# **Die Wechselstromkorrosionsgeschwindigkeit:** Relevante Einflussgrößen sowie deren Bedeutung für die

Dauerhaftigkeit von kathodisch geschützten Rohrleitungen

Die zunehmende Dichte an Energietransportinfrastruktur führt verstärkt zu höheren Wechselspannungsbeeinflussungen auf kathodisch geschützten Rohrleitungen.

> Mithilfe von Modellrechnungen konnten die bei Wechselstromkorrosion ablaufenden Prozesse dargestellt werden. Dabei zeigte sich, dass die Korrosionsangriffstiefe einen wesentlichen Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit hat. Aufgrund dieser Betrachtungen muss geschlossen werden, dass die Wechselstromkorrosion zunächst mit Geschwindigkeiten von mehr als 1 mm/Jahr erfolgt und mit zunehmendem Abtrag schließlich zum Stillstand kommt. Die relevanten Einflussgrößen werden diskutiert und ein neuer Ansatz für die Bewertung der Korrosionsgefährdung wird vorgestellt.

von: Dr. Markus Büchler & David Joos (beide: SGK Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz)

Im Rahmen der DVGW-Forschungsprojekte G 2/01/10 und G 2/01/08 "Feldversuche Wechselstromkorrosion" konnten die in Laborversuchen ermittelten Stromdichtegrenzwerte in Bezug auf Wechselstromkorrosion bestätigt werden [1, 2]. Die aufgrund dieser DVGW-Forschungsvorhaben erarbeiteten Grundlagen und Anforderungen sind in die AfK 11, die EN 15280 und die ISO 18086 eingeflossen und stellen heute die Basis für die Bewertung der Wechselstromkorrosionsgefährdung dar.

Das Problem besteht nun darin. dass sowohl die für den Schutz vor Wechselstromkorrosion erforderlichen Stromdichte- als auch die Potenzialgrenzwerte nicht ohne Weiteres auf

allen Rohrleitungen umgesetzt werden können. Deren Einhaltung ist besonders bei erhöhten Wechselspannungen, hohem Schutzstrombedarf, hohem Bodenwiderstand oder Gleichstrombeeinflussung schwierig. Dies liegt in den erforderlichen wenig negativen Einschaltpotenzialen begründet, die kaum Spielraum bei der Einstellung des Schutzstromgeräts zulassen. So kann zwar die Gefahr von Wechselstromkorrosion eliminiert werden, es besteht aber in gewissen Fällen die Gefahr, dass die Schutzkriterien gemäß EN 12954 nicht eingehalten werden können. Der Schutz der Leitung vor Wechselstromkorrosion könnte somit konkret auf Kosten der Wirksamkeit des kathodischen Schutzes gehen.

Im Rahmen des DVGW-Projektes G 2/01/08 wurden an Probeblechen Korrosionsgeschwindigkeiten von mehr als 100 mm/Jahr beobachtet. Dem Schutz der Leitung vor Wechselstromkorrosion kommt somit höchste Priorität zu. Allerdings wurde im Rahmen der Untersuchungen auch deutlich, dass derart hohe Abtragsraten an der entsprechenden Rohrleitung nie über längere Zeiträume vorgelegen haben können, da diese sonst längst zu Perforationen geführt hätten. Diese Problematik wurde schon im entsprechenden Schlussbericht diskutiert. Trotz verschiedenster Anstrengungen konnte damals aber keine Erklärung für diesen in der betrieblichen Umsetzung zentralen Effekt gefunden werden.

M, Büchler, SGK

Erst neuere Untersuchungen mit numerischer Beschreibung der beim KKS (kathodischer Korrosionsschutz) ablaufenden Prozesse führten zu einer schlüssigen Erklärung für die beobachtete Diskrepanz zwischen den Korrosionsgeschwindigkeiten an Probeblechen und Rohrleitungen [3]. Diese Modellrechnung führt zu zwei wesentlichen Schlussfolgerungen:

- Wechselstromkorrosion kann an kleinen Fehlstellen generell nicht verhindert werden.
- Wechselstromkorrosion wird beim Erreichen einer bestimmten Angriffstiefe stoppen, sofern die Wanddicke ausreichend groß ist.

Damit kann gefolgert werden, dass an den Probeblechen mit Dicken im Bereich von einem Millimeter die real auftretende Korrosionsgeschwindigkeit der Anfangsphase des Prozesses gemessen wird. Die Verlangsamung der Abtragsgeschwindigkeit mit zunehmender Angriffstiefe kann aber in diesem Fall aufgrund der geringen Blechdicke nicht erfasst werden. Dies erklärt, weshalb die von Probeblechdaten extrapolierten Korrosionsgeschwindigkeiten deutlich zu hoch sind und nicht für die Bewertung der Dauerhaftigkeit von dickwandigeren Rohrleitungen angewendet werden können.

Da Wechselstromkorrosion an kleinen Fehlstellen kaum verhindert werden kann, ist aufgrund dieser Betrachtungen eine vollständige Unterbindung von Wechselstromkorrosion nicht umsetzbar. Vielmehr stellt sich aufgrund der neuen Betrachtungen die Frage nach der Annahme einer maximal zulässigen Angriffstiefe. Wenn diese erhöht wird, werden negativere Einschaltpotenziale und damit eine bessere Schutzwirkung des KKS bei gleichzeitiger Verhinderung der Perforation der Rohrleitung möglich.

Diese Modellvorstellung wurde im Rahmen des dritten DVGW-Forschungsvorhabens validiert [4]. In der vorliegenden Publikation werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchung vorgestellt.

# **Das Modell**

Seit dem Auftreten der ersten Schäden durch Wechselstromkorrosion im Jahr 1988 an kathodisch geschützten Rohrleitungen [5, 6] wurde das Phänomen detailliert untersucht. Bald wurde die Wechselstromdichte als kritischer Parameter identifiziert [7–9]. Ebenso wurde festgestellt, dass die Gleichstromdichte einen wesentlichen Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit hat [10–13]. In der Folge wurden verschiedene grundlegende Untersuchungen vorgenommen, die zu einem vertieften Verständnis der beteiligten Prozesse geführt haben [14–16]. Die daraus resultierende Modellvorstellung ist in der Lage, alle empirischen Beobachtungen zu erklären. Anhand von ausgedehnten Felduntersuchungen war es zudem möglich, die in Laborversuchen ermittelten Grenzwerte für die kritische Beeinflussung unter realen Betriebsbedingungen der Rohrleitung zu bestätigen [1, 2].

Aufgrund dieser Daten ist die Korrosionsgeschwindigkeit gering, wenn die mittlere Wechselstromdichte unter 30 A/m2 oder die mittlere Schutzstromdichte auf Werte unter 1 A/m<sup>2</sup> begrenzt werden. Letzteres ist grundsätzlich möglich, wenn das mittlere Einschaltpotenzial positiver als -1,2 V<sub>CSE</sub> und die mittlere Wechselspannung kleiner als 15 V ist. Des Weiteren muss das IR-freie Potenzial negativer als das gemäß EN 12954 geforderte Schutzkriterium sein. Aufgrund der Modellvorstellungen und auch experimentellen Daten konnte zudem gezeigt werden, dass Wechselstromkorrosion auch bei hohen Schutzstromdichten verhindert werden kann. Aufgrund von Laborversuchen ist davon auszugehen, dass dies möglich ist, wenn die Schutzstromdichte ca. ein Drittel der Wechselstromdichte beträgt. Basierend auf den Laboruntersuchungen und Modellvorstellungen besteht somit heute ein vertieftes Verständnis bezüglich der bei Wechselstromkorrosion ablaufenden Prozesse und der erforderlichen Grenzwerte.

# Die relevanten Einflussgrößen

Das Modell für den Mechanismus der Wechselstromkorrosion wurde bereits detailliert diskutiert [16, 17] und soll an dieser Stelle nicht wiederholt, die wesentlichsten Aspekte jedoch zusammengefasst werden.





**Abb. 1:** IR-freies Potenzial von ER-Probeblechen als Funktion der Stromdichte (kathodische Ströme mit positivem Vorzeichen). Schwarz: keine Korrosion bei  $J_{dc}$  1 A/m<sup>2</sup>,  $J_{ac}$  128 A/m<sup>2</sup>.(16.7 Hz); Rot: Korrosion bei  $J_{dc}$  11 A/m<sup>2</sup>,  $J_{ac}$  309 A/m<sup>2</sup> nach [24]

Im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Wechselstromkorrosion an kathodisch geschützten Rohrleitungen sind folgende empirische Beobachtungen zu beachten, die für Wechselstromkorrosion charakteristisch sind [7]:

- Der pH-Wert an der Stahloberfläche ist jeweils stark erhöht.
- Es bilden sich kompakte Korrosionsprodukte, welche vor allem aus Goethit und Magnetit bestehen.
- Die Korrosionsprodukte bilden sich direkt an der Stahloberfläche und führen zum Abheben der Umhüllung.
- Es werden keine löslichen Korrosionsprodukte beobachtet.

Es ist bekannt, dass die kathodische Reduktion des sich in alkalischen Medien gebildeten Passivfilms auf Eisen zur Bildung eines niederwertigen Oxids oder Hydroxids führt [18]. Verschiedene Autoren haben festgestellt, dass der Oxidationszustand dieser Rostschicht durch elektrischen Strom verändert werden kann [19-23]. Dieser Rostschicht kommt im Zusammenhang mit der Wechselstromkorrosion bei wenig negativen Einschaltpotenzialen im Bereich von -1,2  $V_{CSE}$  eine zentrale Bedeutung zu, da die während einer Halbwelle des Wechselstroms umgesetzte Ladungsmenge durch Oxidation respektive Reduktion des Systems Fe(II)/Fe(III) aufgenommen werden kann. Damit können selbst stark erhöhte Wechselstromdichten durch die passive Stahloberfläche durchtreten, ohne dass es zu starker anodischer Polarisation und zu Korrosion kommt. Kritisch sind erhöhte Schutzstromdichten (größer als 1 A/m<sup>2</sup>), die zur kathodischen Auflösung des Passivfilms und somit zur Initiierung des Korrosionsprozesses führen. Dieser Effekt ist in **Abbildung 1** aufgrund der Daten von Bette [24] für das schnell gemessene IR-freie Potenzial eines Probeblechs bei zwei unterschiedlichen Stromdichten dargestellt.

### **Das IR-freie Potenzial**

Quelle: nach [24]

Die Darstellung in Abbildung 1 ist in Bezug auf den kathodischen Korrosionsschutz und die damit verbundenen Schutzkriterien relevant. So wird deutlich, dass trotz stark erhöhten Schutzstromdichten das IR-freie Potenzial zeitweise anodisch vom Schutzkriterium von -0,85 V<sub>CSE</sub> liegt. Nachweislich tritt Korrosion erst dann auf, wenn es zu einer verstärkten kathodischen Polarisation auf Werte kathodisch von 1,2 V<sub>CSE</sub> kommt. Dieser Effekt kann mit dem Vorliegen eines Passivfilms und dessen Auflösung durch Polarisation in die Immunität problemlos erklärt werden [16]. Eine wesentliche Beobachtung ist dabei die starke Zeitabhängigkeit des IRfreien Potenzials mit einer Schwankungsbreite im Bereich von 0,4 V in Abhängigkeit des Vorzeichens der Stromdichte. Abbildung 1 zeigt deutlich, dass diese Variation mit einer hohen Messfrequenz von mindestens 1 kHz erfasst werden kann. Bei geringeren Messfrequenzen unterhalb von 10 Hz, wie sie im kathodischen Korrosionsschutz üblich sind. kann diese Variation des IR-freien Potenzials nicht mehr beobachtet werden. Nun stellt sich die Frage nach der physikalischen Bedeutung der verschiedenen IR-freien Potenzialwerte in Abbildung 1. Die vertiefte Diskussion der beteiligten Prozesse ist in diesem Rahmen zwar nicht möglich, die wichtigsten qualitativen Schlussfolgerungen sollen aber aufgezeigt werden.

Aus Abbildung 1 wird deutlich, dass es nicht möglich ist, ein konkretes IR-freies Potenzial zu ermitteln. Es kann aber ein zeitlicher Mittelwert aus allen Werten gebildet werden, der in erster Näherung dem klassisch "langsam" (ca. 100 ms nach dem Unterbrechen des Schutzstroms) gemessenen IR-freien Potenzial entspricht. Diese Messgröße wird im Folgenden als  $E_{IR-frei}$  bezeichnet. Weiter kann in Abbildung 1 auch die negativste Potenzialexkursion ermittelt werden, welche im Folgenden als  $E_p$ bezeichnet wird. In Abwesenheit von Wechselspannungsbeeinflussung gilt Gleichung (1):

$$E_{IR-frei} = E_p \tag{1}$$

Bei der Überlagerung von Wechselspannung gilt Gleichung (2), wobei  $\Delta E_F$ der Anteil der sogenannten Faradayrektifikation [25] ist:

$$E_{IR-frei} = E_p + \Delta E_F \tag{2}$$

Diese Betrachtung stellt eine grobe Vereinfachung unter Ausblendung der beteiligten zeitabhängigen Effekte dar. Sie gibt aber eine physikalische Erklärung für die empirisch beobachteten Unterschiede, die durch die Gleichrichtung des Wechselstroms erfolgen. Die Größe und das Vorzeichen der Faradayrektifikation hängen dabei vom Verhältnis der Steigung der Tafelgeraden der anodischen und kathodischen Teilreaktion ab. Es ist charakteristisch für passive Systeme, dass  $\Delta E_F$  ein positives Vorzeichen aufweist. Dieser Effekt wurde in den Anfängen der Elektrotechnik für sogenannte Nassgleichrichter (resp. Elektrolyt-Gleichrichter) genutzt. Wesentliche Anforderung an die verwendete Elektrode für das Auftreten der Gleichrichtung war deren Passivität [z. B. 26–28].

# Das Modell

Die Schutzstromdichte J<sub>dc</sub>, die durch eine Umhüllungsfehlstelle mit der Metalloberfläche A an einem Rohr fließt, ergibt sich aus der Differenz von Einschaltpotenzial (Eon) und dem IR-freien Potenzial (E<sub>IR-frei</sub>) der Fehlstelle und dem Ausbreitungswiderstand R entsprechend Gleichung (3). Bei einem Eon positiver als -1,2  $V_{CSE}$  kann die für die Wechselstromkorrosion relevante Schutzstromdichte gegen Null gehen [16]. Damit ist es in vielen Fällen möglich, die Wechselstromkorrosion auch bei erhöhten Wechselspannungen durch die Kontrolle des E<sub>on</sub> zu begrenzen.

 $J_{dc} = \frac{E_{IR-frei} - E_{on}}{R \cdot A}$ 

Unter Berücksichtigung des durch die Fehlstelle fließenden Wechselstroms ergibt sich eine Verschiebung des  $E_{IR-frei}$  in positive Richtung entsprechend Gleichung (2). Für die Ermittlung von  $J_{dc}$  ist das mittlere IR-freie Potenzial relevant, das sich aus der kathodischen Polarisation  $E_p$ (ohne Wechselstrom) sowie der überlagerten Faradayrektifikation  $\Delta E_F$  zusammensetzt.

Die Auswertung von Literaturdaten [17, 29] bezüglich der Wechselstromdichte und der daraus resultierenden anodischen Verschiebung des IR-freien Potenzials und die Annahme einer linearen Abhängigkeit ermöglichen es, die Faradayrektifikation mit dem Faktor f gemäß Gleichung (4) zu beschreiben [3].

$$\Delta E_F = f \cdot \frac{U_{ac}}{R \cdot A} \tag{4}$$

(3) 
$$U_{ac} = R \cdot A \cdot (J_{dc} \cdot R \cdot A - E_p + E_{on})/f \quad (5)$$



Aus Gleichung (3) und (4) folgt gemäß Gleichung (5) der Zusammenhang zwischen dem Einschaltpotenzial und der zulässigen Wechselspannung als Funktion des kritischen  $J_{dc}$ für den Fall des kathodischen Korrosionsschutzes bei wenig negativem Einschaltpotenzial.

Bei weiterer Berücksichtigung der thermodynamischen [30] und kinetischen [23, 31] Parameter sowie unter Einbezug einer mathematischen Beschreibung der Verringerung des Ausbreitungswiderstands durch die Erhöhung des pH-Werts [17] an der Stahloberfläche aufgrund des kathodischen Schutzes kann mithilfe von Gleichung (5) der Korrosionsprozess unter Wechselspannungsbeeinflussung verfeinert beschrieben werden [3].

# Schlussfolgerung

Die vorliegende Betrachtung ist in der Lage, die erhebliche Diskrepanz zwischen den tatsächlich vorliegenden Schäden sowie den aufgrund von Messungen an Probeblechen erwarteten Korrosionsangriffen zu erklären. Prinzipiell wird damit eine Bewertung der Wechselstromkorrosionsgefährdung bei Kenntnis des Bodenwiderstands, der mittleren Wechselspannung, des mittleren Einschaltpotenzials, der Fehlstellengrößen und der maximal zulässigen Korrosionsangriffstiefe möglich. Diese Ausführungen machen aber auch deutlich, dass eine kritische zulässige Wechselspannung nur unter Berücksichtigung dieser Aspekte festgelegt werden kann. Die wesentlichen Schlussfolgerungen beim Betrieb des KKS bei wenig negativem Einschaltpotenzial sind:

- An kleinen Fehlstellen kann das Auftreten von Wechselstromkorrosion generell nicht verhindert werden.
- Es ist zu erwarten, dass die Wechselstromkorrosion bei einer gewissen Angriffstiefe zum Erliegen kommt.
- Bei kleinen Fehlstellen ist die maximale erwartete Angriffstiefe geringer als bei größeren Fehlstellen.

Diese qualitativen Feststellungen sind in guter Übereinstimmung mit der betrieblichen Erfahrung und vermögen auch zu erklären, weshalb eine kritische Fehlstellengröße im Bereich von 1 cm<sup>2</sup> beobachtet wurde. Für die betriebliche Umsetzung ist es nun von zentraler Bedeutung, diese Beobachtungen zu quantifizieren.

# Validierung der elektrischen Aspekte

Damit zuverlässige Aussagen in Bezug auf das Korrosionsverhalten und insbesondere die maximale erwartete Korrosionsangriffstiefe möglich sind, wurden die einzelnen Parameter von Gleichung (5) vertieft untersucht. Sie werden im Folgenden diskutiert.

# Die Berechnungsgrundlagen

Die Berechnung des Polarisationspotenzials  $E_p$  wurde unter Annahme von anaeroben Bedingungen und erhöhten Stromdichten größer als 1 A/m<sup>2</sup> entsprechend Gleichung (6) für aktivierungskontrollierte Wasserstoffentwicklung vorgenommen. Die Gleichung ist so formuliert, dass kathodische Ströme (wenn  $E_p$  negativer als  $E_0$  ist) ein positives Vorzeichen aufweisen.

$$J_{dc} = J_0 \exp(-(E_p - E_0)/K_k)$$
(6)

Zudem erfolgt die Berechnung von  $E_0$ [ $V_{CSE}$ ] gemäß Gleichung (7).

$$E_0 = -0.32 - 0.0591 \cdot pH \tag{7}$$

Basierend auf den Gleichungen (6) und (7) kann  $E_p$  bei bekanntem pH-Wert für jedes  $J_{dc}$  berechnet werden.

Die Reduktion von Wasser führt zur Erhöhung der OH--Konzentration an der Stahloberfläche. Die Abhängigkeit des pH-Werts von  $J_{dc}$  wurde durch [32] sowie [17] untersucht. Basierend auf diesen Betrachtungen wird deutlich, dass der pH-Wert unter behinderten, das heißt diffusions- und migrationskontrollierten Stofftransportverhältnissen, wie sie bei Bettung in Boden oder Sand vorliegen, gemäß Gleichung (8) als Funktion von  $J_{dc}$  beschrieben werden kann.

$$pH = pH_0 + p \cdot \log(J_{dc}) \tag{8}$$

Der Ausbreitungswiderstand R einer Fehlstelle ist für den kathodischen Korrosionsschutz eine zentrale Größe. Aus Gleichung (8) wird deutlich, dass die OH--Ionenkonzentration direkt an der Stahloberfläche unter Einwirkung des kathodischen Schutzes stark ansteigen wird. Damit erhöht sich die Ionenkonzentration im Boden, was zu einem lokalen Absinken des Bodenwiderstands in unmittelbarer Nähe der Fehlstelle führt. Aus dem pH-Wert lässt sich sofort die Konzentration an OH-Ionen berechnen. Die OH-Ionen werden aufgrund des Konzentrationsunterschieds und des elektrischen Feldes im Boden über Diffusion (Stofftransport aufgrund eines Konzentrationsunterschieds) und Migration (Ionentransport aufgrund eines elektrischen Felds) in das umgebende Erdreich transportiert. Eine Erhöhung des Schutzstroms wird somit gemäß Gleichung (6) nicht nur eine Erhöhung des pH-Werts an der Stahloberfläche, sondern auch eine beschleunigte Migration bewirken. Dieser Effekt wurde als wesentliche Ursache für den selbst bei sehr hohen Schutzstromdichten begrenzten Anstieg des pH-Werts an der Stahloberfläche verantwortlich gemacht [17]. Unter folgenden Annahmen lässt sich der Ausbreitungswiderstand R<sub>H</sub> einer halbkugelförmigen Elektrode (Kathode) mithilfe einer einfachen geometrischen Betrachtung ermitteln:

- Der Bodenwiderstand ist homogen.
- Der Stromfluss erfolgt ausschließlich über OH--Ionen, da diese die höchste Beweglichkeit aufweisen.
- Die Leitfähigkeit der gelösten Ionen kann zu der Leitfähigkeit der OH--Ionen addiert werden, was für verdünnte Lösungen als annähernd korrekt angenommen wird.
- Der Stofftransport erfolgt ausschließlich über Migration und der Beitrag der Diffusion wird vernachlässigt.
- Der Stromfluss erfolgt in einem Halbkugelfeld.

Die Veränderung des Bodenwiderstands kann in der Folge als Parallelschaltung von zwei Widerständen behandelt werden. Somit ergibt sich der Bodenwiderstand  $\rho_{v}$  in einer Halbkugelschale mit dem Abstand x von der Stahloberfläche gemäß Gleichung (9) aus dem Beitrag der im Boden gelösten Ionen  $\rho$  sowie dem Beitrag der darin gelösten Lauge  $\rho_{pHx}$ . Aus den getroffenen Annahmen folgt, dass die an der halbkugelförmigen Stahloberfläche gebildeten OH-Ionen beim Transport in das umliegende Erdreich aufgrund des mit steigendem Abstand x zunehmenden Volumens gemäß Gleichung (9) verdünnt werden.

$$\rho_x = \left(\rho_{pHx}^{-1} + \rho^{-1}\right)^{-1} = \left(\left(d + 2x\right)^2 \cdot \rho_{pH} / d^2\right)^{-1} + \rho^{-1}\right)^{-1}$$
(9)

Der spezifische Widerstand eines mit einer NaOH-Lösung getränkten Bodens  $\rho_{pH}$  an der Stahloberfläche bei x = 0 ergibt sich gemäß Gleichung (10) aus dem pH-Wert an der Stahloberfläche, dem Faktor  $\rho_0$  und den Faktoren a und b.

$$\rho_{pH} = \rho_0 \cdot \exp(a - b \cdot pH) \tag{10}$$

Durch Integration ausgehend vom Widerstand an der Stahloberfläche bis zu einem Elektrodenabstand a, kann R<sub>H</sub> direkt aus Gleichung (11) errechnet werden.

$$R_{H} = \int_{0}^{a_{e}} 2 \cdot \frac{\rho_{x}}{(d+2x)^{2} \cdot \pi} dx = \int_{0}^{a_{e}} 2 \cdot \frac{\left(\left((d+2x)^{2} \cdot \rho_{pH}/d^{2}\right)^{-1} + \rho^{-1}\right)^{-1}}{(d+2x)^{2} \cdot \pi} dx = \frac{\rho_{pH} \cdot \left(\arctan\left(\sqrt{\rho_{pH}/\rho} \cdot (1+2a_{e}/d)\right) - \arctan\left(\sqrt{\rho_{pH}/\rho}\right)\right)}{d \cdot \pi \cdot \sqrt{\rho_{pH}/\rho}}$$
(11)

Die Integration erfolgt somit von 0 bis a, mit dem Durchmesser d der halbkugelförmigen Fehlstelle, dem Bodenwiderstand  $\rho$  sowie  $\rho_{pH}$ . Für  $a_e$  wird üblicherweise die Bezugserde mit einem Wert von 30 m gewählt.

Aus dem Ausbreitungswiderstand der Halbkugel mit Durchmesser d wird mithilfe des Korrekturwiderstands R<sub>k</sub> der Ausbreitungswiderstand R der kreisförmigen Fehlstelle mit Durchmesser d gemäß Gleichung (12) berechnet.

$$R = R_{H} + R_{k} = R_{H} + \frac{4 \cdot l_{k} \cdot d \cdot (1/\rho_{pH} + 1/\rho)^{-1}}{d^{2} \cdot \pi}$$
(12)

Die Vorgehensweise zur Berechnung des Ausbreitungswiderstands R ist zur weiteren Erläuterung schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

Anhand von Gleichung (8) wird der pH-Wert an der Stahloberfläche berechnet. Die geometrische Verdünnung der OH-Ionen und deren Auswirkung auf den Ausbreitungswiderstand wird unter Annahme einer halbkugelförmigen Elektrode (Kathode) entsprechend Gleichung (11) errechnet. Somit wird der Widerstandsbeitrag des Elektrolyten in der roten Halbkugel für den Fall einer kreisrunden 🕨



# **DENSOLID®-HDD**

Bis zu 40 % kostengünstiger als alternative Systeme (z.B. GFK, FZM)

- 15 % schnellere Verarbeitung als bisher Erfüllt alle Anforderungen der
- **DIN EN 10290**



www.denso.de

# FORSCHUNG & ENTWICKLUNG



**Abb. 2:** Schematische Konfiguration zur Berechnung des Ausbreitungswiderstands R der Fehlstelle mit Durchmesser d

flachen Fehlstelle ignoriert. Aus Gleichung (12) folgt, dass der Widerstandsbeitrag der roten Halbkugel unter der Annahme ermittelt wird, dass der Boden in der roten Halbkugel denselben pH-Wert wie an der Stahloberfläche aufweist. Dessen Widerstand wird in der Folge durch einen Zylinder mit dem Fehlstellendurchmesser d erfasst. Die Höhe des Zylinders entspricht dem Durchmesser d, der mit einem Korrekturfaktor l<sub>k</sub> multipliziert wird, um die empirisch ermittelten Labormessdaten optimal abzubilden. Mit diesem Kunstgriff wird rechnerisch suggeriert, dass an der Fehlstellenoberfläche eine homogene Stromverteilung vorliegt. Dies ist zwar nachweislich nicht der Fall, wurde aber bei der Ermittlung der Grenzwerte der EN 15280 und der ISO 18086 so angenommen, indem der gemessene Strom durch die Fehlstellenfläche dividiert wurde.

Für die Berechnung des Ausbreitungswiderstands werden die Korrosionsprodukte und Wasserstoffblasen ignoriert. Ebenso wird das zusätzliche Elektrolytvolumen, das durch den Korrosionsprozess geschaffen wird, ignoriert. Für sämtliche Berechnungen wurden zudem die seitlich anstehenden Umhüllungen mit einer Dicke von Null eingesetzt. Alle diese Annahmen stellen die ungünstigste mögliche Situation dar.

Ermittlung der Berechnungsparameter Aus den Erläuterungen der Berechnungsgrundlagen wird deutlich, dass eine ganze Reihe von Parametern erforderlich sind, um die kritischen Betriebszustände hinsichtlich von Wechselstromkorrosion zu ermitteln. Die durchgeführten Messungen werden lediglich für den Ausbreitungswiderstand dargelegt. Für weiterführende Informationen ist der Schlussbericht des Forschungsvorhabens zu konsultieren [4]. Die Zusammenfassung der daraus ermittelten Berechnungsparameter ist in Tabelle 1 aufgeführt. Aufgrund der großen Anzahl an Parametern und aufgrund der teilweise exponentiellen Abhängigkeiten wurde die Optimierung in mehreren Schritten durchgeführt.

Die Ergebnisse der Messungen des Ausbreitungswiderstands  $R_H$  für Halbkugeln sind in **Abbildung 3** darge-



Parameter	Wert
J <sub>0</sub> [A/m <sup>2</sup> ]	0,18
K <sub>k</sub> [V/dec]	0,126
K <sub>a</sub> [V/dec]	0,0815
pH <sub>0</sub> [-]	12,4
p [-]	0,5
ρ <b>0</b> [Ωm]	1
a [-]	12,581
b [-]	0,94994
I <sub>k</sub> [-]	0,8
q [-]	0,4
f [mVm²/A]	0,4

luelle: [4]

stellt. Zusätzlich sind die mithilfe von Gleichung (10) und (11) berechneten Werte ausgeführt. Es ist zu erkennen, dass die berechneten Widerstandswerte tiefer liegen. Qualitativ wird aber eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den gerechneten Werten gefunden. In Abbildung 4 sind die gemessenen und die mit den Gleichungen (10) und (11) sowie mit dem Korrekturfaktor l<sub>k</sub> von 0,8 und Gleichung (12) gerechneten Ausbreitungswiderstände R von Kreisscheiben dargestellt. Mit den Parametern aus Tabelle 1 werden zumindest bei den relevanten Stromdichten von rund 1 A/m<sup>2</sup> die Werte



**Abb. 3:** Abhängigkeit des Ausbreitungswiderstands  $R_H$  einer Halbkugel vom spezifischen Widerstand des umgebenden Bodens (33 bis 900  $\Omega$ m) sowie der Stromdichte. Die offenen Symbole sind die gerechneten Werte.



**Abb. 4:** Abhängigkeit des Ausbreitungswiderstands R einer Kreisscheibe vom spezifischen Widerstand des umgebenden Bodens (25 bis 750  $\Omega$ m) sowie der Stromdichte. Die offenen Symbole sind die gerechneten Werte.

für alle Bodenwiderstände unterschätzt. Zusammenfassend wurde gefunden, dass eine Berechnung des Ausbreitungswiderstands als Funktion der Stromdichte und des Bodenwiderstands möglich ist. Die wesentlichen Abhängigkeiten von pH-Wert, Bodenwiderstand und Stofftransport lassen sich auf diese Weise rechnerisch abbilden.

Die Faradayrektifikation wird durch Gleichung (4) beschrieben. Der Faktor f ist die zentrale Größe, welche die Gleichrichtung des Wechselstroms an der Stahloberfläche steuert. Zur Überprüfung der Vorhersagen und zur Ermittlung der Faktoren f und l<sub>k</sub> wurden Laborversuche bei unterschiedlichen Einschaltpotenzialen und Wechselspannungen in Quarzsand, getränkt mit künstlicher Bodenlösung, gemäß [17] durchgeführt. Dazu wurden ER-Probebleche mit einer Fläche von 1 cm<sup>2</sup> verwendet. In Abbildung 5 sind die Ergebnisse der Optimierung der Parameter aus Tabelle 1 aufgeführt.

Die Resultate zeigen deutlich, dass das Berechnungsmodell und insbesondere Gleichung (5) in der Lage sind, das Verhalten von kathodisch geschützten Fehlstellen zu beschreiben. Angesichts der recht groben Vereinfachungen wurde eine sehr gute Korrelation zwischen den berechneten und den gemessenen Daten gefunden.

In einem weiteren Schritt wurden diese Berechnungsgrundlagen auf die Ergebnisse der Feldversuche aus den DVGW-Forschungsprojekten G 2/01/10 und G 2/01/08 angewendet. Trotz der deutlich schlechteren Korrelation der Felddaten mit den Berechnungen wurde eine mindestens gleich gute Bewertung hinsichtlich des erwarteten Korrosionsverhaltens erreicht. Insbesondere wurde mit den Parametern in Tabelle 1 in keinem Fall ein korrodierender Zustand irrtümlich als nicht korrodierend eingestuft [4]. Dies bestätigt die prinzipielle Richtigkeit des Modells und die Gültigkeit von Gleichung (5).



Abb. 5: Vergleich der in Laborversuchen gemessenen Stromdichten mit den aufgrund des Einschaltpotenzials, der Wechselspannung, des Bodenwiderstands und der Parameter in Tabelle 1 errechneten Werten

Schlussfolgerungen

Trotz der verschiedenen Annahmen und erheblichen Vereinfachungen ist das Modell in der Lage, korrekte Aussagen in Bezug auf das Auftreten von Korrosion zu machen. Mit den anhand von Labordaten optimierten Berechnungsparametern in Tabelle 1 konnte sowohl in den Labor- als auch in den umfangreichen Feldversuchen eine Aussage erreicht werden, welche hinsichtlich der Bewertung der Korrosionsgefährdung auf der sicheren Seite lag. Damit bestand die Möglichkeit, das Modell in einem nächsten Schritt hinsichtlich der geometrischen Aspekte zu validieren. Damit wird es möglich, Aussagen in Bezug auf die maximale erwartete Korrosionsangriffstiefe vorzunehmen.

# Validierung der geometrischen Aspekte

Aus Gleichung (5) folgt sofort, dass Wechselstromkorrosion bei kleinen Fehlstellen generell nicht verhindert werden kann, da die zulässige Wechselspannung gegen Null geht. Umgekehrt folgt, dass die Vergrößerung der Oberfläche durch den Korrosionsangriff den Prozess der Wechselstromkorrosion bei einer kritischen Angriffstiefe stark verlangsamen und stoppen müsste. Nachdem das Modell hinsichtlich der elektrischen Parameter validiert wurde, werden die geometrischen Aspekte im vorliegenden Kapitel diskutiert.

# Berechnung der Fehlstellenfläche

Aus der Diskussion wird deutlich, dass die Vergrößerung der Stahloberfläche durch den Korrosionsprozess eine zentrale Bedeutung für das Korrosionsverhalten hat. Für die Berechnung der Stahloberfläche der Korrosionsstelle als Funktion der Korrosionsangriffstiefe l<sub>max</sub> wurde wie folgt vorgegangen. Es wurde angenommen, dass der Korrosionsangriff die Form einer Kugelkalotte aufweist. Die Form einer Kugelkalotte wird durch Gleichung (13) anhand des Quotienten q definiert, wobei d<sub>k</sub> der Durchmesser des Korrosionsangriffs ist. Aufgrund der durchgeführten Labor- und Felduntersuchung wurde ein typischer maximaler Wert von q im Falle von Wechselstromkorrosion von 0.4 bestimmt.

$$q = 2 \cdot \frac{l_{\text{max}}}{d_k} \tag{13}$$

Für die Berechnung der Korrosionsangriffstiefe sind die drei Fälle zu beachten, die schematisch in Abbildung 6 dargestellt sind. Die Fläche A des Korrosionsangriffs weist zunächst die Oberfläche einer Kugelkalotte auf, welche anhand von Gleichung (14) berechnet wird. Dieser Fall wird durch Abbildung 6a beschrieben. In diesem



**Abb. 6:** Bedingungen zur Berechnung des Korrosionsangriffs in Form einer Kugelkalotte, basierend auf einem Quotienten q von 0,4

Fall ist entspricht der Fehlstellendurchmesser dem Durchmesser der Korrosionsangriffs.

$$A = \left( l_{\max}^2 + \frac{d^2}{4} \right) \cdot \pi \tag{14}$$

$$A = \left( l_{\max}^2 + \left( \frac{l_{\max}}{q} \right)^2 \right) \cdot \pi$$
 (15)

Gemäß der Modellvorstellung breitet sich dieser Korrosionsangriff vorerst weiter in die Tiefe aus. In dieser Anfangsphase ist das aus Gleichung (13)

(a) (b)

Abb. 7: Unterschiedliche Ausbildung des Korrosionsangriffsfläche mit zunehmender Angriffstiefe. Grau: Stahl, gelb: Beschichtung mit Fehlstelle

errechnete q kleiner als 0.4. Sobald  $l_{max}$  so groß wird, dass Gleichung (13) erfüllt ist (**Abb. 6b**), breitet sich der Korrosionsangriff unter der Umhüllung weiter aus. Dabei kann die Korrosionsstelle gemäß **Abbildung 6c** beschrieben und seine Oberfläche gemäß Gleichung (15) errechnet werden.

Dieser in Abbildung 6 beschriebene Zusammenhang hat direkt zur Folge, dass sich rechnerisch für jede zulässige maximale Korrosionsangriffstiefe l<sub>max</sub> ein kritischer Fehlstellendurchmesser d<sub>krit</sub> und die zugehörige kritische Fläche der nicht korrodierten Fehlstelle A<sub>krit</sub> aus Gleichung (16) ergibt, bei der die zulässigen Wechselspannungen, errechnet aus Gleichung (5), am kleinsten sind. Dieser Wert ergibt sich aus der mittleren Darstellung in Abbildung 6. In diesem Fall wird bei kleinster Vergrößerung der Metalloberfläche A eine maximale Angriffstiefe erreicht, bevor die folgende Unterrostung der Umhüllung zu einer verstärkten Vergrößerung der Fläche führt.

$$A_{krit} = \frac{d_{krit}^2}{4} \cdot \pi = \left(\frac{l_{\max}}{q}\right)^2 \cdot \pi \tag{16}$$

Mit den Parametern in **Tabelle 1** und einer zulässigen maximalen Angriffstiefe von 2 mm ergibt sich eine kritische Fehlstellenfläche im Bereich von 1 cm<sup>2</sup>. Außerdem muss die kritische Fehlstellenfläche für eine maximale Angriffstiefe von 0 mm ebenfalls gegen Null gehen. Dies hat zur Folge, dass Wechselstromkorrosion bei kleinen Fehlstellen generell nicht ausgeschlossen werden kann, da die zulässige Wechselspannung gegen Null geht. Interessanterweise wurde in der betrieblichen Erfahrung beim Auftreten von Wechselstromkorrosion eine kritische Fehlstellenfläche von 1 cm<sup>2</sup> gefunden. Dieser Wert ist auch in die relevanten Normen eingeflossen und kann nun anhand von Gleichung (16) erklärt werden.

# Optimierung der Parameter in Laborversuchen

Die Betrachtungen haben gezeigt, dass das Verhältnis q direkt in die Bewertung der Wechselstromkorrosionsgefährdung eingeht. Es bestimmt die kritische Fehlstellenfläche, die bei einer gegebenen Beeinflussungssituation die maximale Korrosionsangriffstiefe aufweisen wird. Aufgrund der Modellvorstellungen wird die Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit mit zunehmender Angriffstiefe durch die Vergrößerung der Korrosionsangriffsfläche erreicht.

Dieser Aspekt wurde untersucht, indem beschichtete Probebleche mit eingebrachten Fehlstellen untersucht wurden (Abb. 7a). Diese Probebleche ermöglichten analog zu einer beschichteten Rohrleitung die laterale Ausbreitung des Korrosionsangriffs und somit eine Vergrößerung der Metalloberfläche. Im Gegensatz dazu wurden auch Versuche an Stahldrähten durchgeführt, bei welchen der Korrosionsprozess nicht zu einer Vergrößerung der Stahloberfläche führte (Abb. 7b). Damit sollte die Auswirkung der Flächenvergrößerung mit zunehmender Angriffstiefe und dessen Auswirkung auf die Korrosionsgeschwindigkeit untersucht werden.

Für die Untersuchung des Korrosionsangriffs wurden Stahlplatten (20 x 20 cm) sandgestrahlt und mit einer 1 mm dicken Epoxidharzbeschichtung versehen. Diese Stahlplatten wurden als Stirnflächen eines 30 cm langen Kunststoffbehälters verwendet. In die Beschichtung wurden jeweils kreisförmige Fehlstellen mit 2, 4, 6 und 10 mm Durchmesser gefräst. Der Behälter wurde mit Quarzsand gefüllt, der mit

4

Quelle:



Abb. 8: Horizontales Angriffsprofil der Korrosionsstelle einer Fehlstelle mit 2 mm Durchmesser. Zusätzlich ist eine Kreiskurve (rot) eingezeichnet.

künstlicher Bodenlösung entsprechend [17] getränkt wurde. Diese Platten wurden in der Folge mit unterschiedlichen Wechselspannungen beaufschlagt und bei verschiedenen Einschaltpotenzialen während mindestens acht Monaten kathodisch geschützt.

Aufgrund der Ergebnisse kann geschlossen werden, dass der Korrosionsangriff tatsächlich zu einer Unterrostung der Umhüllung führt. Dieser Effekt ist charakteristisch für Wechselstromkorrosion und wurde bereits bei den ersten in der Schweiz festgestellten Angriffen beobachtet [7].

In Abbildung 8 ist das horizontal vermessene Tiefenprofil und der daraus resultierende kugelkalottenförmige Angriff dargestellt. Die ermittelten Resultate zeigen die prinzipielle Richtigkeit der in Abbildung 6 dargestellten Effekte. Aufgrund dieser Untersuchungen kann argumentiert werden, dass die Gleichung (13) ein realistisches Abbild der erwarteten Korrosionsform darstellt.

Für die Untersuchung des Einflusses der fehlenden Flächenvergrößerung wurden Stahldrähte mit einem Durchmesser von 2 mm in einen Kunststoffkörper aus Plexiglas eingepresst und an der Stirnfläche plangeschliffen. Im Gegensatz zu den beschichteten Stahlblechen war bei diesen stabförmigen Elektroden keine laterale Ausbreitung des Korrosions-



**Abb. 9:** Verlauf des Korrosionsprozesses an einer stabförmigen Stahlelektrode mit 2 mm Durchmesser bei  $E_{an}$  -1.35  $V_{CSEr}$ ,  $U_{ac}$  16 V. Fotos der Proben zu verschiedenen Zeitpunkten mit den Korrosionsprodukten sowie dem Abtrag (rote Linie)



Abb. 10: Vergleich der aufgrund der Betriebsbedingungen des KKS und der Wechselspannungsbeeinflussung mit den Parametern in Tabelle 1 berechneten maximalen Korrosionstiefe für die an der Rohrleitung (MK) und an Probeblechen (PB) ermittelten Angriffe mit dem tatsächlich gemessenen Werten angriffs möglich (**Abb. 7**). Diese Elektroden wurden im identischen Elektrolyten und unter identischen Beeinflussungsbedingungen wie die Platten ausgelagert. Die Bestimmung der Korrosionsangriffstiefe wurde durch die monatliche Entnahme der Probebleche aus den Versuchsbecken und optische Vermessung des Korrosionsangriffs vorgenommen.

Ein Beispiel für diese Messung ist in Abbildung 9 dargestellt. All diesen Versuchen war gemeinsam, dass die Korrosionsgeschwindigkeit mit Werten oft über 10 mm/Jahr stark erhöht war und erwartungsgemäß hohe Stromdichten auftraten. In allen Fällen bildeten sich schwarze Korrosionsprodukte, die mit zunehmend korrodierendem Stahl aus dem Loch im Plexiglas ausgestoßen wurden.

#### Schlussfolgerungen

Die Messungen zeigen deutlich erhöhte Korrosionsgeschwindigkeiten an den stabförmigen Elektroden im Vergleich zu den beschichteten Stahlblechen. Bereits nach einem Monat Versuchsdauer wären die Stahlbleche mit einer begrenzten Dicke von wenigen Millimetern aufgrund der hohen Abtragsraten durchkorrodiert. Der einzige Unterschied in der Versuchsführung war die laterale Begrenzung der Korrosionsfläche. Damit zeigen diese Versuche klar, dass die Vergrößerung der Fläche im Laufe der Zeit zu einer dramatischen Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit führt. Diese Beobachtung validiert die geometrischen Voraussagen des Berechnungsmodells in Bezug auf den Einfluss der korrodierenden Fläche auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Aufgrund der Messungen kann die geometrische Modellvorstellung in Bezug auf die Korrosionsangriffsform bestätigt werden.

Die Untersuchungen bestätigen zudem das Modell für die Wechselstromkorrosion. Die Korrosionsprodukte weisen eine Porosität auf, die zwischen 50 und 60 Prozent liegt. Innerhalb dieser Korrosionsprodukte bilden sich zum Teil auch größere Hohlstellen, durch welche der an der Stahloberfläche gebildete Wasserstoff entweicht. Aufgrund der Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass die Korrosionsprodukte zu 100 Prozent aus Magnetit bestehen. Außerdem wird gefunden, dass die Korrosionsprodukte keinen signifikanten Beitrag zum elektrischen Widerstand leisten. Dies rechtfertigt deren Vernachlässigung im Berechnungsmodell.

Die auffällige Morphologie der Korrosionsprodukte in Abbildung 9 erlaubt auch weiterführende Schlussfolgerungen zum Mechanismus der Wechselstromkorrosion. Die Korrosionsprodukte werden von der Metalloberfläche weggeschoben. Dies zeigt sich auch deutlich im Aufwölben der Umhüllung und dem Ausstoßen der Korrosionsprodukte. Die von [23] postulierte Feststoffumwandlung des Passivfilms während der kathodischen Halbwelle ist in der Lage, diese Beobachtungen zu erklären. So kommt es mit jeder Neubildung des Passivfilms zu einer Volumenvergrößerung. Die durch kathodische Reduktion und Auflösung des Passivfilms über Feststoffumwandlung gebildete Rostschicht wird dabei nach außen geschoben. Die dabei auftretenden Kräfte sind erheblich und führen zum Abheben der Umhüllung respektive zum Ausstoßen der Korrosionsprodukte aus den stabförmigen Probeblechen. Falls der Korrosionsprozess über lösliche Korrosionsprodukte erfolgen würde, wären anstelle dieser kompakten Korrosionsprodukte Korrosionspusteln zu erwarten, die sich über eine Ausfällung bilden würden. Dies bestätigt, dass der Mechanismus der Wechselstromkorrosion nicht auf der Bildung von löslichen Eisenverbindungen bei stark erhöhtem pH-Wert an der Stahloberfläche erfolgt, wie dies bereits in [17] beschrieben wurde.

# Validierung des Modells mit Betreiberdaten

Im Rahmen der durchgeführten Versuche konnte deutlich gezeigt werden, dass die Vergrößerung der Fläche aufgrund des Korrosionsprozesses zu einer deutlichen Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit führt. Aufgrund der begrenzten Zeitdauer war es aber nicht möglich, das komplette Stoppen des Korrosionsprozesses beim Erreichen der kritischen Angriffstiefe zu beweisen. Bei den durchgeführten Versuchen waren die Messauflösung der Korrosionsangriffstiefe und die Versuchsdauer zu begrenzt.

Indem die Erfahrungswerte aus dem Betrieb mitberücksichtigt wurden, konnte auf längere Zeiträume unter realistischen Betriebsbedingungen zurückgegriffen werden. Mithilfe dieser Daten war es möglich, die Geometrie der Korrosionsangriffe mit den Annahmen des Modells zu vergleichen. Mithilfe des Berechnungsmodells wurden basierend auf den Parametern in Tabelle 1 die erwarteten maximalen Korrosionsangriffstiefen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 aufgeführt. Es zeigt sich, dass in den meisten Fällen die tatsächlich beobachtete Korrosionsangriffstiefe überschätzt wurde. Es gibt aber einige Ausnahmen, die weiter diskutiert werden.

Es gibt einen Fall von Wechselstromkorrosion mit 7,5 mm Korrosionsangriff an einem Probeblech, bei dem die Angriffstiefe basierend auf den Berechnungen deutlich unterschätzt wurde. Dabei handelt es sich um ein stabförmiges Probeblech. Analog zu den Versuchen mit den drahtförmigen Probeblechen in **Abbildung 7** konnte sich die Fläche der Korrosionsstelle mit zunehmendem Angriff nicht vergrößern. Erwartungsgemäß wird der Korrosionsangriff in diesem Fall rechnerisch unterschätzt.

Des Weiteren gibt es eine Reihe von Daten mit einer Angriffstiefe von 2,5 mm, bei denen die berechnete Korrosionsangriffstiefe geringer ist. In diesen Fällen handelt es sich um die untere Auflösungsgrenze des magnetinduktiven Molchs. Das heißt, die Korrosionsangriffe – soweit sie überhaupt vorhanden sind – sind tatsächlich kleiner als 2,5 mm.

Des Weiteren gibt es eine Serie von Daten, bei denen rechnerisch kein Korrosionsangriff an der Rohrleitung erwartet wurde, tatsächlich bei den Freilegungen aber Korrosionsangriffe von bis zu einem Millimeter gefunden wurden. In diesen Fällen wurden vorgängig zur Freilegung IFO Messungen durchgeführt. Angesichts der in der Anfangsphase sehr hohen Korrosionsgeschwindigkeiten und der bezüglich Wechselstromkorrosion sehr ungünstigen Bedingungen während der IFO-Messung könnten diese Korrosionsangriffe im Zusammenhang mit den für die Wechselstromkorrosion kritischen Bedingungen während der Fehlstellenortung entstanden sein. Wenn das Einschaltpotenzial und die Wechselspannung, wie sie während der mehrwöchigen IFO Messung vorgelegen haben, für die Berechnung zugrunde gelegt werden, wird auch in diesen Fällen eine Überschätzung der Korrosionsangriffstiefe erhalten.

Die Berechnungen zeigen, dass die aufgrund des Modells erwarteten maximalen Korrosionsangriffstiefen tatsächlich nicht überschritten wurden. Zudem wurde eine Bewertung der zur Verfügung stehenden Daten von tatsächlich aufgetretenen Leckagen aufgrund von Wechselstromkorrosion vorgenommen. In all diesen Fällen wurde eine erwartete maximale Korrosionsangriffstiefe errechnet, die größer als die Wanddicke der betreffenden Rohre war. Die Ergebnisse bestätigen, dass mithilfe des Modells nicht nur sichere Betriebszustände, sondern auch kritische Zustände hinsichtlich Leckagen ermittelt werden können.

# Schlussfolgerung

Das aufgrund der aktuellen Vorstellungen bezüglich des Mechanismus der Wechselstromkorrosion erarbeitete Modell ist in der Lage, die Diskrepanz zwischen den an Probeblechen ermittelten Korrosionsgeschwindigkeiten und der im Betrieb beobachteten Schadenshäufigkeit zu erklären. Die durch den Korrosionsprozess verursachte Vergrößerung der Stahloberfläche führt mit zunehmender Angriffstiefe zu einer Verringerung der Stromdichte und damit zu einer Verringerung der Korrosionsgefährdung. Rechnerisch müsste die Wechselstromkorrosion beim Erreichen einer maximalen Angriffstiefe vollständig stoppen.

In den vorliegenden Untersuchungen wurden die einzelnen Berechnungsparameter zunächst mit Laboruntersuchungen kalibriert und anschließend mit Felddaten validiert. Die prinzipielle Richtigkeit des Modells konnte gezeigt werden. Es konnte zudem nachgewiesen werden, dass die Veränderung der Stahloberfläche aufgrund des Korrosionsprozesses einen dominanten Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit hat. Allerdings ist es basierend auf den Labormessungen, aber auch den Betreiberdaten nur möglich nachzuweisen, dass die Wechselstromkorrosionsgeschwindigkeit mit zunehmender Angriffstiefe stark verringert wird. Der Nachweis, dass die Korrosion tatsächlich stoppt, kann mit Versuchen von begrenzter Zeitdauer nicht erbracht werden.

Die Ergebnisse bestätigen aber die Erfahrung der letzten 30 Jahre, dass aus betrieblicher Sicht kritische Wechselstromkorrosion nur in bestimmten Konfigurationen auftreten kann. Sie zeigen aber auch deutlich, dass es technisch nicht möglich ist, Wechselstromkorrosion vollständig zu verhindern. Mithilfe der vorliegenden Daten und der aufgezeigten Einflussparameter können die kritischen Zustände jedoch identifiziert und mögliche Schutzmaßnahmen geplant werden.

Angesichts der ausgeprägten Bedeutung der Korrosionsangriffstiefe muss die Wechselstromkorrosionsgeschwindigkeit als irrelevante Größe eingestuft werden. Die in den Anfangsphasen sehr hohen Geschwindigkeiten verringern sich mit zunehmender Angriffstiefe auf ein geringfügiges Maß. Damit ist es unmöglich, basierend auf einer Expositionsdauer und der Angriffstiefe auf eine erwartete Korrosionsgeschwindigkeit zu extrapolieren. Für die Bewertung der zulässigen Wech-

selspannungsbeeinflussung muss aufgrund des vorliegenden Ansatzes zwingend eine betrieblich zulässige Korrosionsangriffstiefe angenommen werden. In diesem Zusammenhang muss festgehalten werden, dass bereits mit der Annahme einer kritischen Fehlstellenfläche von 1 cm<sup>2</sup> implizit eine maximale Korrosionsangriffstiefe im Bereich von einigen Millimetern zugrunde gelegt ist. So folgt, dass auch bei Einhaltung der Stromdichten gemäß EN 15280, gemessen an einem Probeblech mit 1 cm<sup>2</sup>, auf kleineren Fehlstellen zwingend höhere Stromdichten und somit auch Wechselstromkorrosion auftreten müssen. Diese Korrosion bei sehr kleinen Fehlstellen hat sich in der Praxis nie als relevant erwiesen, da sie – in Übereinstimmung mit dem vorliegenden Berechnungsmodell - bei einer Tiefe von wenigen Millimetern zum Erliegen kam. Folglich wurde implizit bereits mit den aktuellen Normen das Konzept einer maximalen Korrosionsangriffstiefe zugelassen.

# **Ausblick**

Mit der Validierung des Modells besteht nun ein Ansatz, um die Wechselstromkorrosionsgefährdung unter Berücksichtigung der relevanten Einflussgrößen zu beschreiben. Durch Eingabe der Einschaltpotenziale, der Wechselspannungen und der Bodenwiderstände unter Berücksichtigung der Wandstärken und der Ergebnisse von Molchläufen wird es möglich sein, die Berechnungsgrundlagen aufgrund der langjährigen Betriebserfahrung weiter zu optimieren. Das Berechnungsmodell kann unter dem Link www.dvgw.de/gas/korrosionsschutz/ bezogen werden.

# Dank

Diese Arbeit war nur möglich dank der Unterstützung durch den DVGW, ENBW Regional AG, Open Grid Europe GmbH, MERO Pipeline GmbH, MVV Energie AG, Westnetz GmbH, ONTRAS - VNG Gastransport GmbH, GASCADE Gastransport GmbH und Thyssengas GmbH. Ein spezieller Dank geht an Prof. Dr. H.P. Büchler für die algebraische Lösung des Integrals in Gleichung (11). ■

#### Literatur

- M. Büchler, D. Joos, "Minimierung der Wechselstromkorrosionsgefährdung mit aktivem kathodischen Korrosionsschutz", DVGW energie I wasser-praxis, November 2013, 13 (2013).
- [2] M. Büchler, D. Joos, C.-H. Voûte, "Feldversuche zur Wechselstromkorrosion", DVGW energie | wasser-praxis, Juli/August 2010, 8 (2010).
- [3] M. Büchler, "Beurteilung der Wechselstromkorrosionsgefährdung von Rohrleitungen mit Probeblechen: Relevante Einflussgrössen für der Bewertung der ermittelten Korrosionsgeschwindigkeit", 3R International, 36 (2013).
- [4] M. Büchler, D. Joos, "Feldversuch Wechselstromkorrosion: Validierung des Berechnungsmodells". DVGW Bericht G2/01/10F (2015).
- [5] G. Heim, G. Peez, "Wechselstrombeeinflussung einer kathodisch geschützten Erdgashochdruckleitung", 3R International 27, 345 (1988).
- [6] B. Meier, "Kontrollarbeiten an der Erdgasleitung Rhonetal", GWA 69, 193 (1988).
- [7] D. Bindschedler, F. Stalder, "Wechselstrominduzierte Korrosionsangriffe auf eine Erdgasleitung", GWA 71, 307 (1991).
- [8] G. Heim, G. Peez, "Wechselstrombeeinflussung von erdverlegten kathodisch geschützten Erdgas-Hochdruckleitungen", gwf, 133 (1992).
- [9] D. Funk, W. Prinz, H. G. Schöneich, "Untersuchungen zur Wechselstromkorrosion an kathodisch geschützten Leitungen", 3R International 31 (1992).
- [10] B. Leutner, S. Losacker, G. Siegmund, "Neue Erkenntnisse zum Mechanismus der Wechselstromkorrosion", 3R International 37, 135 (1998).
- [11] L. V. Nielsen, B. Baumgarten, P. Cohn, "On-site measurements of AC induced corrosion: Effect of AC and DC parameters", in CEOCOR international Congress, CEO-COR, c/o C.I.B.E., Brussels, Belgium, (2004).
- [12] L. V. Nielsen, B. Baumgarten, P. Cohn, "Investigating AC and DC stray current corrosion", in CEOCOR international Congress, . Editor. CEOCOR, c/o C.I.B.E., Brussels, Belgium, (2005).
- [13] M. Büchler, H.-G. Schöneich, F. Stalder, "Discussion of Criteria to Assess the Alternating Current Corrosion Risk of Cathodically Protected Pipelines", in: Joint technical meeting on pipeline research, p. Proceedings Volume Paper 26, PRCI, (2005).
- [14] M. Büchler, C.-H. Voûte, H.-G. Schöneich, "Die Auswirkung des kathodischen Schutzniveaus. Diskussion des Wechselstromkorrosionsmechanismus auf kathodisch geschützten Leitungen: Die Auswirkung des kathodischen Schutzniveaus", 3R International 47 6(2008).
- [15] M. Büchler, C.-H. Voûte, H.-G. Schöneich, "Kritische Einflussgrössen auf die Wechselstromkorrosion: Die Bedeutung der Fehlstellengeometrie", 3R International 48, 324 (2009).
- [16] M. Büchler, "Alternating current corrosion of cathodically protected pipelines: Discussion of the involved processes and their consequences on the critical interference values", Materials and Corrosion 63, 1181 (2012).
- [17] M. Büchler, H.-G. Schöneich, "Investigation of Alternating Current Corrosion of Cathodically Protected Pipelines: Development of a Detection Method, Mitigation Measures, and a Model for the Mechanism", Corrosion 65, 578 (2009).
- [18] K. E. Heusler, K. G. Weil, K. F. Bonhöffer, "Die Bedeutung des Flade-Potenzials für die Pasivität des Eisens in alkalischen Lösungen", Z.physik.Chem. Neue Folge, Bonhoeffer-Gedenkbd. 15, 149 (1958).
- [19] D. D. Macdonald, B. Roberts, "The Electrochemistry of Iron in 1M Lithium Hydroxide Solution at 22° and 200°", Electrochimica Acta. 23, 781 (1978).
- [20] D. D. Macdonald, B. Roberts, "The Cyclic Voltammetry of Carbon Steel in Concentrated Sodium Hydroxide Solution", Electrochimica Acta. 23, 781 (1977).
- [21] R. S. S. Guzmán, J. R. Vilche, A. J. Arvia, "The Potentiodynamic behaviour of Iron in Alkaline Solutions", Electrochimica Acta 24, 395 (1978).

- [22] J. Dünnwald, R. Lossy, A. Otto, in Passivity of metals and semiconductors M. Froment, Ed. (Elsevier, Amsterdam, 1983) pp. 107.
- [23] P. Schmuki et al., "Passivity of Iron in Alkaline Solutions Studied by In Situ XANES and a Laser Reflection Technique", J. Electrochem. Soc. 6, 2097 (1999).
- [24] U. Bette, "Ermittlung des Ausschaltpotenzials an ER-Coupons von wechselspannungsbeeinflussten Rohrleitungen", 3R International, 44 (2013).
- [25] I. Ibrahim et al., "On the mechanism of ac assisted corrosion of buried pipelines and its cp mitigation", in: IPC2008, p. 64380, ASME, (2008).
- [26] J. Sebor, L. Simek, "Über elektrolytische Gleichrichtung von Wechselstrom", Zeitschrift für Elektrochemie 13, 113 (1908).
- [27] F. Fischer, "Übergangswiderstand und Polarisation an der Aluminiumanode, ein Beitrag zur Kenntnis der Ventil- oder Drosselzelle", Zeitschrift für Elektrochemie 46, 869 (1904).
- [28] Grätz, "Über ein Elektrochemisches Verfahren, um Wechselströme in Gleichströme zu verwanden", Zeitschrift für Elektrochemie 2, 67 (1897).
- [29] S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormollese, "AC interference effects on polarised steel", in CEOCOR 6th international Congress, CEOCOR, c/o C.I.B.E., Brussels, Belgium, (2003).
- [30] M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions". (NACE, Houston, TX, 1974).
- [31] M. Büchler, P.Schmuki, H. Böhni, "Formation and Dissolution of the Passive Film on Iron studied by a Light Reflectance Technique", J. Electrochem. Soc. 144, 2307 (1997).
- [32] N. G. Thompson, T. J. Barlo, "Fundamental process of cathodically protecting steel pipelines", in: Gas Research Conference, Government Institute, Rockville, MD, USA, (1983).

# Die Autoren

Dr. Markus Büchler ist Geschäftsführer der SGK Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz.

**David Joos** ist Projektleiter bei der SGK mit verschiedenen korrosionstechnischen Fragestellungen und betreut Forschungsaufträge im Labor und im Feld.

#### Kontakt:

Dr. Markus Büchler SGK Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz Technoparkstr. 1 CH-8005 Zürich Tel.: +41 44 213-1595 E-Mail: markus.buechler@sgk.ch

Internet: www.sgk.ch

### David Joos

SGK Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz Technoparkstr. 1 CH-8005 Zürich Tel.: +41 44 213-1592 E-Mail: david.joos@sgk.ch Internet: www.sgk.ch