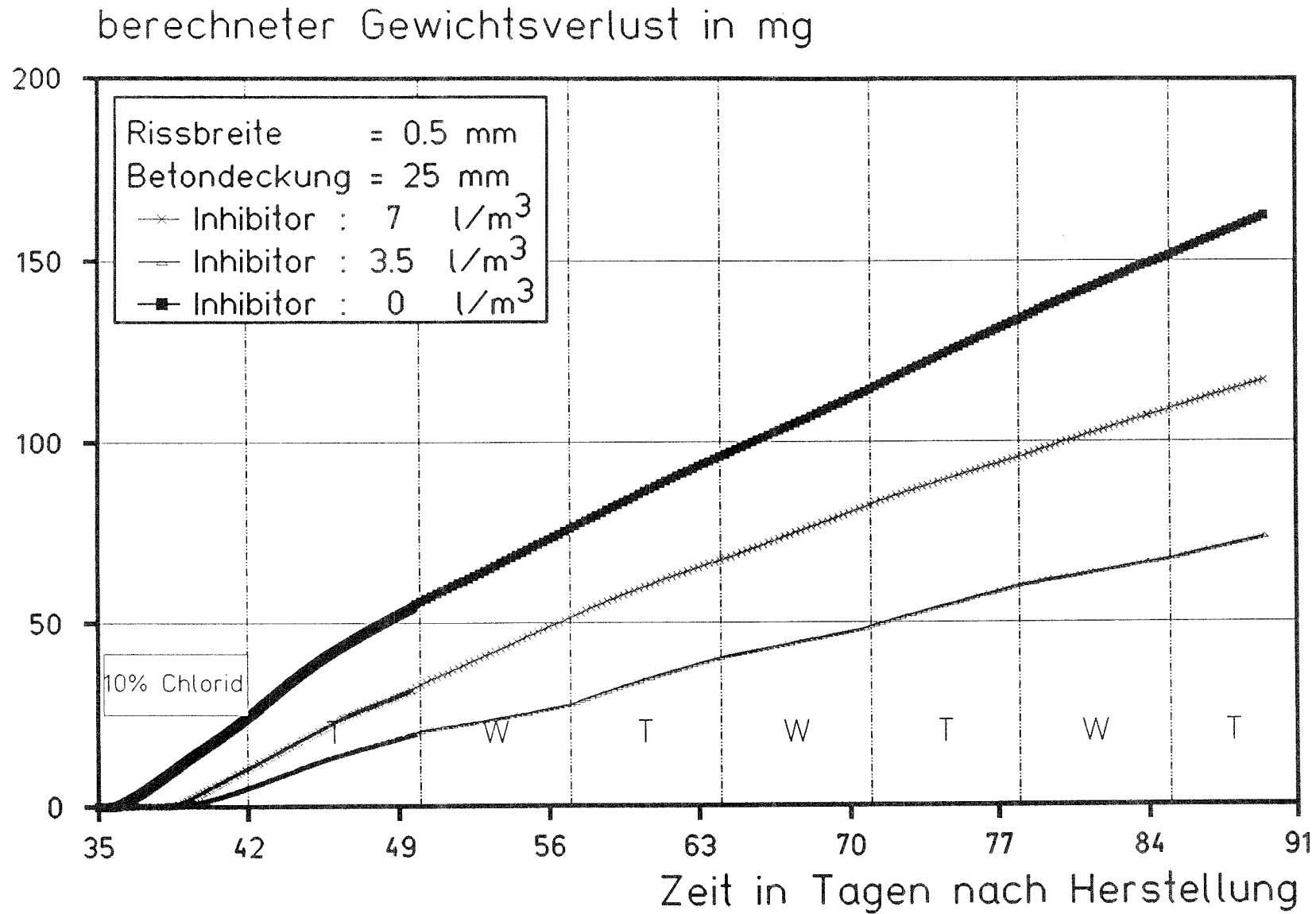


Bild B26: Einfluß des Inhibitorgehaltes  
T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser

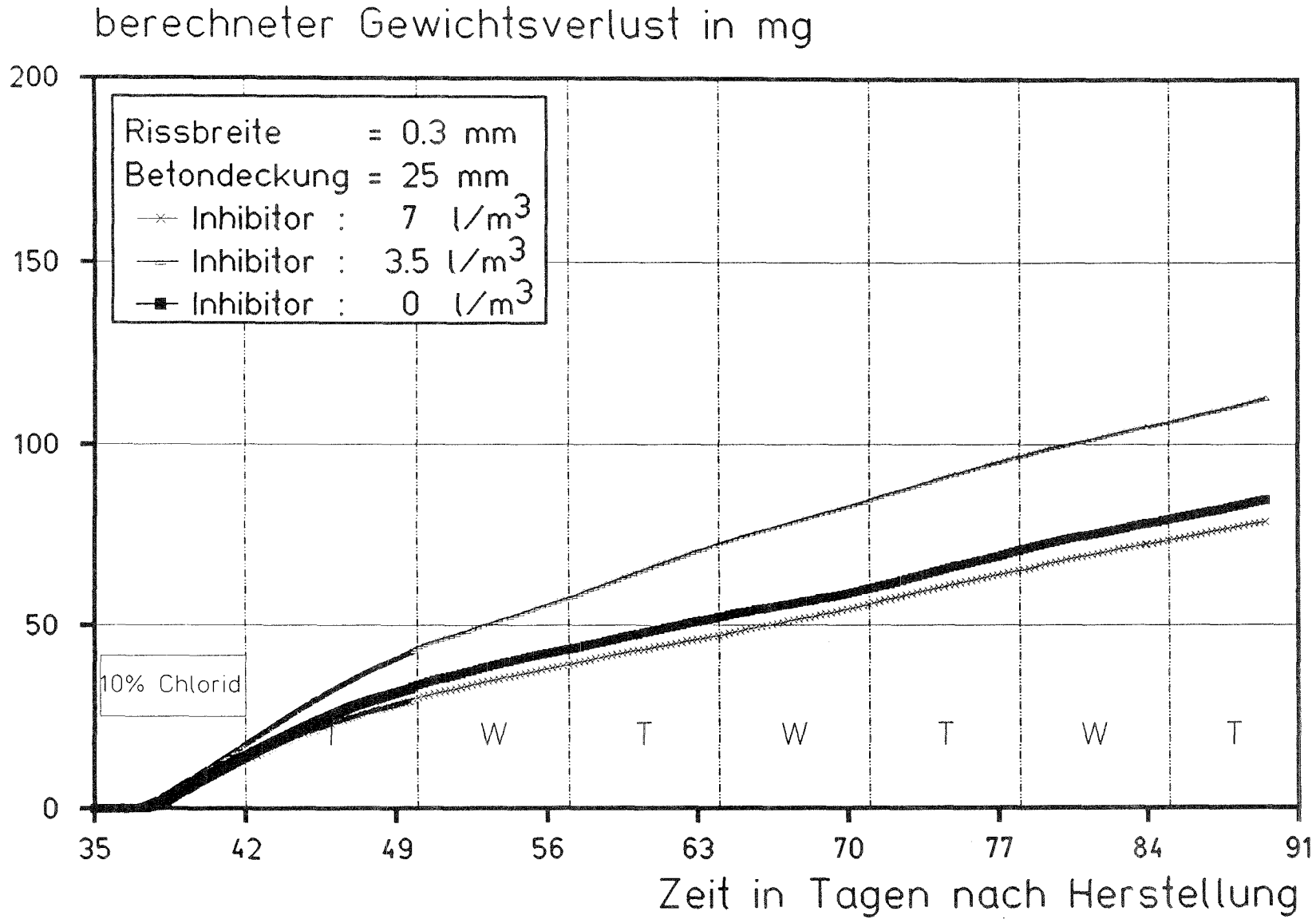


Bild B27: Einfluß des Inhibitorgehaltes  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser

berechneter Gewichtsverlust in mg

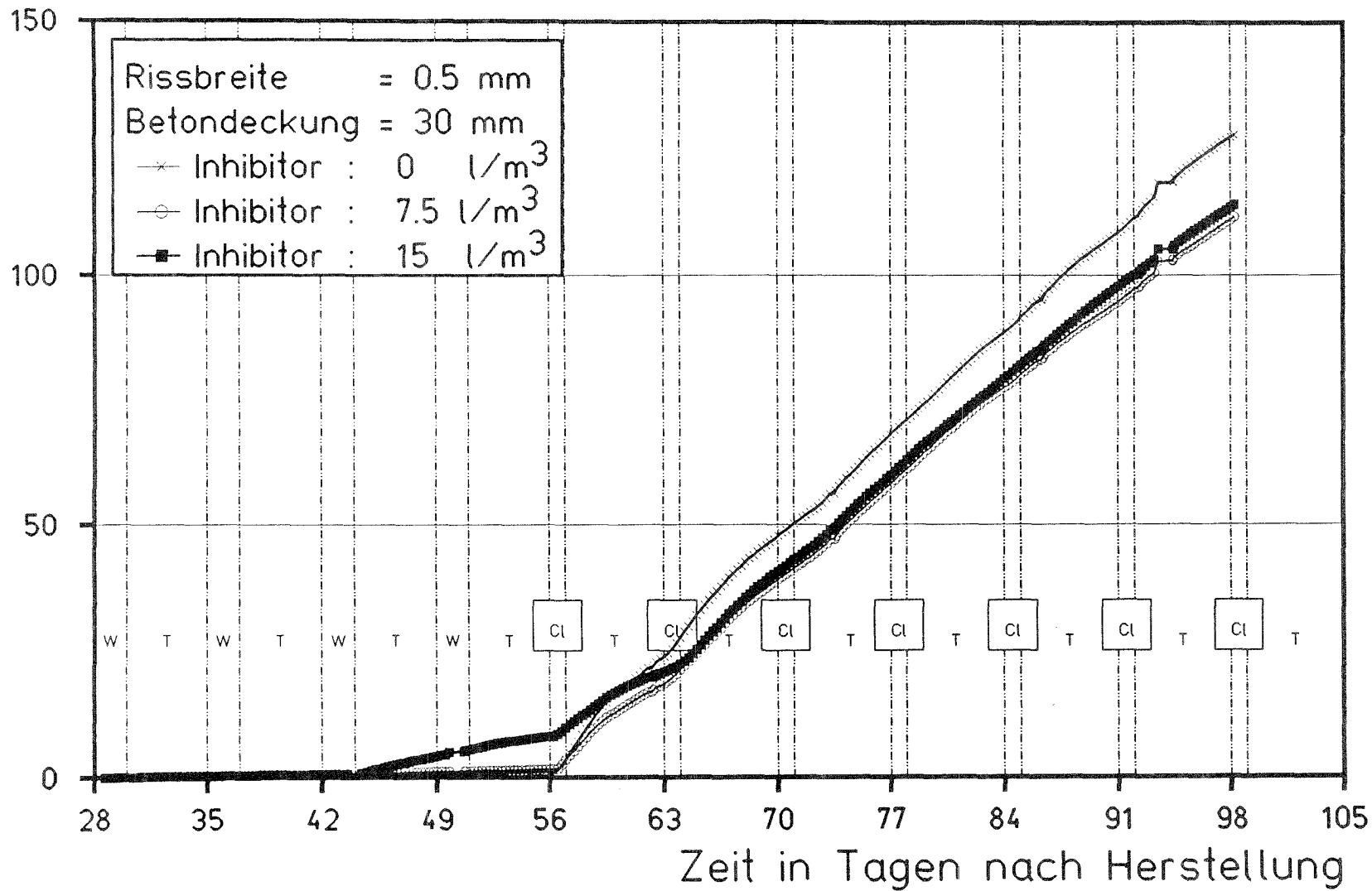


Bild B28: Einfluß des Inhibitorgehaltes  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung

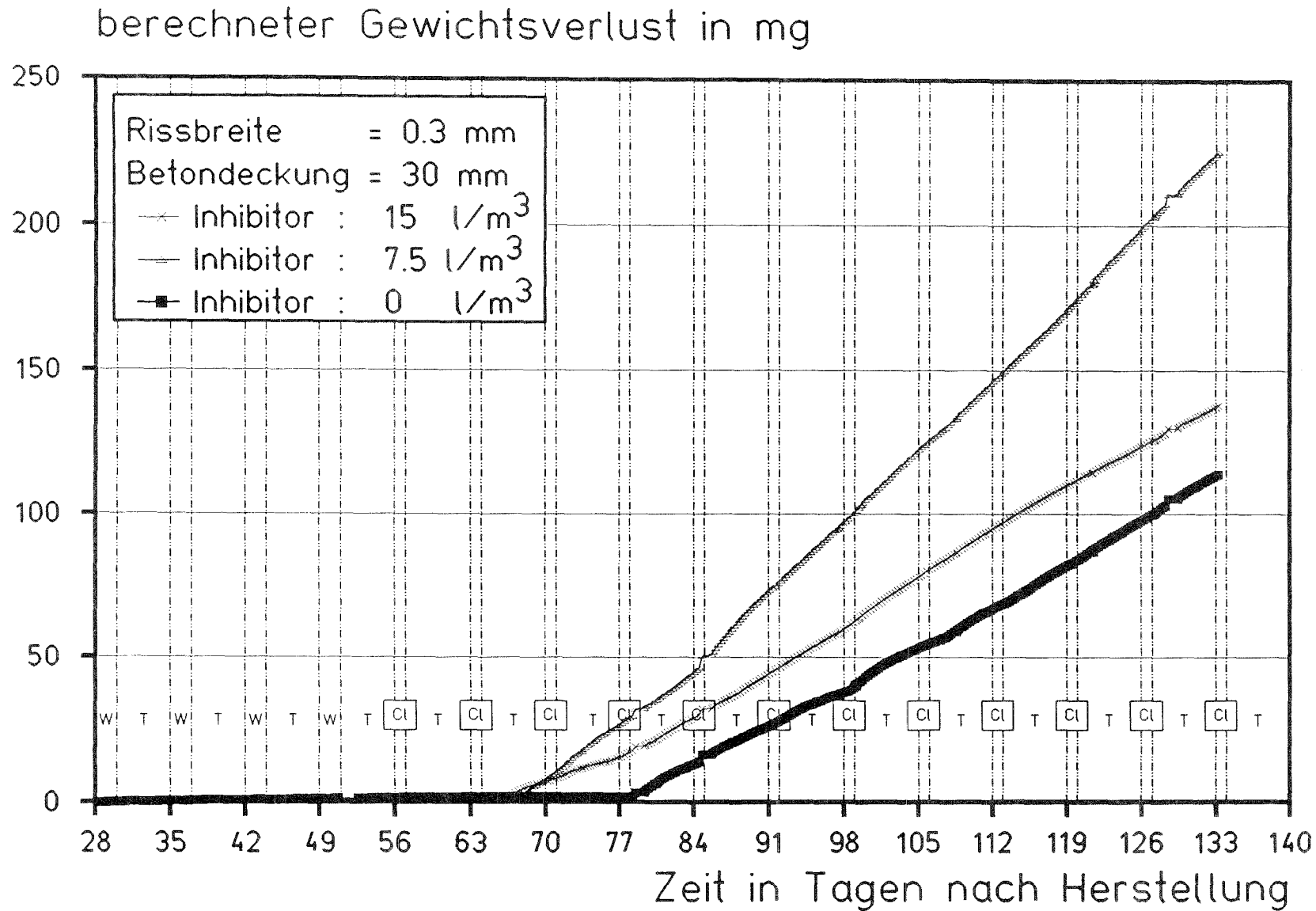


Bild B29: Einfluß des Inhibitorgehaltes  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung



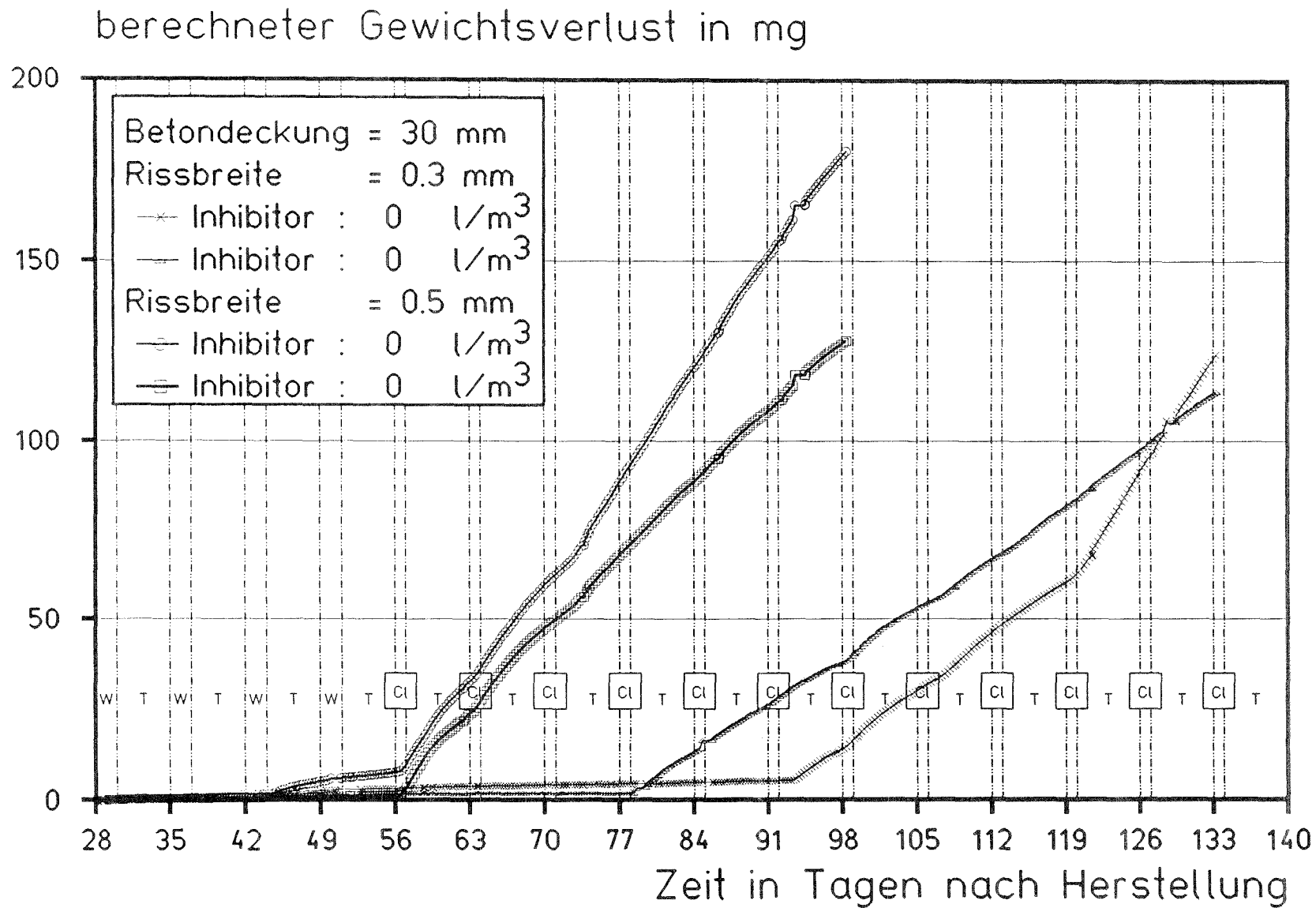


Bild B30: Einfluß der Rißbreite  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung

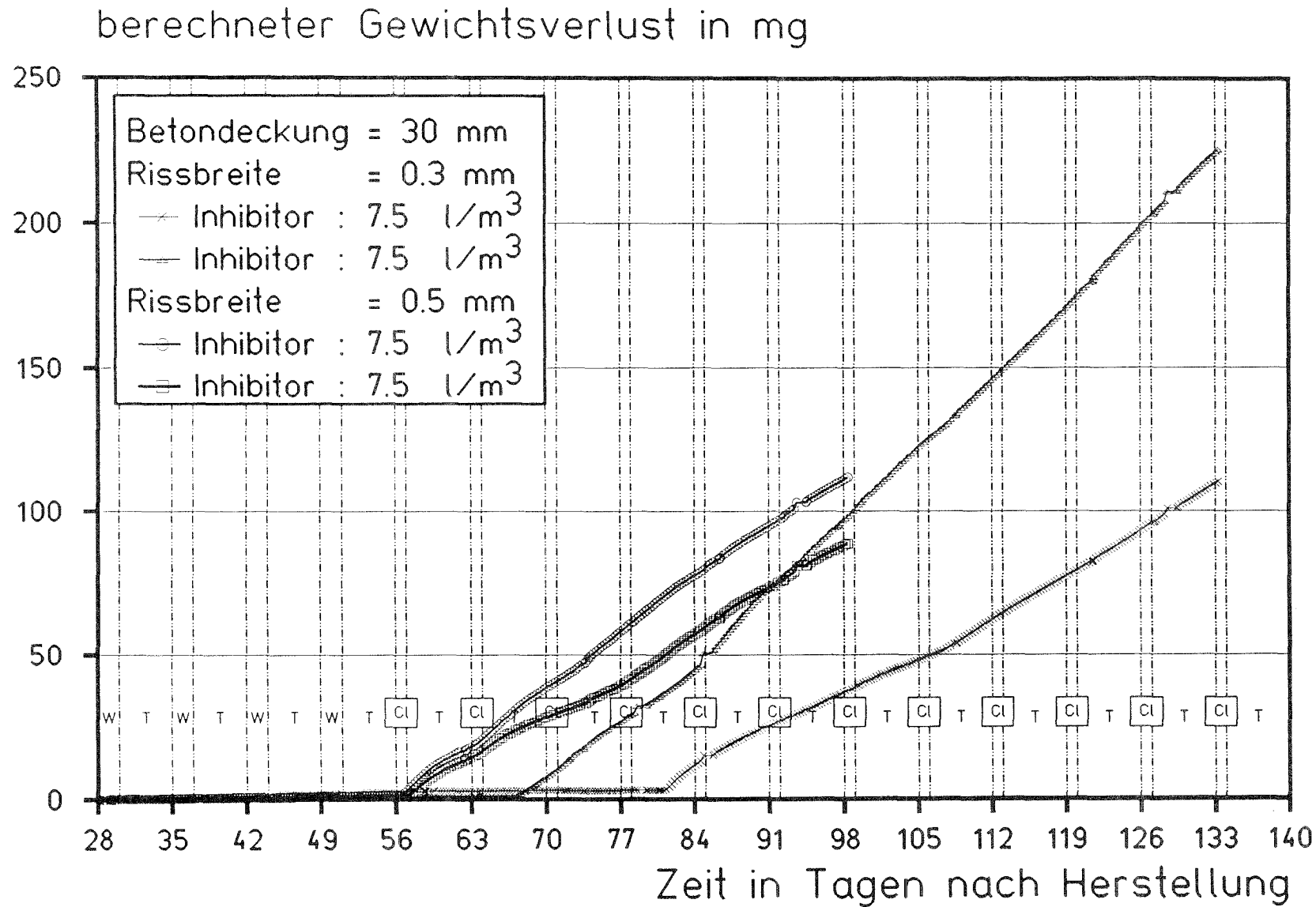


Bild B31: Einfluß der Rißbreite  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung

berechneter Gewichtsverlust in mg

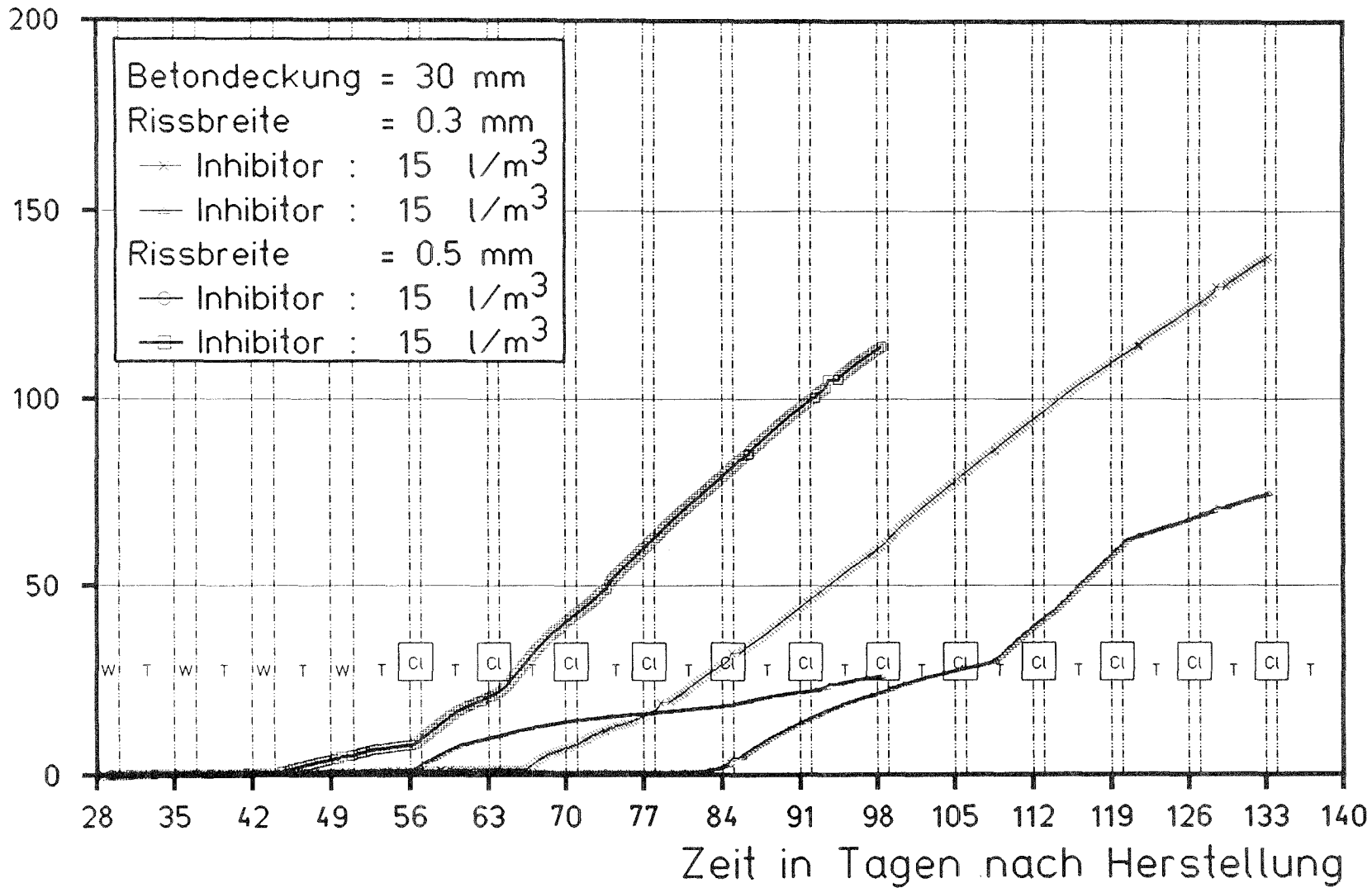
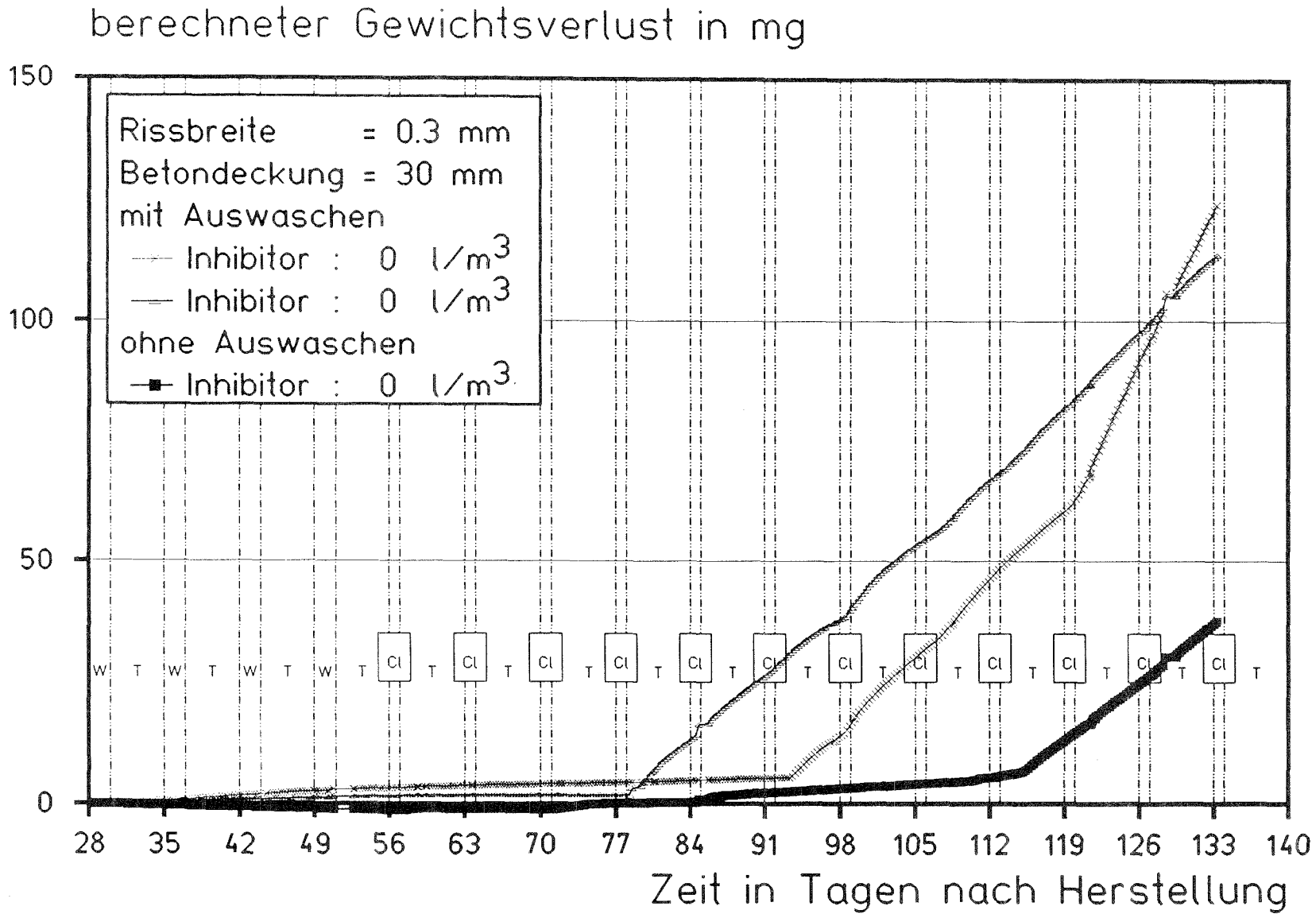


Bild B32: Einfluß der Rißbreite  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung



**Bild B33:** Einfluß des Auswaschens  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung

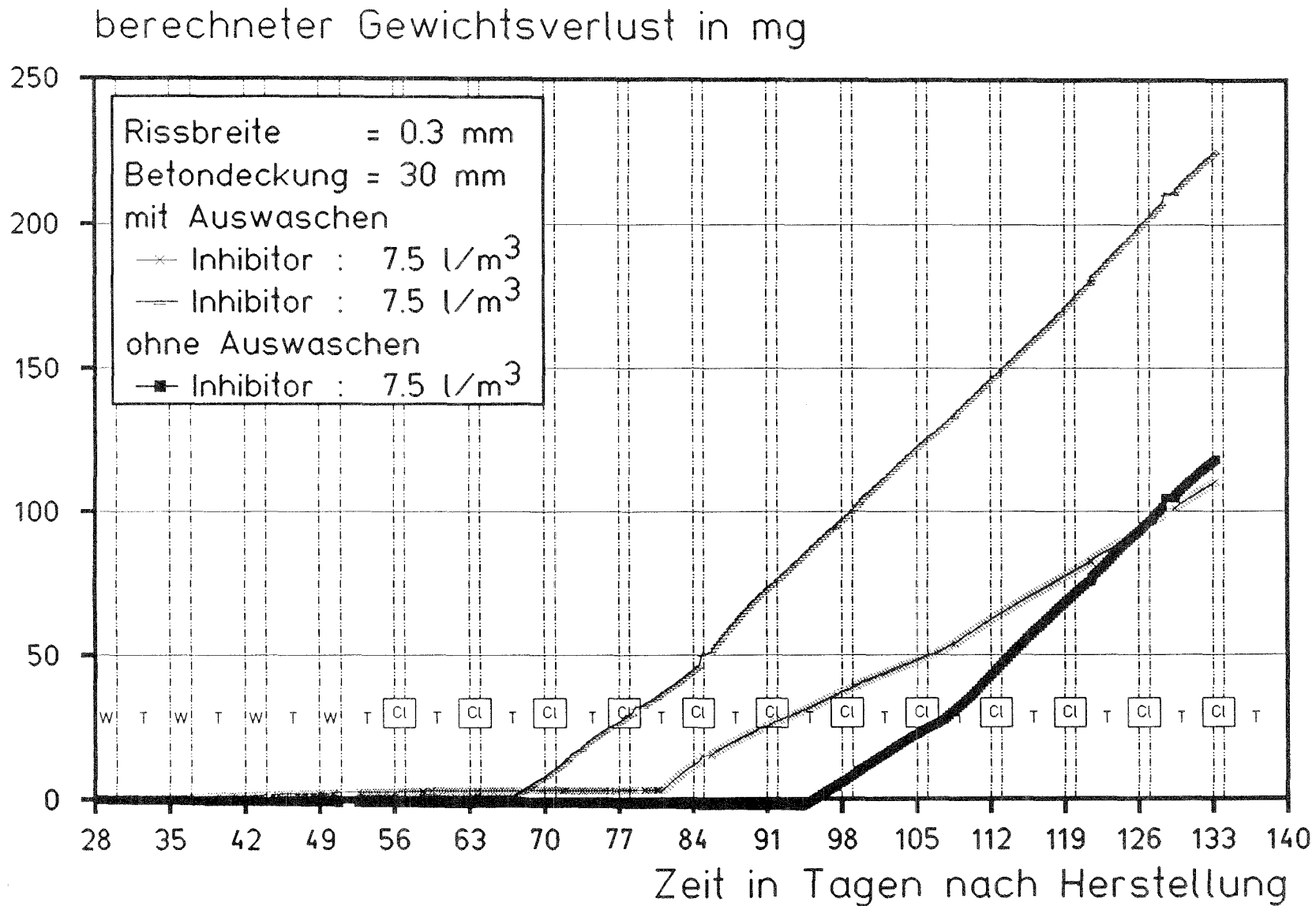


Bild B34: Einfluß des Auswaschens  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung

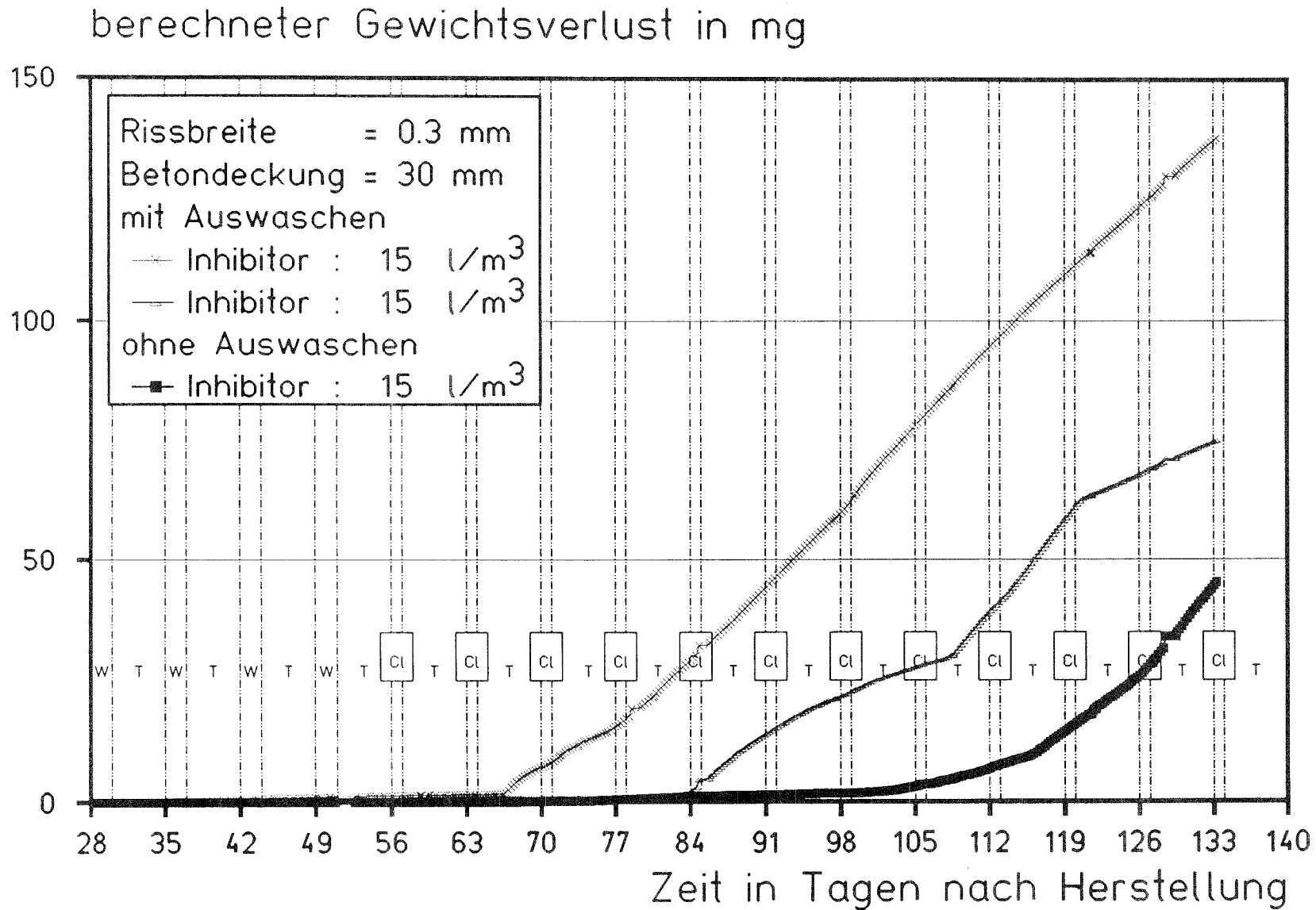


Bild B35: Einfluß des Auswaschens  
 T = Trockenperiode; W = Beaufschlagung mit Wasser; Cl = Beaufschlagung mit 3 %iger Chloridlösung