



Nordufer des Oberen Wöhrer Sees in Nürnberg, im Hintergrund ist der Business Tower Nürnberg zu erkennen. Der See und die Ufer sind als Landschaftsschutzgebiet ausgewiesen. Bild: Buendia22

Korrosionsuntersuchungen an einer Wehranlage

Text und Bilder **Günter Binder**

Bei der Inspektion einer Wehranlage wurden erhebliche Lochfrassbildungen an den Ankerlaschen des Notverschlussystems festgestellt. Eine erneute Inspektion sechs Jahre später identifizierte zwei Hauptursachen: Mikrobiell Induzierte Korrosion (MIC) und die Bildung von Elementen durch Mischkonstruktionen (Schwarz-/Weisstahl). Der Korrosionsprozess hatte sich aber verlangsamt, was mit der mechanischen Reinigung der MIC-betroffenen Stellen zusammenhing. Für die Neukonstruktion wurde eine Materialvereinheitlichung empfohlen

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

Der Wöhrder See in Nürnberg (D) wird durch das aufgestaute Wasser der Pegnitz mittels eines sogenannten Dachwehrs mit 22,5 m Länge und 3 m Höhe zur Stauhaltung gebildet (Abb. 1, Seite gegenüber). Zur Trockenlegung beziehungsweise Revisionsstellung sind Dammbalkenverschlüsse vorgesehen. Diese werden über 14 Gelenkstützen aufgestellt, die mit Ankerlaschen, welche im Beton eingelassen und mit Stahlbolzen verbunden sind.

Im Bereich der Ankerlaschen wurde bei einer Taucherinspektion im Jahre 2012 eine enorme Lochkorrosion festgestellt. Die Abrostung betrug damals bis zu 10 mm (Abb. 2), wenn man von einer Ausgangsstärke von 15 mm ausgeht. Betroffen sind die Bohrungen der Laschen wie auch die gerundeten Schenkel («Gabeln») sowie die Stützen selbst (Abb. 3).

Ziel der im Jahr 2018 folgenden Untersuchungen war es, die Ursachen der Korrosion zu ermitteln, wobei der Fokus auf den Sanierungsarbeiten und der Gestaltung der zukünftigen Notverschlussanlage lag.

Untersuchungen und Probennahme

Im Rahmen einer erneuten Inspektion entnahmen Taucher Wasser-, Rost-, Schlamm- und Materialproben im Unterwasserbereich der Wehranlage. Weitere Bauteile der Notverschlussanlage wurden auf dem Bauhof Nürnberg inspiziert. Der Bauhof Nürnberg ist für die Wartung und Reparatur der elektro- und maschinentechnischen Anlagen des Wasserstrassen- und Schifffahrtsamtes Donau MDK verantwortlich.

Die Bolzen zeigten dabei, im Unterschied zu den Ankerlaschen aus Baustahl, keinerlei Materialabtrag (Abb. 4), sondern lediglich Flugrost beziehungsweise geringen Abrieb. An den Stützen mit Doppel-T-Trägerform sind die korrosiven Abträge besonders in Nähe der Gelenke beziehungsweise Bolzen ausgeprägt. Die Probe der einbetonierten Ankerlasche wurde mit einer hydraulisch angetrie-

benen, mit Korund belegten Trennscheibe gewonnen (Abb. 5). Wasserproben füllte man in PE-Flaschen ab (Abb. 6).

Resultate der Laboruntersuchungen

Die Wasserproben wurden kühl gestellt und bereits zwei Tage nach der Entnahme beim Karlsruher Institut für Technologie untersucht. Das Wasser des Wöhrder Sees hat eine für Binnengewässer (vgl. Donau, Main) übliche elektrische Leitfähigkeit von 536 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (entspricht einem elektrischen Widerstand von 1866 $\Omega \cdot \text{cm}$). Auffallend ist der relativ hohe, aber unkritische pH-Wert von 8,2.

Mittels Ionenchromatographie wurden die Konzentrationen von Chlorid (~ 31 mg/l), Nitrat (~ 15 mg/l) und Sulfat (~ 25 mg/l) bestimmt. Die Werte für den gesamten organischen Kohlenstoffgehalt (TOC) und für den gelösten organischen Kohlenstoffgehalt (DOC) liegen in Stützennähe bei jeweils rund 2 mg/l und sind somit als niedrig beziehungsweise unauffällig einzuordnen, wie auch die angeführten Konzentrationen der Ionen.

Überprüfung auf Organismen

Beim auftraggebenden Wasserwirtschaftsamt wurden ferner eine Überprüfung auf Organismen durchgeführt und Bakterien der Gattung *Beggiatoa* gefunden, die Sulfid speichern beziehungsweise für den weiteren Kreislauf oxidieren. Neben dieser

Eigenschaft trägt *Beggiatoa* auch zur Bildung des Biofilms bei, der Bakterien vor der (zerstörerischen) Sauerstoffzufuhr abschottet.

Darüber hinaus wurden Kolonien von Kieselalgen (Diatomeen), teilweise von Calcit umwachsen, mit dem REM/EDX nachgewiesen (Abb. 7 unten). Der Einfluss auf die Korrosion lässt sich nicht ohne Weiteres bewerten. Auffällig ist, dass Diatomeen generell häufig in Regionen mit aktiver Korrosion auffindbar sind.

An den Stahlankerlaschen (aus Baustahl) und deren Umgebung konnten Sedimentproben gewonnen werden. Mittels Röntgenbeugung (Diffraktometrie) wurden dabei folgende Minerale bestimmt: Calcit, Feldspat, Illit/Muskovit sowie Smektit/Chlorit und Kaolinit. Derartige Mineralensembles sind für Gewässer nicht ungewöhnlich und entsprechen üblichen Ablagerungen von Primär- und Verwitterungsmineralen, wobei Calcit (CaCO_3) durchaus auch als Mineralneubildung in situ auftreten kann.

Analyse der Korrosionsprodukte

Die Untersuchung der Korrosionsprodukte erfolgte ebenfalls mittels Diffraktometer. An den im Freien lagernden Stützen des Bauhofs wurde zunächst üblicher Goethit und Lepidokrokit (jeweils FeOOH , Nadeleisenerz beziehungsweise Rubinglimmer) detektiert (nach der Rietveldmethode lässt sich eine Gesamtanteiligkeit im Rost von 46 M.-% bestimmen). Darüber hinaus liess sich Magnetit (Fe_3O_4) und Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) bestimmen (ca. 25 % Anteil in der Summe). Der Rest von 29 M.-% Mineralanteil wird als «röntgenamorph» und somit nicht näher bestimmbar eingestuft.

An der Ankerprobe aus dem Unterwasserbereich fand man Kalkablagerung (CaCO_3) und Goethit sowie Quarz.

Interessant sind allerdings darüber hinaus die detektierten Mineralphasen Siderit (FeCO_3) und Jarosit ($\text{Fe}_3\text{K}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), die als «nichtalltäglich» einzustufen sind: Bemerkenswert sind sie, da hier eine Verbindung mit zwei-

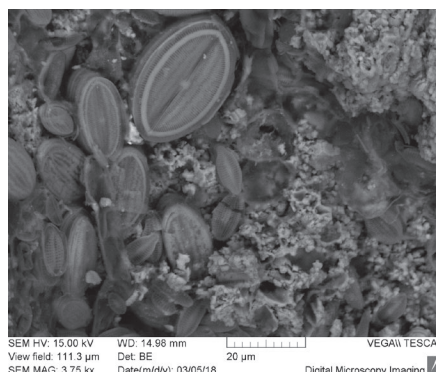


Abb. 7: REM/EDX-Aufnahme: typische Formen von Kieselalgen.

1 Querschnitt des Dachwehrs mit aufgestelltem Gelenkständer im Oberwasserbereich (rot: Ankerlasche; schwarz: Gelenkbolzen).

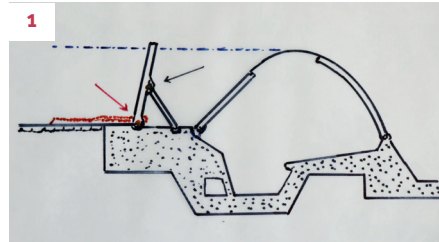
2 Ankerlaschen mit aktiven Korrosionszonen (weiss; 2/2012). Bild: AUP

3 Korrodierte Stütze mit Gelenk (Bolzen und Halblech; 2/2018).

4 Bolzen mit Halblechen und Schrauben ohne und mit Korrosion (2/2018).

5 Teil (Segment) der entnommenen Ankerlasche mit Lochfrass (2/2018).

6 Taucher bei der Übergabe der Probe (2/2018).



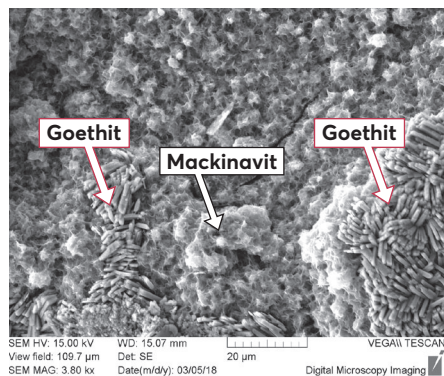


Abb. 8: REM/EDX-Untersuchung: In unmittelbarer Nachbarschaft befindliche reduktiv (Mackinawit) und oxidativ (Goethit) gebildete Mineralphasen.

wertigem Eisen (Siderit) wie auch gleichzeitig der Hinweis auf eine Beteiligung von Schwefel beziehungsweise Sulfat (Jarosit) vorliegen.

An einer weiteren Ankerlaschenprobe wurden ferner Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Dieses Verfahren besteht mit einer hohen Bildauflösung zum Erkennen der Morphologie der Oberfläche einerseits und andererseits mit einem sogenannten EDX-Zusatz, der es erlaubt, semi-quantitative chemische Punktanalysen zu erstellen (energiedispersive Röntgenfluoreszenz).

Die Abb. 8 zeigt den Nachweis von Goethit (FeOOH) und Eisensulfid (FeS) durch die Anordnung dieser Messkombination. Goethit beziehungsweise Lepidokrokit ist als ein omnipräsentes Korrosionsprodukt zu bezeichnen, wobei hier Eisen die höchste Oxidationsstufe (dreiwertig positiv) einnimmt. Anders stellt sich dies bei Eisensulfid dar: Eine zusätzliche Röntgenbeugung ergab, dass es sich um das Mineral Mackinawit handelt. Hier liegt das Eisen als zweiwertig positiv vor, was einen Hinweis auf reduktives Bildungsmilieu erlaubt. Ferner besteht diese Verbindung noch aus sulfidischem Schwefel, der in dieser Form an



Abb. 9: Nachvollzug des (ionaren) Korrosionsstroms zwischen («edlerem») Bolzen und («unedlerem») Baustahl des Ständers.

der Erdoberfläche oder im Gewässer ungewöhnlich ist. Mackinawit wird gewöhnlich (gesteinsbildend) bei erhöhten Temperaturen gebildet und wird an der Atmosphäre instabil.

Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Aufgrund der Erscheinungsformen der Bauteilschäden bei der Inspektion 2012 wie auch bei der Probennahme im Jahre 2018 können zwei mögliche Korrosionsursachen abgeleitet werden:

- Korrosion durch Elementbildung von CrNi-Stahl und Baustahl
- Korrosion und Mineralneubildungen durch Bakterien.

Elementbildung durch zwei Typen

Die 2012 aus den Ankerlaschen entfernten Bolzen zeigen keinerlei Korrosionserscheinungen. Da sie ferromagnetische Eigenschaften besitzen, dürften es zwar keine austenitischen Stähle sein, aber doch hochlegierte Stähle, die gegenüber den Baustählen der Anker und Stützen deutlich «edler» einzustufen sind. Durch die dadurch vorhandene Potenzialdifferenz von Baustahl zu «Edelstahl» (200 bis 500 mV in etwa) kann sich in dem als Elektrolyt fungierenden Wasser des Wöhrder Sees (el. L ~ 536 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

ein sogenanntes galvanisches Element, entsprechend dem Flächenverhältnis, aufbauen.

Auf halber Höhe der bis 2012 eingebauten und niedergelegten Stützen befinden sich ebenfalls solche Bolzen, die in der näheren Umgebung der Stützen zu teils drastischen Abrostungen führten.

Es fällt auf, dass Teile der Doppel-T-Stahlträger («unedlerer» Baustahl) in der Nähe zum jeweiligen («edleren») Bolzen einen erhöhten korrosiven Abtrag haben. Dies ist ein deutliches Zeichen einer Elementbildung zweier elektrochemisch unterschiedlicher Stähle. Sehr stark korrodiert sind zudem Haltebleche und Schrauben aus Baustahl, die unmittelbar im Kontakt zu den Edelstahlbolzen lagen (Abbildungen 3, 4, 9).

Mikrobiell Induzierte Korrosion (MIC)

Eine überschlägige Berechnung des Abtrags mittels der Thermodynamik (Faradaysches Gesetz, s. Binder, 1999) durch das galvanische Element reicht für den Korrosionsverlust an den Laschen und Stützen alleine nicht aus. Das Erscheinungsbild der Korrosion, festgehalten bei der Unterwasserinspektion 2012, zeigt zudem ungewöhnlich starke Lochfrassvertiefungen

an den Ankerlaschen. Die Anordnung der Schadensstellen folgt dabei keiner geometrischen Systematik.

Bei der Probennahme 2018 stellte man an den betreffenden Ankerlaschen aus Baustahl ein schwarzer Belag fest. Die Untersuchungen mit REM/EDX zeigten unter anderem eine Verbindung von Eisen und Sulfid (FeS; Mackinawit). Diese Zusammensetzung widerspiegelt zweierlei: reduktive Bildungsbedingungen und das Vorhandensein von Schwefel in Form von Sulfid. Ein weiteres Indikatormineral für stark reduktive Bedingungen ist Siderit (zweiwertiges Eisen). Zudem ist die Anwesenheit von Jarosit, eine Verbindung mit dem Ion Sulfat, anzunehmen.

Die Mineralabfolge Mackinawit > Jarosit > Goethit/Lepidokrokit wird häufig bei Verwitterungsprozessen von sulfidischen Erzlagerstätten festgestellt. Aber auch eine Existenz nebeneinander stellt keinen Widerspruch dar. Wie in Abb. 9 gezeigt, können sich zwei wesensartig verschiedene Schichten auf der Stahloberfläche herausbilden: Eine reduktive Schicht mit Sulfidbildung durch sulfatreduzierende Bakterien (SRB) unmittelbar auf dem Stahl und eine darüberliegende, von Oxydation geprägte Schicht.

In diesem Fall kann auch Beggiatoa die Oxidation von Sulfid letztlich die für die korrosive Wirkung der SRB notwendigen Sulfatkonzentration

erhöht und damit auch die Lochfrasskorrosion unterstützt haben, die wiederum über die mikrobielle Reduktion von Sulfat zu Sulfid zustande kommt.

Letztlich gestalten sich Bakterien ihren sogenannten Biofilm in Kooperation mit weiteren Organismen selbst und schützen sich somit, wie in diesem Falle die SRB, vor lebensbedrohenden oxydativen Einflüssen. Damit wird entweder FeS auf der Stahloberfläche gebildet oder HS⁻, das wiederum durch die Anwesenheit von Thiobazillen in der darüberliegenden Schicht zu Sulfat oxidiert werden kann. Wirken beide Bakterientypen zusammen, spricht man von einem «Sulfuretum» (Abb. 10), welches letztlich auch mit einer sehr geringen Sulfatkonzentration im Wasser zur Stahlkorrosion beiträgt.

Der mögliche Lebensbereich von SRBs wie auch die Stabilität der nachgewiesenen Eisensulfide und Siderit kann im sogenannten Pourbaix-Diagramm überprüft werden und ist für diesen Untersuchungsfall jeweils positiv zu beantworten (pH-Bereich von 6 bis 10 sowie Eh von -0,3 bis +0,2 V).

Weitere Massnahmen

Aufgrund der Beobachtungen und Untersuchungsergebnisse an verschiedenen Proben ist weder die Kor-

Weiterführende Literatur

Binder, G. & Graff, M.: Mikrobiell verursachte Korrosion an Stahlbauten; Werkstoffe und Korrosion 46 (1995) 639–648

Binder, G.: Korrosionsschaden durch Elementbildung – Fallbeispiel aus dem Stahlwasserbau; Werkstoffe und Korrosion 50 (1999) 477–483

Binder, G.: Mikrobiell Induzierte Korrosion an Spundwänden aus Stahl – Strategien zur Vermeidung; BAW-Brief 1/2003, 5–11

rosion durch Elementbildung von CrNi- und Baustahl noch die Korrosion durch Bakterien (MIC) auszuschliessen. Aus den Erscheinungsformen der Korrosion und den Resultaten der Untersuchungen ist herzuleiten, dass sich beide Korrosionsarten ergänzt hatten. Daraus schlussfolgernd wurde für die Neugestaltung Folgendes geplant:

Die Materialunterschiede, die zur verstärkten Elementbildung beitragen, werden egalisiert. Daher werden alle fest installierten wie auch beweglichen Bauteile der Notverschlussanlage mit gleichartigem CrNi-Stahl (1.4571) ausgeführt.

Damit jegliche Mikrobiell Induzierte Korrosion vermieden beziehungsweise zumindest eingeschränkt wird, werden bei jeder Unterwasserinspektion der abgelagerte Schlamm entfernt und die Bauteile mechanisch gereinigt, womit die Zerstörung eines möglichen Biofilms einhergeht.

Als zusätzliche Schutzmassnahme kann, im Korrosionsfall, noch die Ergänzung durch das Anbringen sogenannter Opferanoden aus Magnesium in Erwägung gezogen werden. /

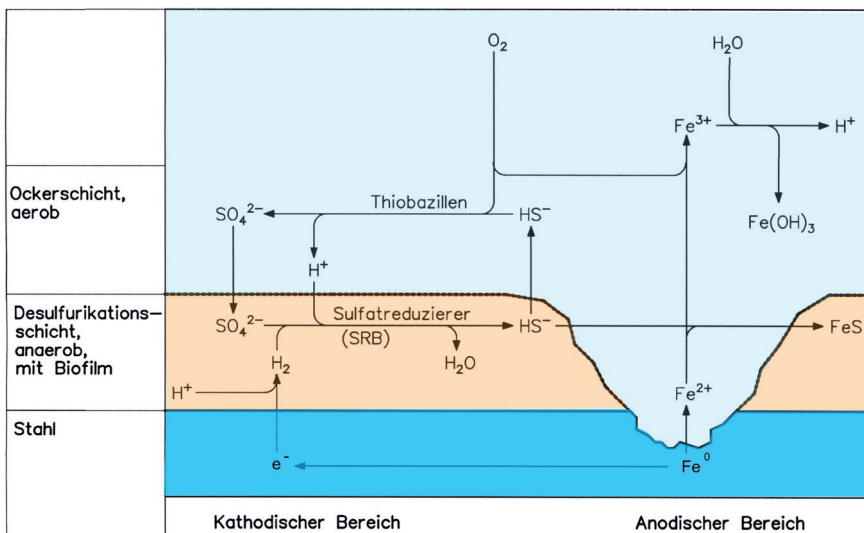


Abb. 10: Schwefelkreislauf (Sulfuretum) bei MIC (nach Binder & Graff, 1995).