

Messprinzip von CANIN

Grundlagen für eine optimale Interpretation

concrete concepts Ingenieurgesellschaft mbH

Brandes | Lay | Rucker

www.concrete-concepts.eu

November 2007

Kurzfassung

Mit dem System CANIN können Korrosionsherde zielsicher aufgefunden werden. Möglich ist dies, da sich das Potential von Bewehrung mit und ohne aktive Korrosion um bis zu mehrere 100 mV unterscheidet. Verglichen mit der Zustandsbewertung und Instandsetzungsplanung ohne vorherige flächendeckende Potentialfeldmessungen können durch diese Technik erhebliche Einsparpotentiale realisiert werden, da Maßnahmen wie Betonersatz auf das ortsabhängig notwendige Maß begrenzt werden können. Der Artikel erläutert die Grundlagen der Korrosion von Stahl in Beton, das Messprinzip der Potentialfeldmessung und die für die Interpretation der Messergebnisse zu berücksichtigenden Einflüsse.

Stichwörter

Beton, Betonstahl, Korrosion, Potentialfeld, CANIN

1 Korrosion von Stahl in Beton

Infolge des Kontakts von Bewehrungsstahl mit der hochalkalischen Porenlösung des Betons bildet sich auf der Stahloberfläche eine nur wenige Atomlagen dicke Passivschicht aus hydratisiertem Eisenoxid, die einen Schutz der Bewehrung vor Korrosion bewirkt. Diese Passivschicht wird aufgelöst durch die Reaktion des Betons mit Kohlendioxid (CO_2) aus der Luft (Carbonatisierung) bzw. durch das Eindringen kritischer Konzentrationen stahlaggressiver Medien bis zum Stahl, vor allem von Chloriden (Cl^-) in Tausalzen oder Meerwasser. An der Anode gehen Eisenionen (Fe^{++}) unter Elektronenabgabe in Lösung, Bild 1. Diese Elektronen wandern durch den Stahl zur Kathode, wo sich aus dem üblicherweise vorhandenen Wasser und Sauerstoff Hydroxid (OH^-) bildet. Das Prinzip der Sauerstoffkorrosion von Stahl in Beton ist vergleichbar mit den Prozessen in einer Batterie.

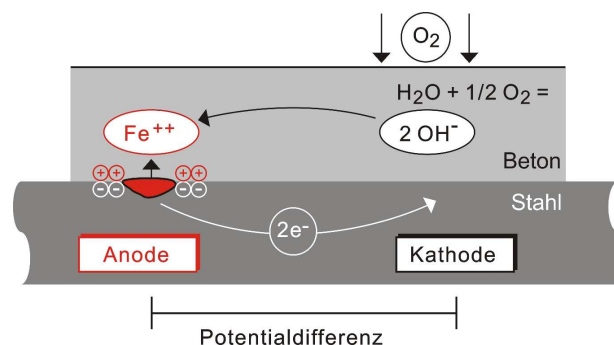


Bild 1: Prinzip der Sauerstoffkorrosion von Stahl in Beton

Bei gleichmäßigem Korrosionsabtrag (Mikroelement) an der Stahloberfläche, vor allem unter atmosphärischen Bedingungen oder bei Metallen in bestimmten wässrigen Lösungen, sind Anoden und Kathoden örtlich nicht differenzierbar da sie sehr klein und gleichmäßig verteilt sind. Sind Anoden und Kathoden dagegen auf Grund Ihrer Ausdehnung (cm bis m) örtlich unterscheidbar, so spricht man von einem Makroelement. Makroelementkorrosion von Stahl in Beton findet unter praktischen Bedingungen vor allem nach Depassivierung durch Chloride, aber auch infolge Carbonatisierung des Betons statt. Die Potentialdifferenz zwischen korrodierender Bewehrung (Anode) und passiver Bewehrung (Kathode) ist die treibende Kraft des Makroelementes. Auf diesen Zusammenhängen basiert die Idee, durch Potentialfeldmessungen die Lage von Anoden und Kathoden zu orten, Bild 1. Darauf aufbauend ist die Planung eines bedarfsgerechten Instandsetzungskonzepts möglich.

2 Messprinzip

Taucht ein Metall in eine Flüssigkeit ein, so trennen sich an der Oberfläche Metallionen aus dem Metallgitter und Elektronen werden im Metallinneren freigesetzt ($\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{z+} + z \cdot e^-$). Die stets positiven Metallionen lagern sich an der Phasengrenze Metall/Flüssigkeit an und laden diese positiv auf. Die bei dieser Oxidation freigesetzten Elektronen bleiben zur Erhaltung des elektrischen Gleichgewichts in der Randschicht des Metalls, wodurch sich diese negativ auflädt, Bild 1 (Metall/Flüssigkeit = Stahl/Porenflüssigkeit). Es bildet sich eine Doppelschicht. An der positiv geladenen Oberfläche dieser Doppelschicht werden aus der Elektrolytlösung Anionen (-) angezogen (im Beton z.B. Hydroxide OH^- , Chloride Cl^- , Sulfate SO_4^-), die sich an der Grenzschicht anlagern. Es bildet sich eine sog. Halbzelle. Dabei herrscht ein Gefälle zwischen dem Potential der Elektrodenoberfläche (Bild1, Stahloberfläche) und dem Potential des Ladungsschwerpunkt der lösungsseitigen Anionen. Das Potentialgefälle an der Oberfläche entspricht dem Lösungsdruck des jeweiligen Metalls (Bild 1, Stahl), also der Bereitschaft in Lösung zu gehen. Metalle unterscheiden sich in Ihrem Bestreben in Lösung zu gehen und haben daher unterschiedliche Potentiale. Je unedler ein Metall, d.h. je kleiner seine Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe bzw. je negativer sein elektrochemisches Potential ist, desto größer ist sein Lösungsbestreben.

Bringt man zwei unterschiedliche Metalle in einen Elektrolyten (zwei Halbzellen) und verbindet diese über einen Elektronenleiter (Kabel), dann erzeugt man ein galvanisches Element. Zwischen den beiden Halbzellen unterschiedlichen Potentials ergibt sich ein Stromfluss, wobei das unedlere Metall (Anode) sich auflöst und das edlere Metall (Kathode) stabil bleibt. In der Randschicht der korrodierenden Elektrode liegen mehr von den Metallionen getrennte Elektronen vor als im passiven Metall. Diese ist also elektrisch negativer geladen. Der Ladungs- bzw. Potentialunterschied zwischen beiden Elektroden kann mit einem Voltmeter als Spannung gemessen werden. Um den Potentialunterschied zwischen zwei Halbzellen durch die Messung nicht zu beeinflussen, muss der Stromfluss unterhalb der Rate gehalten werden, mit der Metallionen an der Anode in Lösung gehen

können. Demzufolge muss ein hochohmiges Voltmeter verwendet werden, wie es bei dem Messprinzip CANIN der Fall ist.

Die Anwendung dieses Prinzips zeigt Bild 2. Wird die schützende Passivschicht von Stahl in Beton durchbrochen, bildet sich eine Anode (vgl. Abschnitt 1), die ein geringeres Potential aufweist, als die sie umgebenden kathodisch wirkenden Stahlbereiche. Zwischen Anode und Kathode bildet sich ein Potentialfeld im Beton aus, das einen Ionenstrom in der Porenlösung antreibt. Dieses Potentialfeld kann durch Isopotentiallinien abgebildet werden, die bis zur Betonoberfläche reichen. Der Ionenstrom im Beton (weiße Pfeile) findet senkrecht zu diesen Isopotentiallinien statt.

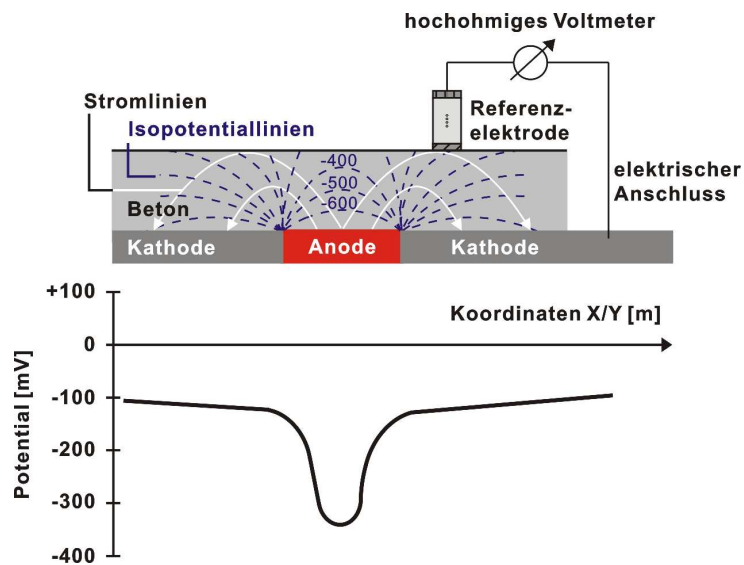


Bild 2: Prinzip der Potentialfeldmessung (CANIN)

Der Grundgedanke der Potentialfeldmessung besteht nun darin, die an der Betonoberfläche vorherrschenden Potentiale zur Charakterisierung des Korrosionszustandes der Stahloberfläche im Inneren des Betons zu messen. Hierzu schließt man eine Referenzelektrode über einen hochohmigen Voltmeter (beim System Canin $R = 10 \text{ M}\Omega$) an die Bewehrung an und bewegt diese in einem Raster über die Betonoberfläche. Die Referenzelektrode des Systems CANIN ist eine Cu/CuSO_4 -Halbzelle. Diese besteht aus einem Kupferstab in einer gesättigten Kupfersulfatlösung, wodurch ein konstantes bekanntes Potential aufrecht erhalten wird. Der Kontakt der Referenzelektrode wird bei der Punktelektrode über ein feuchtes Schwämmchen oder über ein Filzband auf Radelektroden mit Wasserzufuhr hergestellt. Vor Beginn der Messungen, sollte kontrolliert werden, ob der Beton vorgenässt werden muss, um einen ausreichenden Kontakt zu ermöglichen und den Effekt sog. Konzentrationspotentiale vorab zu reduzieren. Ein Vornässen wird im Zweifelsfall stets empfohlen. Aus der messbaren Spannung (Potentialdifferenz) ergibt sich bei bekanntem Potential der Referenzelektrode das Potential auf der Betonoberfläche und damit indirekt ein Anhaltswert für das Potential an der Stahloberfläche. Typische Größenordnungen für das gemessene Halbzellen-Potential von Stahl in Beton in Bezug auf

eine Cu/CuSO₄-Referenzelektrode (CSE: „copper sulfate electrode“) liegen in den folgenden Bereichen (RILEM TC 154-EMC):

- Wassergesättigter Beton ohne O₂: -1.000 bis -900 mV
- feuchter, mit Chlorid kontaminierter Beton: -600 bis -400 mV
- feuchter, chloridfreier Beton: -200 bis +100 mV
- feuchter, carbonatisierter Beton: -400 bis +100 mV
- trockener, carbonatisierter Beton: ±0 bis +200 mV
- trockener, nicht carbonatisierter Beton: ±0 bis +200 mV

3 Einflüsse auf die messbaren Potentiale

Die Haupteinflüsse auf das Halbzellen-Potential sind bei sonst gleichen Korrosionsvoraussetzungen (Chloridgehalt oder Carbonatisierung des Betons an der Stahloberfläche) im Wesentlichen die (1) Dicke der Betondeckung, (2) der spezifische elektrische Widerstand der Betondeckung und (3) der Sauerstoffgehalt an der Bewehrung, wobei letzterer mit den beiden erstgenannten Einflüssen gekoppelt ist. Diese Einflüsse variieren zwischen unterschiedlichen Bauwerken sowie örtlich innerhalb einzelner Bauteilflächen:

- (1) Das elektrische Ersatzschaltbild der Potentialfeldmessung entspricht dem einer realen Spannungsquelle (Batterie) mit Innenwiderstand. Die messbare Klemmenspannung ist $U = (E_{\text{Stahl}} - E_{\text{Ref}}) \cdot R_E / (R_E + R_i)$. Darin sind E_{Stahl} und E_{Ref} das Halbzellen-Potential am Stahl bzw. der Referenzelektrode, R_E ist der Eingangswiderstand des Voltmeters und R_i ist der Innenwiderstand der Spannungsquelle, der im Wesentlichen dem elektrischen Widerstand der Betondeckung entspricht. Bei gleichem Potential an der Bewehrung wird mit zunehmender Betondeckung das an der Betonoberfläche noch messbare Potential positiver (edler), Bild 2 (Isopotentiallinien), weil der Widerstand zwischen der Betonoberfläche und der Stahloberfläche und damit der Spannungsabfall mit der durch den Ionenstrom zu durchfließenden Wegstrecke steigt. Um die Abweichungen zwischen dem Potential an der Betonoberfläche und der Stahloberfläche auf z.B. <1% zu beschränken, muss der Eingangswiderstand des Voltmeters ca. 100-fach größer als der Widerstand durch den Beton sein. Zur Interpretation der Messwerte sollte stets auch die Betondeckung gemessen und berücksichtigt werden. Ggf. ist für die Bewertung der Potentiale eine Einteilung eines untersuchten Bauteils in Abschnitte entsprechend der Betondeckung notwendig.
- (2) Der spez. elektrische Widerstand der Betondeckung sinkt unter praktischen Bedingungen vor allem durch Ansteigen der Betonfeuchte (hängt ab von der Porosität des Betons sowie der Exposition und Dimension des Bauteils), der Porosität (steigt mit dem Wasser-Zement-Verhältnis, nimmt mit dem Alter ab), der Temperatur, dem Chloridgehalt bzw. mit sinkender Carbonatisierungstiefe. Bei geringem spez. elektrischem Widerstand des Betons nimmt die zu einer Anode korrespondierende

Kathodenfläche zu und die Korrosionsrate steigt. Dies führt dazu, dass die an der Oberfläche messbaren Potentiale unedler sind (höhere negative Ladungsdichte an Anode führt zu verstärkter negativer Polarisation) und die Potentialgradienten flacher werden (Isopotentiallinien sind weiter ausgedehnt).

Praktisch bedeutet dies, dass mit zunehmendem Betonwiderstand (z.B. trockener, carbonatisierter Beton) das Messraster verfeinert werden muss, um Anoden mit sehr steilem Potentialgradienten noch auffinden zu können, dann damit aber die örtliche Abgrenzung von depassivierten und passiven Teilflächen trennschärfer wird. Gleichzeitig werden die Potentiale an der Betonoberfläche jedoch zunehmend edler (positiver) und können bei reiner Betrachtung von Absolutwerten als passive Bereiche fehlinterpretiert werden.

Bei Beton mit Oberflächenschutzschichten (Bsp. Kunstharzbeschichtung), die sehr hohe spez. elektrische Widerstände aufweisen können, reicht der Stromfluss nur in geringem Maß in diese Schichten hinein. Hierdurch können an der beschichteten Betonoberfläche sehr edle Potentiale ohne örtlich auflösbare Gradienten gemessen werden und Korrosionsstellen können unentdeckt bleiben. Der Einfluss solcher Trennschichten ist daher durch Messungen vor und nach deren örtlichen Entfernung zu überprüfen.

Bei geringem spez. Betonwiderstand kann dagegen das Messraster vergrößert werden, da sich das Risiko unentdeckter Anoden bei flachem Gradienten reduziert, die Trennschärfe zwischen depassivierten und passiven Bereichen nimmt jedoch ab und es können zu große Flächen als korrosionsaktiv bewertet werden.

Aus diesen Zusammenhängen folgt, dass der Widerstand des Betons gemessen und bei der Interpretation berücksichtigt werden sollte.

- (3) Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt und steigendem pH-Wert an einer Stahloberfläche wird deren Potential negativer. Bei Bauteilen hoher Wassersättigung, geringer Porosität und/oder sehr hoher Betondeckung des Betons und damit geringem Sauerstoffangebot können sehr negative Potentiale an der Stahloberfläche ohne nennenswerte Korrosion der Bewehrung vorliegen. Dies kann folglich ohne Kontrolle des tatsächlichen Korrosionszustandes zu Fehlinterpretationen führen. Eine einfache direkte Prüfmethode für den Sauerstoffgehalt an der Bewehrung fehlt derzeit.

4 Bewertung von Potentialfeldmessungen

Ziel der Potentialfeldmessung ist es Bereiche mit aktiv korrodierender und passiver Bewehrung aufzufinden und möglichst eng gegeneinander abzugrenzen. Hierzu können die Messergebnisse der Potentialfeldmessungen farblich in maßstäbliche Pläne integriert werden, wofür das Programm CANIN ProVista die Grundlage bildet. Für die Bewertung sind zwei Kriterien heranzuziehen:

- 1) Aktive Korrosion ist an solchen Stellen zu erwarten, an denen negative Potentiale von zunehmend positiven (edleren) umgeben sind, also an Orten mit positivem Potentialgradienten. Gradienten von ca. $\Delta E \geq +100$ mV/m sind bei gleichzeitig unedlen Potentialen ein deutlicher Hinweis auf stattfindende Korrosion.
- 2) Für die Instandsetzungsplanung ist jedoch innerhalb von Flächen mit Gradienten auch eine Grenze zwischen aktiv korrodierenden und passiven Bereichen zu ziehen. Zu diesem Zweck muss ein Grenzpotential festgelegt werden, das den Übergang zwischen diesen beiden Zuständen definiert.

Die Empfehlungen im ASTM C876 zur Interpretation von Absolutwerten des Potentials im Bezug auf eine Kupfersulfatelektrode besagen, dass bei $E_{CSE} \geq -200$ mV die Wahrscheinlichkeit für aktive Korrosion bei $p < 10\%$ liegt. Im Bereich des Potentials E_{CSE} von -200 bis -350 mV ist der Korrosionszustand uneindeutig und für $E_{CSE} \leq -350$ mV liegt die Wahrscheinlichkeit für aktive Korrosion bei $p > 90\%$. Diese Beurteilungsgrenzwerte wurden an Brückenbauwerken ermittelt. Sie sind daher nicht uneingeschränkt auf andere Bauwerke übertragbar und dürfen grundsätzlich nur als grobe Anhaltswerte verstanden werden.

Auf Grund der zahlreichen Einflüsse auf die Potentialmessung und der tragwerksspezifischen Relevanz von Bewehrungskorrosion sollten Grenzpotentiale stets individuell für jedes Bauteil ermittelt werden. Statistische Auswertungen, die Bestandteil des Programms CANIN ProVista sind, stellen ein hilfreiches Werkzeug dar, die einen ersten Hinweis auf die Lage des individuellen Grenzpotentials liefern und eine rasche Abschätzung der instand zu setzenden Fläche ermöglichen. Diese Grenze muss jedoch stets durch die Bewertung freigelegter Bewehrung zugescharft werden. Dazu müssen eine hinreichend große Anzahl von Öffnungsfenstern an Stellen mit Potentialen im Bereich des vermuteten Grenzpotentials ausgewertet werden. Zu beachten ist, dass die Potentiale für Bewehrung im jeweils aktiven oder passiven Zustand sich überschneidende statistischen Verteilungen sind, Bild 3.

- An Stellen mit Potentialen von $E_{CSE} \leq -250$ mV liegt die Wahrscheinlichkeit für Passivität im Beispiel nach Bild 3 bei ca. 10 % und daher für aktive Korrosion bei ca. $100 - 10 = 90\%$. Würden alle Teilflächen mit solchen Potentialen als Korrosionsstellen behandelt, so würden 100 % aller tatsächlich korrodierenden Stellen eliminiert. Aber auch 10 % der Fläche mit passiver Bewehrung, die bei lokaler Korrosion deutlich überwiegt, würde unnötiger Weise instand gesetzt.
- An Stellen mit Potentialen von $E_{CSE} \leq -350$ mV, liegt im Beispiel nach Bild 3 Korrosion sicher vor. Würden nur Stellen in diesem Wertebereich als Korrosionsstellen markiert, so würden folglich keine passiven Bereiche instand gesetzt. Allerdings würden auch nur ca. 35 % der tatsächlich korrodierenden Stellen erfasst und im Zuge einer Instandsetzung eliminiert.

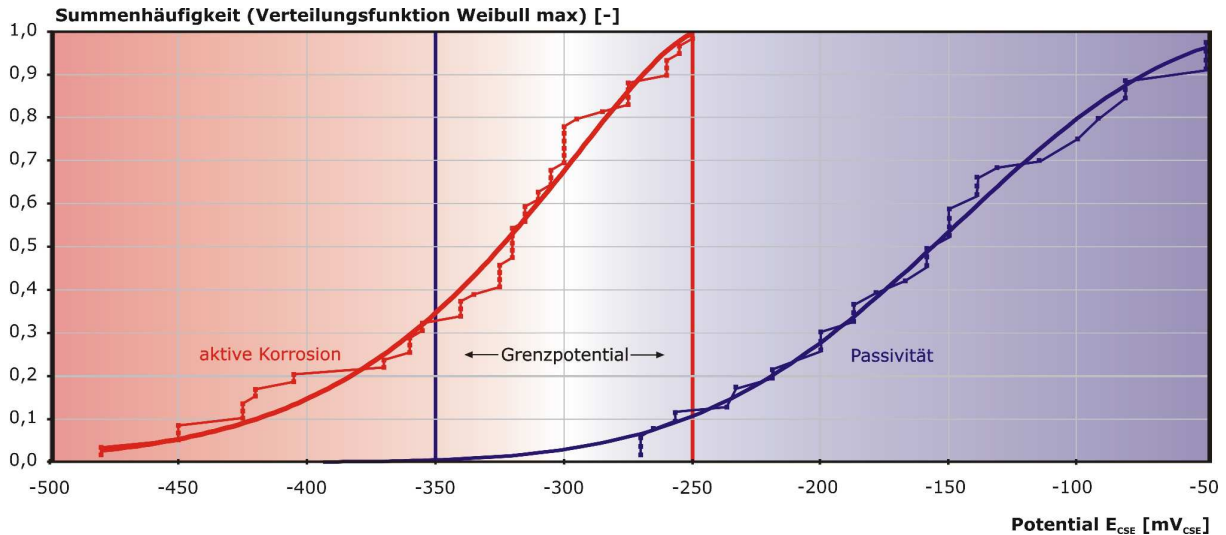


Bild 3: Beispiel von Summenhäufigkeiten (Verteilungsfunktionen) des elektrochemischen Potentials freigelegter Bewehrung an der Oberseite einer Geschossdeckenplatte in einer öffentlichen Parkgarage mit aktiver Korrosion bzw. im Zustand der Passivität

Entscheidend ist folglich nicht allein die Wahrscheinlichkeit, mit der unterhalb des festzulegenden Grenzpotentials mit aktiver Korrosion zu rechnen ist (worauf die Grenzwerte nach ASTM C876 basieren). Vielmehr müssen der bauwerksspezifisch akzeptablen Flächenanteile, also die Wahrscheinlichkeiten, für die beiden folgenden Fälle gegeneinander abgewogen werden:

- Aktive Korrosionsstellen werden auf Grund eines zu unedel festgelegten Grenzpotentials nicht als solche ausgewiesen und verbleiben im Bauwerk, wodurch der gewünschte Erfolg der Instandsetzungsmaßnahme in Frage gestellt sein kann.
- Passive Bereiche werden auf Grund eines zu edel gewählten Grenzpotentials als Korrosionsstellen behandelt, was zu einer weniger ökonomischen Instandsetzung und einem Eingriff in intakte Bauwerkssubstanz führt.

Im Rahmen der Instandsetzungsplanung ist bei der Festlegung von aktiven und passiven Bereichen im Fall von Betonersatz stets zu beachten, dass sich der Betonersatz auf ein angemessenes Maß über die eigentlichen Korrosionsbereiche hinaus erstreckt. Dies liegt darin begründet, dass der kathodische Schutz durch eine ehemals als Anode fungierende Teilfläche bei deren Instandsetzung aufgehoben wird. Korrosion kann daher bei lokalem Betonersatz in ehemals kathodisch wirkenden Bereichen beginnen. Hierbei sind jedoch nicht alle Kathodenflächen auch als kathodisch geschützt zu betrachten, da hierzu eine ausreichend hohe Schutzstromdichte notwendig ist. Die Ausdehnung solcher ehemals kathodisch geschützten Bereiche hängt von der vorherrschenden Treibspannung und dem Betonwiderstand ab und liegt in der Größenordnung von 5 bis 20 cm für Bewehrung mit einem Durchmesser von $\varnothing = 16$ mm (Raupach). Bei sehr dünnen Bewehrungsseisen mit

Durchmessern von z.B. $\varnothing = 6$ mm kann der geschützte Bereich sich auf > 50 cm erstrecken.

5 Nutzen der Potentialfeldmessung

Auf Basis von Potentialfeldmessungen lassen sich bedarfsgerechte Ausführungspläne erstellen, in welche Flächen mit z.B. Betonersatz eingezeichnet werden, um diese anschließend am Objekt zu markieren. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen Flächen mit derzeit bereits aktiver Korrosion, wie sie sich aus der Messung mit dem System CANIN ergeben und solchen, in welchen in Zukunft Korrosion zu erwarten ist, was sich aus ergänzenden Untersuchungen (Betondeckungsmessung mit PROFOMETER, Chloridprofile, Carbonatisierungstiefe) in Kombination mit probabilistischen Lebensdauerberechnungen ergibt.

6 Empfehlungen für weitere Informationsquellen

ASTM C876-91: Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete

Chess, P., Grønvold, F.: Corrosion investigation – A guide to half cell mapping, Thomas Telford Publishing, 1996, p. 33, ISBN 0-7277-2504-1

concrete concepts: Praxisbeispiel für die Anwendung von CANIN ProVista, http://www.procegeurope.com/de/products/documents/P07005_ProVista_D_final.pdf

Kunze, E.: Korrosion und Korrosionsschutz, 6 Bände, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001, p. 3964, ISBN 3-527-29994-7

Raupach, M.: Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Instandsetzungen bei Betonen mit hohem Chloridgehalt. In: Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Heft 658, 1993

RILEM TC 154-EMC: Half-Cell Potential Measurements – Potential Mapping on Reinforced Concrete Structures, Materials and Structures, Vol. 36, 2003, pp. 461-471

SIA 2006: Durchführung und Interpretation der Potentialmessung an Stahlbetonbauten, Schweizerischer Ingenieur- und Architektenverein, Merkblatt, 1993