

Zur Korrosion von Stahlschalungen
in Fertigteilwerken

von

Till F. Mayer

Herausgeber:

Deutscher Ausschuss für Stahlbeton e. V.
Budapester Straße 31
10787 Berlin
info@dafstb.de

© 2011 Deutscher Ausschuss für Stahlbeton e. V.

Budapester Straße 31
10787 Berlin

Telefon: +49 30 2693-1320
Telefax: +49 30 2693-1319
Internet: www.dafstb.de
Email: info@dafstb.de

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechts ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung in elektronischen Systemen.

Die im Werk enthaltenen Inhalte wurden vom Verfasser und Verlag sorgfältig erarbeitet und geprüft. Eine Gewährleistung für die Richtigkeit des Inhalts wird gleichwohl nicht übernommen. Der Verlag haftet nur für Schäden, die auf Vorsatz oder grobe Fahrlässigkeit seitens des Verlages zurückzuführen sind. Im Übrigen ist die Haftung ausgeschlossen.

Druck: schöne drucksachen GmbH, Berlin

Gedruckt auf säurefreiem, alterungsbeständigem Papier nach DIN EN ISO 9706

ISSN 0171-7197
ISBN 978-3-410-65081-2

Zur Korrosion von Stahlschalungen
in Fertigteilwerken

von

Till F. Mayer

1. Auflage 2011

Herausgeber:

Deutscher Ausschuss für Stahlbeton e. V. – DAfStb

Zur Korrosion von Stahlschalungen in Fertigteilwerken

Konstruktive Betonfertigteile finden aufgrund wirtschaftlicher Vorteile und der hohen Oberflächenqualität vermehrt Anwendung für Sichtbetonoberflächen. Allerdings stellt die Korrosion der Stahlschalungen im Fertigteilwerk eine wesentliche Einschränkung für diese Einsatzmöglichkeit dar. Die während der vergleichsweise kurzen Aushärtzeiten an der Schaltischoberfläche entstandenen Korrosionsprodukte bilden sich auch an den Fertigteiloberflächen ab und können nur unter großem Aufwand von Beton und Stahl entfernt werden. Die Rahmenbedingungen bei der Schalungskorrosion unterscheiden sich z.T. erheblich von dem bekannteren Phänomen der Bewehrungskorrosion. Die ungünstige chemische Zusammensetzung der Porenlösung innerhalb der ersten Stunden der Hydratation, die von der hohen Anfangslöslichkeit von Chlorid und einem vergleichsweise niedrigen pH-Wert gekennzeichnet ist, und die unvollständige Passivierung der Schaltischoberfläche führen dazu, dass bereits die geringen Chloridgehalte der Betonausgangsstoffe korrosionsauslösend wirken können. Der Einsatz chromatreduzierter Zemente begünstigt die Korrosion zusätzlich da der Chromatgehalt in der Porenlösung in frühen Hydratationsstadien eine inhibierende Wirkung aufweist. Durch die Verwendung von Trennmitteln ohne Korrosionsinhibitoren wird das Korrosionssystem i.d.R. nur geringfügig beeinflusst. Bei Zusatz von Korrosionsinhibitoren kann der kritische, korrosionsauslösende Chloridgehalt hingegen signifikant erhöht werden. Betontechnologisch ist eine wirksame Reduzierung der Korrosionsgefährdung vor allem durch eine Verringerung des Kontaktwasserangebots möglich.

On the corrosion of steel moulds in precast concrete plants

Due to economic reasons and their superior surface quality, precast concrete elements are gaining increasing importance for visual concrete applications. However, the corrosion of the steel moulds forms a central problem for this special application. During the comparably short production period, massive corrosion products form on the mould surfaces and grow into the pore structure of the young concrete. The corrosion products on concrete and steel surfaces can only be removed with a considerable and time-consuming effort. The conditions under which corrosion on steel moulds occurs differ widely from the well-known phenomenon of chloride-induced reinforcement corrosion. The chemical composition of the pore solution within the first hours of hydration is characterized by a comparably low pH-value and a high initial solubility of chlorides. Under these conditions, the relatively low chloride content of the constituent materials can be sufficient to cause depassivation of the incompletely passivated casting table surface. The use of chromate-reduced cements leads to an increase of corrosion risk, as during the early hydration stages chromate in the pore solution has an inhibitive effect. Release agents without addition of corrosion inhibitors show no significant impact on the corrosion system. When adding corrosion inhibitors to the release agent, the critical chloride content can be increased considerably. With respect to concrete technology, the reduction of the contact water availability appears to be the most efficient measure to reduce the corrosion risk.

Vorwort

„Die Konstruktionen in Eisenbeton haben in den letzten zwei Jahrzehnten in allen Kulturländern einen ganz ungeahnten Aufschwung genommen, und insbesondere auf dem Gebiet des Brückenbaus hat diese neue Bauweise glänzende Triumphe gefeiert. Und doch kann man sich bei der Eigenartigkeit dieses neuen Baumaterials der Sorge nicht erwehren, wie es wohl mit der Haltbarkeit der daraus erstellten Bauwerke, besonders hinsichtlich der chemischen Zerstörung der Eiseneinlagen, im Laufe der Jahrzehnte und Jahrhunderte bestellt sein werde.“

Diese prophetischen Worte stammen aus einem Zeitschriftenartikel aus den Anfangsjahren des Stahlbetonbaus (Bruno Zschokke, Schweizerische Bauzeitung, 1916). Seitdem hat der Stahlbeton seinen Siegeszug in nahezu allen Bereichen des Bauwesens fortgesetzt, aber auch heute, fast einhundert Jahre später, beschäftigt die Dauerhaftigkeit von Stahlbetonbauten hinsichtlich Bewehrungskorrosion sowohl Forschung als auch Baupraxis, und auch heute sind nicht alle Phänomene der Korrosion von Stahl im Kontakt mit Beton ausreichend genau erforscht. Diese Arbeit hofft, für einen Sonderfall der Korrosion von Stahl im Beton, die Schalungskorrosion im Fertigteilewerk, zum vertieften Verständnis der Korrosionsmechanismen beitragen zu können. Sollte dies gelungen sein, so ist dies in großen Teilen dem hohen Engagement mehrerer Personen zuzuschreiben, denen ich an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Schießl, für seine menschlich und fachlich herausragende Betreuung. Er hat mir in den vergangenen vier Jahren sein Vertrauen geschenkt und stand mir jederzeit hilfreich und motivierend zur Seite. Seine ansteckende Freude an der Forschung und seine Persönlichkeit haben meine Arbeit am cbm zu einer ganz besonderen Zeit gemacht.

Herrn Prof. Wolfgang Breit möchte ich nicht nur für die Übernahme des zweiten Referats, sondern besonders für zahlreiche wertvolle Diskussionen während der Entstehung dieser Arbeit danken. Herrn Prof. Christoph Gehlen danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Große Teile der in dieser Arbeit dargestellten Versuche wurden im Rahmen eines Forschungsvorhabens durchgeführt, das von der Forschungsvereinigung der deutschen Beton- und Fertigteilindustrie e.V. über die AiF gefördert wurde. Für diese Unterstützung bedanke ich mich sehr herzlich.

Herr Dr. Christoph Dauberschmidt hat mit seiner Unterstützung, seinem Optimismus und seinem Fachwissen wesentlichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit. Für seine konstruktiven Anregungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft gilt ihm mein aufrichtiger Dank.

Herrn Kai Osterminski möchte ich für ungezählte (Fach-)Gespräche, seine hilfreichen Anmerkungen zur Korrektur dieser Arbeit und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre in den vergangenen Jahren danken. Herrn Dr. Volkwein danke ich für seine Diskussionsbereitschaft und seine Unterstützung und die Freiheiten, die er mir bei der Bearbeitung meiner Forschungsvorhaben eingeräumt hat.

Frau Dagmar Böhm hat diese Arbeit mit eisernem Rotstift korrigiert und dabei sehr wertvolle Hinweise zur Verbesserung gegeben. Dafür danke ich ihr sehr herzlich.

Meinen Eltern Barbara und Karl Heinz Mayer danke ich für ihre unerschöpfliche Liebe, Unterstützung und Geduld, auf die ich mich jederzeit verlassen konnte.

Simone Jullien weiß heute viel mehr über Korrosion, als ihr möglicherweise lieb ist. Ihr Verständnis, ihre Zuneigung und ihre Unterstützung möchte ich nie wieder missen.

München, im Mai 2009
Till Felix Mayer.

Inhaltverzeichnis

1	Einleitung	6
1.1	Korrosion von Stahlschalungen in Fertigteilwerken	6
1.2	Besonderheiten der Schalungskorrosion	7
1.3	Aufbau dieser Arbeit	7
2	Korrosion von Stahl in Kontakt mit Beton	9
2.1	Passivität von Stahl in hochalkalischem Milieu	9
2.2	Verlust der Passivität von Stahl in Kontakt mit Beton	12
2.3	Depassivierung und Korrosion – der kritische, korrosionsauslösende Chloridgehalt	14
2.3.1	Das Konzept des kritischen, korrosionsauslösenden Chloridgehalts	14
2.3.2	Betontechnologische Einflüsse auf den kritischen Chloridgehalt	15
2.3.3	Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Stahls	16
2.3.4	Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des Stahls	17
2.3.5	Einfluss der Reife der Passivschicht	18
2.3.6	Einfluss der Umgebungsbedingungen	18
2.3.7	Einfluss der Kontaktzone zwischen Stahl und Beton	18
2.3.8	Einfluss der elektrochemischen Versuchsbedingungen	19
3	Stand der Technik	22
3.1	Einleitung	22
3.2	Herstellung von konstruktiven Betonfertigteilen	22
3.3	Erscheinungsformen der Schalungskorrosion	24
3.4	Bisheriger Kenntnisstand zur Schalungskorrosion	26
3.4.1	Allgemeines	26
3.4.2	Betontechnologische Einflüsse auf die Schalungskorrosion	26
3.4.3	Verfahrenstechnische Einflüsse auf die Schalungskorrosion	27
3.4.4	Umgebungsbedingte Einflüsse auf die Schalungskorrosion	28
3.4.5	Einfluss des Trennmittels auf die Schalungskorrosion	28
3.5	Arbeitsmodell	29
4	Versuchsprogramm	31
4.1	Übersicht - Untersuchungsbedarf	31
4.2	Versuche zur chemischen Zusammensetzung der Porenlösung	32
4.3	Elektrochemische Untersuchungen in künstlicher Porenlösung und Mörteln	32
4.3.1	Versuchsaufbau	32
4.3.2	Probenvorbereitung	34
4.3.3	Trennmittelauftrag	34
4.3.4	Zusammensetzung der künstlichen Porenlösung	35
4.3.5	Zusammensetzung der Mörtel	35
4.3.6	Ruhepotentialmessungen	35
4.3.7	Lineare Polarisationswiderstandsmessungen	35
4.3.8	Stromdichte-Potential-Kurven	36
4.3.9	Potentiostatische Stufenversuche	37
4.3.10	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	38

4.4	Korrosionsversuche in Frischbeton und Zementleim	42
4.4.1	Motivation	42
4.4.2	Versuchsprinzip und Versuchsaufbau	43
4.4.3	Zusammensetzung der verwendeten Betone bzw. Zementleime	45
4.4.4	Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung	45
4.4.5	Versuchsauswertung	46
4.5	Verwendete Materialien	47
4.5.1	Verwendete Zemente	47
4.5.2	Verwendete Stähle	48
5	Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung	49
5.1	Allgemeines	49
5.2	Hydratation des Zements innerhalb der ersten Stunden	49
5.3	Chloridgehalt der Porenlösung	51
5.3.1	Chloridgehalte im Frischbeton	51
5.3.2	Zeitliche Entwicklung des Chloridgehalts in der Porenlösung	52
5.4	Bestimmung des kritischen Cl^-/OH^--Verhältnisses in der Porenlösung des Frischbetons	53
5.4.1	Untersuchungen zum kritischen Cl^-/OH^- -Verhältnis in künstlichen Porenlösungen bei direkter Chloridzugabe	53
5.4.2	Eigene Versuche	55
5.4.3	Besonderheiten des Passivierungsverhaltens von Stahl in Beton	60
5.5	Einfluss der Umgebungstemperatur	62
5.5.1	Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Zusammensetzung der Porenlösung	62
5.5.2	Einfluss der Umgebungstemperatur auf den kritischen Chloridgehalt	63
5.5.3	Einfluss der Umgebungstemperatur auf das Korrosionsverhalten	64
5.6	Einfluss des Chromatgehalts auf die Schalungskorrosion	66
5.6.1	Wirksamkeit von Chromat als Inhibitor	66
5.6.2	Chromat im Zement	66
5.6.3	Zeitliche Entwicklung des Chromatgehalts in der Porenlösung	67
5.6.4	Versuche zum Einfluss des Chromatgehalts auf das kritische Cl^-/OH^- -Verhältnis	68
5.6.5	Einfluss des Chromatgehalts auf das Korrosionsverhalten im erhärteten Beton	71
6	Betontechnologische Einflüsse auf die Schalungskorrosion	72
6.1	Allgemeines	72
6.2	Einfluss des Wasserzementwerts	72
6.3	Einfluss des Wasserrückhaltevermögens des Betons	74
6.4	Einfluss des Ansteifverhaltens	76
6.4.1	Allgemeines	76
6.4.2	Einfluss der Zementfestigkeitsklasse	76
6.4.3	Einfluss der Frischbetontemperatur	77
7	Einfluss des Trennmittels	80
7.1	Einsatz und Arten von Trennmitteln	80
7.2	Wirkungsweise von Trennmitteln	81
7.3	Einfluss des Trennmittels auf das Korrosionsverhalten	82
7.3.1	Chemische Charakterisierung der verwendeten Trennmittel und Inhibitoren	82

7.3.2	Einfluss des Trennmittels auf das Passivierungsverhalten	85
7.3.3	Einfluss des Trennmittels auf den anodischen Teilprozess	88
7.3.4	Einfluss des Trennmittels auf den kathodischen Teilprozess	90
7.4	Zusammenfassung	92
8	Herstellungsbedingte Einflüsse auf die Schalungskorrosion	93
8.1	Einleitung	93
8.2	Einfluss der klimatischen Bedingungen im Fertigteilwerk	93
8.2.1	Einleitung	93
8.2.2	Laborversuche zum Einfluss der Lagerungstemperatur und –feuchte	93
8.2.3	Werksversuch zum Einfluss der Lagerungsbedingungen	95
8.2.4	Korrosion im Randbereich infolge von Aufschüsseln	98
8.3	Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des Stahls	100
8.4	Linienförmige Korrosion und Korrosion unter Abschalelementen	101
8.5	Kontaktkorrosion	102
9	Maßnahmen zum Unterbinden der Schalungskorrosion	104
10	Zusammenfassung	107
11	Literatur	109
 Anhang		
Anhang A:	Ergebnisse der Porenlösungsanalyse	115
Anhang B:	Lösungsversuche	118
Anhang C:	Mörtelversuche	136
Anhang D:	Zementleim- und Betonversuche	140

1 Einleitung

1.1 Korrosion von Stahlschalungen in Fertigteilwerken

Die Herstellung von Betonfertigteilen stellt einen wichtigen Wirtschaftszweig innerhalb der deutschen Bauindustrie dar. Im Jahre 2006 wurden bundesweit rd. 8,9 Mio. Tonnen Zement für die Herstellung von Betonfertigteilen verbraucht, das entspricht rd. 31 % des deutschen Gesamtverbrauchs an Zement /1/. Während ein Großteil der Betonfertigteile (rd. 53 %) im Bereich des Straßen-, Garten- und Landschaftsbaus Anwendung findet, stellen die konstruktiven Fertigteile mit rd. 25 % bereits die zweitgrößte Gruppe.

Die zunehmende Bedeutung von konstruktiven Betonfertigteilen ist im Wesentlichen auf ökonomische Vorteile gegenüber der herkömmlichen Ortbetonbauweise zurückzuführen. Betonfertigteile erlauben einen beschleunigten Baufortschritt, da zeit- und kostenintensive Schal- und Bewehrungsarbeiten auf ein Minimum reduziert werden können. Zudem ermöglicht der hohe Automatisierungsgrad der meisten deutschen Fertigteilwerke eine zusätzliche Reduzierung des Lohnkostenanteils. Durch Produktion und Anlieferung der Fertigteile „just in time“ können besonders bei innerstädtischen Projekten erforderliche Lagerflächen zusätzlich reduziert werden.

Neben den wirtschaftlichen Vorteilen sprechen jedoch auch qualitative Gründe für die Verwendung von Betonfertigteilen. Durch die annähernd konstanten, industriellen Fertigungsbedingungen können wesentlich gleichmäßigere Betoneigenschaften erzielt werden, als dies bei der Ortbetonbauweise möglich ist. Witterungseinflüsse bzw. Einflüsse aus unzureichender Nachbehandlung können nahezu vollständig ausgeschlossen werden. Aufgrund ihrer sehr guten Oberflächenbeschaffenheit finden konstruktive Betonfertigteile zudem zunehmend Anwendung als Sichtbetonoberflächen, da die Gefahr von Fehlstellen infolge unzureichender Verdichtung oder von Fleckenbildung infolge von ungleichmäßigem Trennmittelauftrag gegenüber der Ortbetonbauweise deutlich geringer ist. Die Korrosion der in Fertigteilwerken verwendeten Stahlschalische stellt jedoch eine wesentliche Einschränkung für die Verwendung von Fertigteilen für Sichtbetonoberflächen dar. Die während der vergleichsweise kurzen Belegzeiten an der Schaltschalenoberfläche entstehenden Korrosionsprodukte bilden sich an der Fertigteiloberfläche ab und können nur unter erheblichem zusätzlichem Aufwand von den Fertigteiloberflächen entfernt werden, Bild 1. Um ein erneutes Abbilden der Rostflecken bei der nächsten Fertigteilbelegung zu verhindern, müssen zudem die betroffenen Schalische in der Regel aus dem Kreislauf entfernt und aufwendig gereinigt werden, wodurch zusätzliche Kosten sowie eine Störung des Werksbetriebs entstehen.

Obwohl das Phänomen der Schalungskorrosion bereits seit mehreren Jahrzehnten bekannt ist, existieren bis heute nahezu keine systematischen Forschungsarbeiten zu den zugrunde liegenden Schädigungsmechanismen. Erst ein deutlicher Anstieg der Korrosionserscheinungen in den letzten Jahren hat zu einer geringfügigen Zunahme der Forschungsaktivität auf diesem Gebiet geführt, Kap. 3.

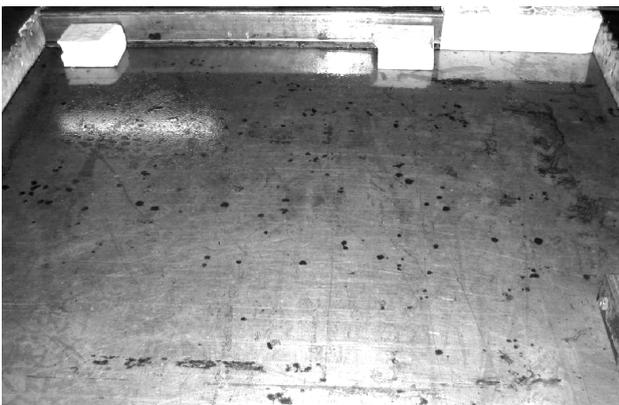


Bild 1: Korrosionserscheinungen an der Schaltschalenoberseite (links) und der Fertigteiloberfläche (rechts)

Fig. 1: Corrosion stains on the steel mould (left) and on the concrete element surface (right)

1.2 Besonderheiten der Schalungskorrosion

Bewehrungskorrosion infolge von Chlorideindringen oder infolge von Carbonatisierung stellt einen der zentralen Schädigungsmechanismen für Stahlbetonbauteile dar. Zunehmende Schäden an Infrastrukturbauwerken haben in den letzten Jahrzehnten intensive Forschung auf diesem Gebiet und in der Folge ein vertieftes Verständnis für die zugrunde liegenden Prozesse hervorgerufen. Mit den heute zur Verfügung stehenden Ingenieurmodellen ist es möglich, den Zeitpunkt der Depassivierung mit ausreichend hoher Zuverlässigkeit vorherzusagen und entsprechende Gegenmaßnahmen einzuleiten bzw. bei Neubauprojekten durch gezielte Wahl von Ausgangsstoffen eine Depassivierung der Bewehrung während der geplanten Nutzungsdauer vollständig zu verhindern /2/. Entsprechende Modelle zur Beschreibung des Schädigungsfortschritts nach der Depassivierung befinden sich wegen der Komplexität der zugrunde liegenden Mechanismen derzeit noch in der Entwicklung /3/.

Die Korrosion von Stahlschalungen, die im Mittelpunkt dieser Arbeit steht, stellt einen Sonderfall der Korrosion von Stahl in Kontakt mit Beton dar, der sich in vielerlei Hinsicht von der Bewehrungskorrosion unterscheidet:

- Bewehrungskorrosion findet an Stahl in erhärtetem Beton statt, bei dem die Depassivierung durch das nachträgliche Eindringen aggressiver Substanzen hervorgerufen wird. Vor der Depassivierung ist folglich von einer vollständigen Passivierung der Bewehrungsoberfläche auszugehen. Im Gegensatz dazu setzt die Schalungskorrosion innerhalb der ersten Stunden nach Kontakt mit dem Frischbeton ein, also zu einem Zeitpunkt, zu dem die Stahloberflächen nicht oder nur sehr unvollständig passiviert sind. Aufgrund dieses Unterschieds ist davon auszugehen, dass die zur Depassivierung erforderlichen Konzentrationen korrosionsauslösender Substanzen im Frischbeton verringert werden, während gleichzeitig mit einer Zunahme der Streuungen bei der Bestimmung korrosionsauslösender Gehalte zu rechnen ist.
- Während in chloridbeaufschlagtem Festbeton neben der (langsamen) Zunahme des Chloridgehalts nicht mit einer maßgeblichen Veränderung der Zusammensetzung der Porenlösung als korrosionsauslösendes Medium zu rechnen ist, verändert sich die Zusammensetzung der Porenlösung im Frischbeton infolge fortschreitender Hydratation während der ersten vierundzwanzig Stunden signifikant. In dem für die Schalungskorrosion maßgebenden Zeitraum ist hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des korrosionsauslösenden Mediums folglich von hochgradig instationären Verhältnissen auszugehen.
- Die Verwendung von Trennmitteln auf der Schalungsoberfläche beeinflusst sowohl den Zutritt korrosionsauslösender Ionen zur Schaltischoberfläche als auch die Passivierung des Stahls. Zeitliche Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Trennmittelfilms (Verseifungen) und lokale Verletzungen des Films können u.U. korrosionsfördernd wirken. Andererseits kann durch den Zusatz von Korrosionsinhibitoren zum Trennmittel unmittelbar in den Korrosionsprozess eingegriffen werden.
- Da der Frischbeton über eine wesentlich höhere elektrolytische Leitfähigkeit als erhärteter Beton verfügt und sich aus den vergleichsweise großen Schaltischoberflächen deutlich ungünstigere Anoden- zu Kathodenflächen-Verhältnisse ergeben können, liegt nach erfolgter Depassivierung eine u.U. wesentlich ungünstigere Korrosionskinetik vor.
- Die Schalungskorrosion wird in hohem Maße von den individuellen Bedingungen im Fertigteilwerk bestimmt, also dem Umgang mit den Schaltischen, der Reinigung der Oberflächen, dem Trennmittelauftrag sowie den klimatischen Bedingungen während der Lagerung.

Eine direkte Übertragbarkeit der bekannten Zusammenhänge von der Bewehrungskorrosion auf den Sonderfall der Schalungskorrosion ist daher nicht gegeben.

1.3 Aufbau dieser Arbeit

Aufgrund der Vielzahl der oben genannten Einflussfaktoren erscheint zur systematischen Untersuchung der Ursachen und Einflussfaktoren für die Schalungskorrosion eine Unterteilung in getrennte Fragenkomplexe sinnvoll, der diese Arbeit in ihrer inhaltlichen Gliederung folgt. Zum besseren Verständnis geht der Darstellung und Auswertung der durchgeführten Untersuchungen zunächst eine Beschreibung der zugrunde liegenden Prozesse bei der Passivierung und Depassivierung von Stahl in Kontakt mit Beton (Kap. 2) voraus. Im Sinne einer besseren Lesbarkeit der Arbeit beschränkt sich diese Darstellung auf die allgemeinen Grundlagen der Korrosion von Stahl in Beton. Erläuterungen, die zum besseren Verständnis der vielen Aspekte

der Schalungskorrosion erforderlich sind, werden dementsprechend erst in den jeweiligen Abschnitten der Kapitel 5 bis 7 angeführt.

Eine Beschreibung der Herstellung von Fertigteilen und des bisherigen Stands der Kenntnis zur Schalungskorrosion folgt in Kap. 3. Die im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung unterschiedlicher Fragenkomplexe durchgeführten Hauptversuche und verwendeten Materialien werden in Kap. 4 beschrieben. Im Anschluss werden jeweils der aktuelle Stand der Kenntnis, die durchgeführten Untersuchungen sowie die daraus resultierenden Konsequenzen hinsichtlich dem

- Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung im Frischbeton während der Hydratation und der Passivierungsdauer (Kap. 5)
- Einfluss betontechnologischer Parameter (Kap. 6)
- Einfluss des Trennmittelfilms (Kap. 7)

behandelt. Einflüsse, die unmittelbar aus den individuellen Herstellungsbedingungen in Fertigteilwerken resultieren, werden in Kap. 8 diskutiert. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Kapiteln beschränkt sich diese Diskussion im Wesentlichen auf Ergebnisse von Werksbesuchen, da eigene Laboruntersuchungen zu diesem Themenkomplex im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden. Maßnahmen zur wirkungsvollen Unterbindung der Schalungskorrosion, die sich aus eigenen Untersuchungen und Ergebnissen von Werksbesuchen ergeben, werden in Kap. 9 dargestellt. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen und der gewonnenen Erkenntnisse in Kap. 10.

2 Korrosion von Stahl in Kontakt mit Beton

2.1 Passivität von Stahl in hochalkalischem Milieu

Die Passivität von Stahl im hochalkalischen Milieu des „gesunden“ Betons stellt eine Grundvoraussetzung für die Dauerhaftigkeit der Stahlbetonbauweise dar. Der Begriff „Passivität“ bezeichnet dabei im elektrochemischen Sinn einen Zustand sehr geringer Korrosionsgeschwindigkeit, obwohl aufgrund der herrschenden, thermodynamischen Verhältnisse mit vergleichsweise hohen Abtragsraten gerechnet werden muss. Diese Diskrepanz ist auf die Ausbildung einer sehr dünnen, dichten, oxidischen Deckschicht auf der Metalloberfläche zurückzuführen, die eine weitergehende Metallauflösung praktisch unterbindet /4/.

Taucht ein deckschichtfreies Metall in einen Elektrolyten ein, findet aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale von Metall und Elektrolyt eine Ausgleichsreaktion



statt. Bei dieser gehen entweder Metallkationen infolge des Lösungsdrucks in Lösung oder Ionen aus dem Elektrolyten werden infolge des osmotischen Drucks auf der Metalloberfläche abgeschieden, bis sich ein Gleichgewichtszustand nach Nernst einstellt /5/. Bei unedlen Metallen in Elektrolyten mit nur geringen Metallsalzgehalten findet in der Regel ein Übergang von Metallkationen in die Lösung statt /6/. Die infolge dieser Reaktion überschüssigen Elektronen bedingen eine negative Aufladung der Metalloberfläche, durch die die in Lösung gegangenen Metallkationen an der Metalloberfläche gehalten werden, so dass sich eine Ladungsdoppelschicht zu beiden Seiten der Phasengrenze ausbildet. Die lösungsseitige Struktur der Doppelschicht wird dadurch bestimmt, dass die solvatisierten Überschussionen versuchen, sich der Elektrodenoberfläche möglichst weit zu nähern. Das einfachste Modell zur Beschreibung dieser elektrolytischen Doppelschicht setzt sich aus zwei starren, parallelen Schichten zusammen, deren Abstand zueinander dem halben Durchmesser der solvatisierten Überschussionen entspricht („Helmholtz-Doppelschicht“). Allerdings finden in diesem Modell Wärmebewegungen der Überschussionen oder die Adsorption anderer Ionen oder Moleküle infolge von van-der-Waals'schen oder Coulombschen Wechselwirkungen keine Berücksichtigung, so dass es eine starke Vereinfachung darstellt. Zur Beschreibung der Doppelschichteigenschaften werden daher heute überwiegend Modelle angewandt, bei denen an eine innere, starre Doppelschicht (Helmholtzfläche) elektrolytseitig eine diffuse Doppelschicht nach Gouy-Chapman anschließt, in der die ionale Raumladung mit größerem Abstand von der Elektrodenoberfläche abnimmt, Bild 2.

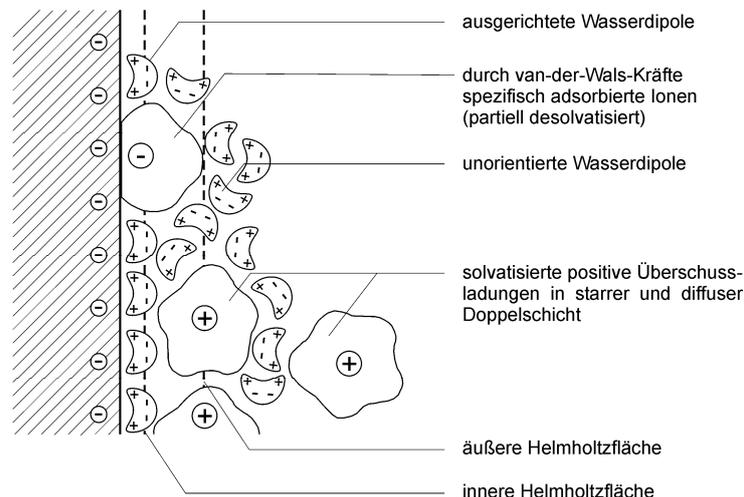


Bild 2: Schematisierter Aufbau einer elektrolytischen Doppelschicht /5/

Fig. 2: Structure of the electrolytic double layer /5/

Die in Lösung gegangenen Metallkationen – in dem hier betrachteten Fall handelt es sich um Eisenkationen – werden infolge der Doppelschichtbildung an der Stahloberfläche gehalten und reagieren dort mit Sauerstoff und Wasser unter Bildung von Eisenoxiden bzw. -hydroxiden. Die Art der gebildeten Eisenoxide hängt dabei in hohem Maße von dem pH-Wert des Elektrolyten sowie dem Potential des Metalls ab. Unter den hochalkalischen Verhältnissen, die in Beton vorherrschen, entsteht vorwiegend $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 und $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. Da diese Spezies in dem pH-Bereich > 12 , der hier betrachtet wird, nur eine sehr geringe Löslichkeit besit-

zen, bildet sich an der Stahloberfläche folglich ein dichter Oxidfilm geringer Dicke, der eine weitere Auflösung des darunter liegenden Stahls praktisch vollständig unterbindet /7/. Die Zusammenhänge zwischen pH-Wert, Potential und den gebildeten Eisenoxiden bzw. -hydroxiden nach Pourbaix sind in Bild 3 dargestellt.

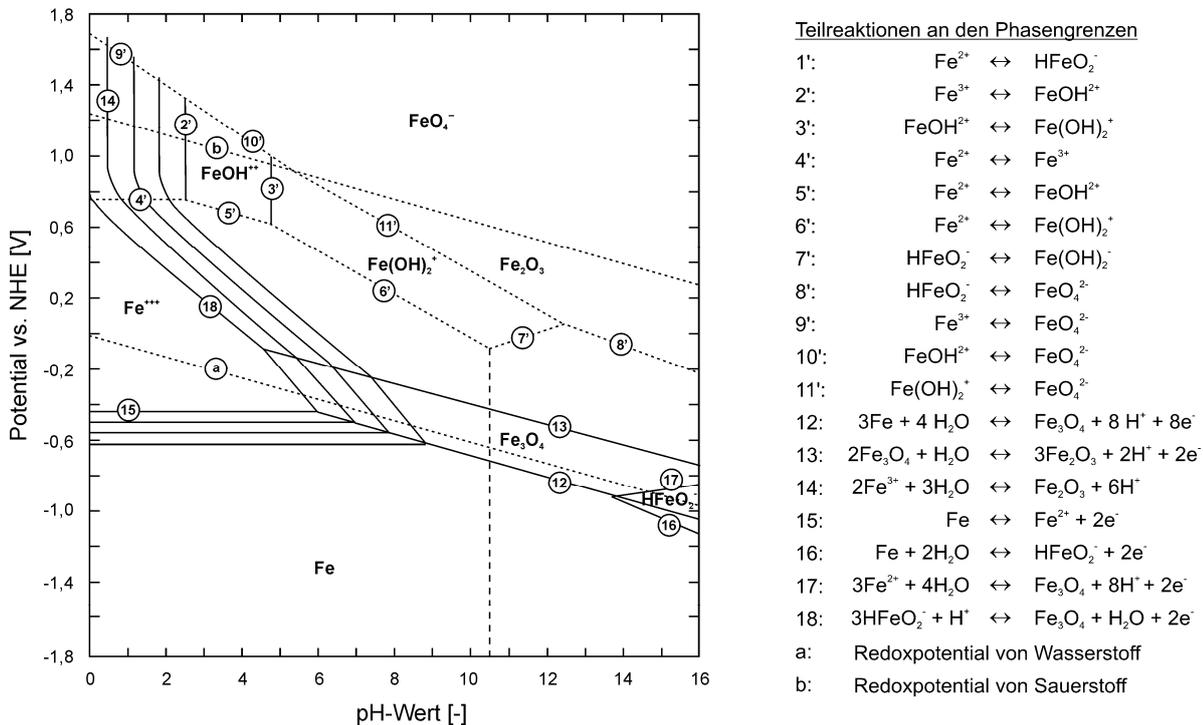


Bild 3: pH-Potential-Diagramm (Pourbaix-Diagramm) von Eisen bei 25° C /8/

Fig. 3: pH-potential-diagram (Pourbaix-diagram) of iron at 25° C /8/

Aufgrund der Potentialverhältnisse bildet sich nach dem Eintauchen in den Elektrolyten an der deckschichtfreien Stahloberfläche zunächst ein Fe_3O_4 -Film aus (Magnetit). Diese erste Passivschichtbildung bedingt eine Verschiebung des Potentials in anodische (positive) Richtung. Infolge dieser Potentialverschiebung bildet sich Fe_3O_4 entsprechend Bild 3 zu γFe_2O_3 nach der Reaktionsgleichung



um /9/, wobei die Umbildung zunächst elektrolytseitig stattfindet, während metallseitig eine Magnetit-Schicht erhalten bleibt. Die Passivschicht von Stahl in Beton weist dementsprechend eine Duplexstruktur auf, die fließend von einer Fe_3O_4 -Schicht zu einer γFe_2O_3 -Schicht im Kontakt zur Lösung übergeht /10, 11, 12/. Aufgrund der gleichen Gitterstruktur beider Oxide ist in diesem Fall eine lückenlose Mischkristallbildung möglich /6/. Bild 4 zeigt die Veränderung der Zusammensetzung der Passivschicht in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential (bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode NHE) am Beispiel von Eisen in einer 1 M NaOH-Lösung /13/.

Die Dicke der Passivschicht hängt sowohl von dem Elektrodenpotential als auch dem pH-Wert des Elektrolyten und der Passivierungsdauer ab. Potentiodynamische Polarisationsversuche von Haupt et al. /13/, Alonso et al. /9/, Sato et al. /10/ sowie Büchler et al. /14/ ergaben übereinstimmend einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen dem Elektrodenpotential und der Passivschichtdicke, Bild 5. Die Zunahme der Passivschichtdicke in Abhängigkeit vom pH-Wert erfolgt nach Pruckner für pH-Werte $\geq 11,5$ ebenfalls annähernd linear (rd. 0,14 nm je pH /7/). Zwischen Passivschichtdicke und Passivierungsdauer hingegen besteht nach Versuchen von Haupt et al. ein linear-logarithmischer Zusammenhang, Bild 6. Für Stahl in Beton wurden Passivschichtdicken in einer Größenordnung von 2 nm bis 15 nm ermittelt /6/.

Der äußere Bereich der Passivschicht im Übergang zum angrenzenden Beton („Deposit Layer“) weist eine zunehmend porösere Struktur unvollständig kristallisierten α - $FeOOH$ mit z.T. hohen Anreicherungen von $Ca(OH)_2$ (Portlandit) auf /7/. Diesem Bereich wird hinsichtlich des Korrosionsschutzes des Stahls daher nur eine untergeordnete Bedeutung zugewiesen /12/.

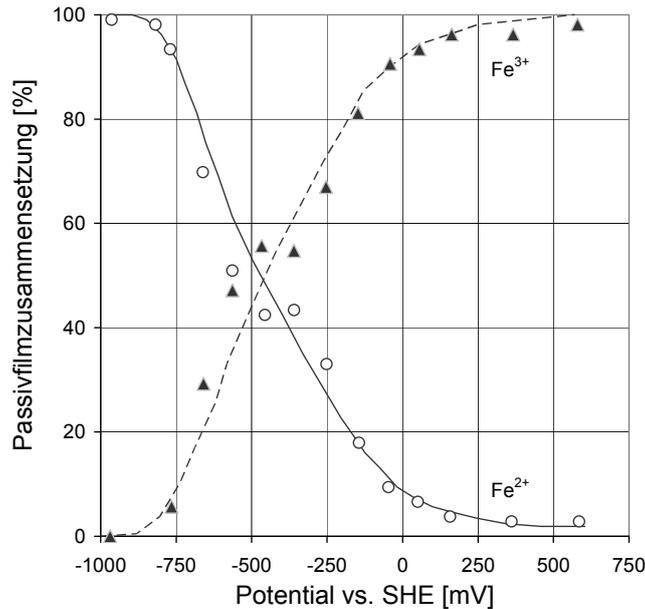


Bild 4: Potentialabhängige Zusammensetzung der Passivschicht von Eisen in 1 M NaOH-Lösung /13/

Fig. 4: Relationship between potential and structure of the passive layer of iron in 1 M NaOH solution /13/

Der Aufbau der Betonmatrix im unmittelbaren Übergang zur Passivschicht ist derzeit noch nicht abschließend geklärt. Von Leek et al. wurde in Versuchen eine rd. 5 – 15 µm dicke Portlandschicht mit nur geringen Einschlüssen von CSH-Phasen in der Kontaktzone zum Stahl gefunden /15/, der von den Autoren als Alkalitätspuffer und physikalische Barriere eine zusätzliche Korrosionsschutzwirkung zugeschrieben wird. Untersuchungen von Glass et al. /16/ sowie Sagoe-Crentsil et al. /11/ ergaben hingegen einen Aufbau der Kontaktzone, der sowohl Portlandit als auch CSH-Phasen, Gesteinskörnungen und nicht hydratisierten Zement enthält und sich somit hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung nicht von dem Kernbeton unterscheidet.

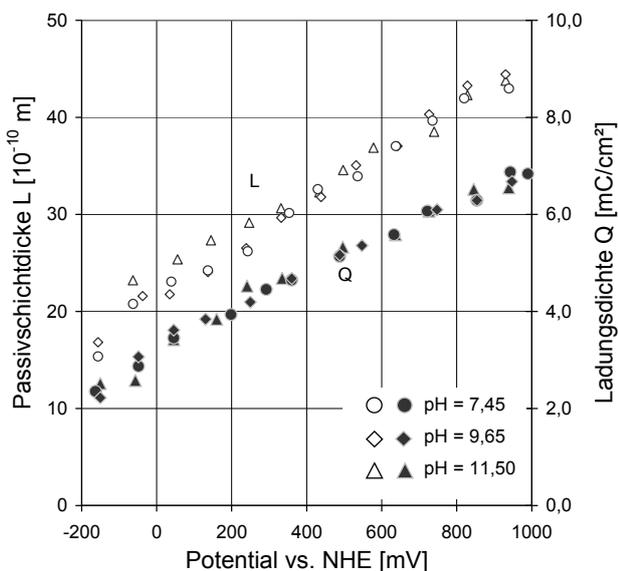


Bild 5: Passivschichtdicke L und –Ladung Q in Abhängigkeit des Anodenpotentials /10/

Fig. 5: Passive layer thickness and –charge with respect to the anodic potential /10/

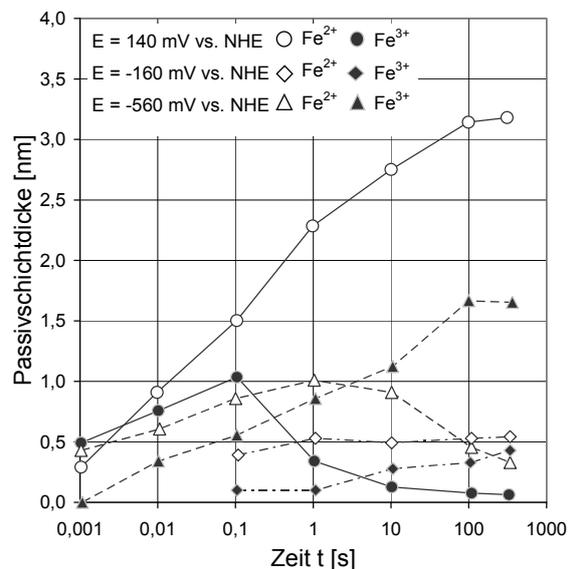


Bild 6: Zeitabhängige Entwicklung der Passivschichtdicke in 1 M NaOH /13/

Fig. 6: Time-dependent development of the passive layer thickness of iron (1 M NaOH /13/)

2.2 Verlust der Passivität von Stahl in Kontakt mit Beton

Der Aufbau einer dichten, im hochalkalischen Milieu stabilen Passivoxidschicht an der Stahloberfläche ist für die hohe Dauerhaftigkeit von Stahl in Kontakt mit Beton maßgebend, durch die die Eisenauflösung auf vernachlässigbare Raten reduziert wird. Für die Zerstörung dieser Passivschicht können in der Praxis im Wesentlichen zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen verantwortlich sein:

- Verlust der Passivität infolge von Carbonatisierung
- Verlust der Passivität infolge von Chlorideindringen

Verlust der Passivität infolge von Carbonatisierung

Der Begriff „Carbonatisierung“ bezeichnet den Verlust der Alkalität des Betons als Folge einer Reaktion des Calciumhydroxids und der Alkalihydroxide KOH und NaOH mit Kohlendioxid aus der Atmosphäre unter Bildung von Calciumcarbonat CaCO_3 bzw. Alkalicarbonaten:



Das dabei entstehende Calciumcarbonat ist nahezu unlöslich, während die gebildeten Alkalicarbonate unmittelbar mit gelöstem Ca(OH)_2 zu Calciumcarbonat und Alkalihydroxid reagieren /17/:



d.h., eine dauerhafte Carbonatisierung der Alkalihydroxide findet erst statt, wenn in der Porenlösung kein gelöstes Ca(OH)_2 mehr vorliegt. Ca(OH)_2 liegt jedoch in der Zementsteinmatrix in kristalliner Form (Portlandit) in sehr großen Mengen vor und wird bei Untersättigung der Porenlösung ständig nachgeliefert. Der Abfall der Alkalität der Porenlösung, der durch die Carbonatisierung der Alkalihydroxide bedingt wird, setzt somit erst ein, wenn das gesamte Reservoir an Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat reagiert wurde. Mit der Carbonatisierung geht eine Neutralisierung der Porenlösung einher, deren pH-Wert auf Werte ≤ 9 reduziert wird /17/. Wie aus Bild 3 hervorgeht, sind die für die Passivität des Stahls maßgebenden Eisenoxidphasen Fe_3O_4 und $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ in diesem pH-Bereich thermodynamisch nicht mehr stabil und werden in die löslichen Spezies Fe^{2+} und HFeO_3^- umgewandelt /7/. Dieser Verlust der Passivität bedingt in der Regel eine deutliche Zunahme der Eisenauflösungsgeschwindigkeit. Da die Carbonatisierung des Betons zumeist nicht lokal, sondern annähernd gleichzeitig in größeren Oberflächenbereichen stattfindet, resultiert aus der Carbonatisierung ein flächiger, gleichmäßiger Korrosionsabtrag mit relativ geringen Abtragungsgeschwindigkeiten. Carbonatisierungsinduzierter Korrosion kommt für den Sonderfall der Schalungskorrosion in der Regel nur eine untergeordnete Bedeutung zu.

Verlust der Passivität infolge von Chlorideindringen

Der Verlust der Passivität infolge Chlorideindringens stellt sich wesentlich komplizierter dar, da es sich hierbei nicht um eine flächige Depassivierung infolge eines pH-Wert-Abfalls, sondern um eine lokale Zerstörung der Passivschicht ohne vorhergehenden Verlust der Alkalität handelt. Dementsprechend konnte der tatsächliche Mechanismus bei der Zerstörung der Passivschicht durch Chloride noch nicht abschließend geklärt werden, so dass heute zur Erklärung dieses Phänomens verschiedene Modelle zur Diskussion stehen. Grundsätzlich kann eine Depassivierung der Stahloberfläche neben Chloriden auch durch andere aggressive Ionen verursacht werden, z.B. Sulfate. Aufgrund ihrer übergeordneten Bedeutung für die Korrosion von Stahl in Beton beschränkt sich diese Darstellung jedoch auf den Verlust der Passivität infolge Chlorideindringens. Zum besseren Verständnis werden im Folgenden die Wechselwirkungen zwischen Chloriden und Passivschicht bei der Depassivierung erläutert. Die Transportmechanismen beim Eindringen von Chloriden in den Beton werden nicht behandelt, hierfür wird auf die entsprechende Literatur verwiesen, z.B. /2, 18, 19/.

Das Penetrationsmodell geht von einer Migration von Chloridionen im starken elektrischen Feld der Passivschicht aus. Die Spannungsdifferenz über die sehr geringe Passivschichtdicke bedingt Potentialgradienten innerhalb der Passivschicht von rd. $10^6 - 10^7$ V/cm, durch die der beschleunigte Transport der Chloridionen ermöglicht wird /6/. Dem Modell entsprechend findet der Transport zunächst an lokalen Fehlstellen statt, die in der Folge zu Kanälen hoher Ionenleitfähigkeit umgebildet werden /12/. Das Modell sieht zudem einen Einbau der migrierenden Chloridionen in die Passivschicht vor.