

Leitende Beschichtungen als Anodenmaterial für KKS

Franz Pruckner*

V&C

Kathodischer Korrosionsschutz Ges.m.b.H.

Josef Perger-Straße 2/A-05

A-3031 Pressbaum

VCK

Betonschutz + Monitoring GmbH

Robert Bosch Straße 40

D-55129 Mainz

Einleitung

Die Technologie des kathodischen Korrosionsschutzes (KKS) wurde weltweit erstmals 1824 von Sir Humphrey Davy angewandt, der im Auftrag der britischen Admiralität die korrosionsgefährdete Kupferverkleidung eines Kriegsschiffes mit Opferanoden aus Eisen erfolgreich kathodisch schützte.

Heute ist kathodischer Schutz von Metallen im Erdreich oder Meerwasser "state of the art" und die Anwendung von KKS im Erdreich, beziehungsweise im Meerwasser ist durch internationale Normen und Richtlinien gut geregelt.

Kathodischer Korrosionsschutz von Stahl in Beton wurde erstmals an der San Mateo – Hayward Brücke über die Bucht von San Francisco angewandt. Dieses Forschungsprojekt wurde als Erfolg angesehen und bildete die Grundlage für die erste kommerzielle Installation von KKS an der Sly-Park Brücke mit einer leitenden Beschichtung im Jahre 1973 [1, 2]. KKS von Stahl in Beton hat seit dieser Zeit eine rasante Entwicklung durchgemacht, wie auch die Verwendung von leitenden Beschichtungen als Anodenmaterial.

In der folgenden Abhandlung wird die Anwendung und Langzeiterfahrung von leitenden Beschichtungen an verschiedenen Objekten diskutiert und die Erfahrung des Verfassers mit dem System der leitenden Beschichtung als Anodenmaterial dargelegt.

Beispiel 1: Das erste KKS-Projekt 1973

Die Sly-Park Brücke stellte eine Plattenbalkenkonstruktion dar mit einer Spannweite von 33.5 m und einer Breite von 14.6 m. (siehe Abb. 1). Erbaut wurde die Brücke 1961, doch bereits 1972 wurden Abplatzungen - verursacht durch Bewehrungskorrosion - registriert. In den darauffolgenden 14 Monate vergrößerte sich die Fläche der sichtbaren Schäden von 2 % auf 12 % und die Anzahl der gemessenen "korrosiven Bewehrungspotentiale" (< -350 gegen CSE ("copper sulfate electrode", Cu/CuSO_4 , ges.)) nahm von 53 % auf 71 % zu (siehe Abb. 2). Ein rascher Entschluß war erforderlich.

* franz.pruckner@vc-austria.com

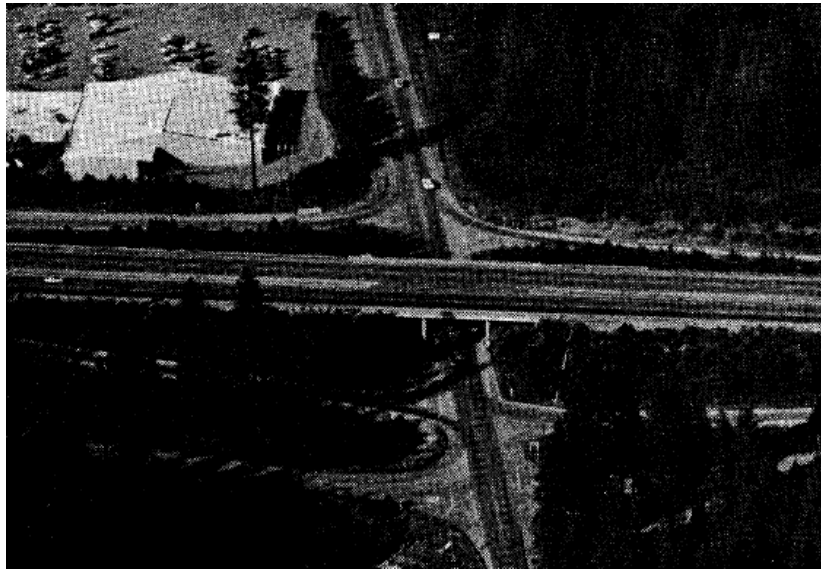


Abb. 1: Sly-Park Brücke an der Highway US-50 in Kalifornien [2]

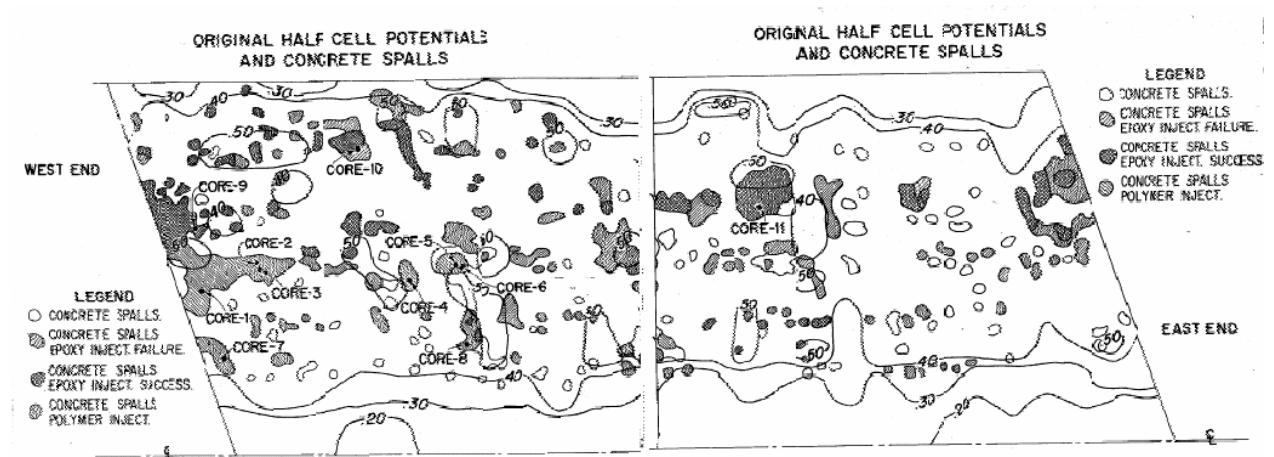


Fig. 2: Schadenskarte mit Potentialfeldmessung an der Deckenoberseite der Sly-Park Brücke (Werte in V gegen CSE).

Die Bewehrungskorrosion wurde durch das Eindringen der Chloride (Streusalz) in den Beton verursacht. Die jährliche Niederschlagsmenge in dieser Umgebung liegt bei 1070 mm, davon 460 mm als Schnee. Die Temperatur variiert zwischen $-9.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Winter und $+40.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Sommer. Messung des Chloridprofils ergab gefährliche Gehalte in der Umgebung der Bewehrung (siehe Abb. 3).

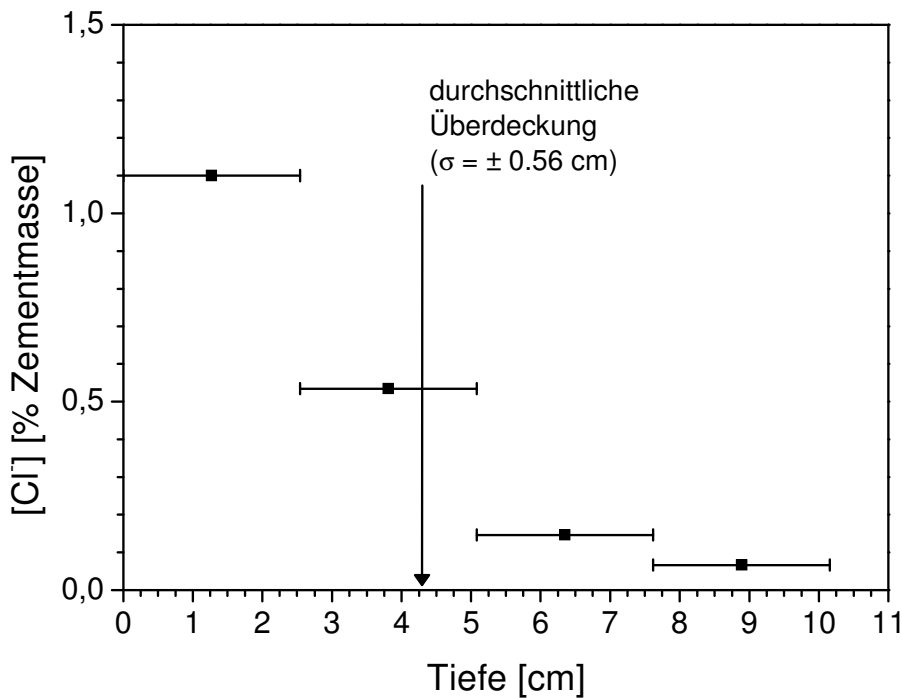


Abb. 3: Chloridprofil der Betondecke der Sly-Park Brücke

Bei diesem ersten KKS-Projekt wurde energisch auf die Erfordernis der elektrischen durchleitenden Verbindung der Bewehrung hingewiesen. Man nahm die Gefahr, daß elektrisch isolierte Bewehrungsstäbe zu Streuströmen und damit zu Schäden im Betongefüge führen könnten sehr ernst.

Als Anodesystem wurde elektrisch leitender Asphalt verwendet, in dem Primäranoden aus Ferrosilizium eingebettet wurden. Die Dicke dieses Belages betrug 7.6 cm. Die Zusammensetzung des leitenden Asphalt bestand aus 85 % Koksgrus und 15 % Asphaltzement. Die Mischung wurde über die zuvor ausgelegten Primäranoden gegossen und verdichtet. Diese Technik resultierte in einer sehr gleichförmigen Verteilung des Schutzstromes. Darüber wurden 5.1 cm gewöhnlichen Asphalt aufgetragen. (siehe Abb. 4). Die Installationskosten der KKS-Anlage betragen 32 \$ /m² [1].

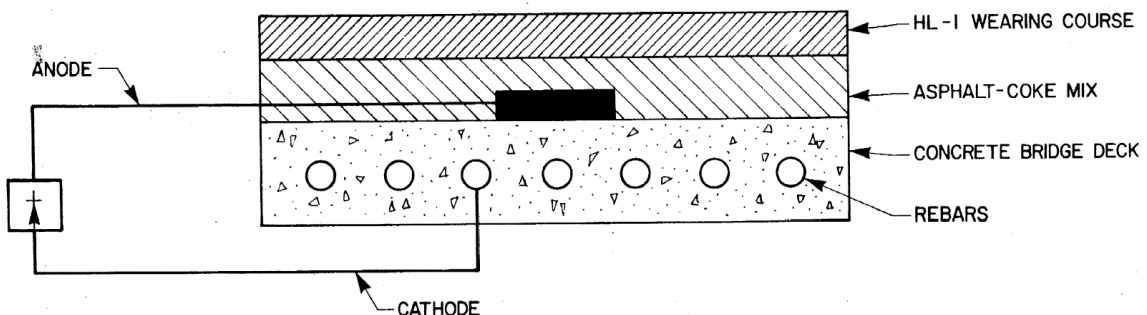


Abb. 4.: Prinzipskizze der ersten KKS-Installation Sly-Park Brücke, 1973.

Anfangs verwendete man Autobatterien als Gleichstromquellen, aber nach einigen Monaten wurden diese durch einen Gleichrichter ersetzt (Abb. 5). 1973 reichte eine Schutzspannung von 1.65 V aus, um die Bewehrung mit einer Schutzstromdichte von 3.25 mA/m² Betonoberfläche zu schützen. 1981 lagen die Spannungen zwischen 1.6 und 1.8 V und die Schutzstromdichte bei 8.6 mA/m² Betonoberfläche (Abb. 6) [2].

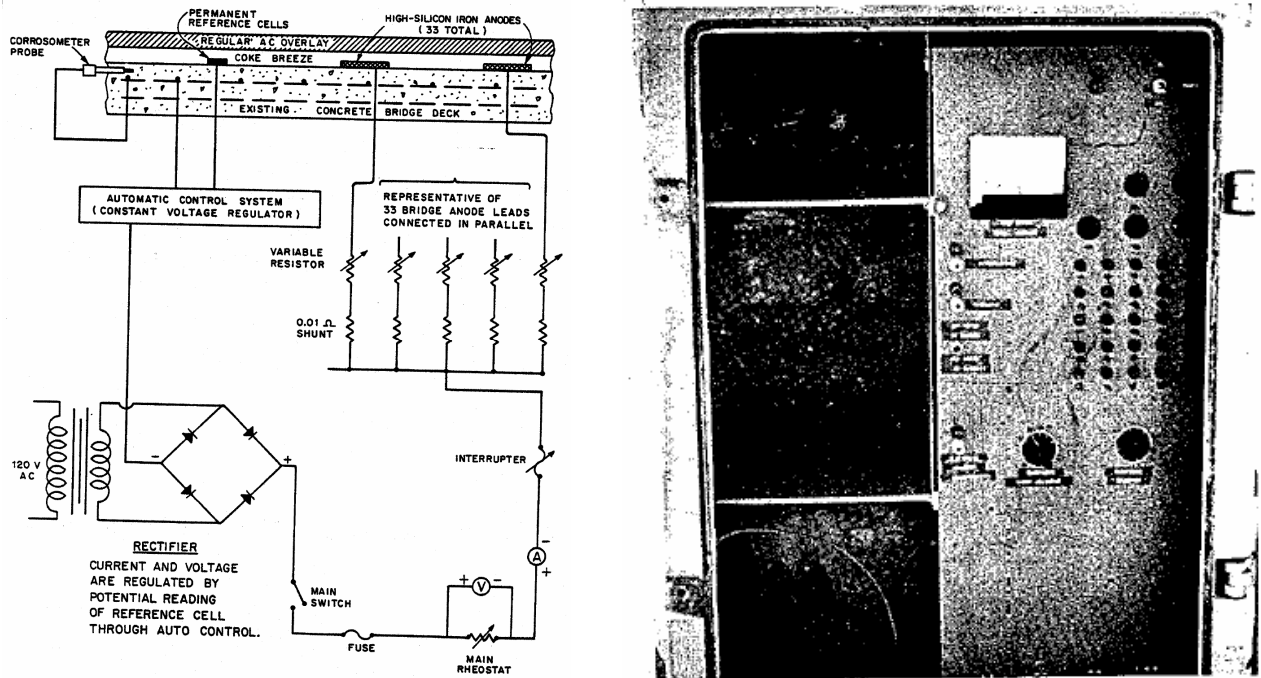


Fig. 3: Gleichrichter der KKS-Anlage für die Sly-Park Brücke (1973)

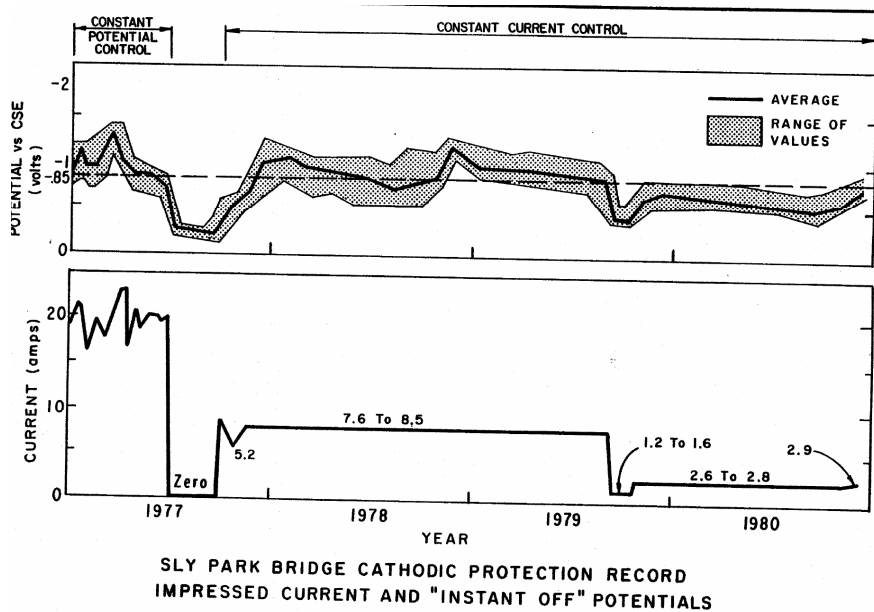


Fig. 4: Der KKS an der Sly-Park Brücke im Betrieb: Als Schutzkriterium wurde das "-850 mV Potentialkriterium" verwendet.

In einem Bericht des föderalen Straßenbaubehörde der Vereinigten Staaten hieß es 1992. "Die ältesten Anlagen von 1973 und 1974 in Kalifornien funktionieren immer noch" [3].

Im Jahre 2005 erhielt der Verfasser elektronische Post vom Straßenbauamt in Kalifornien mit folgendem Inhalt:

“The Sly-Park CP system was probably in operation until about 1994, roughly 20 years from the time it was originally installed. There are no records, however, when the system was discontinued. As far as I know, the system performed as expected over it's intended life.”

Doug Parks

Chief Corrosion Technology Branch
Materials Engineering and Testing Services
California Department of Transportation
e-mail dated 18.02.2005

Beispiel 2: Die ersten Erfahrungen mit Anstrichanoden (1982-1986)

Im Zeitraum von 1982 bis 1986 wurde eine Anlage zum Test von verschiedenen Anoden an Stützen der Burlington Bay Skyway Brücke durchgeführt [4, 5].

Von acht getesteten Anodensystemen waren vier leitende Beschichtungen mit und ohne Schutzanstrich (Latex-Anstrich) mit jeweils verschiedenen Primäranoden. Die Anoden wurden bei konstanter Schutzstromdichte getestet (13 mA/m^2). Mehr oder weniger alle leitenden Anstriche zeigten nach kurzer Zeit Ablösungserscheinungen. Die angelegten Schutzspannungen lagen im Bereich von 3 – 5 V, für ein Testfeld jedoch bei 15 V gegen Ende der Testperiode (maximale Ausgangsspannung des Gleichrichters).

Im Bericht des Straßenbauamtes Ontario (Kanada) wurde angenommen, daß die Ablösung der Anoden (siehe Abb. 7) nicht direkt mit der Stromdichte zusammenhängt [5]. Aber mit heutigem Wissenstand kann man sagen, die hohe angelegte Spannung und die hohen Stromdichte haben die Grenzschicht zwischen Anode und Beton durch Ansäuerung aufgelöst und die Anode teilweise durch die hohen Anodenpotentiale elektrochemisch oxidiert.

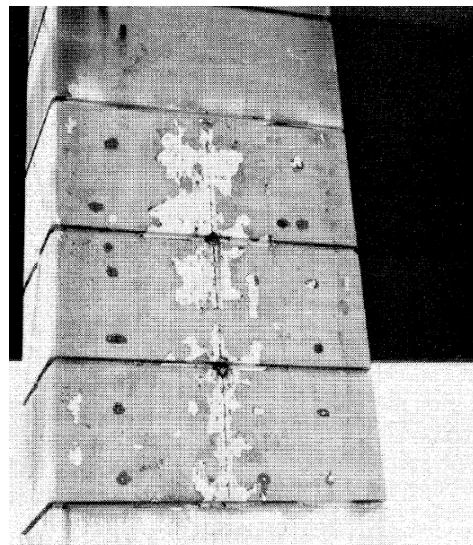
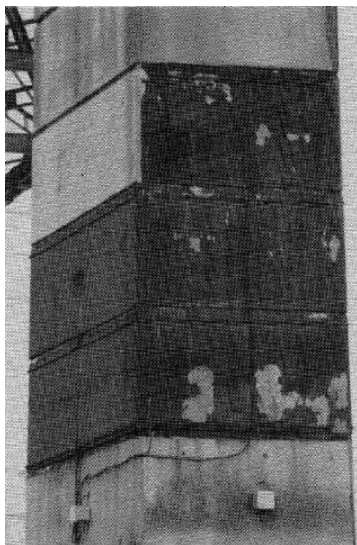


Abb. 7: Burlington Bay Skyway – Verschiedene Anstrichanoden nach 15 Monaten (links) und nach 3 Jahren (rechts) im Betrieb.

Beispiel 3: Frühe Erfahrungen in Skandinavien: Nerlandsøy Brücke, 1993

1991 ergaben Messungen des Chloridgehaltes an der Nerlandsøy Brücke beträchtliche Mengen von Chlorid in der Tiefe der Bewehrung (siehe Abb. 8). Die Korrosionspotentiale lagen negativer als -400 mV gegen CSE - speziell im unteren Bereich der Säulen. Zum Teil waren die Schäden an der Betonoberfläche ersichtlich. Die Chlorideindringung wurde hauptsächlich durch das salzhaltige Aerosol verursacht, welches mit dem Wind von der Seeseite her verfrachtet wurde [6].

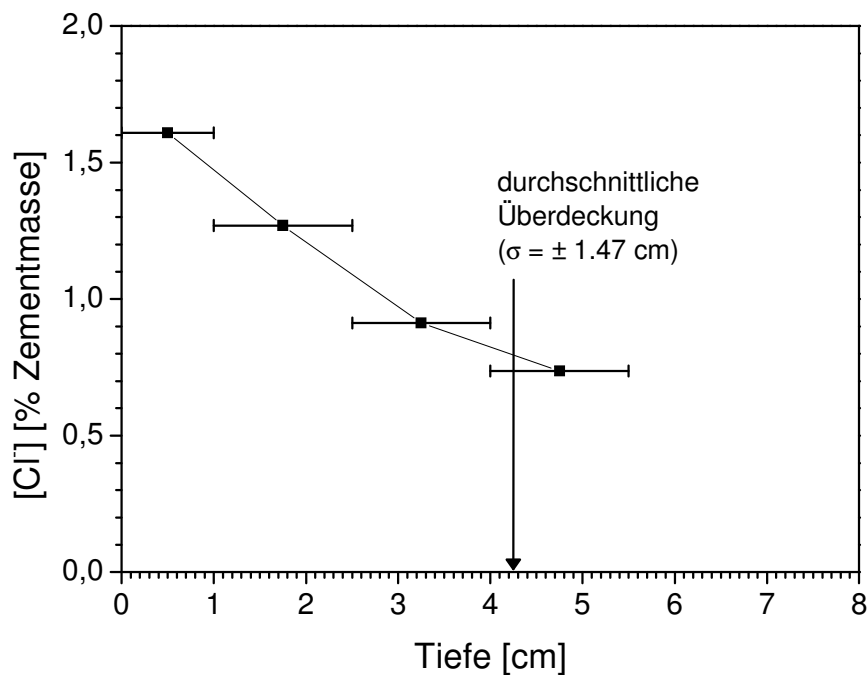


Abb. 8: Durchschnittliches Chloridprofil für einen Brückenpfeiler (1991)

Das Anodensystem bestand aus Reinstsilberbändern als Primäranode und einer graphithaltigen Beschichtung auf Styrolakrylatbasis als Sekundäranode. Die Schichtdicke betrug ca. 150 µm. Der leitende Anstrich wurde mit einer Dickfilmbeschichtung auf Akrylatbasis geschützt.

Die angelegte Spannung betrug maximal 2 V. Die Stromdichte im ersten Monat (Start: 5. Mai 1992) betrug 5 mA/m². Spezielles Augenmerk wurde auf den Spannungsabfall in der Anode gelegt. Der wurde als vorteilhaft niedrig bewertet.

Nach Rücksprache mit dem bei der Installation beteiligtem Ingenieurbüro funktionierte die Anlage 2004 noch immer einwandfrei. Die Kontrollmessungen (Depolarisierungsmessungen) erfüllen die heute geltenden Standards (EN 12696).

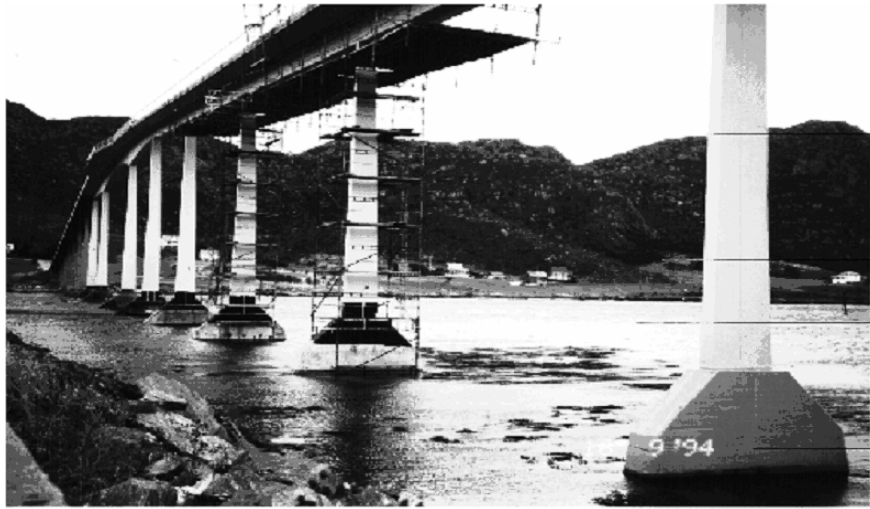


Abb. 9: Nerlandsøy Brücke: Erweiterung der KKS-Installation mit leitender Beschichtung im Jahre 1994

Während Brücken ähnlicher Bauart aus derselben Zeit entlang der Norwegischen Westküste bereits abgetragen wurden, sind die Brücken "Nerlandsøy" und "Nordre Vaulen" (ebenfalls mit leitender Beschichtung kathodisch geschützt) zur Zeit immer noch im Betrieb [7].

Kohlenstoffbasierte Anode mit mineralischem Bindemittel

Alle Erfahrung mit kohlenstoffbasierten Anstrichanoden zeigte, daß die Schutzstromdichte bei konstanter angelegter Schutzspannung nach relativ kurzer Zeit kräftig abfiel. So zeigt sich zum Beispiel für den Arlberg Tunnel (gleiches System wie bei der Nerlandsøy Brücke) ein Rückgang von ca. 4 mA/m^2 auf unter 1 mA/m^2 (Abb. 10). Bei Bedarf von höheren Schutzstromdichten über längere Zeit kann diese Anode ungeeignet sein: Eine Erhöhung der Schutzstromdichte führt automatisch zu einer Erhöhung der Spannung zwischen Anode und Bewehrung, gleichbedeutend mit einer Erhöhung des Anodenpotentials. Aus der Literatur weiß man, daß bei hohen Anodenpotentialen die Oxidation des Kohlenstoffs gegenüber der Bildung von Sauerstoff oder der Chloridoxidation bevorzugt abläuft. Die Oxidationsanfälligkeit des Kohlenstoffes ist zudem noch abhängig vom Grad der Kristallinität. Kristalliner Graphit ist weniger oxidierbar als nicht kristalliner Azetylenruß, also anodisch weit stabiler [8]. Die Oxidation der Anode reduziert die Lebensdauer des KKS-Systemes beträchtlich, wie das Beispiel Burlington Bay Skyway deutlich zeigte.

Es bestand daher große Notwendigkeit, ein Anodensystem mit allen Vorteilen einer Anstrichanode (z.B. geringes Gewicht) zu entwickeln, welches bei niedrigen Anodenpotentialen (gleichbedeutend mit niedrigen Schutzspannungen) hohe Schutzstromdichten ermöglicht.

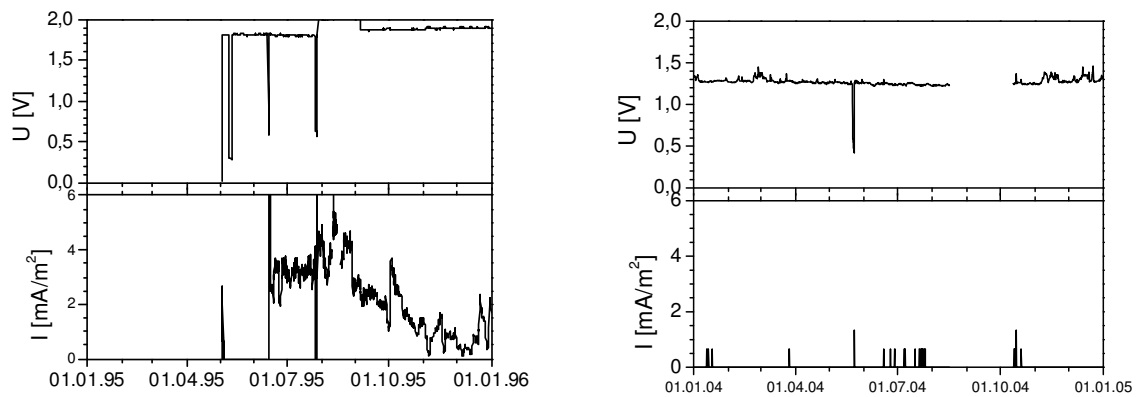


Abb. 10: Schutzspannung und Schutzstromdichte für die Versuchsfläche mit leitender Beschichtung im Arlberg Tunnel im ersten und zehnten Betriebsjahr.

Die bisher diskutierten Anstrichsanoden (Burlington Bay Skyway, Nerlandsøy, Nordre Vaulen, Arlberg Tunnel) waren akrylbasierte Beschichtungen mit Graphit oder Ruß als Füllstoff. Bei der Entwicklung einer verbesserten Anstrichsanode wurde von folgender Überlegung ausgegangen: Das akrylbasierte Bindemittel wirkt als isolierende Schicht zwischen den Kohlenstoffpartikeln untereinander und zwischen diesen Partikeln und dem Beton. Um den Gesamtwiderstand des Systems zu verringern, wurde nach Bindemitteln gesucht, welches weniger isolierend wirkt. Das führte zur Entwicklung einer "mineralischen Anode" (kohlenstoffbasiert mit mineralischem Bindemittel).

Im Labor konnte man durch Anwendung internationaler Richtlinien zum Testen von Anstrichsanoden [9] verbesserte elektrochemische Eigenschaften der "mineralischen Anode" dokumentieren. So war sowohl der innere Widerstand der mineralischen Anode ("Quadratwiderstand") als auch der Übergangswiderstand Anode/Beton bedeutend niedriger für die "mineralische Anode" verglichen mit der "organische Anode", wobei der kohlenstoffbasierte Füllstoff für beide Anoden gleich war. Das resultierte in einer niedrigeren Spannung (niedrigeres Anodenpotential!) zwischen Anode und Bewehrung für die "mineralische Anode" bei gleicher vorgegebener Schutzstromdichte (siehe Abb. 11).

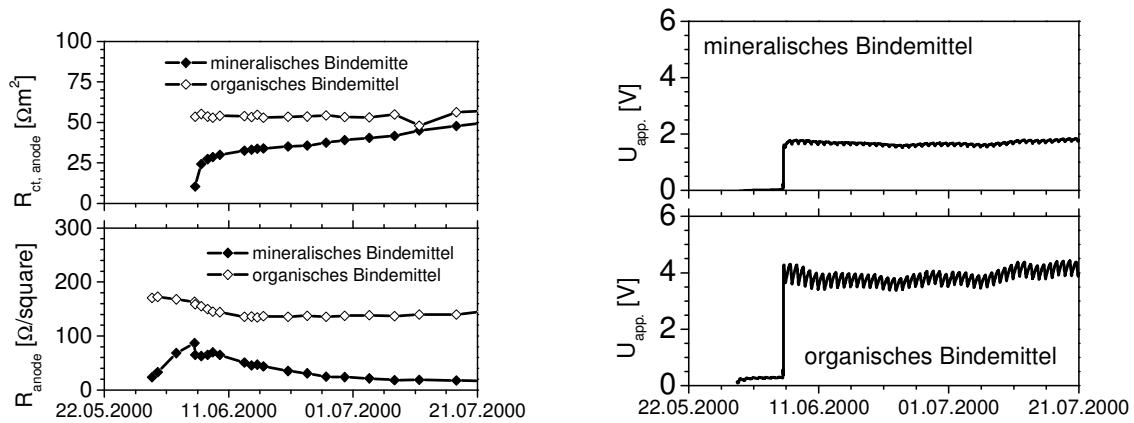


Fig. 5: Übergangswiderstand und "Quadratwiderstand" für die mineralische und organische Anode (links) und resultierende Spannung bei gleicher Stromdichte (konstant 21.5 mA/m^2) im Laborversuch.

Eine der ersten Flächen wo die mineralische Anode zur Anwendung kam waren die Deckenoberseiten des Parkhauses "Nedre Haugen" in Oslo. Auf die mineralische Anode wurde eine mehrere Millimeter dicke Schicht einer Polyurethanbeschichtung aufgebracht. Der Schutzstrom wurde im April 2000 eingeschaltet. Nach vier Jahren im Betrieb bei "niedriger Schutzspannung" (1.7 V) betrug die Schutzstromdichte immer noch zwischen 1.5 und 2 mA/m^2 Betonoberfläche. (siehe Abb. 12). Auf Grund der Korrosionsgeschwindigkeit sind die ca. 2 mA/m^2 notwendig für einen hinreichenden Schutz. Bei Verwendung der gleichen Anode wie im Arlbergtunnel eingesetzt wäre eine schädliche Überpolarisierung der Anode erforderlich, um die gleiche Stromdichte zu erreichen.

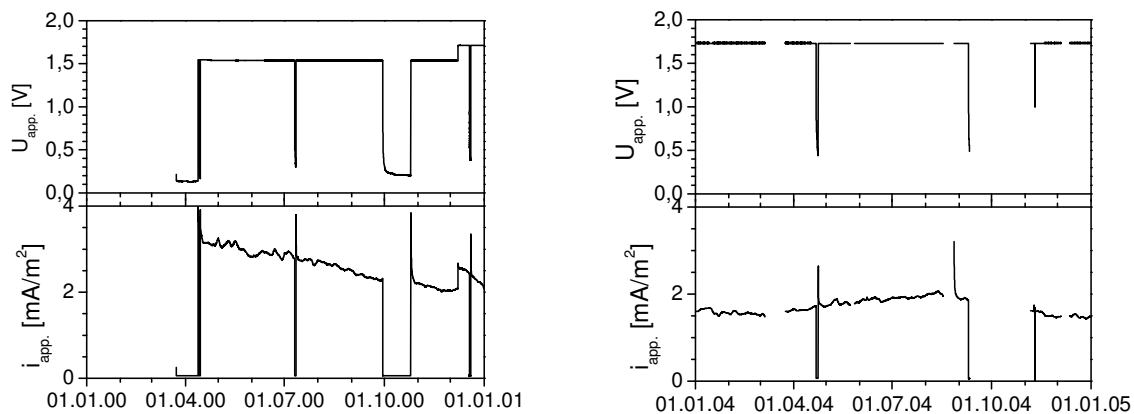


Abb. 12: Angelegte Schutzspannung und Schutzstromdichte bei der KKS-Anlage "Nedre Haugen Parkhaus". Eine mineralische Anode mit einer Überbeschichtung aus Polyurethan wurde aufgebracht. Linkes Bild: Erstes Betriebsjahr, Rechtes Bild: Fünftes Betriebsjahr.

In der Weiterentwicklung wurde die mineralische kohlenstoffbasierte Anode mit einer Epoxy-Zementbeschichtung kombiniert. Im Gegensatz zur Polyurethanbeschichtung handelt es hier

um eine diffusionsoffene Beschichtung, die zudem alkalische Eigenschaften hat. Speziell die Alkalität wird als wichtig angesehen: Für jede an der Anode umgesetzte Ladung (Elektron) wird ein Proton ("Säure-ion") gebildet. Die Schicht zwischen Anode und Beton wird daher ständig angesäuert. Die Geschwindigkeit der Ansäuerung ist dabei direkt proportional der Schutzstromdichte. Eine alkalische Übersichtung kann der Ansäuerung auf Grund seiner Pufferkapazität entgegenwirken. Gleichzeitig erhöhen die zusätzlich zur Verfügung stehenden Hydroxylionen die elektrolytische Leitfähigkeit (Verringerung des Gesamtwiderstandes), was dem Ziel einer möglichst geringen angelegten Schutzspannung zuträglich ist. Ein dritter positiver Effekt einer alkalischen Beschichtung ist in der Literatur beschrieben: Die Kohlenstoffoxidation ist schwieriger im alkalischen Milieu [8].

Der alkalische Anstrich wirkt auch dem Nachteil aller Oberflächenanoden entgegen, nämlich, daß die Betonoberfläche durch Karbonatisierung bereits angesäuert ist. Eingebettete Anoden liegen zu Beginn immer in einer frischen alkalischen Masse – eine für die Anode chemisch freundliche Umgebung zur Erlangung hoher Schutzstromdichten.

Die "chemische Unterstützung" der alkalischen Epoxy-Zement Beschichtung (zusätzliche Hydroxylionen) kann als bedeutende Verbesserung gegenüber einer herkömmlichen organischen Anode angesehen werden. Ein frühes Projekt, wo die mineralische Anode gemeinsam mit Epoxy-Zement Beschichtung angewandt wurde stellt die "Frydenlund Garage" in Oslo dar. Wie Abb. 13 zeigt liegt die Schutzstromdichte im vierten Betriebsjahr bei 2.7 mA/m^2 bei einer Schutzspannung von 1.47 V – ausreichend, um die Bewehrung in den Decken hinreichend zu schützen.

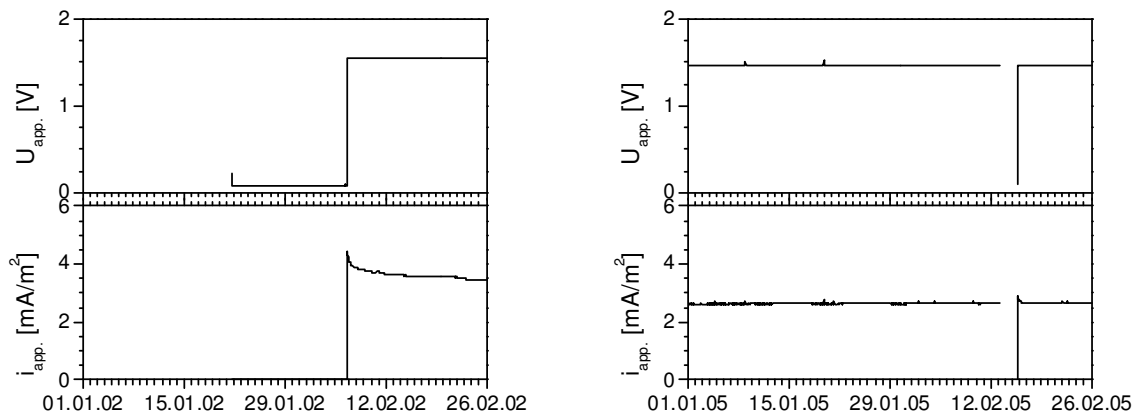


Abb. 13: Angelegte Schutzspannung und Schutzstromdichte bei der KKS-Anlage "Frydenlund Garage" in Oslo. Eine mineralische Anode mit Epoxy-Zement Beschichtung wurde installiert. Linkes Bild: Einschaltphase im Februar 2002. Rechtes Bild: Situation im vierten Betriebsjahr.

Bei einigen Anlagen mit mineralischer Anode und Epoxy-Zement Beschichtung waren noch höhere Stromdichten bei akzeptabel niedrigen Schutzspannungen möglich, wie das Beispiel "Sagene-Terrassen Garage" zeigt. Hier befindet sich die Schutzstromdichte nach mehreren Jahren auf sehr hohem Niveau bei unveränderter Schutzspannung (Abb. 14).

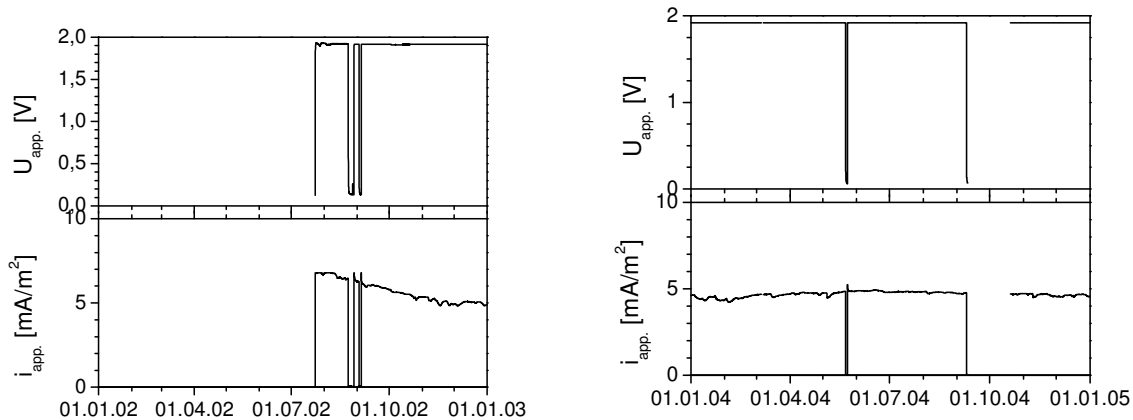


Abb. 14: Angelegte Spannung und Stromdichte für die KKS-Anlage "Sagene Terrassen Garage" in Oslo. Eine mineralische Anode mit Epoxy-Zement Beschichtung wurde installiert. Linkes Bild: Erstes Betriebsjahr. Rechtes Bild: Drittes Betriebsjahr.

Schlußfolgerungen

- Bei vernünftiger Einstellung von Schutzspannung und Schutzstromdichte ist das Erreichen einer langen Lebensdauer für leitende Beschichtung als Anodensystem möglich. Das zeigte sich bereits bei der ersten KKS-Installation in Kalifornien, wo eine niedrige Schutzspannung zur Erlangung der Schutzstromdichte angelegt wurde.
- Schlechte Erfahrung hatte man mit leitenden Beschichtungen in den 1980-er Jahren in Kanada. Teilweise war die hohe angelegte Schutzspannung samt hoher Stromdichte verantwortlich für die Ablösungen nach sehr kurzer Betriebsdauer.
- Bessere Erfahrung hatte man mit dem leitenden Anstich (organisches Bindemittel) verwendet bei den Brücken "Nerlandsøy", "Nordre Vaulen" oder im Arlberg Tunnel. Die nötigen Schutzstromdichten waren jedoch relativ gering. Daher war es möglich, die Bewehrung hinreichende mit ungefährlich niedrigen Schutzspannungen kathodisch zu schützen.
- Die "mineralische Anode" (mineralisches Bindemittel) hat den elektrochemischen Vorteil einer verbesserten Leitfähigkeit für Strom (geringerer Widerstand) und eines geringen Übergangswiderstandes Anode/Beton auch über lange Zeit. Erreichen von hohen Stromdichten bei geringen Spannungen ist daher möglich. Das Anodensystem kann daher auch für Bauwerke mit stark korrodierender Bewehrung eingesetzt werden, wo hohe Stromdichten für hinreichenden Schutz unbedingt erforderlich sind.

Epilog

Die "organische Anode", welche bei den Brücken "Nerlandsøy" und "Nordre Vaulen" zum Einsatz kam, ist bekannt unter dem Namen: "-AHEAD- Conductive Primer", ein Produkt von Protector AS. KKS an der Nerlandsøy Brücke wurde von der Firma Protector AS. (früher Coating AS.) in Zusammenarbeit mit der Firma Strøm-Gundersen AS. installiert. Fachliche Unterstützung wurde durch das Ingenieurbüro Ødegård & Lund AS. gewährleistet. "Nordre Vaulen wurde von Strøm-Gundersen AS. kathodisch geschützt, Im Arlberg Tunnel und in den

Parkhäusern Nedre Haugen, Frydenlund und Sagene Terrassen wurde KKS von Protector AS. installiert. (Allesamt Norwegische Firmen)

Die Entwicklung der mineralischen Anode - bekannt unter dem Produktnamen "ZEBRA Anode" - fand in den Labors von Protector AS. unter Mitwirkung des Verfassers statt. Diese Anode ist patentrechtlich geschützt. Die Polyurethanbeschichtung war unter dem Produktnamen "-AHEAD- AX/PU" bekannt. Die Epoxy-Zement Beschichtung wird unter "-AHEAD- AX/ECH" für befahrene Flächen und unter "-AHEAD- EC-Protective Coating" für nicht befahrene Flächen angeboten.

Referenzen

- 1 R.F. Stratfull
Experimental Cathodic Protection of a Bridge Deck
California Department of Transportation, Report CA-DOT-TL-5117-4-74-02,
Sacramento, CA 95807, January 1974
- 2 G.H.C. Chang, J.A. Apostolos, F.A. Myhres,
Cathodic Protection Studies of Reinforced Concrete
California Department of Transportation, Report No. FHWA/CA/TL-81/02, March
1981
- 3 J.P Broomfield, J.S. Tinnea
Cathodic Protection of Reinforced Concrete Bridge Elements
Strategic Highway Research Program, Report SHRP-C/UWP-92-618, National
Research Council, Washington, DC 1992
- 4 H.C. Schell, D.G. Manning
*Early Performance of Eight Experimental Cathodic Protection Systems at the
Burlington Test Site*
Report ME-84-05, The Research and Development Branch, Ontario Ministry of
Transportation, December 1984
- 5 D.G. Manning, H. Schell
Substructure Cathodic Protection in Ontario: Field Trials 1982-1986
Report ME-87-05, The Research and Development Branch, Ontario Ministry of
Transportation, May 1987
- 6 Ødegård og Lund AS
*Elektrokjemisk rehabilitering av betong
Nerlandsøy kystbru
Forsøk med ELKINET AHEAD Systemet*
Mai 1992
- 7 persönliche Mitteilung von Jørn Arve Hasslø, Statens Vegvesen, Midt Norge
(Norwegisches Straßenbauamt), Januar 2005
- 8 B.J. Eastwood, P.A. Christensen, R.D. Armstrong, N.R. Bates
*Electrochemical oxidation of a carbon black loaded polymer electrode in aqueous
electrolytes*
J Solid State Electrochem., 3, 179-186 (1993)

- 9 NACE Task Group T-3K-6, Draft #5
PROPOSED NACE STANDARD TEST METHOD
“Anode Test Procedures for Organic-Based Conductive Coatings for Use on Concrete Structures”
NACE, Houston, Texas, 1998