

# Grundlagen zu Rostbildung und Korrosionsschutz unter extremen Feuchtbedingungen am Beispiel der Venusgrotte

Eberhard Wendler

## 1. Einleitung

Die unterschiedlich geformten Eisen- und Stahlarmierungen in der Venusgrotte zeigen, abhängig von ihrer Geometrie und Stärke, eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Korrosion, die letztlich eine Gefährdung der Standsicherheit bewirkt; insbesondere betroffen sind die ca. 5 mm starken Flacheisen (Abb. 1).

Ursache für die Korrosion ist vorrangig die sehr hohe Luftfeuchtigkeit. Darüber hinaus sind die Eisen innerhalb des aus Romanzement bestehenden Mörtels praktisch nicht geschützt, da keine Alkalireserve mehr vorhanden ist.

Im Falle freiliegender, gut zugänglicher Metallteile ließe sich der Schutz durch Aufbringen eines Kalkmörtels zwar wiederherstellen, nicht jedoch in unzugänglichen oder noch von Mörtel bedeckten Bereichen. Aus diesem Grund wurde versucht, die Möglichkeiten eines elektrogalvanischen Korrosionsschutzes auszuloten. Dabei wird entweder

- a) ein unedleres Metall (z. B. Zink = Zn) mit den Armierungsteilen leitend in Verbindung gebracht, wodurch es als ‚Opferanode‘ wirkt oder
- b) durch Anlegen einer geringen Gleichspannung das Potential des Eisens angehoben, wodurch dieses sich gegenüber der korrosiven Atmosphäre in der Grotte wie ein Halbedel-/Edelmetall verhält.

Beide Varianten setzen jedoch voraus, dass die betroffenen Bereiche elektrisch leitend miteinander in Verbindung stehen oder dies mit technisch vertretbarem Aufwand erreicht werden kann.

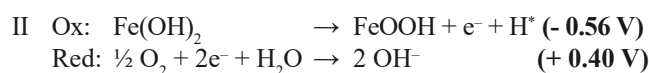
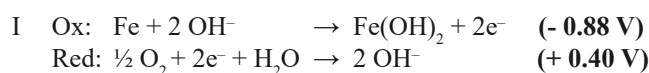
Geprüft werden sollte hier ferner auch die Möglichkeit einer sinnvollen Kombination von elektrogalvanischen mit restauratorischen Verfahren zum Korrosionsschutz.

## 2. Wirksame Korrosionsprozesse

Die Reaktionsprodukte bei atmosphärischer Korrosion von Eisen variieren in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen. Als kristalline Hauptbestandteile werden röntgenographisch  $\gamma$ -FeOOH (Lepidokrokit),  $\alpha$ -FeOOH (Goethit) sowie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit) gefunden, daneben werden bei frischem Rost meist auch röntgenamorphe Bestandteile detektiert.<sup>1</sup>

Durch Feucht-/Trocken-Zyklen an der Putzoberfläche (Betauung/Trocknung) werden alternierend flüssiges Wasser und Luftsauerstoff an die Metalloberfläche transportiert; de-

ren Zusammenwirken und die Abwesenheit von Alkalität ( $p_{\text{H}} < 8$ ) bilden die Voraussetzung für den Beginn der Korrosion an blankem Eisen. Das Redoxsystem (I) besteht also zunächst aus der einfachen Oxidation des metallischen Eisens, die mit der Sauerstoffreduktion gekoppelt ist. Zweiwertiges Eisenhydroxid wird anschließend an der Oberfläche, wiederum mit Hilfe von Luftsauerstoff, zum nicht-leitenden, dreiwertigen  $\gamma$ -FeOOH (Lepidokrokit) oxidiert, welches häufig als der eigentliche „rote Rost“ angesehen wird (Redoxsystem II).

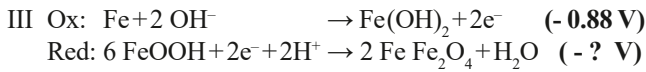


Bei hoher Durchfeuchtung einer bereits korrodierten Oberfläche ist der Antransport des Sauerstoffs durch Diffusion gehemmt, sodass in dieser Phase anstelle einer Sauerstoffreduktion die Reduktion bereits vorhandenen dreiwertigen Eisens erfolgt (Redoxsystem III). Allerdings wird bei der Reduktion des Lepidokrokits ( $\gamma$ -FeOOH) nicht Eisenhydroxid ( $\text{Fe(OH)}_2$ ) gebildet, sondern der thermodynamisch äußerst stabile, dunkle Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeFe}_2\text{O}_4$ ), landläufig als „schwarzer Rost“ bezeichnet.<sup>2</sup> Die Korrosion stagniert anschließend, da unter diesen anaeroben Bedingungen nicht genügend dreiwertiges Eisen nachgebildet wird. Kann nach Verdunsten des Wasserfilms Sauerstoff zur Oberfläche gelangen, beginnen erneut die Redoxsysteme I und II aktiv zu werden und produzieren „roten Rost“. Wechselnde Feuch-



Abb. 1: Schlosspark Linderhof, Venusgrotte. Korrodiertes Flacheisen im Verbund mit Mörtel auf Romanzementbasis

tebedingungen führen somit häufig zu einer Streifigkeit im Korrosionsfilm, welche auf die beschriebenen, alternierend stattfindenden Prozesse zurückgeht.



Bei Abwesenheit von strömendem Wasser werden die Elektrolyte nicht ausgespült, es kommt häufig zu einem geschichteten Wachstum der Korrosionsschichten, wobei die am stärksten oxidierte Lage (der rötlich-braune eigentliche „Rost“) von dem noch blanken Metallkern durch eine dunkle, eher reduzierte Zone aus (halbleitendem, ferromagnetischen) Magnetit getrennt ist (s. o.). Durch diese leitende Zwischenschicht kann der für den Korrosionsprozess notwendige Elektronentransport vom Eisen nach außen permanent aufrechterhalten werden, während der (ebenfalls notwendige) Ionentransport in den Elektrolytfilmen innerhalb der porösen Korrosionsschichten stattfindet (Abb. 2).

Eisenoxid („Rost“) kann, abhängig von den Bildungsbedingungen und der resultierenden Zusammensetzung eine stark unterschiedliche spezifische Oberfläche aufweisen, was ein unterschiedliches Adsorptionsvermögen für Luftfeuchtigkeit bewirkt.<sup>3</sup> Korrosion an frischem Eisen erfolgt (in Abwesenheit saurer Schadgase oder anderer Luftverunreinigungen) nur bei direkter Betauung, d. h. bei Beaufschlagung mit flüssigem Wasser (Abb. 3).

**3. Kinetik der Korrosion an unterschiedlichen Armierungseisen**

Jeweils Doppelproben von insgesamt sechs unterschiedlichen Armierungs-/Bewehrungstypen wurden in Petrischalen genau eingewogen. Jeweils eine Teilprobe wurde in trockener Luft bei 20 °C gelagert (Referenzprobe). Die jeweils andere Teilprobe wurde bei 40 °C/95 % r. h. ausgelagert und in regelmäßigen Zeitabständen gewogen. Dabei wurden bereits nach zwei Wochen deutliche Unterschiede festgestellt: Flacheisen nehmen durch Oxidation deutlich zu. Die Korrosionsrate beträgt hier ca. 3 Gew.-% pro Jahr. Andere Armierungen sind überraschend beständig gegen-

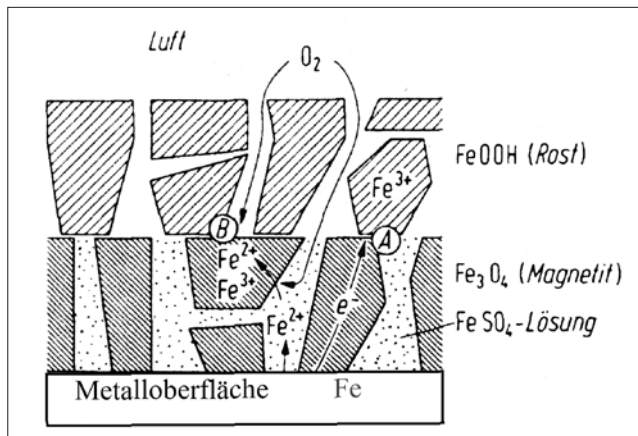


Abb. 2: Schematische Darstellung des gerichteten Wachstums einer Korrosionsschicht nach EVANS in KAESCHE, 1990

über dem stark korrosiven Medium. Der bereits vorhandene Korrosionszustand hat offenbar großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Adsorptionseffekte an Eisenoxid-Hydraten beschleunigen demnach den Rostvorgang.

Um diese Prozesse besser zu verstehen, wurden durch Auslagerung von stark korrodiertem Material in unterschiedlichen Luftfeuchten (bis zur jeweiligen Gewichtskonstanz) Adsorptionsisothermen erstellt. Dabei zeigte es sich, dass stark korrodierte Eisen schon deutliche Wassermengen aus nur mäßig feuchter Luft aufnehmen können (Abb. 4). Bei 80 % relativer Luftfeuchte werden bereits mehr als 1 m % Wasser aus der Luft adsorbiert, dieses könnte zur weiteren Korrosion beitragen.

Versuche einer Langzeitauslagerung von bewehrten, gleichartigen Romanputzfragmenten in jeweils drei unterschiedlichen, aufsteigenden Luftfeuchten zeigten jedoch, dass nach acht Monaten kein Unterschied darin feststellbar war, ob die Proben in Sauerstoffatmosphäre (O<sub>2</sub>) oder in Stickstoffatmosphäre (N<sub>2</sub>) ausgelagert waren. In letzterer wäre Korrosion trotz Feuchteangebot nicht möglich, dennoch zeigen beide Probengruppen die etwa gleiche Gewichtszunahme (Abb. 5). Diese ist also nur auf Adsorption von Wasserdampf zurückzuführen, ein Korrosionsprozess findet demnach unterhalb von 90 % relativer Luftfeuchte in der Grotte nicht statt.

**4. Klimatische Situation**

Umfangreiche Klimamessungen in der Grotte<sup>4</sup> zeigten im Zeitraum von Mai bis August 2010 fast durchweg Werte nahe 100 % relativer Luftfeuchte. In den Zeitintervallen von September 2010 bis April 2011 wurde diese extreme Feuchte temporär häufig dann reduziert, wenn es wetterbedingt zu einer Abkühlung kam, wodurch der Feuchtestrom, welcher durch die Differenz der Absolutfeuchte zum Außenklima

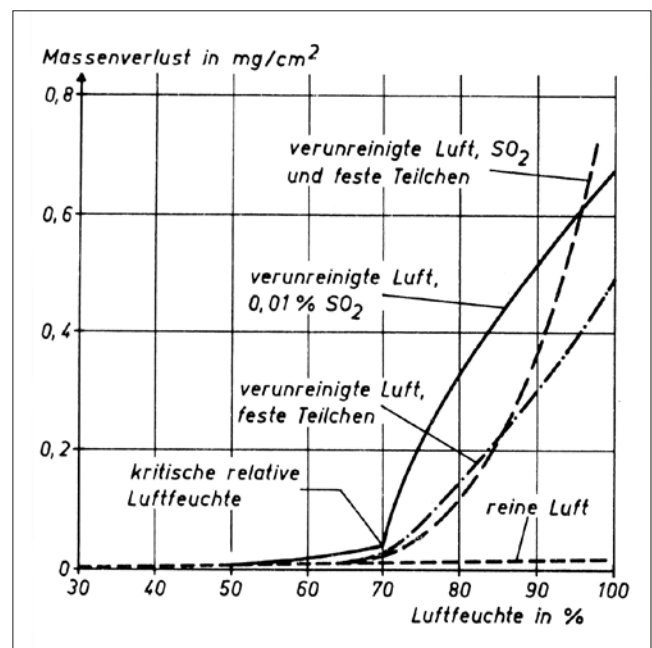


Abb. 3: Korrosionsraten in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte. Nach SASSE, 1985, geändert aus VERNON

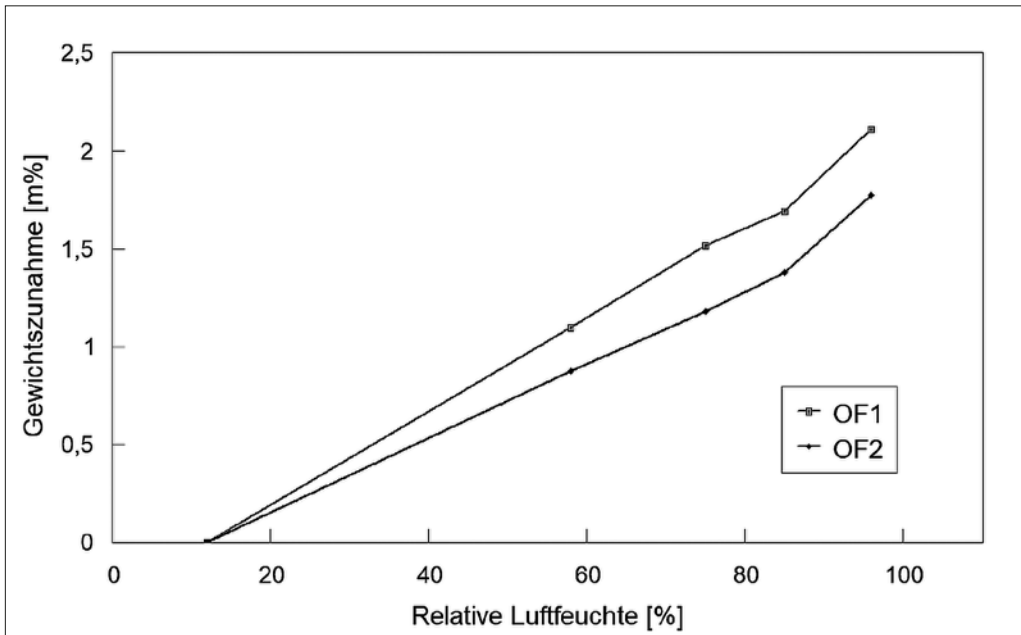


Abb. 4: Schloss Linderhof, Venusgrotte. Adsorptionsisothermen (20 °C) an zwei stark korrodierten Flacheisen

bestimmt ist, nach außen gerichtet verläuft (Trocknung der Innenluft). Diese Trocknungsphase korreliert gut mit dem Zeitintervall, in welchem es in der Grotte (im zeitlichen Mittel) wärmer ist als außerhalb der Grotte.

Abbildung 6 zeigt den zeitlichen Verlauf des Feuchtestroms für das Intervall von Mitte Mai bis Anfang Oktober. Die gemittelten Tageswerte für das Außen- und Innenklima wurden jeweils voneinander subtrahiert. Aus dieser Differenz ergibt sich der Feuchtestrom in  $\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$  sowie dessen Richtung. Die kumulative Aufsummierung dieser Differen-

zen ergibt unter Berücksichtigung des Raumvolumens eine jahreszeitlich unterschiedliche Massenbilanz:

Ab Mitte Mai bis Ende Juli wird die Grotte permanent mit einer konstanten täglichen Rate von  $1,0 \text{ g}/\text{m}^3$  befeuchtet, bei einem Raumvolumen von  $8\,500 \text{ m}^3$  entspricht dies einem Befeuchtungsstrom von  $8,5 \text{ kg Wasser}/\text{Tag}$ . Der Feuchtestrom ist jetzt permanent nach innen gerichtet (Befeuchtung der Grotte). Da der See in diesem Zeitraum kein Wasser an die Grottenluft abgibt (Relativefeuchte = 100%), wird die gesamte einströmende Feuchtelast von Wand und

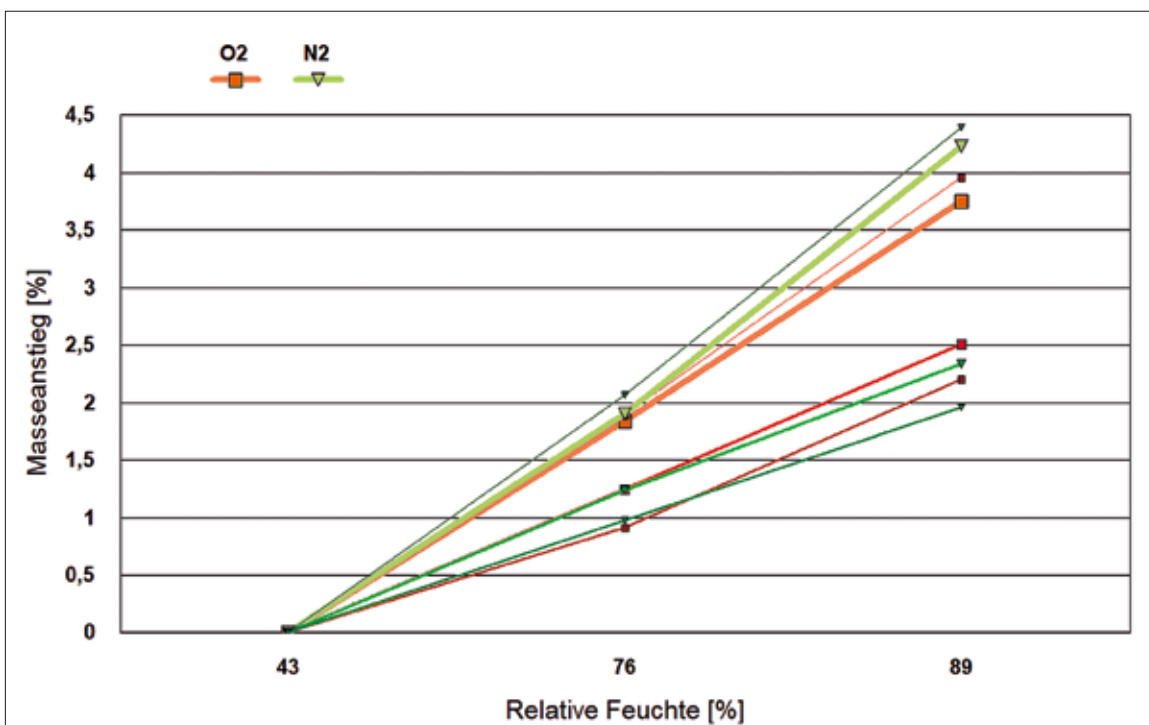


Abb. 5: Schloss Linderhof, Venusgrotte. Dreipunkt-Adsorptionsisothermen (20 °C) an Putzfragmenten aus Romanzement im engen Kontakt mit korrodierter Eisenbewehrung. Grün: Auslagerung in Stickstoffatmosphäre (N2). Rot: Auslagerung in Sauerstoffatmosphäre (O2)

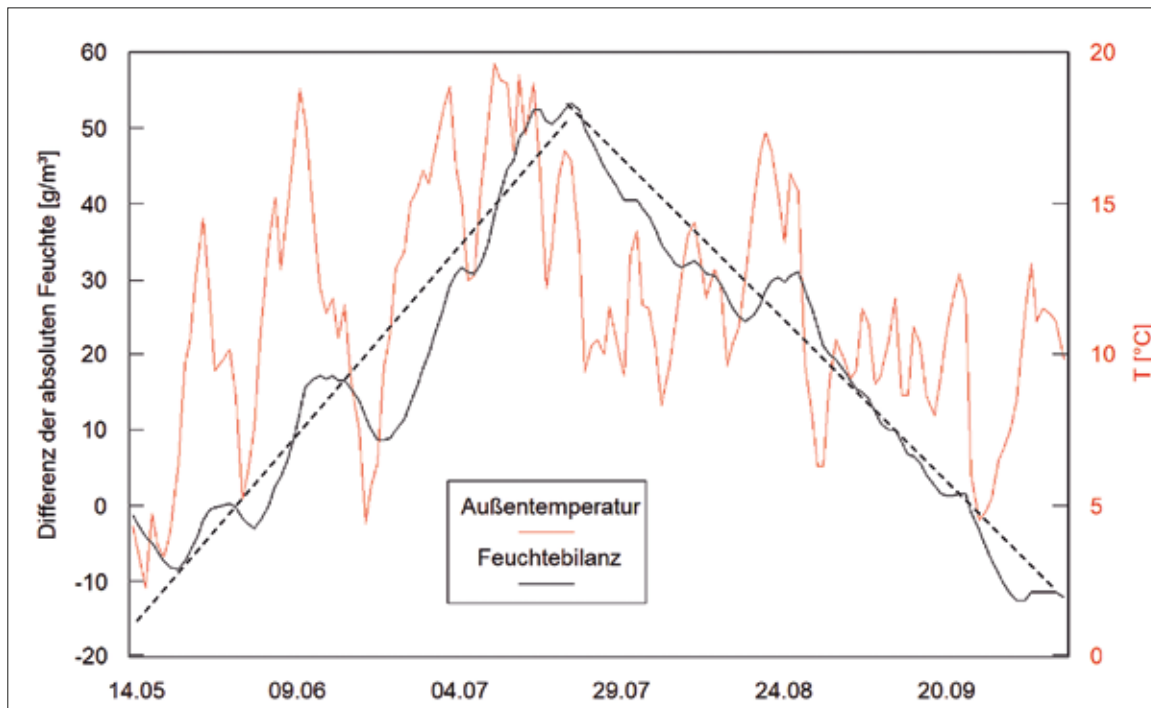


Abb. 6: Kumulative Darstellung des Feuchtestroms (Feuchtebilanz = schwarze Kurve) für den Zeitraum von Mitte Mai bis Anfang Oktober 2010. Gestrichelter Verlauf: Mittlerer Feuchtestrom. Rote Kurve: Außentemperatur. 14. Mai–21. Juli 2010:  $+1,0 \text{ g/m}^3\cdot\text{d}$  (Befeuchtung) 22. Juli–9. Okt. 2010:  $-0,85 \text{ g/m}^3\cdot\text{d}$  (Trocknung)

Boden aufgenommen. Bei einer Oberfläche von ca.  $1000 \text{ m}^2$  (ohne See)<sup>5</sup> entspricht dies durchschnittlich einer täglichen Menge von  $8,5 \text{ g/m}^2$  (d. h. ca.  $600 \text{ g/m}^2$  werden während der gesamten Durchfeuchtungsphase von den Wandflächen adsorbiert).

Ab Ende Juli dreht sich der Feuchtestrom um, und die Trocknungsphase beginnt. Da jedoch auch in der kühleren Jahreszeit häufig relative Luftfeuchten nahe 100% angetroffen werden, führt dies zu keiner nachhaltigen Abtrocknung der Oberflächen. Die Bedingungen, welche zu intensiver Korrosion führen, verbessern sich allenfalls temporär. Zu berücksichtigen ist ferner, dass die an den anstehenden Fels gebaute Grotte in ihrem Bodenbereich im Frühjahr von Schmelzwasser durchströmt wird, wodurch die Feuchtelast im Wandbereich ebenfalls erhöht wird.

## 5. Erfassung des Korrosionszustandes

Die Messung der pyknometrischen Dichte erwies sich als einfach zugängliches Messkriterium zur Erfassung des Korrosionszustands. Die großen Unterschiede in der Dichte von Eisen (ca.  $7,8 \text{ g/cm}^3$ ) und „Rost“ ( $2,8\text{--}3,6 \text{ g/cm}^3$ ) erlauben eine zuverlässige Einschätzung. Flacheisen aus dem Kontaktbereich mit Streckmetall aus  $V_2A$ -Stahl (Restaurierung der 1970er-Jahre) zeigten einen Korrosionsgrad von  $> 90\%$ . Die Flacheisen sind dort erheblich stärker geschädigt als in anderen Bereichen, da das edlere Streckmetall die Korrosion des Bestandseisens gefördert hat (das elektrogalvanische Potential zwischen beiden Metallen bewirkt die raschere Oxidation des Eisens).

Die Messung des elektrischen Widerstandes an unterschiedlichen Armierungseisen im Labor ergab je nach Korrosionszustand sehr unterschiedliche Werte. Mechanische Umbördelungen zwischen gleichartigen Eisen zeigen häufig keinen elektrischen Durchgang, gleiches gilt für die dünnen, stark korrodierten Gitter. Innerhalb stark korrodierten Flacheisen besteht jedoch trotz hohem Korrosionsgrad ein überraschend hoher elektrischer Durchgang (geringer elektrischer Widerstand), sodass diese Partien für einen elektrogalvanischen Schutz genutzt werden können.

In-situ-Messungen an insgesamt zehn Messpunkten in der Beleuchtergrotte zeigten, dass offenbar elektrischer Durchgang über weitere Bereiche (bis ca.  $5 \text{ m}$  Entfernung) besteht. Auffällig ist, dass in Kreuzungspunkten, die noch mit Mörtel bedeckt sind, sowie an geschmiedeten Kontakten häufig sehr gute elektrische Leitung besteht. Das bedeutet, dass elektrogalvanische Schutzkonzepte eine realistische Möglichkeit darstellen, wenn die Bereiche zuvor gut erfasst wurden. Die dünnen ‚Hasendrahtgitter‘ lassen sich, wie im Laborversuch gezeigt, nicht in einen elektrisch leitenden Verbund mit dem Netzwerk der größeren Armierungsquerschnitte bringen und sind auf diese Weise daher nicht in das Schutzkonzept integrierbar.

## 6. Laborerprobung eines elektrogalvanischen Schutzkonzeptes

Die Messung der elektrischen Spannung zwischen einem stark korrodierten Flacheisen und einem frischen, verzinkten Weißblech (geschlossener Stromkreis über feuchten Sand)

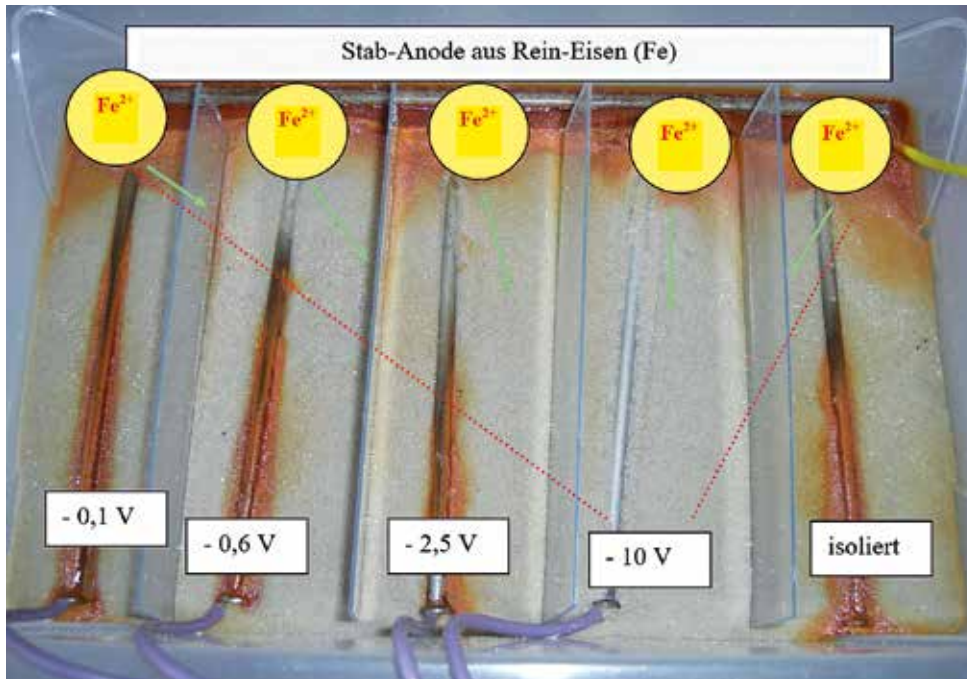


Abb. 7: Korrosionsversuche an Nägeln aus Reineisen im nassen Sandbett (Versuch in der Klimakammer bei 20°C/95% rel. Feuchte). Anlegen unterschiedlich starker elektrischer Gleichspannungen (0,1 V–10 V) gegenüber der Stabanaode. Grün: Ionenstrom (Fe<sup>2+</sup>). Rot: Potentialfeldbegrenzung. Rechts: elektrisch isolierter Nagel aus Reineisen

ergab eine Spannung von ca. + 0,3 V. Dies bedeutet, dass das Eisen in seinem elektrogalvanischen Potential um 0,3 V angehoben und somit unempfindlicher gegenüber dem korrosiven Angriff von Sauerstoff/Luftfeuchte wird. Die Schaltung gegen reines Zinkblech ergab eine Verbesserung auf Werte um + 0,65 V.

In einer weiteren Serie wurden Nägel aus Reineisen gegenüber einem Anodenstab aus Reineisen kathodisch mit unterschiedlich starken Gleichspannungen polarisiert und in einem feuchten Sandbett bei 20 °C/95 % rel. F. ausgelagert. Eine Vergleichsprobe wurde nicht an die Spannungsquelle angeschlossen.<sup>6</sup> Abbildung 7 zeigt die Resultate nach zweiwöchiger Auslagerung: während eine Spannung von – 10 V eindeutig einen vollständigen Schutz des Eisens gewährleistet, zeigen die anderen Eisennägel nur dort eine Schutzwirkung, wo das steilste Spannungsgefälle von der Anode in Richtung auf die mit – 10 V geschützte Probe herrscht, d. h. in einem Bereich innerhalb der roten Markierungslinien. Interessanterweise ist dort auch die nicht leitend verbundene Probe geschützt. Außerhalb dieser Zone kommt es zur Auflösung der anderen Proben, da diese auf Grund der Spannungsdifferenzen zur – 10 V-Probe ebenfalls als Anode wirken (allerdings weniger stark als die auf Potential „null“ liegenden Proben (Stabanaode, isolierte Probe).

Für die Übertragung auf die realen Verhältnisse bedeutet dieses Ergebnis, dass eine deutliche Spannungsteilung innerhalb des sehr komplexen Netzwerks aus Teilwiderständen sowie vom Potentialfeld abgeschattete Bereiche durch geeignete Wahl der Anordnung vermieden werden müssen, d. h., alle zu schützenden Bereiche sollten gegenüber der Opferanode ein ähnliches Potentialgefälle aufweisen.

Für die Restaurierung stark geschädigter Bereiche war es notwendig, die Wand- und Deckenbereiche innenseitig durch eine Stützkonstruktion aus Reineisen zu ertüchtigen. Diese besteht aus einem Gitterwerk aus Rundstäben, mit welchem die korrodierten, noch tragfähigen Flacheisen so-

wie neue Ergänzungen des Flacheisennetzwerks elektrisch leitend verbunden sind (Schicht A). Es folgt eine raumseitige Auflage aus Jutegewebe, darauf eine ca. 2–3 cm starke Auflage aus Romanzementmörtel. Auf dem erhärteten Putz ist raumseitig zur mechanischen Stabilisierung ein Gitter aus verzinktem ‚Hasendraht‘ angebracht (Schicht B), welches elektrisch isoliert mit der innenseitigen Stützkonstruktion verbunden ist.

Zur Simulation der realen Situation wurden Sandwich-Verbundprüfkörper mit gleichartigem Aufbau verwendet. Die Proben wurden gewogen, der Feuchtegehalt mittels GANN-Hydromette dokumentiert und anschließend horizontal in Klimakammern positioniert. Die nach unten orientierte Seite der Sandwichprüfkörper (entspricht der Innenraumoberfläche) wurde auf jeweils 80–95 % relativer Luftfeuchte (20 °C) konditioniert, während die Oberseite zweimal mit definierten Wassermengen besprüht wurde, um eine Betauung zu simulieren.

Zwischen (A) und (B) wurde eine Gleichspannung von 2 V angelegt und der resultierende, sich zeitlich ändernde Galvanikstrom gemessen (Abb. 8). Temperatur, relative Feuchte und Feuchtegehalt des Prüfkörpers wurden regelmäßig kontrolliert und dokumentiert. Korrosionsbedingte Veränderungen wurden visuell erfasst.

Eine künstliche Befeuchtung („Betauung“) führt jeweils zu einem starken Anstieg des Galvanikstroms (Schutzwirkung), eine langsame Trocknung führt innerhalb von Tagen/Wochen zu einer deutlichen Abnahme.

Unterhalb einer kritischen Materialfeuchte geht der Galvanikstrom gegen null, d. h., die Anlage wird erst ab einem Schwellwert aktiv und schützt dann das Eisen. Dies ist auch sinnvoll, da die Korrosion (nachgewiesen) erst bei sehr hohen Materialfeuchten einsetzt. Nach ca. sieben Monaten wurde der Versuch beendet, der Galvanikstrom war zwischenzeitlich (bei einer relativen Feuchte von 76 %) auf null abgefallen.

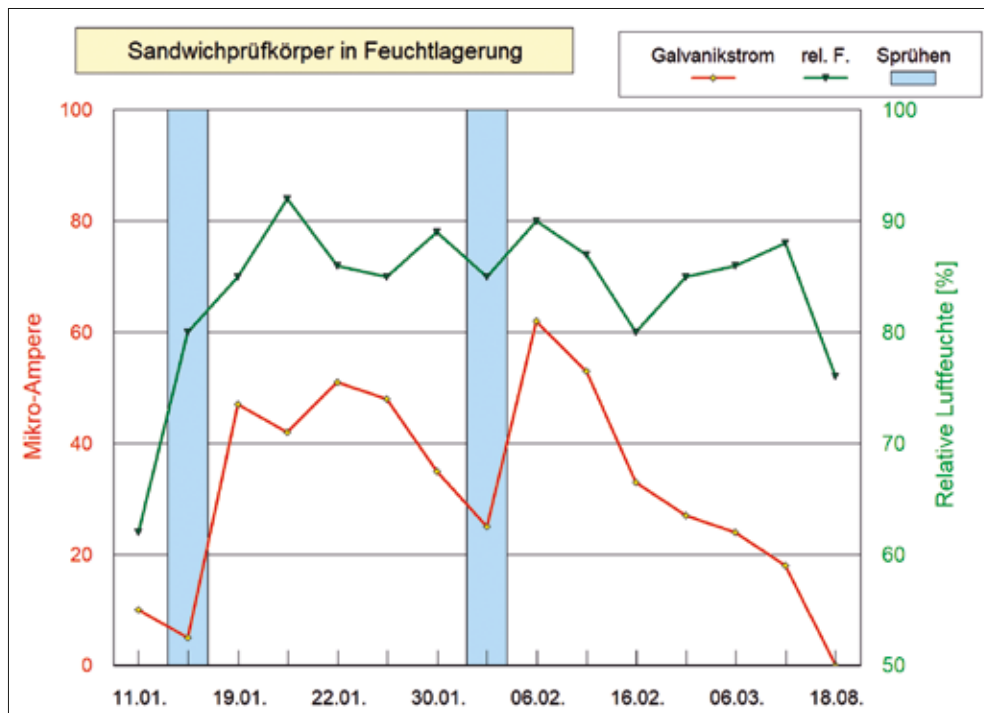


Abb. 8: Laborversuch zur elektrogalvanischen Schutzwirkung an einem Sandwich-Verbundprüfkörper bei einer angelegten Gleichspannung von 2 Volt. Zeitliche Veränderung des resultierenden Galvanikstroms (rot) und der relativen Feuchte an der Oberfläche (grün). Blaue Balken: zweimaliges Befeuchten

## 7. Objekterprobung

Eine Abschätzung der (gekrümmten) Grottenoberfläche und der verbauten Metallteile durch das Ing.-Büro Barthel & Maus<sup>7</sup> ergab folgende, grob angenäherte Eckdaten:

Gesamtfläche: 5400 m<sup>2</sup>  
 Eisen/Stahl: 8 kg/m<sup>2</sup>  
 Gesamt Eisen/Stahl: 40000 kg = 40 t  
 davon Flacheisen: 25 % = 10 t

Daraus lässt sich folgende summarische Näherungsrechnung aufstellen:

Bei einem Querschnitt von 30 x 5 mm und einer Dichte des Eisens von 7,8 g/cm<sup>3</sup> befinden sich in 1 m<sup>2</sup> etwas weniger als zwei Flacheisenstränge (2 kg Flacheisen/m<sup>2</sup>, s. o.). Unter der Annahme, dass die Flacheisen (durchschnittlich) zu 10% korrodiert sind, entspräche dies (bei linearem Verlauf!) einer Korrosionsrate von 1000 kg in 130 Jahren oder 21 g/Tag.

Unter Berücksichtigung der Atommassen für Eisen und Zink ergäbe sich unter der pessimistischen Prämisse, dass der gesamte Grottenbereich stark durchfeuchtet, daher korrosionsgefährdet und von der Schutzmaßnahme erfasst würde (d. h. keine Eisenkorrosion mehr stattfindet) ein maximaler Verbrauch von ca. 24 g Zink/Tag.

Im Juni 2012 wurde nach umfangreichen Vormessungen in einem nachweislich stark feuchtebelasteten Bereich der Grotte eine Musterfläche zur Erprobung des elektrogalvanischen Schutzkonzeptes installiert. Eine ca. einen Meter lange Zinkplatte (Breite 25 cm, Stärke 2 mm) wurde dazu ca. 25 cm tief in den feuchten Kiesboden eingebracht und durch ein Kabel mit der (etwa 1,80 m über Bodenniveau liegenden) eisernen Stützkonstruktion und benach-

barten, bereits korrodierten Flacheisen verbunden. Nach dem Einputzen mit Romanzement wurde (im Gegensatz zum Laborversuch) auch das außenseitig auf den frisch verputzten Flächen aufliegende verzinkte ‚Hasengitter‘ elektrisch leitend integriert. Im Flacheisennetzwerk waren zuvor blankpolierte Schnittflächen erzeugt und dokumentiert worden.

Während der gesamten Standzeit von 17 Monaten wurde die Galvanikspannung und der resultierende Elektrolytstrom diskontinuierlich gemessen. Dazu mussten die Kabelverbindungen getrennt und nach der Messung jeweils wieder zusammengesetzt werden. Die Messung wurde Ende Oktober 2013 beendet, das Zinkblech ausgegraben und die im Putz eingeschlossenen Metallteile (Flacheisen) im Labor herauspräpariert und mikroskopisch, gemeinsam mit dem Zinkblech und dem ‚Hasengitter‘ untersucht. Der Putz zeigte auch nach der langen Standzeit noch starke Durchfeuchtung, eine ggf. schützende Alkalireserve war jedoch nachweislich nicht mehr vorhanden.

Die galvanische Spannung zeigt über fast 17 Monate hinweg bemerkenswert stabile Werte um ca. 400 mV (Abb. 9). Die resultierende Stromstärke, welche ein Maß für die Intensität der Wanderung von Zink-Ionen aus dem Zinkblech in Richtung des Netzwerks aus Armierungseisen und eiserner Stützkonstruktion darstellt, zeigt dagegen im Winter 2012/2013 einen deutlichen Abfall von ca. 600 µA auf ca. 200 µA, steigt aber danach wieder auf Werte um 400 µA an. Möglicherweise liegt die Ursache für den erneuten Anstieg in einem Anwachsen des Wasserpegels durch Schmelzwasser gegen Ende des Winters. Die weitgehende Kontinuität von Spannung und Strom über einen längeren Zeitraum zeigt im Grundsatz die gute Funktionalität des Schutzsystems an.

An den Kontaktpunkten des ‚Hasengitters‘ mit der Putzfläche waren nach 17 Monaten partiell deutliche Korrosionshöfe

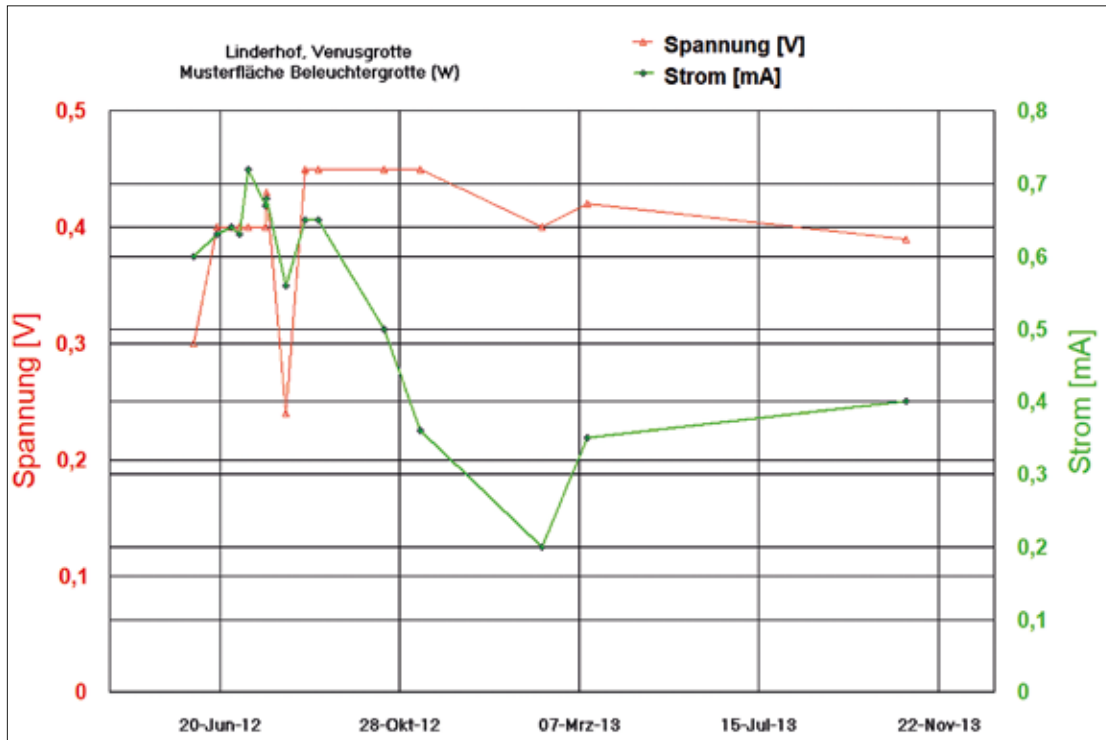


Abb. 9: Musterfläche in einem stark durchfeuchteten Wandbereich der Grotte. Zeitliche Verläufe von Galvanikspannung (rot) und Elektrolytstrom (grün)

erkennbar (Abb. 10). Der Zinkanteil des ‚Hasengitters‘ wurde also teilweise aufgebraucht, dafür sprechen auch die deutlich erkennbaren hellen Korrosionsprodukte auf dem Draht, bei denen es sich um Zinkhydroxid handelt. Das nahe an der Armierung liegende ‚Hasengitter‘ selbst nimmt also anstelle der (weiter entfernten) Zinkplatte die Rolle der Schutzkathode ein. Dies ist nachteilig, da nach Aufbrauchen der Zinkreserve Eisenoxid/-hydroxid (= ‚Rost‘) entsteht. Es ist zu vermuten,

dass die von der Zinkplatte im feuchten Bodenmilieu gelieferten Zink-Ionen ( $Zn^{2+}$ ) sich nach Reduktion als Zink-Film zunächst auf Armierungen im unmittelbaren Umfeld, d. h., im unteren Wandbereich abgelagert haben, wodurch diese geschützt wurden. Ein weiterführendes Ausbreiten in Zonen mit mehreren Metern Abstand zur Zinkelektrode erfordert offensichtlich größere Zeiträume (kontinuierliches Ausbreiten/Anwachsen der Schutzzone innerhalb von Monaten/Jahren).

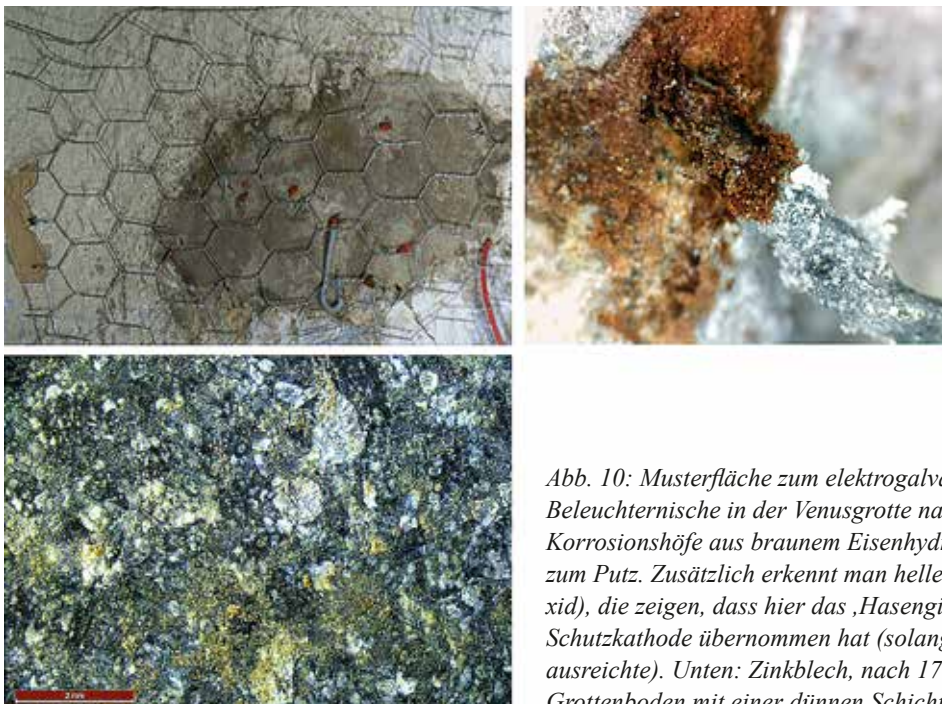


Abb. 10: Musterfläche zum elektrogalvanischen Korrosionsschutz an der Beleuchternische in der Venusgrotte nach 17 Monaten Standzeit. Deutliche Korrosionshöfe aus braunem Eisenhydroxid am Kontakt des ‚Hasengitters‘ zum Putz. Zusätzlich erkennt man helle Korrosionsprodukte (Zinkhydroxid), die zeigen, dass hier das ‚Hasengitter‘ (unbeabsichtigt) die Rolle der Schutzkathode übernommen hat (solange die Zinkreserve im Draht noch ausreichte). Unten: Zinkblech, nach 17 Monaten Standzeit im feuchten Grottenboden mit einer dünnen Schicht aus Zinkhydroxid belegt.

Die polierte Flacheisenarmierung zeigte nach 17 Monaten noch eine unverändert blanke Grenzfläche. Die Oberfläche des Zinkbleches war erwartungsgemäß mit einer dünnen Schicht aus Zinkhydroxid belegt (Abb. 10).

### Zusammenfassung und Fazit

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass ein wirksamer Korrosionsschutz von eisernen Armierungen in stark durchfeuchtetem Putz durch ein elektrogalvanisches Schutzverfahren ohne Einspeisung von Fremdspannung möglich ist. Die zu schützenden Bereiche müssen dafür jedoch elektrisch leitend miteinander in Verbindung stehen und sich innerhalb des wirksamen Potentialfeldes befinden. Temporär trockenere Bedingungen führen zwar zu einem Kollabieren des Potentialgefälles, allerdings ist dann auch kein Korrosionsschutz notwendig. Unterhalb von 90% relativer Luftfeuchte und oberhalb des Kapillarsaums findet in der Grotte nachweislich keine Korrosion statt.

Freiliegende Bewehrungsteile ohne Putzummantelung sind nicht geschützt und sollten daher mit einem bindemittelreichen Kalkmörtel in ca. drei Millimeter Stärke beschichtet werden. Dieser muss turnusgemäß im Abstand von ca. drei Jahren erneuert werden, da seine alkalische Schutzwirkung zeitlich begrenzt ist.

Die Alkaliereserve des frischen Romanzement-Putzes in den restaurierten Bereichen ist rasch aufgebraucht, dadurch ist dessen Schutzfunktion schon kurz nach Applikation nicht mehr gegeben. Unzugängliche eiserne Armierungsteile im Inneren des Aufbaus können daher, ebenso wie insbesondere deren Bestand im Altputz, wirksam nur mit einem künstlich erzeugten elektrogalvanischen Potentialunterschied geschützt werden. Von der Einspeisung einer konstanten Fremdspannung wurde im vorliegenden Fall jedoch Abstand genommen, da Vorversuche in der Grotte sowohl Störpotentiale wie auch mehrfache Stromausfälle registriert hatten. Der leitende Kontakt der Eisenbewehrungen mit einer Zinkelektrode liefert dagegen ein störungsfreies und konstantes Potentialgefälle, solange der Feuchtegehalt im Putz und im angrenzenden Bodenbereich ein ausreichendes Niveau besitzt, um den Ionen transport zu gewährleisten.

Die Schutzwirkung auf die Eisenarmierungen durch Anschließen an ein Zinkblech im Kontakt mit feuchtem Bodenmaterial ist klar nachgewiesen. Im Unterschied zum (idealen) Laborversuch sind die Resultate in der Grotte jedoch etwas komplexer:

- das Ausbreiten der Ionenfront ( $Zn^{2+}$ ) von der Schutzkathode benötigt (abhängig vom aktuellen Feuchtezustand, der den Ionenstrom temporär begrenzen kann) offenbar größere Zeiträume, um sich über Distanzen von mehreren Metern klar auszuwirken. Die Zink-Ionen bewirken zunächst einen Schutz der näheren Umgebung. Erst wenn diese Armierungen mit einer dünnen Zinkschicht umhüllt sind, kann sich der schützende Ionenstrom weiter ausbreiten.
- Dies hat zur Folge, dass sich verzinkter ‚Hasendraht‘ (in geringerer Distanz zur Armierung bzw. in größerer Entfernung vom Zinkblech) selbst als Kathode verhält, wodurch er seine Zinkreserve verliert und danach Eisenkorrosionsprodukte liefert. Zur mechanischen Stabilisierung sollte daher anstelle des ‚Hasengitters‘ außenseitig ein Edelstahlgitter appliziert werden. Dieses darf aber keinesfalls an die Eisenarmierungen leitend angeschlossen sein, die Isolation ist zu überprüfen.

Eine mögliche nachteilige Wirkung des elektrogalvanischen Schutzkonzeptes kann nach Abschluss der Labor- und Objektuntersuchungen sicher ausgeschlossen werden.

### Abstract

Investigations have shown that effective corrosion protection of iron reinforcements in very damp plaster is possible by means of an electroplating protection process without feeding in external voltage. The areas to be protected must, however, be electrically connected to each other and be found within the effective potential field. Temporarily drier conditions lead to a collapse of the potential difference; however, no corrosion protection will be necessary in that case. Verifiably, below 90% relative humidity and above the capillary fringe there is no corrosion in the grotto.

After completion of the laboratory and object tests, a possible adverse effect of the electroplating protection concept can be safely excluded.

<sup>1</sup> Vgl. ERNST 1984.

<sup>2</sup> KARSTEN 1996.

<sup>3</sup> SCHIKORR 1963.

<sup>4</sup> Messungen: Dr. Horst Schuh, München.

<sup>5</sup> Angaben: Dr.-Ing. Felix Martin, Ing.-Büro Barthel & Maus, München.

<sup>6</sup> Versuchsdurchführung: Dipl.-Ing. Peter Brüstle, Ingenieurbüro München.

<sup>7</sup> Vgl. Anm. 5.

### Literatur

Karl ERNST, Untersuchungen über Phasenumwandlungen an reinen Eisenoxiden im Hinblick auf die atmosphärische

Korrosion, Diss., Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1984.

Helmut KAESCHE, Rosten des Eisens, in: Die Korrosion der Metalle, Kapitel 9, S. 186–196, 3. Auflage, Berlin 1990.

Rudolf KARSTEN, Bauchemie. Handbuch für Studium und Praxis, 10. Aufl., Heidelberg 1996, S. 222–228.

H. Rainer SASSE, Metallkorrosion, in: Karlhans WESCHE (Hrsg.), Baustoffe für tragende Bauteile, Bd. 3: Stahl Aluminium, Wiesbaden/Berlin 1985, S. 206–243.

Gerhard SCHIKORR, Über den Mechanismus des atmosphärischen Rostens des Eisens, Werkstoffe und Korrosion, H.2, 1963, S. 69–79.

VERNON, W. H. J., Trans. Farad. Soc. 29, 35 (1933).