

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

**"Untersuchungen zur Anwendbarkeit leitfähiger Beschichtungen auf Karbonbasis für den Einsatz als Fremdstromanode im Kathodischen Korrosionsschutz von Stahlbetonbauteilen"**

der Forschungsstelle(n)

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Institut für Bauforschung der RWTH Aachen

Das IGF-Vorhaben 17076 N/1 der Forschungsvereinigung Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. - GfKORR wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Berlin, 31.03.2015

Ort, Datum

Dr. J. Mietz

Name und Unterschrift des Projektleiters  
an der Forschungsstelle 1 von 2

Aachen, 27.03.2015

Ort, Datum

Prof. Dr. M. Raupach

Name und Unterschrift des Projektleiters  
an der Forschungsstelle 2 von 2

# Schlussbericht

für den Zeitraum 01.05.2011 bis 31.12.2014

zum AiF Forschungsvorhaben 17076 N/1

mit dem Thema:

## **"Untersuchungen zur Anwendbarkeit leitfähiger Beschichtungen auf Karbonbasis für den Einsatz als Fremdstromanode im Kathodischen Korrosionsschutz von Stahlbetonbauteilen"**

Forschungsstellen: 1) Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)  
Unter den Eichen 87  
12205 Berlin

2) ibac - Institut für Bauforschung der RWTH Aachen  
Schinkelstr. 3  
52062 Aachen

Fachbereich: 1) 6.1 „Korrosion im Bauwesen“

Arbeitsgruppe: 2) Stahl und Korrosion

Projektleiter: 1) Dr.-Ing. J. Mietz

2) Prof. Dr. M. Raupach

Bearbeiter: M.Eng. Gino Ebell 1)

M.Sc. Marina Poltavtseva 1)

Dipl.-Ing. Christian Helm 2)

## Zusammenfassung

Zur Wirkungsweise und zum Einfluss unterschiedlicher Parameter beim Kathodischen Korrosionsschutz von Stahl in Beton wurden in der Vergangenheit bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Über die Dauerhaftigkeit leitfähiger Beschichtung auf Karbonbasis als Fremdstromanode beim KKS von Stahlbeton liegen bislang keine umfassenden wissenschaftlichen Untersuchungen vor. Die in den einzelnen Arbeitspaketen (AP) erzielten Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse tragen zum Verständnis über die Elektrodenreaktion der einzelnen Systeme bei. Die Frage der Dauerhaftigkeit konnte im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht zur Gänze geklärt werden. Die Ergebnisse aus dem AP 1a liefern einen wesentlichen Beitrag zur Beantwortung der offenen Fragestellung hinsichtlich der vorherrschenden Elektrodenreaktion. In Verbindung mit dem Pourbaixdiagramm für Kohlenstoff lässt sich für die Beschichtungssysteme CBCC 1 und CBCC 2, nach 500 h andauernder Polarisation mit  $10 \text{ mA/m}^2$  in ges. Calciumhydroxidlösung, die vorherrschende Elektrodenreaktion als Sauerstoffelektrode verifizieren. Im AP 1b wurde festgestellt, dass die an einem Praxisobjekt applizierten Systeme CBCC 1 und CBCC 2 in der Lage sind, die Schutzkriterien zu erfüllen. Die an diesem Objekt erforderlichen Schutzspannungen liegen jeweils zwischen 1 und 2 V. Die Anodenstromdichten betragen ca.  $2,5 \text{ mA/m}^2$ . Aufgrund der hohen Depolarisationsraten kann das Niveau der anliegenden Anodenstromdichten in Zukunft noch nach unten angepasst werden. Die Ergebnisse aus dem AP 1b und 1a sind erst zeitlich nach Festlegung der Prüfparameter für das AP 2a erzielt worden. Mit den ursprünglich veranschlagten Stromdichten von max.  $40 \text{ mA/m}^2$  traten langfristig nachfolgende Problemstellungen auf: Bei der Stromeinleitung mittels Primärelektrode und Stromdichten größer gleich  $20 \text{ mA/m}^2$  wurde festgestellt, dass die Versuche bei allen Systemen eine deutliche Entkopplung zwischen Primärelektrode und Beschichtung verursacht haben. Dies ist auf die hohen lokalen Stromdichten am Übergang Primärelektrode/leitfähige Beschichtung zurückzuführen. Eine Untersuchung der erforderlichen Kontaktfläche der Primärelektrode bezogen auf die effektive Stromdichte konnte nicht erfolgen. Weiterhin wurden die Haftzugwerte über die Dauer der Polarisation untersucht und mit unpolarisierten Proben verglichen. Eine Reduktion des Verbundes infolge Polarisation mit den angesetzten Stromdichten konnte verzeichnet werden. Es wurde jedoch auch festgestellt, dass mit zunehmenden Probenalter auch reduzierte Haftzugwerte an den geschliffenen und unpolarisierten Oberflächen der Referenzprobekörper ermittelt wurden. Die Grundlagen für die Simulation konnten in AP 3 anhand der gewonnenen Ergebnisse erstellt werden und Feldverteilungen unter Berücksichtigung verschiedener Parameter berechnet werden. Eine auf den gewonnenen Erkenntnisse basierende Modellentwicklung für die Dauerhaftigkeitsprognose unter variierenden Randbedingungen, wie sie für AP 4 vorgesehen war, konnte auf Basis der erzielten Ergebnisse nicht erfolgen. Dass die Beschichtungssysteme unter praxisüblichen Randbedingungen einsetzbar sind und bei dem Vergleich der Schutzspannung mit klassischen Systemaufbauten gleiche Schutzstromdichten erzielt werden, zeigt das AP 1b deutlich. Die zukünftigen Ergebnisse aus der Praxisanwendung (AP 1b) werden über die Projektlaufzeit hinaus ausgewertet und publiziert.

**Das Ziel des Vorhabens wurde teilweise erreicht.**

Zusammenfassung.....	1
1    Einleitung.....	5
2    Stand des Wissens.....	6
2.1.1    Prinzip des KKS mittels Fremdstromanode .....	6
2.1.2    Leitfähige Beschichtungen auf Karbonbasis als Fremdstromanode.....	7
2.1.3    Hauptkomponente leitfähiger Beschichtungen auf Karbonbasis .....	8
2.1.3.1    Bindemittel.....	8
2.1.3.2    Leitfähige Pigmente .....	9
2.1.3.3    Oxidation von Kohlenstoff in wässrigen Medien.....	10
2.2    Verwendete Untersuchungsmaterialien .....	12
2.2.1    Beschichtungssystem CBCC 1.....	14
2.2.2    Beschichtungssystem CBCC 2.....	15
2.2.3    Beschichtungssystem CBCC 3.....	16
3    Arbeitspakete 1 bis 5: .....	18
3.1    Arbeitspaket 1a.....	18
3.1.1    Aufgabe und Ziel des Arbeitspaketes .....	18
3.1.2    Herstellung der Probekörper für Messungen in wässrigen Elektrolyten .....	18
3.1.3    Herstellung Mörtelprobekörper .....	19
3.1.4    Untersuchungsverfahren .....	22
3.1.4.1    Elektrochemische Untersuchungen .....	22
3.1.4.2    Impedanzmessungen .....	22
3.1.4.3    Ruhepotentialmessungen .....	22
3.1.4.4    Galvanostatische Halteversuche.....	23
3.1.4.5    Bestimmung von TOC und TIC in Elektrolytlösungen .....	23
3.1.4.6    Mikroskopische Analyse .....	24
3.1.5    Untersuchungsergebnisse.....	25
3.1.5.1    Elektrochemische Impedanzmessungen.....	25
3.1.5.2    Ruhepotentialmessungen .....	27
3.1.5.3    Galvanostatische Halteversuche.....	28
3.1.5.4    Kohlenstoffanalyse in Lösungen .....	30
3.1.5.5    Mikroskopische Analyse nach den Polarisationsversuchen des Beschichtungssystems CBCC 1 .....	32
3.1.5.6    Mikroskopische Analyse nach den Polarisationsversuchen des Beschichtungssystems CBCC 2 .....	33

3.1.5.7	Mikroskopische Analyse nach den Polarisationsversuchen des Beschichtungssystems CBCC 3 .....	34
3.1.5.8	Mikroskopische Analyse der nickelbeschichteten Kohlefasern im System CBCC 3 35	
3.1.6	Zusammenfassung AP 1a .....	36
3.2	Arbeitspaket 1b.....	37
3.2.1	Objektvorstellung .....	37
3.2.2	KKS-Installation.....	40
3.2.3	Ergebnisse .....	43
3.2.4	Zusammenfassung AP 1b .....	48
3.3	Arbeitspaket 2a.....	49
3.3.1	Versuchsprogramm zur Ermittlung des Einflusses der Untergrundvorbereitung.....	50
3.3.2	Egebnisse .....	53
3.3.3	Schlussfolgerungen hinsichtlich der Berücksichtigung der Untergrundvorbereitungen in den weiteren Versuchen.....	56
3.3.4	Versuchsmatrix der Polarisationsversuche.....	56
3.3.5	Herstellung der Grundprüfkörper .....	58
3.3.6	Beschichtung der Grundprüfkörper.....	60
3.3.7	Ermittlung der Polarisationsseigenschaften der Beschichtungen .....	61
3.3.8	Ergebnisse der Polarisationsversuche .....	61
3.3.9	Untersuchungen zum Einfluss einer Dauerpolarisation .....	64
3.3.10	Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss einer Dauerpolarisation.....	65
3.3.11	Zusammenfassung AP 2a .....	70
3.4	Arbeitspaket 2b.....	71
3.4.1	Aufgaben und Ziel des AP 2b.....	71
3.4.2	Versuchsaufbau Polarisationsversuche an Betonprismen .....	71
3.4.3	Ergebnisse der galvanostatischen Polarisationsversuche an Betonprismen....	73
3.4.4	Ergebnisse der potentiostatischen Polarisationsversuche an Betonprismen ...	77
3.4.5	Ergebnisse der Längswiderstandermittlung auf den Betonprismen .....	78
3.4.6	Zusammenfassung AP 2b .....	78
3.5	Arbeitspaket 3 Numerische Simulation .....	79
3.5.1	Eingangsdaten .....	79
3.5.2	Numerische Grundlagen .....	81
3.5.3	Geometrie und Eingangsdaten.....	83

3.5.4	Ergebnisse .....	84
3.5.5	Zusammenfassung AP 3 .....	88
3.6	Arbeitspaket 4 .....	89
3.6.1	Aufgaben und Ziel des AP 4 .....	89
3.6.2	Ergebnisse und Zusammenfassung des AP 4 .....	89
3.7	Arbeitspaket 5 .....	89
3.7.1	Aufgaben und Ziel des AP 5 .....	89
3.7.2	Ergebnisse und Zusammenfassung des AP 5 .....	89
4	Diskussion .....	90
5	Ausblick .....	91
6	Gegenüberstellung der Ergebnisse zu den vorgegebenen Zielen .....	92
7	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft .....	94
7.1	Durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens: .....	94
7.2	Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit .....	96
8	Einsatz von wissenschaftlichem Personal und Geräten mit einem Beschaffungswert über 2500 € .....	97
9	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	97
10	Wirtschaftliche Bedeutung für KMU .....	98
11	Wissenschaftlicher Nutzen .....	99
	Förderhinweis und Danksagung .....	99
	Literatur .....	100

## 1 Einleitung

Schäden an Stahlbetonbauwerken, die durch Korrosion von Bewehrungsstahl verursacht wurden, erfordern zusätzliche Korrosionsschutzmaßnahmen und dadurch weltweit steigenden finanziellen Aufwand. Die häufigsten Ursachen für die Korrosion des Bewehrungsstahles sind die Karbonatisierung der Betonüberdeckung sowie das Eindringen von Chloriden bis zur Bewehrung durch Tausalze bzw. Meerwasser. Besonders gefährdet sind Straßen- und Autobahnbrücken, Parkhäuser und Garagen, die winterlichen Streusalzeinflüssen ausgesetzt sind. Die Oxidationsvorgänge, die an einer unpolarisierten Stahloberfläche verlaufen, können durch kathodische Polarisierung des Bewehrungsstahles weitgehend verhindert werden. Der Kathodische Korrosionsschutz (KKS) ist ein anerkanntes und erprobtes Korrosionsschutzverfahren zur Instandsetzung von Stahlbetonbauwerken, die von chloridinduzierter Bewehrungskorrosion betroffen sind [1].

KKS Systeme unterscheiden sich voneinander hauptsächlich durch Anwendung entweder galvanischer Anoden („Opferanode“) oder Fremdstromanoden. Als galvanische Anoden werden häufig Zink, Magnesium, Aluminium und ihre Legierungen angewendet. Ein galvanisches Schutzsystem benötigt im Allgemeinen keinen großen technischen Aufwand. Allerdings wird die Betriebsdauer solcher Anoden durch aktive materialverbrauchende Reaktion stark begrenzt [2]. Im Gegensatz dazu kann die anodische Polarisierungsreaktion bei KKS-Systemen mit Fremdstromanoden mit sehr geringem oder ganz ohne Materialverlust stattfinden, was die Betriebsdauer solcher Schutzsysteme verlängert. Dies ist besonders wichtig für die Instandsetzung von Stahlbetonbauwerken, die unter Dauerfeuchte betrieben werden sollen. In den letzten Jahrzehnten wurden für die verschiedenen Anwendungsfälle des KKSs von Stahlbetonbauteilen zahlreiche Anodensysteme entwickelt [3-5]. Am häufigsten werden mischoxidbeschichtete Titananoden (MMO Ti) als Netz oder Streifenanoden eingesetzt, die mittels Spritzbeton oder Spritzmörtel auf der Betonoberfläche fixiert werden [6]. Dieses Anodenmaterial zeichnet sich als extrem langlebig aus mit Lebensdauern von >40 Jahren. Die Lebensdauer wird praktisch nur durch die Haftung der Einbettmasse beschränkt. Als wirtschaftliche Alternative zu mischoxidbeschichteten Titananoden sind leitfähige Beschichtungen auf Karbonbasis als Anodenmaterial besonders interessant. Der Einsatz von leitfähigen Beschichtungen als Anodensysteme im KKS hat folgende Vorteile:

- geringe Materialkosten im Vergleich zu aktiviertem Titan;
- einfache Applikation;
- gleichmäßige Verteilung des Schutzstromes auf einer großen Oberfläche;
- geeignet für die Bauteile komplexer Geometrie.

Gegenwärtig kommen diese Anodensysteme jedoch nur selten zur Anwendung, da unter Praxisbedingungen die Nutzungsdauer stark variiert [5, 7] und weder umfassende wissenschaftliche Untersuchungen zur Langzeitbeständigkeit dieser Anodensysteme unter Polarisationsbedingungen durch die kathodischen Schutzströme, noch entsprechende Richtlinien oder Bemessungsmodelle hinsichtlich der Lebensdauer unter verschiedenen Randbedingungen vorliegen.

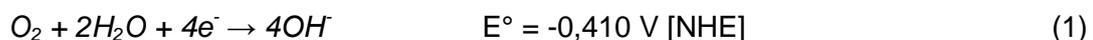
Im Rahmen des interdisziplinären industriellen Forschungsprojektes zwischen der BAM - Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin und dem Institut für Bauforschung (RWTH Aachen University) wurden umfangreiche Untersuchungen von drei unterschiedlichen, kommerziellen leitfähigen Beschichtungen auf Karbonbasis unter praxisnahen Belastungssituationen durchgeführt, um daraus ihre Eignung als Anodenmaterial in Kathodischen Korrosionsschutzsystemen für Stahlbetonbauteilen bewerten zu können.

## 2 Stand des Wissens

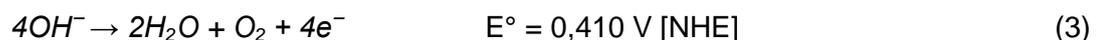
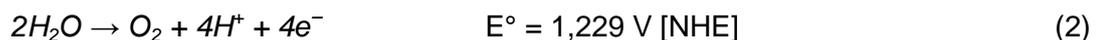
### 2.1.1 Prinzip des KKS mittels Fremdstromanode

Das Prinzip des KKSs beruht auf dem Absenken des elektrischen Potentials des Bewehrungsstahls unterhalb -720 mV gegen Ag/AgCl/0,5 M KCl durch Anlegen eines sogenannten Schutzstromes, der zwischen der Anode und dem Bewehrungsstahl (Kathode) fließt [8]. Bei KKS durch Fremdstrom wird anstelle der galvanischen Anode eine Anode eingesetzt, die sich nicht auflöst, sondern von einer Gleichstromquelle auf einem entsprechenden Potential gehalten wird. Dabei ist deren Minuspol mit dem Schutzobjekt und deren Pluspol mit dem Anodensystem verbunden. Werden der Bewehrungsstahl als Kathode und ein inertes Material als Anode polarisiert, dann finden folgende elektrochemische Reaktionen statt.

Kathodische Teilreaktion:



Anodische Teilreaktion:



Der Stromfluss wird durch die elektrolytische Leitfähigkeit des Betons bzw. Betonporenwassers und durch elektrochemische Reaktionen an der Anodenoberfläche und der Kathodenoberfläche ermöglicht. Dabei werden an der Oberfläche des Bewehrungsstahls, durch die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff, alkalisch wirkende Hydroxylionen

(OH<sup>-</sup>) gebildet und an der inerten Anodenoberfläche wird Wasser (bzw. Hydroxylionen) zu Sauerstoff oxidiert. Durch die elektrochemischen Oxidationsreaktionen an der Anode werden die Hydroxylionen der Calciumhydroxidlösung ständig verbraucht. Die erhöhte Konzentration von Wasserstoffionen (H<sup>+</sup>) führt zur Ansäuerung der Umgebung rund um die Anode. Dieser Vorgang ist in der Praxis unerwünscht, da dies zu einer Schädigung der Anode bzw. einer Entkopplung von Anode und Beton kommen kann [9]. Nach DIN EN ISO 12696:2012 soll die Schutzstromdichte für Fremdstromanoden bis auf max. 20 mA/m<sup>2</sup> begrenzt werden. Der Bewehrungsstahl kann von der Ansäuerungsfront jedoch nicht erreicht werden. Die erzeugte Hydroxylionen diffundieren in den Beton, was einen gewissen Ausgleich von OH<sup>-</sup>-Ionen zwischen Anode und Kathode möglich macht, insbesondere wenn die Anode in nicht zu dichtem Beton eingebettet wird [10].

### 2.1.2 Leitfähige Beschichtungen auf Karbonbasis als Fremdstromanode

Leitfähige Beschichtungen auf Karbonbasis können als sogenannte Anstrichanode (Sekundäranode) für den KKS von Stahlbetonbauteilen zum Einsatz kommen. Die Beschichtungen sind komplexe Verbundwerkstoffe, die aus einem Bindemittel, leitfähigen Füllstoffen, einem Lösemittel und Additiven bestehen. Als Bindemittel bzw. Matrix werden anorganisch-mineralische und organische Materialien verwendet, diese werden üblicher Weise für Fassadenfarben, Putze, Estriche und Mörtel in der Bauindustrie genutzt. Als leitfähige Pigmente für die Beschichtungen werden häufig feines Graphitpulver, Industrieruß und Kohlefaser verwendet. Die Mischung wird als Paste oder wässrige Dispersion auf die entsprechend vorbereitete Betonoberfläche aufgetragen und kann dadurch eine gleichmäßige Verteilung des Schutzstromes auf einer großen Oberfläche gewährleisten (Abb. 1).

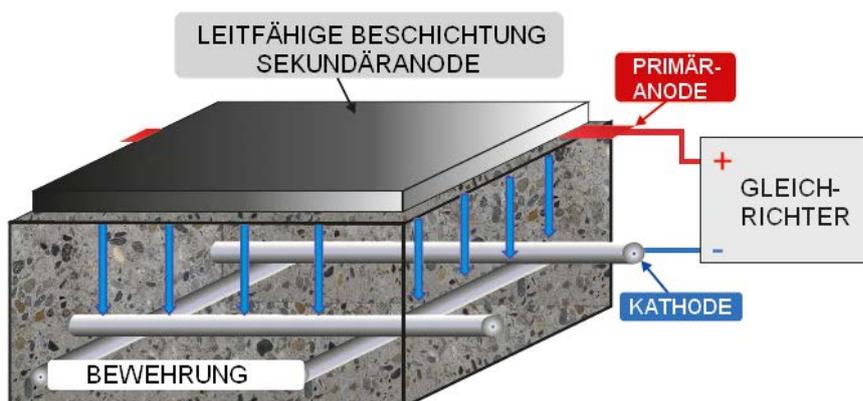


Abb. 1: KKS von Stahlbeton mit einer leitenden Beschichtung als Sekundäranode

Für die Stromzuführung vom Gleichrichter in die Beschichtungen werden in definiertem Abstand Drähte (sog. Primäranode) aus z.B. platinierterem Titan, Kupfer oder mischoxidbeschichtetem Titan eingebaut. Der Minuspol des Gleichrichters wird an der Bewehrung und der Pluspol an der Primäranode angeschlossen. Beim Anlegen eines Schutzstromes, der zwischen der Anode und der Kathode fließt, wird das Potential des

Bewehrungsstahls in einer inaktiven Potentialbereich abgesenkt und der Korrosionsvorgang unterdrückt. Solche Anstrichanode bedecken die ganze Oberfläche des Instandsetzungsobjekts und gewährleisten somit die gleichmäßige Verteilung des Schutzstromes.

Zurzeit werden solche Anodensysteme hauptsächlich in den USA und Großbritannien angewendet. Langzeituntersuchungen, die dort durchgeführt wurden, zeigen allerdings wesentliche Unterschiede der Betriebsdauer verschiedener Beschichtungen in der Praxis. Während einige applizierten Beschichtungen seit 17 Jahren erfolgreich im Betrieb sind, zeigten andere schon nach 2 Jahren deutliche Alterungserscheinungen [5, 7, 11-13]. Parameter, die die unterschiedliche Betriebsdauer der Beschichtungen beeinflussen können, sind sowohl physikalisch-technologischer Natur, z. B. Haftungsprobleme des Bindemittels mit dem Beton, als auch elektrochemischer Natur wie Auflösung des Kohlenstoffs und des Bindemittels durch anodische Polarisierung bei erhöhter Luftfeuchtigkeit bzw. Feuchte des Betons.

### 2.1.3 Hauptkomponente leitfähiger Beschichtungen auf Karbonbasis

#### 2.1.3.1 Bindemittel

Das Bindemittel ist wichtiger Bestandteil der Beschichtungssysteme, da es die Graphitpigmente untereinander und mit einem Trägermaterial bzw. der Betonoberfläche verbinden soll. Als Bindemittel bzw. Matrix für die leitfähigen Beschichtungen auf Karbonbasis werden anorganische-mineralische und organische Materialien angewendet.

Organische Bindemittel enthalten Kunstharze, zumeist ein Acryl- oder Acryl-Styrol Polymerisat. Polymere sind Makromoleküle, die aus kleinen Bausteinen, den Monomeren (-C=C-) aufgebaut werden. Durch Polymerisationsreaktionen werden die Doppelbindungen gespalten, es bilden sich Radikale, die mit der Doppelbindung weiterer Monomere reagieren. Hierbei bilden sich kettenförmige, teilweise verzweigte Makromoleküle. Dieses Bindemittel wird als wässrige Dispersion hergestellt. Nach der Verdunstung des Wassers verklebt es mit dem Untergrund (physikalische Filmbildung).

Alkalisilikate sind technische Silikate, die durch das Verschmelzen von reinem Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ) mit Alkalikarbonaten bzw. Pottasche bei etwa 1300 °C mit unterschiedlichen Molverhältnissen hergestellt werden.



Mit M (Natrium bzw. Kalium)

Die Alkalisilikate werden wegen ihrer Wasserlöslichkeit als „Wassergläser“ bezeichnet. Kali-Wasserglas ist ein wetterfestes Bindemittel für Farbpigmente. Es reagiert durch chemische Bindung, sogenannte Verkieselung mit dem mineralischen Untergrund. Auf neuem Putz

bildet es mit dem Calciumhydroxid Calciumsilikat ( $\text{CaSiO}_3$ ). Auf altem Putz entsteht bindendes Siliciumoxid-Gel.

Alumosilikate sind Aluminiumsalze. Aluminiumionen sind klein ( $r = 0,039 \text{ nm}$ ) verglichen mit Sauerstoffionen ( $r = 0,132 \text{ nm}$ ) und können daher sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben sein. Wird ein  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder durch  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder ersetzt, bilden sich ein Alumosilikat. Die meist angewendete Alumosilikate sind Albit ( $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ), Orthoklas ( $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) und Anorit ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ). Sie sind nicht so wasserlöslich, wie Alkalisilikate [14].

Das Bindemittel der Beschichtungen wirkt als Feuchtbremse auf der Betonoberfläche. Es verhindert die direkte Wasseraufnahme bei von außen anstehendem Wasser und erlaubt in Trockenperioden die verlangsamte Diffusion von im Beton enthaltener Feuchte nach außen. Laut der Studie von Weydert [15] wird die Geschwindigkeit der Feuchtwchsel im Beton durch die Höhe des Diffusionswiderstandes der Beschichtungssysteme bestimmt. Der beste Schutz gegen eindringende Feuchte wurde durch die dichtere Epoxidharzbeschichtung erzielt. Die Schutzwirkung des Systems auf Acrylharzbasis mit kleinerem Diffusionswiderstand ließ nach. Unter atmosphärischen Bedingungen wurde auch eine beschleunigte Alterung der Acrylharzbeschichtung beobachtet.

### 2.1.3.2 Leitfähige Pigmente

Als leitfähige Pigmente für die Beschichtungen kommen verschiedene Formen des graphitartigen Kohlenstoffs zum Einsatz. Am häufigsten werden Graphitpulver, Industrieruß (*carbon black*) und Kohlefaser angewendet.

*Graphit* kristallisiert in einem hexagonalen Schichtgitter (Abb. 2). Innerhalb der Schichten, sogenannter Basalebene, ist jedes  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatom mit drei Nachbaratomen durch eine starke kovalente Bindung verbunden. Das vierte Valenzelektron eines jeden Kohlenstoffatoms kann sich in dieser Ebene frei bewegen und erzeugt so die Leitfähigkeit des Graphits. Die Basalebene, die sich übereinander stapeln, sind sehr schwach chemisch gebunden, weshalb sie leicht gegeneinander verschiebbar sind. Die Bindungsenergie innerhalb der Basalebene beträgt  $4,3 \text{ eV}$ , zwischen ihnen dagegen lediglich  $0,07 \text{ eV}$  [16].

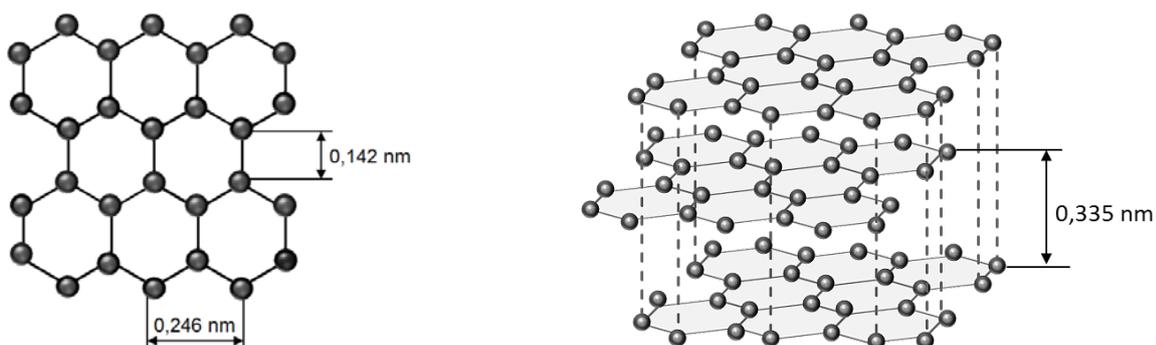
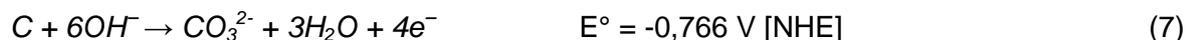
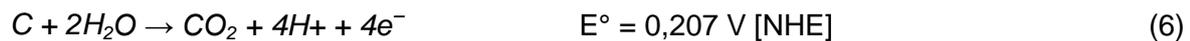


Abb. 2: Schematische Darstellung der hexagonalen Gitterstruktur von Graphit

Wegen der ausgeprägten Schichtstruktur ist Graphit anisotrop. Parallel zu den Basalebene verhält sich Graphit wie ein metallischer Leiter. Senkrecht dazu ist der Elektronenübergang durch den größeren Atomabstand erschwert und die Leitfähigkeit nimmt ab. Verschiedene Arten der leitfähigen Kohlenstoffmaterialien, wie Graphitpuder oder Kohlefaser, unterscheiden sich voneinander in der Größe und gegenseitigen Anordnung der kristallinen Schichten. Natürliche Graphite haben eine regellos orientierte kristalline Struktur mit viel Fehlstellen und Störungen. Dagegen haben *Kohlefasern* eine gut geordnete Graphitstruktur mit hohem Orientierungsgrad der kristallinen Schichten in der Längsrichtung und mit weniger Fehlstellen auf der Oberfläche [17]. Die Oberflächenstruktur hat einen gewissen Einfluss auf das Oxidation- und das Degradationsverhalten der graphitartigen Materialien.

### 2.1.3.3 Oxidation von Kohlenstoff in wässrigen Medien

Bei einer anodischen Polarisierung an der inerten Fremdstromanode, wie MMO Titan, entsteht durch Wasserzersetzung Sauerstoff. Im alkalischen Medium werden Hydroxylionen zu Sauerstoff und Wasser oxidiert. Bei kohlenstoffbasierten Anodensystemen kann neben Reaktionen der Sauerstoffentwicklung nach Gl. (2) und (3) auch die Oxidation von Kohlenstoff zu Kohlendioxid bzw. Karbonaten ablaufen Gl. (6) und (7) [18].



Aus der Abb. 3 ist deutlich zu erkennen, dass elementarer Kohlenstoff in wässrigen Medien bei Potentialen oberhalb 0,2 V [19] thermodynamisch nicht stabil ist. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite des Kohlenstoffdioxids (CO<sub>2</sub>). In neutralen und leicht alkalischen Lösungen wird Kohlenstoff bis zum Hydrogencarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) und in stark alkalischen bis zum schwer löslichen Karbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) oxidiert. Die Reaktionsraten sind stark abhängig von den Betriebsparametern, insbesondere dem Elektrodenpotential, der Temperatur, der Luftfeuchtigkeit und dem pH-Wert des Mediums [19]. Berenguer et. al. [20] haben eine aktivierte Kohlenstoffelektrode in Elektrolytlösungen mit verschiedenen pH-Werten und bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Dabei wurde die Kohlenstoffelektrode galvanostatisch anodisch polarisiert und die gebildeten Mengen an CO<sub>2</sub>, CO und O<sub>2</sub> gemessen. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass in allen Elektrolyten bei kleinen angelegten Strömen bis zu 0,5 A die Entwicklung von CO<sub>2</sub> erst bei einer Temperatur von ca. 200 °C und von CO erst bei ca. 400 °C stattfindet. Es wurde auch festgestellt, dass in stark alkalischen Lösungen O<sub>2</sub> entwickelt wird, in neutralen und saureren Elektrolyten dagegen hauptsächlich CO<sub>2</sub>.

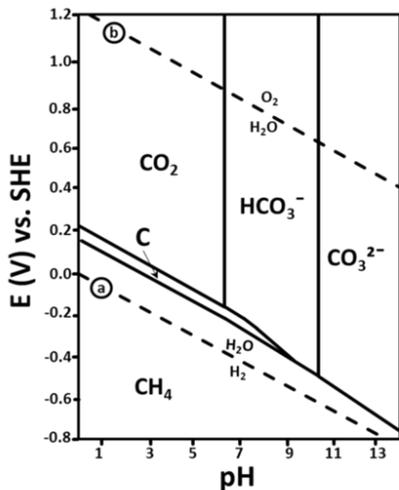


Abb. 3: Potential-pH-Diagramm von Kohlenstoff in Wasser bei 25°C [21]. (Die gestrichelten Linien begrenzen die Gleichgewichtszonen für H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub>)

Der Mechanismus, bei dem Kohlenstoffauflösung erfolgt, ist komplex und hängt nicht nur von Umgebungs- und Betriebsbedingungen sondern auch von chemischen und physikalischen Eigenschaften der Graphitoberfläche ab. Verschiedene Arten der Kohlenstoffmaterialien, wie Industrieruß, Graphitpulver oder Kohlefaser, unterscheiden sich voneinander in der Größe und der gegenseitigen Anordnung der kristallinen Schichten (*Basalebene*).

Wird die anodische Teilreaktion an einer kristallinen Basalebene der Graphitoberfläche ohne Gitterfehler stattfinden, verhält sich diese Graphitoberfläche inert und es erfolgt nur Sauerstoffentwicklung nach Gl. (2) bzw. (3). Jeder Gitterfehler auf der Oberfläche sowie Poren, Spalten, Spitzen und Kanten erzeugen sogenannte Aktivstellen, die reich an freien Valenzen sind und unter normalen Umständen mit dem Sauerstoff und mit der Luftfeuchtigkeit zu funktionellen Sauerstoffgruppen reagieren (Abb. 4) [22].

Die am häufigsten auftretenden Oberflächengruppen sind basische Hydroxyl-, saure Carboxyl-, Carbonyl- und Lacton-Gruppen. Sie unterscheiden sich voneinander in ihrer Zersetzungstemperatur (von 100 °C bis 900 °C) und Art der Zersetzungsgase (CO/CO<sub>2</sub>) [23, 24]. Einige Arten der Oberflächenoxide sind reversibel und können durch elektrochemische Reduktion entfernt werden, andere katalysieren die CO<sub>2</sub>-Bildung [25, 26].

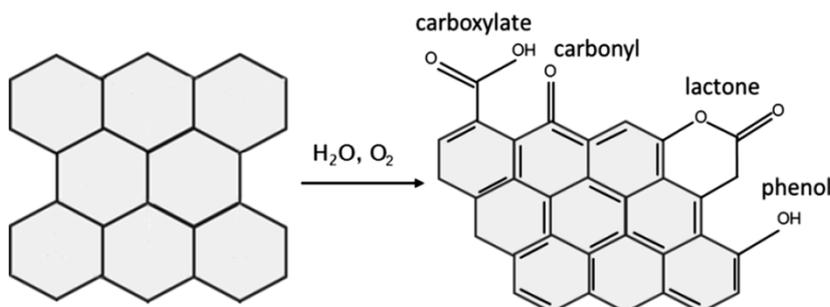


Abb. 4: Graphitoberfläche mit oxidhaltigen funktionellen Gruppen

Diese Oberflächenoxide haben eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Von Chung wurde der spezifische Widerstand von verschiedenen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen gemessen, er betrug 10<sup>3</sup>-10<sup>7</sup> Ohm-cm [27].

Die Rolle von Oberflächenoxiden in den Auflösungs- und Degradationsvorgängen bei der elektrochemischen Oxidation des graphitischen Kohlenstoffes ist noch nicht vollständig erklärt. Rueffer et. al. [28] haben aufgelöste organische Kohlenstoffreste (TOC) im alkalischen Elektrolyt (0,5 M NaOH) nach der anodischen Polarisierung der Graphitelektrode ( $E_{(\text{anode})} > 600 \text{ mV vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ ) neben Karbonaten gefunden. Entwisle [29] behauptete, dass adsorbierte Sauerstoff- und Wassermoleküle den Abstand zwischen Basalebene der Graphitgitter lokal erhöhen und die Gitterstruktur verzerren. Die Kristallschichten des Graphits sind mit schwachen Van-der-Waals Kräften miteinander verbunden und deshalb leicht zu zersetzen. Das führt zum schichtweisen Ablösen des Graphites. Allerdings ist die Degradationsrate wegen kovalenter Bildung zwischen Kohlenstoffatomen innerhalb der kristallinen Schichten kinetisch stark limitiert und bei Atmosphärischen Bedingungen ist die Abtragsrate nach Typ der Kohlenstoffmaterialien und angelegter Stromdichte mit weniger als 1 kg/A/Jahr sehr gering [30].

## 2.2 Verwendete Untersuchungsmaterialien

Die Untersuchungen sind an drei leitfähigen Beschichtungen auf Karbonbasis durchgeführt worden (Tabelle 1). Die Beschichtungen unterscheiden sich voneinander sowohl durch die Bindemittel und die Art der leitenden Graphitpigmente als auch durch Oberflächenrauheit und die Porosität.

Tabelle 1: Charakteristische Eigenschaften der untersuchten Beschichtungen

Parameter	CBCC 1	CBCC 2	CBCC 3
Bindemittel	Alkalisilikate Magnesiumkarbonat	Alumosilikate Kunstharz	Acrylharz
leitende Pigmente	Graphitpulver	Graphitpulver	Graphit NiCCF
Graphitpartikel Größe MW [ $\mu\text{m}$ ]	9	7	250
Dichte [ $\text{kg}/\text{dm}^3$ ]	1,33	1,20-1,33	1,05
Festkörpergehalt [%]	41	48	50
el. Widerstand [ $\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ ]	< 1,0	0,3-1,0	< 1,0
Porosität [%]	~ 1	1-5	10-20

Die leitfähigen Beschichtungen sind komplexe Systeme. Sie enthalten eine Reihe an chemischen Komponenten; die ihr elektrochemisches Oxidationsverhalten beeinflussen können. Um die alle chemischen Komponente in Prozentanteil zur ganzen Mischung der Beschichtungen herauszufinden, wurde Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) der Mischungen durchgeführt. Zuerst wurden ca. 2 g jeder Probenmasse verdünnt und zentrifugiert. Danach wurden sie auf einer Alufolie bei 450 °C geglüht. Nach 2 Stunden Glühdauer wurden die organische Verbindungen bzw. der Kohlenstoff als Glühverluste bestimmt. Die Rückstände

wurden am Röntgenfluoreszenzspektrometer (RFS) untersucht. Das Resultat ist in Prozentanteil zur ganzen Mischung in der Abb. 5 dargestellt.

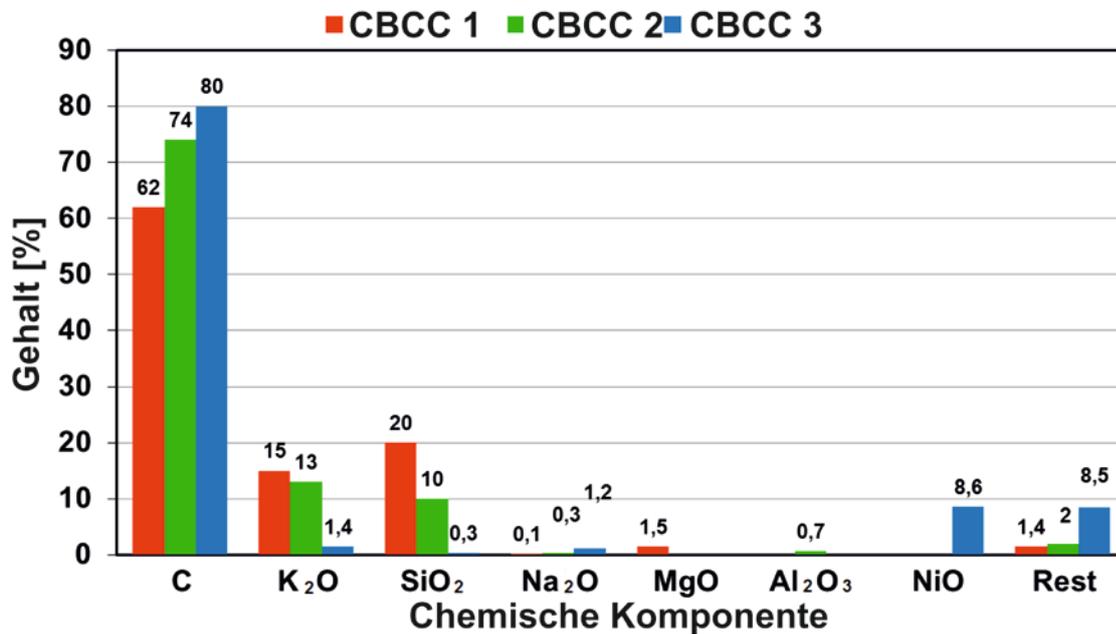


Abb. 5: Chemische Komponente der Beschichtungssysteme CBCC 1, CBCC 2 und CBCC 3 in Prozentanteil, bestimmt mittels RFA

Aus der Abb. 5 wird deutlich, dass die Beschichtungssysteme hauptsächlich aus Kohlenstoff (62% - CBCC 1, 74% - CBCC 2 und 80% - CBCC 3) bestehen. Die Beschichtungen CBCC 1 und CBCC 2 enthalten als Bindemittel Kaliumsilicat in Mengen von 35% bzw. 23% und einen kleinen Anteil von 1,5% Mg (CBCC 1) und ca. 1% Al (CBCC 2). Der Ni-Anteil vom Beschichtungssystem CBCC 3 beträgt ca. 8% bezogen auf die gesamte Mischung. Weitere Komponenten sind: Phosphor, Schwefel, Zink und Eisen, die als Bestandteile von Additiven oder als Verunreinigungen in den Beschichtungen vorhanden sein können.

## 2.2.1 Beschichtungssystem CBCC 1

Die Beschichtung CBCC 1 besteht aus einem mineralischen silikatischen Bindemittel mit einer Beimengung von Magnesiumkarbonat und fein gemahlene Graphitpigmenten. Im getrockneten Zustand hat die Beschichtung eine glatte harte Oberfläche mit niedriger Porosität (Abb. 6(a)). Am Querschliff der Beschichtung sind zwei unterschiedlichen Phasen zu erkennen (Abb. 6(b)). Mit Hilfe von EDX-Analyse wurde die chemische Zusammensetzung der Phasen bestimmt. Die globuläre Phase 1 ist eine Mg-reiche Phase und die nadelförmige Phase 2 ist eine C- und Si-reiche Phase, siehe Abb. 7. In dieser Beschichtung wird Magnesiumcarbonat als pH-Stabilisator verwendet. Mit Betonporenwasser reagiert es zu alkalischem Magnesiumhydroxid und dient als Alkalitätspuffer in der Kontaktzone Beschichtung/Beton.

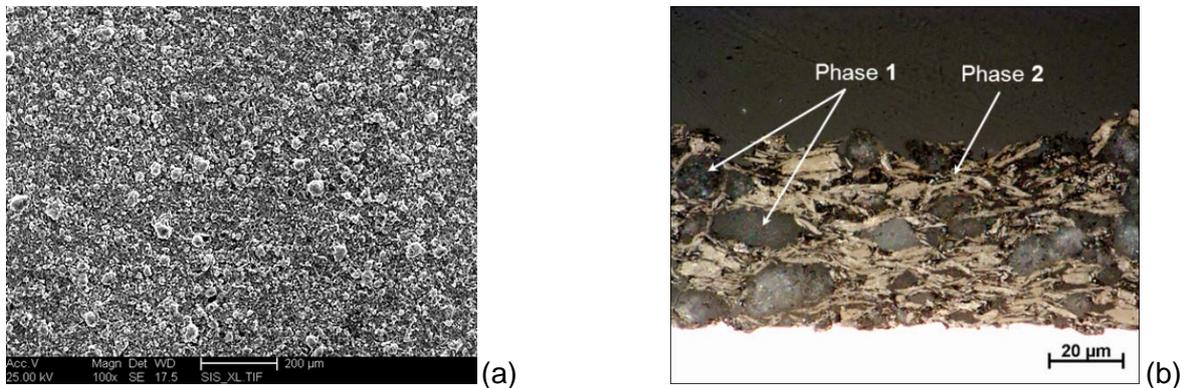


Abb. 6: Beschichtungssystem CBCC 1: Draufsicht (a) und Querschliff (b)

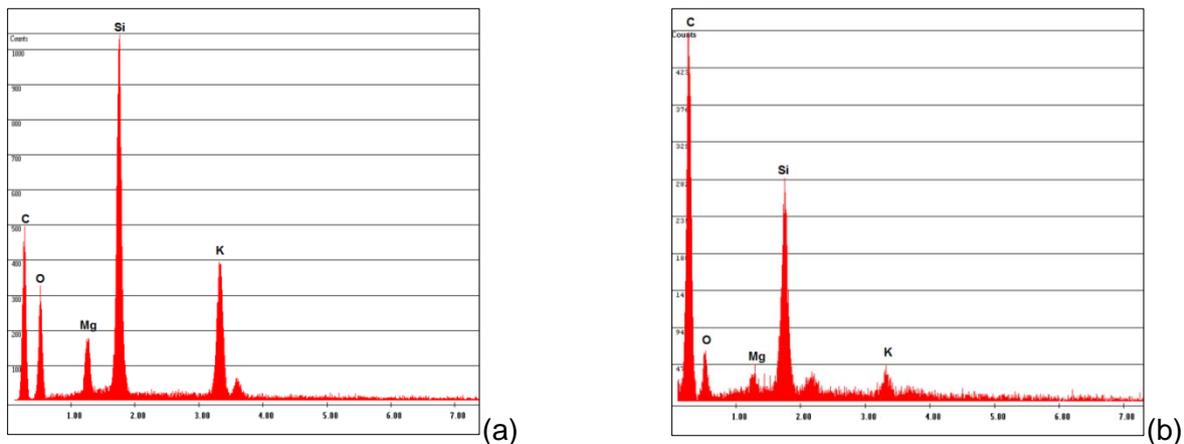
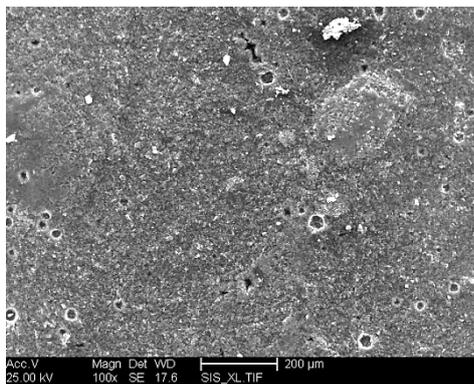


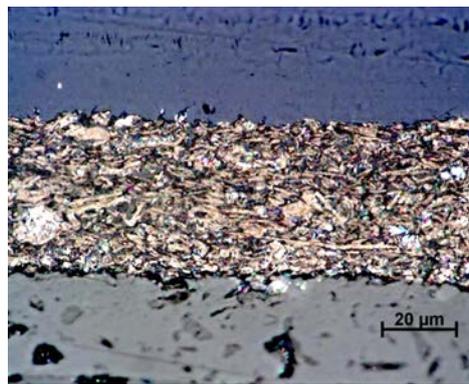
Abb. 7: EDX-Spektren von Phase 1 (a) und Phase 2 (b) der Beschichtung CBCC 1

## 2.2.2 Beschichtungssystem CBCC 2

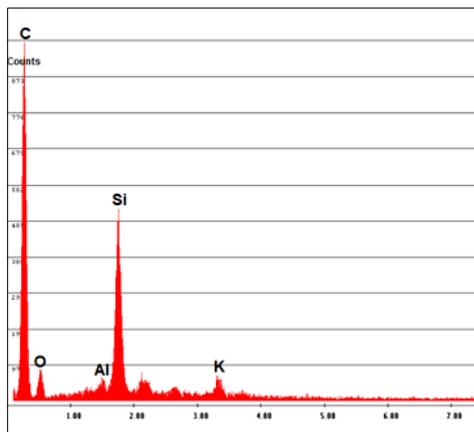
Die Beschichtung CBCC 2 enthält als Bindemittel eine Mischung aus anorganischem Alumosilikat (Abb. 8 c) und organischem Kunstharz. Als elektrisch leitende Pigmente wurde ebenfalls feines Graphitpulver eingesetzt. Beim Austrocknen bildet die Beschichtung CBCC 2 eine glatte Oberfläche mit Mikroporen aus (Abb. 8(a)). Am Querschliff (Abb. 8(b)) sind die einzelnen Bestandteile kaum erkennbar, da die Beschichtung CBCC 2 eine gleichmäßige Textur hat.



(a)



(b)



(c)

Abb. 8: Beschichtungssystem CBCC 2: Draufsicht (a), Querschliff (b) und EDX-Spektrum (c)

### 2.2.3 Beschichtungssystem CBCC 3

Das Bindemittel der Beschichtung CBCC 3 ist ein synthetisches Polymer (Acrylharz) auf wasserverdünnter Basis und enthält verschiedene leitfähige Komponenten, bestehend aus Graphitpulver und kurz gehackten nickelbeschichteten Kohlefasern (NiCCF). Das Beschichtungssystem CBCC 3 hat eine raue, sehr poröse Oberfläche (Abb. 9(a)). Die Porosität der Beschichtung entsteht zum einen durch die porösen Strukturen der Graphitpartikel selbst und zum anderen durch die Zwischenpartikelräume, welche mit dem Bindemittel nicht vollständig ausgefüllt werden, siehe Abb. 9 b.

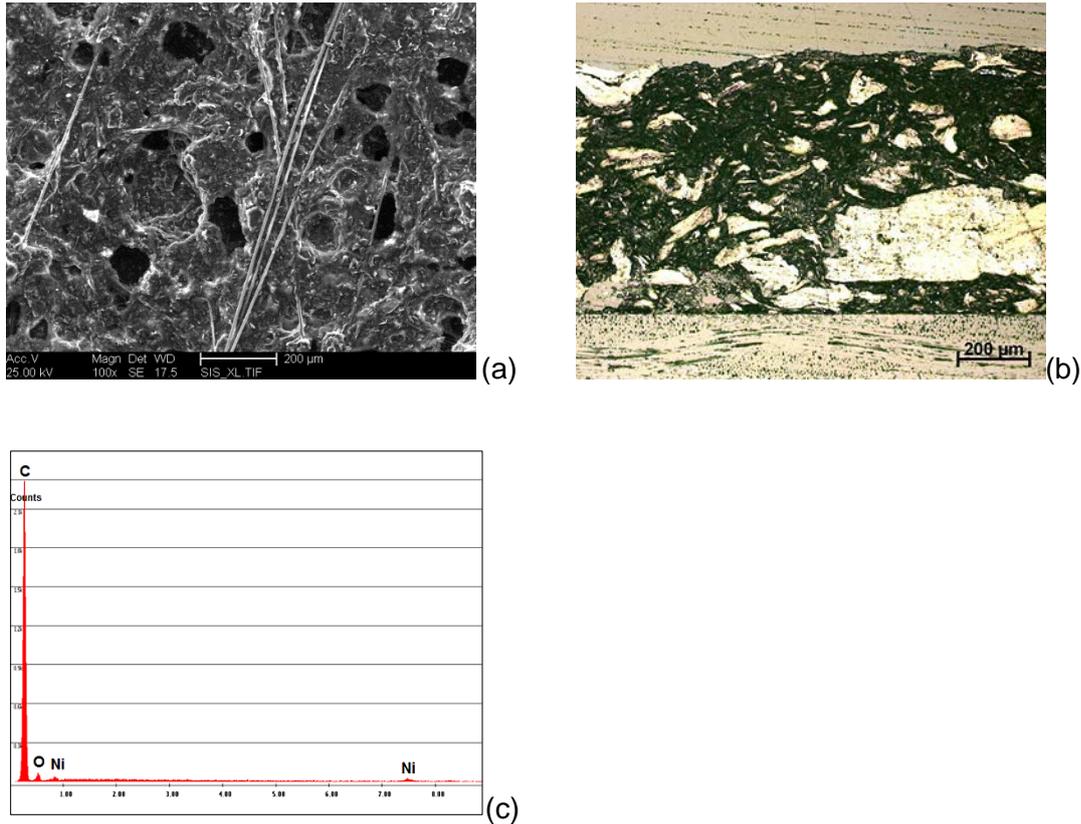


Abb. 9: Beschichtung CBCC 3: Draufsicht (a), Querschliff (b) und EDX-Spektrum (c)

Das Graphitpulver des Beschichtungssystems CBCC 3 besteht aus grob gemahlener Graphitpartikel mit einer Größe bis zu ca. 1,2 mm. Am Querschliff der Partikel ist die schichtartige Graphitstruktur sehr gut erkennbar (Abb. 10).

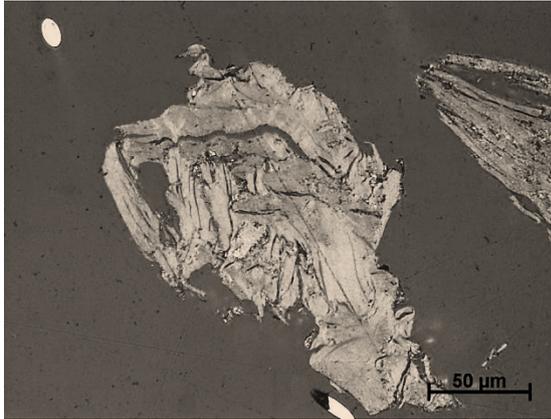
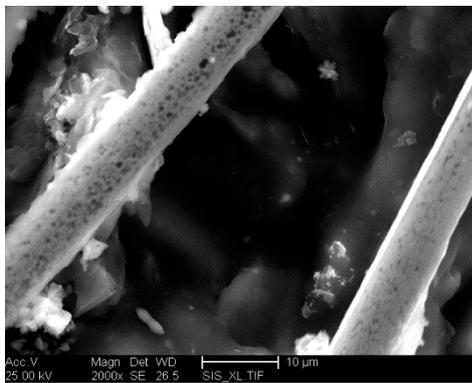
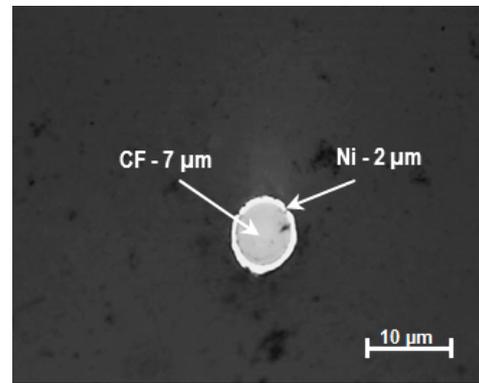


Abb. 10: Querschliff der Graphitpartikel (lichtmikroskopische Aufnahme)

Jede einzelne Kohlefaser mit einem Durchmesser von ca. 7 µm ist bis zu 10 mm lang und hat einen 2 µm dicken Nickelüberzug (Abb. 11).



(a)



(b)

Abb. 11: Nickelbeschichtete Kohlefasern: REM-Aufnahme (a) und EDX-Spektrum (b)

Die elektrische Leitfähigkeit der Kohlefaser ohne Nickelüberzug ist niedrig. Nach der Metallisierung steigt die elektrische Leitfähigkeit auf (Tabelle 2).

Tabelle 2: Elektrische Leitfähigkeit der Kohlefaser mit und ohne Nickelüberzug [31]

Werkstoff	Leitfähigkeit [ $10^5$ S/m]
Kohlefaser	0,0345
Kohlefaser + 2,5 µm Nickel	0,1594

Die Zugabe der nickelbeschichteten Kohlefasern verbessert zusätzlich die elektrische Leitfähigkeit und die elektrochemische Beständigkeit des Beschichtungssystems CBCC 3. Für die elektrochemischen Impedanzmessungen wurde eine nicht kommerzielle Variation von diesem Beschichtungssystem ohne NiCCF hergestellt.

### 3 Arbeitspakete 1 bis 5:

#### 3.1 Arbeitspaket 1a

##### 3.1.1 Aufgabe und Ziel des Arbeitspaketes

Innerhalb des Arbeitspaketes 1a wurde an der BAM ein Versuchsaufbau mit geeignetem Materialträger für die leitfähigen Beschichtungen konzipiert, mit dem elektrochemische Messungen in Lösung durchgeführt werden können. Für die erforderliche Detektion und Bestimmung von frei werdendem CO<sub>2</sub> wurde eine Messzelle entwickelt, in der die elektrochemischen Messungen erfolgten.

Für die Mörtelprobekörper wurde der Einfluss des Bindemittels unter Betrachtung des Elektrolytwiderstandes an Referenzprobekörpern untersucht. Diese bestehen aus Mörtelprismen, die aus derselben Mörtelcharge hergestellt wurden, wie die Versuchsprobekörper.

Ziel ist es die elektrochemischen Kennwerte für die variierenden Beschichtungsstoffe zu verifizieren und qualitative Aussagen über die Oxidationsreaktion treffen zu können.

##### 3.1.2 Herstellung der Probekörper für Messungen in wässrigen Elektrolyten

Für die elektrochemischen Untersuchungen der Beschichtungen in Elektrolytlösungen wurde eine spezielle Dreielektroden Aufsatzmesszelle (Abb. 12(a)) mit einem geeigneten Probenträger (Abb. 12 (b)) entwickelt. Eine Kunststoffplatte mit dem Kupferüberzug dient als Probenträger. Im Bereich der Messfläche und 1 cm darüber wurde der Kupferüberzug entfernt und die zu untersuchende Beschichtung auf einer Fläche von 50 x 20 mm appliziert. An den Rändern der Kunststoffplatte dient der verbleibende Kupferüberzug als „Primäranode“ für die Stromzuführung. Die Messfläche der Arbeitselektrode beträgt 3,14 cm<sup>2</sup>. Als Bezugs elektrode wurde eine gesättigte Silber/Silberchlorid Elektrode (Ag/AgCl: +197 mV) und als Gegenelektrode ein mischoxidbeschichtetes Titannetz verwendet. Alle drei Elektroden werden mit einem konventionellen Potentiostat/Galvanostat verbunden. Für in situ pH-Werterfassung im oberflächennahen Bereich der Beschichtung wurde eine pH-Mikroelektrode in die Messzelle eingebaut.

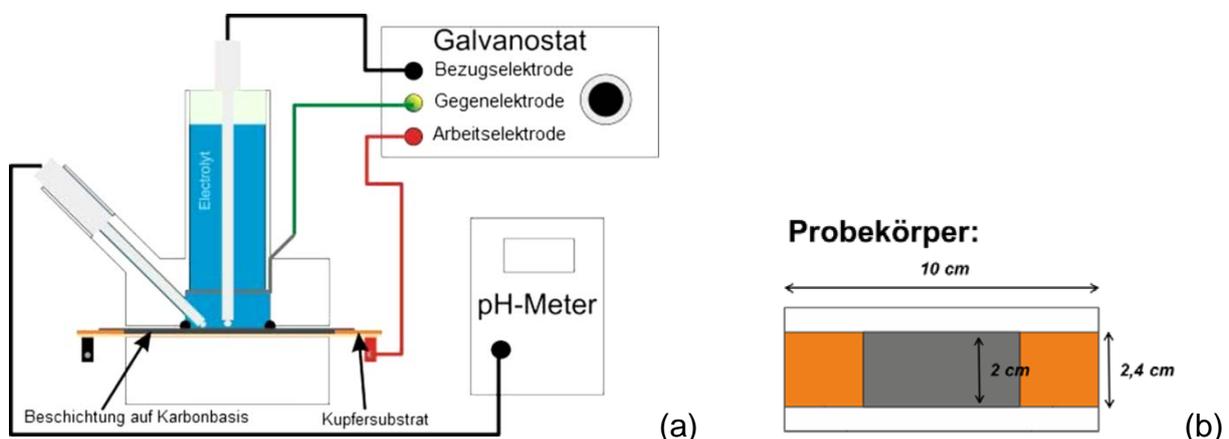


Abb. 12 Schematische Darstellung des Messaufbaus für galvanostatische Halteversuche mit in situ pH-Wertmessung (a), Probenträger mit applizierter Beschichtung (b)

Die Messzelle wurde so gestaltet, dass Polarisationsmessungen ohne Zutritt von Außenluft erfolgen können. Nach den Untersuchungen kann die Elektrolytlösung über einen Bypass aus der Messzelle entnommen werden, ohne dass es zu einem Kontakt mit der Umgebungsluft kommt. Dies ist für die nachfolgende photometrische Bestimmung des anorganischen und organischen Kohlenstoffgehaltes erforderlich.

### 3.1.3 Herstellung Mörtelprobekörper

Die Herstellung der Betonprobekörper für die Laborversuche basiert auf der in Kapitel 3.3.1 in Tabelle 5 aufgezeigten Betonzusammensetzung. Für die Versuche wurden ausschließlich Prismen mit einer Fläche von 4 x 16 cm hergestellt, die Höhe beträgt ebenfalls 4 cm. Für die Herstellung der Prismen wurde das 16 mm Größtkorn ausgesiebt, die Zusammensetzung der Prismen mit 1 M% Cl ist beispielhaft in Tabelle 3 dargestellt. Als Bindemittel wurde ein CEM I sowie ein CEM III verwendet. Bei der Variante mit CEM I wurden Proben mit 1 und 3 M% Chlorid hergestellt, bei den Probekörpern mit CEM III wurden nur Proben mit 1 M% Chlorid hergestellt. Für die Ermittlung des Elektrolytwiderstandes wurden Proben ohne eingebettete Gegenelektrode hergestellt.

Tabelle 3: Betonzusammensetzung und Mischanweisung für die Prismenherstellung

1. Betonzusammensetzung und Mischanweisung					
Stoffart	Zusammensetzung		Mischanweisung		
			20 Einzelkomp.	20 I additiv	
Zementwerk:	kg/m <sup>3</sup>		kg	kg	
Zement CEM I 32,5 R	275		5,50	5,50	
Wasser (gesamt)	179		3,58	3,58	
Salzzugabe <b>NaCl 1 M%</b>	2,75		0,055	0,055	
Gesamt	---		---	---	
Zuschlag (gesamt)	1888	%	37,76	37,76	
0 / 0,5 <i>Okrilla</i>	321	17	6,42	6,42	
0,50 / 1,0 <i>Okrilla</i>	85	4,5	1,70	8,12	
1,0 / 2,0 <i>Okrilla</i>	172	9,1	3,44	11,56	
2,0 / 4,0 <i>Okrilla</i>	278	15	5,56	17,12	
4,0 / 8,0 <i>Okrilla</i>	430	23	8,60	25,72	
8,0 / 16,0 <i>Dorsten</i>	602	32	12,04	37,76	
Frischbeton	2342	--	46,84	46,84	

Abb. 13 beinhaltet eine schematische Darstellung des Probekörperaufbaus, in der Probekörpermitte wurde ein Titanmischoxidgitter als Gegenelektrode eingebettet. Die Probekörperherstellung ist beispielhaft in Abb. 14 dargestellt.

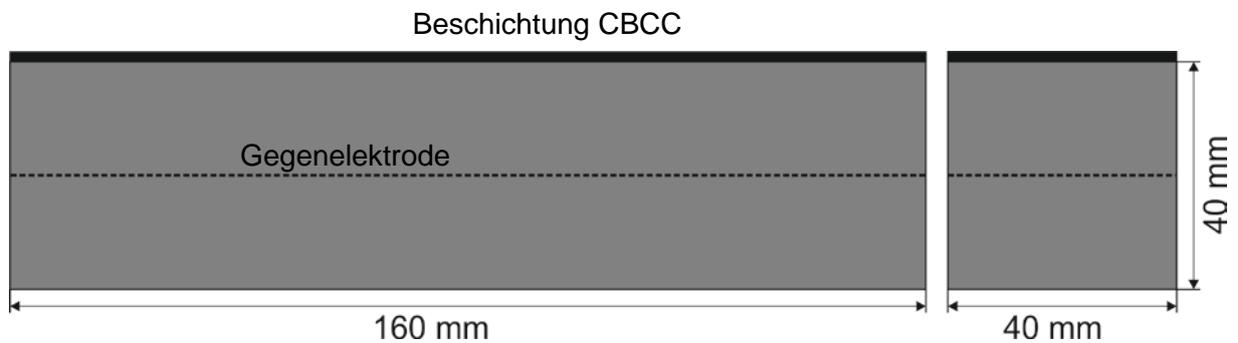


Abb. 13: schematische Darstellung des Probekörperaufbaus



Abb. 14: Probekörperherstellung

Nach einer 28 Tage andauernden Lagerung in der Klimakammer bei 20 °C und 65 % r.h. wurden die Seiten der Probekörper mit Epoxidharz beschichtet. Sieben Tage nach Aufbringen der Epoxidharzbeschichtung wurden die unbeschichtete Ober- und Unterseite der Proben plangeschliffen, eine Ansicht der geschliffenen Unterseite ist in Abb. 15 dargestellt.



Abb. 15: Geschliffene Unterseite eines Betonprisma

Nach einer Abtrocknungsphase wurden die Beschichtungssysteme aufgebracht, als Primärelektrode wurde ein feinmaschiges Titanmischoxidgitter verwendet, siehe Abb. 16.

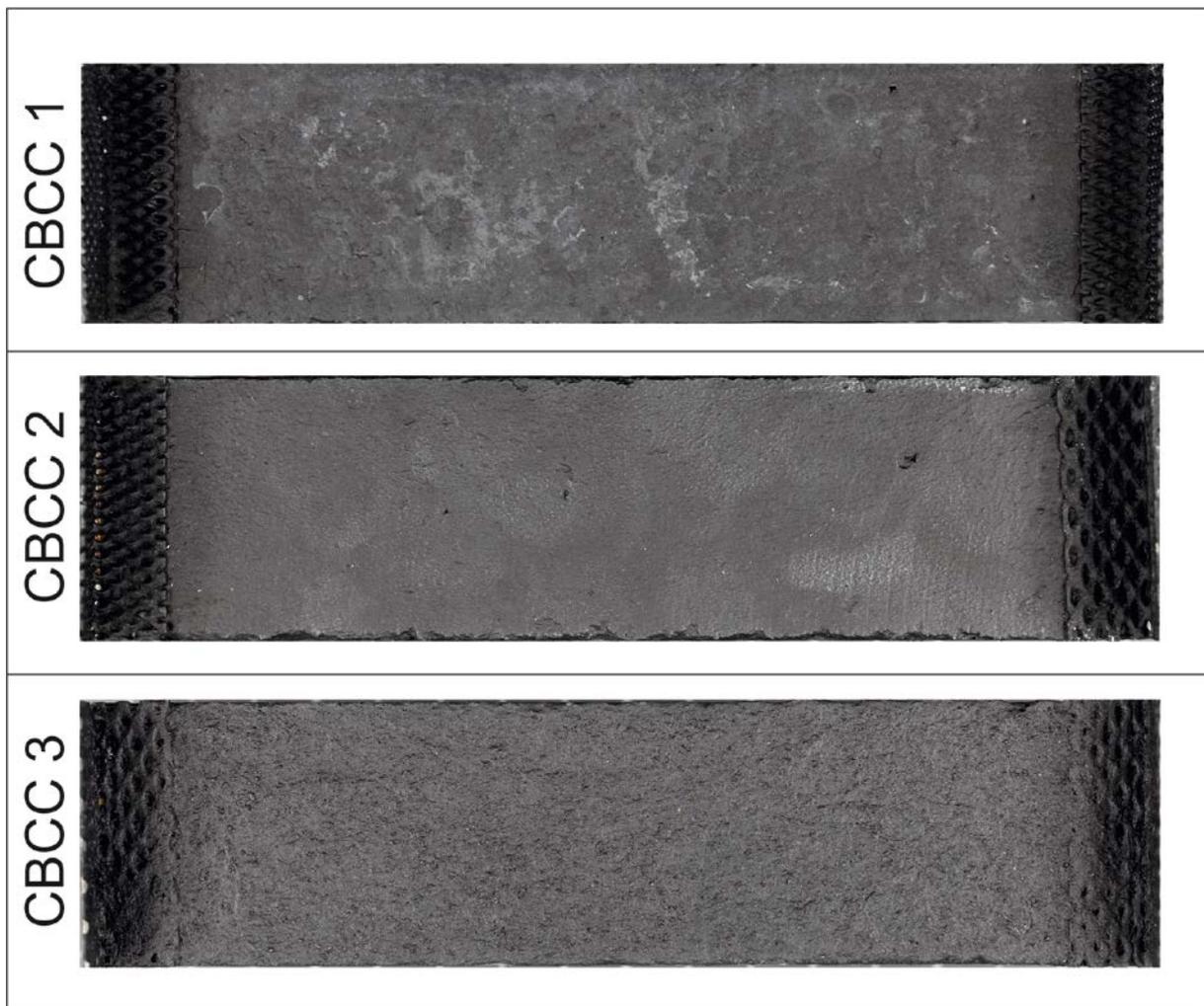


Abb. 16: Beschichtete Betonprismen mit seitlich angeordneten Primäranoden

Die Primärelektroden wurden zur Betonoberfläche hin mittels eines Doppelklebeband fixiert und somit gleichzeitig elektrolytisch entkoppelt.

### 3.1.4 Untersuchungsverfahren

Um die Korrosionseigenschaften und das Degradationsverhalten der Beschichtungssysteme verstehen zu können, wurden im Rahmen des Projektes verschiedene Prüfverfahren eingesetzt. Mit Hilfe von elektrochemischen Untersuchungsmethoden lassen sich die charakteristischen Kennwerte ermitteln und die elektrochemische Reaktionsweise der Beschichtungsoberfläche erklären. Die begleitenden Untersuchungsmethoden, wie mikroskopische Charakterisierung und photometrische Analyse, dienen zur Validierung der möglichen chemischen und elektrochemischen Elektrodenreaktionen, die unter Praxisbedingungen ablaufen können.

#### 3.1.4.1 Elektrochemische Untersuchungen

Das elektrochemische Verhalten der drei leitfähigen Beschichtungen wurde mit Hilfe von elektrochemischen Impedanzmessungen, durch Aufnahme der Ruhepotentiale und unter galvanostatischer anodischer Polarisation untersucht.

Die elektrochemischen Impedanzmessungen wurden bei Raumtemperatur unter Dauerfeuchte durchgeführt. Die Erfassung der Ruhepotentiale und die Untersuchungen unter Polarisationsbedingungen wurden in Calciumhydroxidlösung (pH 12,6) durchgeführt. Die Lösung ist stark alkalisch und entspricht dem Betonporenwasser. In Tabelle 4 sind die Eigenschaften der Prüflösung zusammengefasst. Das Redoxpotential der Lösung wurde gegen eine Platinelektrode gemessen.

Tabelle 4: *Elektrolytlösung und ihre Eigenschaften*

Elektrolyt	pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/cm]	$E_{\text{Redox}}$ [mV, NHE]
Calciumhydroxid / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (gesättigt)	12,6	3,33	180

#### 3.1.4.2 Impedanzmessungen

Elektrochemische Impedanzmessungen wurden in Abhängigkeit von verschiedenen Frequenzen (100 Hz, 1 kHz, 10 kHz und 100 kHz) und bei relativer Luftfeuchtigkeit von 65 % und 85 % innerhalb von 30 Tagen durchgeführt. Dabei wurden die Proben ohne Polarisation in geschlossenen Behältern unter feuchter Atmosphäre bei Raumtemperatur ausgelagert und die Änderungen der elektrochemischen Widerstände während der Untersuchungszeit registriert. Die angelegte Spannung betrug 50 mV.

#### 3.1.4.3 Ruhepotentialmessungen

Um den Einfluss einer dauernden Befeuchtung zu untersuchen, wurden Langzeituntersuchungen durchgeführt. Die Prüfoberfläche der Beschichtungssysteme wurde in der Aufsatzmehrzelle vollständig mit der Prüflösung bedeckt. Die Ruhepotentiale wurden unter außenstromlosen Bedingungen gegen eine gesättigte Ag/AgCl Bezugselektrode gemessen und über einen hochohmigen Datenlogger erfasst.



Abb. 17: Elektrochemische Messzelle mit Bypass, Messfläche 3,14 cm<sup>2</sup>

#### 3.1.4.4 Galvanostatische Halteversuche

Die galvanostatische Halteversuche wurden bei Raumtemperatur unter Laborbedingungen über 500 Stunden durchgeführt. Die galvanostatische anodische Polarisation erfolgte bei einer konstanten Stromdichte von 20 mA/m<sup>2</sup> in stark alkalischer Calciumhydroxidlösung (pH 12,6). Während der Polarisationsdauer wurden die Potentiale der drei Beschichtungssysteme und die pH-Werte der Lösung im oberflächennahe Bereich kontinuierlich erfasst.

#### 3.1.4.5 Bestimmung von TOC und TIC in Elektrolytlösungen

Leitfähige Anodenbeschichtungen enthalten als Hauptkomponente Kohlenstoff in verschiedenen molekularen Verbindungen. Bei einer anodischen Polarisation in feuchter Umgebung können an der kristallinen Graphitoberfläche neben Sauerstoff Kohlendioxid bzw. Karbonate gebildet werden. Das organische Bindemittel kann bei Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser unter Bildung von organischen Säuren aufgelöst werden. Diese organischen und anorganischen Degradationsprodukte kann man mit Hilfe einer photometrischen Methode nachweisen.

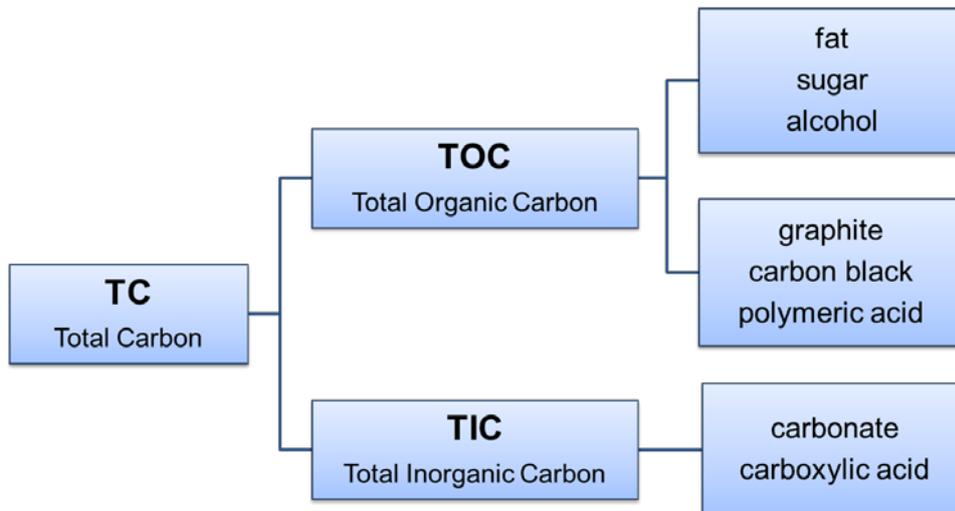


Abb. 18: Schematische Darstellung der Kohlenstoffanalyse

Der TOC (Total Organic Carbon) ist eine Bezeichnung für die in einer Wasserprobe enthaltenen organischen Kohlenstoffverbindungen. Das Verfahren ist durch eine Vielzahl von Normen weltweit standardisiert. Die europäische Norm EN 1484 zählt neben der ASTM zu den am häufigsten zur Bestimmung des TOC herangezogenen Verfahren [32]. Beispielsubstanzen, die bei der konventionellen Bestimmung des TOC erfasst werden: Öle, Zucker, Polyethylen, aber auch anorganische Verbindungen wie Graphit, Karbide, Ruße. Die Methode basiert auf Detektion von  $\text{CO}_2$  mittels Infrarot-Spektralphotometer nach der Behandlung der Wasserprobe mit einer mineralischen Säure. Dabei werden anorganischen Kohlenstoffverbindungen (Total Inorganic Carbon), wie Karbonate, zu Kohlendioxid oxidiert. Die restlichen gelösten und ungelösten Kohlenstoffverbindungen werden TOC zugeschrieben. Das Verfahren deckt einen Messbereich von 0,3 mg/l – 1000 mg/l ab.

Nach den galvanostatischen Halteversuchen der Beschichtungssysteme wurden die im Elektrolyt gelösten Mengen des organischen und anorganischen Kohlenstoffs photometrisch bestimmt. Als Referenzproben wurden die Prüflösungen nach der Auslagerung der Beschichtungen unter außenstromlosen Bedingungen für die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts genommen.

#### 3.1.4.6 Mikroskopische Analyse

Zur mikroskopischen Charakterisierung wurden Querschliffe der Beschichtungen hergestellt. Die Proben wurden unter Vakuum in Kunstharz eingebettet, danach mit feinkörnigem Schleifpapier (P 4000) geschliffen und schließlich mit einer Poliersuspension (1  $\mu\text{m}$ ) auf Alkoholbasis poliert. Die Oberflächen der Beschichtungen und die Querschliffe wurden im Ausgangszustand und nach den elektrochemischen Versuchen mit EDX-Analyse, Rasterelektronenmikroskopie und Lichtmikroskopie untersucht.

### 3.1.5 Untersuchungsergebnisse

#### 3.1.5.1 Elektrochemische Impedanzmessungen

Die Entwicklung der elektrochemischen Impedanzen der drei Beschichtungssysteme ist als Funktion der Zeit in Abhängigkeit von der rel. Luftfeuchtigkeit und bei verschiedenen Frequenzen in den Abb. 19 bis Abb. 21 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei hohen rel. Luftfeuchtigkeit von 85 % der elektrische Widerstand aller drei Beschichtungen größer ist als bei einer rel. Luftfeuchte von 65%.

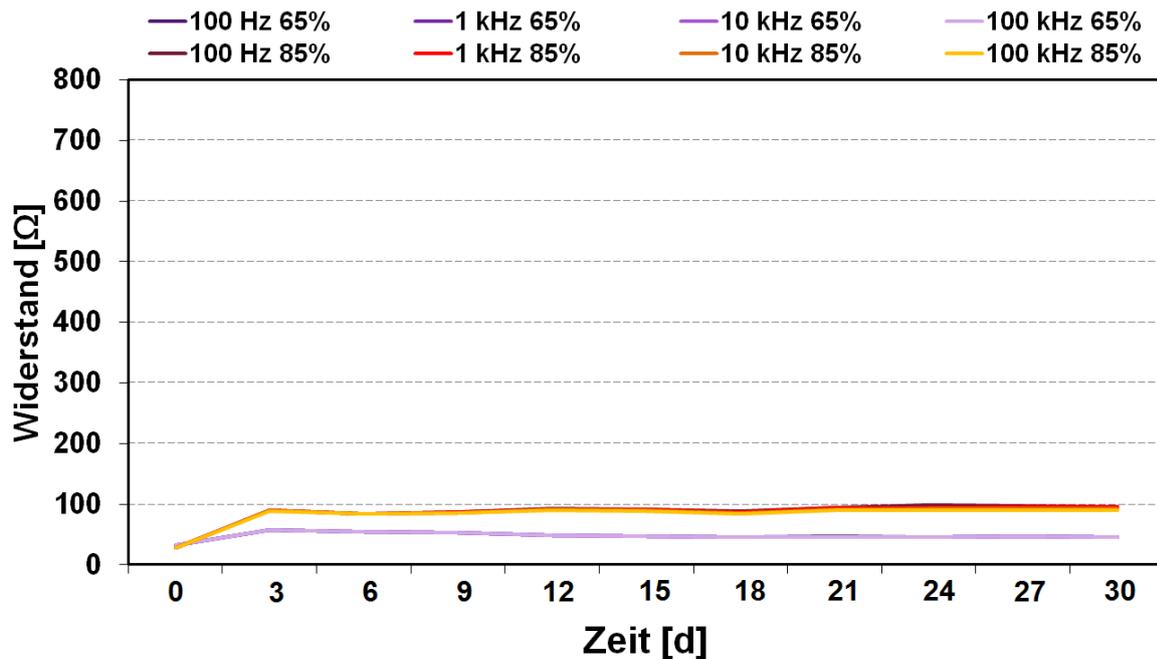


Abb. 19: Impedanz-Zeit-Verlauf des Systems CBCC 1 bei verschiedenen Frequenzen und verschiedener rel. Luftfeuchtigkeit

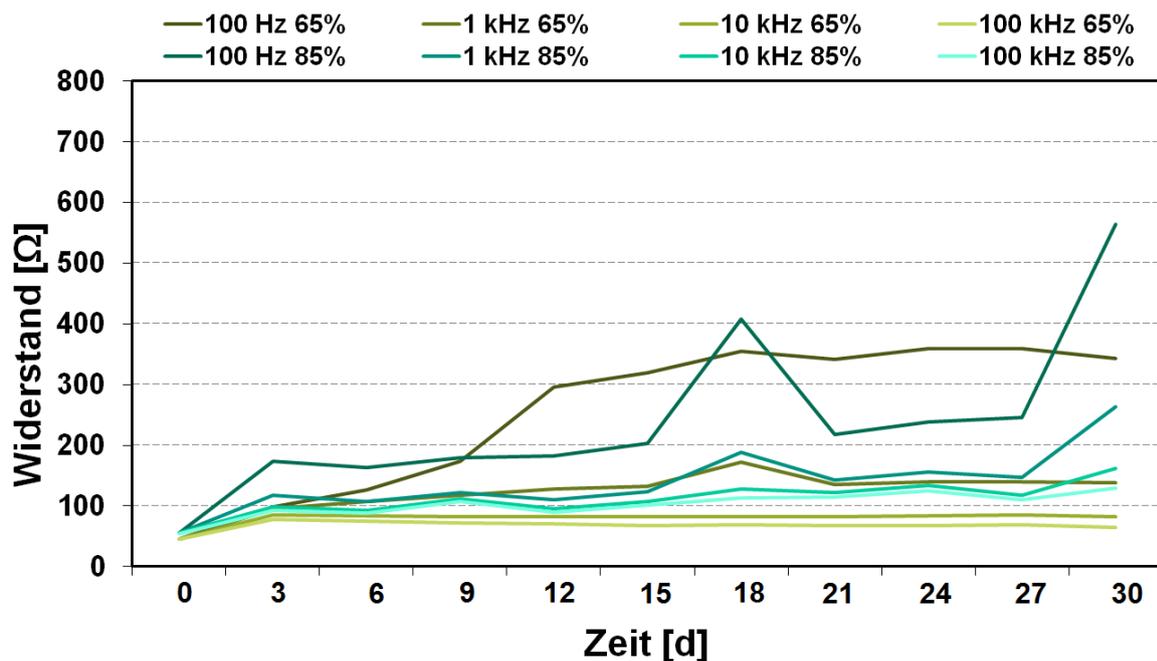


Abb. 20: Impedanz-Zeit-Verlauf der Beschichtung CBCC 2 bei verschiedenen Frequenzen und verschiedener rel. Luftfeuchtigkeit

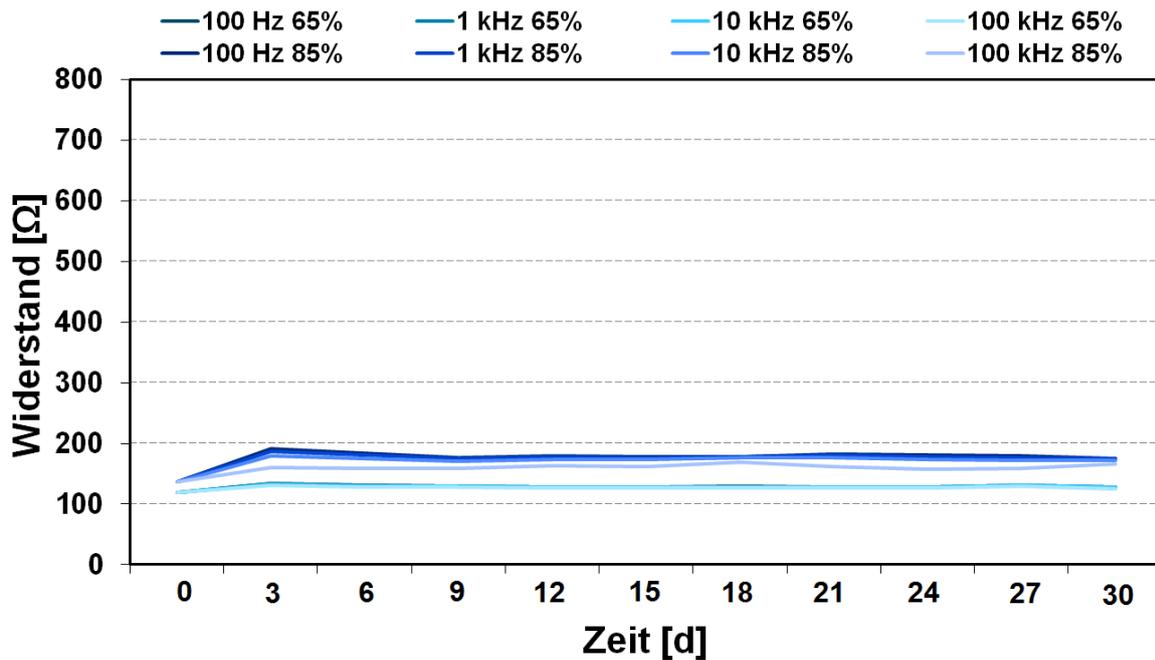


Abb. 21: Impedanz-Zeit-Verlauf der Beschichtung CBCC 3 mit nickelbeschichteten Kohlefasern bei verschiedenen Frequenzen und verschiedener rel. Luftfeuchtigkeit

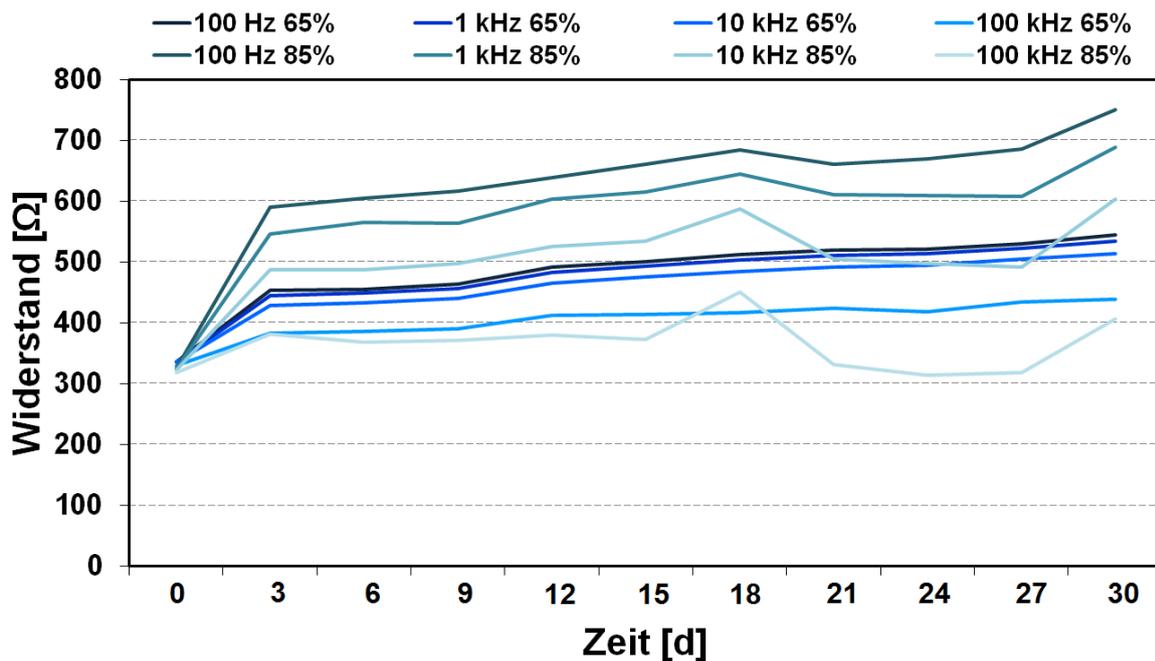


Abb. 22: Impedanz-Zeit-Verlauf der Beschichtung CBCC 3 ohne nickelbeschichteten Kohlefaser bei verschiedenen Frequenzen und verschiedener rel. Luftfeuchtigkeit

Die Beschichtungssysteme CBCC 1 mit niedriger Porosität und CBCC 3 mit NiCCF zeigen einen konstanten Widerstand während der 30-tägigen Impedanzmessungen bei den verschiedenen Luftfeuchten und allen applizierten Frequenzen. Die Streubreite der Impedanzmesswerte der Beschichtung CBCC 2 bei den verschiedenen Frequenzen weist auf die Ausbildung von Mikroporen auf der Oberfläche hin. So hat dieses System (Porosität bis zu 5 %) nach 30 Tagen, zwischen den Messfrequenzen 100 Hz und 100 kHz einen deutlichen Impedanzunterschied von ca. 300 Ω. Die nicht kommerzielle Beschichtung CBCC 3 ohne NiCCF (Porosität bis zu 20 %) hat schon am Anfang der Untersuchungen

einen wesentlich höheren Widerstand als die anderen Beschichtungen (Abb. 22). Nach 30 Tagen wurde einen Unterschied von ca. 400  $\Omega$  bei 100 Hz und 100 kHz registriert. Die Zugabe der NiCCF's verbessert die Leitfähigkeit und gewährleistet eine stabile Längsleitfähigkeit während der Betriebszeiten.

### 3.1.5.2 Ruhepotentialmessungen

Die Potential-Zeit-Verläufe der drei Beschichtungssysteme unter außenstromlosen Bedingungen über die Zeit von 500 Stunden in Calciumhydroxidlösung sind in der Abb. 23 dargestellt.

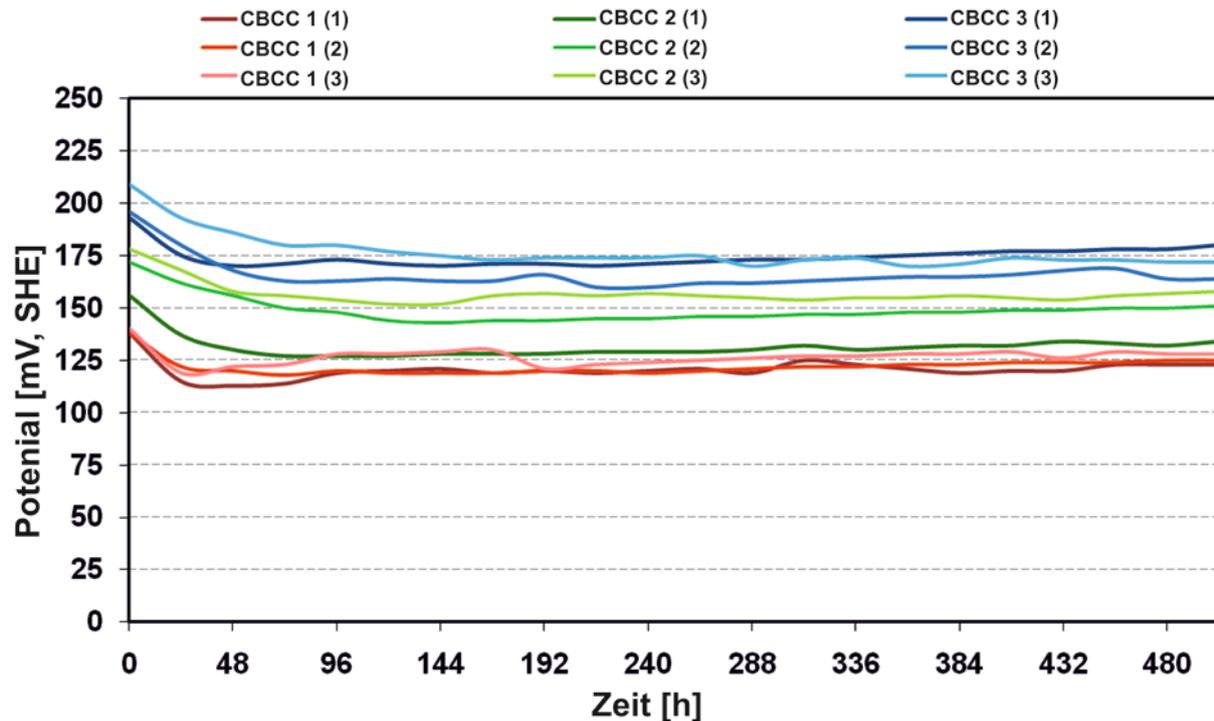


Abb. 23: Potential-Zeit-Verläufe der Beschichtungssysteme unter außenstromlosen Bedingungen

Das Diagramm zeigt die stabilen Ruhepotential-Verläufe der drei Beschichtungssysteme. Die Ruhepotentiale aller Beschichtungen tendieren in den ersten 40 Stunden leicht in kathodische Richtung, danach steigen sie kontinuierlich um ca. 80 mV. Das positivere Ruhepotential hat die Beschichtung CBCC 3 und liegt bei ca. 190 mV [NHE], gefolgt vom System CBCC 2 mit 160 mV [NHE] und dem System CBCC 1 mit 140 mV [NHE].

### 3.1.5.3 Galvanostatische Halteversuche

Die Potential-Zeit-Verläufe der Beschichtungen und die Veränderung der pH-Werte der Calciumhydroxidlösung während der anodischen Polarisation ( $i_{\text{const}} = 20 \text{ mA/cm}^2$ ) sind in Abb. 24 und Abb. 25 dargestellt. Unter anodischer Polarisation steigen bei allen drei Beschichtungen in den ersten 24 Stunden die Potentiale steil an und erreichen dann einen stabilen Potentialverlauf (Abb. 24). Die höchsten Potentialwerte erreicht das System CBCC 1 mit  $E = 910 \text{ mV [NHE]}$ , gefolgt von den Systemen CBCC 2 mit  $E = 820 \text{ mV [NHE]}$  und CBCC 3 mit  $E = 640 \text{ mV [NHE]}$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass der stabile Potentialbereich der Beschichtung CBCC 3 um ca. 200 mV niedriger liegt als bei den anderen Beschichtungen. Das ist einerseits auf die gut leitende Ni beschichtete Kohlefaser in der Beschichtung zurückzuführen, andererseits hat das Beschichtungssystem CBCC 3 eine sehr poröse Oberfläche. Die Poren sind durchlässig für die Feuchtigkeit und vergrößern somit die Kontaktfläche, so dass die angelegte Stromdichte in der Realität kleiner ist.

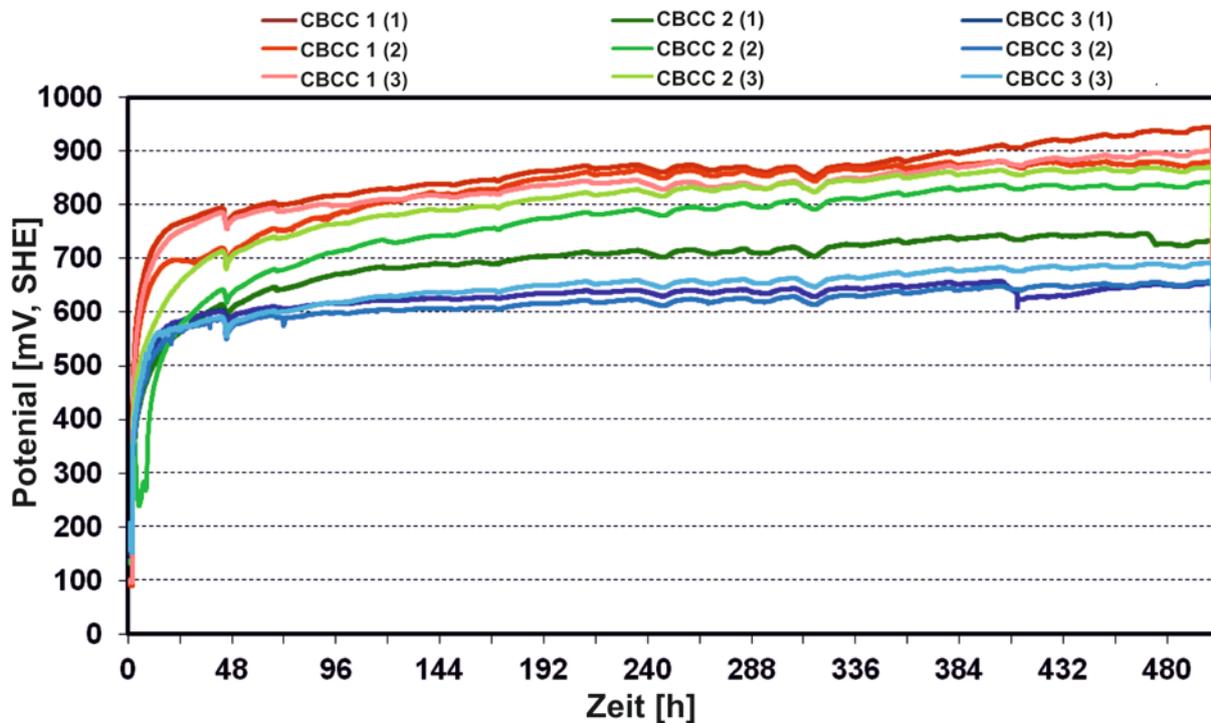


Abb. 24: Potential-Zeit-Verläufe bei anodischer Polarisation mit  $i_{\text{const}} = 20 \text{ mA/m}^2$

Vor Beginn der Polarisation hatte die Lösung einen pH-Wert von 12,6. Bei der Beschichtung CBCC 1 ist der pH-Wert der Lösung besonders stark bis auf einen pH-Wert von 8,7 gesunken, während der pH-Wert beim System CBCC 2 um 9,6 und beim System CBCC 3 um 11,2 lag (Abb. 25). Das Potential des Beschichtungssystems CBCC 1 ist am positivsten und liegt in einem Potentialbereich über dem Bereich der Sauerstoffentwicklungslinie in Abb. 26. In diesem Potentialbereich kann eine Ansäuerung der Kontaktzone aufgrund der Sauerstoffentwicklung unter Zersetzung des Wassers erfolgen.

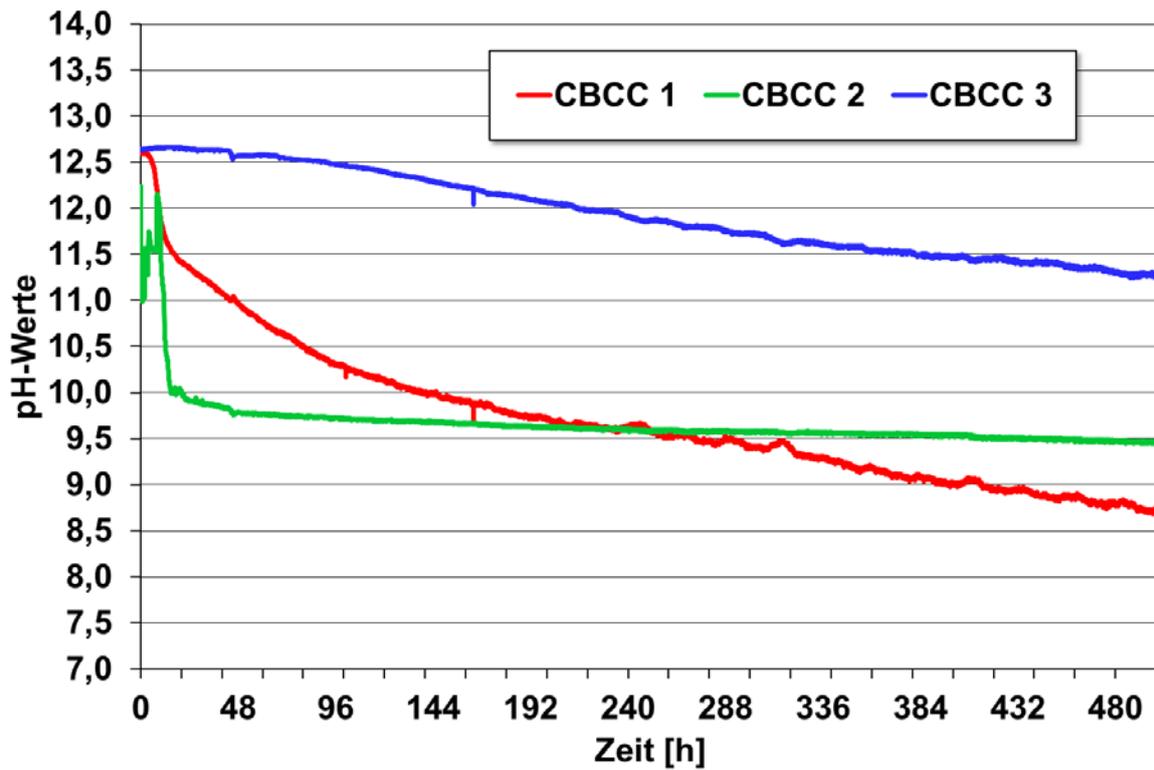


Abb. 25: Änderung der pH-Werte des Elektrolyten während der anodischen Polarisation

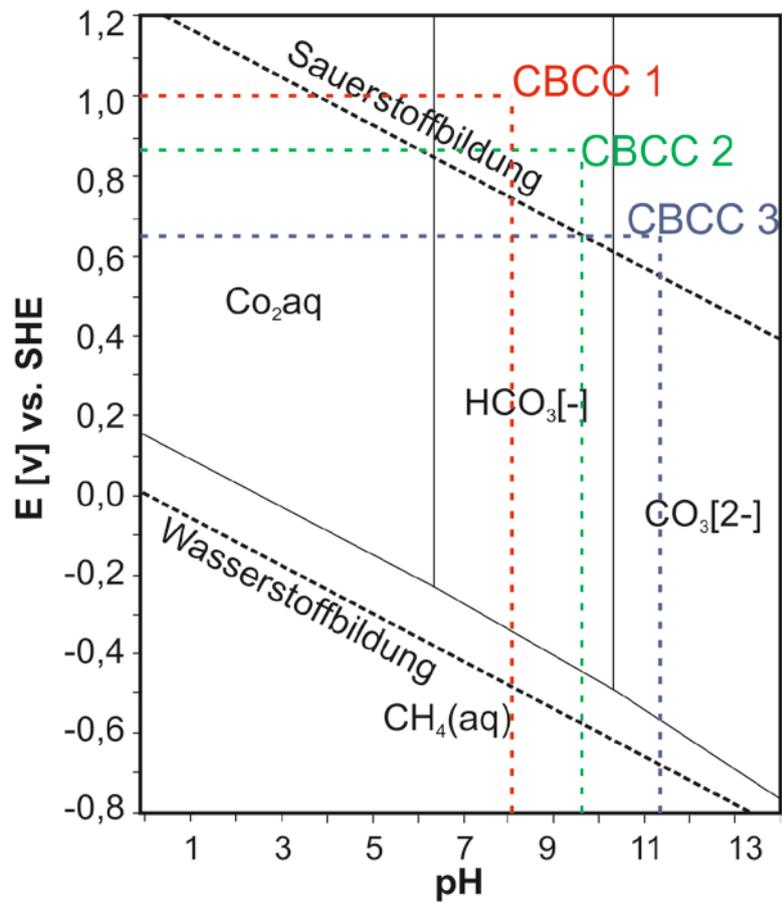


Abb. 26: Pourbaixdiagramm für Kohlenstoff sowie Darstellung der Potential-pH-Wert-Lage nach galvanostatischem Halteversuch nach 500 h

Der pH-Wert-Verlauf der Beschichtung CBCC 2 kann durch spezielle Additive erklärt werden, die für die Stabilisierung der pH-Werte verantwortlich sind. Das niedrigste Potential und den höchsten pH-Wert von 11,3 sind bei der Beschichtung CBCC 3 gemessen worden. Durch die poröse Oberfläche, die die reale Stromdichte verkleinert, werden die Potentiale in diesem Bereich unterhalb der Sauerstoffentwicklungslinie gehalten, wo das Wasser sich im Gleichgewicht befindet und eine Ansäuerung nicht erfolgt.

### 3.1.5.4 Kohlenstoffanalyse in Lösungen

Nach den galvanostatischen Halteversuchen ( $i_{\text{const}} = 20 \text{ mA/cm}^2$ ) der drei Beschichtungssysteme wurden in den Elektrolytlösungen die Konzentrationen des aufgelösten organischen und anorganischen Kohlenstoffs photometrisch bestimmt. Die Analyse des anorganischen Kohlenstoffes im Prüfelektrolyten dient zur Validierung der zuvor beschriebenen Abschätzung der Elektrodenreaktion. Die Analyse des organischen Kohlenstoffes dient zur Abschätzung der Degradation des Bindemittels unter Einwirkung der Dauerfeuchte.

Die Analyse des anorganischen Kohlenstoffes bestätigt (Abb. 27), dass bei den Systemen CBCC 1 und CBCC 2 der Elektronenverbrauch bevorzugt unter Entwicklung von Sauerstoff stattfindet. Dagegen weist der Prüfelektrolyt des Systems CBCC 3 einen erhöhten Gehalt an anorganischem Kohlenstoff auf, was auf eine Oxidation der Kohlenstoffbestandteile des Schichtsystems schließen lässt. Referenzproben ohne Polarisation zeigen keinen signifikanten Gehalt an anorganischem Kohlenstoff.

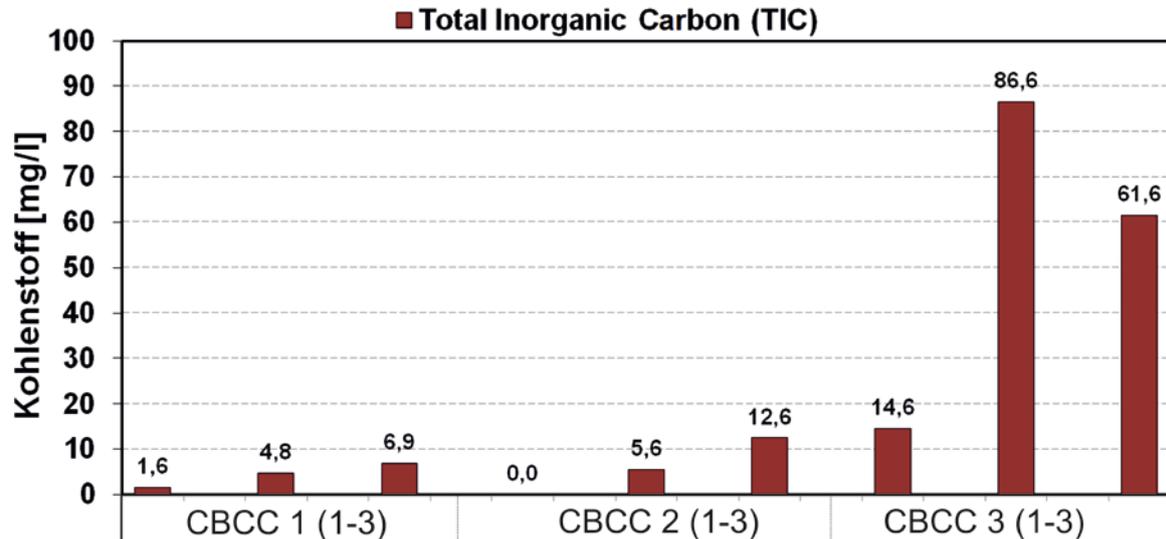


Abb. 27: Konzentrationen des anorganischen Kohlenstoffes in Elektrolytlösungen nach den galvanostatischen Halteversuchen

Die TOC Analyse in Prüflösungen zeigt, dass die mineralischen Bindemittel der Beschichtungssysteme CBCC 1 und CBCC 2 beständiger gegenüber der Dauerfeuchte sind als das Bindemittel des System CBCC 3 (Abb. 28). In der Prüflösung dieser Beschichtung wurde eine besonders hohe TOC Konzentration von ca. 500 mg/l gefunden. Sie ist 4-mal höher als die der anderen Beschichtungen. Das Bindemittel der Beschichtung CBCC 3 besteht aus reinem organischem Polymer. Es ist anzunehmen, dass dieses im hoch alkalischen Medium aufgelöst wurde.

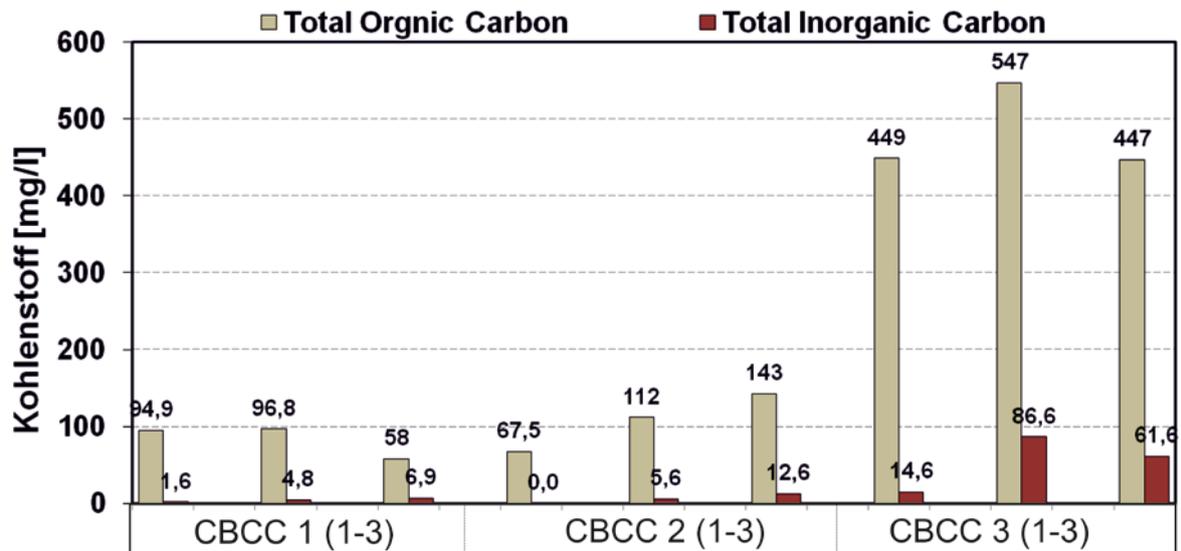


Abb. 28: Konzentrationen von organischen und anorganischen Kohlenstoff im Elektrolyt nach dem galvanostatischen Halteversuch

### 3.1.5.5 Mikroskopische Analyse nach den Polarisationsversuchen des Beschichtungssystems CBCC 1

Die REM-Aufnahme der Prüfoberfläche des Systems CBCC 1 zeigt die gebildeten weißen Ausscheidungsprodukten (Abb. 29(a)). Mittels der EDX-Analyse wurden die chemischen Komponenten der Ausscheidungen bestimmt. Es handelt sich um die Salzkomplexe, die überwiegend aus Ca, Si, C und O bestehen. Im Querschliff der Beschichtung CBCC 1 ist eine Volumenvergrößerung der magnesiumreichen Phase 1 zu erkennen (Abb. 29(b)). Mit Hilfe von EDX-Analyse wurde ein erhöhter Sauerstoffgehalt in dieser Phase festgestellt (Abb. 30(b)). Das bedeutet, dass sich bei Kontakt mit Calciumhydroxidlösung aus dem Magnesiumkarbonat Magnesiumhydroxid bildet, was zum zusätzlichen Hydroxylionenverbrauch führt und ein Absinken des pH-Wertes zur Folge hat.

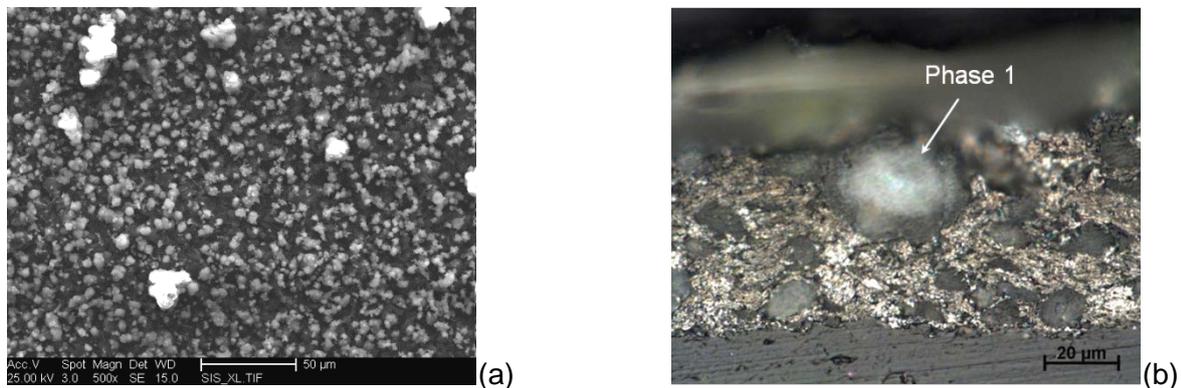


Abb. 29: Beschichtungssystem CBCC 1 nach der anodischen Polarisation in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung: Draufsicht (a) und Querschliff (b)

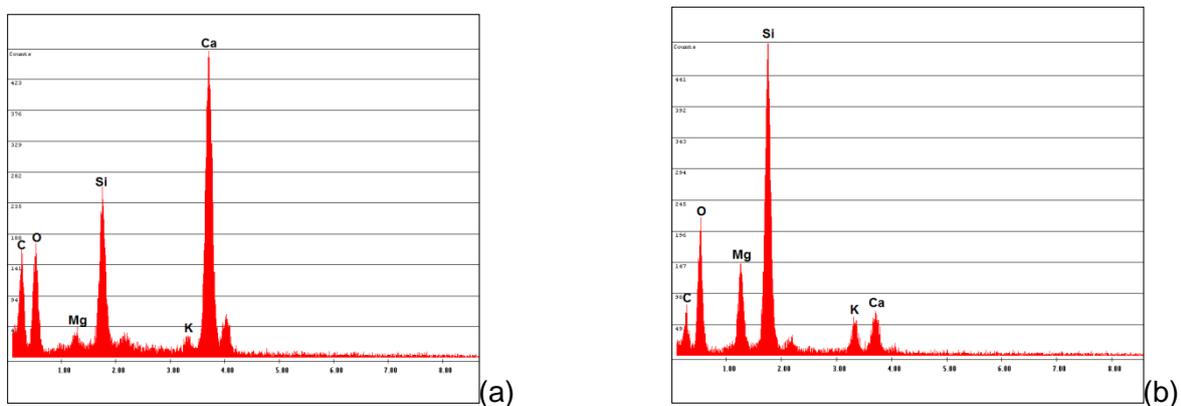
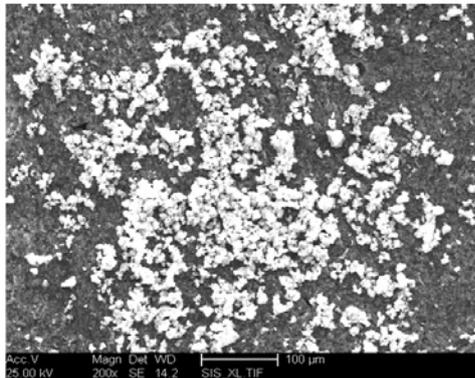


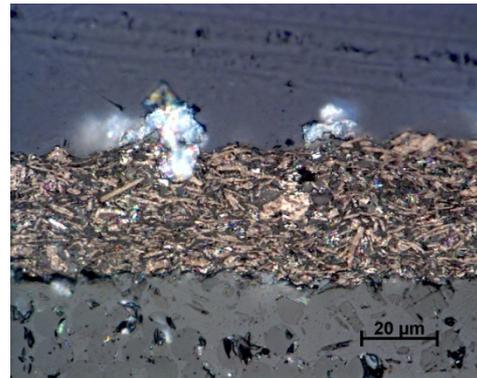
Abb. 30: EDX-Spektren der Ausscheidungsprodukten: auf der Oberfläche (a) und in der Phase 1 (b)

### 3.1.5.6 Mikroskopische Analyse nach den Polarisationsversuchen des Beschichtungssystems CBCC 2

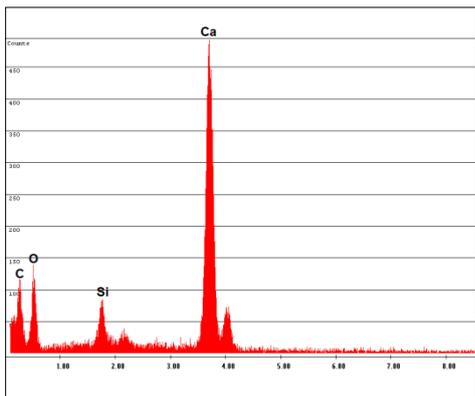
Die Abb. 31 (a, b) zeigt die Prüfoberfläche und der Querschliff der Beschichtung CBCC 2 nach dem galvanostatischen Halteversuch. Für die Beschichtung CBCC 2 wurde keine Veränderung der chemischen Zusammensetzung nach den Untersuchungen festgestellt (Abb. 31 (c)). Auf der Oberfläche der Beschichtung befinden sich Oxidationsprodukte, die leicht abgetragen werden können.



(a)



(b)

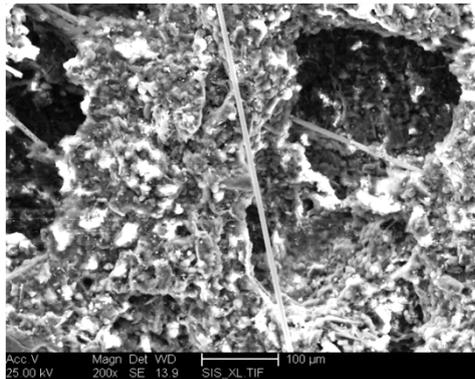


(c)

Abb. 31: Beschichtungssystem CBCC 2 nach der anodischen Polarisation: Draufsicht (a), Querschliff (b) EDX-Spektrum der Oxidationsprodukten (c)

### 3.1.5.7 Mikroskopische Analyse nach den Polarisationsversuchen des Beschichtungssystems CBCC 3

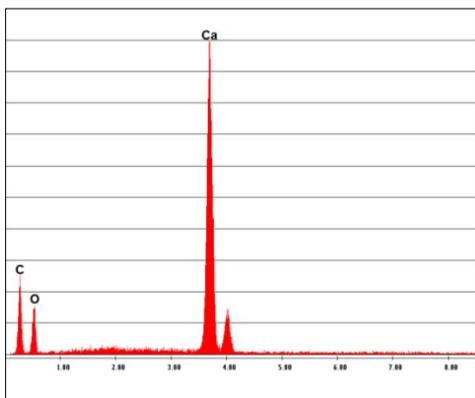
Am Querschliff der Beschichtung CBCC 3 sind große Hohlräume sichtbar, die mit Einbettmittel gefüllt wurden (Abb. 32(b)). Das bestätigt die Vermutung, dass das organische Bindemittel aufgelöst wurde. Mit Hilfe der mikrographischen Methode wurde nach 500 Stunden im Elektrolyt eine Porenvergrößerung bis zu 50 % festgestellt.



(a)



(b)



(c)

Abb. 32: Beschichtungssystem CBCC 3 nach der anodischen Polarisierung: Draufsicht (a), Querschliff (b) und EDX-Spektrum der Oxidationsprodukten (c)

### 3.1.5.8 Mikroskopische Analyse der nickelbeschichteten Kohlefasern im System CBCC 3

Nach den elektrochemischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Nickelschicht auf den Kohlefasern in der Elektrolytlösung teilweise oder vollständig aufgelöst wurde. Die Oberfläche der Kohlefasern selbst war unbeschädigt. Die Abb. 33 zeigt korrodierte Nickelbeschichtung auf Kohlefasern.

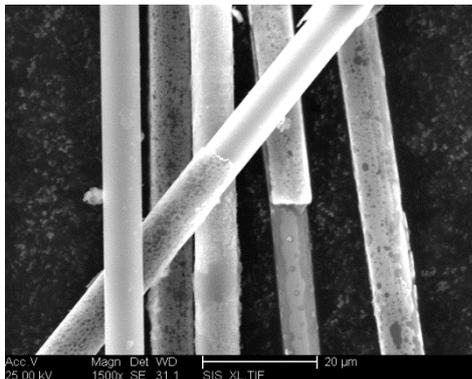


Abb. 33: Nickelbeschichtete Kohlefasern nach galvanostatischem Halteversuch

Mittels photometrischer Methode wurde der Nickelgehalt in den Prüflösungen bestimmt (Abb. 34). Nach der außenstromlosen Auslagerung und nach den galvanostatischen Untersuchungen bei  $i_{\text{const}} = 20 \text{ mA/m}^2$  wurde fast die gleiche Menge an Nickel (ca. 0,5 mg/L) festgestellt. Es wird vermutet, dass Nickel und Kohlefaser mit zusätzlich in der Beschichtung enthaltenen Graphitpartikeln in der Elektrolytlösung ein galvanisches Element bilden, was zur beschleunigten Auflösung des Nickels führt.

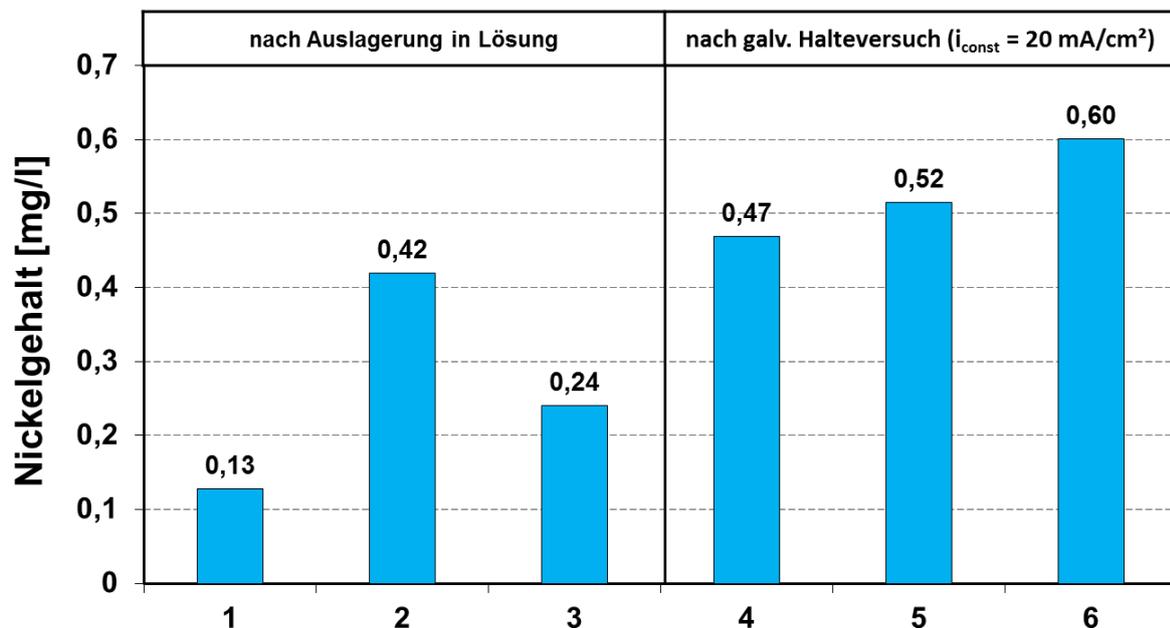


Abb. 34: Nickelgehalt in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung nach außenstromloser Auslagerung und nach galvanostatischem Halteversuch über 500 h

### **3.1.6 Zusammenfassung AP 1a**

Die entwickelte Methodik zur Durchführung von Polarisationsversuchen mit in situ pH-Werterfassung im oberflächennahen Bereich und der anschließenden photometrischen Kohlenstoffanalyse liefert einen wesentlichen Beitrag zur Beantwortung der offenen Fragestellung hinsichtlich der vorherrschenden Elektrodenreaktion. Die Korrelation von pH-Wert und Potential mittels des Pourbaixdiagramms für Kohlenstoff lässt sich anhand der ermittelten anorganischen Kohlenstoffgehalte verifizieren. Die Beschichtungssysteme CBCC 1 und CBCC 2 wirken nach 500 h andauernder Polarisation als Sauerstoffelektrode. Das System CBCC 3 hingegen bildet nach 500 h ein Mischsystem aus, das auf Sauerstoffentwicklung und Oxidation basiert. Gemäß Potential pH Diagramm liegt das System nahe der Grenzlinie der Sauerstoffentwicklung. Der erhöhte anorganische Kohlenstoffgehalt bestätigt einen, gegenüber den anderen Systemen, erhöhten Ladungsumsatz infolge Oxidationsreaktion von Kohlenstoff. Der aufgelöste organische Kohlenstoff weist auf Degradation des Bindemittels der Beschichtungssysteme auf.

## 3.2 Arbeitspaket 1b

Zeitgleich zu Arbeitspaket 1a wurde am ibac mit der Entwicklung und dem Bau von Messtechnik für die geplanten Polarisationsversuche begonnen. In Zusammenarbeit mit projektbeteiligten ausführenden Betrieben konnte ein Bauherr für die Umsetzung einer Testinstallation gewonnen werden, innerhalb derer die untersuchten leitfähigen Beschichtungen vergleichend appliziert und betrieben werden konnten. Die so gewonnenen Daten sollten später in Phase 4 als Referenz für die Validierung der erarbeiteten Bemessungskonzepte dienen.

### 3.2.1 Objektvorstellung

Die Testinstallation wurde in der Weidenbornstraße 40, 60389 Frankfurt am Main ausgeführt. Abb. 35 zeigt eine Luftaufnahme der Liegenschaft.



Abb. 35: Liegenschaft Weidenbornstr. 40, 60389 Frankfurt

Das Objekt wird von der Frankfurter Entsorgungs- und Service GmbH als Abstellplatz für Streufahrzeuge und Streucontainer betrieben, wie Abb. 36 und Abb. 37 zeigen.



*Abb. 36: Testobjekt in Nutzung 1*



*Abb. 37: Testobjekt in Nutzung 2*

Es handelt sich dabei im Wesentlichen um eine denkmalgeschützte Dachkonstruktion aus vorgespanntem Beton. Details der Konstruktion sind dem Auszug des Bestandsplans in Abb. 38 zu entnehmen.

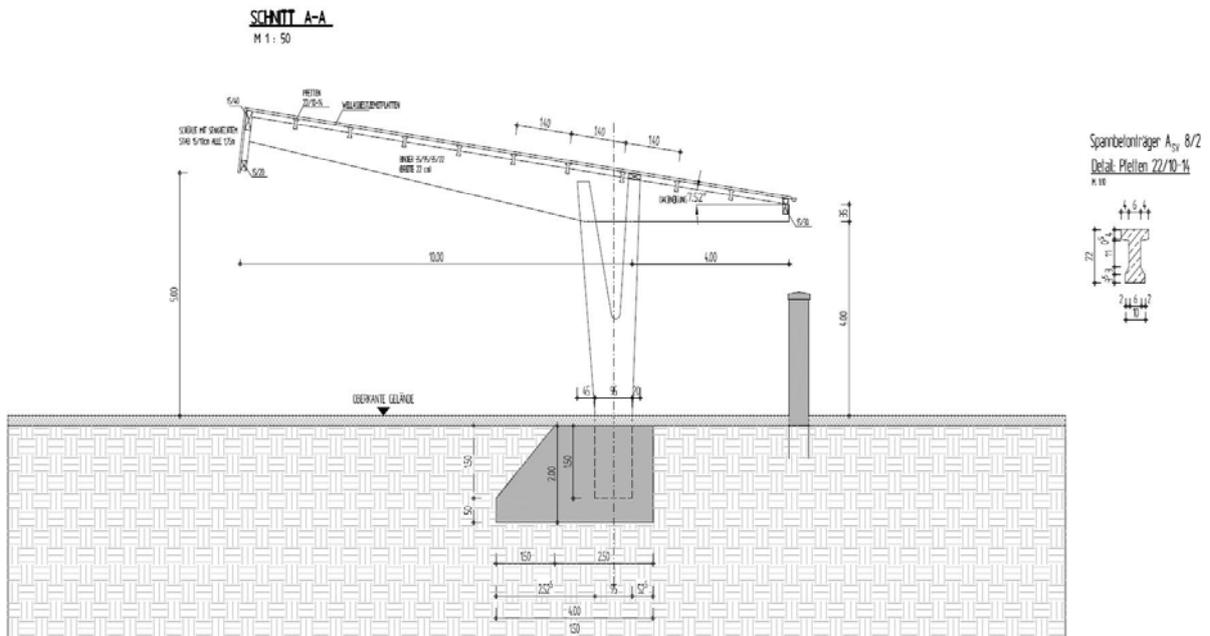


Abb. 38: Auszug aus dem Bestandsplan

Da der Boden durch eine Pflasterung gebildet wurde, konnten infolge der Nutzung über Jahrzehnte hinweg Tausalze in die Konstruktion, insbesondere in den Fundament- und Stützenbereich eindringen. Ein exemplarisches Schadensbild zeigt Abb. 39.



Abb. 39: Exemplarisches Schadensbild

Die bauwerksdiagnostische Untersuchung zeigte, dass im Stützenbereich bis in eine Höhe von 50 cm Chloridgehalte von bis zu 1 M.-% bezogen auf den Zementgehalt bis in 60 mm Tiefe vorlagen. Die Fundamente wiesen sogar Werte von über 3 M.-% bis in 60 mm Tiefe auf.

Da erst ein geringer Teil der Bauteiloberflächen Schäden aufwies und allgemein ausreichende Betondruckfestigkeiten und –deckungen vorlagen, wurde KKS als geeignete Instandsetzungsmaßnahme gewählt.

### 3.2.2 KKS-Installation

Zunächst wurde an den Schadstellen eine klassische Betoninstandsetzung mit Ergänzung der Bewehrungsquerschnitte durchgeführt. Anschließend wurden alle Oberflächen mit festem Strahlmittel gestrahlt und mit einem Ausgleichspachtel für den Auftrag der leitfähigen Beschichtungen vorbereitet.

Abb. 40 zeigt, an welchen Stützen die untersuchten Systeme zum Einsatz gebracht wurden.

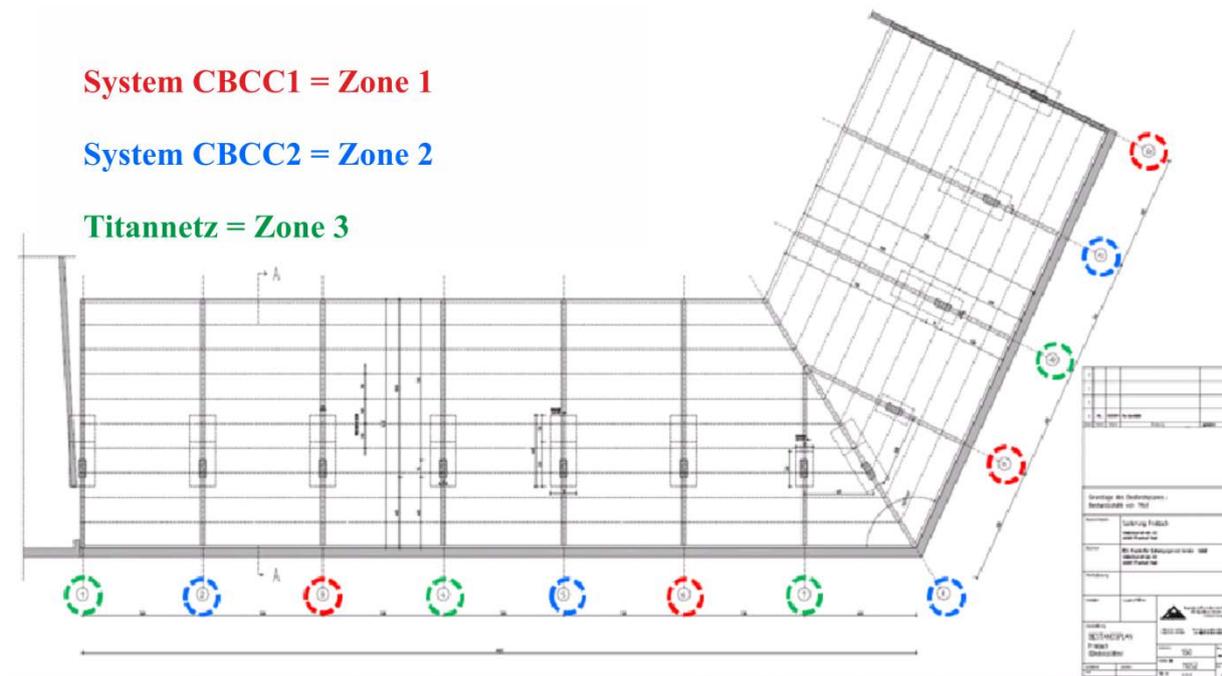


Abb. 40: Übersicht über die Anordnung der Schutzzonen und zugehörigen Systeme

Der bevollmächtigte Vertreter von CBCC3 im Projekt nahm aufgrund der gewählten Anwendung der Systeme unter Flurniveau und der damit fehlenden Revisionsmöglichkeit Abstand von einer Anwendung. Es wurde beschlossen die dafür vorgesehenen Flächen durch Anwendung von MMO-Netzanoden instand zu setzen, um ggf. eine vergleichende Betrachtung der verschiedenen Anodensysteme durchführen zu können.

Jede der 12 Teilflächen wurde mit einer eigenen Referenzelektrode versehen. Zusätzlich wurde für jedes Anodensystem eine Teilfläche mit einer Multiringelektrode mit Temperatursensor zur tiefengestaffelten Ermittlung der Betonwiderstände versehen. Die Teilflächen jedes Anodensystems wurden später als eine gemeinsame Schutzzone betrieben. Abb. 41 zeigt die Applikation eines Anodensystems.



Abb. 41: Applikation einer leitfähigen Beschichtung

Um die Anoden im späteren Betrieb vor Beschädigungen durch Anprall zu schützen wurde ein Aufbeton erstellt. Um zu verhindern, dass es durch die notwendigen Anschlussbewehrungen zu Kurzschlüssen kommt oder der Schutzstrom an der Bewehrung des Aufbetons konsumiert wird, wurde zunächst eine Anschlussbewehrung aus nicht elektrisch leitfähigen Glasfaserverbundstäben verwendet. Die leitfähigen Beschichtungen wurden mit einer isolierenden Epoxidharzbeschichtung versehen, welche zur besseren Verzahnung mit dem Aufbeton abgesandet wurde, vgl. Abb. 42.



Abb. 42: Instandgesetzte Stützen mit isolierendem Überzug und Anschlussbewehrung

Anschließend wurde auf die Anschlussbewehrung eine klassische Stahlbewehrung aufgelegt, vgl. Abb. 43.



*Abb. 43: Bewehrung des Aufbetons bei Verwendung leitfähiger Beschichtungen*

Für Zone 3, die mit einem MMO-Netz als KKS-Anode betrieben werden sollte, wurde der Aufbeton vollständig mit Glasfaserverbundstäben bewehrt, da der Beton gleichzeitig als Anodeneinbettung diente und somit eine Isolation zur KKS-Anode nicht möglich gewesen wäre, vgl. Abb. 44. Abb. 45 zeigt die fertigen Stützenfüße.



*Abb. 44: Bewehrung des Aufbetons bei Verwendung einer MMO-Anode*



Abb. 45: Stützenfüße mit Aufbeton in Schalung (links) und fertiggestellt (rechts)

Obwohl die Verwendung von leitfähigen Beschichtungen unter einem Aufbeton eine eher unübliche Ausführungsvariante darstellt, wurde dies im Kontext des Forschungsvorhabens als vorteilhaft angesehen. Durch die gegebene Exposition werden Einflüsse aus Feuchtigkeit und Temperatur durch unterschiedliche Positionen der Teilflächen am Objekt minimiert, bzw. ausgeglichen, was zu einer besseren Vergleichbarkeit der erhobenen Messdaten führt.

### 3.2.3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die an den Testflächen erhobenen Messdaten vergleichend dargestellt. Die Abb. 46 bis Abb. 48 zeigen die mittels Multiringelektroden ermittelte Entwicklung der Betonwiderstände für die einzelnen Schutzzonen. Es ist deutlich zu erkennen, dass für alle Systeme eine vergleichbare Exposition vorliegt. Die Widerstandsentwicklung verhält sich im Wesentlichen umgekehrt proportional zur Bauteiltemperatur, sodass über den betrachteten Zeitraum nicht von einer signifikanten Feuchteänderung im Bauteil ausgegangen werden muss, welche die Performance der Systeme beeinflusst haben könnte.

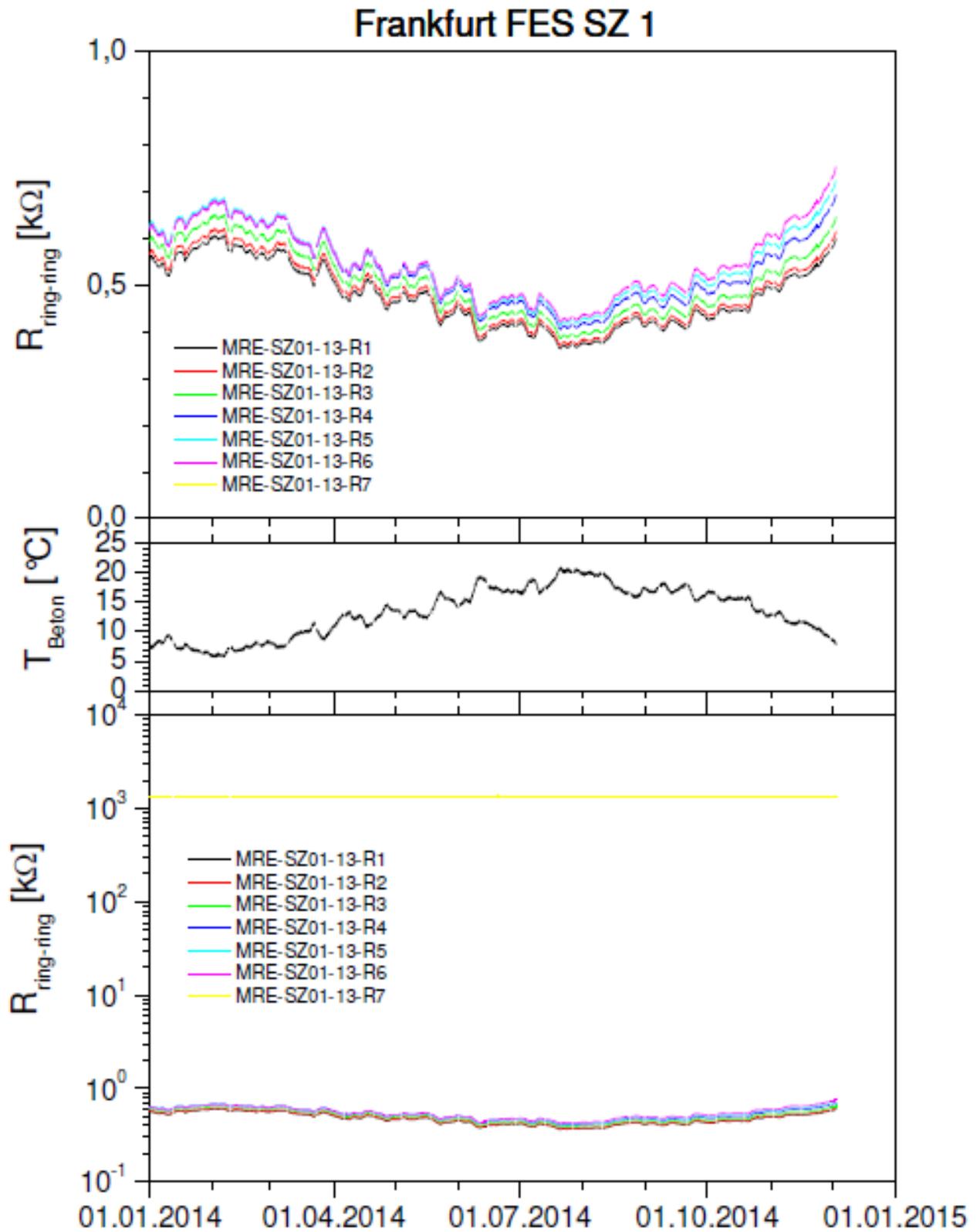


Abb. 46: Entwicklung der Betonwiderstände für Zone 1 (CBCC1)

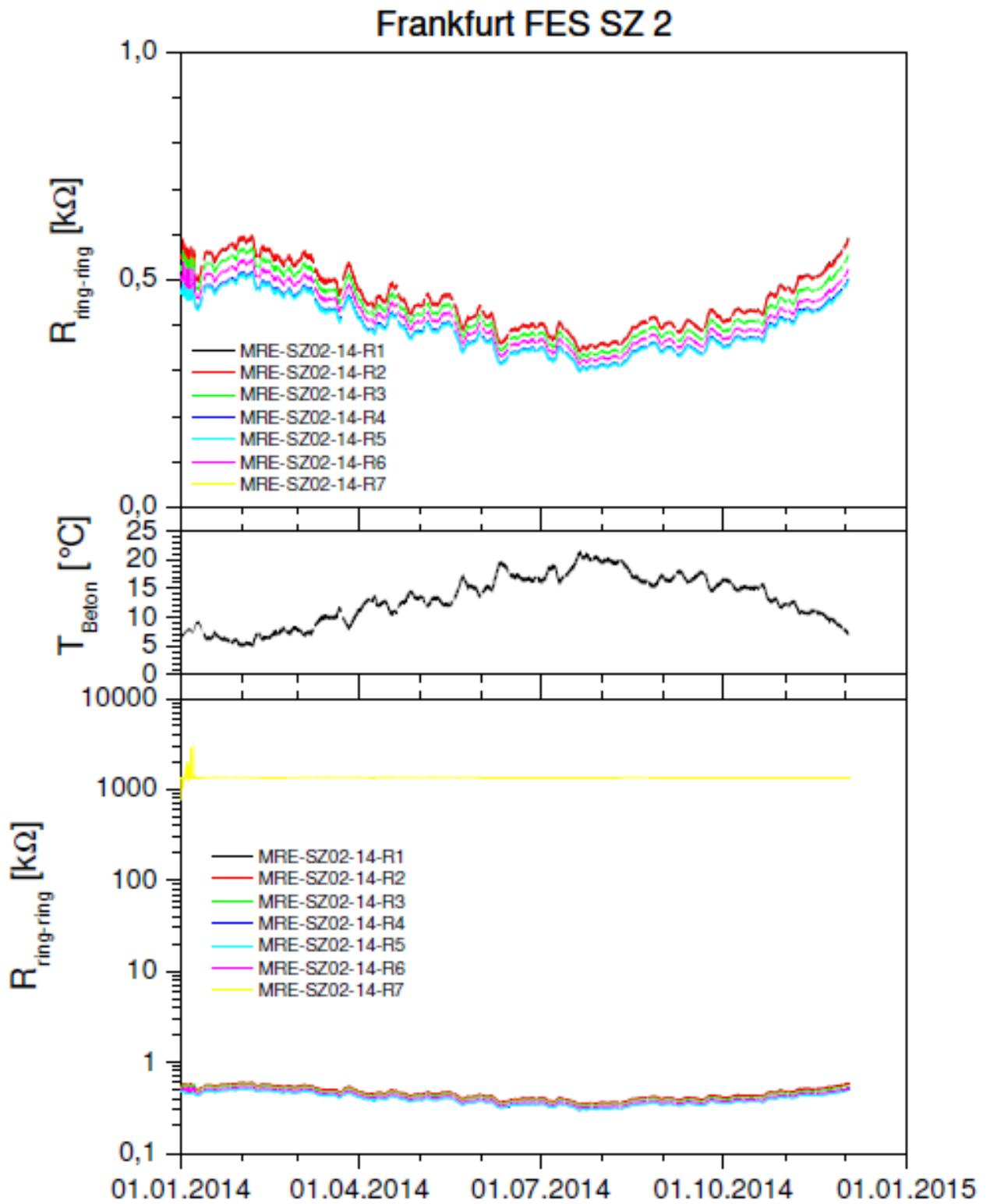


Abb. 47: Entwicklung der Betonwiderstände für Zone 2 (CBCC2)

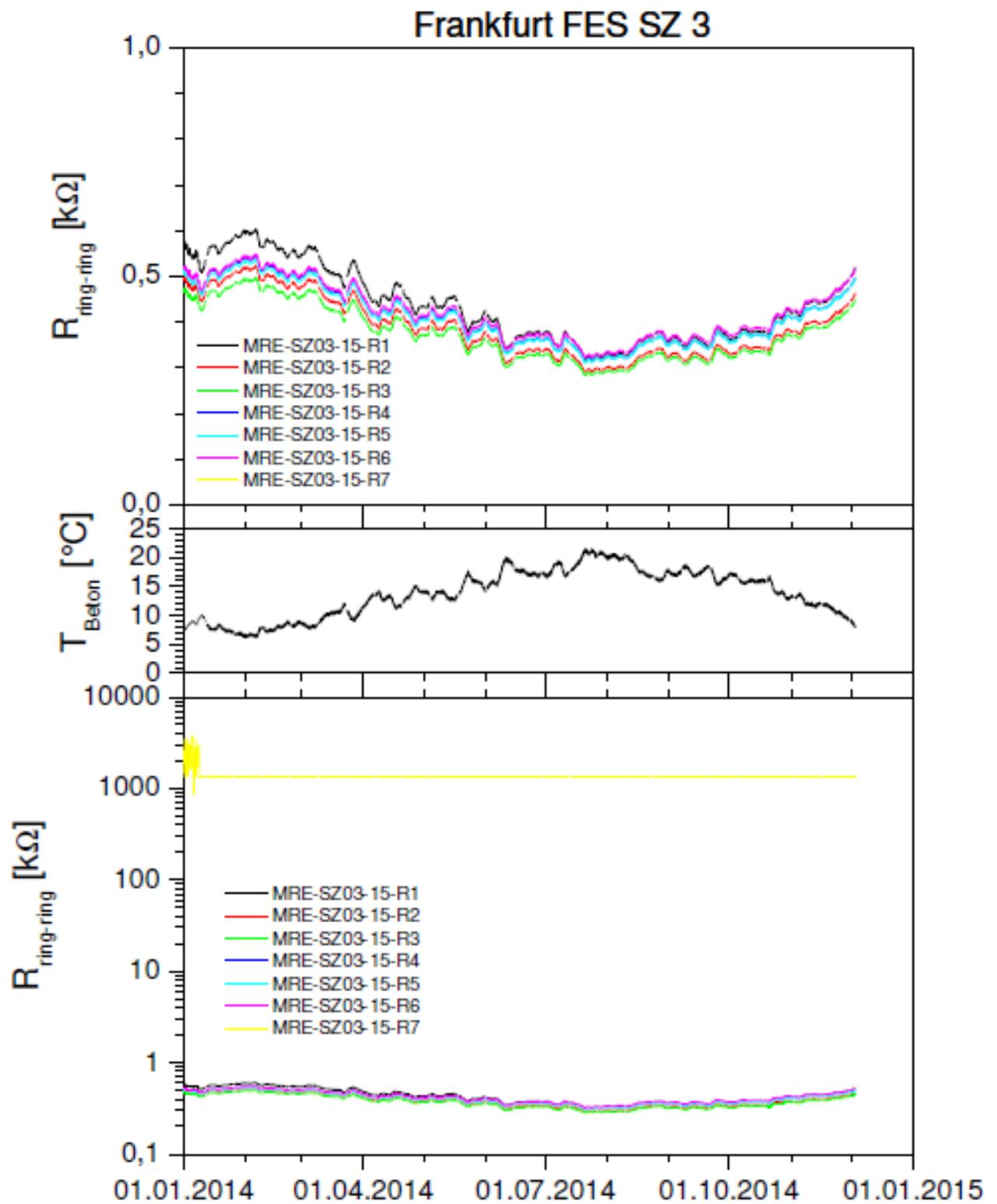


Abb. 48: Entwicklung der Betonwiderstände für Zone 3 (MMO-Netz)

Die Abb. 49 bis Abb. 51 zeigen die Ergebnisse der 24h-Depolarisationsmessungen an den einzelnen Schutzzonen. In den linksseitigen Abbildungen wird gezeigt:

- Die vor der Depolarisation anliegende Schutzspannung
- Die vor der Depolarisation fließende Schutzstromdichte
- Die aus den Ausschaltmessungen abgeleiteten Werte für die Spannungsabfälle über Anode, Bewehrung und Beton
- Die daraus abgeleiteten Werte für den Betonwiderstand sowie den Übergangswiderstand Anode/Beton und Bewehrung/Beton

In den rechtsseitigen Abbildungen wird gezeigt:

- Die vor der Depolarisation anliegende Schutzspannung
- Die vor der Depolarisation fließende Schutzstromdichte
- Das IR-frei gemessene Schutzpotential
- Das nach 24h sich neu einstellende statische Bewehrungspotential
- Die Depolarisation der Bewehrung

Die Depolarisation soll mehr als 100 mV betragen (in den rechten Diagrammen sollen die Werte den rot schraffierten Querbalken überragen).

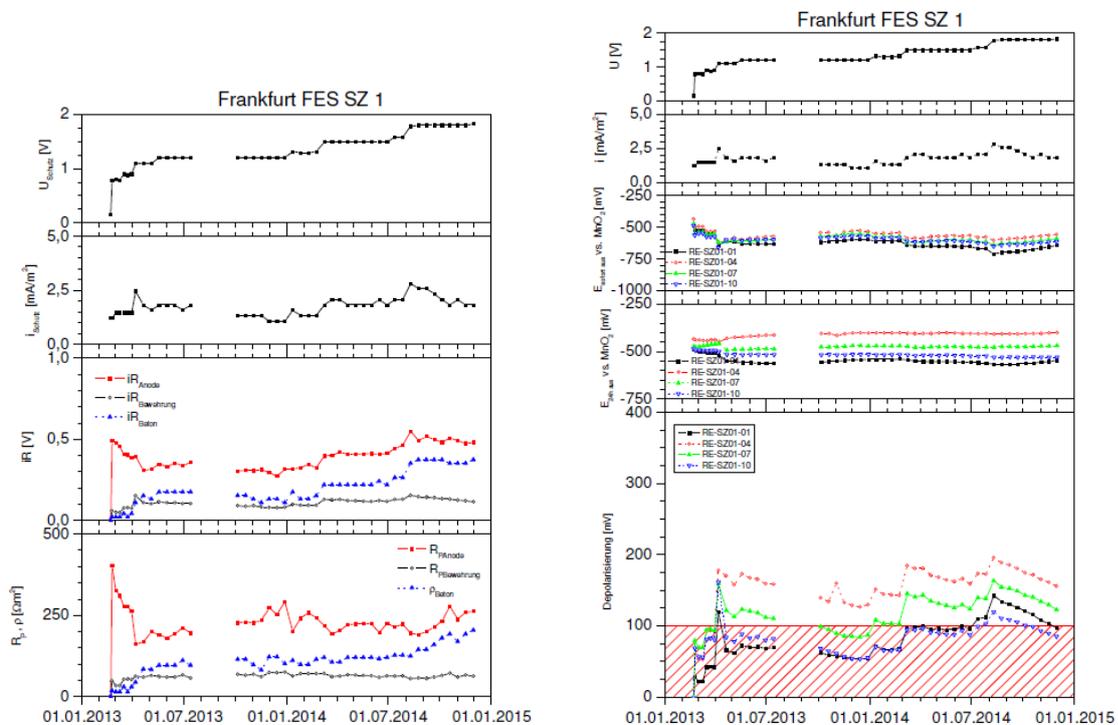


Abb. 49: Depolarisationsmessungen für Zone 1 (CBCC1)

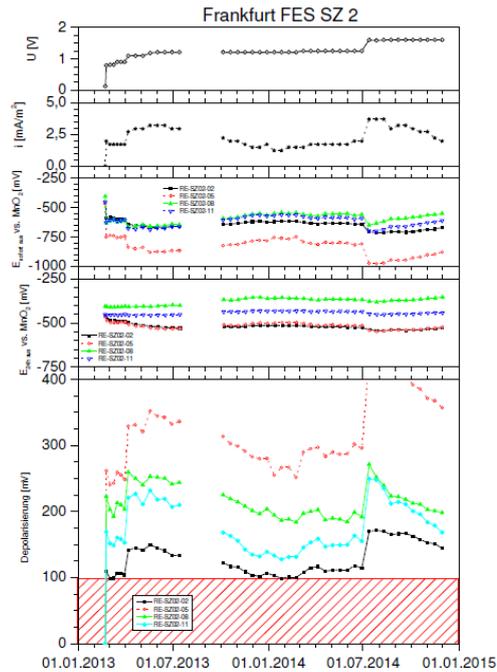
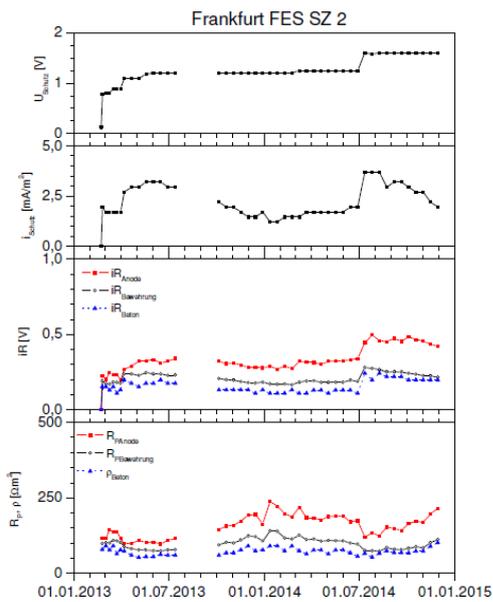


Abb. 50: Depolarisationsmessungen für Zone 2 (CBCC2)

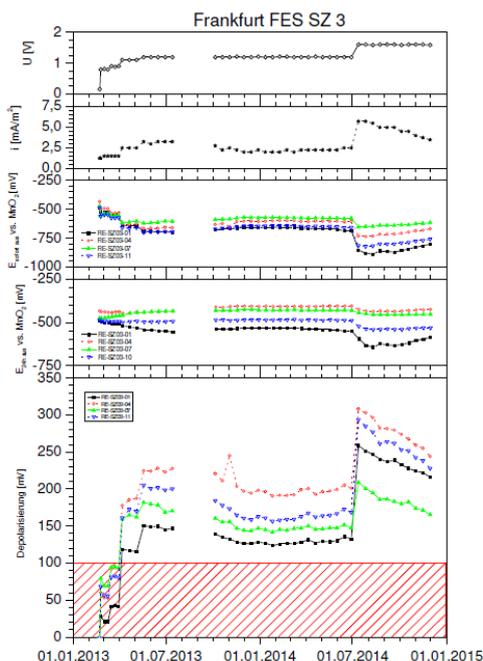
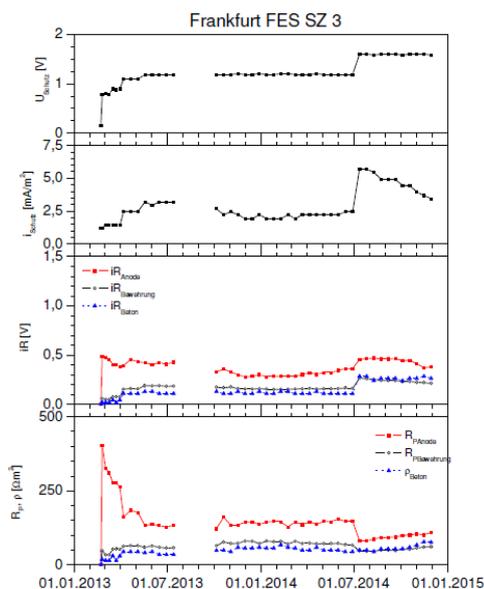


Abb. 51: Depolarisationsmessungen für Zone 3 (MMO-Netz)

### 3.2.4 Zusammenfassung AP 1b

Abschließend kann festgestellt werden, dass die applizierten Systeme in allen Fällen in der Lage sind, die Schutzkriterien zu erfüllen. Die dazu erforderlichen Schutzspannungen liegen jeweils zwischen 1 und 2 V. Die Anodenstromdichten betragen ca. 2,5 mA/m<sup>2</sup>. Insbesondere die Zonen 2 und 3 weisen aktuell noch vergleichsweise hohe Depolarisationen auf, so dass das Niveau der anliegenden Schutzspannungen und Anodenstromdichten in Zukunft noch nach unten angepasst werden kann.

### 3.3 Arbeitspaket 2a

Ziel von AP 2a war es, ein KKS-System unter Laborbedingungen nachzustellen. Dazu sollten zunächst Grundprüfkörperplatten in verschiedenen Varianten hergestellt werden, die alle als wesentlich identifizierten Parameter abdecken. Die Auswahl der zu variierenden Parameter sollte in Abstimmung mit dem Projektbegleitenden Ausschuss gewählt werden. Die Literatursichtung im Vorfeld zeigte allerdings auf, dass insbesondere zum Einfluss der Untergrundbehandlung in Kombination mit verschiedenen Betonqualitäten keinerlei systematische Untersuchungen vorlagen. Aus diesem Grund wurden in Ergänzung des Arbeitsplans entsprechende Untersuchungen vorgenommen.

Das Verhältnis von Stromdichte und resultierender Polarisierung der Elektrode ist unter konstanten Umgebungsbedingungen eine Materialeigenschaft, die durch die Bestimmung so genannter Stromdichte-Potentialkurven beschrieben werden kann. Diese Materialkennwerte lassen sich jedoch nicht direkt für die Auslegung der Systeme im Feld benutzen. Zum einen wird die Elektrodenoberfläche nicht gleichmäßig polarisiert, sondern es kommt zu Spannungsspitzen im Bereich höherer Bewehrungsgehalte, abhängig vom Betonwiderstand. Zum anderen scheitert die direkte Übertragung an der Definition der bezogenen Betonoberfläche. Die im Versuch gemessene Polarisierung müsste auf die aktive Elektrodenoberfläche, also jene, welche elektrolytisch mit dem Beton in Verbindung steht bezogen werden. Die Oberfläche von Zuschlagskörnern ohne offenes Porensystem müsste somit unberücksichtigt bleiben. Die Größe dieser aktiven Betonoberfläche ist jedoch versuchstechnisch kaum zu erfassen und ist von gewählter Untergrundvorbereitung und der Betonqualität abhängig.

Vor dem Aufbringen der leitfähigen Beschichtung muss die Betonoberfläche vorbehandelt werden. Meist werden dazu Verfahren mit trockenen Strahlmitteln (Sand- oder Kugelstrahlen) eingesetzt. Die Wahl des Verfahrens sowie der Umfang der Anwendung üben dabei einen Einfluss auf die entstehende Rautiefe der Oberfläche aus. Dieser Wert kann durch verschiedene Verfahren, z.B. [33] bestimmt werden, ist jedoch nicht zwingend geeignet, um die aktive Elektrodenoberfläche zu charakterisieren. Diese wird hauptsächlich durch jene Flächenanteile bestimmt, die in direktem elektrolytischen Kontakt mit der Fremdstromanode stehen. Eine schematische Darstellung der aktiven Oberfläche gibt Abb. 52.



Abb. 52: Schematische Darstellung der elektrolytisch aktiven Betonoberfläche unter der Voraussetzung, dass nicht leitfähige Gesteinskörnungen vorliegen

Die meisten Zuschläge verfügen nicht über ein zusammenhängendes Porensystem und können daher keine elektrolytische Ankopplung der Elektrode an den Beton gewährleisten, wenn sie beschichtet werden. Die Kombination von Betonqualität und gewähltem Verfahren zur Untergrundvorbereitung bestimmen die resultierende Textur des Abtrags und somit die aktive Elektrodenoberfläche. Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen, wurde die folgende Methodik angewendet.

### **3.3.1 Versuchsprogramm zur Ermittlung des Einflusses der Untergrundvorbehandlung**

Für die Vorversuche wurden drei verschiedene Betonmischungen verwendet. Zwei Serien wurden mit Portlandzement (OPC), eine dritte mit Hochofenzement (BFS) hergestellt. Das Größtkorn wurde auf 16 mm begrenzt. Bindemittel, Bindemittelgehalt, Wasser/Zement-Wert und die mittlere Druckfestigkeit jeder Serie sind in Tabelle 5 dargestellt. Allen Serien wurden 3 M.-% Chloride in Form von NaCl zugegeben, um die Randbedingungen einer realen KKS Installation wider zu spiegeln.

Tabelle 5: Betonzusammensetzung

Name	Bindemittel	W/Z-Wert	Bindemittelgehalt	Mittlere Betondruckfestigkeit
-		-	kg/m <sup>3</sup>	N/mm <sup>2</sup>
1		2	3	4
OPC 0.45	CEM I 42.5 R	0.45	360	52,9
OPC 0.60	CEM I 42.5 R	0.60	300	43,9
BFS	CEM III 42.5 N/A	0.45	360	65,4

Aus diesen Mischungen wurden plattenartige Prüfkörper hergestellt. Auf dem Boden jeder Schalung wurden MMO Anodennetze als Gegenelektroden für die geplanten elektrochemischen Versuche vorgesehen. Nach entsprechender Nachbehandlung wurden die Oberflächen der Prüfkörper, auf denen später die leitfähigen Beschichtungen appliziert wurden, unterschiedlichen Untergrundvorbehandlungen unterzogen. Die erste Serie wurde sandgestrahlt, die zweite kugelgestrahlt. Die Prüfkörper der dritten Serie wurden als Referenz lediglich im Frischbetonstadium abgerieben und geglättet. Um die kleinste mögliche Oberfläche zu erzeugen, wurde eine vierte Serie hergestellt, bei der die Gegenelektrode nach dem Betonvorgang an der Oberfläche eingerüttelt wurde. Das Anodensystem wurde später an der Prüfkörperunterseite (schalglatt) appliziert. Von jeder Kombination wurden drei Prüfkörper hergestellt und die Seitenflächen mit Epoxidharz beschichtet, um ein ungleichmäßiges Austrocknen zu unterbinden. Für die Untersuchungen wurde CBCC 1 als Anodensystem verwendet. Abb. 53 zeigt den grundlegenden Prüfkörperaufbau (links) und den Aufbau des Beschichtungssystems (rechts).

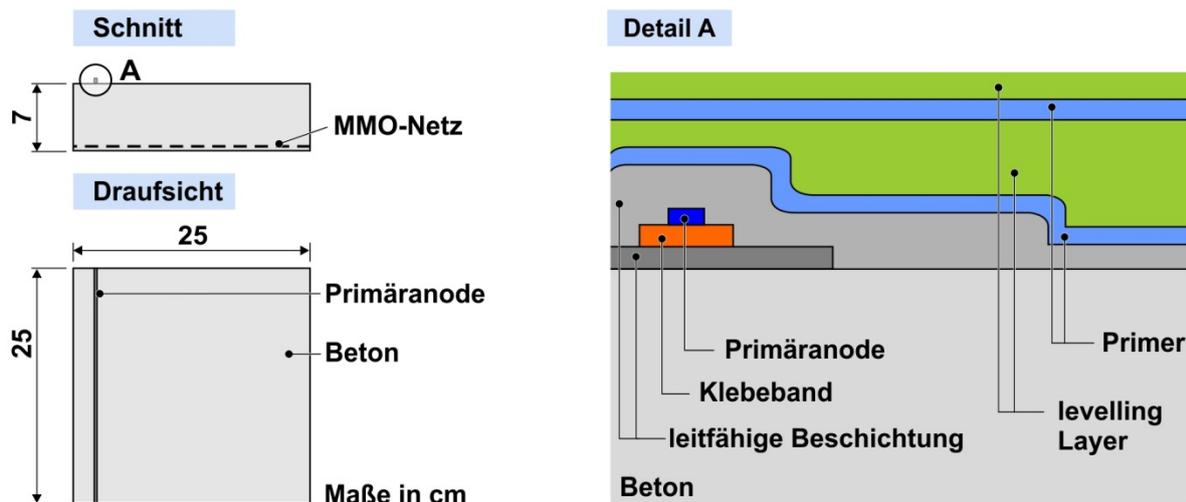


Abb. 53: Prüfkörperaufbau (links); Beschichtungsaufbau (rechts)

Im Anschluss wurden an allen Prüfkörpern galvanostatische Polarisationsversuche durchgeführt. Es wurde ein Drei-Elektroden Aufbau gewählt. Die Beschichtung fungierte als Arbeitselektrode, das MMO Netz als Gegenelektrode. Als Referenz wurden selbstklebende Silber-Silberchlorid Referenzelektroden verwendet. Die Versuche wurden mit einem Vorschub von  $1,35 \cdot 10^{-4}$  mA/s durchgeführt. Die Versuche wurden bei einem Gesamtstrom

abgebrochen, der einer Schutzstromdichte von 20 mA/m<sup>2</sup> bezogen auf die Betonoberfläche entsprach. Dieser Wert wurde von den meisten Herstellern als obere Schranke für einen dauerhaften Einsatz genannt. Am Ende jedes Versuchs wurde eine Ausschaltmessung durchgeführt, um den ohmschen Spannungsabfall aus den Messungen eliminieren zu können (siehe Abb. 54).

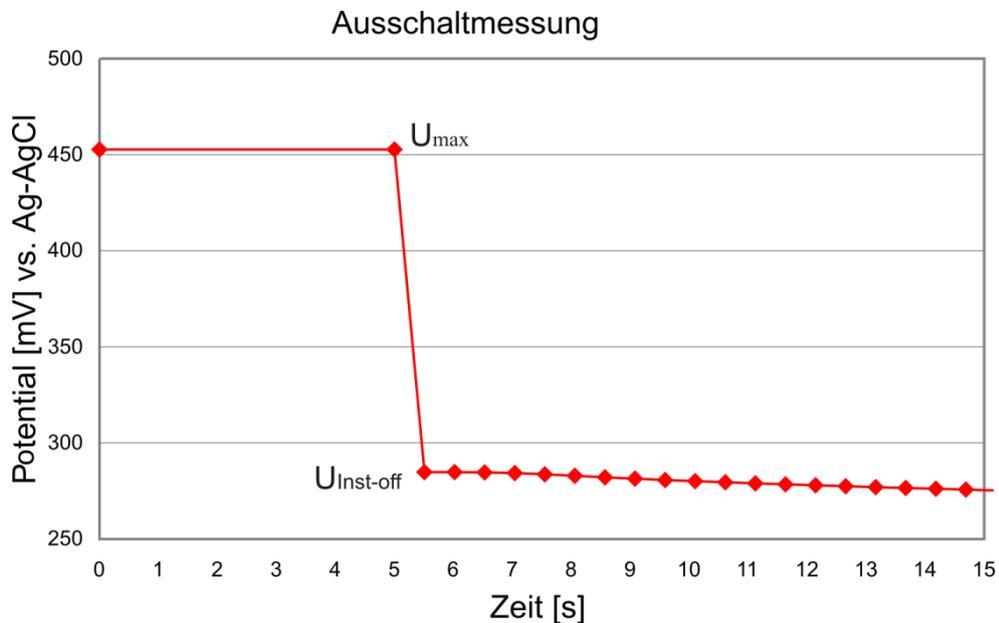


Abb. 54: Ausschaltmessung (Beispiel)

Für jeden Messwert erfolgte anschließend eine IR-Kompensation nach Gleichung (8)

$$U_{comp} = U - \frac{U_{max} - U_{Inst-off}}{I_{max}} * I \quad (8)$$

Mit:

$U_{comp}$	kompensiertes Potential	[V]
$U$	gemessenes Potential	[V]
$U_{max}$	Potential am Ende des galvanodynamischen Versuchs	[V]
$U_{Inst-off}$	Ausschaltpotential	[V]
$I_{max}$	Strom am Ende des galvanodynamischen Versuchs	[A]
$I$	gemessener Strom	[A]

### 3.3.2 Ergebnisse

Die gemessenen Daten wurden visualisiert, indem die Stromdichte gegen die Überspannung aufgetragen wurde, um die Streuung der freien Korrosionspotentiale zu eliminieren. Abb. 55 zeigt exemplarisch die Daten der Serie OPC 0.6 nach verschiedenen Untergrundvorbehandlungen.

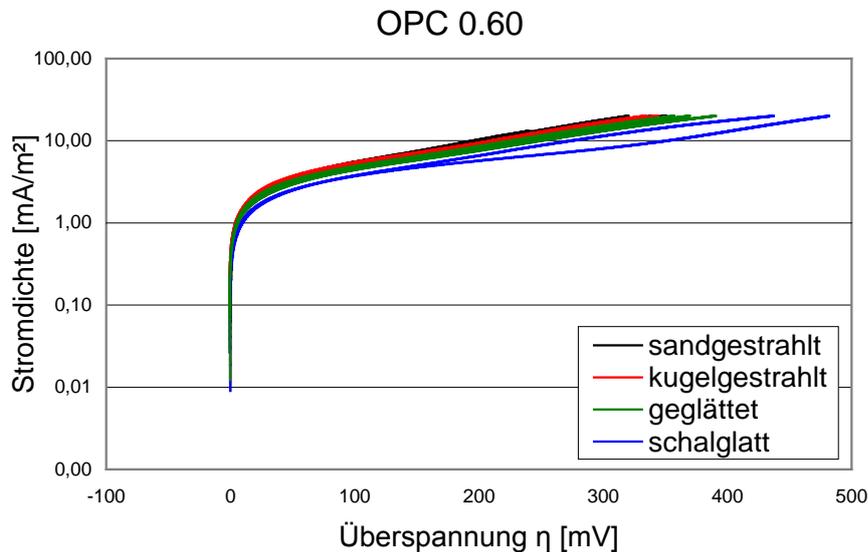


Abb. 55: Polarisationskurven der Serie OPC 0,6 nach verschiedenen Vorbehandlungen

Es ist zu erkennen, dass die Prüfkörper mit der schalglatten Oberfläche die höchsten Überspannungen benötigten, um die gleiche Schutzstromdichte zu erzielen wie die anderen Prüfkörper. Dies entspricht den Erwartungen, da diese die kleinste aktive Oberfläche aufweisen sollten. Alle Vorbehandlungen führten zu höheren Steigungen der Stromdichte-Überspannungskurven.

Abb. 56 hingegen zeigt die Ergebnisse der verschiedenen Betonmischungen, welche vor der Beschichtung sandgestrahlt wurden. Es lässt sich feststellen, dass alle Varianten geringere Überspannungen benötigten als die Referenz „schalglatt“. Dies stützt wiederum die Annahme, dass die Vorbehandlung die aktive Anodenfläche vergrößert und somit höhere Gesamtströme bei der gleichen Überspannung erlaubt. Es kann ebenfalls festgestellt werden, dass der Anstieg der aktiven Oberfläche von der Betonqualität beeinflusst wird. Bei geringerer Betondruckfestigkeit wurden niedrige Überspannungen benötigt, vgl. Tabelle 5. Dieser Trend konnte bei allen Prüfserien beobachtet werden.

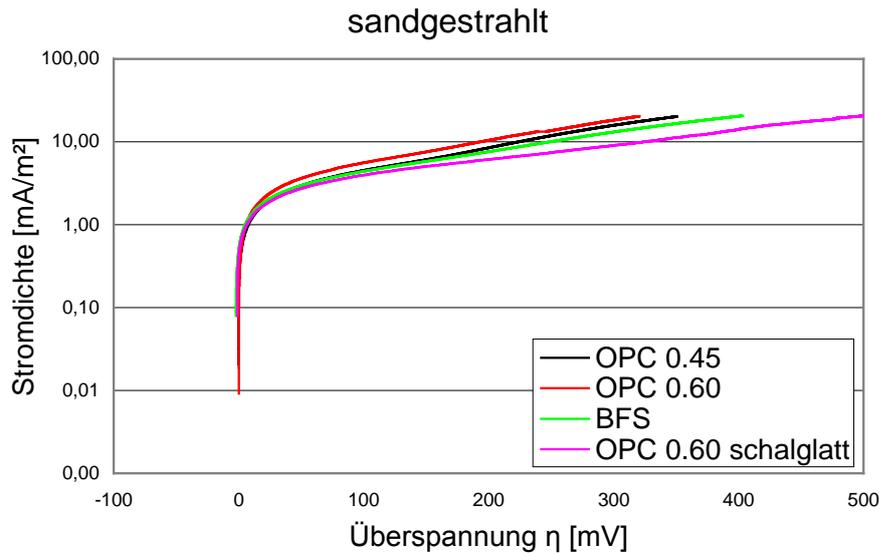


Abb. 56: Polarisationskurven ausgewählter Prüfkörper

Um eine Quantifizierung der zuvor genannten Effekte zu ermöglichen, wurde der folgende Ansatz gewählt:

$$f_i = \frac{\eta_{i,20}}{\eta_{20;\max}} \quad (9)$$

Mit:

$f_i$	Kontaktflächenfaktor	[V]
$\eta_{i,20}$	Überspannung am Ende des galvanodynamischen Versuchs	[V]
$\eta_{20;\max}$	höchste aufgefundene Überspannung am Versuchende	[V]

Dieser Ansatz ist unter der Voraussetzung gültig, dass die Unterschiede im Polarisationsverhalten ausschließlich von den unterschiedlichen aktiven Oberflächen verursacht werden. Der Wert  $\eta_{20;\max}$  ist die höchste Überspannung, die während der kompletten Versuchsreihe benötigt wurde, um eine Stromdichte von 20 mA/m<sup>2</sup> bezogen auf die Betonoberfläche zu erreichen und wurde an einem schalglatten Prüfkörper bestimmt. Dieser Wert sollte mit der kleinsten aktiven Oberfläche einhergehen. Außerdem zeigen alle gemessenen Kurven eine gute Übereinstimmung, wenn sie mit ihren jeweiligen Kontaktflächenfaktoren linear korrigiert werden, vgl. Abb. 57.

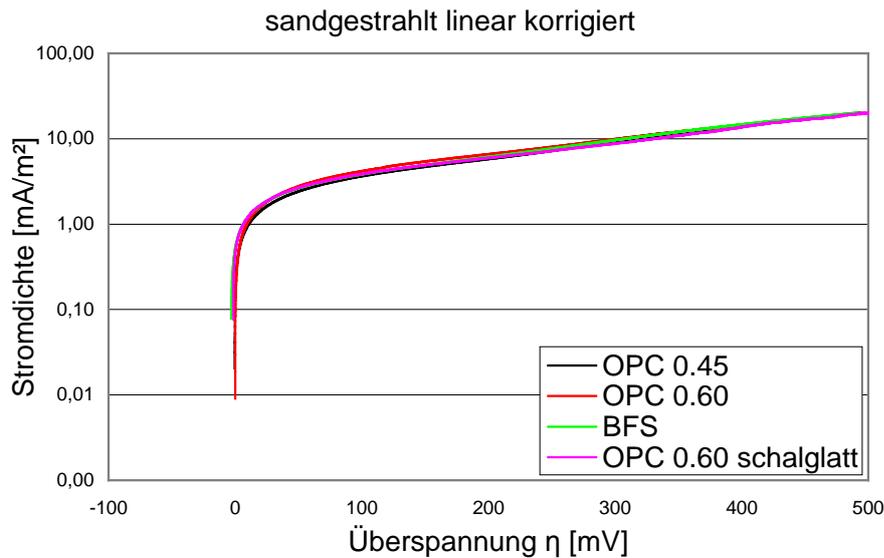


Abb. 57: Überlagerung der linear korrigierten Polarisationskurven

Die Steigung bei hohen Überspannungen ist für alle Kurven identisch. Dies war zu erwarten, da die Steigung von der Kinetik des Elektrodenmaterials unter den spezifischen elektrolytischen und klimatischen Bedingungen bestimmt wird, die während der Versuche konstant gehalten wurden. Dies deutet ebenfalls auf eine Gültigkeit des zuvor gewählten Ansatzes hin. Daher können die Werte für eine Quantifizierung sowie vergleichende Betrachtungen herangezogen werden. Die Kontaktflächenfaktoren aller Serien sind in Abb. 58 dargestellt.

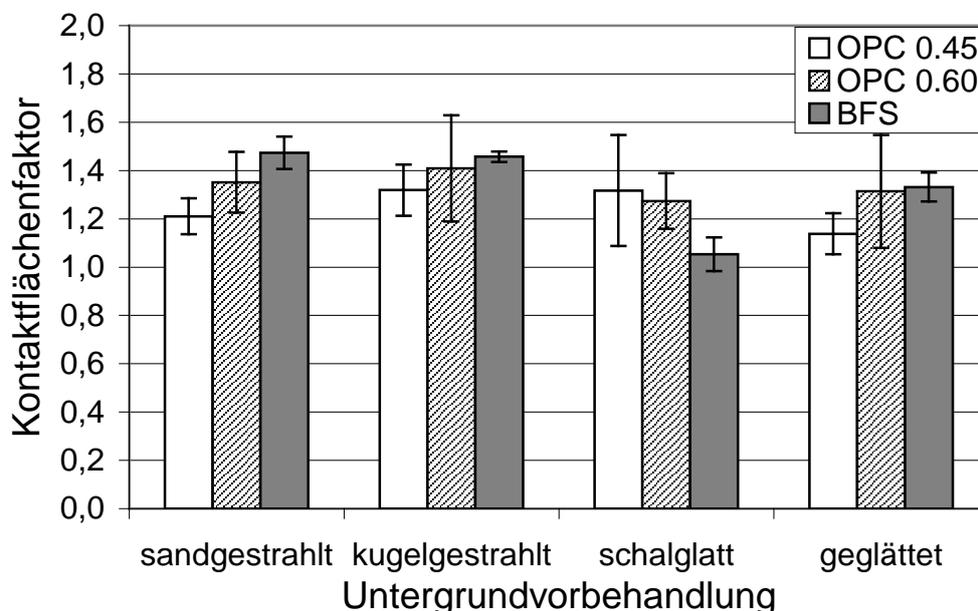


Abb. 58: Kontaktflächenfaktoren aller Serien

Bevor die Ergebnisse bewertet werden können, müssen einige Einschränkungen getroffen werden. Das Abreiben, welches in der Serie "geglättet" durchgeführt wurde, ist eine Frischbetonbehandlung. Da deshalb kein direkter Zusammenhang zur späteren Betondruckfestigkeit oder Oberflächenhärte des Betons besteht, kann zu den Ergebnissen

der verschiedenen Untergrundvorbehandlungen keine vergleichende Betrachtung angestellt werden. Die großen Streuungen innerhalb der Serie „schalglatt“ sind vermutlich auf den wiederholten Gebrauch der hölzernen Schalungen zurückzuführen, da auf die Verwendung von Trennmitteln verzichtet wurde, um die elektrolytische Leitfähigkeit an der Schichtgrenze Beton zu Anode nicht zu beeinflussen. Dadurch scheint sich die Oberflächenqualität nach jeder Serie verschlechtert zu haben, was zu einer raueren Oberfläche mit größeren aktiven Flächen geführt hat. Vergleicht man die vorbehandelten mit den geglätteten Prüfkörpern, wird klar, dass jede Vorbehandlung zu einer Verbesserung der Leistungsfähigkeit des Anodensystems geführt hat. Der Beton mit der geringsten Festigkeit erfuhr dabei die höchste Oberflächenvergrößerung und wies die geringsten Streuungen auf. Es konnte kein negativer Einfluss der Vorbehandlung, z.B. durch das Freilegen von Zuschlagskörnern, bei qualitativ schlechterem Beton beobachtet werden. Bei höheren Betonfestigkeiten erweist sich Kugelstrahlen als geringfügig effektiver als Sandstrahlen. Die maximale Vergrößerung der aktiven Oberfläche, die innerhalb der Versuchsserien festgestellt werden konnte, war 66 % Zuwachs verglichen zur minimalen aktiven Oberfläche. Innerhalb der Serien „sandgestrahlt“ und „kugelgestrahlt“, die die praxisrelevanten Fälle darstellen, konnten Unterschiede von bis zu 47 % festgestellt werden.

### **3.3.3 Schlussfolgerungen hinsichtlich der Berücksichtigung der Untergrundvorbereitungen in den weiteren Versuchen**

Prüfkörper aus verschiedenen Betonvarianten wurden unterschiedlichen Untergrundvorbehandlungen unterzogen. Anschließend wurde eine leitfähige Beschichtung, wie sie üblicherweise als Anodensystem für den KKS von Stahlbeton eingesetzt wird, appliziert. Der Einfluss der verschiedenen Betonvorbehandlungen auf die Leistungsfähigkeit der Anode wurde untersucht. Es zeigte sich, dass die Untergrundvorbehandlung einen maßgeblichen Einfluss auf die Polarisations-eigenschaften des Anodensystems ausübt. Systeme, die auf raueren Betonoberflächen appliziert wurden, benötigen geringere Überspannungen, um die gleiche Schutzstromdichte zu generieren, was zu einer Verbesserung der Dauerhaftigkeit führen könnte. Alle Untergrundvorbehandlungen hatten einen positiven Effekt auf die Leistungsfähigkeit des Anodensystems. Ein negativer Effekt durch das Freilegen von Zuschlagskörnern konnte nicht beobachtet werden. Der Effekt nimmt mit steigenden Betonfestigkeiten ab.

Da aufgrund der erforderlichen Parametervariationen innerhalb der Hauptversuchsserien ebenfalls von variierenden Betondruckfestigkeiten ausgegangen werden muss, sollte die aktive Oberfläche durch Anschleifen minimiert werden. Bei konstanter Wahl von Zuschlägen und Sieblinien sollte die größtmögliche Reproduzierbarkeit der Versuchswerte gegeben sein. Darüber hinaus liegt die Maßnahme gegenüber jeglicher Praxisinstallation auf der sicheren Seite.

### **3.3.4 Versuchsmatrix der Polarisationsversuche**

Während der konstituierenden Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses zum AiF geförderten Forschungsvorhaben „Leitfähige Beschichtungen für den Einsatz als Fremdstromanode beim Kathodischen Korrosionsschutz von Stahlbeton“ wurden die

folgenden Vereinbarungen hinsichtlich der durchzuführenden Polarisationsversuche getroffen:

- Als Prüfkörper werden Betonplatten mit einer Kantenlänge  $\geq 25$  cm hergestellt
- Die Dicke orientiert sich an den Erfordernissen (Überdeckung der Kathode, Größtkorn, Referenzelektrode)
- Als Gegenelektrode wird engmaschiges MMO-Netz 2-lagig verbaut
- Die Prüfkörperoberfläche wird geschliffen, um Streuungen aus Untergrundvorbehandlung zu minimieren
- Der Betonentwurf orientiert sich an der Variante CEM I 0,65 der Systemprüfungen gemäß DAfStB-Empfehlung
- Je 2 Primäranoden werden an gegenüberliegenden Rändern der Prüffläche angeordnet, wovon jedoch nur eine zur Stromeinleitung verwendet werden soll
- Der Schichtaufbau erfolgt nach Herstellerempfehlung, zusätzliche Deckschichten werden im Rahmen dieses Vorhabens nicht appliziert (ggf. besteht hier Forschungsbedarf)
- Jedem Produkthersteller wird die Möglichkeit eingeräumt, die Beschichtung der Grundprüfkörperplatten selbst durchzuführen oder durch einen selbst zu bestimmenden Fachmann oder Fachbetrieb durchführen zu lassen.

Nach den elektrochemischen Eingangsmessungen werden die Prüfkörper dauerpolarisiert. Dabei werden die folgenden Kenngrößen ermittelt:

Kontinuierlich:

- Stromdichte, bzw. anliegender Schutzstrom
- Treibspannung

Periodisch:

- Ausschaltpotentiale der Anode
- Längswiderstand der Beschichtung (Spannungsabfall zwischen den Primäranoden)
- Entwicklung der Haftzugfestigkeiten der Beschichtungen bei strombelasteten und stromlosen Prüfkörpern jeder Serie

Aus den genannten Randbedingungen leitete sich die in Tabelle 6 angegebene Versuchsmatrix ab.

Tabelle 6: Versuchsmatrix

Serie	Bindemittel	Gehalt	w/z	Chloridgehalt	Stromdichte	Klima	Besonderheit
	-	Kg/m <sup>3</sup>	-	M.-% /Zement	mA/m <sup>2</sup>		-
1	2	3	4	5	6	7	8
REF	CEM I	275	0,65	3	10	20°C/80% r.F.	-
FREI						Außenlagerung	unter Dach
STROM				40			
KARBO				1	20°C/80% r.F.	vorkarbonatisiert	
HOZ	CEM III			3	10		-

### 3.3.5 Herstellung der Grundprüfkörper

Für die Polarisationsversuche wurde das grundlegende Prüfkörperdesign aus Abschnitt 2.4.2 übernommen. Die Gegenelektrode aus doppellagigem MMO-Netz wurde 20 mm unterhalb der für die Installation der Primäranode vorgesehenen Oberfläche installiert. Weiterhin wurden in den Prüfkörpern der Hauptversuchsserie Einbaureferenzelektroden vom Typ Force ERE20 eingesetzt, welche zentrisch auf Höhe der Gegenelektrode installiert wurden. Eine präparierte Schalung vor dem Betoniervorgang zeigt Abb. 59.



Abb. 59: Schalung vor dem Betoniervorgang

Nach der Betonage wurden die Prüfkörper ausgeschalt und in nasse Tücher gehüllt. Die Lagerung erfolgte in PE-Folie verpackt für eine Dauer von 28 Tagen unter Laborklima (20°C; 60% r.F.). Die Würfeldruckfestigkeiten der Betone der unterschiedlichen Prüfserien zeigt Tabelle 7. Die angegebenen Werte sind jeweils der Mittelwert aus drei Probekörpern

Tabelle 7: Würfeldruckfestigkeiten

Serie	Bindemittel	Gehalt	w/z	Chloridgehalt	Druckfestigkeit
-	-	Kg/m <sup>3</sup>	-	M.-% /Zement	N/mm <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
REF	CEM I	275	0,65	3	27,8
FREI					28,4
STROM					30,9
KARBO				1	32,9
HOZ	CEM III			3	37,6

Nach Abschluss der Nachbehandlung wurden die Seitenflächen der Prüfkörper mit Epoxidharz versiegelt, um ein Austrocknen lediglich durch die Beschichtung, bzw. die Prüfkörperunterseite zuzulassen, vgl. Abb. 60. Dadurch sollte die Exposition eines Zwischendecks eines Parkhauses nachempfunden werden. Abschließend wurden die Oberflächen aller Prüfkörper gemäß der Festlegung durch den Projektbegleitenden

Ausschuss plan geschliffen, vgl. Abb. 61, und die Prüfkörper der Serie Karbo in einer CO<sub>2</sub>-Kammer vorkarbonatisiert.



Abb. 60: Beschichten der seitlichen Prüfkörperoberflächen



Abb. 61: Schleifen der Prüfkörperoberfläche

Da drei Anodensysteme entsprechend der Prüfmatrix untersucht werden sollten ergab sich eine Gesamtanzahl von 75 Prüfkörpern für die eigentlichen Polarisationsversuche sowie zusätzlichen 45 Prüfkörpern zur Überwachung der Entwicklung der Haftzugfestigkeit und des Längsleitwiderstandes inklusive stromloser Referenzprüfkörper. Alle Prüfkörper mit Ausnahme der Serie FREI wurden in einer Klimakammer bei 20°C und 80% r.F. gelagert, vgl. Abb. 62. Die Serie FREI wurde auf dem Werkhof des ibac vor direkter Bewitterung geschützt bei Außenklima gelagert.



Abb. 62: Prüfkörper in Klimalagerung

### 3.3.6 Beschichtung der Grundprüfkörper

Die Applikation der Anodensysteme auf den Grundprüfkörpern erfolgte in enger Abstimmung mit den Herstellern. Die Applikation der Systeme CBCC1 und CBCC2 erfolgte durch die Herstellerfirmen selbst in den Räumlichkeiten des ibac. Für CBCC3 wurde seitens der Herstellerfirma ein Bevollmächtigter benannt, der das Produkt im Projekt vertreten sollte. Dieser führte die Applikation des Systems ebenfalls am ibac durch.

Entsprechend des Versuchsplans wurden 2 Primäranoden je Prüfkörper vorgesehen. Bei CBCC 2 wurden diese mittels Dübeln, welche in den Seitenflächen der Prüfkörper verankert wurden, direkt über die beschichtete Prüfkörperoberfläche gespannt und anschließend überbeschichtet. Es erfolgte kein Auftrag zusätzlicher Schichten. Bei der Applikation von CBCC1 wurden die Primäranoden hingegen zunächst durch Verwendung eines Klebandes vom vorbeschichteten Beton elektrisch isoliert, anschließend mit der leitfähigen Komponente überbeschichtet und abschließend mit einer Deckbeschichtung versehen, vgl. Abb. 63.



Abb. 63: Prüfkörper mit CBCC1 (links) und CBCC2 (rechts)

Bei der Applikation von CBCC3 wurden die Primäranoden ebenfalls durch Verwendung eines Klebebandes an der Betonoberfläche beschichtet und danach überbeschichtet. Auf das Aufbringen weiterer Schichten wurde wiederum verzichtet.

### 3.3.7 Ermittlung der Polarisationsseigenschaften der Beschichtungen

Die Polarisationsseigenschaften der Anodensysteme sollten durch die Erstellung von Stromdichtepotentialkurven charakterisiert werden, welche anschließend in AP3 ebenfalls als Eingangsdaten für die numerische Simulation dienen sollten. Diese Stromdichtepotentialkurven wurden mittels des im Rahmen des Projektes beschafften Potentiostatensystems ermittelt. Die Beschichtung diente dabei als Arbeitselektrode, das integrierte MMO-Netz als Gegenelektrode. Alle Potentiale wurden gegen die eingebauten  $\text{MnMnO}_2$ -Referenzelektroden gemessen. Die Versuche wurden potentiodynamisch mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 mV/min durchgeführt, wobei das Potential der Beschichtung aus dem freien Korrosionspotential heraus solange in anodische Richtung verschoben wurde, bis eine Stromdichte von 10 mA/m<sup>2</sup> bezogen auf die Betonoberfläche (40 mA/m<sup>2</sup> bei der Serie Strom) erreicht wurde. Danach wurde die Messung abgebrochen und eine Ausschaltmessung zur Ermittlung des ohmschen Spannungsabfalls durchgeführt. Dieser wurde anschließend rechnerisch aus den Messergebnissen eliminiert.

### 3.3.8 Ergebnisse der Polarisationsversuche

Die Ergebnisse der Polarisationsversuche an den Systemen CBCC1 und CBCC2 sind in den Abb. 64 bis Abb. 66 in Form von Stromdichtepotentialkurven wiedergegeben. Die Messungen an CBCC3 scheiterten zunächst. Die zur Erreichung der geforderten Schutzströme erforderlichen Spannungen waren um ein Vielfaches größer, als bei den anderen Systemen und konnten durch das Messsystem nicht aufgebracht werden. Da identische Grundprüfkörper verwendet worden waren, musste die Ursache folglich im Material oder der Applikation zu suchen sein. Nach Rücksprache erfolgte eine Inspektion

durch einen Vertreter der Herstellerfirma im ibac. Als Ursache wurde eine zu dünne Ausführung und damit einhergehend zu geringe Längsleitfähigkeit des Anodensystems angesehen. Es erfolgte ein Korrekturversuch durch Applikation weiterer Schichten durch den Vertreter des Herstellers. Danach war die Durchführung der Eingangsmessungen an den Prüfkörpern zunächst erfolgreich. Die Ergebnisse wurden jedoch nur unter Aufwendung deutlich größerer Polarisierungen erreicht und sind vergleichend in Abb. 67 dargestellt.

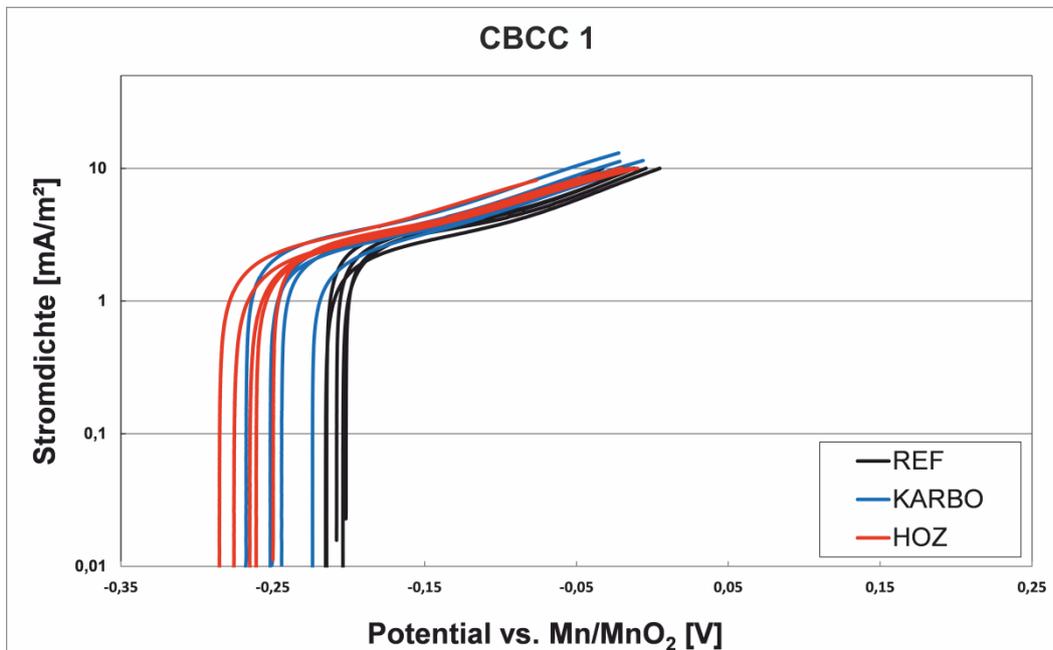


Abb. 64: Stromdichtepotentialkurven von CBCC1 unterschiedlicher Prüfserien

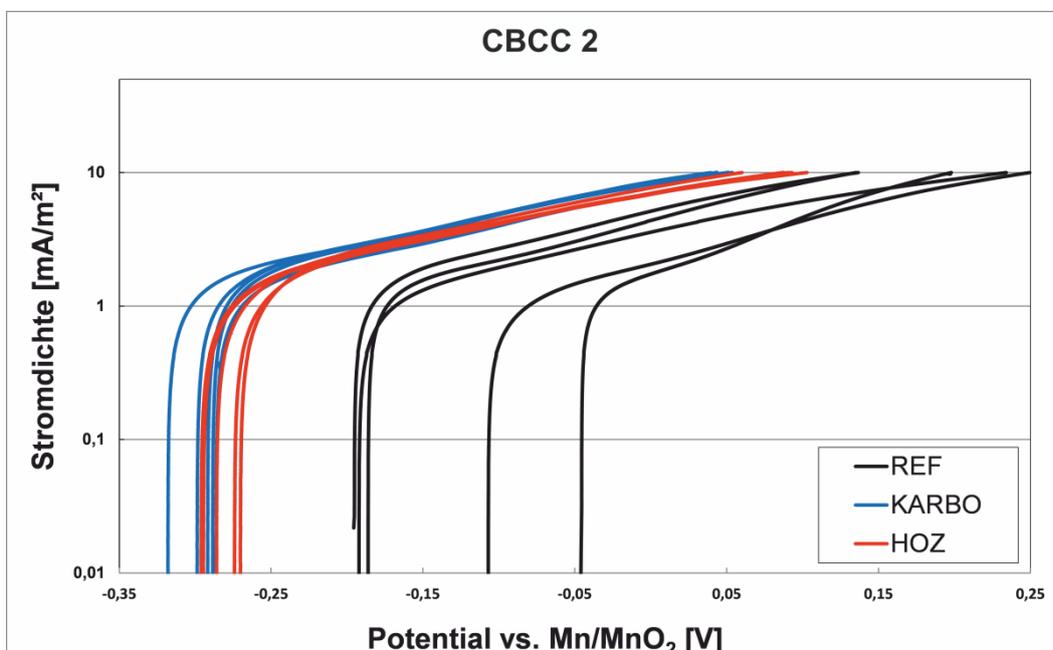


Abb. 65: Stromdichtepotentialkurven von CBCC2 unterschiedlicher Prüfserien

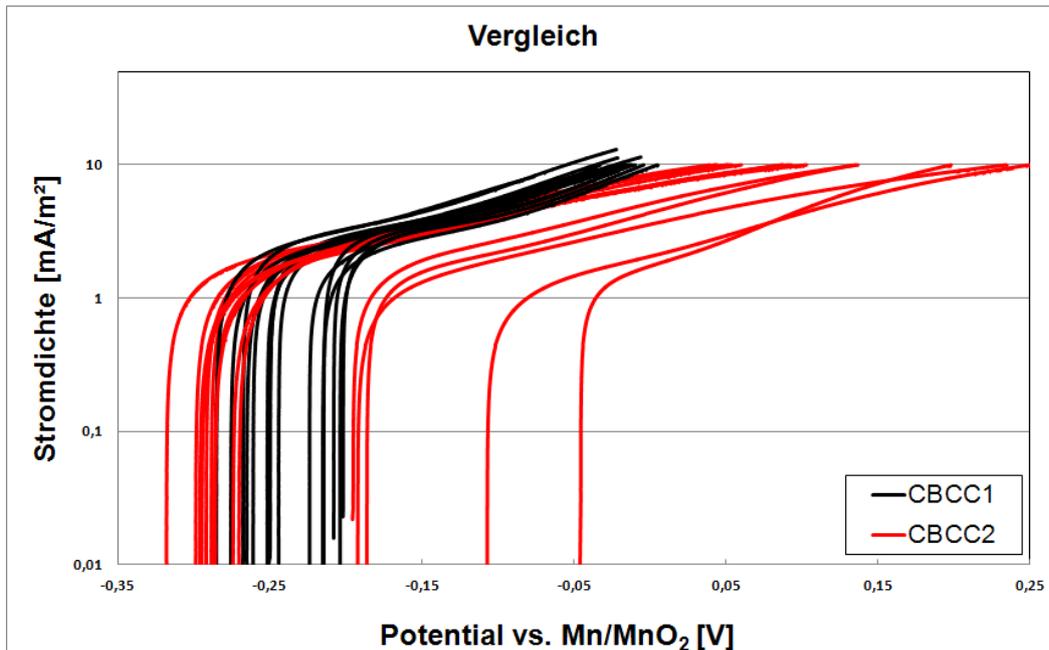


Abb. 66: Vergleichende Darstellung der Stromdichtepotentialkurven von CBCC1 und CBCC2

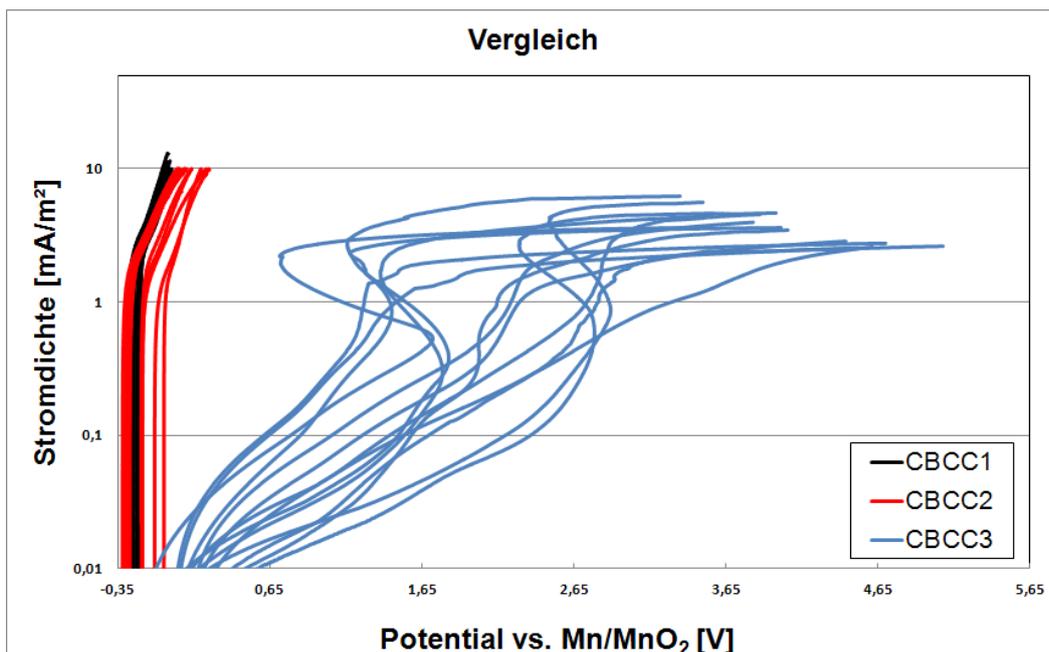


Abb. 67: Vergleichende Darstellung der Stromdichtepotentialkurven von CBCC1, CBCC2 und CBCC3

Aufgrund der an CBCC3 erhaltenen Messwerte kann nicht von einer einwandfreien und repräsentativen Funktionsfähigkeit der Prüfkörper ausgegangen werden. Dies kann darin begründet sein, dass entweder die diagnostizierte verminderte Schichtdicke nicht die Fehlerursache war oder dass durch die zuvor mit verminderter Schichtdicke durchgeführten Polarisationsversuche bereits irreparable Schäden am Übergang Primäranode/Anodenmaterial oder Anodenmaterial/Beton verursacht worden sind. Ebenso könnte das applizierte Gebinde in Gänze fehlerhaft gewesen sein. Eine generelle fehlende Eignung als Anodenmaterial kann aufgrund von vorliegenden Referenzinstallationen in der Praxis ausgeschlossen werden. Die durchgeführten Versuche sind nicht dazu geeignet, die

Fehlerursache abschließend zu klären. Es sollte jedoch bei allen weiteren Ergebnissen dieses Arbeitspaketes berücksichtigt werden, dass zu CBCC3 Unsicherheiten bestehen.

Hinsichtlich der Versuche an CBCC1 und CBCC können folgende Feststellungen getroffen werden:

- CBCC1 und CBCC2 sind prinzipiell in der Lage, die für den KKS erforderlichen betonoberflächenbezogenen Stromdichten zu liefern
- Die für eine Stromdichte von  $10 \text{ mA/m}^2$  erforderlichen Polarisierungen lagen im Versuch zwischen 198 und 391 mV
- Es lässt sich ein genereller Einfluss der gewählten Randbedingungen der Prüfserien auf die Lage der freien Korrosionspotentiale feststellen. Karbonatisierung sowie die Verwendung von Hochofenzement führen bei beiden Systemen zu niedrigen Potentialen. Dies ist möglicherweise auf den pH-Einfluss zurückzuführen.
- Karbonatisierung und die Verwendung von Hochofenzementen führen weiterhin zu größeren erforderlichen Polarisierungen

### **3.3.9 Untersuchungen zum Einfluss einer Dauerpolarisation**

Nach Ermittlung der Polarisierungseigenschaften wurden die Prüfkörper dauerhaft mit einer Schutzstromdichte von  $10 \text{ mA/m}^2$  bezogen auf die Betonoberfläche beaufschlagt. Die Serie Strom wurde mit  $40 \text{ mA/m}^2$  betrieben. Die Dauerpolarisation wurde insgesamt für eine Dauer von 568 Tagen bis zum Ende des Projektes durchgeführt. Es war vorgesehen, die Haftzugfestigkeiten der Anodensysteme sowie die Entwicklung der Wechselstromwiderstände zwischen den Primäranoden zu überwachen, sowie eine neuerliche Bestimmung der Polarisierungseigenschaften nach Ende der Beaufschlagung durchzuführen, um etwaige Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit der Anodensysteme zu identifizieren.

Die Überwachung der Längsleitfähigkeit sollte an den Hauptversuchskörpern nach Depolarisation durch Messung des Wechselstromwiderstandes bei 1000 Hz durchgeführt werden, da hierdurch nicht von einer nachhaltigen Beeinflussung der Systemeigenschaften auszugehen ist und anschließend mit den an nicht strombeaufschlagten Referenzprüfkörpern, die unter gleichen Bedingungen gelagert wurden, durchgeführten Messungen verglichen werden.

Für die Haftzugprüfungen wurden zusätzliche Prüfkörper sowohl für die strombeaufschlagten als auch die stromlosen Referenzprüfkörper verwendet, da es sich hier um ein zerstörendes Prüfverfahren handelt. Dazu wird zunächst eine Ringnut mit 50 mm Durchmesser bis etwa 10 mm in den Betonuntergrund durch das Anodensystem geschnitten und ein Metallstempel aufgeklebt, der anschließend mit einer Belastungsgeschwindigkeit von  $100 \text{ N/s}$  abgezogen wird. Die erreichte Maximalspannung wird als Haftzugfestigkeit bezeichnet. Nach Durchführung der Versuche wurde die Restanodenfläche bestimmt und der Strom derart angepasst, dass die effektiven oberflächenbezogenen Schutzstromdichten von  $10$  und  $40 \text{ mA/m}^2$  für den nächsten Zyklus erhalten blieben.

### 3.3.10 Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss einer Dauerpolarisation

Der Prüfplan war darauf ausgelegt, innerhalb der Serien REF, FREI, HOZ und KARBO die Anodensysteme innerhalb ihrer Anwendungsgrenzen zu betreiben, um den Einfluss der jeweiligen Parameter auf die Systemeigenschaften und deren zeitliche Entwicklung zu studieren. Hierfür wurden  $10 \text{ mA/m}^2$  gewählt, da diese Stromdichte von Anwendern und Herstellern als technisch unkritisch erachtet wurde. Lediglich für die Serie STROM wurde eine stark erhöhte Schutzstromdichte von  $40 \text{ mA/m}^2$  gewählt, um einen Systemausfall bereits während der Projektlaufzeit zu provozieren.

Ein Prüfkörper wurde dann als ausgefallen betrachtet, wenn die maximale Treibspannung der Vielstellenmessanlage, an welche die Prüfkörper angeschlossen waren, nicht mehr ausreichten, um die geforderte Schutzstromdichte zu generieren. Diese betrug  $10 \text{ V}$ . In der Praxis sind typischerweise Treibspannungen  $< 2 \text{ V}$  für den Betrieb solcher Anodensysteme ausreichend. Wie zu erwarten war, waren zu Projektabschluss alle Prüfkörper der Serie STROM ausgefallen. Weiterhin zeigte ebenfalls kein Prüfkörper, welcher mit CBCC3 beschichtet wurde, ausreichende Polarisierungseigenschaften. Dies war aufgrund der mangelhaften Funktionalität bereits während der Eingangsmessungen ebenfalls zu erwarten, **vgl. 3.3.7**

Die verbleibenden Systeme CBCC1 und CBCC2 wiesen allerdings nur für die Serien REF, FREI und HOZ über den gesamten Zeitraum der Dauerpolarisation ausreichende Polarisierungseigenschaften auf. Die Prüfkörper der Serie KARBO waren am Ende der Untersuchung nicht mehr funktionsfähig. Die Prüfkörper zur Bestimmung der Entwicklung der Haftzugfestigkeit wurden dennoch bis zum Ende der Versuche mit der angestrebten Schutzstromdichte beaufschlagt, da diese über Labornetzeile beaufschlagt wurden, welche nicht den gleichen Beschränkungen hinsichtlich der anzulegenden Spannungen unterlagen, wie die verwendete Vielstellenmessanlage.

Die Ursachen für den starken Anstieg der erforderlichen Treibspannungen, welcher letztlich zum Ausfall der Prüfkörper geführt hat, können nicht abschließend geklärt werden. Denkbar sind prinzipiell ein Performanceverlust der Anode hinsichtlich ihrer Längsleitfähigkeit, des Kontaktes zum Beton oder der Primäranode sowie ein Anstieg des Betonwiderstandes oder eine zu geringe Kathodenfläche. Die beiden letztgenannten Parameter sind jedoch entweder in allen Prüfserien gleich (Kathodenfläche) oder sogar in der funktionsfähigen Serie HOZ höher (Betonwiderstand). Es ist jedoch nicht grundsätzlich auszuschließen, dass die gewählte Exposition ( $20^\circ\text{C}$ ,  $80\% \text{ r.F.}$ ) oder Kathodengeometrie zu einem Anstieg des Treibspannungsniveaus gegenüber baupraktisch bekannten Werten beigetragen haben. Die beobachtete Selektivität innerhalb der Prüfserien hinsichtlich der gewählten Beaufschlagung lässt sich hierdurch jedoch nicht erklären.

Einzig an den ausgefallenen Prüfkörpern des Systems CBCC1 konnten visuelle Veränderungen an den Primäranoden festgestellt werden. Diese sind in Abb. 68 beispielhaft dargestellt.



Abb. 68: Visuell erkennbare Veränderungen an den Primäranoden von CBCC1

Die Veränderungen sind unter Umständen auf eine Ansäuerung im Bereich der Primäranoden zurückzuführen. Ob vergleichbare Probleme an den Primäranoden der Systeme CBCC2 und CBCC3 bestehen, kann visuell nicht beobachtet werden, da eine vergleichbare Deckbeschichtung, welche die Veränderung aufweist, hier nicht existiert.

Unabhängig von Kontaktproblemen an der Primäranode kann auch bei den bis zum Ende der Dauerpolarisation funktionstüchtigen Prüfkörpern eine Veränderung der Polarisationsseigenschaften festgestellt werden. Abb. 69 zeigt exemplarisch je einen Prüfkörper der Serie REF der Systeme CBCC1 und CBCC2.

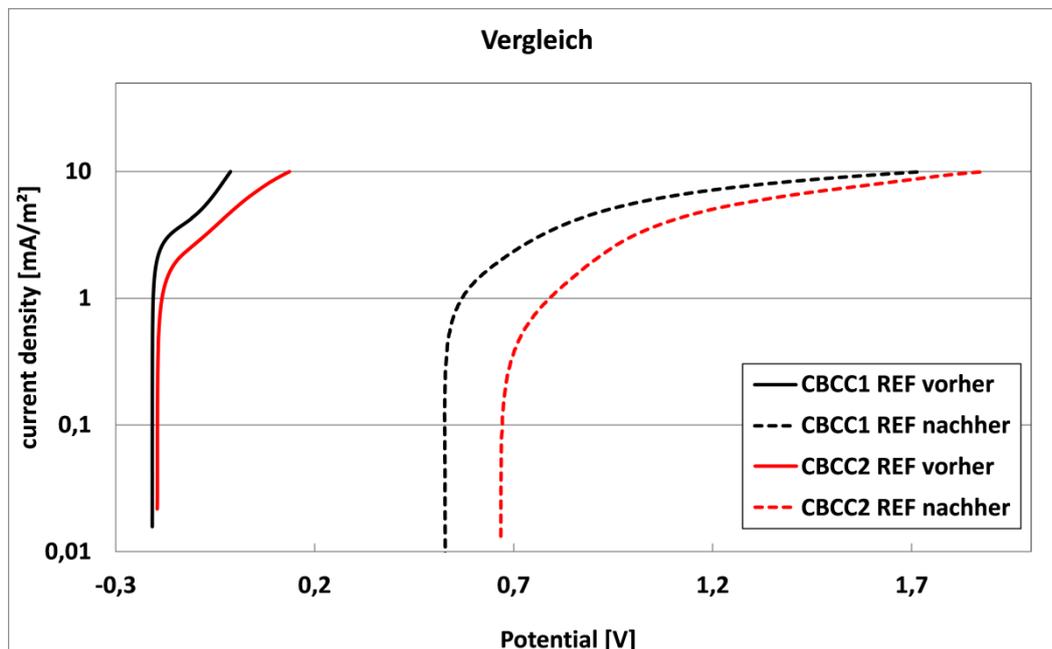


Abb. 69: Veränderung der Polarisationsseigenschaften durch die Dauerpolarisation

Man kann für beide Systeme einen deutlichen Anstieg des freien Korrosionspotentials erkennen. Ebenfalls ist die zur Generierung der angestrebten Schutzstromdichte erforderliche Polarisation stark angestiegen. Diese Effekte sind möglicherweise auf eine lokale Ansäuerung in der Kontaktzone Anodensystem/Beton sowie einen Verlust an aktiver Anodenoberfläche zurückzuführen. Effekte aus Betonwiderstandserhöhung oder der

Kathodenfläche können hier aufgrund der durchgeführten Kompensation des ohmschen Spannungsabfalls ausgeschlossen werden.

Die zeitliche Entwicklung der Haftzugfestigkeit unterschiedlicher Prüferien ist den Abb. 70 bis Abb. 74 zu entnehmen. Angegeben wird jeweils der Mittelwert der Haftzugfestigkeiten eines strombeaufschlagten Prüfkörpers gegen seine stromlose Referenz.

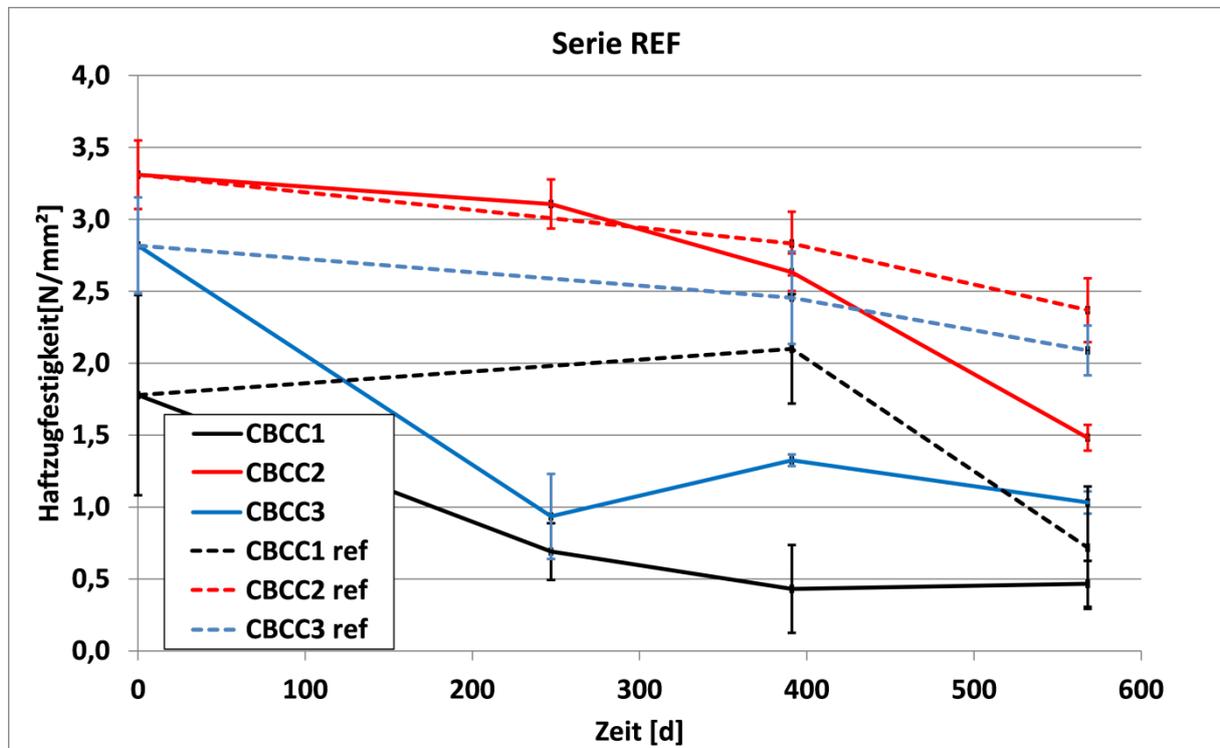


Abb. 70: Zeitliche Veränderung der Haftzugfestigkeit von Serie REF

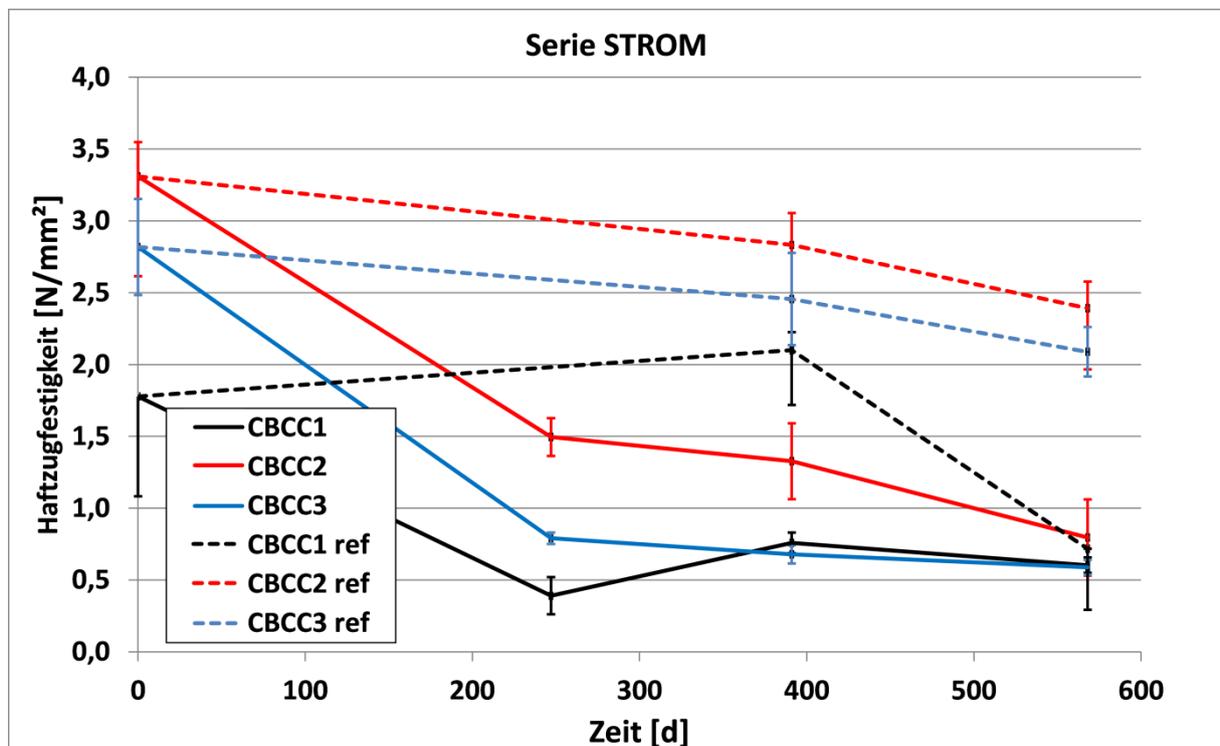


Abb. 71: Zeitliche Veränderung der Haftzugfestigkeit von Serie STROM

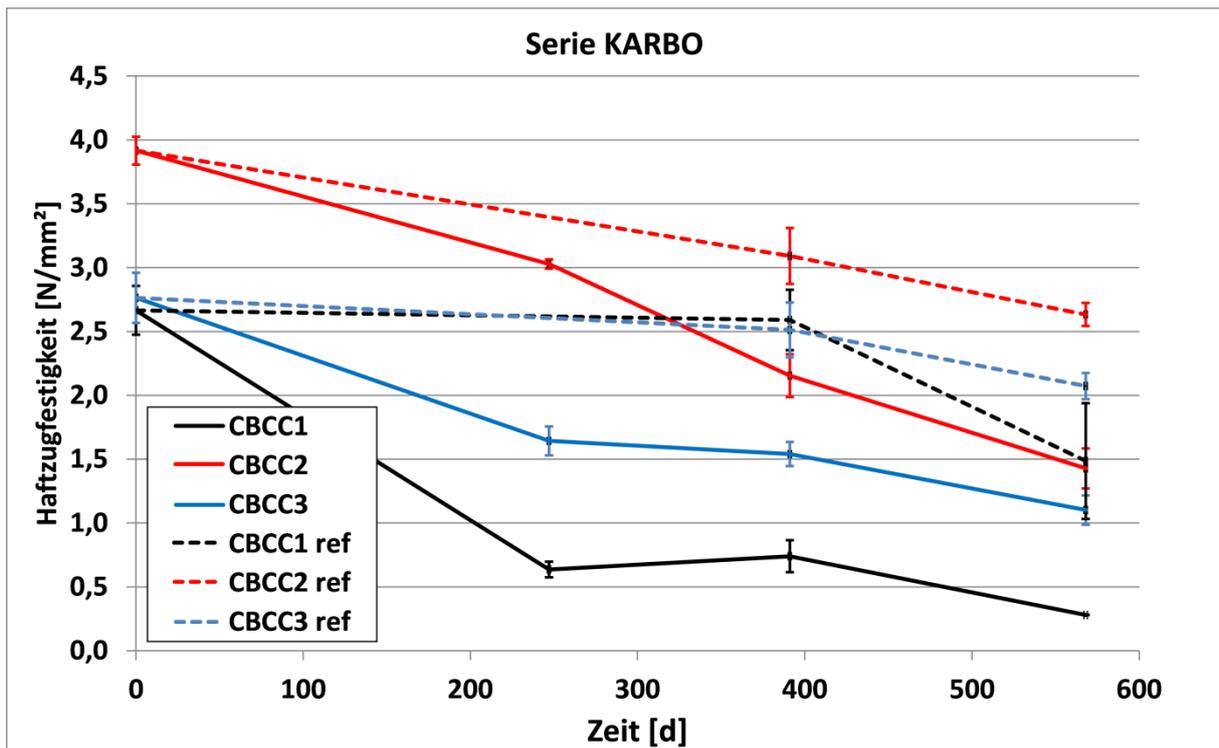


Abb. 72: Zeitliche Veränderung der Haftzugfestigkeit von Serie KARBO

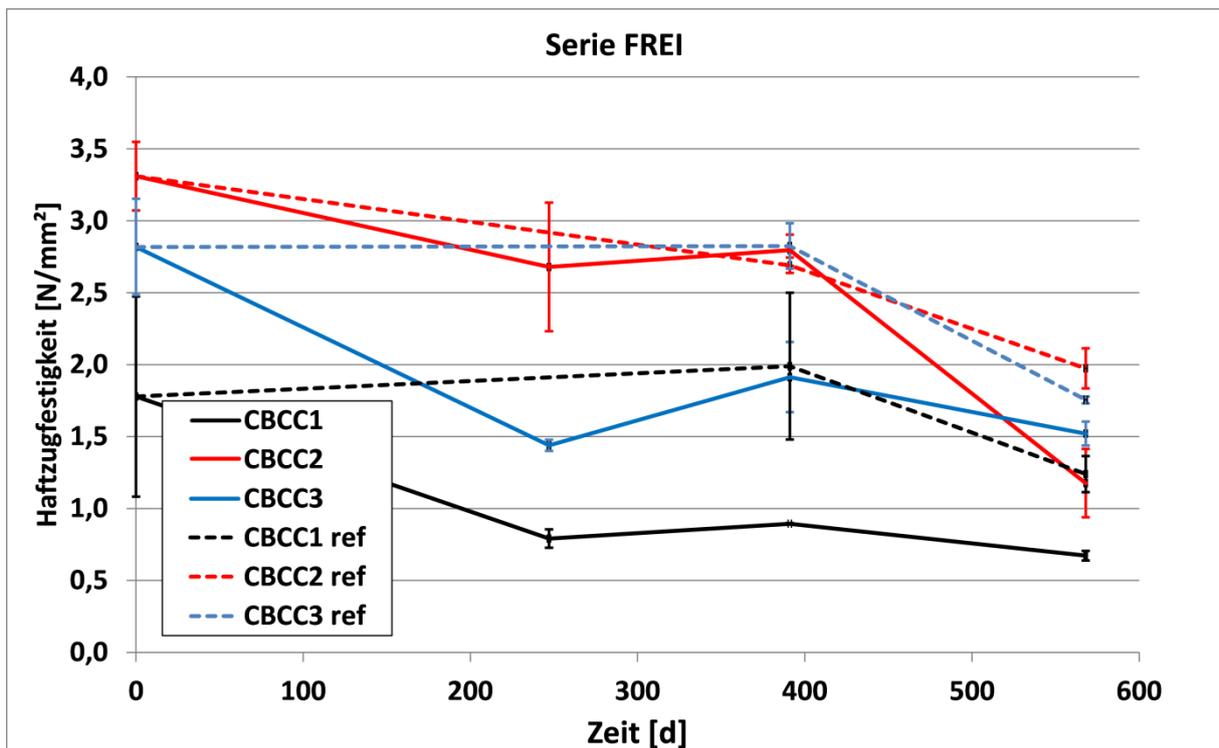


Abb. 73: Zeitliche Veränderung der Haftzugfestigkeit von Serie FREI

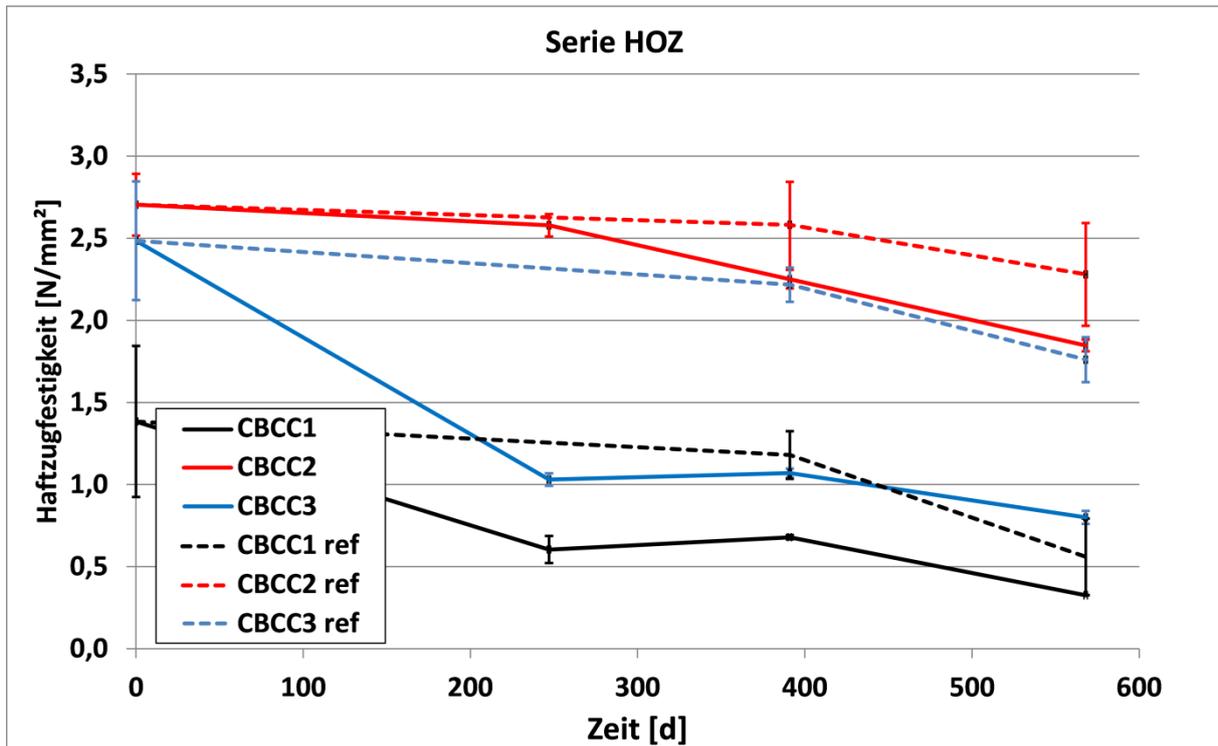


Abb. 74: Zeitliche Veränderung der Haftzugfestigkeit von Serie HOZ

Es ist erkennbar, dass die Haftzugfestigkeit in allen Fällen im Vergleich zur stromlosen Referenz abfällt. Der Verlust der Haftzugfestigkeit steigt bei steigender Strombeaufschlagung sowie auf Untergründen mit niedrigem pH-Wert. Es ist weiterhin anzumerken, dass die Bruchbilder, welche zu Beginn der Versuche insbesondere bei den hohen Haftzugfestigkeiten erzeugt werden, primär auf ein Überschreiten der Betonzugfestigkeit hindeuten, vgl. Abb. 75.



Abb. 75: Bruchbilder eines Prüfkörpers von CBCC3 der Serie FREI mit vorwiegender Überschreitung der Betonzugfestigkeit (links) und späteren Bruchbildern mit vorwiegendem Versagen in der Beschichtung (rechts)

### **3.3.11 Zusammenfassung AP 2a**

Bei der Beurteilung der gemessenen Absolutwerte ist die gewählte Untergrundvorbereitung zu berücksichtigen. Das Abschleifen der Betonoberfläche führt zu einer verminderten Kontaktfläche und schlechten Verzahnung des Anodensystems mit dem Betonuntergrund gegenüber bauseitig zulässigen Untergrundvorbereitungen. Ein Verlust der Adhäsion in der Praxis kann aus den durchgeführten Untersuchungen nicht abgeleitet werden.

Eine detaillierte Auswertung der Entwicklung der Längsleitfähigkeit durch die Überwachung des Wechselstromwiderstandes zwischen den Primäranoden konnte entgegen der ursprünglichen Planung nicht vorgenommen werden, da nach dem Eintritt der beschriebenen Problematik an den Primäranoden auch die zweite zur Stromeinleitung benutzt wurde, um die Durchführung der weiteren Untersuchungen nicht zu gefährden.

### 3.4 Arbeitspaket 2b

#### 3.4.1 Aufgaben und Ziel des AP 2b

Unter gleichen Randbedingungen wie bei den am ibac durchgeführten Polarisationsversuchen sollte der durch die Oxidation von Kohlenstoff generierte Anteil des Schutzstromes potentialabhängig ermittelt werden. Hierzu wurden die im Zuge des Arbeitspaketes 1a hergestellten Probekörper verwendet.

Der Ursprünglich angedachte Versuchsaufbau in einer geschlossenen Messzelle mit Ermittlung des freiwerdenden  $\text{CO}_2$  konnte nicht umgesetzt werden, da frei werdendes  $\text{CO}_2$  im Porenwasser zu  $\text{CaCO}_3$  reagiert und nicht mehr messbar ist. Weiterhin wurden die ersten Erkenntnisse aus den Lösungsversuchen zur Anpassung der Probenmatrix genutzt.

#### 3.4.2 Versuchsaufbau Polarisationsversuche an Betonprismen

Für die galvanostatischen Halteversuche wurden die Betonprismen in einer dafür hergestellte Messzelle untersucht, Abb. 76 zeigt eine schematische Darstellung des Messaufbaus.

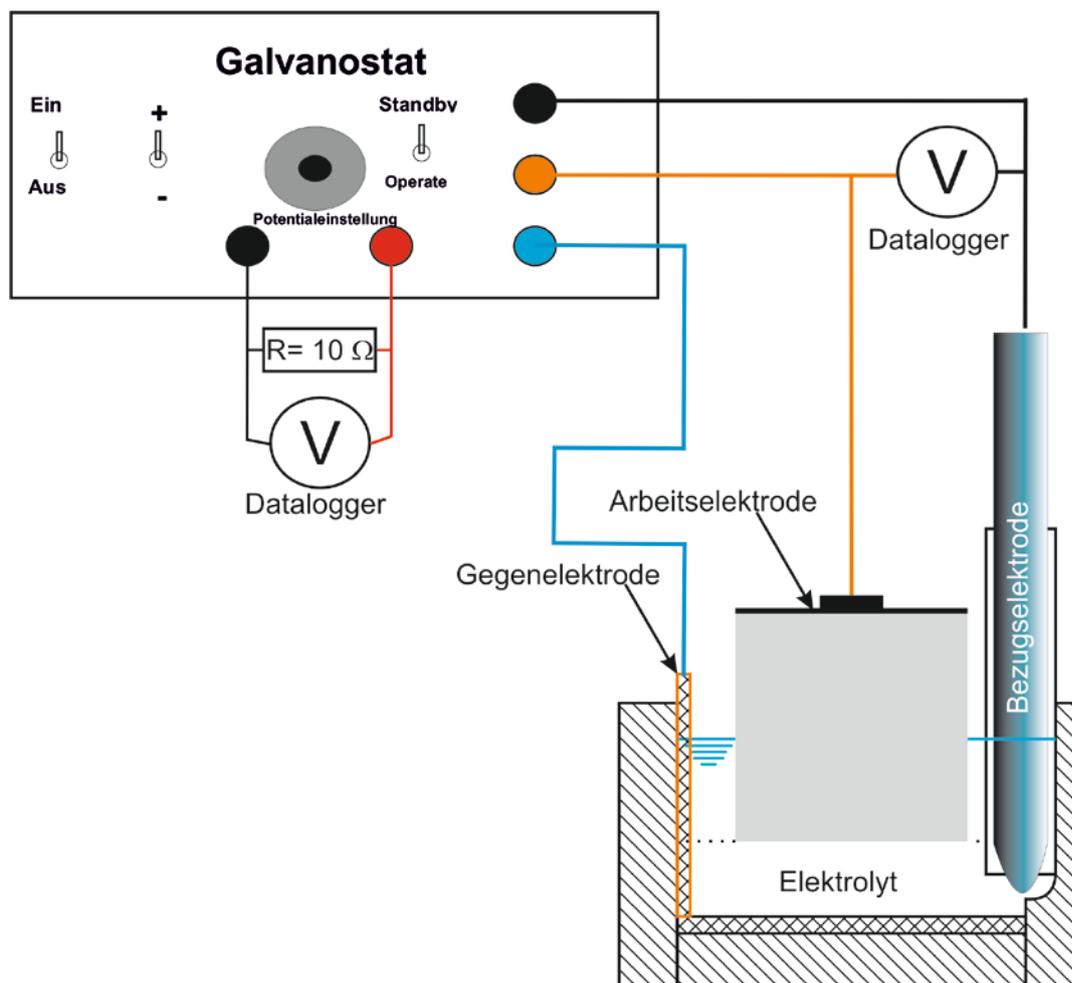


Abb. 76: schematischer Messaufbau für die Polarisationsversuche an Betonprismen

Tastversuche mit den Betonprismen zeigten, dass das Aufprägen einer Schutzstromdichte von  $40 \text{ mA/m}^2$  nicht umsetzbar ist. Daraufhin wurde die maximal aufzuprägende Stromdichte auf  $10 \text{ mA/m}^2$  herabgesetzt.

Tabelle 8: Probenmatrix der Polarisationsversuche an Betonprismen

Serie	Bindemittel	Chloridgehalt	Stromdichte	Klima	Besonderheit
	-	M.-% /Zement	mA/m <sup>2</sup>		-
1	2	3	4	5	6
low	CEM I	1	1	CaOH sat.	-
high			10		-
dry			-	Trocken	700 mV vs. Ag/AgCl

Tabelle 8 zeigt die für die Polarisationsversuche an der BAM verwendete Probenmatrix. Der Messaufbau ist in Abb. 77 dargestellt, es wurden zeitgleich 12 Proben galvanostatisch polarisiert. Für die elektrolytische Ankopplung der Serien Low und High wurde eine gesättigte Calciumhydroxidlösung verwendet, für die Serie Dry wurde eine Silikon-Messzelle verwendet und die Proben mit einem Elektrolytgel angekoppelt. Die verwendeten Bezugselektroden sind gesättigte Ag/AgCl-Elektroden.



Abb. 77: Galvanostatischer Polarisationsversuch mit 12 Messzellen

### 3.4.3 Ergebnisse der galvanostatischen Polarisationsversuche an Betonprismen

Die Ergebnisse des galvanostatischen Halteversuches mit einer Stromdichte von  $10 \text{ mA/m}^2$ , über eine Dauer von 500 h, sind in den nachfolgenden Abb. 78 bis Abb. 81 dargestellt. Das System CBCC 1 wurde nicht wie im AP 1a nur mit der leitfähigen Beschichtung sondern auch wie im AP 2a in Abb. 53 rechts mit Primer und levelling Layer (sys) untersucht.

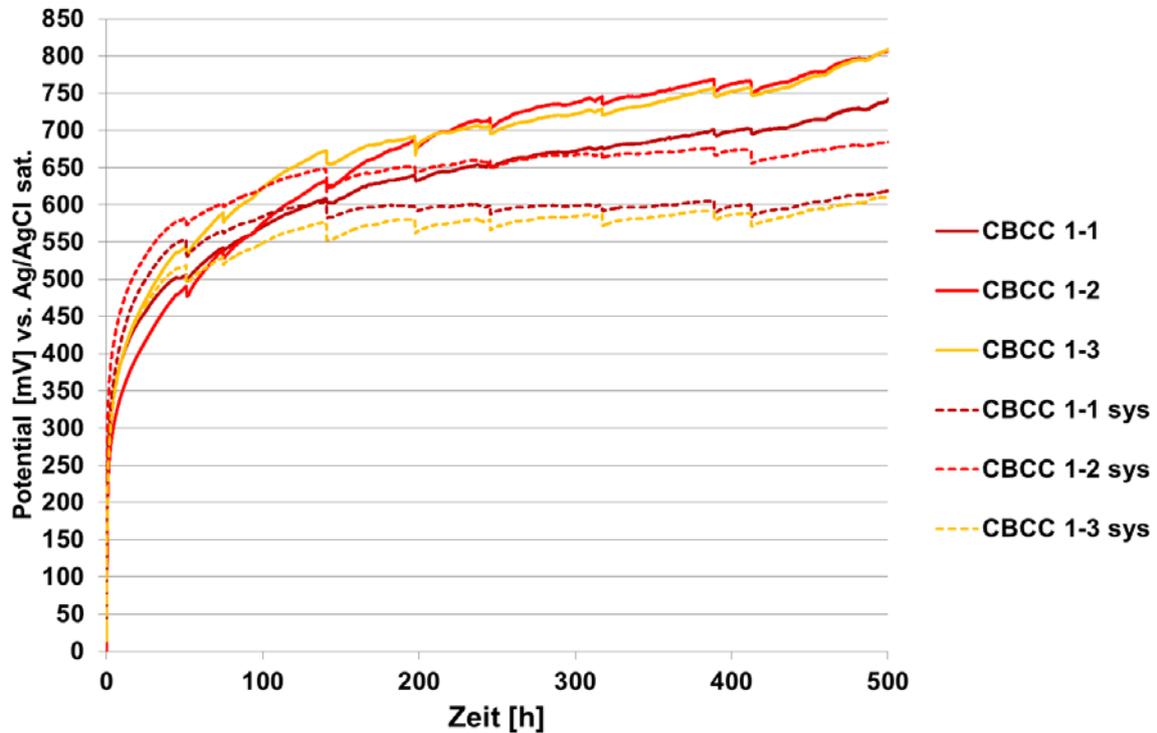


Abb. 78: Galvanostatischer Halteversuch des Beschichtungssystems CBCC 1 mit  $i = 10 \text{ mA/m}^2$

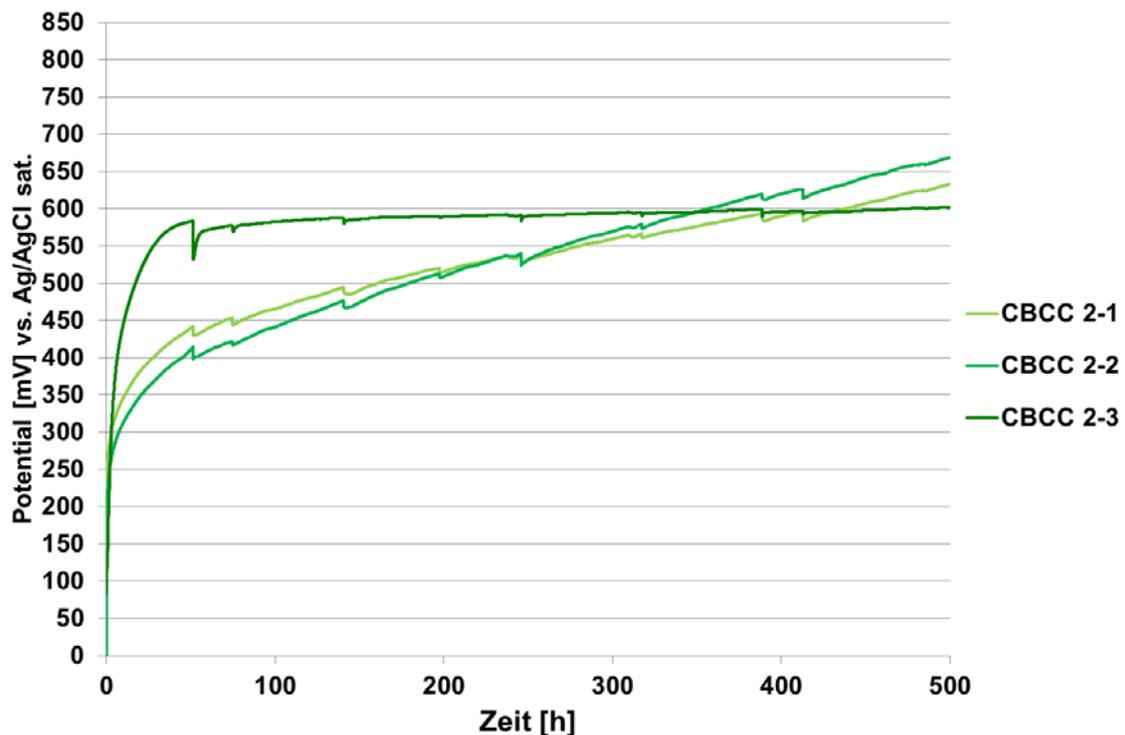


Abb. 79: Galvanostatischer Halteversuch des Beschichtungssystems CBCC 2 mit  $i = 10 \text{ mA/m}^2$

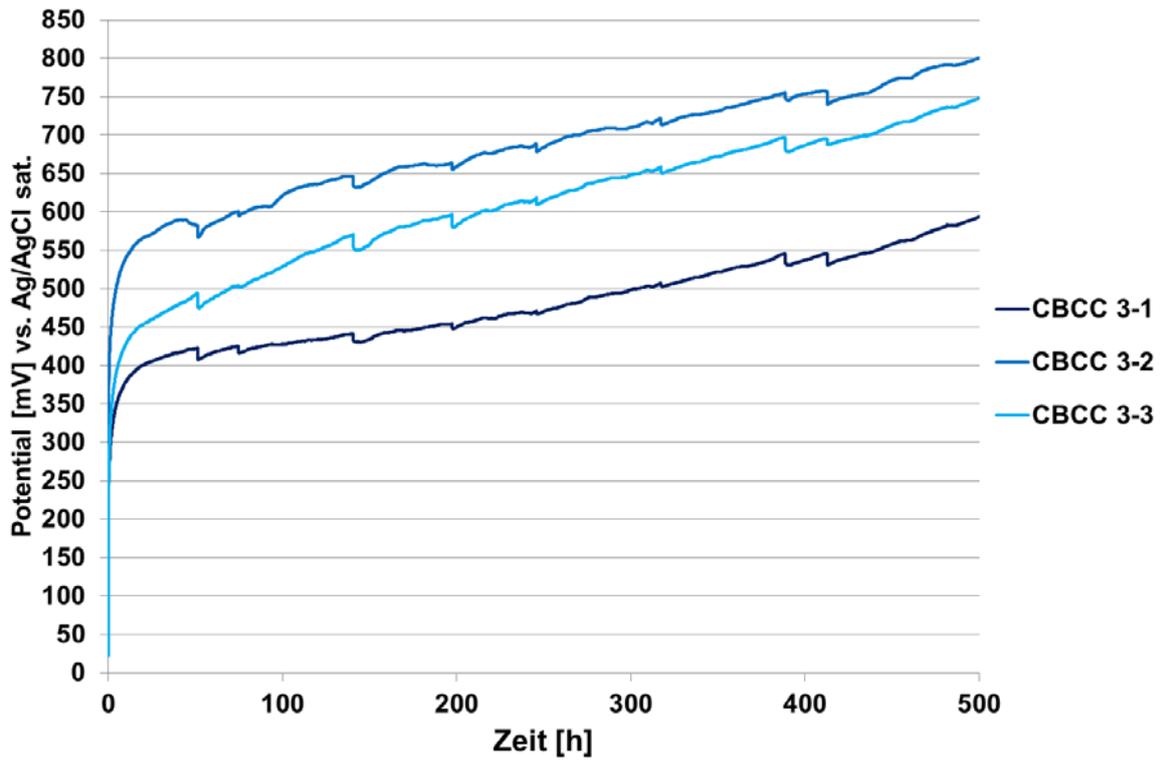


Abb. 80: Galvanostatischer Halteversuch des Beschichtungssystems CBCC 3 mit  $i = 10 \text{ mA/m}^2$

Die Übersicht der Systeme in Abb. 81 zeigt deutlich die Streubreite der Potentiallage von ca. 200 mV der Systeme CBCC 1 und CBCC 3.

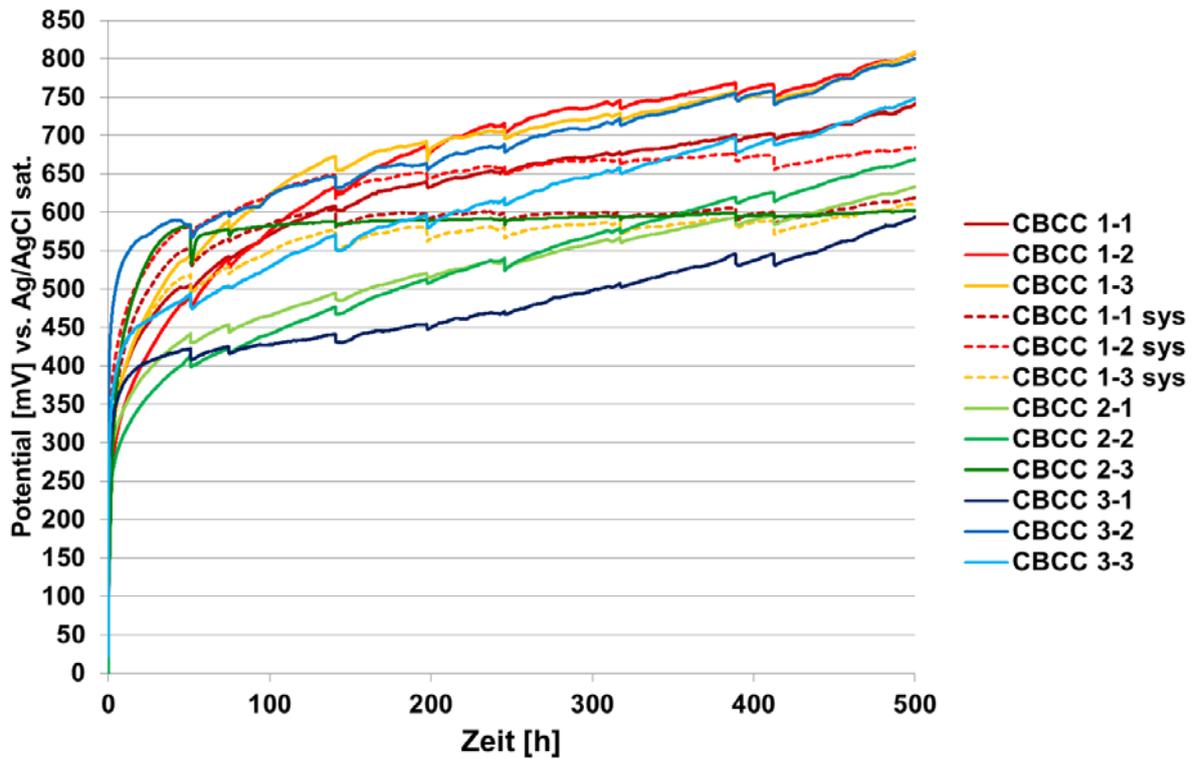


Abb. 81: Galvanostatischer Halteversuch der Beschichtungssysteme CBCC 1-3 mit  $i = 10 \text{ mA/m}^2$

In den Abb. 82 bis Abb. 84 sind die Potentialverläufe bei einer Polarisationsstromdichte von  $1 \text{ mA/m}^2$  und einer Polarisationsdauer von 500 h aufgezeigt.

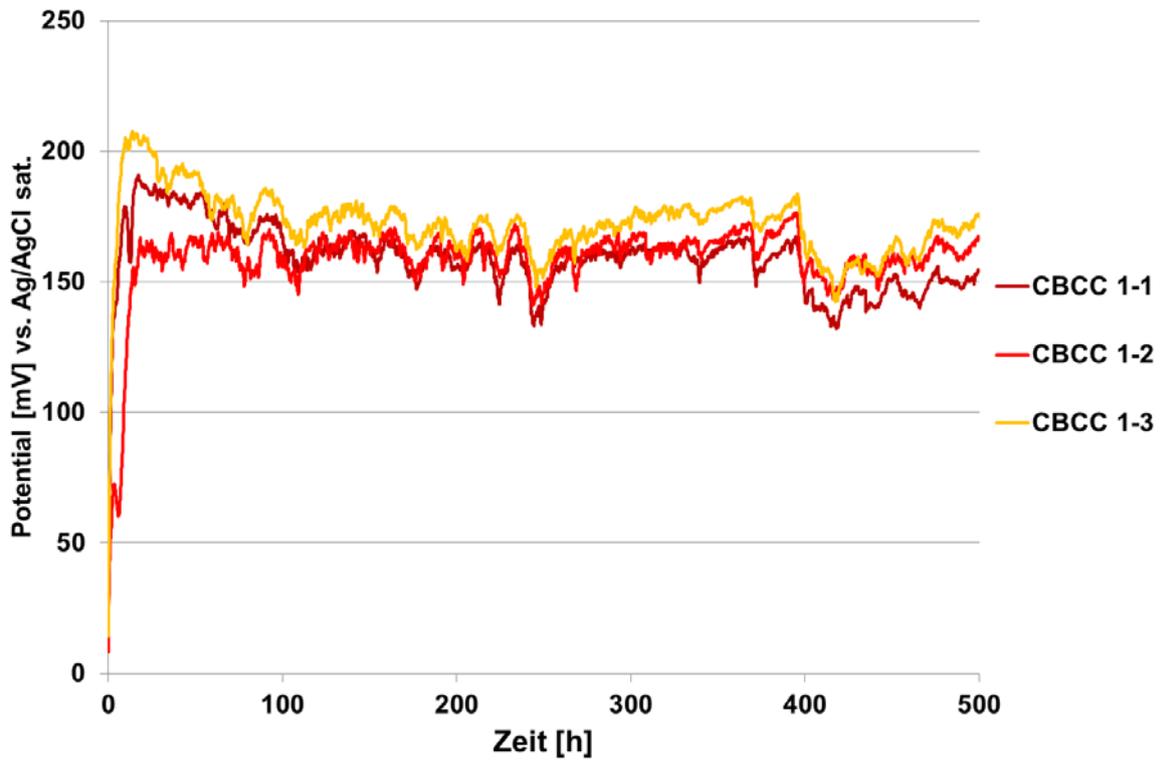


Abb. 82: Galvanostatischer Halteversuch des Beschichtungssystems CBCC 1 mit  $i = 1 \text{ mA/m}^2$

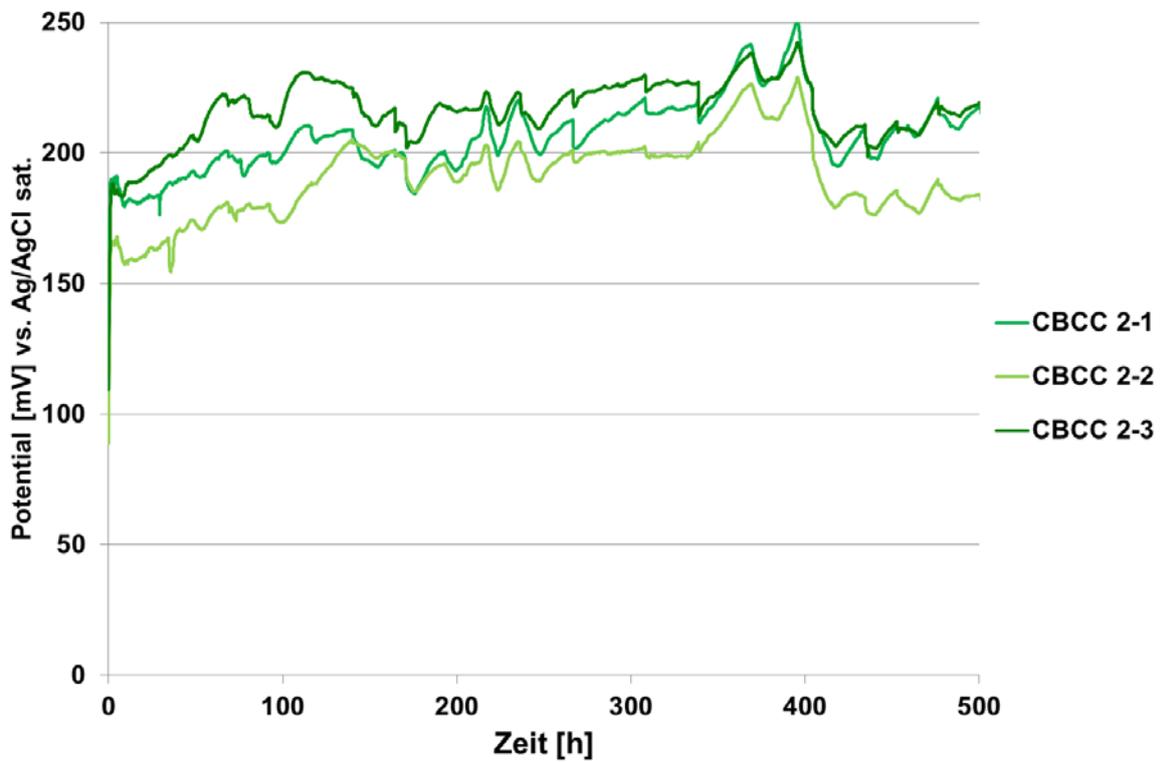


Abb. 83: Galvanostatischer Halteversuch des Beschichtungssystems CBCC 2 mit  $i = 1 \text{ mA/m}^2$

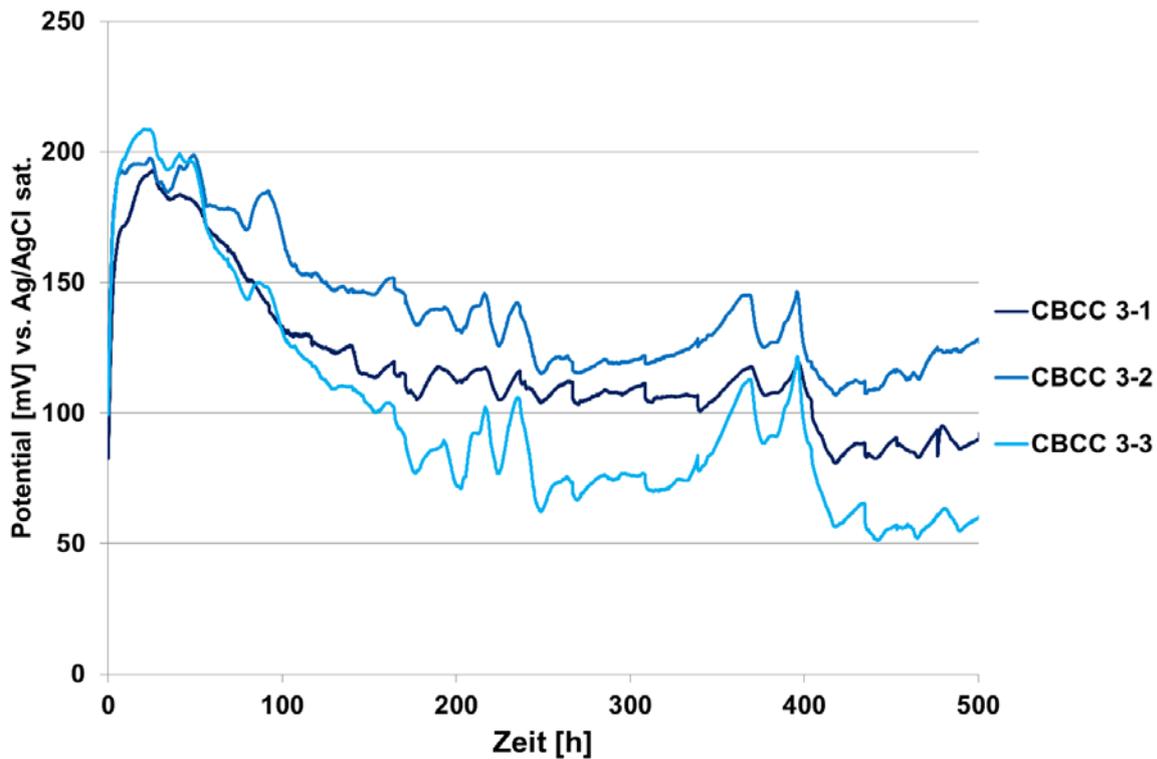


Abb. 84: Galvanostatischer Halteversuch des Beschichtungssystems CBCC 3 mit  $i = 1 \text{ mA/m}^2$

In Abb. 85 ist eine deutliche Abweichung des Polarisationsverhaltens des Beschichtungssystems CBCC 3 gegenüber den beiden anderen Beschichtungssystemen zu erkennen. Zum Zeitpunkt  $t=0$  ist infolge der anodischen Polarisation ein Potentialanstieg in anodische Richtung zu verzeichnen. Der weitere Polarisationsverlauf des Systems CBCC 3 zeichnet sich durch ein rückläufiges, negativer werdendes Potential aus.

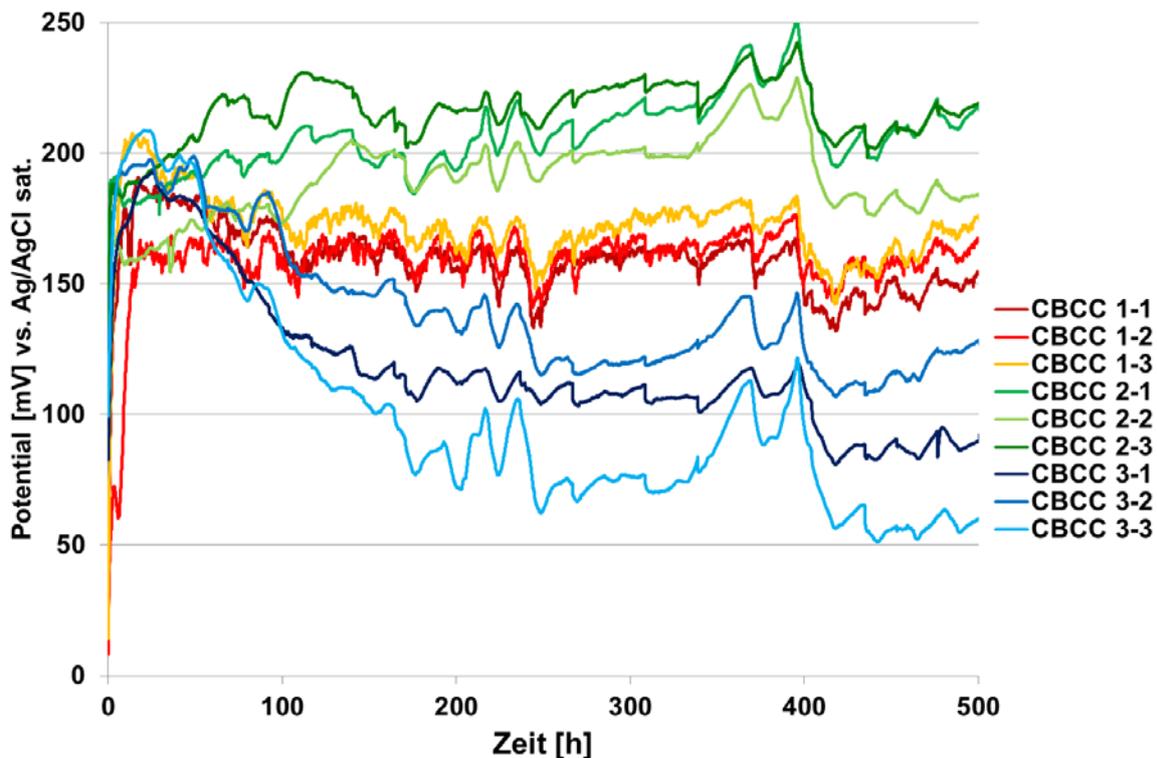


Abb. 85: Galvanostatischer Halteversuch der Beschichtungssysteme CBCC 1-3 mit  $i = 1 \text{ mA/m}^2$

### 3.4.4 Ergebnisse der potentiostatischen Polarisationsversuche an Betonprismen

Die im Zuge des galvanostatischen Haltversuches erzielten Potentiale wurden für einen potentiostatischen Halteversuch als Potentialvorgabe gewählt. Die in Abb. 86 dargestellten Polarisationsstromdichteverläufe basieren auf einer Potentialvorgabe von 700 mV gegen eine gesättigte Ag/AgCl Bezugselektrode. Weiterhin wurden die Proben nicht wie im Zuge der anderen Versuche mittels einer gesättigten Calciumhydroxidlösung elektrolytisch angekoppelt sondern mittels einem Elektrolytgel; somit sind die Proben als trocken zu betrachten.

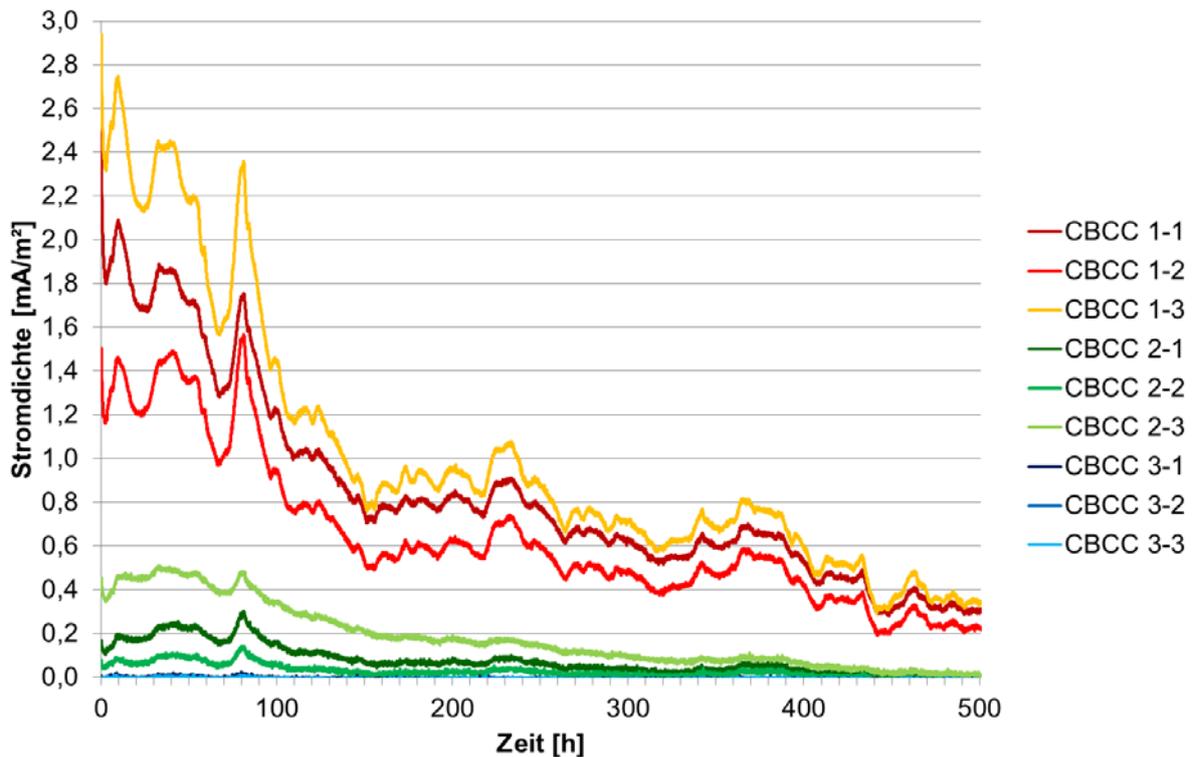


Abb. 86: Polarisationsstromdichte eines potentiostatischen Halteversuches an trockenen Betonprismen  $E = 700 \text{ mV vs. Ag/AgCl sat.}$

### 3.4.5 Ergebnisse der Längswiderstandermittlung auf den Betonprismen

In Abb. 87 ist die Änderung des Längsleitwiderstandes als gemessener Widerstand über einen Zeitraum von ca. 3 Monaten aufgetragen. Die Messung erfolgte an den auf Betonprismen applizierten Beschichtungssystemen. Die Messungen erfolgten zwischen den Primärelektroden (Abstand ca. 15 cm) und einer Frequenz von  $f = 1$  kHz. Die Beschichtungssysteme CBCC 1 und CBCC 2 weisen gegenüber dem Beschichtungssystem CBCC 3 keine signifikante Änderung des Längsleitwiderstandes über die Messdauer auf. Die dargestellten Längsleitwiderstände basieren auf einem Mittelwert aus fünf Einzelmesswerten je c der Längsleitwiderstände des Beschichtungssystems CBCC 1 sys erfolgte ca. 2,5 Wochen nach den anderen Systemen da ein ausreichendes Zeitfenster zwischen Aufbringen des Beschichtungstoffes und des Primers sowie Topcoat eingehalten werden muss.

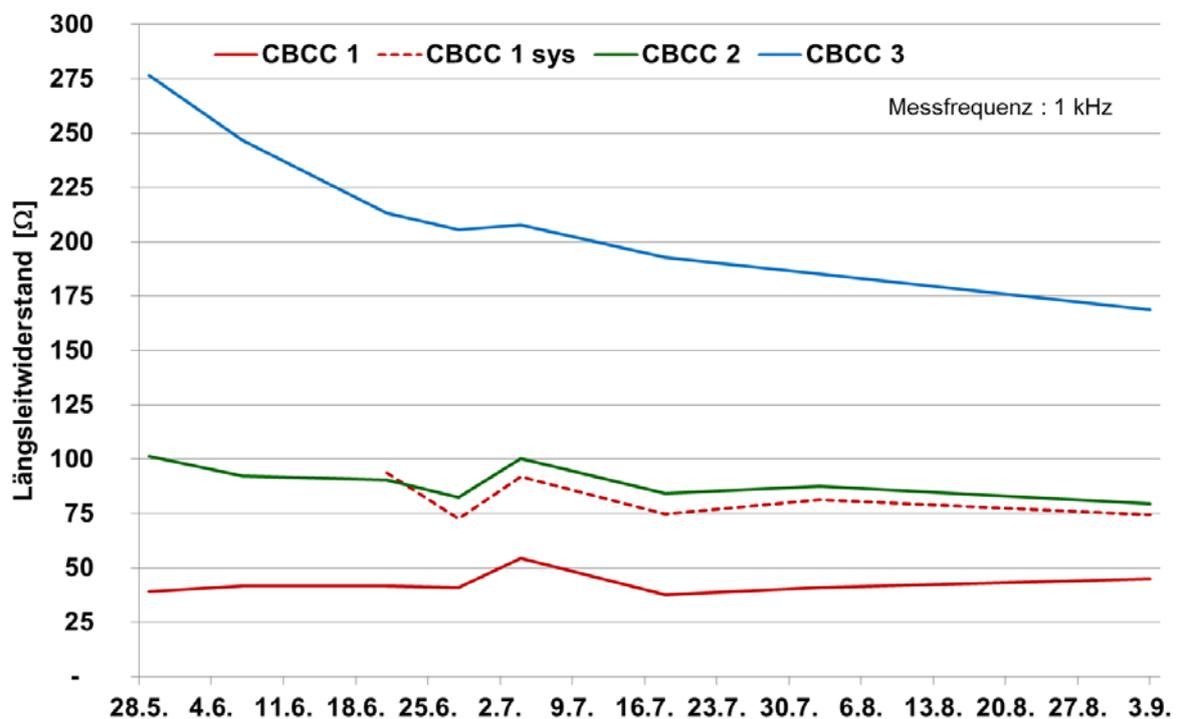


Abb. 87: Längsleitwiderstände der auf Betonprismen applizierten Beschichtungssysteme mit  $f = 1$  kHz

### 3.4.6 Zusammenfassung AP 2b

Entgegen der ursprünglich vorgesehenen Polarisationsstromdichten von bis zu  $40 \text{ mA/m}^2$  wurden die Stromdichten in diesem AP herabgesetzt. Die galvanostatischen Halteversuche mit einer Stromdichte von  $10 \text{ mA/m}^2$  haben nach 500 h Polarisationsdauer Potentiale von bis zu  $800 \text{ mV}$  erreicht. Die Polarisation bei  $1 \text{ mA/m}^2$  verlief bei dem Beschichtungssystem CBCC 3 entgegen der Erwartung. Die negativer werdenden Potentiale decken sich jedoch mit dem Widerstandsverlauf bei der Bestimmung des Längsleitwiderstandes. Die Reduktion des Widerstandes hat bei diesem System in Kombination mit den geringen Polarisationsstromdichten einen größeren Einfluss als die Elektrodenkinetik. Die bei den anderen Systemen nach 500 h gemessenen geringeren Potentiale, im Vergleich zu den  $10 \text{ mA/m}^2$  Polarisationskurven, entsprechen den Erwartungswerten.

### 3.5 Arbeitspaket 3 Numerische Simulation

Durch die Laborversuche lassen sich nur eine geringe Anzahl von Bewehrungsgehalten und Betondeckungen sowie deren Kombination abdecken. Um die Ergebnisse der Polarisationsversuche auf eine größere Anzahl baupraktischer Bedingungen übertragbar zu machen, wurden numerische Berechnungen angestellt. Numerische Modelle können genutzt werden, um die zu erwartenden Anodenpotentiale bei verschiedenen Geometrien zu berechnen. Die Ergebnisse der Laborversuche sowie an den Prüfkörpern bestimmte Materialparameter fungieren dabei als Eingangsdaten für die numerische Simulation. Die Modelle werden anhand der durchgeführten Versuche kalibriert und anschließend Parameterstudien zu Betondeckung und Bewehrungsgehalt durchgeführt. Die so ermittelten Zusammenhänge können Eingang in die angestrebten Bemessungsmodelle finden.

Auch wenn die Bemessung von KKS-Installationen in der Praxis anhand einfacher Spannungsabfallberechnungen sowie empirischer Kriterien erfolgt, sind Ansätze zur Verwendung numerischer Berechnungen zur Auslegung von KKS-Systemen bekannt. Eigene Vorarbeiten haben sich jedoch bisher hauptsächlich mit der Modellierung von Anodensystemen auf Basis von mischoxidbeschichteten Titananoden beschäftigt [34-36]. Bei diesen Anodensystemen kann der ohmsche Spannungsabfall innerhalb des Anodenmaterials aufgrund der hohen Leitfähigkeit in der Simulation vereinfachend vernachlässigt werden. Das hier benötigte Modell muss aufgrund der im Gegensatz zu Metallelektroden schlechteren Längsleitfähigkeit der Anodensysteme diesen Parameter berücksichtigen. Weiterhin müssen die wichtigen Einflussparameter Bauteilgeometrie, Betonwiderstand und Polarisationsverhalten von aktiver und passiver Bewehrung sowie der Fremdstromanode berücksichtigt werden. Um brauchbare Ergebnisse zu erhalten, ist die Qualität der verwendeten Eingangsparameter entscheidend.

#### 3.5.1 Eingangsdaten

Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Polarisationsversuche wurden in Kapitel 3.3.8 ausführlich beschrieben. Um die dort gewonnen Stromdichtepotentialbeziehungen jedoch in den numerischen Berechnungen verwenden zu können, müssen diese zunächst analytisch beschrieben werden. Sowohl für die Beschreibung der Stromdichtepotentialkurven der aktiven und passiven Bewehrung, als auch der Fremdstromanode wurde dazu die Butler-Volmer Gleichung (10) verwendet

$$i = \frac{i_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{2.3 \cdot \eta}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{-2.3 \cdot \eta}{b_c}\right) \right]}{1 + \frac{i_0}{i_{\text{lim},ox}} \cdot \exp\left(\frac{2.3 \cdot \eta}{b_a}\right) - \frac{i_0}{i_{\text{lim},red}} \exp\left(\frac{-2.3 \cdot \eta}{b_c}\right)} \quad (10)$$

Mit:

$i$	Stromdichte auf der Elektrodenoberfläche	[A/m <sup>2</sup> ]
$i_0$	Austauschstromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]
$\eta$	Überspannung ( $E-E_0$ )	[V]
$E$	Elektrodenpotential	[V]
$E_0$	Freies Korrosionspotential	[V]
$b_a$	Anodische Tafelsteigung	[V/dec]
$b_c$	Kathodische Tafelsteigung	[V/dec]
$i_{lim,ox}$	Kathodische Grenzstromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]
$i_{lim,red}$	Anodische Grenzstromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]

Die Parameter wurden variiert mit dem Ziel, eine bestmögliche Annäherung an die gemessenen Daten in dem Wertebereich zu erzielen, innerhalb dessen die Anwendung von Kathodischem Korrosionsschutz in der Regel erfolgt. Das kann dazu führen, dass Werte außerhalb Ihrer theoretischen Grenzen gewählt werden müssen, da die Formel Einflüsse aus vor- oder nachgelagerten Reaktionen nicht berücksichtigt. Die so erhaltenen Funktionen sollten daher nicht ohne weiteres über den durch Messdaten gestützten Bereich hinaus extrapoliert werden. Die in den nachfolgend dargestellten numerischen Berechnungen verwendeten Parameter zeigt Tabelle 9.

Für die dargestellten Berechnungen wurde exemplarisch eine an CBCC 1 gewonnene Stromdichtepotentialkurve verwendet. Die Daten der aktiven Bewehrung wurden im Rahmen früherer Untersuchungen ermittelt [35].

Eine graphische Darstellung der Funktionen zeigt Abb. 88.

Tabelle 9: Verwendete Modellparameter

Parameter	Einheit	CBCC1	aktive Bewehrung
1	2	3	4
$i_0$	A/m <sup>2</sup>	0,0017	0,0055
$E_0$	V	-0,2	-0.526
$b_a$	V/dec	0,34	0,15
$b_c$	V/dec	0,04	0,265
$i_{lim,ox}$	A/m <sup>2</sup>	-1,2	1
$i_{lim,red}$	A/m <sup>2</sup>	0.045	-1

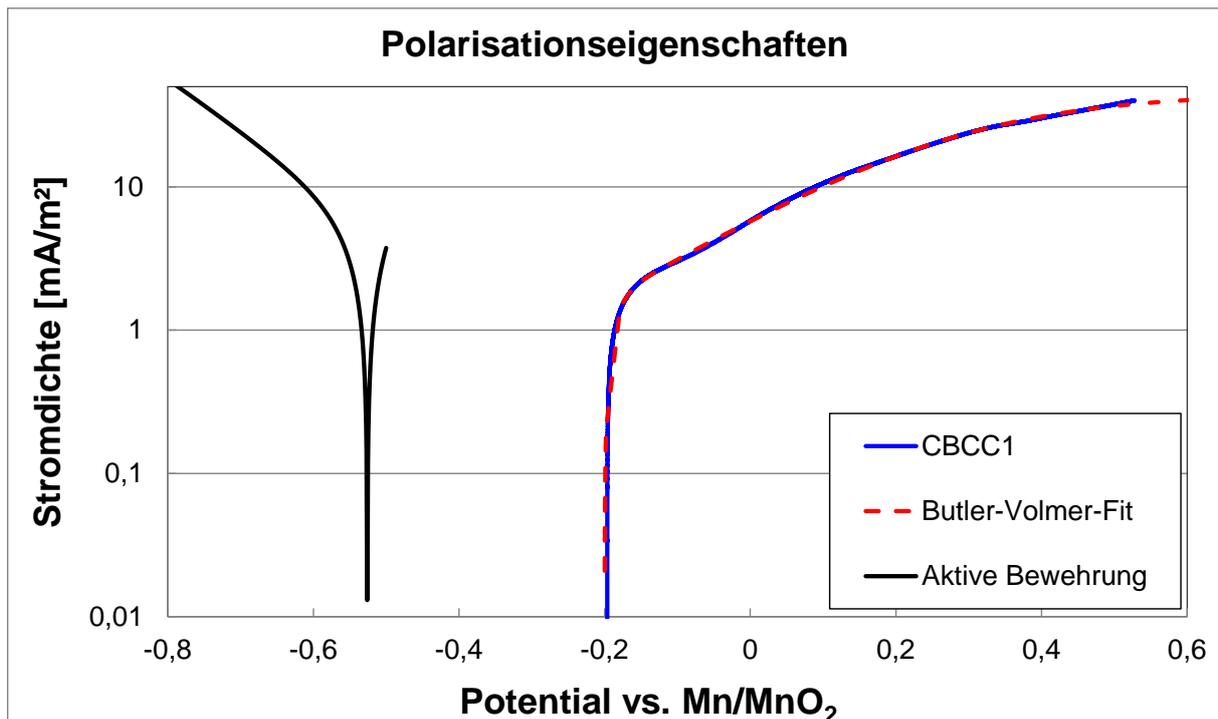


Abb. 88: Polarisationseigenschaften von aktiver Bewehrung und Anodensystem inklusive Fit.

### 3.5.2 Numerische Grundlagen

Jede beliebige Anordnung von elektrisch verbundenen Anoden und Kathoden in einem Elektrolyten führt zu einer Potentialverteilung auf den Elektrodenoberflächen und in der Folge zur Ausbildung eines örtlich variablen elektrischen Feldes im Elektrolyten. Die daraus resultierenden Stromdichten der anodischen und kathodischen Reaktion können dabei durch die nachfolgend beschriebenen Randbedingungen ausgedrückt werden [37].

Die Potentialverteilung im Inneren des Betons kann unter der Annahme, dass der Elektrolyt homogen ist durch die Laplace'sche Gleichung (11) ausgedrückt werden:

$$\nabla^2 U = 0 \tag{11}$$

Der Stromfluss in jede beliebige Richtung berechnet sich zu:

$$I_{xj} = \sigma \cdot \nabla E \tag{12}$$

Die Gesamtstromdichte für jede Elektrodenoberfläche kann über das Ohmsche Gesetz berechnet werden:

$$I_s = \sigma \cdot \frac{\partial E}{\partial n} \tag{13}$$

Mit:

$E$	Potential
$\nabla$	Laplace-Operator
$I_{xj}$	Stromfluss in Richtung $x_j$
$\nabla$	Nabla-Operator
$I_s$	Gesamtstromdichte

sowie:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (14)$$

Mit:

$\rho$	Spezifischer Elektrolytwiderstand
--------	-----------------------------------

Weiterhin muss der Normalenvektor des Potentialgradienten auf allen Isolatorflächen null sein:

$$\frac{\partial E}{\partial n} = 0 \quad (15)$$

Zur Wahrung der Elektroneutralität muss die Summe aller Ströme im Modell ebenfalls null sein:

$$\int_F i dA = \int_{F_a} i_a dA + \int_{F_c} i_c dA = 0 \quad (16)$$

Die Stromdichte ist eine Funktion des Elektrodenpotentials und kann daher für jede Elektrode in Form einer Stromdichtepotentialkurve beschrieben werden:

$$i_a = f_a(E_a) \quad (17)$$

$$i_c = f_c(E_c) \quad (18)$$

Mit:

$i_a$	Stromdichte der anodischen Reaktion
$i_c$	Stromdichte der kathodischen Reaktion
$E_a$	Anodenpotential
$E_c$	Kathodenpotential
$f_a$	Anodische Stromdichtepotentialkurve
$f_c$	Kathodische Stromdichtepotentialkurve

Die zuvor genannten Gleichungen erlauben eine analytische Berechnung der Laplaceschen Gleichung für jede beliebige Anordnung linearer Stromspannungsbeziehungen. Im Falle nicht linearer Stromspannungsbeziehungen müssen zur Lösung numerische Methoden angewendet werden [35].

### 3.5.3 Geometrie und Eingangsdaten

Das numerische Modell, welches in dieser Untersuchung verwendet wurde, ist in Abb. 89 dargestellt. Es stellt die Verwendung einer leitfähigen Beschichtung als Fremdstromanode auf einem flächigen Bauteil nach. Der Abstand der Bewehrungsstäbe beträgt 15 cm und soll eine Mattenbewehrung nachempfinden. Die Länge des Modells beträgt 75 cm, was in etwa der Hälfte eines üblichen Primäranodenabstandes entspricht, wodurch Symmetrie ausgenutzt wurde. Weiterhin wurden ein Bewehrungsdurchmesser von 10 mm sowie eine Betondeckung von 20 mm gewählt. Die elektrolytische Leitfähigkeit des Betons wurde über das komplette Bauteil als homogen angenommen. Die Dicke sowie die Leitfähigkeit der Fremdstromanode wurden den Herstellerangaben entnommen. Als Anfangswert für die Schutzstromdichte wurden 10 mA/m<sup>2</sup> bezogen auf die Betonoberfläche angesetzt, für den spezifischen Betonwiderstand 500 Ωm.

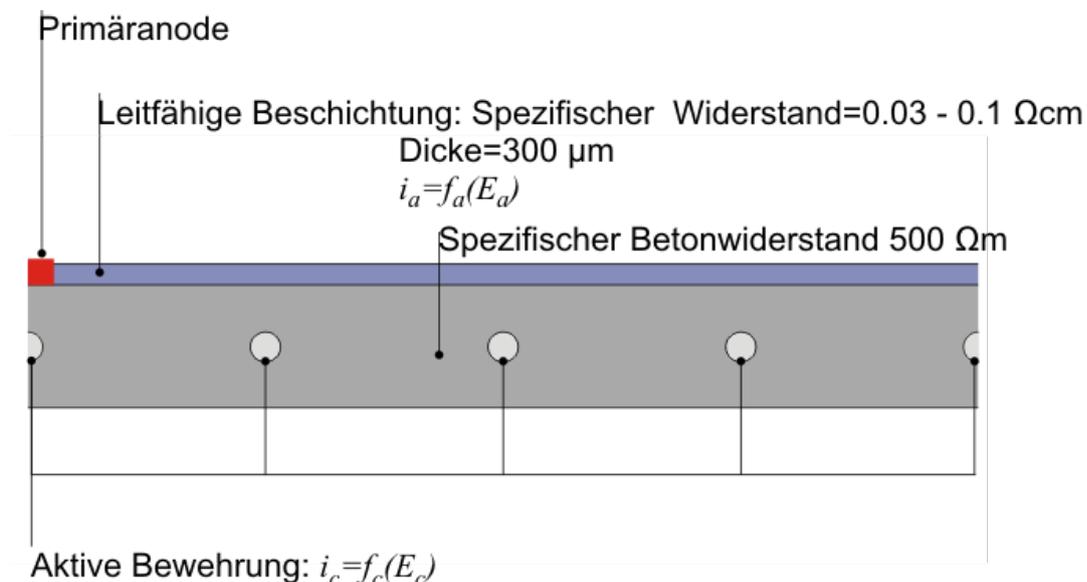


Abb. 89: Verwendete Modellgeometrie

Die Funktionen für  $i_c$  und  $i_a$  werden beide durch Gleichung 10 in Kombination mit den Parametern aus Tabelle 9 gebildet. Anhand dieses numerischen Modells können nun Parameterstudien durchgeführt werden, um den Einfluss jedes einzelnen Parameters auf die Strom- und Potentialverteilung im Bauteil, bzw. die Leistungsfähigkeit der Fremdstromanode studieren zu können.

Beispielhaft werden im Folgenden einzelne der Modellparameter variiert, wobei jeweils alle anderen entsprechend ihrer zuvor genannten Anfangswerte belassen werden. Dabei kann grundsätzlich zwischen solchen Parametern unterschieden werden, die bauseits vorgegeben werden, wie z.B. der spezifische Betonwiderstand, Betondeckung oder Bewehrungsdurchmesser, oder solchen, die direkt mit dem Layout des KKS-Systems zusammenhängen. Hier sind z.B. die Schutzstromdichte und der Primäranodenabstand zu nennen. Nachfolgend werden exemplarisch Ergebnisse für Variationen des Betonwiderstandes, der Betondeckung und der Schutzstromdichte dargestellt.

### 3.5.4 Ergebnisse

In Abb. 90 wird der Einfluss verschiedener spezifischer Betonwiderstände auf die Stromverteilung an der Anodenoberfläche dargestellt. Die Bewehrungsstäbe liegen dabei an den Positionen 0; 0,15 ; 0,30 ; 0,45 ; 0,60 und 0,75 m. Abb. 91 zeigt die zugehörigen Polarisationen auf der Bewehrungsfläche, wobei jeweils nur der kleinste Einzelwert angegeben ist.

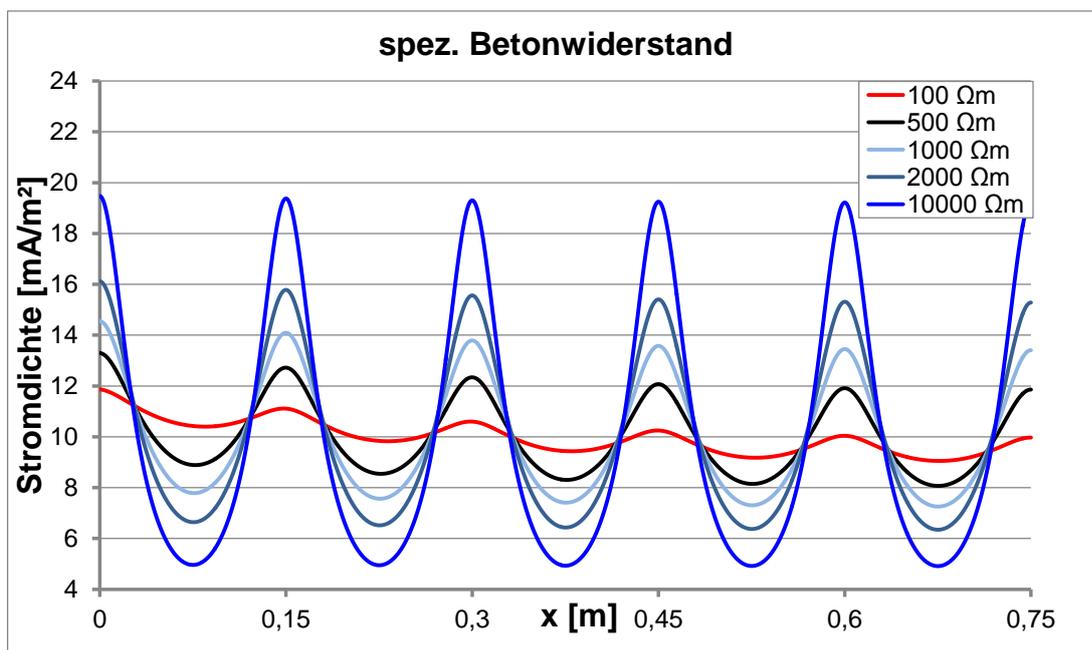


Abb. 90: Einfluss des Betonwiderstandes auf die Stromverteilung auf der Anodenoberfläche.

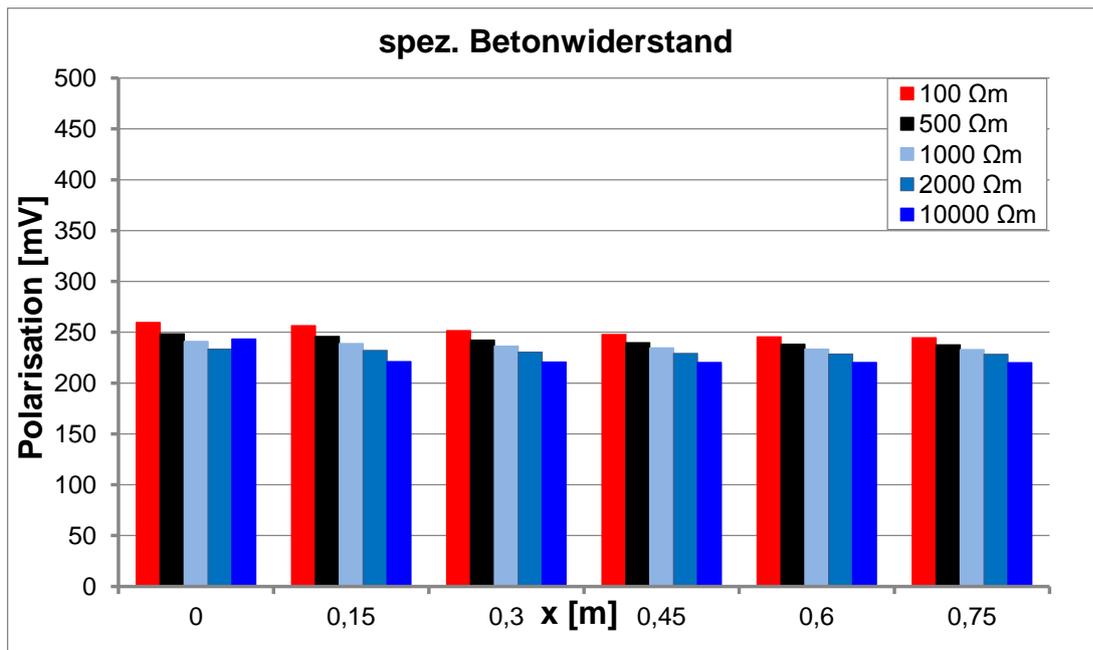


Abb. 91: Einfluss des Betonwiderstandes auf die Polarisation der Bewehrungsfläche

Man kann erkennen, dass ein Anstieg des spezifischen Betonwiderstandes eine zunehmend inhomogene Stromverteilung an der Anode verursacht. Der generelle Abfall von links nach rechts wird durch die Längsleitfähigkeit der Fremdstromanode verursacht. Die Heterogenität ist auf eine Bündelung der Äquipotentiallinien im Bereich der Bewehrungsstäbe zurückzuführen. Die Stromverteilung erfolgt dabei zunehmend betonwiderstandsgesteuert, wogegen der Einfluss der Polarisationswiderstände zunehmend in den Hintergrund tritt. Der Einfluss auf die resultierende Polarisation der Bewehrung ist hingegen eher gering. Der geringe Abfall der Polarisation mit steigendem Betonwiderstand ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass weniger Strom die Rückseite der Bewehrung erreicht und die dort vorliegende kleinste Polarisation somit weiter abnimmt. Nichtsdestotrotz kann man erkennen, dass bei hohen Betonwiderständen lokal Anodenpolarisationen auftreten, die die angelegte mittlere Schutzstromdichte weit übersteigen. Diese starke Polarisation könnte eine Schädigung der Fremdstromanode begünstigen.

In Abb. 92 wird der Einfluss unterschiedlicher Betondeckungen auf die Stromverteilung an der Anodenoberfläche dargestellt. Abb. 93 zeigt wiederum die zugehörigen Polarisationen der Bewehrung. Die Betondeckung wurde ausgehend von 20 mm variiert.

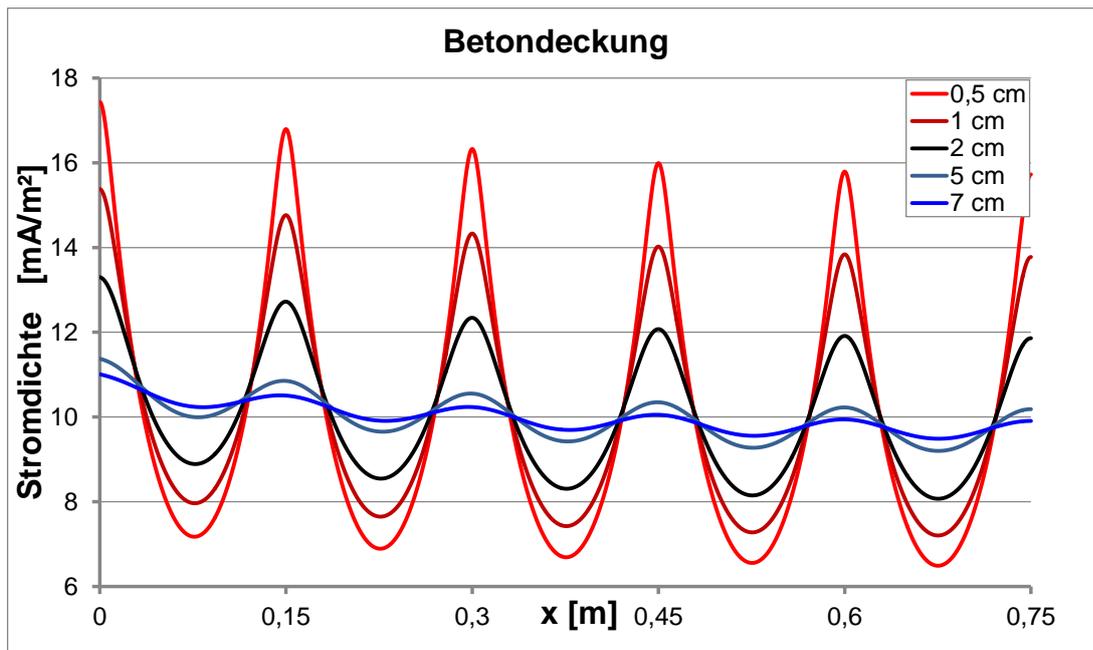


Abb. 92: Einfluss der Betondeckung auf die Stromverteilung auf der Anodenoberfläche.

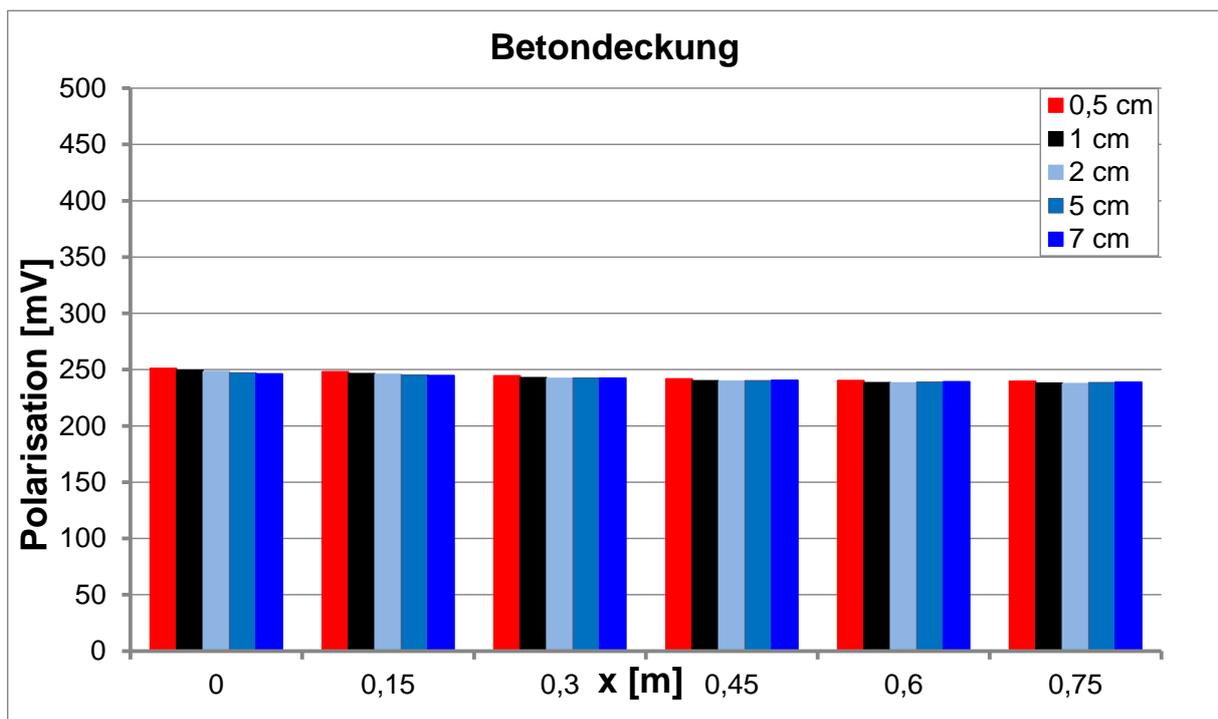


Abb. 93: Einfluss der Betondeckung auf die Polarisation der Bewehrungsoberfläche.

Man stellt fest, dass eine Reduktion der Betondeckung einen ähnlichen Effekt auf die Strom- und Potentialverteilung ausübt wie der Anstieg des spezifischen Betonwiderstandes. In diesem Fall ist der beobachtete Effekt rein geometrisch. Der Abstand zwischen Anoden- und Bewehrungsoberfläche wird mit sinkender Betondeckung heterogener. Daher überlagert der Einfluss des Betonwiderstandes den der Polarisationswiderstände hier bereits bei einem vergleichsweise geringem Wert von 500  $\Omega\text{m}$ . Wiederum ist kaum ein Einfluss auf die

Polarisation der Bewehrung zu erkennen. Das Risiko von Dauerhaftigkeitsproblemen an der Fremdstromanode steigt aber ebenso.

In Abb. 94 wird der Einfluss unterschiedlicher Schutzstromdichten auf die Stromverteilung an der Fremdstromanode dargestellt. Abb. 95 zeigt die zugehörige Polarisation der Bewehrung.

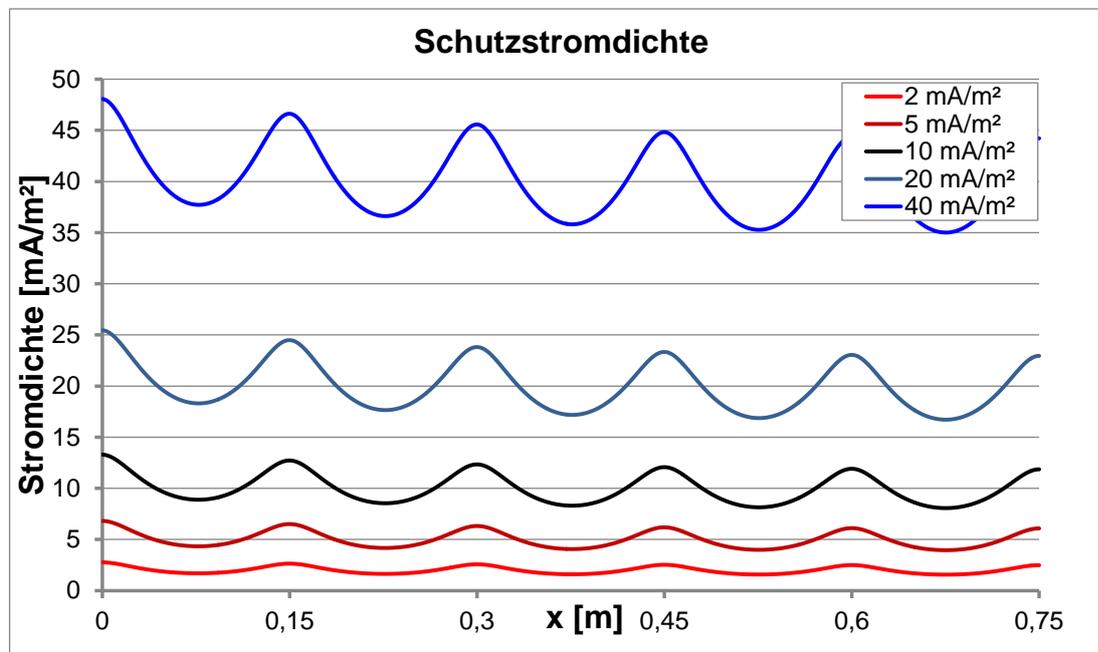


Abb. 94: Einfluss der Schutzstromdichte auf die Stromverteilung auf der Anodenoberfläche

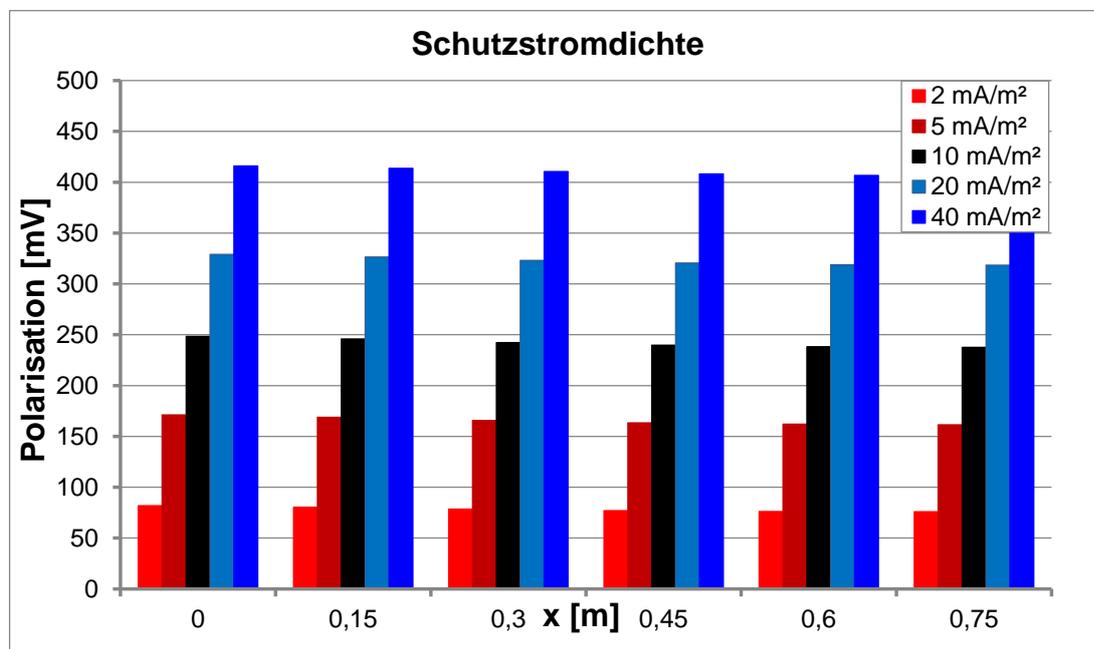


Abb. 95: Einfluss der Schutzstromdichte auf die Polarisation der Bewehrungsoberfläche

Die Ergebnisse verdeutlichen, wie numerische Modellierung als Hilfsmittel zur Auslegung von KKS-Systemen benutzt werden kann. In diesem Fall zeigen die Ergebnisse, dass eine Schutzstromdichte von weniger als 5 mA/m<sup>2</sup> bereits ausreichend wäre, um unter den gegebenen Randbedingungen das 100 mV-Kriterium an allen Bewehrungsflächen zu

erfüllen. Diese Beobachtungen decken sich mit Erfahrungen aus der Praxis. Weiterhin kann man die zu jeder gewählten Schutzstromdichte auftretenden Maximalwerte ablesen, um diese mit den Herstellerangaben des Anodensystems abzugleichen

### **3.5.5 Zusammenfassung AP 3**

Ein numerisches Modell wurde entwickelt, das in der Lage ist, die Strom- und Potentialverteilung während des KKS von Stahlbeton auch für KKS-Systeme mit leitfähigen Beschichtungen als Fremdstromanode vorherzusagen. Dazu wurde die endliche Längsleitfähigkeit der Systeme im Modell berücksichtigt.

Anhand dieses Modells wurden Parameterstudien durchgeführt. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Praxis, bzw. denen der Testflächen, vgl. AP1b. Weiterhin können aus der durchgeführten Parameterstudie die folgenden Erkenntnisse abgeleitet werden:

- Steigende Betonwiderstände führen zu einer zunehmend ungleichmäßigeren Stromverteilung an der Oberfläche der Fremdstromanode
- Diese Heterogenität kann in der Praxis nicht durch Messungen erfasst oder durch Einhaltung einer maximalen Schutzstromdichte oder des 100 mV-Kriteriums sicher gestellt werden
- Geringe Betondeckungen führen ebenfalls zu einer inhomogeneren, höhere Betondeckungen zu einer homogeneren Stromverteilung an der Anodenoberfläche
- Numerische Simulationen können bei der Auslegung und Bemessung von KKS-Installationen im Allgemeinen und solchen mit leitfähigen Beschichtungen im Speziellen verwendet werden.

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass durch das vorliegende Modell eine Basis geschaffen wurde, die an den Laborprüfkörpern aus AP 2a gewonnenen Polarisierungseigenschaften der Beschichtungen auf baupraktische Verhältnisse zu übertragen, da die Wirksamkeit der Installation für nahezu beliebige Bauteilgeometrien und Betonwiderstände überprüft werden kann.

Ob auf diesem Wege auch die Frage der Dauerhaftigkeit des Anodensystems unter verschiedenen Randbedingungen ebenfalls geklärt werden kann ist jedoch fraglich. Es ist bekannt, dass in der Praxis und insbesondere bei korrodierenden Bestandsbauwerken die Parameter Betondeckung, Lage der Bewehrung und Betonwiderstand örtlich sehr stark variieren. Diese Parameter beeinflussen die Stromverteilung an der Anode jedoch erheblich. Bereits in der gezeigten Parameterstudie konnten Schwankungen von über 80% festgestellt werden, ohne dass die pessimale Parameterkombination gesucht wurde. Ob diese Streuungen einen Betrieb der Systeme innerhalb sicherer Anwendungsgrenzen generell erlauben, ist zu überprüfen.

## **3.6 Arbeitspaket 4**

### **3.6.1 Aufgaben und Ziel des AP 4**

Ziel des AP 4 war es, die gemeinsamen Ergebnisse von BAM und ibac zusammen zu führen und einen Modellansatz zu entwickeln. Die Basis für den Modellansatz bilden die zu erwartenden Abtragsraten des Anodenmaterials und somit die erreichbaren Systemlaufzeiten unter Berücksichtigung aller relevanten Parameter. Dieser Modellansatz wird durch den Vergleich mit den Testflächen und Langzeitversuchen, sowie ggf. in der Literatur dokumentierten Installationen validiert. Anschließend können daraus sinnvolle Anwendungsgrenzen unter gegebenen Randbedingungen extrahiert und in eine Anwendungsempfehlung überführt und ein praxistaugliches Bemessungsmodell erarbeitet werden.

### **3.6.2 Ergebnisse und Zusammenfassung des AP 4**

Aufgrund der in AP 2a erzielten Ergebnisse und der aufgrund der ursprünglich festgelegten Stromdichte von 40 mA/m<sup>2</sup> aufgetretenen Probleme bei der dauerhaften Polarisation der Probekörper konnte kein ausreichender Ergebnistransfer für die Erstellung eines Modellansatzes erfolgen. Die in AP 2b ursprünglich angedachten Untersuchungen der Betonprismen hinsichtlich der Oxidation des Kohlenstoffs konnten ebenfalls nicht einfließen. Hier sind jedoch die Ergebnisse aus dem AP 1a verwendbar. Wie in der Zusammenfassung des AP 3 beschrieben, ist die Dauerhaftigkeit der Beschichtungssysteme in der Breite ihrer Anwendung nicht mit einem Modellansatz zu beschreiben.

## **3.7 Arbeitspaket 5**

### **3.7.1 Aufgaben und Ziel des AP 5**

In diesem Arbeitspaket sollte der Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft erfolgen. Die Ergebnisse werden zunächst den Projektpartnern und anderen Interessierten im Rahmen eines abschließenden Kolloquiums sowie internen und externen Seminaren und Workshops vermittelt. Anschließend werden die Ergebnisse veröffentlicht. Auch die Formulierung einer Anwendungsrichtlinie oder eines entsprechenden Merkblattes in Zusammenarbeit mit relevanten Verbänden wird angestrebt.

### **3.7.2 Ergebnisse und Zusammenfassung des AP 5**

Aufgrund des fehlenden Modellansatzes in AP 4 wurde das abschließende Kolloquium im Rahmen der letzten Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses abgehalten. Veröffentlichungen der Projektergebnisse in praxisrelevanten Fachzeitschriften werden für den Zeitraum nach der Projektlaufzeit angestrebt. Die Problematik der Stromeinleitung mit den bisher verwendeten systemeigenen Primärelektroden wird mit den Herstellern der Systeme CBCC 1 und CBCC 2 diskutiert. Eine Änderung der Primärelektroden wird zukünftig nicht ausgeschlossen. Der Hersteller des Systems CBCC 3 wird über die Ergebnisse informiert. Über die Erstellung eines Merkblattes bzw. einer Anwendungsrichtlinie wird aufgrund der Ergebnisse noch diskutiert.

## 4 Diskussion

Mit den jetzt vorliegenden Ergebnissen wird deutlich, dass einige der hier untersuchten Beschichtungssysteme unter praxisnahen Bedingungen gleiche Leistungen wie klassische KKS-Installationen erbringen können. Dies ist aufgrund der in Arbeitspaket 1b gewonnenen Messdaten aus der Praxisinstallation deutlich hervorgegangen. Die elektrochemischen Grundlagen zur Beantwortung der Elektrodenreaktion unter anodischer Polarisation konnte ebenfalls beantwortet werden. Die Ergebnisse der Polarisationsversuche basierend auf Potential, pH-Wert und Kohlenstoffanalyse des Elektrolyten korrelieren mit dem Pourbaix-Diagramm für Kohlenstoff. Hier konnten ebenfalls Fehlerquellen bei der Applikation des Beschichtungssystems CBCC 3 ermittelt werden. Die fehlerhafte Charge mit einem zu geringem Anteil an nickelbeschichteten Fasern konnte anhand der Impedanzmessungen bestimmt und ausgesondert werden. Die unter dauerfeuchten Bedingungen auftretende Oxidation des Bindemittels konnte bei den auf Acrylbasis bestehenden Bindemitteln ebenfalls beobachtet werden. Neben der in AP 1a aufgeführten Fehlerquellen hat die, in Übereinstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss, zu hoch gewählte Stromdichte des AP 2a fatale Folgen für die Erarbeitung des Modellansatzes in AP 4. Nach erstmaliger Beaufschlagung der Probekörper mit der gewählten Stromdichte konnte dies nicht mehr geändert werden. Nachdem festgestellt wurde, dass die hohe Stromdichte zum vorzeitigen Versagen der Beschichtungssysteme führt, konnte von der ursprünglich aufgestellten Probenmatrix nicht mehr abgewichen werden. Eine erneute Herstellung der Probekörper war aufgrund der Anzahl sowie der vorangeschrittenen Projektlaufzeit nicht mehr möglich. Die für die ursprünglich angedachte einheitliche Oberflächengestaltung der Probekörper vorgesehene Schleifmaßnahme stellte sich für die Haftzugversuche als nicht praxisrelevant heraus. Jedoch konnte aufgrund dieser Oberflächenbehandlung eine Reduktion des Haftverbundes mit zunehmendem Probenalter bestimmt werden. Dies ist sowohl bei den polarisierten Proben aufgetreten als auch bei den Referenzproben ohne Strombeaufschlagung. Weiterhin war die Vergleichbarkeit der Oberfläche für die elektrochemischen Polarisationsversuche, hinsichtlich der Stromdichte, zwingend notwendig. Die Ergebnisse der Impedanzmessungen aus dem AP 2b lieferten Erkenntnisse über den Längsleitwiderstand der Beschichtungssysteme im applizierten Zustand. Die Polarisationsversuche mit geringen Stromdichten in Höhe von  $1 \text{ mA/m}^2$  haben für die Systeme CBCC 1 und CBCC 2 erwartungsgemäße Ergebnisse aufgezeigt, für das System CBCC 3 hingegen ist eine widerstandskontrollierte Polarisation festgestellt worden. Die Polarisationsergebnisse mit einer Stromdichte von  $10 \text{ mA/m}^2$  zeigten bei allen Systemen vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich der Potentiallage nach 500 h. Die potentiostatischen Polarisationsversuche zeigten bei einem zunehmend trocknen Beton geringe Polarisationsstromdichten. Im Vergleich zu den Praxisinstallationen des Vorhabens, bei denen von einer konstanten Bauteilfeuchte über die Nutzungsdauer der KKS-Installation auszugehen ist, ist eine Anwendung der Beschichtungssysteme in Kombination mit der Austrocknung des Bauteils nicht zielführend.

Das Arbeitspaket 3 konnte unter Verwendung der gewonnenen Erkenntnisse über die Längsleitwiderstände und Polarisationsseigenschaften aus AP 1a und 2a sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Simulation der Stromdichteverteilung in Abhängigkeit von dem Bewehrungsgrad und der zu polarisierenden Gesamtfläche erzielen.

Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Praxis, bzw. denen der Testflächen, vgl. AP1b. Weiterhin können aus der durchgeführten Parameterstudie die folgenden Erkenntnisse abgeleitet werden:

- Steigende Betonwiderstände führen zu einer zunehmend ungleichmäßigeren Stromverteilung an der Oberfläche der Fremdstromanode
- Diese Heterogenität kann in der Praxis nicht durch Messungen erfasst oder durch Einhaltung einer maximalen Schutzstromdichte oder des 100 mV-Kriteriums sicher gestellt werden
- Geringe Betondeckungen führen ebenfalls zu einer inhomogeneren, höhere Betondeckungen zu einer homogeneren Stromverteilung an der Anodenoberfläche
- Numerische Simulationen können bei der Auslegung und Bemessung von KKS-Installationen im Allgemeinen und solchen mit leitfähigen Beschichtungen im Speziellen verwendet werden.

Die hier unter dem ersten Anstrich aufgeführte Erkenntnis über die Stromdichteverteilung bei steigenden Elektrolytwiderstand deckt sich mit dem zuvor in AP 2b festgestellten Polarisationsseigenschaften an den trockenen Betonprismen.

Der in Arbeitspaket 4 zu erarbeitende Modellansatz für die Bemessung der Dauerhaftigkeit konnte auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht erarbeitet werden.

## **5 Ausblick**

Aufgrund der im Rahmen dieses Vorhabens aufgeführten neuen Erkenntnisse über mögliche Fehlerquellen über die Nutzungsdauer eines KKS-Systems mit leitfähigen Beschichtungen sind systematische Untersuchungen zu nachfolgenden Punkten anzuraten.

- 1- Maximale Stromdichte an der Phasengrenze Primär-Sekundäranode
- 2- Daraus resultierende maximale Schutzzonen und Primäranodenanordnung
- 3- Alternative Primäranoden
- 4- Oxidation auf Acrylbasis bestehender Bindemittel bei hohen Stromdichten und Bauteilfeuchten und einer daraus resultierenden Huminsäurebildung

## 6 Gegenüberstellung der Ergebnisse zu den vorgegebenen Zielen

Das Ziel die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer leitfähiger Beschichtungen als Fremdstromanode im KKS von Stahlbetonbauten beschreiben zu können, wurde teilweise erreicht. Die dafür notwendigen Parameter konnten infolge des Systemversagens der einzelnen Beschichtungen nicht ermittelt werden. Im Rahmen der Untersuchungen konnten jedoch erstmals praxisrelevante Parameter zum Polarisationsverhalten der Beschichtungssysteme ermittelt und somit primäre Elektrodenreaktionen bestimmt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde noch während der Laufzeit des Vorhabens ein Praxisobjekt mit den Beschichtungssystemen CBCC 1 und CBCC 2 sowie einem klassischen System mit Titanmischoxidgittern installiert. Infolge der zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Erkenntnisse wurde von einer Installation des Systems CBCC 3 unter Erdgleiche abgesehen. Die Ergebnisse der Praxisinstallation zeigen zum Ende der Projektlaufzeit deutlich, dass die Kennwerte der leitfähigen Beschichtung vergleichbar mit den Ergebnissen klassischer Installationen sind. Weiterhin konnten die Mitglieder des PA und die Hersteller der Systeme CBCC 1 und CBCC 2, anhand der Ergebnisse der Großversuchskörper, davon in Kenntnis gesetzt werden, dass es bei einer überdurchschnittlich hohen Stromdichte zum Versagen der Systeme kommen kann. Die Art des Versagens war bisher nicht bekannt und basiert auf einer Entkopplung zwischen Primär und Sekundärelektrode. Die Ergebnisse bieten den Planern und ausführenden Gewerken ein erhöhtes Maß an Planungssicherheit, den Betrieb einer KKS-Installation mit praxisüblichen Schutzstromdichten auch mit leitfähigen Beschichtungen ausführen zu können. Die Ergebnisse wurden für den projektbegleitenden Ausschuss aufbereitet und etwa halbjährlich innerhalb von 7 Sitzungen vorgestellt. Der Wissenstransfer zu den Zielgruppen, insbesondere zu den Anwendern, erfolgte maßgeblich durch die Teilnahm dieser an den Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses. Weiterhin wurden diese im Rahmen von Veröffentlichungen und Vorträgen informiert. Die Veröffentlichungen und Vorträge sind nachfolgend explizit aufgeführt:

Veröffentlichungen:

- 1) Helm, C.; Raupach, M.; Bauer, V.:

Dauerhaftigkeit von leitfähigen Beschichtungen als Fremdstromanoden beim KKS von Stahlbeton: On the Durability of Conductive Coatings Used as Impressed Current Anode System for the Cathodic Protection of Reinforced Concrete.

Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, 2011. - In: 9. Symposium Kathodischer Korrosionsschutz von Stahlbetonbauwerken, Esslingen, 24. bis

25. November 2011, S. 29-38 ISBN 3-924813-93-0

- 2) Helm, C.; Raupach, M.:

Numerical Simulation of the Current and Potential Distribution of Surface Applied CP-Anode Systems.

Boca Raton [u.a.]: CRC Press Balkema, 2014. - In: Concrete Solutions, Proceedings of the Fifth International Conference on Concrete Repair, Belfast, 1-3 September 2014, (Grantham, M.; Basheer, P.A.M.; Magee, B.; Soutsos, M. (Eds.)), S. 199-203 ISBN 978-1-138-02708-4

- 3) Poltavtseva, M.; Ebell, G. und Mietz, J.:

*Electrochemical investigations of carbon-based conductive coatings for application as CCP systems of reinforced concrete structures*, In: Materials and Corrosion8 JUL 2014, DOI: 10.1002/maco.201407680, Heft 7/2015

- 4) Burkert, A.; Heyn, A.; Ebell, G. et al.  
Innovative Methoden in der Korrosionsforschung an der BAM, In: Festschrift zum offenen Kolloquium anlässlich des 65. Geburtstages von Dr.-Ing. Bernd Isecke am 25. Oktober 2013 in Heidelberg, S. 2-1 bis 2-26, ISBN 978-3-00-044008-3, Esslingen 2014

#### Vorträge:

- 1) Helm, C.; Raupach, M.:  
On the Performance of Carbon Based Conductive Coatings Used for Cathodic Protection of Reinforced Concrete Structures Istanbul: EFC, 2012. - In: Safer World Through Better Corrosion Control, Eurocorr 2012, Istanbul, 9-13 September 2012
- 2) Ebell, G.; Poltavseva, M.; Mietz, J.:  
Elektrochemische Untersuchungen an leitfähigen Beschichtungen für den KKS an Stahlbetonbauwerken  
Helgoland: Arbeitskreis „Korrosion im Bauwesen“ der GfKORR am 03.07.2013
- 3) Helm, C.; Raupach, M.:  
Time Dependent Performance of Conductive Coatings Used for Cathodic Protection of Reinforced Concrete Structures.  
Estoril: EUROCORR, 2013. - In: European Corrosion Congress, the Annual Event of the European Federation of Corrosion, EUROCORR 2013, Estoril, Portugal, 1 - 5 September 2013
- 4) Burkert, A.; Heyn, A.; Ebell, G.; et al.  
Innovative Methoden in der Korrosionsforschung an der BAM.  
Offenes Kolloquium anlässlich des 65. Geb. Von Dr. Isecke, Heidelberg, 25.10.2013
- 5) Helm, C.; Raupach, M.:  
Performance of Conductive Coatings Used for Cathodic Protection of Reinforced Concrete Structures Under Consideration of Durability Issues.  
Pisa: EFC, 2014. - In: Improving materials durability: from cultural heritage to industrial applications, Eurocorr 2014, Pisa, 8 - 12 September 2014
- 6) Poltavseva, M.; Ebell, G.; Mietz, J.:  
Electrochemical investigation of carbon-based conductive coatings for application as anodes in ICCP system of reinforced concrete structures  
Pisa: EFC, 2014. - In: Improving materials durability: from cultural heritage to industrial applications, Eurocorr 2014, Pisa, 8 - 12 September 2014

## 7 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

### 7.1 Durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens:

Maßnahme A	Ziel	Rahmen	Datum / Zeitraum
Projektbegleitender Ausschuss PA	Die Forschungsergebnisse werden präsentiert und fortlaufend im PA ausführlich diskutiert. Die Informationsveranstaltungen stehen dabei prinzipiell allen Interessierten offen, auch wenn sie erst während der Projektlaufzeit Kenntnis erlangen.	<b>A1</b> Vorstellung des Projektes, Diskussion der geplanten Arbeiten	15.11.2011
		<b>A2</b> Vorstellung des Projektstandes und Diskussion zur weiteren Vorgehensweise	28.03.2012
		<b>A3</b> Vorstellung des Projektstandes und Diskussion zur weiteren Vorgehensweise	21.11.2012
		<b>A4</b> Vorstellung des Projektstandes und Diskussion zur weiteren Vorgehensweise	13.05.2013
		<b>A5</b> Vorstellung des Projektstandes und Diskussion zur weiteren Vorgehensweise	11.11.2013
		<b>A6</b> Vorstellung des Projektstandes und Diskussion zur weiteren Vorgehensweise	09.04.2014
		<b>A7</b> Abschlusspräsentation und Diskussion aller erzielten Ergebnisse	04.12.2014

Maßnahme B

Transfer der Projektergebnisse in die Wirtschaft über Fachveranstaltungen

Ziel	Rahmen	Datum / Zeitraum
Präsentation der Projektergebnisse vor einem breiten Fachpublikum. Gezielte Ansprache von weiteren interessierten Unternehmen. Diskussion der Ergebnisse mit nationalen und internationalen Fachleuten	<b>B1</b> Vortrag im Rahmen der EUROCORR 2012	09.09.- 13.09.2012
	<b>B2</b> Vorträge im Rahmen der Veranstaltungen der GfKORR e.V. AK- Korrosion im Bauwesen	03.07.2013
	<b>B3</b> Vorträge im Rahmen der Aachener Baustofftage	17.10.2013
	<b>B4</b> Posterbeitrag im Rahmen der EUROCORR 2013	01.09.- 05.09.2013
	<b>B5</b> Vortrag im Rahmen der EUROCORR 2013	01.09.- 05.09.2013
	<b>B6</b> Vortrag im Rahmen des offenen Kolloquiums anl. des 65. Geb. Dr. Isecke	25.10.2013
	<b>B6</b> Vortrag im Rahmen der EUROCORR 2014	08.09.- 12.09.2014
<b>B7</b> Vortrag im Rahmen der EUROCORR 2014	08.09.- 12.09.2014	

Maßnahme C

Veröffentlichung

Ziel	Rahmen	Datum / Zeitraum
Ergebnistransfer in die Wirtschaft/Wissenschaft	<b>C1</b> Beitrag in 9. Symposium Kathodischer Korrosionsschutz von Stahlbetonbauwerken, Esslingen	24.- 25.11.2011
	<b>C2</b> Beitrag in Materials and Corrosion (online)	08.07.2014
	<b>C3</b> Beitrag in Concrete Solutions, Proceedings of the Fifth International Conference on Concrete Repair	01.09.- 03.09.2014
	<b>C4</b> Beitrag in der Festschrift zum offenen Kolloquium anlässlich des 65. Geburtstages von Dr. Isecke	2014

## 7.2 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Maßnahme D	<b>Ziel</b>	<b>Rahmen</b>	<b>Datum / Zeitraum</b>
Weiterbildung/ Transfer der Projektergebnisse in die Industrie über Fachveranstaltungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	<b>D1</b> Vorträge auf nationalen und internationalen Fachtagungen	2015-
		<b>D2</b> Vorträge im Rahmen von Veranstaltungen der GfKORR e.V. und des Deutschen Beton – und Bautechnik-Verein e.V.	2015-
Maßnahme E	<b>Ziel</b>	<b>Rahmen</b>	<b>Datum / Zeitraum</b>
Veröffentlichung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft/Wissenschaft	<b>E1</b> Beitrag in Materials and Corrosion (Druck von C2)	Juni- Juli 2015
		<b>E2</b> Beitrag in Beton und Stahlbeton	2015-2016
		<b>E3</b> Veröffentlichung der Projektergebnisse auf den Internetseiten der Forschungsstellen und der Forschungsvereinigungen	Mai 2015
		<b>E4</b> Einarbeiten der Projektergebnisse in die Vertiefervorlesung im Fach Baustofftechnologie der RWTH- Aachen	2015-
Maßnahme F	<b>Ziel</b>	<b>Rahmen</b>	<b>Datum / Zeitraum</b>
Normungsarbeit	Schaffung von Rechtssicherheit	<b>F1</b> Einarbeiten der Projektergebnisse in Richtlinien und Normen in Zusammenarbeit mit den zuständigen nationalen und europäischen Gremien	2015-

Durch die Mitarbeit der Antragsteller in verschiedenen nationalen und internationalen Gremien wurden und werden die erzielten Ergebnisse in den Fachgruppen dieser Gremien den betreffenden Unternehmen (im wesentlichen KMUs) zur Verfügung gestellt. Außerdem wurde und wird der wissenschaftliche Output des Forschungsvorhabens der Fachwelt auf einschlägigen Tagungen und über wissenschaftliche Publikationen in Fachzeitschriften

vorgelegt. Damit ist sichergestellt, dass die Fachwelt auch über die gewonnenen Erkenntnisse in entsprechender Weise informiert wird. Durch die Mitarbeit der beteiligten Institute in der Normungsarbeit ist außerdem gewährleistet, dass neue Erkenntnisse aus dem Vorhaben auch bei der Überarbeitung der entsprechenden Norm berücksichtigt werden. Des Weiteren werden die Forschungsergebnisse in die Lehre einfließen und ermöglichen zukünftigen Entscheidungsträgern dadurch eine bessere Einschätzung der Einsatzmöglichkeiten von leitfähigen Beschichtungen beim kathodischen Korrosionsschutz von Stahlbetonbauwerken.

## **8 Einsatz von wissenschaftlichem Personal und Geräten mit einem Beschaffungswert über 2500 €**

Die eingesetzten Wissenschaftler der Forschungsstelle 1 sowie der der Forschungsstelle 2 waren für die Auswahl und Koordination der durchzuführenden Untersuchungen, die Festlegung der Prüfparameter, die Anleitung der weiteren Projektmitarbeiter, sowie für die Aus- und Bewertung der erzielten Ergebnisse verantwortlich. Bewertung und Interpretation der Ergebnisse erfolgten im Zusammenhang mit dem aktuellen Wissen über leitfähige Beschichtungen für den KKS an Stahlbetonbauwerken. Der wissenschaftlich technische Mitarbeiter (FH-Ing.) koordinierte den Versuchsablauf und die Probenherstellung an der Forschungsstelle 1, weiterhin stellte der FH-Ing. die umfassende, systematische Dokumentation der Versuchsergebnisse als Grundlage für die weitere Auswertung sicher. Der Zeitumfang war unter Berücksichtigung der umfangreichen Probenmatrix und der Bearbeitung komplexer Fragestellungen angemessen.

Im Berichtszeitraum wurden im Jahr 2011, an der Forschungsstelle 2 (ibac), 3 Potentiostaten vom Typ Gamry Series G300 Potentiostat/Galvanostat beschafft. Diese wurden erfolgreich im Arbeitspaket 2a zur Bestimmung der Stromdichtepotentialkurven der Polarisationsprüfkörper eingesetzt.

## **9 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Erst die Kombination der praxisnahen Untersuchungen und der systematischen elektrochemischen Untersuchungen im Labormaßstab ermöglichte den Erkenntnisgewinn dieses Vorhabens. Die konkrete Auswahl der Parameter erfolgte unter besonderer Berücksichtigung praxisorientierter Anwendungen und in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss, insbesondere mit den Herstellern und Anwendern der Beschichtungssysteme. Die dabei beschlossene Parametermatrix entspricht hinsichtlich der applizierten Stromdichten nicht der Praxis und führte zum Versagen der Systeme. Ein Gegensteuern und eine daraus resultierende Änderung der Parameter war lediglich im AP 2b möglich. Die durchgeführten Untersuchungen waren zur Beantwortung der im Vorhaben zu behandelnden Fragestellungen angemessen, konnten diese jedoch nur teilweise beantworten.

## 10 Wirtschaftliche Bedeutung für KMU

Die Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittelständische Unternehmen liegt maßgeblich in der aufgezeigten praktischen Anwendung, den erstmals festgestellten elektrochemischen Oxidations-Reaktionen und den Untersuchungen in denen die Systeme versagten. In Summe liefern diese gewonnenen Erkenntnisse eine Verbesserung der Planungssicherheit für Planer, ausführende Unternehmen sowie neue Erkenntnisse für die Hersteller der Beschichtungssysteme.

Der Betrieb der Beschichtungssysteme unter Erdgleiche mit Aufbeton und ohne jegliche Revision zeigt hervorragende elektrochemische Kennwerte im Vergleich mit der klassischen Installation. Die aufgeprägten Schutzstromdichten sind fast identisch oder sogar geringer als bei der klassischen Installation mit MMO-Drahtgeflecht. Die Ergebnisse der Depolarisationsmessung sind bei allen drei Varianten unauffällig und erfüllen die Kriterien der DIN EN ISO 12696 [8].

Die Art des Versagens bei erhöhten Schutzstromdichten wurde so bisher nicht beschrieben. Diese basiert bei hohen Stromdichten auf einer Entkopplung zwischen Primär und Sekundärelektrode. Die Probekörper zeigten eine deutliche Verfärbung im Bereich der Primäranoden die auf die Bildung von Huminosäuren und einer daraus resultierenden Ansäuerung des Phasengrenzbereiches zurückzuführen ist. Diese Erkenntnis muss bei der Planung der Schutzzonen oder der Ausbildung der Primäranoden berücksichtigt werden. Für die Planung der Schutzzonen kann die Simulation des zu schützenden Bauteils berücksichtigt werden. Die Variation der Primäranodenanordnung führt hier zu einer Optimierung des Systems. Die Hersteller der Beschichtungssysteme sind ebenfalls gefragt die Stromdichte im Phasengrenzbereich Primär-Sekundärelektrode zu reduzieren, indem sie die Ankoppelfläche vergrößern.

Weiterhin konnte in den elektrochemischen Untersuchungen festgestellt werden, dass die primäre Oxidationsreaktion auf der Bildung von Sauerstoff basiert. Somit ist der Ladungsumsatz an der Anode nicht auf eine alleinige Oxidation des Kohlenstoffs im Beschichtungsmaterial zurückzuführen. Eine Ausnahme bildet hier das Beschichtungssystem CBCC3 unter dauerfeuchten Bedingungen. Die Längsleitfähigkeit reduziert sich infolge Oxidation der Nickelbeschichtung der Fasern. Weiterhin erfolgt eine Oxidationsreaktion im Bereich des Bindemittels.

Unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse erweitert sich das Anwendungsspektrum der Planer und der ausführenden Gewerke. Die Anwendung der untersuchten Verfahren bietet Möglichkeiten der Instandsetzung die mit klassischen Instandsetzungsverfahren nicht realisierbar sind.

## 11 Wissenschaftlicher Nutzen

Ähnlich dem in Kapitel 10 aufgeführten Punkten basiert der wissenschaftliche Nutzen auf den elektrochemischen Ergebnissen dieses Forschungsberichtes. Die Möglichkeiten der in situ pH-Wertmessung unter Polarisationsbedingungen ohne Zutritt der Atmosphäre wurden bei der Untersuchung der leitfähigen Beschichtungen so noch nicht angewendet. In Kombination der elektrochemischen Ergebnisse mit photometrischen Untersuchungen konnte die primäre Elektrodenreaktion unter den gegebenen Untersuchungsbedingungen verifiziert werden. Die entwickelte Messzelle als auch die dazu entwickelten Probenträger können einer standardisierten Prüfung leitfähiger Beschichtungen oder aber auch pigmentierter Beschichtungen dienen. Die im Rahmen dieser Forschungsarbeit aufgetretenen Problematiken mit der Entkopplung der Primäranoden bieten neue Forschungsansätze. Die Simulation der Feldverteilung mit variierenden betontechnologischen Parametern kann dann in zukünftigen Forschungsarbeiten für die Simulation der maximal zulässigen Stromdichte im Phasengrenzbereich Primär-Sekundärelektrode verwendet werden.

## Förderhinweis und Danksagung



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

Das IGF-Vorhaben 17076 N/1 der Forschungsvereinigung Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. (GfKORR) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Wir bedanken uns bei allen Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für die aktive Mitarbeit und für die finanzielle sowie materielle Unterstützung des Vorhabens.

## Literatur

- [1] **Isecke, B.**, "Kathodischer Korrosionsschutz von Bewehrungsstahl in Betonbauten," *Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes* W.v. Baeckmann, W. Schwenk und Prinz, W., eds., pp. 411-446, Weinheim, BRD: VCH Verlagsgesellschaft, 1989.
- [2] **Bohnes, H. und Franke, G.**, "Galvanische Anoden," *Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes* W.v. Baeckmann, W. Schwenk und Prinz, W., eds., pp. 171-183, Weinheim, BRD: VCH Verlagsgesellschaft, 1989.
- [3] **Bohnes, H. und Funk, D.**, "Fremdstrom-Anoden," *Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes*, Baeckmann, W. v., ed., pp. 197-202, Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft, 1989.
- [4] **Bennett, J.E.; Firlotte, C.**, *Zinc/Hydrogel System for Cathodic Protection of Reinforced Concrete Structures*, In: *Materials Performance* 36, 14-20, (1997)
- [5] **Broomfield, J. P.**, *Impressed Current Anodes for the Cathodic Protection of Atmospherically Exposed Reinforced Concrete*, Technical Note 11, Surrey: Corrosion Prevention Association, 2006.
- [6] **St. Kotowski, R. Bedel und Busse, B.**: *Titananoden für den kathodischen Korrosionsschutz von Stahl in Beton*, Freigericht (Deutschland, Bundesrepublik): Heraeus Elektroden GmbH, Hanau (Herausgeber), Selbstverlag 1988
- [7] **Teng, T. P.**, *Long-Term Effectiveness of Cathodic Protection Systems on Highway Structures*, Federal Highway Administration; Department of Transportation, Publication No. FHWA-RD-01-096, Washington: U.S. Department of Commerce, Federal Highway Administration, 2001.
- [8] **DIN EN ISO 12696:2012-05** *Cathodic protection of steel in concrete*, (May 2012).
- [9] **J. Mietz, J. Fischer und Isecke, B.**, *Langzeiterfahrungen mit einem kathodischen Korrosionsschutzsystem*, In: *Materials and Corrosion* 52, (2001)
- [10] **Nürnberger, U.**, "Kathodischer Korrosionsschutz im Betonbau," *Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen, Band 2*, Nürnberger, U., ed., p. 1099, Wiesbaden, Berlin: Bauverlag, 1995.
- [11] **Bullard, S. J. , Cramer, S. D., Covino, B. S. et al.**, "Corrosion prevention of Oregon's reinforced coastal bridges " in *Conference Proceeding*, 2004.
- [12] **Cramer, S. D., Bullard, S. J., Covino, B. S. et al.**, "Carbon Paint Anode for Reinforced Concrete Bridges in Coastal Environments," in *CORROSION* 2002, Denver, April, 2002, pp. 16.
- [13] **St. R. Sharp und Brown, M. C.**, *Survey of Cathodic Protection Systems on Virginia Bridges*, FHWA/VTRC 07-R35, Virginia Transportation Research Council, Charlottesville, Virginia, 2007.
- [14] **K., Krenkler**, "Chemie des Bauwesens," *Band 1: Anorganische Chemie*: Springer-Verlag, 1980.
- [15] **Weydert, R.**, *Influence of environmental conditions on repair principle W for carbonation induced reinforcement corrosion*, In: *Materials and Corrosion* 54, 447-453, (2003)
- [16] **Holleman-Wiberg**, "Der Kohlenstoff," *Anorganische Chemie*, pp. 295-320, Berlin: Walter de Gruyter & Co, 1964.
- [17] **Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S. et al.**, *A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites*, In: *Prog. Polym.Sci.* 36, 638, (2011)
- [18] **Eastwood, B.J., Christensen, P.A., Armstrong, R.D. et al.**, *Electrochemical oxidation of a carbon black loaded polymer electrode in aqueous electrolytes*, In: *Solid State Electrochemistry* 3, 179-186, (1999)
- [19] **Kozlowski, C. und Sherwood, P. M. A.**, *X-ray photoelectron-spectroscopic studies of carbon-fibre surfaces. Part 5.—The effect of pH on surface oxidation* In: *Journal Chemical Society, Faraday Transactions* 1 81, 2745-2756, (1985)

- [20] **Berenguer, R., Marco-Lozar, J.P., Quijada, C. et al.**, *Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon*, In: Carbon 47, 1018-1027, (2009)
- [21] **M. Poltavtseva, G. Ebell und Mietz, J.**, *Electrochemical investigations of carbon-based conductive coatings for application as anodes in ICCP systems of reinforced concrete structures*, In: Materials and Corrosion DOI: 10.1002/maco.201407680, (2014)
- [22] **Puri, B.R.**, *Surface complexes on carbons.*, In: Chemistry and physics of carbon 6, 191-282, New York: Marcel Dekker, (1970)
- [23] **Boehm, H.P.**, *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons*, In: Carbon 32, 59-69, (1994)
- [24] **Boehm, H. P.**, *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, In: Carbon 40, 145-149, (2002)
- [25] **Gallagher, K. G. und Fuller, Th. F.**, *Kinetic model of the electrochemical oxidation of graphitic carbon in acidic environments*, In: Physical Chemistry Chemical Physics 11, (2009)
- [26] **Huijun Liu, Qian Xu, Chuanwei Yan et al.**, *Corrosion behavior of a positive graphite electrode in vanadium redox flow battery*, In: Electrochimica Acta 56, 8783-8790, (2011)
- [27] **Chung, D. D. L.**, *Review graphite*, In: Journal of Materials Science 5, 1475-1489, (2002)
- [28] **Rueffer, M., Bejan, D. und Bunce, N.J.**, *Graphite: An active or an inactive anode?*, In: Elect. Acta 56, 2246, (2011)
- [29] **Entwisle, J. H.**, *Consumption of graphite anodes in chlorine manufacture by brine electrolysis*, In: APPLIED ELECTROCHEMISTRY 4, 293-303, (1974)
- [30] **Ashworth, V.**, *Principles of cathodic protection*, In: [www.elsevierdirect.com](http://www.elsevierdirect.com), (2010)
- [31] **F. Böttger-Hiller, P. Jahn, M. Trautmann, T. Lindner, D. Nickel, T. Lampke**, *Elektrisch leitfähige CFK mit freiliegender Funktionsschicht*, Technische Universität Chemnitz, Institut für Werkstoff und Werkstofftechnik, Chemnitz, 2014.
- [32] **DIN EN 1484:1997-08** *Water analysis – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC)*, (August 1997).
- [33] **DIN EN 13036-1:2010-10** *Road and airfield surface characteristics - Test methods - Part 1: Measurement of pavement surface macro texture depth using a volumetric patch technique*, (2010).
- [34] **Bruns, M; Raupach, M**, "CP of the Rear Reinforcement in RC-Structures - Numerical Modeling of the Current Distribution," 2nd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting (ICCRRR). p.^pp. 301-302
- [35] **Helm, C; et al**, "Numerical Evaluation of Chloride Migration Caused by Cathodic Protection of RC-Structures," EUROCORR 2010. p.^pp. 16.
- [36] **Helm, C; et al**, "Time Dependency of Current and Potential Distribution During the Cathodic Protection of RC Structures," in EUROCORR 2011, Stockholm, 2011, pp. 11.
- [37] **Brem**, "Numerische Modellierung der Korrosion in Stahlbetonbauten / Anwendung der Boundary Element Methode.," Edgenössische Technische Hochschule Zürich, 2004