

Stahlwasserbauwerk mit Beschichtungsschäden

Text, Bilder, Grafiken und Tabellen **Günter Binder**

Die Beschichtung eines Kanalbrückentroges des Main-Donau-Kanals wies Schäden in Form von Blasenbildung mit alkalisch-wässriger Füllung auf. Untersuchungen vor Ort und im Labor entlasteten den Applikateur. Als mögliche Ursachen kommen eine falsch formulierte Grundbeschichtung und/oder ein fehlerhafter Betrieb der Kathodenschutzanlage infrage.



Abb. 1: Rednitztalbrücke am Main-Donau-Kanal (MDK).

Die Vorbereitung der Troginnenfläche der nahe Nürnberg (D) gelegenen Rednitztalbrücke (Abb. 1) von 9400 m² war gemäss den Schutzmassnahmen einer Teer- und Asbestbaustelle durchgeführt worden. Darauf erfolgte eine zweischichtige Neubeschichtung.

Bei der Überprüfung des Bauabschnitts A1 im Jahr 2015, also nach einjährigem Betrieb, war die Beschichtung vollkommen in Ordnung. Nach Applikation des Bauabschnittes A2, ebenfalls 2015, wurde die elektrochemische Kathodenschutzanlage in Betrieb genommen. Im Zuge der Gewährleistungsinspektion im April 2019 traten dann Schäden in Form von Blasenbildungen mit Durchmesser von 0,5 bis 2 cm zutage.

Autor Dr. rer. nat. Günter Binder war früher für die deutsche Bundesanstalt für Wasserbau tätig und ist heute selbstständiger Experte in Straubenhardt (D).

Das eingesetzte Beschichtungssystem besteht aus einer Grundbeschichtung (zinkstaubhaltiges Epoxidharz, SikaCor Zinc R) und einer Deckbeschichtung (Epoxidharz, SikaCor SW 500, lösemittelfrei). Es wies zum Zeitpunkt der Ausführungen 2014 und 2015 eine Zulassung der deutschen Bundesanstalt für Wasserbau für den Einsatz zum Korrosionsschutz von Stahlwasserbauten auf.

Gute Ausfuhrungsdokumentation

Die Eigenüberwachung der ausführenden Arbeitsgemeinschaft wurde während der Ausführungsphasen dokumentiert, der auftraggebenden Wasser- und Schifffahrtsverwaltung zeitnah übergeben und von dieser ohne Reklamationen bestätigt. Der Auftraggeber hatte zudem einen von ihm bestellten Ausführungsüberwacher eingeschaltet, der ebenfalls keine Beanstandung hinsichtlich der Applikation hatte.

Dies wurde in den Aktennotizen zu den verschiedenen gemeinsamen Begehungen und Erörterungen aller Beteiligten bestätigt: «... die Verarbeitungsbedingungen waren gut, durch den Überwacher waren keine Fehler in der Verarbeitung durch die ausführende Firma festzustellen.»

Stand des Wissens

Die im Zuge der Gewährleistungsinspektion 2019 beanstandeten Blasen der Beschichtung enthielten Flüssigkeit und sie waren mehr oder weniger unsystematisch am Trogboden verteilt. Grund-

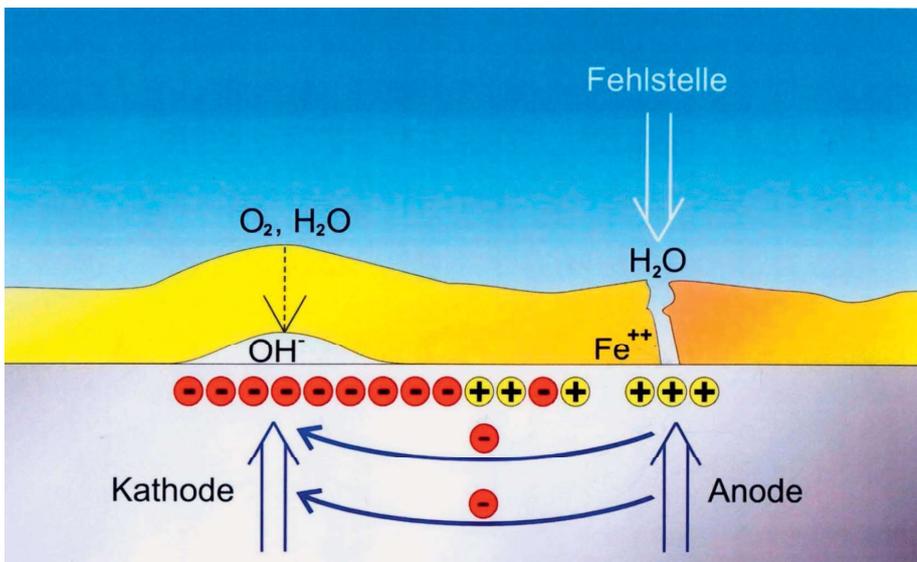


Abb. 2: Blasenbildung im Kanalbrückentrog. Zusammenspiel von anodischer und kathodischer Reaktion: $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 (\text{OH}^-)$.

sätzlich gibt es vier verschiedene Möglichkeiten der Entstehung von Blasen mit ihren jeweiligen Charakteristika:

- Blasen durch Lösemittelretention entstehen, wenn Lösemittel der Beschichtung nicht entweichen können und sich zum Beispiel beim Erhitzen der Oberfläche, etwa durch Sonneneinstrahlung, ausdehnen.
- Bei Beschichtungsfehlern treten anodische Blasen auf, die auf volumenvergrößernde Rostprodukte des Stahlsubstrats zurückzuführen sind (Abb. 2).
- Kathodische Blasenbildung wird an Stellen, an denen am Stahlsubstrat eine sogenannte kathodische Umsetzung abläuft, erzeugt. Der pH-Wert ist dabei immer höher als 7, also basisch beziehungsweise alkalisch (Abb. 2).
- Die Osmose verursacht ebenfalls Blasen in der Beschichtung. Die Beschichtung stellt hierbei eine semipermeable (halbdurchlässige) Wand dar, durch die Wasser eindiffundiert und die Salze so weit verdünnt, bis diese der Flüssigkeitsumgebung entsprechen.

Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchungen der Beschichtung insgesamt basierten auf der Auswertung der Überwachungsprotokolle, auf Beobachtungen und Messungen vor Ort sowie auf der Analytik der Beschichtungsproben im Labor. Hier nun die Ergebnisse dieser Untersuchung:

Die Beschichtung ist durch eine weiträumig verteilte Blasenbildung über die beiden Arbeitsabschnitte A1 und A2 hinweg gestört, was ihre Korrosionsschutzwirkung beeinträchtigt (Abb. 3a). Tendenziell sind im Abschnitt A2 und an den Rändern beziehungsweise in Nähe der Brückenwiderlager mehr Blasen vorhanden. In den blasenfreien beziehungsweise ungestörten Bereichen macht die Beschichtung optisch einen insgesamt guten Eindruck.

In Blasen, in denen noch eine Flüssigkeitsfüllung vorfindbar ist (Abb. 3b), wird vor Ort mit einem Kombi-Lackmuspapier ein pH-Wert von 12 bestimmt. Die olfaktorische Prüfung der Blasenflüssigkeit erbringt keinerlei Hinweise auf gewisse Inhaltsstoffe wie zum Beispiel organische Lösemittel.

Proben einsammeln

Darüber hinaus sammelt der Autor in seiner Eigenschaft als Prüfer verschiedene Proben von Beschichtungen ein, die er durch leichtes Abheben gewonnen hat, sowie Proben, die durch die alkalische Blasenflüssigkeit verändert oder angegriffen worden sind.

Das in den Jahren 2014 und 2015 applizierte Beschichtungssystem weist die entsprechende Produktfarbe (grauweiss) auf und zeigt ein weitgehend ebenes, glattes Erscheinungsbild sowie in den schadensfreien Bereichen eine erhebliche Konsistenz, ohne spröde zu wirken. Der Test ist mit einem Schlaggerät erfolgt.

Die Bestimmung der Schichtdicken (*Dry Film Thickness, DFT*) am gesamten Schutzsystem wie auch an der Grundbeschichtung erfolgt vor Ort mit magnetinduktivem Messverfahren. Im jeweiligen Messwert ist dabei die magnetinduktive Miterfassung der Rautiefe enthalten, die mit $25 \pm 10 \mu\text{m}$ anzusetzen ist (vergleiche ISO 19840).

Die Ausschreibung erlaubte, im Unterschied zur ISO 12944, nur die zweifache DFT. Ebenfalls in diesem Rahmen liegen die gemessenen Werte der Grundbeschichtung (Soll: 75 bis 125 μm).

Prüfung des Haftverbundes

Die Prüfung des Haftverbundes erfolgt mit zwei verschiedenen Verfahren. Die Kreuzschnitte werden mit einem robusten Tapetenmesser entsprechend der ISO 16276-2 ausgeführt. Dazu kommen Abreissprüfungen mit einem Haftabzugsgerät am Trogboden entsprechend ISO 16276-1.

Die erzielten Absolutwerte mit über 5 MPa beziehungsweise N/mm² liegen dabei sogar höher als jene, die bei Laborprüfungen gefordert sind. Das Bruchbild zeigt einen Kohäsionsbruch im oberen Bereich der Grundbeschichtung an (Tabelle 1).

Grauweisse Flecken

Auffällig ist, dass sich die Deckbeschichtung, meist mit Resten der Grundbeschichtung, in der Umgebung von Blasen relativ einfach, das heisst ohne Kraftaufwand, abheben lässt. Darüber hinaus



Abb. 3a: Typisches Schadensbild in A2.



Abb. 3b: Gekappte Blase in A2 (Ø~20 mm) mit grauweißen Zonen.

zeigen sich an diesen freigelegten Flächen grauweiße Flecken, Zonierungen beziehungsweise Ablagerungen (Abb. 3b).

Untersuchungen im Labor

Da keinerlei Referenzmaterial/Fingerprints der Zulassungsprüfung des Beschichtungsmaterials zur Verfügung steht, erfolgt die Untersuchung der Proben mit gezielt ausgewählten analytischen Laborverfahren.

Die Untersuchungen mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) zeigen Absorptionsbanden, die einem Beschichtungsmaterial wie dem eingesetzten SikaCor SW 500 mit sehr guter Übereinstimmung entsprechen, auch auf der Unterseite (Abb. 4). Alle wesentlichen Absorptionsbanden lassen sich zuordnen und die restlichen Absorptionsbanden sind auf (nicht vorgesehene) Veränderungen des Beschichtungsstoffes zurückzuführen. Zusätzlich lassen sich Fettsäuren und deren Salze, nämlich Zink- und/oder Kalzium-Seifen beziehungsweise Karboxylate, als Abbauprodukte des Epoxids nachweisen.

Vollkommene Durchhärtung

Die EDX-Analytik (Rasterelektronenmikroskop mit Equipment zur Elementbestimmung) bestätigt diesen Befund durch den Nachweis von Zink und Kalzium in den (weissgrauen) Ablagerungen in der Trennschicht.

Die DSC-Untersuchung (Differential Scanning Kalorimetrie) dient der Über-

prüfung der Beschichtungsproben mittels Heizläufe auf Rest-Reaktivität beziehungsweise zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur (Tg). Hierbei stellt sich eine für ausgehärtete Reaktionsharze wie zum Beispiel Epoxide übliche Temperatur von zirka 50 bis 51 °C ein, wobei keinerlei Energiefreisetzung festzustellen ist. Das spricht ebenfalls für eine vollkommene Durchhärtung des Materials.

Gaschromatografie (GC-MS) dient der Untersuchung der Blasenflüssigkeiten hinsichtlich der organischen Lösemittel. Es kann lediglich ein Lösemittel (1-Methoxy-2-Propanol) in geringer Konzentration detektiert werden. Dieser Glykolether gilt mit einem Siedepunkt von 120 °C als sogenannter Hochsieder, ist also relativ refraktär und verbleibt nach dem Aushärten noch relativ lange in der Beschichtung.

Anionen und Kationen

Zur Untersuchung der Blasenflüssigkeit auf Anionen und Kationen kommt die Ionenchromatografie (IC) zum Einsatz. Neben den erwarteten Alkalien (K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++}) ist Ammonium (NH_4^+) nachweisbar. Üblicherweise vorkommende Anionen (F^- , Cl^- , NO_3^- und SO_4^{--}) runden das Bild ab. Ferner weist eine weitere Untersuchung Zn^{++} mittels ICP-OES nach. Dies ist durchaus zu erwarten gewesen, da die hohe Hydroxid-Konzentration zu einer Auflösung von Zinkpartikeln der Grundbeschichtung führen musste. Ablagerungen auf den Unterseiten der

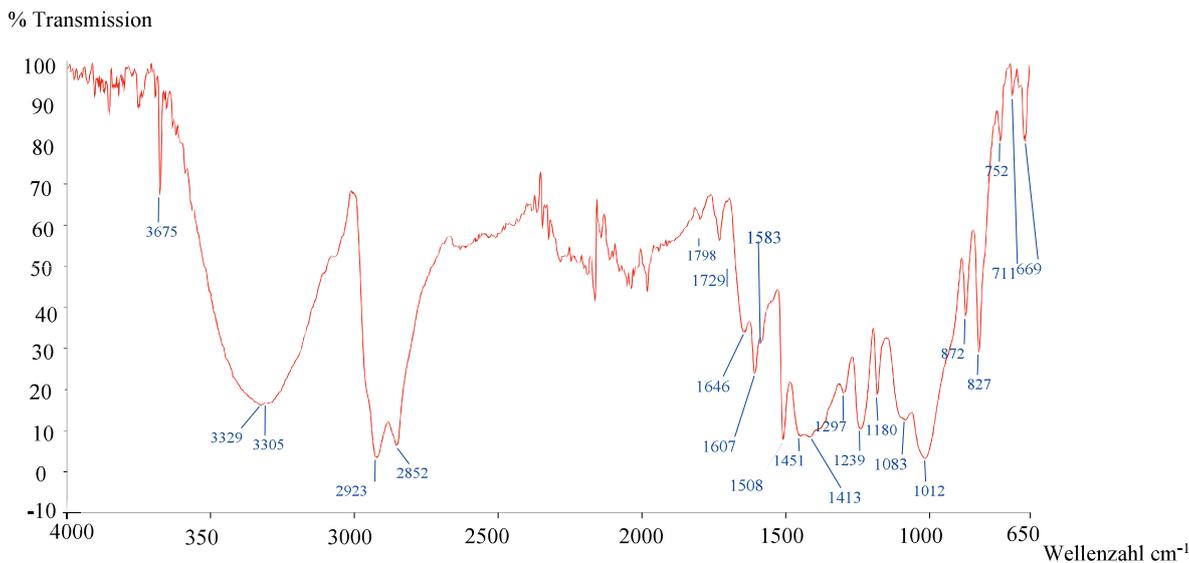


Abb. 4:
IR-Spektrum der
Deckbeschichtung.

Deckbeschichtungsproben zeigen in einer Energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Analyse (EDX) darüber hinaus ebenfalls Zinkanteile, die auf Zinkmigration und -ausfällung hinweisen, was wiederum auf die Auflösung von Zinkstaubpartikeln der Grundbeschichtung zurückgeführt werden muss.

Beurteilung und Diskussion

Während der Begehung hat die konsistente Beschichtung in den ungestörten Bereichen einen optisch guten Eindruck gemacht. Unter dem Mikroskop zeigen sich nun keine Hohlstellen beziehungsweise sogenannte Nadelstiche. Da ferner keine Rostpusteln vorhanden sind, kommt eine anodische Blasenbildung infrage.

Darüber hinaus sind die Lösemittelgehalte in den Blasenflüssigkeiten so gering, dass sie nicht als Ursache der Blasenbildung durch Lösemittelretention betrachtet werden können. Gleichzeitig ist damit sichergestellt, dass es sich um keine Fremdlösemittel handelt. Dies entspricht der Feststellung in den Überwachungsprotokollen, dass bei der Ap-

plikation des Materials die Vorgaben der Trocknungs-, Verarbeitungs- und Überarbeitungszeiten eingehalten worden sind. Es wird darin auch darauf hingewiesen, dass auf der Baustelle dank Klimatisierung ständig eine Temperatur von $\geq 20\text{ °C}$ herrschte. Die Trockenfilmdicken des Gesamtsystems wie auch der Grundbeschichtung liegen in den vorgegebenen Bereichen. Der Einfluss der Rautiefe ist gemäss ISO 12944 beziehungsweise ISO 19840 in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen.

Die Haftung der Beschichtungen untereinander und auf dem Stahlsubstrat ist für Baustellenverhältnisse sehr gut und übertrifft die Anforderungen (Abreisswert $\geq 5\text{ MPa}$ bzw. N/mm^2 sowie Kreuzschnittkennwert ≤ 2) meist deutlich. Zudem werden überwiegend die günstig zu bewertenden Kohäsionsbrüche nachgewiesen.

Grosse Stabilität der Beschichtung

Die Beschichtung insgesamt ist von guter Konsistenz und zeigt in den Laborprüfungen ein gut ausgehärtetes Material entsprechend der Ausschreibung:

Die Absorptionsbanden der IR-Spektren zeigen keine Stoffe an, die auf nicht ausreagierte Edukte der Beschichtung hinweisen.

Diesen Befund bestätigt die Differentialthermoanalyse (DTA) mit dem Nachweis einer grossen Stabilität der vorliegenden Beschichtung: Es ist keine Restreaktivität feststellbar und gleichzeitig bleibt der Glasübergangspunkt bei für Epoxid typischen 50 bis 51 °C ausserordentlich stabil.

Das in der Blasenflüssigkeit beider Arbeitsabschnitte nachgewiesene Lösemittel 1-Methoxy-2-Propanol ist eine originäre Rezeptur-Beimischung. Davon ist nur ein geringer Anteil ermittelbar. Die gemessene Alkalität der Blasenflüssigkeit mit pH-Werten von 9 bis 12 weist auf kathodische Blasenbildung hin. Weitere, in den Ausgangskomponenten Harz und Härter vorhandene Lösemittel (Xylol, Ethylbenzol und C9-Aromaten) sind nicht mehr zugegen. Sie konnten also vor dem Aufbringen der Deckbeschichtung verdampfen. Naheliegend ist daher eine schädigende Hydroxid-Bildung mittels kathodischer Umsetzung (s. Abb. 2)

Tabelle 1: Resultate der Untersuchungen vor Ort

Lokalität	DFT [μm]	n	Anmerkung	Haftung		Anmerkung
				Abreissstest	Kreuzschnitt	
Bauabschnitt A2	700–850	>10	DFT _{ges.}	5,2–7,2 MPa	Kennwert 1–2	Kohäs.bruch
Bauabschnitt A2	90–130	>10	GB	8,4–9,7MPa	Kennwert 0–1	Kohäs.bruch

Ausführung i.J. 2015, Prüfung am 10. April 2019); Kohäs.bruch = Kohäsionsbruch (> 50% in der Schichtlage)

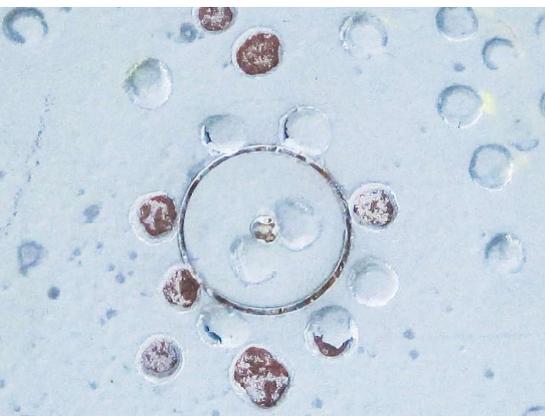


Abb. 5: Typisches Schadensbild einer Beschichtung nach dem KKS-Test: Rote Grundbeschichtung verbleibt auf dem Stahlsubstrat.

durch die KKS-Anlage, welche die dazu nötigen Elektronen in Überschuss lieferte. Das nahezu durchgängige Schadensbild auf der Kanalbrücke entspricht zudem den Schadensbildern von Prüfplatten nach dem KKS-Test im Labor (Abb. 5).

Erklärung gefunden

Trotz der Schadstellen ist die Grundbeschichtung des Troges im Wesentlichen auf dem Stahlsubstrat haften geblieben. Da das Zink der Grundbeschichtung eine metallene Leitfähigkeit besitzt, ist es allerdings plausibel, dass der Elektronenumsatz zur Hydroxid-Bildung auch dort ablaufen konnte. Zudem ist eine Diffusion von OH-Ionen in Richtung Deckbeschichtung nicht auszuschliessen.

Eine Erklärung für relativ grossflächige Entschichtungen in der Umgebung von Blasen ist gefunden: Die stark alkalische Blasenflüssigkeit migrierte im oberen Teil der Grundbeschichtung beziehungsweise an der Grenzfläche Grund-/Deckbeschichtung. Das störte den Haftverbund innerhalb der Grundbeschichtung wie auch an der Grenzfläche. Mitgeführte Ionen lagerten sich in Form von grauweissen Salzausfällungen ab.

Hinsichtlich der beurteilten Kontrollflächen am gesamten Bauwerk nach ISO 12944, Teil 7, gilt zunächst die Schlussfolgerung, dass die dort aufgetretenen Mängel ursächlich auf das Beschichtungssystem zurückfallen müssten.

Im Ausnahmefall konnte jedoch eine unvorhergesehene Belastung die Ursa-

che des Versagens der Beschichtung sein. Zu denken ist an eine zu hohe Potenzialabsenkung durch die Kathodenschutzanlage beziehungsweise zu hohe Stromdichten auf das Bauwerk oder an eine zu frühe Zuschaltung der Kathodenschutzanlage vor der Beendigung der Vernetzung der eingesetzten Polymere.

Würden hingegen lediglich am Kanalbrückentrog, also nicht an den Kontrollflächen, Mängel in der Beschichtung auftreten, so würde die Fehlerursache in der Ausführung liegen (siehe auch Merkblatt 405, Stahl-Informations-Zentrum, 2005).

Schlussfolgerungen

Die vom Auftraggeber reklamierten Beschichtungsschäden sind auf dessen Anlass hin intensiv untersucht worden. Die Aktennotiz auf Basis der Ausführungsüberwachung macht klar, dass «zu keiner Zeit Abweichungen von den Verarbeitungsvorgaben/-richtlinien seitens der ausführenden Applikateure festgestellt» worden seien. Das liess sich tatsächlich mit Hilfe verschiedener Untersuchungsmethoden belegen.

Die Fehlerursache konnte dementsprechend entweder in der zusätzlichen Belastung durch die Kathodenschutzanlage oder in der mangelhaften Qualität der Grundbeschichtung (Zn-Gehalt!?) liegen. ■