

HENRY

Hydraulic Engineering Repository

Ein Service der Bundesanstalt für Wasserbau

Conference Paper, Published Version

Baier, Roland

Analyse von Schäden im Korrosionsschutz

Verfügbar unter/Available at: <https://hdl.handle.net/20.500.11970/102223>

Vorgeschlagene Zitierweise/Suggested citation:

Baier, Roland (2014): Analyse von Schäden im Korrosionsschutz. In: Bundesanstalt für Wasserbau (Hg.): Berechnungen und Analysen für bestehende Wasserbauwerke. Karlsruhe: Bundesanstalt für Wasserbau. S. 30-38.

Standardnutzungsbedingungen/Terms of Use:

Die Dokumente in HENRY stehen unter der Creative Commons Lizenz CC BY 4.0, sofern keine abweichenden Nutzungsbedingungen getroffen wurden. Damit ist sowohl die kommerzielle Nutzung als auch das Teilen, die Weiterbearbeitung und Speicherung erlaubt. Das Verwenden und das Bearbeiten stehen unter der Bedingung der Namensnennung. Im Einzelfall kann eine restriktivere Lizenz gelten; dann gelten abweichend von den obigen Nutzungsbedingungen die in der dort genannten Lizenz gewährten Nutzungsrechte.

Documents in HENRY are made available under the Creative Commons License CC BY 4.0, if no other license is applicable. Under CC BY 4.0 commercial use and sharing, remixing, transforming, and building upon the material of the work is permitted. In some cases a different, more restrictive license may apply; if applicable the terms of the restrictive license will be binding.



Analyse von Schäden im Korrosionsschutz

Dipl.-Chem. R. Baier (BAW)

Notwendige und gängige Korrosionsschutzmaßnahmen:

Auf Grund der Korrosionsanfälligkeit von Baustahlkonstruktionen im Stahlwasserbau müssen unterschiedliche Korrosionsschutzverfahren angewendet werden um deren längerfristige Anwendbarkeit und Funktionalität für diesen Bereich des Ingenieurwesens sicher zustellen.

Die Rostbildung von Baustahl, bei dessen Anwendung in Gewässern, ist zum einen auf sein relativ unedles elektrochemisches Potenzial und zum anderen auf seine dünne, löchrige, und schlecht anhaftende Oxidschicht zurückzuführen. Hierbei können die Abrostungsraten des ungeschützten Baustahls, je nach Gewässertyp bzw. -zone bei fortgeschrittener Korrosion, stark variieren (Süßwasser: 20-80 $\mu\text{m/a}$, Meerwasser: 140-340 $\mu\text{m/a}$).

Auf Grund der deutlichen Korrosionsanfälligkeit von Baustahl müssen daher effektive Schutzverfahren angewendet werden um dessen längerfristige Betriebsfestigkeit zu gewährleisten. Als solches Korrosionsschutzverfahren steht uns zunächst die Beschichtung des Stahlbauteils mit einem metallischen Überzug (Feuerverzinkung, Spritzverzinkung) oder mit einem mehrschichtigen Polymerbeschichtungssystem zur Verfügung. Da Feuerverzinkungen wegen ihrer mäßigen Halbwertszeit im Stahlwasserbau nicht großflächig eingesetzt werden, finden für diesen Zweck nur Polymer-systeme, wie durch Polyaddition vernetzende Polyurethane oder Epoxidharze, ihren Einsatz. Ungesättigte Polyesterharze welche mit Styrol durch Polymerisation ausgehärtet werden, spielen heute nur noch eine untergeordnete Rolle. Oft werden Grundierungen mit funktionalen Füllstoffen wie Zinkstaub, Aluminiumbronze oder Eisenglimmer angewendet.

Das Aufbringen von organischen Korrosionsschutzbeschichtungen wird unter dem Schlagwort „passiver Korrosionsschutz“ zusammengefasst. Dem gegenüber steht, als rein elektrochemisches Korrosionsschutzverfahren, der „aktive Korrosionsschutz“, welcher durch das Anbringen einer Gleichrichter-Fremdstromanlage bzw. von lokalen galvanischen Anoden („Opferanoden“) den Baustahl gegen den Korrosionsangriff passiviert. Auch drastische Fälle von Bimetall-Korrosion (früher: Kontaktkorrosion), welche durch den verstärkten Einsatz von Edelstahlkonstruktionen im Stahlwasserbau (Bild 1) entstehen, können durch die Verfahren des aktiven Korrosionsschutzes kompensiert werden.

Als aktive Sofortmaßnahme kann bei kleinen Edelstahlflächen das Anbringen von galvanischen Anoden im direkten Kontaktbereich von Edel- und Baustahl erfolgen. Werden größere Edelstahlflächen vorgefunden, wie in Bild 1, können hier nur eine größere, gleichrichtergestützte Fremdstromanlage Abhilfe schaffen.



Bild 1: Edelstahlschleiffläche der Seitendichtung an einem Wehr

Schon bei der Planung und Konstruktion können Fehler auftreten, die später Einfluss auf die Funktionalität des Stahlbauteils nehmen. Vor allem bei Altstahlkonstruktionen mit schlechteren Stahlqualitäten (erhöhter Gehalt an „Stahlschädlingen“, Schlackeneinschlüssen, Seigerungen), welche u. a. zur Materialermüdung und Reckalterung neigen, können sich negativ auf die Einsatzbereitschaft auswirken. Durch eine gezielte Erfassung der chemischen Zusammensetzung (Gehalte an Schwefel, Phosphor und Stickstoff) und der mechanischen Werkstoffkennwerte durch Zug-, Scher- und Kerbschlagbiegeversuch, können Aussagen über die aktuelle Gebrauchstauglichkeit des eingesetzten Baustahls erzielt werden. Hierbei muss die Probenahme an besonders neuralgischen Stellen mit erheblicher Beanspruchung erfolgen. Nach neueren Erkenntnissen scheint jedoch dieses Vorgehen nur näherungsweise den Ist-Zustand des Stahlbauteils abzubilden und sollte daher durch eine komplexere Herangehensweise, unter Berücksichtigung dynamischer Werkstoffbeanspruchungen bei gleichzeitiger korrosiver Belastung, ergänzt werden. Auch kann eine metallographische Untersuchung des lokal vorhandenen Stahlgefüges (vorhandene Kristallite, Korngröße, Textur), Rückschlüsse über Verarbeitungsfehler, etwaige Besonderheiten und Verformungszustände erlauben. Generell sollten zerstörungsfreie Untersuchungsverfahren wie Ultraschallprüfung und Rissdetektion mit dem Farbeindring-Verfahren (Met-L-Check) bei der Bauteiluntersuchung bevorzugt werden, wobei sich dies in der Praxis leider nur in geringerem Maße realisieren lässt.

Durch elektrochemische Messverfahren, wie das Erstellen von Potential-Zeit-Kurven bei Wasserlagerung oder die potentiodynamische Korrosionsstrommessung mit einer Korrosionsmesszelle kann das Korrosionsverhalten eingesetzter Stahltypen in Bezug auf das vorhandene Gewässer untersucht werden. Durch das Aufnehmen einer Stromdichte-Potential-Kurve können näherungsweise Abrostungsraten unter den Vorortbedingungen bestimmt werden (Anfangskorrosion).

Neben den physikalisch-chemischen Ausgangsbedingungen des eingesetzten Stahlwerkstoffes sind weitere Rahmenbedingungen, wie korrosionsschutzgerechtes Konstruieren und die vorgesehene Korrosionsschutzstrategie von Bedeutung. Da die Funktionalität (Tragsicherheit) eines Stahlbauteiles nur als gegeben angesehen werden kann, wenn an ihm kein korrosiver Angriff erfolgt (DIN 18800-1), kommen der Erhaltung der Schutzwirkung von applizierten Korrosionsschutzkonzepten, eine entscheidende Bedeutung für die Lebensdauer von Stahlbauteilen zu (DIN EN 1993-1). Tritt während des Einsatzes des aktiv oder passiv geschützten Stahlbauteiles ein Ausfall des Schutzprinzips auf, so wird innerhalb kurzer Zeit aus dem Korrosionsschutzschaden ein Korrosionsschaden am Tragwerk, welcher die Tauglichkeit und Betriebsfestigkeit rasch reduziert bzw. einschränkt.

Schadensanalytik des Passiven Korrosionsschutz an Polymerbeschichtungen

Schäden, die an Korrosionsschutzbeschichtungen auftreten, sind vielfach auf Verarbeitungsfehler bei der Applikation (Pinseln, Rollen, Airless- Spritzen oder auf mangelhafte Vorbereitung der Stahloberfläche) zurückzuführen. Die negativen Auswirkungen auf die resultierende Korrosionsschutzbeschichtung, z. B. in Form von Abplatzungen, Blasenbildung, und Aushärtstörungen, treten meist innerhalb von kurzen Zeiträumen (0,5 – 2,5 Jahre) auf. Bei gravierenden Verarbeitungsfehlern sind die sich einstellende negativen Erscheinungen meist schon in laufenden Betrieb feststellbar (mangelnde Aushärtung, Schleierbildung und Rötung (Blushing) durch Carbamatisierung). Spätestens jedoch bei der zyklischen Bauwerksinspektion sind Korrosionsbeschichtungsschäden wie Porenbildung, Lochfraß oder Entschichtung mit oder ohne Rostbildung wahrnehmbar.

Nachdem sich der Korrosionsschutzschaden am Stahlwasserbauwerk eingestellt hat kann durch verschiedene Analyseverfahren die Schadensursache eingegrenzt werden. Darüberhinausgehend kann neben der Schadensursache meist auch ein Sanierungskonzept erarbeitet bzw. vorgeschlagen werden. Da die in der WSV eingesetzten Korrosionsschutzsysteme in der Regel durch die BAW auf ihre Korrosionsschutzwirkung hin untersucht und zugelassen wurden, kann meist nur durch Verarbeitungsfehler, Fehlplanung, fehlerhaften Einsatz oder außergewöhnliche Umgebungsbedingungen (z. B. hohe Geschiebefracht, Havarien oder Mikrobiell Induzierte Korrosion) drastische Korrosionsschäden auftreten.

Bei den Probenahmen von Beschichtungsmaterial ist darauf zu achten, dass das entnommene Stück nicht all zu lange gelagert wird (<7 Tage). Neben der schadhaften Beschichtung sollte auch Probenmaterial aus intakten Bereichen zur Verfügung gestellt werden.

Als Untersuchungsmöglichkeiten stehen uns folgende Analyseverfahren zur Verfügung:

1. Headspace- Gaschromatographie (HS-GC)

Als chromatographisches Messverfahren können nach dem Ausheizen bzw. Austreiben der flüchtigen Beschichtungsanteile, Aussagen über die vorhandenen Lösemittelkomponenten,

den möglichen Bindemittel-Typ, und den enthaltenen Restlösemittelgehalt gemacht werden. Herstellspezifische Organika erleichtern und verifizieren die Zuordnung zu verschiedenen Polymergruppen und deren Lackproduzenten. Durch Vergleich der vorgefundenen Lösemittelkomponenten mit den Chromatogrammen der Zulassungsprüfung untersuchten Referenzmaterialien, kann auch der Einsatz nicht erlaubter Universal- und Nitroverdünnungen nachgewiesen werden. Sowohl die lösemittelfreien Epoxidharzsysteme (Restlösemittelgehalt <1 M-%), als auch die feuchtigkeitshärtenden 1K-PUR-Systeme bzw. normalhärtenden 2K-PUR-Systeme sind für den Einsatz von Universalverdünnern und die daraus resultierenden Aushärtefehler (Bild 2) besonders sensibel.

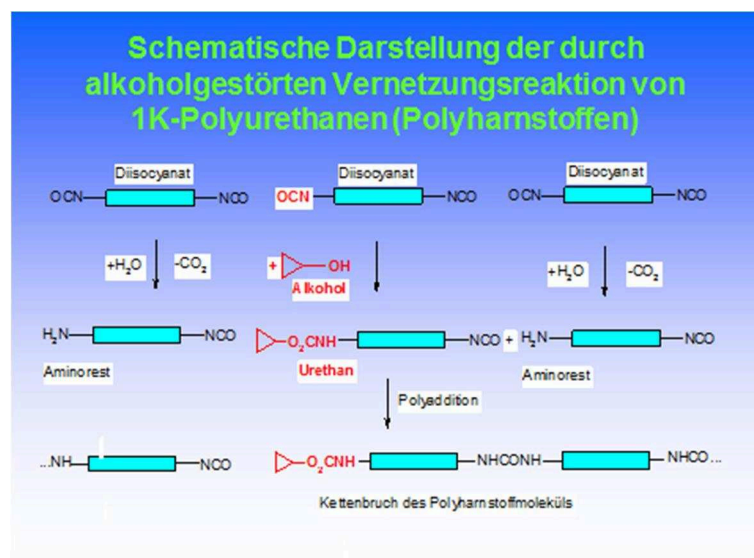


Bild 2: Schematische Darstellung der Vernetzungsfehler durch alkoholhaltige Universalverdünner bei der feuchtigkeitsbedingten Aushärtung von 1K-PUR-Beschichtungsstoffen

Der Nachweis erhöhter Lösemittelgehalte ist durch mehrmalige Gleichgewichtseinstellung und anschließende GC-Messung halbquantitativ möglich und erlaubt damit Aussagen beim Schadensbild der Lösemittelretention, welches meist mit der Ausbildung wassergefüllter Blasen und der Delamination (Ablösung) der Deckschicht vom Stahlsubstrat oder von der Zinkstaubgrundierung verbunden ist.

Bild 3 gibt das Schadensbild einer solchen Lösemittelretention am Beispiel einer „verdünnergeschädigten“ Epoxidharzbeschichtung an dem Drehsegmenttor der Hauptschiffahrtsöffnung des Emssperwerkes wieder. Mit Hilfe der HS-Gaschromatographie konnte bei diesem Schadensfall noch im Blasenwasser befindliche, polare Lösemittel wie Isobutanol, Methoxypropanol, Methylisobutylketon und m-Xylol festgestellt werden.



Bild 3: Ausbildung wassergefüllter Blasen auf einer lösemittelgeschädigten Epoxidharz-Stahlwasserbaubeschichtung durch Lösemittelretention

In Bild 4 wird die Erhöhung der zeitlichen Wasseraufnahme einer Epoxidharzbeschichtung mit 1700 µm Gesamtschichtdicke in synthetischem Meerwasser bzw. destilliertem Wasser graphisch darstellt. Hierbei bewirken die, durch Universalverdünnerzugabe erhöhten Restlösemittel eine gesteigerte Wasserdiffusion und fungieren als sogenannte „Wasserbrücke“ zum Baustahl. Bei der untersuchten Epoxidharzbeschichtung kam es nach einer Wasserlagerung von 550 Stunden in Meerwasser zur Ausbildung feiner Mikrorisse über die gesamte Beschichtungsoberfläche.

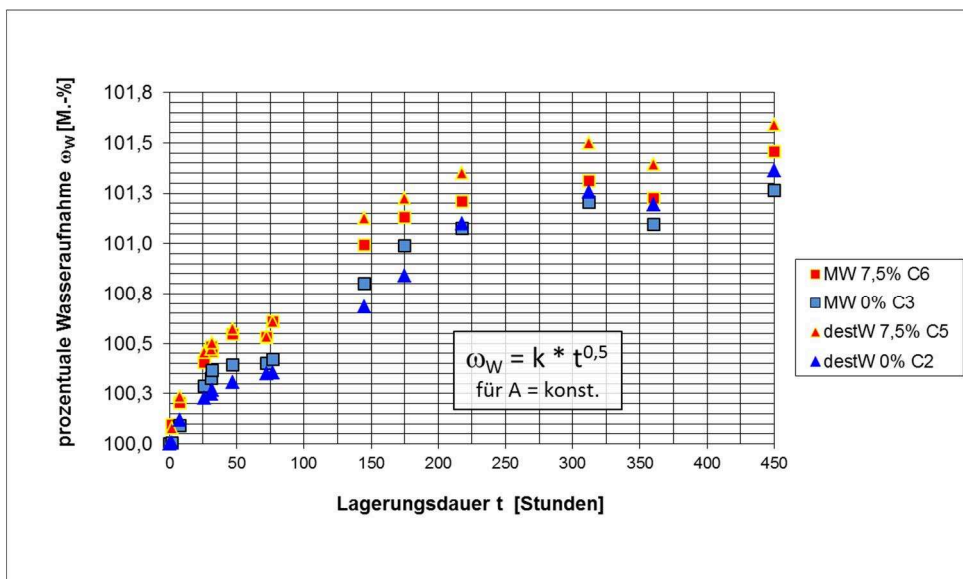


Bild 4: Zeitlicher Verlauf der Wasseraufnahme einer Epoxidharzbeschichtung ohne bzw. mit Verdünner-Zugabe (0 M.-% bzw. 7,5 M.-% Universalverdünner) in Meerwasser (MW) und destilliertem Wasser (destW)

Darüber hinaus wirken viele schwerflüchtige Verdünnerkomponenten und vorhandener Benzylalkohol als Weichmacher und bleiben über lange Zeiträume im Beschichtungssystem eingelagert und heaspace-gaschromatographisch nachweisbar (Polyurethane: 1 bis 2,5 Jahre und Epoxidharze 3 bis 7,5 Jahre). Das Schadensbild der Lösemittelretention mit Blasenbildung (ggf. mit Delamination) tritt vor allem bei übermäßiger Verdünnerzugabe, hohen Überschichtdicken, zu kurzen Überarbeitungszeiträumen und zu rascher anschließender Wasserbeanspruchung.

Wie durch einen Schadensfall nach Vollerneuerung der Korrosionsschutzbeschichtung in den Grundablassrohren einer Talsperren festgestellt wurde, können lösemittelhaltige Epoxidharzsysteme bei kurzen Trocknungsintervallen in Kombination mit niedrigen Bauteiltemperaturen (Beschichtung im Winter) und einer erhöhten Umgebungstemperatur (durch Einhausung am Rohreingang mit externer Klimatisierung), ebenfalls größere Mengen Lösemittel im Beschichtungssystem verbleiben und bei der anschließend Dauerbelastung mit Wasser zu einer drastischen Bildung wassergefüllter Blasen führen.

2. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Mit Hilfe dieses Verfahrens kann das Absorptionsverhalten sowohl anorganischer als auch organischer Stoffe für Infrarotstrahlung in einem Banden-Spektrum bestimmt und dargestellt werden. Von dem fachkundigen Personal können auf Grund der Bandenlage, direkte Rückschlüsse auf die vorhandenen Molekülgruppen und damit auf die Stoffzusammensetzung bzw. den Bindemitteltyp getroffen werden. Ebenso können Aushärtefehler bei Beschichtungssystemen über den Vergleich des Probespektrums mit einem Referenzspektrum nachgewiesen werden (fingerprint). Bei PUR-Systemen können leicht nicht abreagierte Restisocyanatgehalte bzw. bei Epoxidharzen noch vorhandene Epoxigruppen detektiert werden. Auch eine nachfolgende Carbamatisierung durch ein falsches Mischungsverhältnis (übermäßiger Einsatz von Aminhärter) kann durch das Auftreten neuer Carbamatbanden im Bereich von 3336, 2204, 1411, 938, 693 und 647 cm^{-1} nachgewiesen werden (Bild 5).

Meist können auch neben der Polymerart und Bindemitteltyp auch Aussagen über eingesetzte Füllstoffe (Calcit, Quarz, Zinkphosphat und Schwerspat) gemacht werden. Auftretende Korrosionsprodukte wie Rotrost (Goethit, Lepidokrokit, Akaganeit + Magnetit), Zinkweißrost (Zinkhydroxycarbonat), Zinksalzbadschlacke (Zinkhydroxychlorid), Brochantit und Oxidschichten können ebenfalls mit Hilfe der FTIR leicht charakterisiert und auf ihre vorhandenen Mineralphasen untersucht werden. Ebenso können erhöhte Wassergehalte in den Polymerproben nachgewiesen werden, welche bei Lösemittelretention hervorgerufen werde.

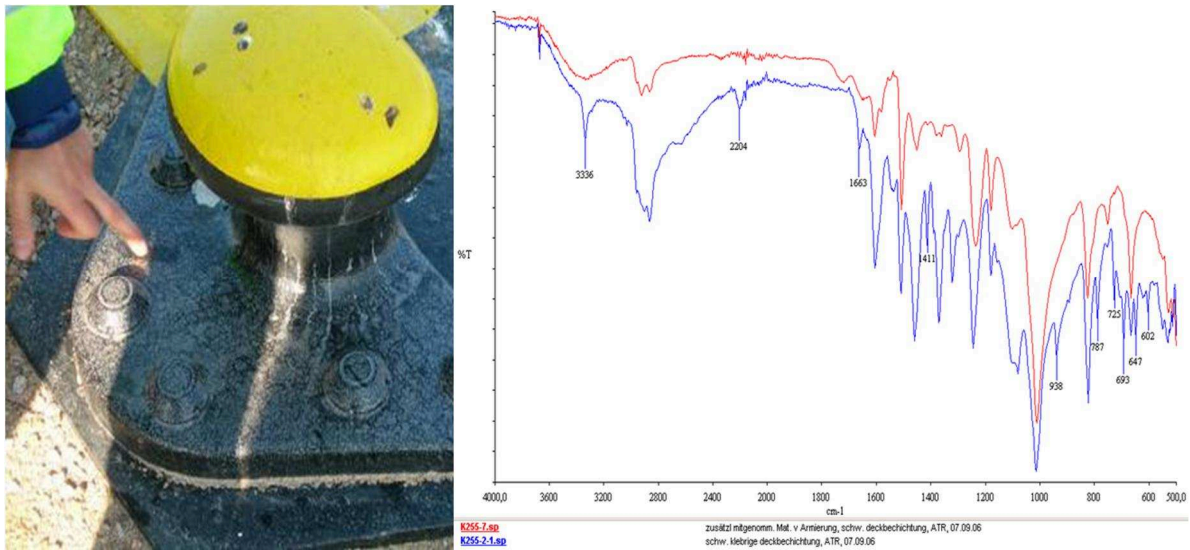


Bild 5: FTIR-Spektren Vergleich einer normal ausgehärteten Epoxidharzbeschichtung aus dem Stahlwasserbau (rot) mit schadhaftem Beschichtungsmaterial einer Schleierbildung durch Carbamatisierung (blau) an einem Poller.

3. Thermogravimetrie (TG-DSC)

Bei der kombinierten Messung von Thermogravimetrie (TG) und Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) können über einen weiten Temperaturbereich (20 bis 1.400 °C) das Zersetzungsverhalten, die Pyrolyse oder Verbrennung, je nach angewandtem Schutzgas, für unterschiedlichste Materialien und Stoffe untersucht werden. Durch die Kombination eines sehr feinregulierten und rasch aufheizbarem Widerstandsofen (dT/dt bis 25 °C/min) mit einer sehr genauen Waage können spezifische Massenverlustkurven mit charakteristischen Zersetzungstemperaturen ($dm/dT = \max$) ermittelt werden. Daneben können durch die parallele DSC-Messung, simultan stattfindende exotherme bzw. endotherme Prozesse nachgewiesen werden. So können neben der Bestimmung von Restlösemittel-, ungebundenem Aminhärter-gehalt und Glührückstand, auch Aussagen über den Quarzgehalt von Stahlwasserbaubeschichtungen durch dessen endotherme Hochtemperaturumlagerung bei 573 °C getroffen werden. Auch herstellerepezifische Füllstoffe mit einer markanten Zersetzungstemperatur wie z. B. Calcit, können die Produktzuordnung erleichtern. Schwankungen im Glühverlust (anorganischer Verbrennungsrest) können zum Nachweis von Mischungsfehler bei zweikomponentigen Beschichtungsstoffen herangezogen werden.

Die Untersuchung des Polymertyps einer Beschichtung kann auch durch qualitative Nachweisreaktionen, wie der Beilsteintest (Polyvinylacetat, PVC-Copolymerisate, Chlorkautschuk), Swanntest (Epoxidharze), Isonitritest (Polyurethane) und die Monochloressigsäurereaktion (Polyacrylate, Vinylester, Polyurethane) ergänzt werden. Die Detektion von Verunreinigungen der Stahloberfläche kann durch verschiedene qualitative und quantitative Tests wie der Bestimmung der spezifi-

schen elektrischen Leitfähigkeit von Wischtuch- und Eluatuntersuchungen, dem Bresle-Test und dem Fettrot-Test nach DIN Fachbericht 28 erfolgen.

Schadensanalytik im Aktiven Korrosionsschutz beim Einsatz galvanischer Anoden oder stationären Gleichrichter-Fremdstromanlagen

Während sich bei den galvanischen Anoden die Funktionalitätsprüfung auf die zeitliche Kontrolle der noch vorhandenen Anodenmasse, der effektiven Verteilung und die Prüfung der geschweißten oder geschraubten Kontakte beschränkt (Bild 6), sollte bei einer Fremdstromanlage, am besten ein Überwachungsvertrag mit einer Fachfirma, welche in definierten Abständen eine Funktionsprüfung der Anlage mit Potenzialverlaufsmessungen über das Bauwerk durchführt (siehe Merkblatt MKKS 2014) abgeschlossen werden. Bei anspruchsvolleren Anlagen kann die zeitliche Entwicklung der Potentiale und lokalen Stromverbräuche überwacht werden. Darüber hinaus kann, während des laufenden Betriebs bzw. bei der Bauwerksinspektion, der Zustand der Anlagenbauteile auf Schäden (abgeknickte Kabel, Blasenbildung, kathodische Delamination, zugesetzten Fremdstromanoden und Bezugselektroden) hin überprüft werden.

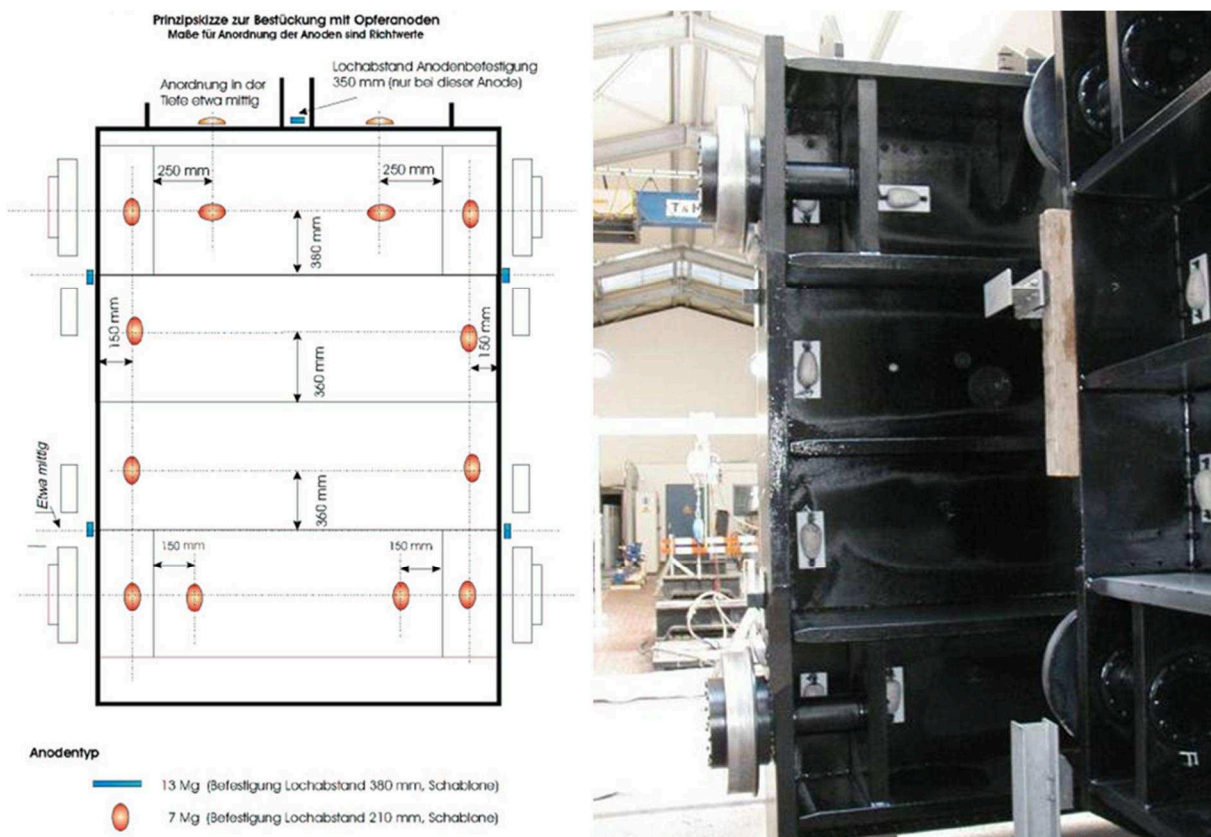


Bild 6: Anbringung und Verteilung von galvanischen Magnesiumanoden an einem Rollschütz mit Edelstahlrollen und -achsen

Bei der Auslegung des Stahlbauteiles bleibt normalerweise die Korrosion unberücksichtigt und sollte eigentlich nicht auftreten. Tritt Korrosion an Stahlsubstrat einhergehend mit Querschnittsverminderung, Oberflächenaufrauung, Verschärfung des Kerbfalles, ggf. mit Mikrorissbildung und einer Versprödung des Werkstoffes auf, so stellt diese eine Reduzierung der Standsicherheit bzw. Gebrauchstauglichkeit dar. Diese Reduzierung der Lebensdauer kann durch die Bestimmung entsprechender Wöhler-Kurven nachgewiesen werden. Deshalb sollten Korrosionserscheinungen (Bimetallkorrosion, Rotrostbildung, abgängige Beschichtung u. a.) protokolliert und so schnell als möglich im Rahmen einer „Smart Repair“-Maßnahme oder durch eine Vollerneuerung in Stand gesetzt werden. Solche „Smart Repair“-Maßnahmen wie das Anbringen einer gewässerspezifischen galvanischen Anode oder das lokale Ausbessern (Versiegeln) von schadhaften Beschichtungsstellen durch feuchtigkeitshärtende 1K-Polyurethansysteme (Bild 7) bei minimaler Oberflächenvorbereitung, sind dazu geeignet vorhandene Korrosionssituationen schnell und kostengünstig, für einen gewissen Zeitraum zu entschärfen.

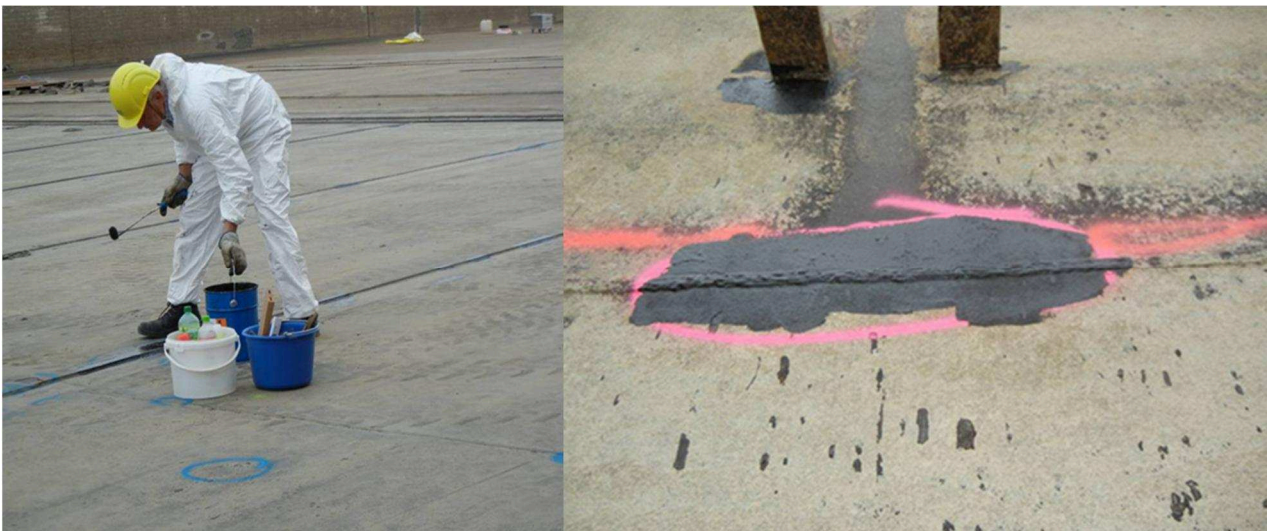


Bild 7: Smart-Repair durch lokales Ausbessern von Schadstellen mit einem feuchtigkeitshärtenden 1K-Polyurethansystem