

Dr. rer. nat. Wolfgang H e i n (BAW)

und

Dr. rer. nat. Karl K l e i n (BfG)

UNTERSUCHUNG ÜBER DEN TEMPE-
RATUREINFLUSS AUF DAS KORROSIONSV-
HALTEN VON UNGESCHÜTZTEM STAHL
IM EMDER HAFENWASSER

Study in the influence of temperature on the
Corrosion of unprotected steel
within EMDEN harbour water

Inhaltsangabe

Der Einfluß der Temperatur auf die Korrosion von Stahl im Wasser wurde im Emden Hafen untersucht. Es liegt ein stark versalztes, sauerstoffreiches Flußbrackwasser vor (mesohaline Zone). Die Temperaturdifferenz zwischen den Prüfständen betrug etwa 5 K. Nach sechsjähriger Auslagerung wurde im wärmeren gegenüber dem kälteren Wasser eine etwa doppelte Abtragung im Unterwasserbereich ermittelt.

Summary

The influence of temperature on the corrosion of steel in Emden harbour waters has been investigated. The brackish river water is very oversalted and rich in oxygen (mesohaline zone). The difference of temperature between the test racks was about 5 K. After six years of exposition the corrosion rate within the warmer water proved two times bigger than within the colder water.

I N H A L T		Seite
1	Einleitung und Problemstellung	33
2	Grundlagen der Untersuchungen	34
3	Die Auslagerungsstände	35
4	Wasseruntersuchungen	37
5	Temperaturmessungen	42
6	Potentialmessungen	44
7	Bleche	46
	7.1 Visueller Befund	46
	7.2 Abrostungsprofile	48
8	Diskussion der Ergebnisse	54
9	Schlußbetrachtung	57
10	Schlußfolgerungen	58
11	Literatur	58

1 Einleitung und Problemstellung

Durch den erhöhten Energiebedarf der Wirtschaft und Industrie und dem damit verbundenen Aus- bzw. Neubau von Kraftwerken werden die Flüsse und Wasserstraßen in zunehmendem Umfange zu Kühlzwecken herangezogen. Bereits 1972 wies die Bundesanstalt für Gewässerkunde im Rahmen der Tagung über "Wasserkraftwerke an den Bundeswasserstraßen" auf die kühlwasserbedingten Temperatursteigerungen in den nächsten Jahren hin. Nach der zu jenem Zeitpunkt vorliegenden Kraftwerksplanung wurden auf Grund von Untersuchungen der BfG für die nächsten 10 bis 20 Jahre mit folgenden Temperatursteigerungen der Flüsse gerechnet:

Mosel	1 K
Rhein	3 - 5 K
Unterweser	3 - 5 K
Untere Elbe	3 - 5 K
Donau	6 K
Mittelweser	8 - 10 K
Neckar	10 - 12 K
Saar	10 - 12 K
unterer Main	10 - 12 K

Es mußte davon ausgegangen werden, daß als Folge u.a. sich die Geschwindigkeit von Korrosionsprozessen und mithin auch der Umfang von Korrosionsschäden mit der Zunahme der Wassertemperatur erhöht.

Aus dem Gesichtswinkel einer gesamtwirtschaftlichen Betrachtung interessiert in diesem Zusammenhang einerseits die Frage, welche absolute Höhe der Korrosionsschäden an Stahlbauwerken durch die o.a. Temperaturerhöhungen voraussichtlich erreicht werden kann, und zum anderen, speziell für die WSV, ob Kühlwassereinleiter für zusätzlich verursachte Schäden haftbar gemacht werden sollten.

Dieses Problem spielt auch in anderen Bereichen des Wasserfaches (z.B. bei der Trinkwasserversorgung; erhöhte Korrosion in Rohrnetzen bei künstlich aufgewärmtem Rohwasser) eine wichtige Rolle. Bisher liegen jedoch keine eindeutig klärenden Untersuchungsbefunde vor.

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es daher, den Korrosionsabtrag an Stahlblechen in einem natürlichen Wasser, mit unterschiedlichen Temperaturen zu ermitteln.

2 Grundlagen der Untersuchungen

Die Korrosion von Stahl ist ein chemischer bzw. elektrochemischer Vorgang, auf den an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll. Nach der van't Hoff'schen Regel führt eine Temperaturerhöhung um 10 K zu einer 2 bis 4-fachen Beschleunigung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Für eine Untersuchung über die Wirkung unterschiedlicher Temperatur auf die Korrosion bot sich der Hafen Emden an. Dieser Hafen ist ein Dockhafen mit einem geringen Süßwasserzulauf. Beim Schleusen tritt Salzwasser in den Hafen ein, so daß eine über das Jahr ungleichmäßige Versalzung des Wassers festzustellen ist.

Eine Skizze des Hafens Emden ist in Bild 1 wiedergegeben.

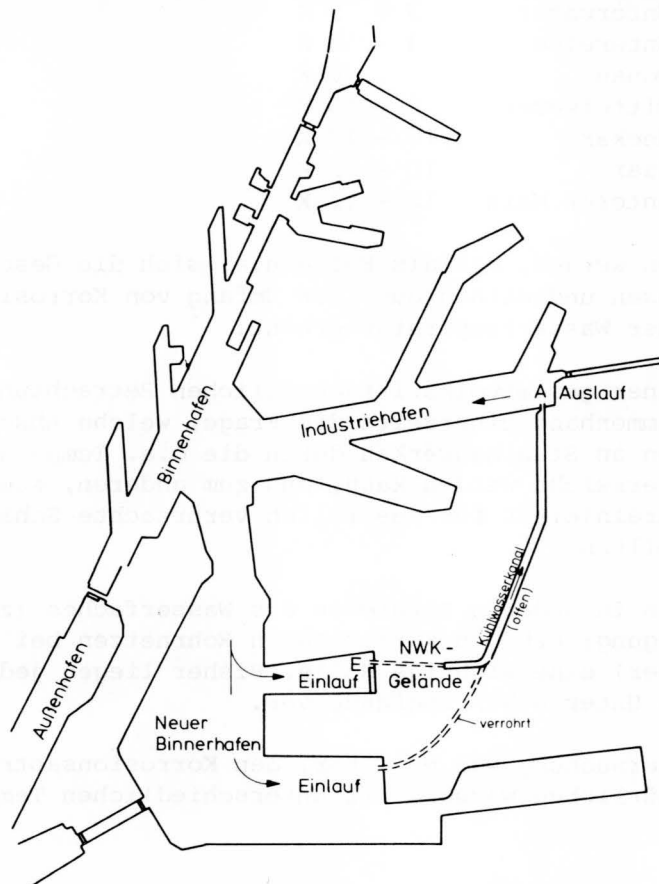


Bild 1 Skizze des Hafens Emden

Aus zwei Hafenbecken des neuen Binnenhafens entnimmt ein Kraftwerk der Nordwestdeutschen Kraftwerke an den in der Skizze mit Einlauf bezeichneten Stellen Kühlwasser. Das benutzte, aufgeheizte Kühlwasser wird in einem offenen Kanal abgeführt, der bei dem in der Skizze angegebenen Auslauf in den Industriehafen eintritt.

Legt man einen Kreislauf zugrunde, so stehen zwischen Auslauf und Einlauf etwa 2,5 km Weg zur Verfügung, auf dem sich das aufgeheizte Wasser abkühlen und mit dem anderen Wasser vermischen kann.

Bei Voruntersuchungen in den Jahren 1971, 1972 und 1973 hatte die WSD Aurich ermittelt, daß nur das Wasser im Industriehafen aufgeheizt wird, die Wassertemperatur im übrigen Hafenbecken sich aber praktisch nicht erhöht.

Nach den hydrochemischen Untersuchungen der BfG handelt es sich um ein mit organischen, schwer abbaubaren Stoffen belastetes aber sauerstoffreiches Fluß-Brackwasser. Aus Analysenergebnissen war zu erkennen, daß wegen des kurzen Weges am Eintritt und Austritt des Kühlwassers ein in etwa gleicher, absoluter Sauerstoffgehalt vorliegt; d.h. der Sauerstoffsättigungsindex ist beim Austritt bei der erhöhten Temperatur größer; während sich die anderen Parameter wie der Salzgehalt nicht verändern.

Da die Wassertemperaturen im Emdener Hafen wöchentlich gemessen und durch die BfG regelmäßig alle zwei Monate Wasseranalysen durchgeführt wurden, bot es sich an, Untersuchungen über die Korrosion in Abhängigkeit von der Temperatur durchzuführen, da allein dieser Parameter sich am Ein- und Auslauf ändert.

3 Die Auslagerungsstände

In einer vorhergehenden Untersuchung /1/ war über die Dauer von 12 Jahren die Abrostung an Winkeleisen bestimmt worden, die von der Luftzone bis in den Schlick reichten. Bei zusätzlichen, kleinen, isoliert abgehängten Blechen, zeigte sich eine wesentlich geringere Korrosion.

Wie bereits kurz bemerkt, ist die Korrosion ein elektrochemischer Vorgang. Dabei bilden sich Potentialunterschiede zwischen anodischen und kathodischen Bereichen aus. Durch unterschiedliche Einflüsse wie z.B. Sauerstoffgehalt, Temperatur usw. können bei größeren Stahlteilen über einige Entfernung "Großflächenelemente" entstehen. An kleinen, isolierten Blechen ist hingegen nur die Bildung von Mikroelementen auf der Fläche selbst möglich. Die Korrosion bleibt geringer. Werden jedoch kleine Bleche leitend miteinander verbunden, verstärkt sich die Korrosion.

Aufgrund dieser Ergebnisse gelangten bei den vorliegenden Untersuchungen Bleche zum Einsatz, die von der Luft- bis in die Schlickzone reichten. Die Auslagerungsstände, die in Bild 1 mit E bzw. A gekennzeichnet sind, wurden in unmittelbarer Nähe des Kühlwasserein- bzw. -auslaufs errichtet.

Zur Auslagerung gelangte der im Stahlwasserbau häufig verwendete, unlegierte Stahl St 32, und zwar in Form von Flachstahl 100/8. Dabei mußte gewährleistet sein, daß alle Profile aus einer Charge stammten und unter gleichen Bedingungen gewalzt und weiterverarbeitet wurden, um ein unterschiedliches Korrosionsverhalten auszuschließen. Die benötigten Flachstähle der Abmessungen 6000 x 100 x 8 mm wurden nach dem Entzundern durch Sandstrahlen über die gesamte Länge in ihrer Dicke mit einem Taster mit Meßuhr auf 0,1 mm genau vermessen. Die Messungen ergaben nur geringe Differenzen. An den weitaus meisten Stellen betrug die ermittelte Dicke 8,1 mm, wobei maximale Abweichungen von nur 0,1 mm auftraten.

Zur Befestigung der Bleche wurden Rahmen erstellt, die aus drei Querbohlen (ca. 10 x 10 cm) zwischen zwei Längshölzern bestanden. Über die Befestigungsschrauben gezogene Kunststoffhülsen bzw. Unterlegscheiben verhinderten zwischen den Halteschrauben und Blechen einen metallischen Kontakt und damit Kontaktkorrosion. Die Rahmen mit den befestigten Probeblechen wurden an vorbereiteten, gerammten Pfählen so eingebaut, daß das obere Ende der Bleche um 100 cm über den Hafenwasserspiegel herausragte. Während am Einlauf die Bleche mit einer Gesamtlänge von ca. 6 m eingesetzt werden konnten, mußten sie beim Auslauf gekürzt werden, so daß hier nur eine Gesamtlänge von ca. 4,9 m vorhanden war.

Zur Auslagerung gelangten an jedem Stand jeweils 8 Bleche.

Davon bestanden 4 Bleche aus unbeschichteten Blechstreifen.

3 Probebleche erhielten im Überwasserbereich bis 50 cm unter dem normalen Wasserstand eine Beschichtung aus Teerepoxid. Bei beiden Serien wurde an je einem Blech eine Kontaktbuchse befestigt, so daß es leicht möglich war, mit einer Kupfer/Kupfersulfat-Meßsonde die auftretenden Potentiale über die Eintauchtiefe zu messen.

Letztlich war eine Probe in 3 Teile geteilt und untereinander mit nur geringen Zwischenräumen angeordnet. An den einzelnen Teilblechen waren mit Teerepoxid versiegelte Leitungen (Verhinderung von Kontaktkorrosion) angebracht, die über Wasser in Buchsen endeten. Durch Kurzschluß ließen sich die Blechteile miteinander verbinden, so daß die gleiche Korrosion wie an ungeteilten Blechen erwartet werden konnte. Zur Potentialmessung sollten die einzelnen Teile elektrisch getrennt werden, damit die Potentialverteilung über die verschiedenen Tiefen besser erfaßt werden konnte als bei ungeteilten Blechen.

Leider war bereits nach ca. einem Viertel-Jahr der Stand am Kühlwasserauslauf durch ein Schiff beschädigt worden, wobei das mittlere und untere Blech verloren gingen. Als Folge kann an dieser Stelle nur die Korrosion der obersten Bleche verfolgt werden.

4 Wasseruntersuchungen

Die Bundesanstalt für Gewässerkunde führt im Ems-Ästuar in einem Zyklus von 2 Monaten hydrochemische Untersuchungen durch. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden über die Berichtszeit unmittelbar an den Auslagerungsständen, d.h. am Ein- und Auslauf des Kühlwassers Wasserproben entnommen und analysiert. Ursprünglich war vorgesehen, die Wasserproben aus drei Tiefen, und zwar 0,5 m unter der Wasseroberfläche, in der Mitte und 1 m über Grund zu ziehen. Wie sich jedoch aus den Analysenprotokollen ersehen ließ, wurden praktisch über alle Tiefen gleiche Ergebnisse erhalten; demnach ändert sich das jeweilige Hafenwasser über die Tiefe in seiner Zusammensetzung nahezu nicht.

Aufgrund dieser Ergebnisse konnte bei den späteren Untersuchungen auf das aufwendige Verfahren verzichtet und nur noch auf die Analyse einer Probe aus mittlerer Tiefe, und zwar beim Kühlwassereinlauf aus 2,5 m beim Auslauf aus 1,5 m Tiefe beschränkt werden.

Werden die über die einzelnen Jahre ermittelten Analysenwerte tabellarisch zusammengefaßt und dabei die Proben eines Termins vom Kühlwassereinlauf und -auslauf nebeneinandergestellt, so läßt sich leicht erkennen, daß außer der Temperatur und dadurch bedingt den Sauerstoffsättigungsindex sich alle übrigen Werte zwischen Kühlwassereinlauf und -auslauf nur wenig unterscheiden. Es erscheint daher gerechtfertigt, bei den folgenden Abbildungen über Analysenergebnisse außer bei dem Sauerstoffsättigungsindex und der Temperatur nur die Werte eines Standes heranzuziehen.

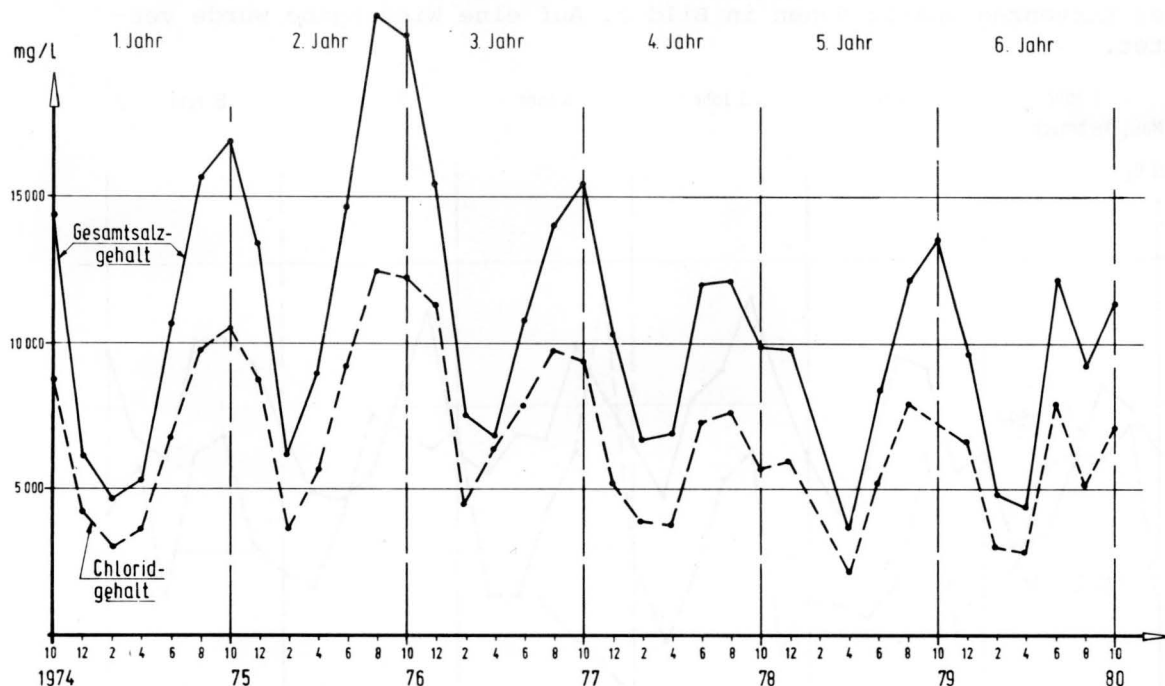


Bild 2 Glührückstand der gelösten Stoffe (Gesamtsalzgehalt) und Chloridgehalt

In Bild 2 ist der Verlauf der Konzentration des Glührückstandes über die Auslagerungsjahre aufgezeichnet. Der Glührückstand der gelösten Stoffe kann praktisch dem Gesamtsalzgehalt gleichgesetzt werden, obwohl die Werte etwas zu niedrig liegen, hervorgerufen durch den Verlust von Kohlensäure usw. beim Glühen. Die zum Teil sehr hohen Werte des Glühverlustes deuten jedoch darauf hin, daß bei den gelösten Stoffen in größerem Umfange organische Substanz vorliegt, die sich ebenfalls verflüchtigt. Eine Berücksichtigung der gelösten Stoffe als Gesamtsalzgehalt würde demnach den wahren Wert des Salzgehaltes wesentlich stärker verfälschen. Da der weitaus größte Anteil der Salze Chloride sind, wurde die Konzentration des Chloridgehaltes ebenfalls in Bild 2 eingetragen. Wie ersichtlich laufen beide Kurvenzüge praktisch parallel.

Im äußeren Erscheinungsbild wiederholen sich die Jahresrhythmen. Ein starkes Absinken der Salzkonzentration ist jeweils im Winter (Messungen Februar bis April) zu verzeichnen. Die höchsten Salzgehalte werden hingegen im Sommer (Messung August bis Oktober) gefunden. Offensichtlich wirken sich die Klimabedingungen der einzelnen Sommer aus. So macht sich der heiße und trockene Sommer 1976 durch eine wesentlich höhere Salzkonzentration bemerkbar als die kühlen und feuchten Sommer 1978 und 1980.

Im allgemeinen bewegen sich die Konzentrationsschwankungen im Bereich des Salzgehaltes der mesohalinen Zone (Flußbrackwasser) mit 5 bis 18 ‰. Extremwerte reichen jedoch bis in die polyhaline Zone (Küstenbrackwasser) mit 18 bis 30 ‰ bzw. oligohaline Zone (schwach versalzenes Flußwasser) mit 0,5 bis 5 ‰ Salz.

Da die elektrische Leitfähigkeit abhängig vom Salzgehalt ist, verläuft dieser Kurvenzug analog denen in Bild 2. Auf eine Wiedergabe wurde verzichtet.

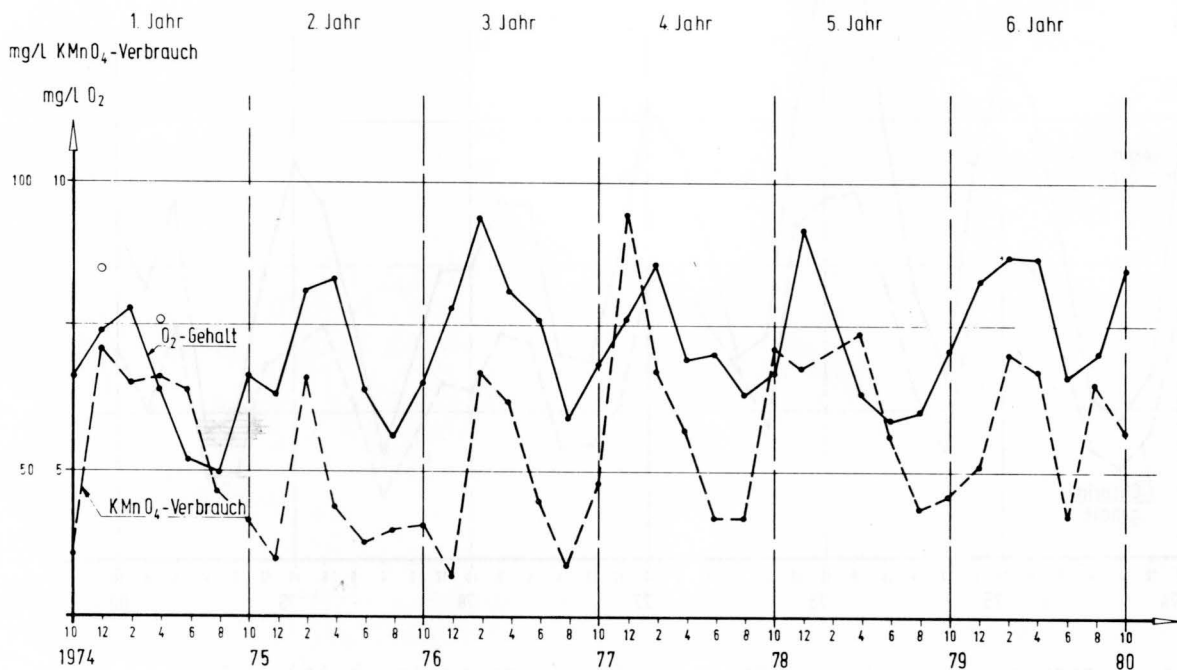


Bild 3 Sauerstoffgehalt und KMnO₄ - Verbrauch

Die Kurven des Sauerstoffgehaltes und des Kaliumpermanganatverbrauchs, die in Bild 3 wiedergegeben sind, weisen, wenn sie auch nicht parallel verlaufen, gleichen Trend auf. Der Wassertemperatur und damit der Löslichkeit entsprechend ist in den kalten Jahreszeiten der absolute Sauerstoffgehalt am größten, in den warmen Jahreszeiten am geringsten. Der Kaliumpermanganatverbrauch und ebenso der BSB₅, der wegen des analogen Verlaufs hier nicht wiedergegeben ist, weisen den gleichen Trend auf: im Sommer die niedrigsten, im Winter die höchsten Werte.

Der Sauerstoffsättigungsindex ist das Verhältnis des absolut vorhandenen Sauerstoffs zu dem Gehalt, der bei der jeweiligen Temperatur in dem gesättigten Wasser vorliegt; er wird in % ausgedrückt. Die Kurven des Sauerstoffsättigungsindex in Bild 4 schwanken stark, weisen aber, soweit ersichtlich, keine Beziehungen zur Jahreszeit auf.

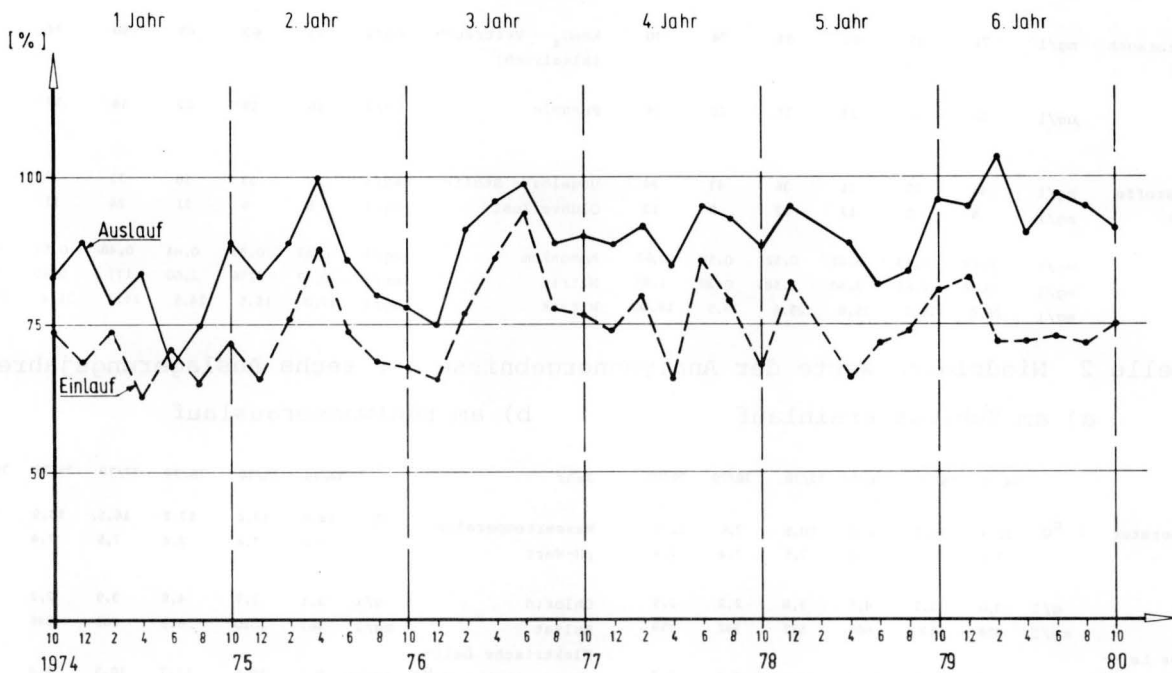


Bild 4 Sauerstoffsättigungsindex

Um die absoluten Werte besser vergleichen zu können, sind in Tabelle 1 die jeweils höchsten, in Tabelle 2 die jeweils niedrigsten Werte der einzelnen Jahre, in Tabelle 3 die Jahresmittelwerte wiedergegeben und in Tabelle 4 die über die sechs Auslagerungsjahre gemittelten Analyseergebnisse am Kühlwassereinlauf und -auslauf gegenübergestellt.

Daraus ist ersichtlich, daß außer bei der Temperatur und daraus folgernd dem Sauerstoffsättigungsindex zwischen Kühlwassereinlauf und -auslauf keine gravierenden Unterschiede gefunden werden. Man kann daher davon ausgehen, daß an beiden Auslagerungsständen vom Korrosionsmedium her gleiche Bedingungen vorliegen und für unterschiedliche Korrosion nur die Temperaturdifferenz bzw. davon abhängige Parameter verantwortlich sind.

Hein/Klein: Untersuchung über den Temperatureinfluß

Tabelle 1 Höchstwerte der Analysenergebnisse der sechs Auslagerungsjahre

a) am Kühlwassereinlauf								b) am Kühlwasserauslauf							
Jahr		74/75	75/76	76/77	77/78	78/79	79/80	Jahr		74/75	75/76	76/77	77/78	78/79	79/80
Wassertemperatur	°C	25,1	24,4	24,9	23,2	23,0	22,8	Wassertemperatur	°C	30,5	27,1	29,8	28,3	28,7	28,4
pH-Wert		7,8	7,8	7,9	8,0	7,7	7,7	pH-Wert		7,8	7,8	7,9	7,9	7,7	7,8
Chlorid	g/l	10,5	12,5	9,8	7,6	8,6	7,9	Chlorid	g/l	10,7	12,8	10,0	7,6	8,6	8,0
Sulfat	mg/l	1837	1800	1348	1041	1130	1017	Sulfat	mg/l	1851	2010	1335	1055	1200	1008
Elektrische Leitfähigkeit bei 20°C	mS/cm	24,5	29,0	24,7	19,2	22,0	19,2	Elektrische Leitfähigkeit bei 20°C	mS/cm	24,5	29,0	25,0	19,4	22,0	19,5
Carbonathärte	°d	7,6	7,6	7,6	7,3	7,3	7,0	Carbonathärte	°d	7,8	7,6	7,3	7,6	7,3	7,0
Gesamthärte	°d	190	285	183	138	153	139	Gesamthärte	°d	190	283	175	137	154	142
Gelöste Stoffe	mg/l	19620	25038	19230	15810	18090	14644	Gelöste Stoffe	mg/l	19214	25875	19272	15330	18130	14480
Glührückstand	mg/l	16767	21159	15430	12123	13570	12120	Glührückstand	mg/l	16783	21016	16911	12071	13560	12190
Sauerstoff	mg/l	7,8	8,3	9,4	8,6	9,2	8,7	Sauerstoff	mg/l	8,5	8,3	9,3	8,7	8,9	9,6
Sauerstoffsättigungsindex	o/o	74	88	94	86	82	85	Sauerstoffsättigungsindex	o/o	89	100	99	95	95	103
KMnO ₄ - Verbrauch (alkalisch)	mg/l	71	61	67	94	74	70	KMnO ₄ - Verbrauch (alkalisch)	mg/l	73	63	69	90	74	72
Phenole	µg/l	16	20	13	11	18	16	Phenole	µg/l	16	19	13	16	17	17
Ungelöste Stoffe	mg/l	46	25	31	36	43	34	Ungelöste Stoffe	mg/l	47	33	38	33	37	30
Glühverlust	mg/l	8	5	12	12	9	13	Glühverlust	mg/l	8	6	11	24	11	10
Ammonium	mg/l	0,69	0,93	0,87	0,52	0,58	0,62	Ammonium	mg/l	0,67	0,83	0,84	0,48	0,84	0,58
Nitrit	mg/l	0,46	2,65	2,50	1,58	0,38	1,95	Nitrit	mg/l	0,42	2,76	2,60	177	0,40	1,70
Nitrat	mg/l	16,9	15,5	25,8	25,6	29,5	18,30	Nitrat	mg/l	17,0	15,5	24,5	24,3	31,4	21,0

Tabelle 2 Niedrigste Werte der Analysenergebnisse der sechs Auslagerungsjahre

a) am Kühlwassereinlauf								b) am Kühlwasserauslauf							
Jahr		74/75	75/76	76/77	77/78	78/79	79/80	Jahr		74/75	75/76	76/77	77/78	78/79	79/80
Wassertemperatur	°C	10,4	10,3	6,8	10,5	7,6	11,5	Wassertemperatur	°C	14,5	17,4	13,2	16,5	14,9	17,4
pH-Wert		7,6	7,5	7,4	7,5	7,4	7,4	pH-Wert		7,6	7,4	7,4	7,5	7,4	7,3
Chlorid	g/l	3,0	3,7	4,5	3,8	2,2	2,9	Chlorid	g/l	3,1	3,7	4,8	3,9	2,2	2,9
Sulfat	mg/l	458	1130	605	572	342	358	Sulfat	mg/l	467	1010	618	601	346	383
Elektrische Leitfähigkeit bei 20°C	mS/cm	8,0	10,4	11,1	10,4	6,1	7,7	Elektrische Leitfähigkeit bei 20°C	mS/cm	8,2	10,6	11,7	10,5	6,4	7,8
Carbonathärte	°d	6,1	5,6	5,9	5,3	4,8	4,8	Carbonathärte	°d	6,3	5,8	5,6	5,3	5,0	4,8
Gesamthärte	°d	59	76	82	78	43	54	Gesamthärte	°d	58	77	84	76	46	56
Gelöste Stoffe	mg/l	5860	7130	8519	8200	4383	5220	Gelöste Stoffe	mg/l	5930	7320	10425	8240	4636	5223
Glührückstand	mg/l	4660	6210	6874	6740	3600	4381	Glührückstand	mg/l	4930	6370	7055	6870	3808	4521
Sauerstoff	mg/l	5,0	5,6	5,9	6,3	5,9	6,6	Sauerstoff	mg/l	5,2	6,3	6,2	6,9	6,1	7,1
Sauerstoffsättigungsindex	o/o	63	66	66	66	72	82	Sauerstoffsättigungsindex	o/o	68	78	75	85	82	90
KMnO ₄ - Verbrauch (alkalisch)	mg/l	42	35	32	42	44	42	KMnO ₄ - Verbrauch (alkalisch)	mg/l	42	36	35	42	46	44
Phenole	µg/l	9	11	6	4	7	7	Phenole	µg/l	9	36	6	4	7	7
Ungelöste Stoffe	mg/l	10	6	10	7	10	6	Ungelöste Stoffe	mg/l	10	9	17	10	14	15
Glühverlust	mg/l	1	1	2	3	2	2	Glühverlust	mg/l	3	1	3	3	2	4
Ammonium	mg/l	0,07	0,03	0,09	0,08	0,12	0,04	Ammonium	mg/l	0,07	0,04	0,09	0,08	0,06	0,11
Nitrit	mg/l	0,31	0,13	0,10	0,10	0,03	0,12	Nitrit	mg/l	0,30	0,11	0,05	0,08	0,03	0,11
Nitrat	mg/l	7,0	5,2	9,4	11,3	11,5	12,0	Nitrat	mg/l	6,3	5,6	9,2	11,3	11,4	12,5

Tabelle 3 Mittelwerte der Analysenergebnisse der sechs Auslagerungsjahre

a) am Kühlwassereinlauf							b) am Kühlwasserauslauf						
Jahr		74/75	75/76	76/77	77/78	78/79 ^{+) 79/80}	Jahr		74/75	75/76	76/77	77/78	78/79 ^{+) 89/80}
Wassertemperatur	°C	17,5	16,7	15,9	15,5	17,2	Wassertemperatur	°C	22,2	22,6	21,8	21,0	23,0
pH-Wert		7,8	7,7	7,6	7,7	7,6	pH-Wert		7,8	7,6	7,6	7,7	7,6
Chlorid	g/l	6,3	8,7	7,8	5,6	6,0	Chlorid	g/l	6,4	8,8	8,0	5,6	6,1
Sulfat	mg/l	1013	1511	1022	823	746	Sulfat	mg/l	1018	1502	1033	856	851
Elektrische Leitfähigkeit bei 20°C	mS/cm	15,1	20,9	18,9	14,8	15,3	Elektrische Leitfähigkeit bei 20°C	mS/cm	15,2	21,1	19,2	14,6	15,8
Carbonathärte	°d	7,0	6,9	6,8	6,3	6,5	Carbonathärte	°d	7,1	6,6	6,7	6,5	6,6
Gesamthärte	°d	116	168	142	108	106	Gesamthärte	°d	116	185	144	108	111
Gelöste Stoffe	mg/l	11674	16784	14221	11347	11803	Gelöste Stoffe	mg/l	11612	17184	15105	11278	12304
Glührückstand	mg/l	9866	14138	11850	9523	9482	Glührückstand	mg/l	9929	14286	12156	9388	9693
Sauerstoff	mg/l	6,4	7,0	7,6	7,2	6,9	Sauerstoff	mg/l	6,8	7,2	7,6	7,7	7,3
Sauerstoffsättigungsindex	°/o	69	74	80	76	75	Sauerstoffsättigungsindex	°/o	81	86	90	90	89
KMnO ₄ - Verbrauch (alkalisch)	mg/l	59	43	48	62	58	KMnO ₄ - Verbrauch (alkalisch)	mg/l	61	45	50	62	58
Phenole	µg/l	12	15	9	8	12	Phenole	µg/l	12	15	9	8	12
Ungelöste Stoffe	mg/l	31	12	21	16	19	Ungelöste Stoffe	mg/l	29	20	27	23	24
Glühverlust	mg/l	5	2	6	6	4	Glühverlust	mg/l	5	4	6	10	4
Ammonium	mg/l	0,34	0,43	0,42	0,23	0,32	Ammonium	mg/l	0,35	0,41	0,38	0,19	0,33
Nitrit	mg/l	0,38	0,66	0,59	0,70	0,18	Nitrit	mg/l	0,36	0,68	0,57	0,61	0,18
Nitrat	mg/l	12,3	9,9	14,8	18,7	17,3	Nitrat	mg/l	12,1	10,1	14,5	17,7	13,6

^{+) 1978/79 aus 5}

in den übrigen Jahren je 6 Probenahmen

^{+) 1978/79 aus 5}

in den übrigen Jahren 6 Probenahmen

Tabelle 4 Gegenüberstellung der Mittelwerte der Analysenergebnisse über sechs Auslagerungsjahre am Kühlwassereinlauf und -auslauf

		E	A	Differenz		E	A	Differenz
Wassertemperatur	°C	16,3	21,9	5,6	Sauerstoff	mg/l	7,2	7,5
pH-Wert		7,7	7,7	0	Sauerstoffsättigungsindex	°/o	76	89
Chlorid	g/l	6,6	6,8	0,2	KMnO ₄ - Verbrauch (alkalisch)	mg/l	55	56
Sulfat	mg/l	971	1001	30	Phenole	µg/l	12	11
Elektrische Leitfähigkeit bei 20°C	mS/cm	16,4	16,7	0,3	Ungelöste Stoffe	mg/l	19	24
Carbonathärte	°d	6,6	6,6	0	Glühverlust	mg/l	5	6
Gesamthärte	°d	123	128	5	Ammonium	mg/l	0,33	0,29
Gelöste Stoffe	mg/l	12681	13009	320	Nitrit	mg/l	0,53	0,51
Glührückstand	mg/l	10558	10712	154	Nitrat	mg/l	14,9	14,8

Für den Glühverlust der gelösten Stoffe, der in etwa als ein Maß für filtrierbare organische Substanz gelten kann, fällt auf, daß er in den meisten Fällen am Kühlwasserauslauf höher ist als am Kühlwassereinlauf. Das läßt vermuten, daß demnach im Bereich des wärmeren Wassers ein höherer Gehalt an organischer Substanz vorhanden ist als im kühleren Teil des Hafens.

Im übrigen erscheint für das Wasser noch bemerkenswert, daß das Verhältnis Chlorid zu Sulfat nicht konstant ist, sondern z.B. bei den Jahresmittelwerten zwischen 5,76 : 1 und 8,04 : 1 schwankt.

5 Temperaturmessungen

Wie bereits erwähnt, hat das WSA Emden die Temperatur des Emdener Hafens bis Ende 1979 wöchentlich und anschließend vierzehntägig gemessen, und zwar jeweils an der Oberfläche, in mittlerer Tiefe und über der Sohle.

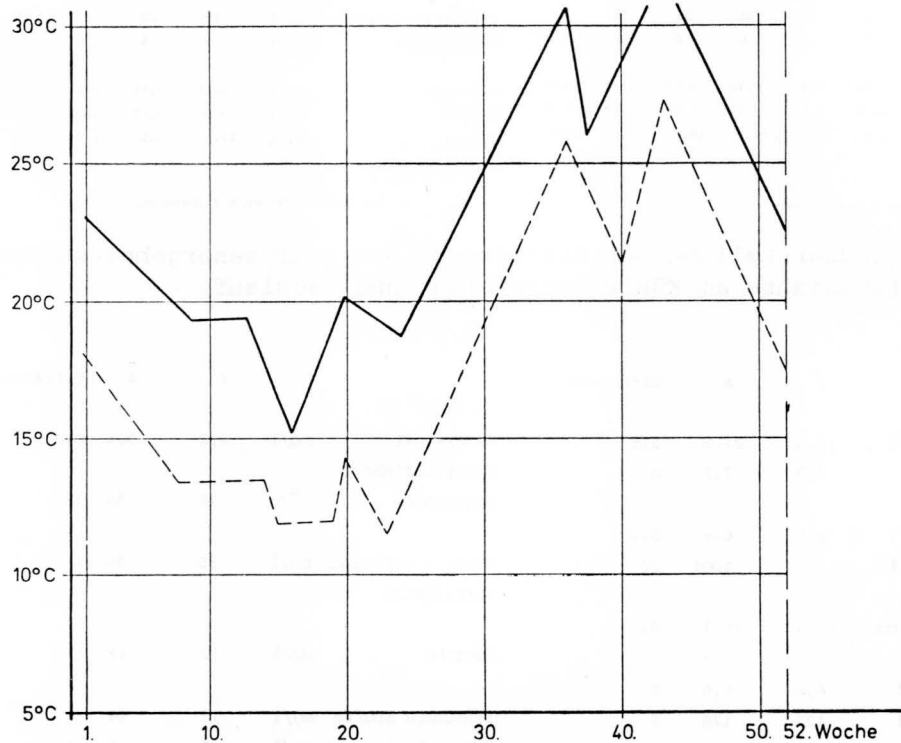


Bild 5 Temperaturverlauf am Kühlwassereinlauf und -auslauf im 1. Jahr

Eine genaue Wiedergabe des Kurvenverlaufs wäre zu unübersichtlich. In Bild 5 sind die Temperaturen des 1. Jahres so gemittelt, daß der jahreszeitlich bedingte Temperaturverlauf als Trend herausgestellt wird. Wie ersichtlich und zu erwarten, zeigen die Temperaturkurven am Kühlwasser-einlauf und -auslauf einen annähernd parallelen Verlauf. Ähnlich verhalten sich die Kurven der anderen Jahre.

Tabelle 5 Extrem-, Mittel- und Differenzwerte der Temperaturen in °C

	74/75	75/76	76/77	77/78	78/79	79/80	74-80
Einlauf							
Minimaltemperatur	11,3	8,7	3,6	9,5	1,3	5,0	
Maximaltemperatur	27,3	24,8	24,9	23,9	23,9	23,1	
mittlere Temperatur	17,7	17,3	15,3	16,2	14,6	13,6	15,8
Auslauf							
Minimaltemperatur	15,1	14,1	9,2	13,3	5,7	10,4	
Maximaltemperatur	31,9	28,8	29,2	28,1	29,0	27,7	
mittlere Temperatur	23,1	21,9	20,0	21,1	19,2	17,7	20,5
Differenz							
Einlauf - Auslauf							
minimal	2,3	1,5	2,3	2,2	2,0	1,3	
maximal	7,5	8,5	9,3	7,9	7,0	6,1	
mittel	5,4	4,7	4,6	4,9	4,6	4,1	4,7
Mittelwerte gebildet							
aus () Wochen	(52)	(51)	(51)	(52)	(50)	(26)	

In Tabelle 5 sind die Jahresextrem-, -mittel- und -differenzwerte der sechs Auslagerungsjahre eingetragen. Auffallend ist, daß die Minimaltemperaturen sehr schwanken. Demgegenüber sind die Maximaltemperaturen stark nivelliert, wenn man vom ersten Auslagerungsjahr absieht. Während an der Kühlwassereinleitung in den Hafen im ersten Jahr eine maximale Temperatur von ca. 32° C gemessen wurde, liegt sie in den übrigen Jahren um bzw. unter 29° C. Die Kühlwasserabgabe des Kraftwerks wird inzwischen so gesteuert, daß im Hafenwasser die gesetzte obere Grenze von 30° C unterschritten bleibt.

Die mittlere Jahrestemperatur liegt auch am Kühlwassereinlauf mit $15,8^{\circ}\text{C}$ deutlich höher als in einem unbeeinflussten Gewässer. Zum Auslauf beträgt die mittlere Differenz $4,7\text{ K}$.

Für die Auswertung der temperaturabhängigen Korrosion kann demnach mit einer Temperaturdifferenz zwischen den beiden Ständen von annähernd 5 K gerechnet werden, wobei aber auf die insgesamt verhältnismäßig hohe Temperatur des Hafenwassers hingewiesen werden muß.

6 Potentialmessungen

Wie bereits erwähnt, wurden an jedem Stand ein Teil der Bleche für die Messung der auftretenden Potentiale eingerichtet. Diese Messungen führte das WSA Emden, Aufsichtsbezirk Neuer Binnenhafen mit einer Kupfer/Kupfersulfat (Cu/CuSO_4) Meßelektrode und einem analoganzeigenden Spannungsmeßgerät durch.

Wenngleich die Potentiale leider nicht sehr gleichmäßig und kontinuierlich über die Zeit verteilt bestimmt wurden, so lassen sich doch einige Tendenzen erkennen.

Da die Potentiale der verschiedenen Bleche sich nur wenig unterscheiden,

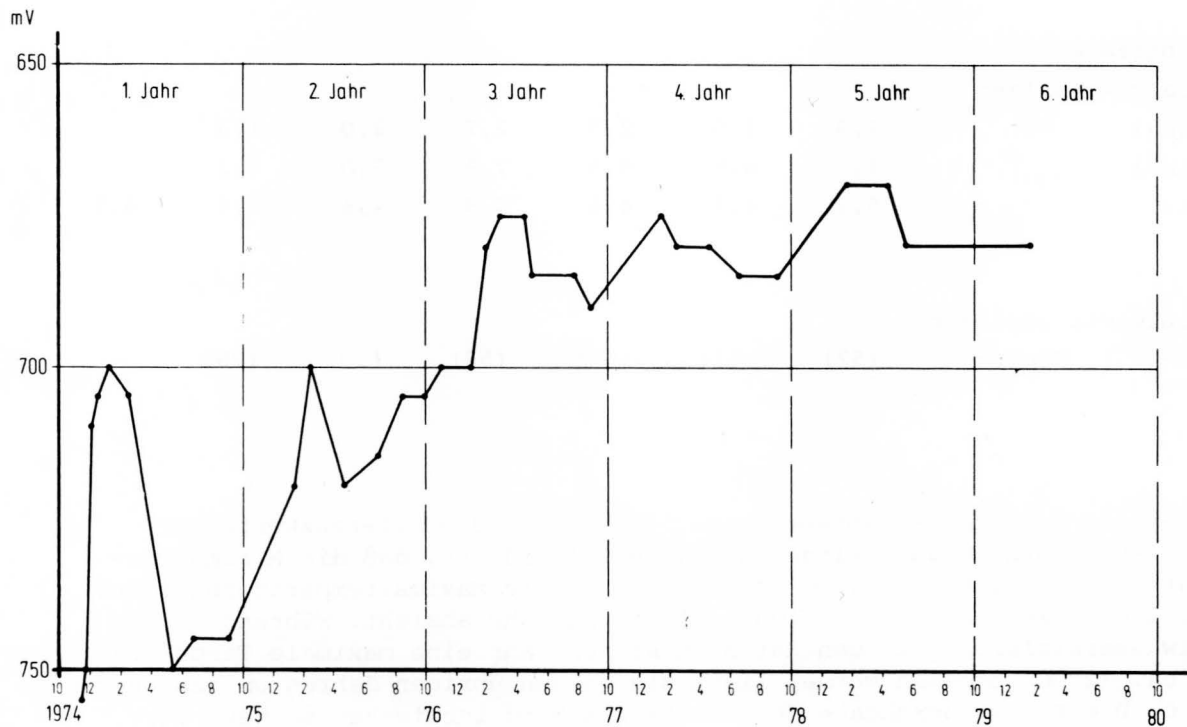


Bild 6 Potential gemessen gegen Cu/CuSO_4 - Elektrode

sind in Bild 6 die Mittelwerte des unbeschichteten Bleches des Standes am Kühlwassereinlauf eingezeichnet. Kurz nach der Auslagerung ergab die erste Potentialmessung einen Wert von ca. - 750 mV gegen Cu/CuSO₄. Wenn man von den Schwankungen innerhalb der einzelnen Jahre absieht, auf die später noch eingegangen wird, steigt das Potential kontinuierlich an und erreicht im dritten Jahr mit ca. - 670 bis - 680 mV gegen Cu/CuSO₄ einen Wert, der dem in der Literatur mit ca. - 650 mV als Mittelwert angegebenen Ruhepotential eines unlegierten Stahls entspricht. Dieser Kurvenverlauf deutet darauf hin, daß eine frisch gestrahlte Stahloberfläche stark korrosionsaktiv ist. Mit der Zeit verändert sich diese Oberfläche durch Korrosionsprodukte, Bewuchs usw., so daß sie edler wird.

Die allgemein stärkere Anfangskorrosion läßt sich demnach u.a. mit dem unedleren Charakter der frischen gegenüber der gealterten Stahloberfläche erklären.

Auch bei der vorliegenden Potentialkurve finden sich Jahresrhythmen. So werden in jedem Jahr etwa im Februar bis April die positivsten, im Juni bis August die negativsten Werte ermittelt. Das entspricht in etwa dem Sauerstoffgehalt (siehe Bild 3). Wenn die übrigen Parameter konstant bleiben, führt nach dem Strom-Spannungsdiagramm ein niedriger Sauerstoffgehalt zu geringerer Korrosion und Verschiebung des Ruhepotentials zu negativeren Werten bzw. umgekehrt.

Aber auch die Salzkonzentration und die Temperatur weisen zu den Zeiten der Maxima bzw. Minima ihre jährlichen Extremwerte auf.

Es erscheint im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht angezeigt, das Zusammenspiel der einzelnen Faktoren auf die Ausbildung des Potentials zu untersuchen. Auch aus dem Vergleich der Meßwerte untereinander lassen sich einige Schlüsse ziehen.

Vorab sei jedoch zur Klarstellung eine Bemerkung gemacht. Die Ablesegenauigkeit am verwendeten analoganzeigenden Spannungsmeßgerät beträgt etwa 5 mV. Wenn demnach bei einer Ablesung eine Differenz von + 5 mV auftritt, so liegt diese innerhalb der Fehlergrenzen; wenn jedoch bei wiederholten Messungen immer wieder gleiche Ergebnisse erhalten werden, so deutet das zumindest auf einen Trend. Im folgenden sind die Mittelwerte der Potentialmessungen vom 07.03.77 also dem Zeitpunkt an, an dem das Potential zwischen - 670 bis - 680 mV gegen Cu/CuSO₄ liegt (siehe Bild 5), bis zum Ende der Messungen am 28.01.80 niedergelegt. Die übergenaue Berechnung wurde mit Absicht durchgeführt, um den jeweiligen Trend besser erkennen zu können. Es sollten also nicht so sehr die Absolutwerte betrachtet werden.

Potentialmittelwerte in -mV gegen Cu/CuSO₄ am

	Einlauf			Auslauf	
	unbesch.	besch.	geteiltes	unbesch.	besch. Blech
oben	675,6	678,8	686,6	691,4	689,4
unten	678,5	686,8	686,6	693,3	691,9

Bei den ungeteilten Blechen sinkt das Potential mit zunehmender Tiefe wenn auch nur geringfügig ab. Das geteilte Blech zeigt demgegenüber keine Potentialdifferenz zwischen dem oberen und unteren Teilstück. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß an den ungeteilten Blechen ein Großflächenelement besteht, bei dem die anodische Reaktion der Eisenauflösung im oberen Teilbereich wenn auch nur geringfügig größer als über Grund sein müßte, wo die kathodische Reaktion überwiegt. Tatsächlich tritt an den Blechen unter der Wasseroberfläche eine stärkere Korrosion auf als in größerer Tiefe (siehe 7.2).

Bei dem im oberen Bereich durch eine Teerepoxidbeschichtung geschützten Blech am Kühlwassereinlauf findet sich gegenüber dem ungeschützten Blech ein deutlich negativeres Potential. Da beide Bleche sich im gleichen Medium unter gleichen Bedingungen befinden, ist nach dem Strom-Spannungsdiagramm für das beschichtete Blech mit einer geringeren Korrosion zu rechnen, was mit den Abrostungsergebnissen übereinstimmt (siehe 7.2). Die geringste Korrosion am Kühlwassereinlauf ist nach den Potentialwerten an dem geteilten Blech zu erwarten. Hier sollte zudem an allen drei Teilstücken die Abrostung etwa gleich sein. Die Ausmessungen zeigen jedoch ein in etwa gleiches Verhalten wie das ungeteilte Blech.

Am Kühlwasserauslauf, also im wärmeren Wasser liegen die ermittelten Potentiale gegenüber dem Einlauf niedriger. Da die Korrosion, wie später beschrieben, jedoch größer ist, muß sich die Temperatur entscheidend bemerkbar machen. Es ist demnach nicht möglich, in Wasser, das sich durch einen oder mehrere Parameter unterscheidet, durch einfache Potentialausmessungen allein auch nur qualitative Voraussagen über die zu erwartende Korrosion zu machen.

7 Die Bleche

Nach 1, 2, 4 und 6 Jahren Auslagerung wurden die Bleche gezogen und ausgewertet. Auf die Wiedergabe der dabei jeweils gemachten photographischen Aufnahmen vom Oberflächen- bzw. Bewuchszustand der Bleche wird im Rahmen des vorliegenden Berichts abgesehen, da die Reproduktionen nicht sehr aussagekräftig sind.

7.1 Visueller Befund

Der visuelle Befund ist in der folgenden Übersicht kurz skizziert. Sowohl am Kühlwassereinlauf als auch -auslauf findet sich am oberen Ende der

Hein/Klein: Untersuchung über den Temperatureinfluß

	1. Jahr	2. Jahr	4. Jahr	6. Jahr
Einlauf	80 cm feinnarbiger Rost	70 cm feinnarbiger Rost	70 cm feinnarbiger Rost	70 cm feinnarbiger Rost
Wasser- spiegel	20 cm verschmutzte Oberfläche	30 cm schalig abhebbarer Rost	30 cm starker, blättriger Rost	30 cm starker Rost schalig abhebbar
	20 cm starker Algenbe- wuchs	70 cm starker Muschelbe- wuchs einzelne See- pocken	20 cm Algen	30 cm Röhrenwurm und Muscheln
		40 cm abgestorbener Röh- renwurm		
	120 cm Muscheln gering Röhrenwurm	40 cm vorwiegend Muscheln	440 cm starker Muschel- bewuchs, zum großen Teil abgestorben, zum sehr geringen Teil lebender Röh- renwurm	410 cm starker Muschel- bewuchs
	350 cm starker Bewuchs von Röhrenwurm	310 cm abgestorbener Be- wuchs v. Röhrenwurm, vereinzelt mit Mu- scheln durchsetzt, aber keine Seepocken		
		20 cm rostroter Schmutz	60 cm Schlick	80 cm geringe Menge Röhrenwurm und Schlick
	30 cm Schlickzone schwarzer Belag	40 cm Rostschicht leicht abhebbar		

	1. Jahr	2. Jahr	4. Jahr	6. Jahr
Auslauf	80 cm feinkörniger Rost	50 cm feinkörniger Rost	70 cm feinkörniger Rost	80 cm feinkörniger Rost
Wasser- spiegel	20 cm narbige Oberfläche Rost schalig ab- hebbar	20 cm grauer Belag leicht abhebbar	30 cm plattenförmig abhebbarer Rost	20 cm Algenbewuchs dicke abhebb. Rostschicht
	40 cm Algenbewuchs z.T. hellroter Rost in	30 cm Algen, dicker Rost	60 cm Seepocken	50 cm Algen mit wenig Muscheln
	100 cm Algen, Muscheln Seepocken	80 cm schwacher Bewuchs von Seepocken und Muscheln	80 cm Seepocken und Muscheln	
	200 cm Muschel- und See- pockenbewuchs; nicht mehr ganz so dicht	210 cm starker Bewuchs von Seepocken und Muscheln	130 cm große Seepocken	310 cm Muscheln mit starkem Bewuchs an Röhrenwurm z.T. sehr hohe Röhren
		40 cm leichter Rost, wenig Bewuchs		
	50 cm im Boden blanker Stahl unter Schutzschicht	60 cm im Schlick geringer Rost	40 cm Schlick	30 cm Schlick geringer Rost

Bleche bis etwa 20 - 30 cm über dem Wasserspiegel festhaftender, feinkörniger Rost. Die folgenden 20 bis 30 cm bis zum Wasserspiegel sind zum Teil mit Algen bewachsen. Auf dem Stahl selbst liegt plattenförmiger, schalig abhebbarer Rost vor. Auch im Bereich kurz unter der Wasseroberfläche war an beiden Ständen teilweise Algenbewuchs anzutreffen. Ansonsten unterschieden sich die beiden Stände in ihrem Bewuchs deutlich voneinander.

Am Kühlwassereinlauf fiel im ersten Jahr am übrigen Unterwasserteil des Bleches ein "korallenartiger" Bewuchs auf, der nur an einem kleinen Stück mit wenig Muscheln durchsetzt war. Es handelte sich dabei um einen Kalkröhrenwurm *Mercierella enigmatica*, dessen Auftreten in einem norddeutschen Hafen zum ersten Mal nachgewiesen wurde /2/. Dieser Bewuchs war im zweiten Jahr jedoch abgestorben. In den Folgejahren wurde dieser dichte Besatz in zunehmendem Maße durch Bewuchs von Muscheln verdrängt. Nach vier Jahren trat der Röhrenwurm wieder auf, allerdings nur an sehr wenigen Stellen. Dieser Besatz nahm zum sechsten Jahr geringfügig zu. Auffallend ist, daß an diesem Stand am Kühlwassereinlauf praktisch keine Seepocken beobachtet wurden.

Am Kühlwasserauslauf fand sich im Unterwasserbereich in den ersten vier Jahren ein z.T. starker Bewuchs an Muscheln und Seepocken. Erst bei der Probenahme im sechsten Jahr wurde ein Auftreten des Röhrenwurms beobachtet. Der stellenweise starke Besatz mit z.T. sehr hohen Röhren war mit Muscheln durchsetzt. Eigenartigerweise fanden sich im Gegensatz zu den vorhergehenden Jahren keine Seepocken mehr.

7.2 Abrostungsprofile

Nach grobem, mechanischem Entfernen des Bewuchses, Schmutzes und lockeren Rostes wurden die Bleche mit einer Trennscheibe in Stücke von 1,5 m Länge zerlegt und zur BAW transportiert. Dabei ist die Schnittbreite mit ca. 4 mm anzusetzen. Die anhaftende Rostschicht wurde soweit wie möglich mit einem Spachtel entfernt und die Bleche in inhibierter Schwefelsäure abgebeizt. Bei diesem Abbeizvorgang löst die Schwefelsäure nur die Oxidschicht bzw. den Rost auf, während das Metall praktisch nicht angegriffen wird.

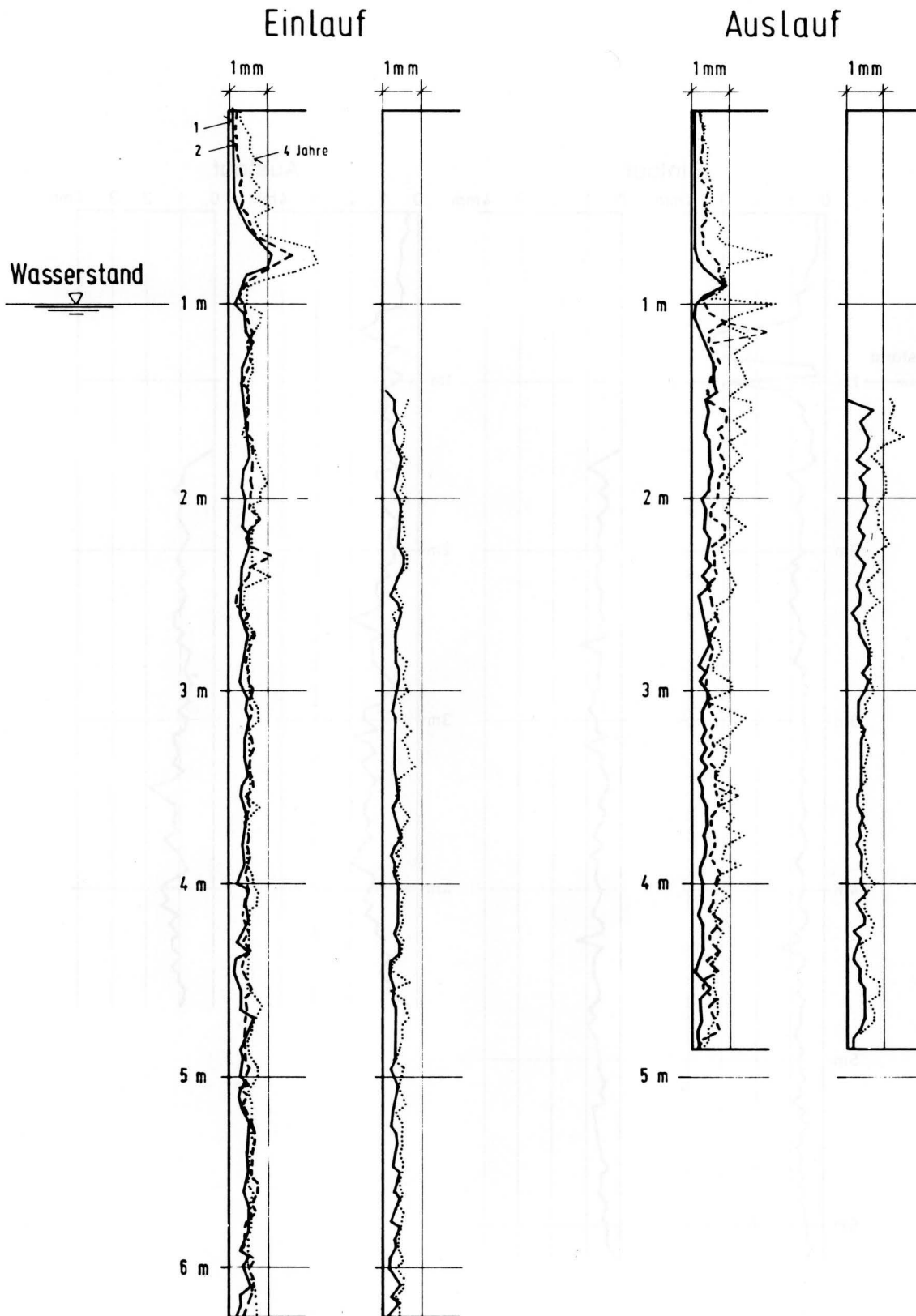


Bild 7 a: Beidseitige Abrostung der Stahlbleche einseitig aufgetragen

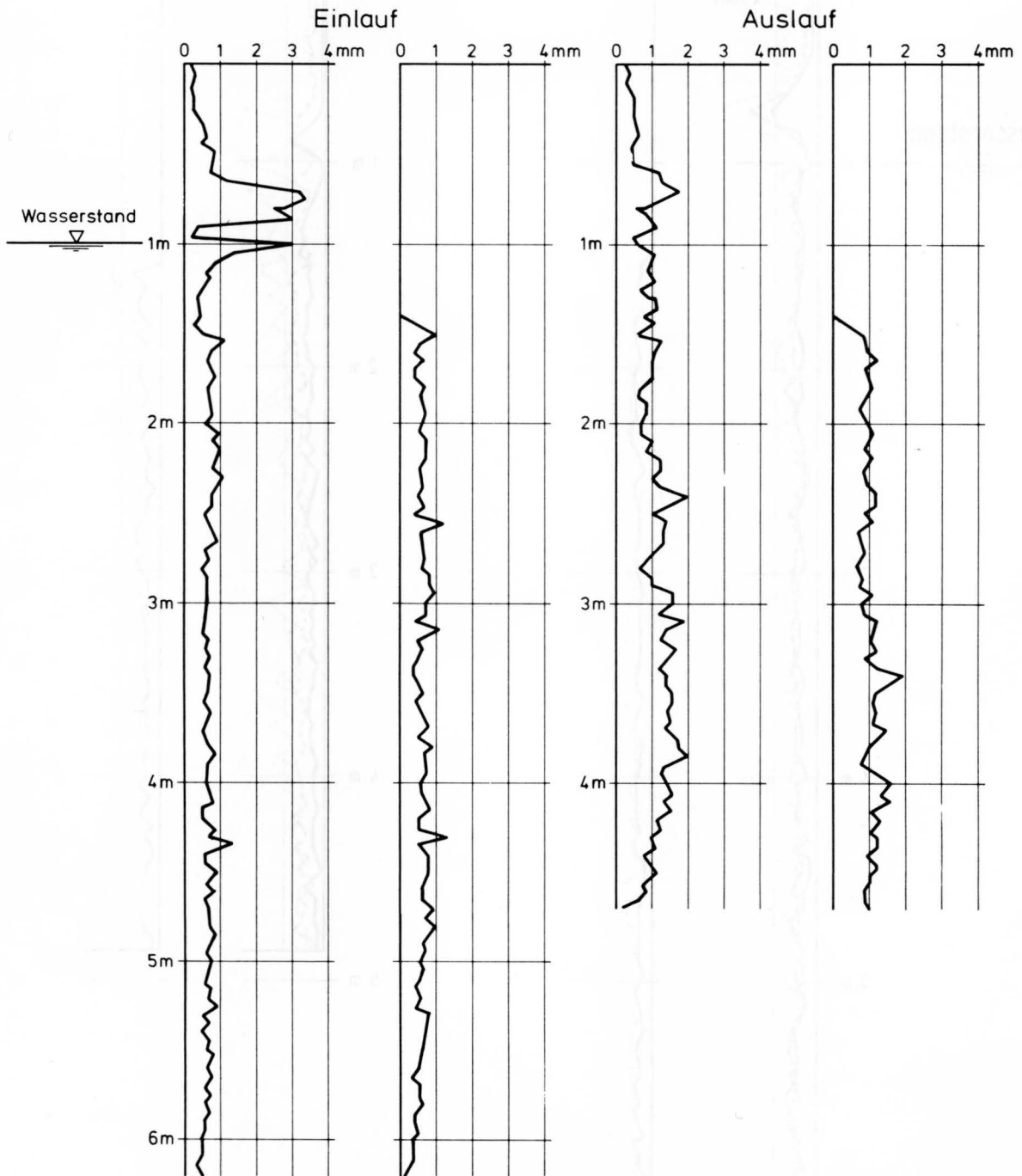


Bild 7 b Beidseitige Abrostung der Stahlbleche nach 6 Jahren, einseitig aufgetragen

Nach dem Beizen, Spülen und Trocknen liegen also Bleche vor, von denen die Korrosionsprodukte des Metalls entfernt sind. Durch Ausmessen mit einer Meßuhr läßt sich das Profil der Bleche ermitteln. Bei der vorliegenden Auswertung wurden dabei über die Länge je cm 2 Messungen durchgeführt. Auf die ausführliche Wiedergabe der erhaltenen Meßwerte wird im Rahmen des vorliegenden Berichtes verzichtet. Die resultierenden Abrostungsprofile, d.h. die beidseitige Abrostung (das vermessene Profil von der Ausgangsstärke subtrahiert) einseitig aufgetragen, sind für die Auswertungen nach 1, 2 und 4 Jahren Auslagerung in Bild 7 a, nach 6 Jahren in Bild 7 b dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung ist die Abrostung vergrößert, die Blechlänge verkleinert wiedergegeben. Bei den beschichteten Blechen tritt eine meßbare Abrostung erst bei 1,50 m von der Blechoberkante auf.

Die Bleche waren so in die Stände eingesetzt worden, daß die Oberkanten, wie in den Bildern eingetragen, sich 1,00 m über dem Wasserspiegel befanden. Der Wasserstand ist im Emdener Hafen jedoch nicht ganz exakt zu halten. Es muß mit einer Schwankung des Wasserspiegels von ca. 10 cm gerechnet werden. Aufgrund der Abrostungsprofile ist davon auszugehen, daß der zeitlich langfristige Wasserstand sich bei etwa 0,95 m gemessen von Blechoberkante befand.

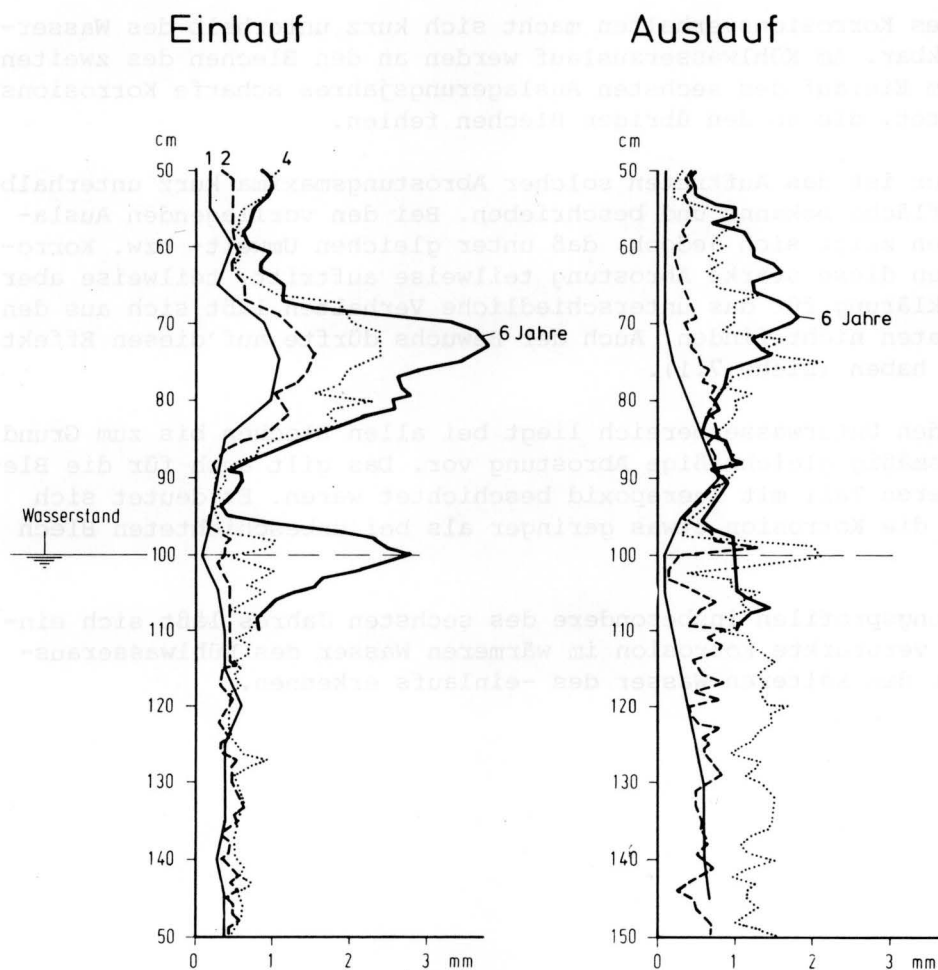


Bild 8 Beidseitige Abrostung der Stahlbleche im Bereich 50 cm über bis 50 cm unter normalem Wasserstand, einseitig aufgetragen.

An den unbeschichteten Blechen ist die stärkste Korrosion im Überwasserbereich und z.T. kurz unterhalb des Wasserspiegels zu beobachten. Zum besseren Vergleich ist in Bild 8 der Bereich von 50 cm oberhalb bis 50 cm unterhalb des Wasserstandes, d.h. von 50 cm bis 150 cm von der Blechoberkante herausgezeichnet. In der Abbildung sind die Abrostungskurven des ersten, zweiten, vierten und sechsten Jahres eingetragen, wobei die Kurven des letzten Jahres nur bis 110 cm ab Blechoberkante reichen, um im tieferen Bereich die Wiedergabe nicht zu unübersichtlich werden zu lassen. Der verhältnismäßig glatte Kurvenverlauf des ersten Jahres ist jedoch vorgetäuscht, da hier nur alle 5 cm Meßpunkte eingetragen wurden, während in den übrigen Jahren das jedes cm erfolgte.

Bei allen Probeblechen findet sich im Überwasserbereich ein Korrosionsmaximum. Auffallend ist die unterschiedliche Form der Abrostung zwischen Kühlwassereinlauf und -auslauf. Am Einlauf zeigt sich jeweils ein relativ eng begrenztes dafür aber tiefes Korrosionsmaximum, das besonders deutlich im sechsten Jahr zu erkennen ist. Demgegenüber findet sich am Auslauf ein breiteres aber flacheres Maximum, das in größerer Entfernung vom Wasserspiegel auftritt als beim Einlauf.

Ein eigenartiges Korrosionsverhalten macht sich kurz unterhalb des Wasserspiegels bemerkbar. Am Kühlwasserauslauf werden an den Blechen des zweiten und vierten, am Einlauf des sechsten Auslagerungsjahres scharfe Korrosionsmaxima beobachtet, die an den übrigen Blechen fehlen.

In der Literatur ist das Auftreten solcher Abrostungsmaxima kurz unterhalb der Wasseroberfläche bekannt und beschrieben. Bei den vorliegenden Auslagerungsversuchen zeigt sich jedoch, daß unter gleichen Umwelt- bzw. Korrosionsbedingungen diese starke Abrostung teilweise auftritt, teilweise aber fehlt. Eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten läßt sich aus den vorliegenden Daten nicht finden. Auch der Bewuchs dürfte auf diesen Effekt keinen Einfluß haben (siehe 7.1).

Im anschließenden Unterwasserbereich liegt bei allen Blechen bis zum Grund eine verhältnismäßig gleichmäßige Abrostung vor. Das gilt auch für die Bleche, die im oberen Teil mit Teereoxid beschichtet waren. Es deutet sich jedoch an, daß die Korrosion etwas geringer als bei unbeschichteten Blech ist.

Bei den Abrostungsprofilen insbesondere des sechsten Jahres läßt sich eindrucksvoll die verstärkte Korrosion im wärmeren Wasser des Kühlwasserauslaufs gegenüber dem kälteren Wasser des -einlaufs erkennen.

An beiden Ständen war jeweils ein Blech in drei Stücke unterteilt eingesetzt worden, wobei am Auslauf durch eine Beschädigung des Standes die beiden unteren Teile verloren gingen. Über isoliert angebrachte und im Überwasserbereich kurzgeschlossene Kabel sollte eine gleiche Großflächenkorrosion erhalten werden, wie am ungeteilten Blech. Im großen und ganzen zeigt sich wie aus Bild 9 ersichtlich am geteilten Blech des Kühlwasser-einlaufs tatsächlich ein in etwa gleiches Korrosionsverhalten. Auch hier findet sich ein ausgesprochenes Korrosionsmaximum im Überwasserbereich, eine verstärkte Abrostung kurz unterhalb des Wasserspiegels tritt hingegen nicht auf. Im übrigen Unterwasserbereich des oberen Teilstücks erscheint die Korrosion jedoch deutlich stärker als beim ungeteilten Blech, während sie bei den beiden unteren Teilstücken etwa der des ungeteilten Bleches gleicht.

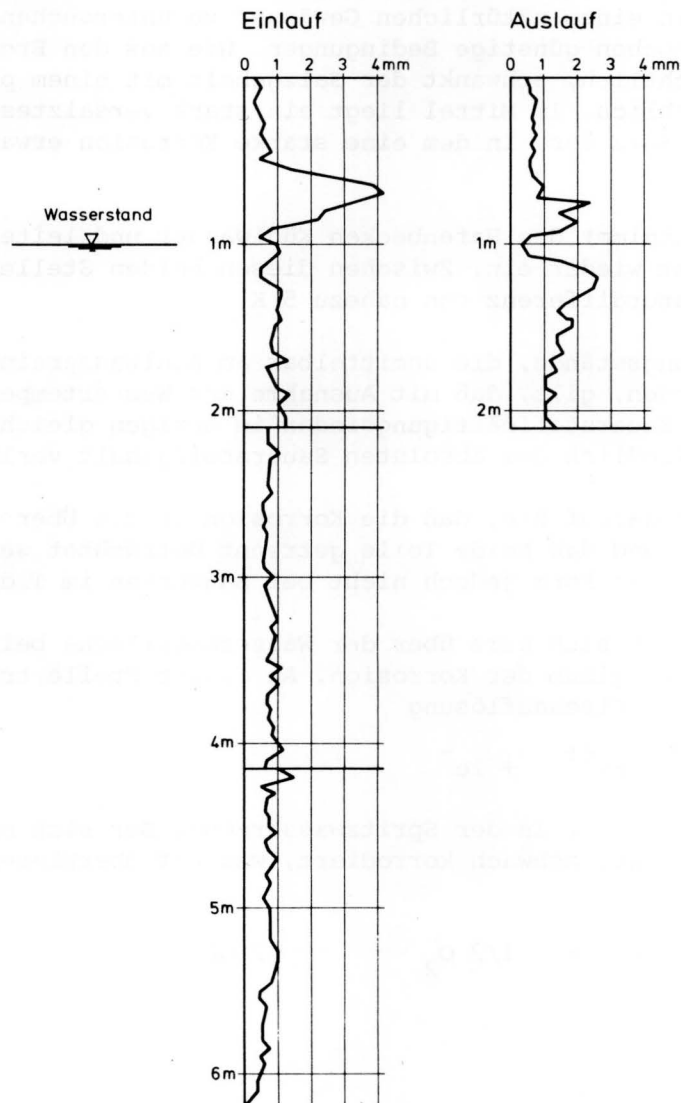


Bild 9 Beidseitige Abrostung der geteilten Stahlbleche nach 6 Jahren, einseitig aufgetragen.

Am verbliebenen oberen Blech des Auslaufs zeigt sich im Überwasserbereich ebenfalls ein Korrosionsmaximum, das in seinem Umfang etwa dem des ungeteilten Bleches entspricht. Im Unterwasserbereich läßt sich nicht klar entscheiden, ob auch hier ein Maximum auftritt oder ob, was aber deutlich erkennbar ist, allgemein über die ganze Länge des Teilstücks eine stärkere Abrostung vorliegt als beim ungeteilten Blech.

8 Diskussion der Ergebnisse

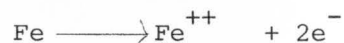
Für die gestellte Aufgabe, den Einfluß der Temperatur auf die Korrosion von ungeschütztem Baustahl in einem natürlichen Gewässer zu untersuchen, bot der Emdener Hafen ausgesprochen günstige Bedingungen. Wie aus den Ergebnissen der Wasseranalysen ersichtlich, schwankt der Salzgehalt mit einem praktisch jährlichen Rhythmus erheblich. Im Mittel liegt ein stark versalztes Flußwasser mit etwa 10 ‰ Salz vor, in dem eine starke Korrosion erwartet werden konnte.

Ein Kraftwerk der NWK entnimmt dem Hafenbecken Kühlwasser und leitet es an anderer Stelle aufgewärmt wieder ein. Zwischen diesen beiden Stellen im Hafen besteht eine Temperaturdifferenz von nahezu 5 K.

Für die beiden Auslagerungsstände, die unmittelbar am Kühlwassereinlauf bzw. -auslauf installiert wurden, gilt, daß mit Ausnahme der Wassertemperatur und dadurch bedingt dem Sauerstoffsättigungsindex im übrigen gleiche Korrosionsbedingungen einschließlich dem absoluten Sauerstoffgehalt vorliegen.

Die Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Korrosion in die Über- und Unterwasserzone eingeteilt und daß beide Teile getrennt betrachtet werden können. - Das gilt in dieser Form jedoch nicht bei Bauwerken im Tidebereich -

Im Überwasserbereich findet sich kurz über der Wasseroberfläche bei allen untersuchten Blechen ein Maximum der Korrosion. An dieser Stelle tritt also die anodische Reaktion der Eisenauflösung



stärker ein als weiter entfernt in der Spritzwasserzone. Der sich nach oben anschließende Bereich ist nur schwach korrodiert, was auf überwiegende kathodische Reaktion



hinweist.

Anders ausgedrückt liegt im untersuchten oberen Bereich der Bleche ein leichter Feuchtigkeitsfilm an, in dem die kathodische Reaktion des Elektronenverbrauchs abläuft, der aber nur in beschränktem Maße befähigt ist, die bei der anodischen Reaktion auftretenden Eisenionen abzuführen. Hingegen wird kurz oberhalb des Wasserstandes durch die Wellenbewegung immer neues, sauerstoffreiches Wasser herangeführt, so daß austretende Eisenionen schnell entfernt werden. Daher ist auch hier eine verhältnismäßig starke Korrosion mit einem Maximum zu finden, da durch die elektrische Leitfähigkeit des Metalls bedingt für die resultierende kathodische Reaktion eine größere Fläche zur Verfügung steht, die alle erzeugten Elektronen abführen kann.

Bei der vorliegenden Anordnung scheint für den Bereich maximaler Korrosion daher nicht der sauerstoffabhängige kathodische, sondern der metalllösende, anodische Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend zu sein.

Auffallend ist allerdings, daß am Kühlwasserauslauf also bei erhöhter Temperatur die Abrostung deutlich geringer ist als am kühleren -einlauf. Eine Erklärung läßt sich aus den vorliegenden Daten nicht finden.

Beide Auslagerungsstände befinden sich in der Nähe des Abschlusses von nach Westen offenen Hafenbecken unterschiedlicher Ausdehnung und auch unterschiedlichem Schiffverkehr. Es kann daher nur vermutet werden, daß bei der Ausbildung der Korrosionsmaxima eine unterschiedliche Wellenhöhe und -häufigkeit eine Rolle spielt.

Unterschiedlich verhalten sich die Bleche in Höhe bzw. kurz unterhalb des Wasserspiegels. Sowohl am Kühlwassereinlauf als auch -auslauf weisen einige Bleche auch in diesem Bereich ein ausgeprägtes Korrosionsmaximum auf, andere Bleche hingegen zeigen keine verstärkte Abrostung. Das angeführte Korrosionsmaximum kurz unterhalb des Wasserspiegels ist eine in der Natur oft vorkommende und beobachtete, in der Literatur beschriebene Erscheinung. Die verstärkte Abrostung wird allgemein mit der Belüftungszone in Zusammenhang gebracht bzw. erklärt. D.h. in der Zone kurz unter dem Wasserspiegel wird mit einer erhöhten Sauerstoffkonzentration, hervorgerufen durch Wellenbewegung, Diffusion usw., gerechnet, durch die die verstärkte Abrostung entsteht.

Da bei den vorliegenden Auslagerungsversuchen, wie bereits erwähnt, jedoch nur bei einem Teil der Bleche ein Korrosionsmaximum auftritt, auf die Bleche eines Standes aber praktisch gleiche Umweltbedingungen einwirken, kann die dafür verantwortlich gemachte Belüftungszone wohl eine notwendige, aber nicht hinreichende Korrosionsbedingung sein.

Im anschließenden Unterwasserbereich kann die Abrostung über die ganze Länge der Bleche als gleichförmig angesehen werden, wengleich insbesondere der untere Teil des Bleches des sechsten Jahres am Auslauf ein stärker narbenartiges Aussehen aufweist.

In Bild 10 ist über die sechs Auslagerungsjahre die mittlere Abrostung im Unterwasserbereich aufgetragen. Dabei wurden die Meßwerte von 1,25 m ab Oberkante Blech, d.h. 25 cm unter Wasserspiegel, bis 4,50 berücksichtigt. Während im ersten Jahr etwa gleiche Abrostungen festzustellen sind, liegt in den folgenden Jahren am Kühlwasserauslauf, d.h. im wärmeren Wasser, eine merklich stärkere Abtragung vor.

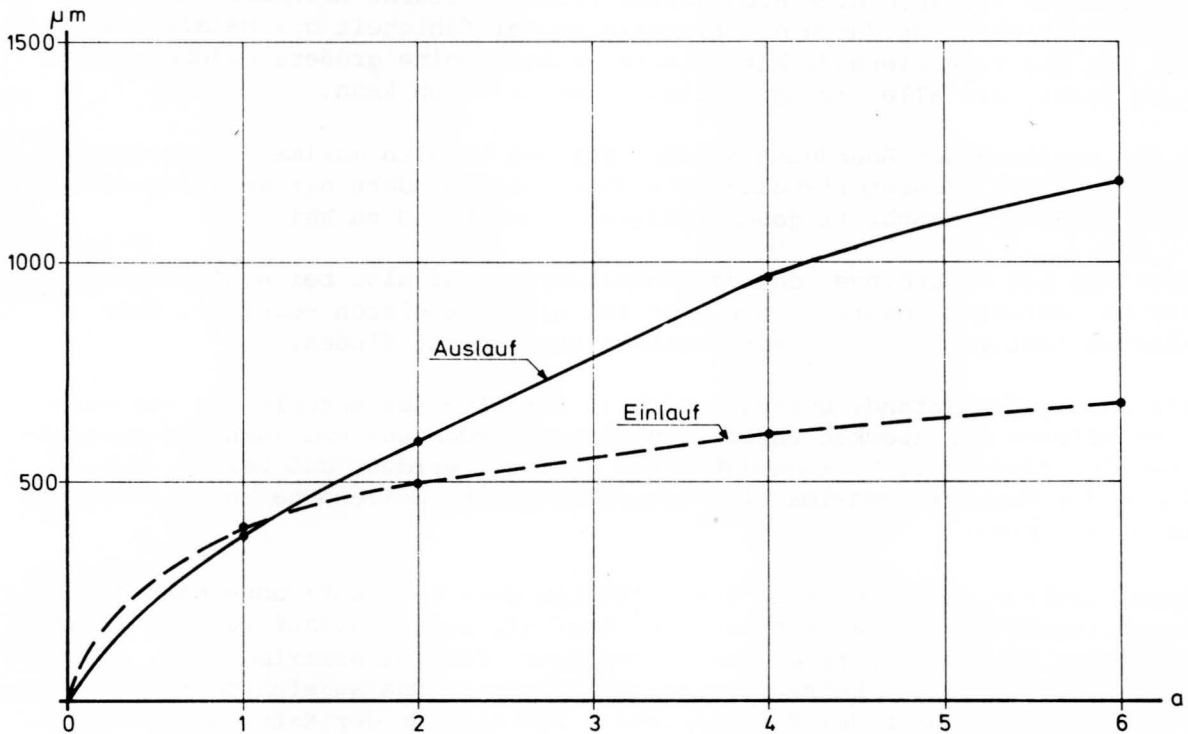


Bild 10: Mittlere Abrostung der Bleche im Unterwasserbereich in μ m.

Errechnet man für die verhältnismäßig kurze Zeit von sechs Jahren die Korrosionsraten, d.h. die Gesamtkorrosion dividiert durch die Jahre, so ergibt sich eine Abrostung für den

Einlauf	von	0,11 mm/Jahr
Auslauf	von	0,20 mm/Jahr

Nach Bild 10 wird sich zu längeren Auslagerungszeiten für beide Stände der Kurvenverlauf weiter abflachen, so daß sich die jährliche Korrosionsrate verringert. Qualitativ läßt sich aber erwarten, daß die Abrostung am Auslauf etwa doppelt so groß ist wie am Einlauf.

Wie vorhergehend beschrieben, ist bei einem ungeschützten Stahl in der Überwasserzone bzw. kurz unter dem Wasserspiegel mit der stärksten Korrosion zu rechnen. Aus diesem Grunde wurden bei den Auslagerungsversuchen zusätzlich Bleche eingesetzt, die im Überwasserbereich bis 50 cm unter dem Wasserspiegel mit Teerepoxid beschichtet waren. Abgesehen von diesem Bereich zeigte sich, daß die Korrosion im übrigen Unterwasserteil zwar gering aber doch deutlich niedriger lag als beim ungeschützten Blech.

Während im ersten Jahr dieser Unterschied noch nicht merklich war - im zweiten Jahr wurden keine beschichteten Bleche gezogen - ergab sich im Bereich von 1,65 bis 4,50 m ab Oberkante Bleche nach

4 Jahren		6 Jahren	
für das ungeschützte	geschützte	ungeschützte	geschützte Blech
am Einlauf	0,62 mm	0,51 mm	0,70 mm
am Auslauf	0,91 mm	0,70 mm	1,03 mm

mittlere Abrostung.

Kurz erwähnt sei nur noch einmal, daß sich aus einfachen Ausmessungen des anliegenden Potentials (Ruhepotential) keine Rückschlüsse auf das Korrosionsverhalten des Stahls im Unterwasserbereich ziehen lassen.

9 Schlußbetrachtung

Durch den steigenden Energiebedarf wird den Flüssen und Wasserstraßen in immer größerem Umfang Kühlwasser entnommen und dieses aufgeheizt zurückgegeben. Neben den Fragen der Ökologie, die in diesem Zusammenhang nicht behandelt werden, ist von Interesse, ob und wie sich eine erhöhte Temperatur auf die Korrosion von Stahlbauteilen auswirkt.

Für die vorgesehenen Untersuchungen bot sich der Emdener Hafen an, in dem ein stark versalztes Flußbrackwasser (mesohaline Zone) vorliegt und in dem zwischen zwei extremen Stellen, nämlich Kühlwassereinlauf und -auslauf eines Kraftwerkes der NWK, eine durchschnittliche Temperaturdifferenz von etwa 5 K herrscht.

In salzhaltigem Wasser korrodiert Stahl je nach Konzentration z.T. wesentlich stärker als im Süßwasser der Flüsse bzw. Wasserstraßen, was sich bei Naturversuchen für die Messungen von Abrostungsprofilen als günstig erweist.

Aus den durchgeführten Auslagerungsversuchen ergibt sich, wie erwartet, daß im Unterwasserbereich im wärmeren Wasser unter sonst gleichen Umweltbedingungen die Korrosion sich verstärkt. Bei den vorliegenden Versuchen ist bei einer Temperaturdifferenz von ca. 5 K über 6 Jahre gemessen mit einer Verdoppelung der jährlichen Korrosionsrate zu rechnen.

Die weitaus stärkste Abrostung findet sich jedoch in der Überwasserzone. Hier ist die Korrosion aber nach den vorliegenden Ergebnissen offensichtlich unabhängig von der Temperatur des Wassers, zumindest bei der vorliegenden Differenz von 5 K.

Bei Beschichtung des oberen Teils eines Bauteiles bis etwa 50 cm unter den Wasserspiegel z.B. mit Teerepoxyd wird nicht nur die starke Abrostung in der Überwasserzone und evtl. kurz unter dem Wasserspiegel verhindert, sondern auch die Korrosion im übrigen Unterwasserbereich geringfügig abgeschwächt. Aber auch hier zeigt sich, daß ähnlich wie bei den ungeschützten Proben sich die Korrosion im 5 K wärmeren Wasser nach sechsjähriger Auslagerung etwa verdoppelt hat.

Für die angeführte Fragestellung ergibt sich aus den Untersuchungen, daß z.B. an ungeschützten Spundbohlen die Aufwärmung des Wassers für die Stellen stärkster Korrosion, die im Überwasserbereich liegen, keine Rolle spielt. Hierbei sei aber bemerkt, daß diese Stellen im allgemeinen nicht im Bereich starker statischer Beanspruchung liegen.

Die Korrosion im Unterwasserbereich wird hingegen von der Temperatur beeinflusst bzw. mit steigender Temperatur deutlich verstärkt.

10 Schlußfolgerungen

Hieraus ergeben sich aus unserer Sicht folgende Schlußfolgerungen:

1. Künstliche Erwärmung des Wassers führt in korrosionsgefährdeten Bereichen (Brackwasser, Seewasser) zu erheblich beschleunigten Korrosionsschäden an ungeschützten Stahlwasserbauten. Im vorliegenden untersuchten Fall verdoppelte sich mit einer Aufwärmung um 5 K die durchschnittliche jährliche Korrosionsrate.
2. Diese Schädigung durch Abwärmeeinleitung erlangt für die Standsicherheit eines Stahlbauwerks jedoch nur dann Bedeutung, wenn im stark gefährdeten Bereich kurz oberhalb des Wasserspiegels die dort nicht abwärmebedingte Korrosion durch einen ausreichenden, passiven Korrosionsschutz verhindert wird.
3. Soweit in Fällen, die 2. entsprechen, Korrosion die Standzeit oder Gebrauchsdauer von Stahlwasserbauten begrenzt, entsteht durch Abwärmeeinleitungen ein nachweisbarer und ggf. im Einzelfall meßbarer Schaden an öffentlichem Eigentum.

11 Literatur

- | | | |
|-----|---------------------------------------|---|
| /1/ | Ausschuß für Korrosionsfragen der HTG | Untersuchungen über das Korrosionsverhalten von ungeschütztem Stahl in Hafenwässern des deutschen Küstengebietes. Sonderdruck 1975. |
| /2/ | Kühl, H.: | Mercierella enigmatica an der deutschen Nordseeküste.
Veröffentl. Inst. Meeresforsch. Bremerhaven.
(1977) 16 S. 99 - 104. |