

Abschlussbericht

Feldversuch Wechselstromkorrosion - Validierung des Berechnungsmodells

Dezember 2015

Dr. Markus Büchler, David Joos
SGK Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz, Zürich

Herausgeber

DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.
Technisch-wissenschaftlicher Verein
Josef-Wirmer-Straße 1–3
53123 Bonn

T +49 228 91885
F +49 228 9188990
info@dvgw.de
www.dvgw.de

Feldversuch Wechselstromkorrosion - Validierung des Berechnungsmodells

Abschlussbericht

DVGW-Förderkennzeichen G 2-01-10-F

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	4
2	Das Modell	6
2.1	Einleitung.....	6
2.2	Normative Randbedingungen.....	6
2.3	Das zugrundeliegende Modell	7
2.4	Das IR-freie Potential	12
2.5	Das Berechnungsmodell.....	13
2.6	Erweiterung des Modells	17
2.7	Schlussfolgerung.....	19
3	Validierung der elektrischen Aspekte	20
3.1	Einleitung.....	20
3.2	Vereinfachungen	20
3.3	Die Berechnungsgrundlagen	21
3.3.1	Die Berechnung von E_p	21
3.3.2	Die Berechnung des pH-Werts	22
3.3.3	Die Berechnung des Ausbreitungswiderstands.....	22
3.4	Ermittlung der Berechnungsparameter	24
3.4.1	Einleitung	24
3.4.2	Parameter zur Ermittlung von E_p	24
3.4.3	Parameter zur Ermittlung des pH-Werts	25
3.4.4	Parameter zur Ermittlung des Bodenwiderstands.....	26
3.4.5	Parameter zur Berechnung des Ausbreitungswiderstands	27
3.4.6	Parameter zur Berechnung der Faradayrektifikation.....	29
3.5	Optimierung der Parameter mit Labormessungen	30
3.6	Validieren des Modells mit Felddaten	33
3.7	Schlussfolgerungen	35
4	Validierung der geometrischen Aspekte.....	36
4.1	Einleitung.....	36
4.2	Berechnung der Fehlstellenfläche	36

4.3	Optimierung der Parameter in Laborversuchen	38
4.3.1	Einleitung	38
4.3.2	Untersuchungen an beschichteten Stahlplatten	38
4.3.3	Untersuchungen an beschichteten Stahldrähten	44
4.4	Schlussfolgerungen	46
5	Optimierte Berechnungsparameter	48
6	Validierung des Modells mit den Betreiberdaten	49
6.1	Einleitung.....	49
6.2	Erfassen der Betreiberdaten	49
6.2.1	Einleitung	49
6.2.2	Bodenwiderstandsmessung.....	49
6.2.3	Messdaten von Probeblechen	50
6.2.4	Messdaten von Rohrleitungen	51
6.2.5	Dokumentation von Korrosionsangriffen	51
6.3	Validieren des Modells mit Felddaten	52
6.3.1	Einleitung	52
6.3.2	Ergebnisse der Betreiberdaten	53
6.4	Vergleich des Modells mit Schadensfällen.....	54
6.5	Schlussfolgerungen	55
7	Fazit und Ausblick	56
7.1	Einleitung.....	56
7.2	Konsequenzen der Ergebnisse	56
7.3	Probleme bei der Umsetzung	56
7.3.1	Der Bodenwiderstand.....	56
7.3.2	Die Angriffstiefe	57
7.3.3	Fehlstellenfläche.....	57
7.3.4	Fehlstellenfreiheit der Rohrleitung	57
7.3.5	Magnetische Korrosionsprodukte	57
7.4	Mögliche Vorgehensweise zur Umsetzung	58
7.5	Weiteres Vorgehen.....	58
8	Zusammenfassung	59
9	Abkürzungen und Gleichungen.....	60
10	Literatur.....	63

1 Einleitung

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]. Ein wesentlicher Erfolg dieser Untersuchungen war die Erarbeitung von ergänzenden Grenzwerten, welche auf Potentialmessungen an der Rohrleitung beruhen. Damit kann der Schutz gegen Wechselstromkorrosion an sämtlichen Messstellen entlang der Rohrleitung vereinfacht verifiziert werden. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber der Überprüfung der Wechselstromkorrosionsgefährdung anhand von Stromdichtekriterien, bei welchen auf Probestreife zurückgegriffen werden muss, und eine Aussage nur für den Standort der Probestreife möglich ist. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden konkrete Grenzwerte in die AfK Empfehlung Nr. 11 eingebracht. Die aufgrund dieser DVGW Forschungsvorhaben erarbeiteten Grundlagen und Anforderungen sind zudem in die EN 15280 und die ISO 18086 eingeflossen.

Das Problem besteht nun darin, dass sowohl die Stromdichte- als auch die Potentialgrenzwerte 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 Einschaltpotentialen begründet, welche 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.

Die Situation wird zusätzlich verschärft durch die oft hohen und vor allem auch zeitlich stark variierenden Wechselspannungen. Nebst der Sicherstellung eines ausreichenden kathodischen Korrosionsschutzes stellt sich damit konkret die Frage nach der Prozedur für der Einstellung und Überwachung des kathodischen Korrosionsschutzes. Im Rahmen des Forschungsvorhabens G 2/01/10 wurde diese Problematik im Detail behandelt. Dabei wurde ein aktives Schutzstromgerät entwickelt, welches auf die verschiedenen sich zeitlich ändernden Beeinflussungssituationen reagieren kann. Mit dieser Vorgehensweise kann ein optimaler Korrosionsschutz auch bei starken Beeinflussungen erreicht werden, denn dabei wird sichergestellt, dass der kathodische Korrosionsschutz (im Sinne eines Schutzes gegen Wechselstromkorrosion) stets optimal betrieben wird. Da das System die effektive Beeinflussungssituation in Echtzeit erfasst, aktiv auf diese reagiert und selbständig die idealen Betriebsbedingungen wählt, wird die Ermittlung der relevanten Beeinflussungsbedingungen hinfällig. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass durch die aktive Steuerung sogar deutlich erhöhte Wechselspannungen, wie sie auf Transportleitungen bereits heute und in Zukunft sogar noch verstärkt auftreten und welche ausserhalb des Bereichs der Grenzwerte der EN 15280 liegen, toleriert werden können. Dies ist aber nur durch die Verschiebung der Einschaltpotentiale hin zu positiveren Werten möglich, was jedoch das Risiko eines unzureichenden kathodischen Korrosionsschutzes birgt. Der Schutz vor Wechselstromkorrosion wird damit also auf Kosten des Korrosionsschutzes erkaufte. Der Betreiber steht demnach vor der Wahl zwischen zwei Korrosionsarten, welche beide unzulässige Wanddickenminderungen der Leitung nach sich ziehen können. In diesem Zusammenhang ist im Weiteren festzuhalten, dass im Rahmen des Projektes G 2/01/08 an Probestreifen Korrosionsgeschwindigkeiten von mehr als 100 mm/Jahr beobachtet wurden. Derart hohe Geschwindigkeiten können jedoch am entsprechenden Rohr nie über längere Zeiträume vorgelegen haben, 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 Effekt gefunden werden.

In neusten Untersuchungen, unter numerischer Beschreibung des Einflussfaktors Faraday-
rektifikation, konnte nun eine schlüssige Erklärung gefunden werden. Die Modellrechnung
führt zu zwei wesentlichen Schlussfolgerungen:

1. Wechselstromkorrosion kann an kleinen Fehlstellen generell nicht verhindert werden.
2. Wechselstromkorrosion wird beim Erreichen einer bestimmten Angriffstiefe stoppen sofern die Wanddicke ausreichend gross ist.

Damit kann gefolgert werden, dass an den dünnen Probeblechen die real auftretende Korrosionsgeschwindigkeit der Anfangsphase gemessen wird. Die Verlangsamung des Korrosionsprozesses mit zunehmender Angriffstiefe kann aber aufgrund der geringen Blechdicke nicht erfasst werden. Dies erklärt, weshalb die von Probeblechdaten extrapolierten Korrosionsgeschwindigkeiten deutlich zu hoch sind und nicht auf dickwandigere Rohrleitungen angewendet werden können.

Da Wechselstromkorrosion an kleinen Fehlstellen kaum verhindert werden kann ist somit 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 Einschaltpotentiale und damit eine bessere kathodische Schutzwirkung des KKS auch bei starker Wechselspannungsbeeinflussung möglich.

Gemäss diesem Ansatz müsste gefolgert werden, dass Leckagen durch Wechselstromkorrosion primär an Leitungen mit geringen Wandstärken auftreten sollten. Tatsächlich sind alle bisherigen Leckagen in Deutschland, Frankreich und der Schweiz an Leitungen mit Wandstärken im Bereich von 5 mm oder weniger aufgetreten. Dies ist ein Hinweis auf die Richtigkeit dieser Betrachtungen.

Die Überprüfung zeigt, dass bei allen bisher vorliegenden Datensätzen aus dem Feldversuch eine korrekte Beurteilung der Korrosionsgefährdung möglich ist. Obwohl alle qualitativen Befunde gut mit den Modellvorstellungen übereinstimmen, ist das Modell bis heute nicht validiert. Da die Berechnungen nur mit Hilfe der aktuell verfügbaren Daten erfolgten, besteht auch ein Potential zur Verbesserung der physikalischen Grundparameter. Weiter wurden verschiedene konservative Annahmen getroffen, welche aufgrund der bisher vorliegenden Informationen zu einer deutlichen Überschätzung der maximalen Korrosionsangriffstiefe führen. Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden die bisherigen Daten überprüft und die Datenlage verbessert. Zudem wurden die Berechnungen durch direkte Messungen im Labor sowie Messdaten aus dem Betrieb validiert. Es sollte damit eine möglichst genaue quantitative Beschreibung des erwarteten Verhaltens erreicht werden. Dies soll verhindern, dass unnötige Kompromisse beim kathodischen Korrosionsschutz gemacht werden müssen und ermöglichen, dass die dabei entstehenden Risiken möglichst klar bekannt sind.

2 Das Modell

2.1 Einleitung

Seit dem Auftreten der ersten Schäden durch Wechselstromkorrosion im Jahr 1988 an kathodisch geschützten Rohrleitungen [3, 4] wurde das Phänomen detailliert untersucht. Bald wurde die Wechselstromdichte als kritischer Parameter identifiziert [5-7]. Ebenso wurde festgestellt, dass die Gleichstromdichte einen wesentlichen Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit hat [8-11]. In der Folge wurden verschiedene grundlegende Untersuchungen vorgenommen, welche zu einem vertieften Verständnis der beteiligten Prozesse geführt haben [12-14]. 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/m^2 oder die mittlere Schutzstromdichte auf Werte unter 1 A/m^2 begrenzt werden. Letzteres ist grundsätzlich möglich, wenn das mittlere Einschaltpotential positiver als $-1.2 V_{\text{CSE}}$ und die mittlere Wechselspannung kleiner als 15 V ist. Weiter muss das Ausschaltpotential 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 ein vertieftes Verständnis bezüglich der bei Wechselstromkorrosion ablaufenden Prozesse und der erforderlichen Grenzwerte.

Die Problematik besteht nun darin, dass die bei Nichteinhaltung der o.g. Grenzwerte an Probeblechen festgestellten hohen Korrosionsgeschwindigkeiten, welche durchaus im Bereich von hundert Millimetern pro Jahr liegen können, an den Rohrleitungen nicht beobachtet werden. Konkret wurde wiederholt durch Betreiber von Rohrleitungen festgestellt, dass ein Probeblech mit einer Dicke von einem Millimeter innerhalb von einem Jahr durch Wechselstromkorrosion perforiert wurde. Im Gegensatz dazu wurden an der zum Beispiel fünf Millimeter dicken Rohrleitung, welche seit Jahrzehnten bei genau diesen Beeinflussungsbedingungen in Betrieb ist, keine Leckagen festgestellt. Dies liesse den Schluss zu, dass die an Probeblechen ermittelten Grenzwerte deutlich zu konservativ sind. Demgegenüber wird aber festgestellt, dass in niederohmigen Böden die oben diskutierten Beeinflussungsgrenzwerte sogar noch weiter verschärft werden müssten [15].

Ohne ein vertieftes Verständnis der Ursachen für die an Probeblechen deutlich erhöhten Korrosionsgeschwindigkeiten ist das Umsetzen von Schutzmassnahmen gegen Wechselstromkorrosion nur schwierig möglich.

2.2 Normative Randbedingungen

Die im Rahmen des DVGW Forschungsvorhabens ermittelten Grenzwerte für das Auftreten von Wechselstromkorrosion (die Versuche wurden mit Probeblechen mit einer Fläche von 1 cm^2 durchgeführt) sind in Bild 1 dargestellt. Diese Grenzwerte für Stromdichten sind in die

EN 15280 und die ISO 18086 eingeflossen. Das zentrale Problem im Zusammenhang mit Probeblechen besteht in deren Positionierung und deren Anzahl entlang der Rohrleitung. Grundsätzlich ist es nicht möglich, das Auftreten von Wechselstromkorrosion anhand von Probeblechen auszuschliessen, da unkritische Stromdichten an den Probeblechen prinzipiell dahingehend interpretiert werden könnten, dass bisher die kritischen Stellen entlang der Rohrleitung noch nicht mit Probeblechen ausgerüstet wurden. Ein wesentlicher Vorteil der AfK Empfehlung Nr. 11 besteht nun darin, dass konkrete Anforderungen für das Einschaltpotential und die Wechselspannung formuliert werden (Bild 1). Damit wird es möglich, anhand von an der Leitung ermittelbaren Messgrössen eine Bewertung hinsichtlich des Auftretens von Wechselstromkorrosion vorzunehmen. Diese Werte können einfach an jeder Messstelle ermittelt werden und sind auch mittels Fernüberwachung direkt erfassbar.

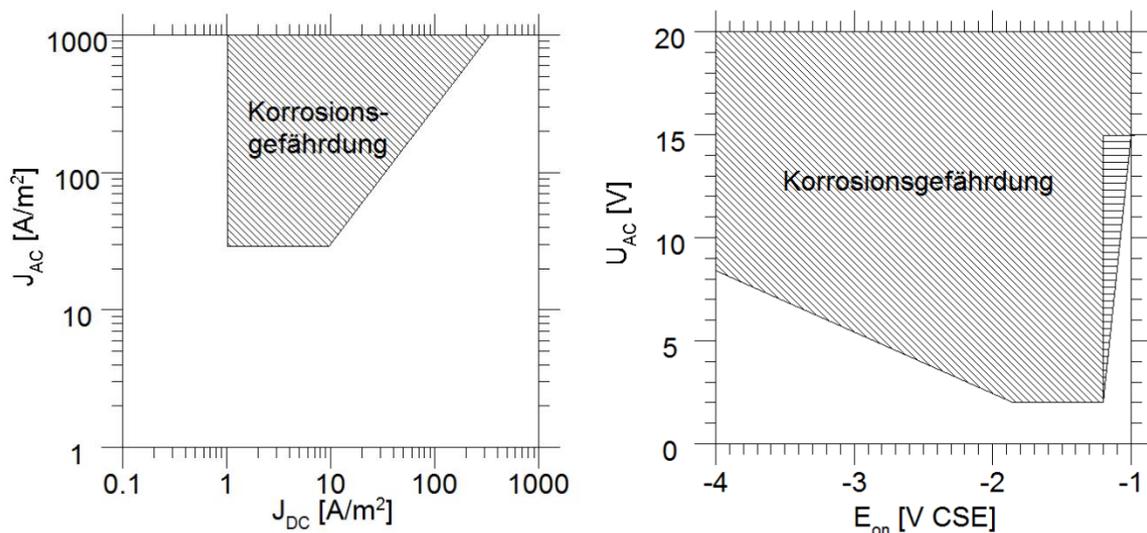


Bild 1: Grenzwerte für das Verhindern von Wechselstromkorrosion gemäss AfK Empfehlung Nr. 11. Links: Stromdichtegrenzwerte. Rechts: Potentialgrenzwerte.

Aus Bild 1 geht deutlich hervor, dass der Potentialbereich für den Betrieb des kathodischen Korrosionsschutzes bei wenig negativem Einschaltpotential sehr klein ist. Dies stellt hohe Anforderungen an die Regelung des Schutzstromgeräts. Da nun einerseits bei Feldmessungen mit Probeblechen in niederohmigem Boden festgestellt wird [15], dass dieser Bereich noch weiter verkleinert werden müsste, wird die Umsetzbarkeit der Schutzmethode bei positivem Einschaltpotential ernsthaft in Frage gestellt. Andererseits wird gefunden, dass an Rohrleitungen deutlich geringere Korrosionsgeschwindigkeiten gefunden werden, was wiederum eine Vergrösserung des Schutzbereichs in Richtung negativerer Einschaltpotentiale rechtfertigen würde. In der Folge wurde durch mathematische Beschreibung der gegenseitigen Abhängigkeit von Gleich- und Wechselstrom sowie von Potential und Wechselspannung die beobachtete Diskrepanz der Befunde näher untersucht.

2.3 Das zugrundeliegende Modell

Das Modell für den Mechanismus der Wechselstromkorrosion wurde bereits detailliert diskutiert [14, 17] und soll an dieser Stelle nicht wiederholt werden. Es sollen aber einige Aspekte beleuchtet werden, welche bisher nicht vertieft behandelt wurden und die aufgrund neuerer Resultate weiterführende Schlussfolgerungen ermöglichen.

Im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Wechselstromkorrosion an kathodisch geschützten Rohrleitungen sind folgende empirischen Beobachtungen zu beachten, welche für Wechselstromkorrosion charakteristisch sind [5]:

- 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 Hydroxyds führt [18]. Es wurde von verschiedenen Autoren festgestellt, dass der Oxidationszustand dieser Rostschicht durch elektrischen Strom verändert werden kann [19-23]. Dieser Rostschicht kommt im Zusammenhang mit der Wechselstromkorrosion daher eine zentrale Bedeutung zu. Angesichts deren Bedeutung sollen die aus heutiger Sicht ablaufenden Prozesse kurz anhand von Bild 3 diskutiert werden. Die Ergebnisse aus [23] sind in Bild 2 dem Pourbaixdiagramm gegenübergestellt. Deutlich sind die Oxidations- und Reduktionsreaktionen für das System Fe(II)/Fe(III) gemäss Gleichung (1) anodisch und kathodisch des Gleichgewichtspotentials zu erkennen, welches bei pH 13 einen Wert von $-0.87 V_{CSE}$ aufweist.

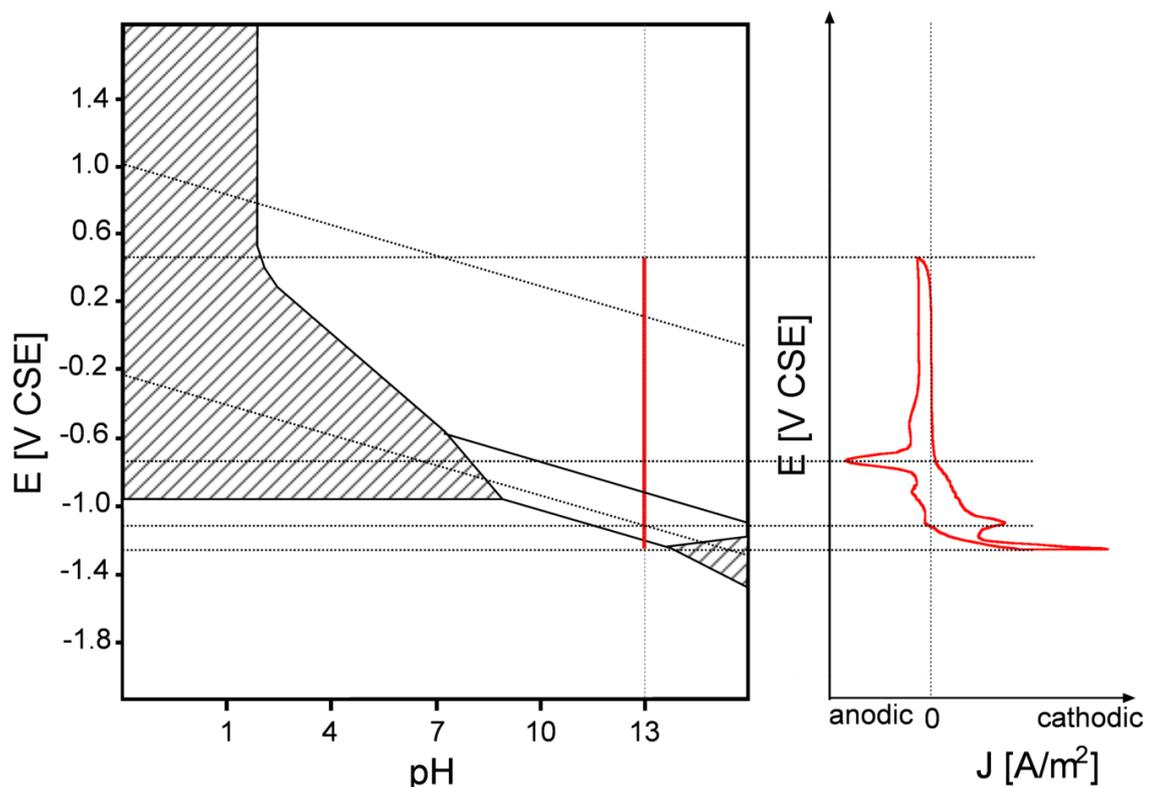


Bild 2: Zyklisches Voltammogramm aus [23] gemessen bei pH 13 dargestellt im Pourbaix Diagramm.

Im Zusammenhang mit Wechselstromkorrosion ist es von zentraler Bedeutung, dass sich immer eine gewisse Rostschicht auf der Stahloberfläche bilden muss. Es konnte gezeigt werden, dass die Dicke dieser Rostschicht mit der auftretenden Wechselstromdichte korreliert [13]. Wenn deren Dicke nicht ausreichend ist – und damit nicht genügend 3-wertige Eisenionen für die Reduktion zur Verfügung stehen –, wird es in der kathodischen Halbwelle zur Auflösung des schützenden Passivfilms und damit zu Rostbildung kommen. Die Rost-

schicht wird sich folglich durch die elektrochemischen Prozesse an der Stahloberfläche auf die erforderliche Dicke (von wenigen Mikrometern) einstellen. Für die Diskussion in Bild 3 wird davon ausgegangen, dass sich bereits eine ausreichend dicke Rostschicht gebildet hat. Weiter wird davon ausgegangen, dass der Sauerstoffgehalt und die kapazitiven Effekte vernachlässigbar klein sind.

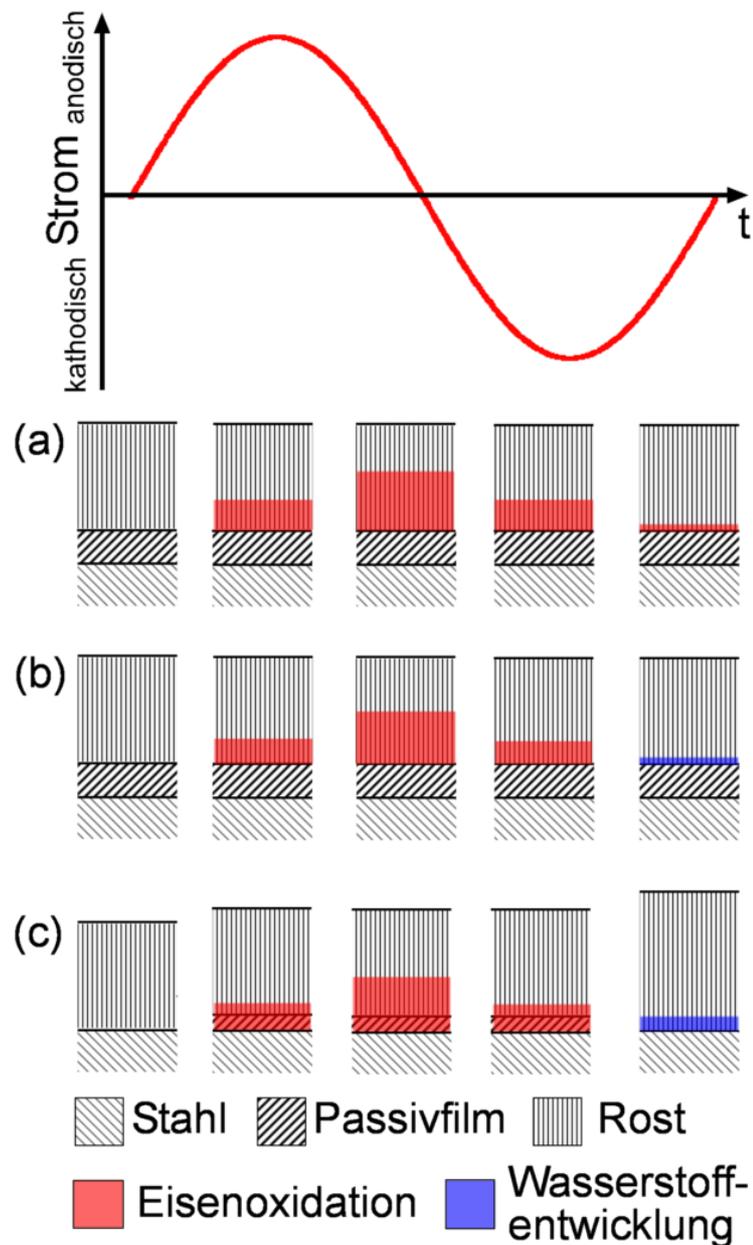


Bild 3: Schematische Darstellung der während der anodischen und kathodischen Halbwelle ablaufenden Prozesse. a) Kein Schutzstrom bei Stahl in alkalischem Medium; b) 0.5 A/m² Schutzstrom; c) 5 A/m² Schutzstrom

In Bild 3a ist der Fall für Stahl in alkalischem Medium gezeigt, welcher von einem Wechselstrom durchflossen wird. Dies trifft beispielsweise auf eine bahngeerdete Stahlbetonstruktur

zu. Mit dem Beginn des anodischen Ladungsdurchtritts kommt es zur Oxidation der zweiwertigen Eisenionen in der Rostschicht entsprechend Reaktion (1). Da die Rostschicht ausreichend dick ist, kann die gesamte Ladung der anodischen Halbwelle durch diese Reaktion verbraucht werden. In der kathodischen Halbwelle läuft die Reaktion (1) in die Gegenrichtung ab. Da die anodischen und die kathodischen Halbwellen dieselben Ladungsmengen aufweisen, kann diese Reaktion reversibel beliebig oft ablaufen und es kommt selbst bei hohen Wechselstromdichten nicht zu einem Korrosionsprozess.

In Bild 3b ist der entsprechende Prozess in einem durch den KKS alkalisch gewordenen Medium bei einer Schutzstromdichte von 0.5 A/m^2 dargestellt. Die ablaufenden Prozesse sind vergleichbar mit dem Fall ohne Schutzstrom. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die anodische und kathodische Ladungsmenge nicht gleich gross sind. Folglich wird am Ende der kathodischen Halbwelle bereits alles reduzierbare dreiwertige Eisen in der Rostschicht entsprechend Reaktion (1) umgewandelt sein. Die verbleibende kathodische Ladung kann daher nur für die Wasserstoffentwicklung entsprechend Reaktion (2) verbraucht werden. Da diese verbleibende Stromdichte in diesem Fall nicht ausreicht, um die Stahloberfläche um 85 mV kathodisch zu polarisieren und sie damit aus dem Passiv- in den Immunitätsbereich zu verschieben, bleibt der schützende Passivfilm erhalten.

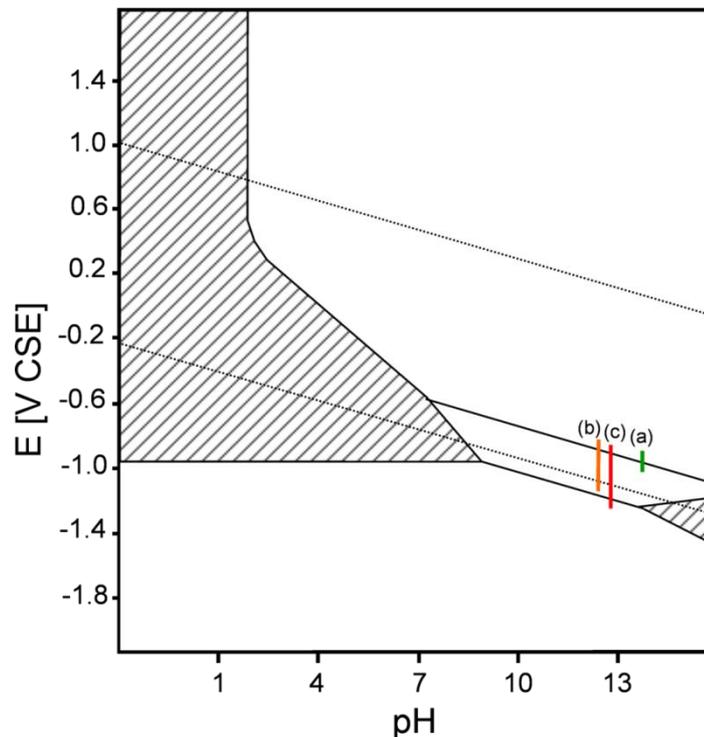


Bild 4: Schematische Darstellung der Potentialvariation der drei Fälle a), b) und c) gemäss Bild 3.

In Bild 3c ist der entsprechende Prozess in einem durch den KKS alkalisch gewordenen Medium bei einer Schutzstromdichte von 5 A/m^2 dargestellt. Da am Ende der kathodischen Halbwelle die Stromdichte für die Wasserstoffentwicklung ausreichend hoch ist, um die Stahloberfläche bis in den Immunitätsbereich zu polarisieren, wird der Passivfilm zu einem niederwertigen nicht schützenden Oxid reduziert [18, 23]. In der darauffolgenden anodischen Halbwelle wird sich daher ein neuer Passivfilm bilden. Die verbleibende anodische Ladung wird wiederum für die Oxidation von Rost entsprechend Reaktion (1) verbraucht. Dieser Fall ist in Bild 2 dargestellt.

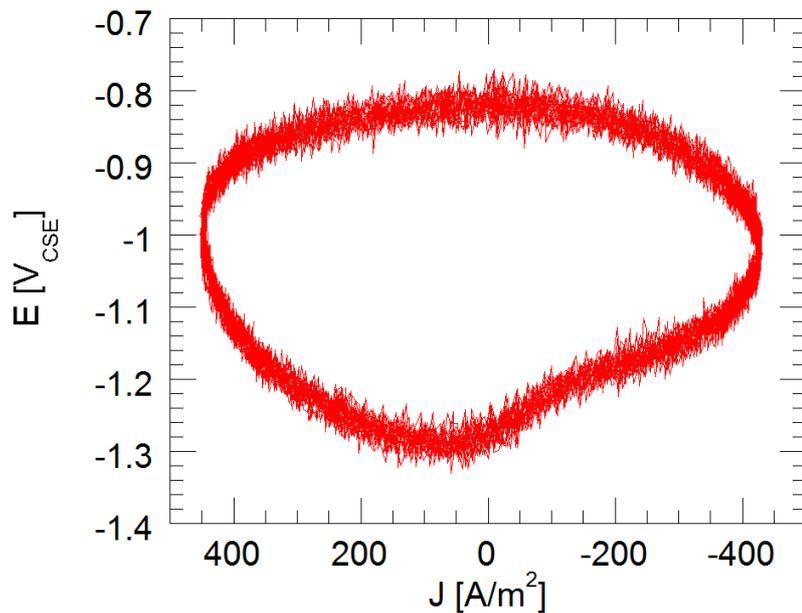
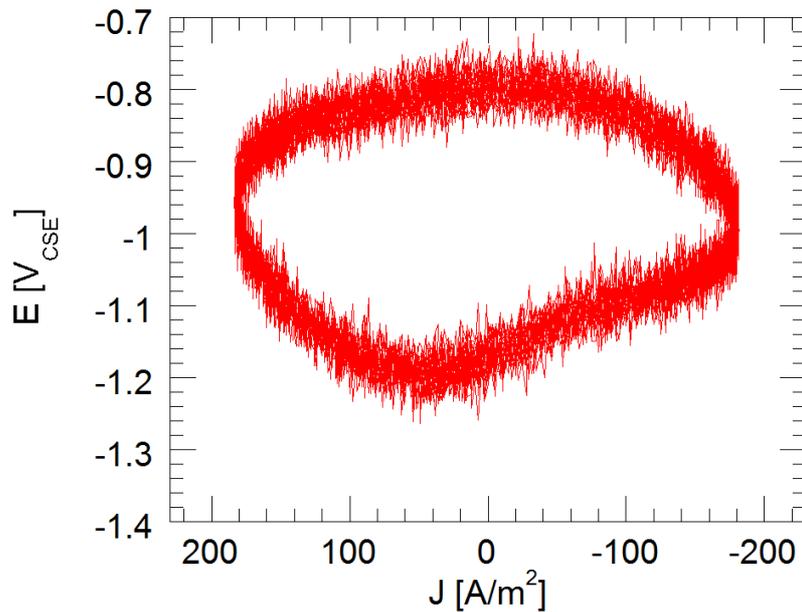


Bild 5: IR-freies Potential von ER-Probeblechen als Funktion der Stromdichte.
Oben: Keine Korrosion bei J_{dc} 1 A/m², $J_{ac,rms}$ 128 A/m².(16.7 Hz), oszillografische Messung
Unten: Korrosion bei J_{dc} 11 A/m², $J_{ac,rms}$ 309 A/m² nach [26].

Aus dieser Betrachtung wird deutlich, dass die Bewertung der Wechselstromkorrosionsgefährdung basierend auf der Stromdichte, welche zur Polarisation in den Immunitätsbereich führt [14], möglich ist. Alternativ ist dies aber auch aufgrund einer Potentialmessung möglich wie von Gregoor und Pourbaix gezeigt wurde [24]. Die drei Fälle in Bild 3 sind schematisch in Bild 4 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Wechselstromkorrosion erst mit Polari-

sation in den Immunitätsbereich bei erhöhten Gleichstromdichten ablaufen kann (Bild 4c). Bei kleineren Gleichstromdichten (Bild 4b) wird zwar Wasserstoffentwicklung auftreten, die Polarisation bis in den Immunitätsbereich ist aber nicht möglich. Ebenso ist für Stahl in Beton nicht mit Korrosion zu rechnen, da das Potential stets im Passivbereich bleibt und die Ladung der anodischen und kathodischen Halbwellen durch Oxidation und Reduktion der Rostschicht aufgenommen werden kann [25].

Diese Betrachtungen werden durch Untersuchungen von Bette [26] bestätigt (Bild 5). Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Betrachtungen in Bild 3 und Bild 4. Wie erwartet, werden die maximalen und minimalen Potentialwerte jeweils im Bereich von Strom = 0 gefunden. Dies stimmt mit der Beendigung der Oxidations- und Reduktionsvorgänge der Rostschicht sowie dem Beginn der Wasserstoffentwicklung überein (Bild 3). Weiter wird festgestellt, dass eine Erhöhung der Wechselstromdichte nicht zu erhöhter anodischer Polarisation führt, da diese durch die Oxidation von Fe(II) in der Rostschicht begrenzt wird. Im Gegensatz dazu führt aber eine erhöhte kathodische Schutzstromdichte zu einer verstärkten kathodischen Polarisation, was in guter Übereinstimmung mit der Polarisation in den Immunitätsbereich, der kathodischen Umwandlung des Passivfilms zu einer Rostschicht und damit dem Auftreten von Wechselstromkorrosion ist. Diese Resultate zeigen, dass die bei niederfrequenter Beeinflussung beobachteten Effekte (vgl. [23]) auch bei erhöhten Frequenzen auftreten.

2.4 Das IR-freie Potential

Die Darstellung in Bild 5 ist in Bezug auf den kathodischen Korrosionsschutz und die damit verbundenen Schutzkriterien relevant. So wird deutlich, dass trotz stark erhöhten Schutzstromdichten das IR-freie Potential zeitweise anodisch vom Schutzkriterium von $-0.85 V_{CSE}$ liegt. Nachweislich tritt dabei keine Korrosion auf. Dieser Effekt kann mit dem Vorliegen eines Passivfilms problemlos erklärt werden. Eine wesentliche Beobachtung ist dabei die starke Zeitabhängigkeit des IR-freien Potentials mit einer Schwankungsbreite im Bereich von 0.4 V in Abhängigkeit des Vorzeichens der Stromdichte. Aufgrund von Bild 5 wird deutlich, dass diese Variation mit einer Messfrequenz von 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 Potentials nicht mehr beobachtet werden. Es stellt sich nun die Frage nach der physikalischen Bedeutung der verschiedenen IR-freien Potentialwerte. Die vertiefte Diskussion der beteiligten Prozesse ist nicht Gegenstand des vorliegenden Projektes, die aufgrund des aktuellen Verständnisses möglichen Aussagen sollen aber kurz diskutiert werden.

Im Zusammenhang mit der Diskussion von Bild 5 ist es wesentlich zu beachten, dass das IR-freie Potential nicht durch Unterbrechen des Schutzstroms gemessen, sondern durch Berechnen des Ausbreitungswiderstands, mittels Messen von Wechselstrom und Wechselspannung und unter Ermittlung des Spannungsfalls mit Hilfe des ohmschen Gesetzes berechnet wurde [26]. Damit können Depolarisationseffekte nach dem Unterbrechen des Schutzstroms ausgeschlossen werden. Die Messwerte dürften somit weitestgehend den tatsächlichen IR-freien Potentialen entsprechen.

Aufgrund der Diskussion von Bild 5 wird deutlich, dass tatsächlich zwei unterschiedliche IR-freie Potentiale vorliegen. Das eine entspricht dem klassisch "langsam" gemessenen IR-freien Potential, welches in erster Näherung als zeitlicher Mittelwert aller Potentialwerte angenommen werden kann. Diese Messgrösse wird im Folgenden als $E_{IR-frei}$ bezeichnet. Das andere ist die für die Bewertung der Wechselstromkorrosion relevante negativste Potentialalexkursion in Bild 5. Dieser Wert wird im Folgenden als E_p bezeichnet.

In Abwesenheit von Wechselspannungsbeeinflussung gilt Gleichung (3):

$$E_{IR-frei} = E_p \quad (3)$$

Bei der Überlagerung von Wechselspannung gilt Gleichung (4), wobei ΔE_F der Anteil der sogenannten Faradayrektifikation [27] ist:

$$E_{IR-frei} = E_p + \Delta E_F \quad (4)$$

Diese Betrachtung stellt eine grobe Vereinfachung unter Ausblendung der beteiligten zeitabhängigen Effekte dar. Sie gibt aber eine physikalische Erklärung für die empirisch beobachteten Unterschiede, welche 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 ΔE_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 war deren Passivität (z.B. [28-30]).

2.5 Das Berechnungsmodell

Die Schutzstromdichte J_{dc} , welche durch eine Umhüllungsfehlstelle mit der Metalloberfläche A an einem Rohr fliesst, ergibt sich aus der Differenz von Einschaltpotential (E_{on}) und dem IR-freien Potential ($E_{IR-frei}$) der Fehlstelle und dem Ausbreitungswiderstand R entsprechend Gleichung (5). Es wurde gezeigt, dass bei einem E_{on} positiver als $-1.2 V_{CSE}$ die für die Wechselstromkorrosion relevante Schutzstromdichte gegen Null geht [14]. Damit ist es in vielen Fällen möglich die Wechselstromkorrosion auch bei erhöhten Wechselspannungen durch die Kontrolle des E_{on} im entsprechenden Bereich von Bild 1 zu begrenzen.

$$J_{dc} = \frac{E_{IR-frei} - E_{on}}{R \cdot A} \quad (5)$$

Unter Berücksichtigung des durch die Fehlstelle fliessenden Wechselstroms ergibt sich eine Verschiebung des $E_{IR-frei}$ in positive Richtung entsprechend Gleichung (4). Für die Ermittlung von J_{dc} ist das mittlere IR-freie Potential relevant, welches sich aus der kathodischen Polarisation E_p (ohne Wechselstrom) sowie der überlagerten Faradayrektifikation ΔE_F zusammensetzt.

Die Auswertung von Literaturdaten [17, 31] bezüglich der Wechselstromdichte und der daraus resultierenden anodischen Verschiebung des IR-freien Potentials zeigt den in Bild 6 gezeigten Zusammenhang.

Durch lineare Regression mit einer angenommenen Abhängigkeit gemäss Gleichung (6) wird ein Faktor f von $0.21 [mVm^2/A]$ gefunden.

$$\Delta E_F = f \cdot \frac{U_{ac}}{R \cdot A} \quad (6)$$

$$U_{ac} = R \cdot A \cdot (J_{dc} \cdot R \cdot A - E_p + E_{on}) / f \quad (7)$$

Folglich beschreibt Gleichung (7) den Zusammenhang zwischen dem Einschaltpotential und der zulässigen Wechselspannung als Funktion der kritischen J_{dc} für den Fall des kathodischen Korrosionsschutzes bei wenig negativem Einschaltpotential.

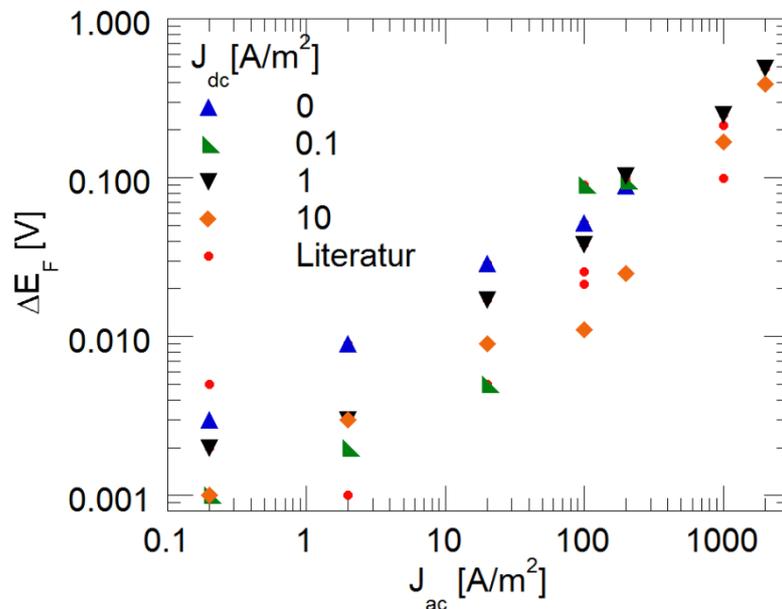


Bild 6: Zusammenhang zwischen der anodischen Verschiebung der IR-freien Potentials und der Wechselstromdichte in Abhängigkeit der Schutzstromdichte in 0.1M NaOH gemäss [17]. Die Werte aus der Literatur stammen aus Referenz [31] und wurden in Sulfatlösung ermittelt

Unter der Annahme von $-1.2 V_{CSE}$ für E_p , einer kreisrunden Fehlstelle mit Durchmesser d und Fläche A_F der nicht korrodierten Fehlstelle gemäss Gleichung (8) und deren Ausbreitungswiderstand R gemäss Gleichung (9) sowie einer Schutzstromdichte J_{dc} von $1 A/m^2$ ergibt sich der in Bild 7 dargestellte Zusammenhang für verschiedene Einschaltpotentiale. Zusätzlich sind die Grenzwerte für J_{ac} von $30 A/m^2$ und das Stromdichteverhältnis von 3 dargestellt.

$$A_F = \pi \frac{d^2}{4} \quad (8)$$

$$R = \frac{\rho}{2 \cdot d} \quad (9)$$

Aus den Ergebnissen folgt, dass die Grenzwerte für Wechselstromkorrosion gemäss Bild 1 nur gültig sind, solange der Bodenwiderstand nicht zu gering ist. Sobald tiefe Widerstände auftreten, wie zum Beispiel in nassem Lehm, in Meerwasser oder meerwassergetränktem Boden, kann gemäss dieser Betrachtung, entgegen der in Bild 1 vorgeschlagenen Grenzwerte, bereits bei Wechselspannungen unter $15 V$ und Einschaltpotentialen von $-1.15 V_{CSE}$ Wechselstromkorrosion auftreten. Die unter bestimmten Bedingungen in der Praxis beobachteten Korrosionseffekte bei Einhaltung der Bedingungen in Bild 1 können folglich zumindest qualitativ mit Gleichung (7) erklärt werden.

Bei der Diskussion von Gleichung (7) wurde zunächst davon ausgegangen, dass sich der Bodenwiderstand an der Fehlstelle durch den kathodischen Korrosionsschutz nicht verändert. Diese Annahme ist annäherungsweise nur bei sehr tiefen Bodenwiderständen gültig [32]. Die Berechnung der Auswirkung von A_F (Bild 8) zeigt, dass diese ebenfalls die kritische Wechsellspannung beeinflusst. So werden die kritischen Wechsellspannungen insbesondere bei sehr kleinen Fehlstellen ausserordentlich tief. Daraus folgt direkt, dass bei kleinen Fehlstellen grundsätzlich immer mit Wechselstromkorrosion zu rechnen ist. Die an der Fehlstelle auftretende Stromdichte ist zudem abhängig von der Tiefe der Pore in der Umhüllung. Der ohmsche Spannungsfall in der Pore führt zu einer Erhöhung der zulässigen Wechsellspannung und vermag somit einen Teil des negativen Effektes des niederohmigen Bodens zu kompensieren.

Wenn die kritische Wechsellspannung überschritten wird, kommt es zu Wechselstromkorrosion mit Geschwindigkeiten von bis zu 100 mm/Jahr. Der Korrosionsangriff führt zwingend zu einer Vergrößerung der Metalloberfläche entsprechend Bild 10. Mit zunehmender Korrosion wird die Oberfläche der Fehlstelle bei gleichbleibendem Durchmesser grösser. Dies bedeutet, dass der Ausbreitungswiderstand und somit der Strom ungefähr konstant bleiben, die Stromdichte aber abnimmt. Dies trifft zumindest für den Fall einer 3 mm dicken Polyethylenumhüllung zu. Der Einfluss der Korrosionsangriffstiefe für eine Fehlstelle mit etwa 1 mm Durchmesser und 1 mm Umhüllungsüberhöhung, unter der Annahme einer halbkugelförmigen Angriffsgeometrie (Bild 10), ist in Bild 9 dargestellt. Je tiefer der Korrosionsangriff und damit die Vergrößerung der Fehlstellenfläche werden, desto grösser wird die zulässige Wechsellspannung bei vorgegebenem Einschaltpotential.

Diese Beobachtung hat konkrete Auswirkungen auf die Wechselstromkorrosion an Rohrleitungen. Da generell eine Fehlstellenverteilung zu erwarten ist, welche auch Flächen von weniger als 1 cm² aufweisen dürfte, ist gemäss Bild 8 stets mit kritischen Gleich- und Wechselstromdichten zu rechnen. Mit dem Korrosionsfortschritt wird aber die Fläche der Korrosionsstelle vergrössert und in der Folge erhöht sich gemäss Bild 9 die zulässige Wechsellspannung. Diese qualitative Feststellung hat Konsequenzen für den Einsatz von Probeblechen, da diese meist bedeutend dünner als die Wandstärke der Rohrleitung sind. Handelsübliche Produkte haben Dicken von 0.1 bis 1 mm. Daher kann sich der Korrosionsangriff nicht beliebig in die Tiefe ausbreiten und die Fläche der Fehlstelle nur begrenzt erhöhen. Dieser Effekt ist schematisch in Bild 10 dargestellt. Sobald das Probeblech durchkorrodiert ist, wird die Stahloberfläche beim dünnen Probeblech im weiteren Verlauf immer kleiner (Bild 10 a3). Dadurch erhöhen sich die Stromdichten und die kritische Wechsellspannung verringert sich. Im Gegensatz dazu wird bei der dickwandigeren Rohrleitung die exponierte Fehlstellenfläche weiter zunehmen (Bild 10 b3), was zu einer Erhöhung der zulässigen Wechsellspannung und somit letztlich zum Stoppen der Wechselstromkorrosion führen müsste.

Diese Ausführung ist eine mögliche Erklärung für die generelle Beobachtung, dass an Probeblechen im Praxiseinsatz sehr hohe Korrosionsgeschwindigkeiten beobachtet werden, während es an der betroffenen Leitung nicht zu einem Korrosionsschaden kommt, obwohl diese mit den am Probeblech ermittelten Korrosionsgeschwindigkeiten längst hätte perforieren müssen. Diese Beobachtung ist umso dramatischer, je dünner die verwendeten Probebleche sind.

Diese Berechnungen ermöglichen eine neue Sicht auf die an Rohrleitungen gefundenen Wechselstromkorrosionsangriffe. So muss gefolgert werden, dass vor allem an kleinen Fehlstellen immer Wechselstromkorrosion auftreten muss. Es ist weiter davon auszugehen, dass der Korrosionsabtrag während weniger Monate mit hoher Geschwindigkeit erfolgt. Dabei können anfänglich durchaus die theoretisch erwarteten 70 mm/Jahr zum Tragen kommen

[17]. Mit zunehmender Oberfläche der Korrosionsstelle müsste die Korrosionsgeschwindigkeit jedoch stetig weiter abnehmen und sollte schliesslich zum Stillstand kommen.

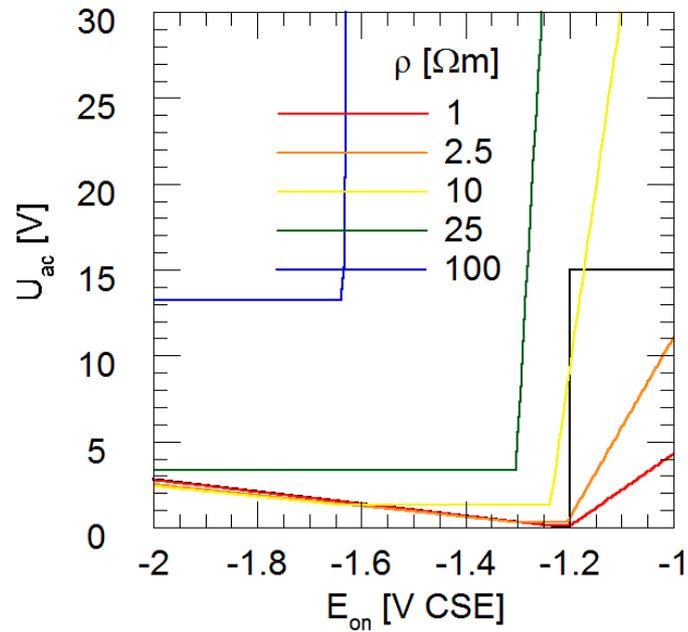


Bild 7: Abhängigkeit von U_{ac} und E_{on} bei verschiedenen Bodenwiderständen und $1 \text{ cm}^2 A_F$ gemäss Gleichung (7).

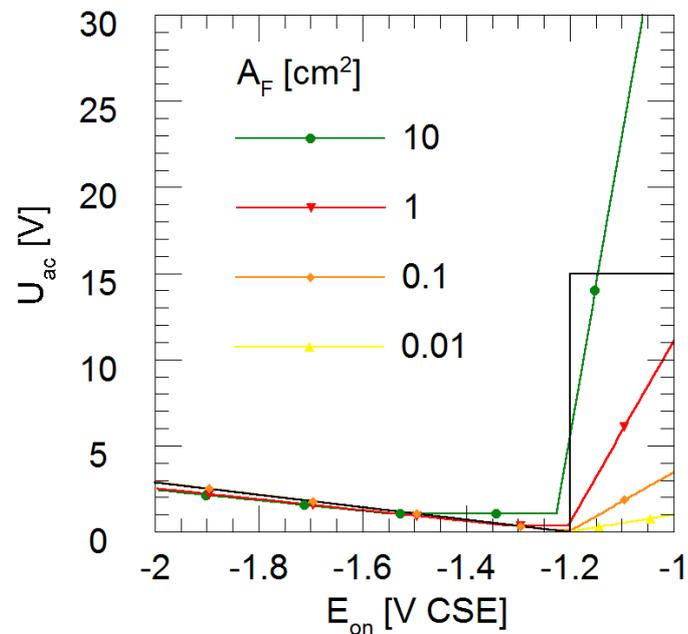


Bild 8: Abhängigkeit von U_{ac} und E_{on} bei verschiedenen A_F und einem Bodenwiderstand von $2.5 \Omega m$ gemäss Gleichung (7).

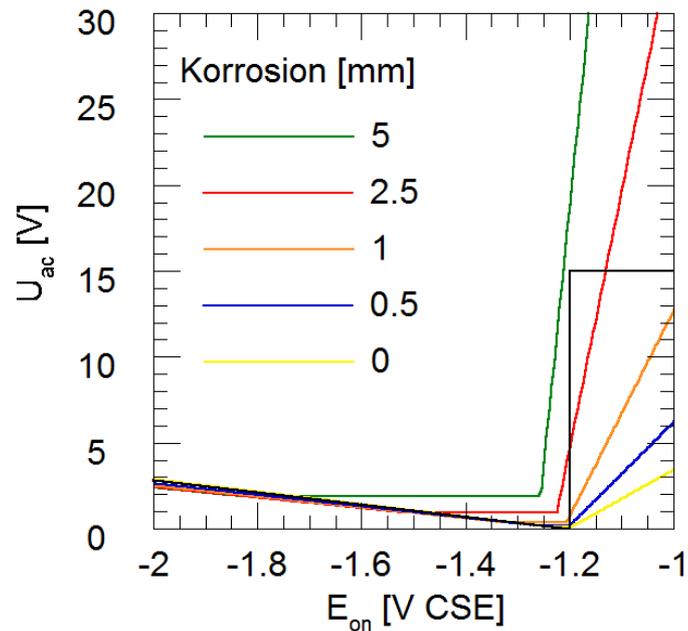


Bild 9: Abhängigkeit von U_{ac} und E_{on} bei verschiedenen halbkugelförmigen Korrosionsangriffstiefen und einer Porentiefe von 1 mm, einem Bodenwiderstand von $2.5 \Omega m$ und A_F von 0.01 cm^2 gemäss Gleichung (7).

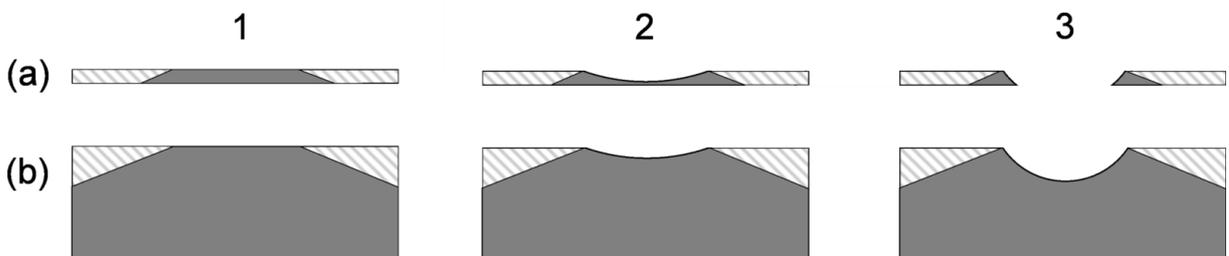


Bild 10: Einfluss der Probeblechdicke auf den Korrosionsverlauf mit fortschreitender Angriffstiefe (1 bis 3): a) dünnes Probeblech, b) dickes Probeblech.

Wenn diese Überlegungen richtig sind, ist die Messung der Wechselstromkorrosionsgeschwindigkeit mit dünnen Probeblechen nur bedingt relevant, da diese in hohem Masse von der Fehlstellengeometrie abhängt und lediglich die hohe Korrosionsgeschwindigkeit der Anfangsphase des Korrosionsprozesses zeigt. Stattdessen könnte aufgrund der vorliegenden Erkenntnisse postuliert werden, dass für die Beurteilung der Gefährdung der Rohrleitung vor allem die maximal zulässige Korrosionsangriffstiefe von Bedeutung ist. Dies würde bedeuten, dass idealerweise Probebleche verwendet werden, deren Dicke diesem Wert angepasst ist.

2.6 Erweiterung des Modells

Bei weiterer Berücksichtigung der thermodynamischen [16] und kinetischen [23, 33] Parameter sowie unter Einbezug einer mathematischen Beschreibung der Verringerung des Ausbreitungswiderstands durch die Erhöhung des pH-Werts [17] an der Stahloberfläche auf-

grund des kathodischen Schutzes, kann mit Hilfe von Gleichung (7) der Korrosionsprozess unter Wechsellspannungsbeeinflussung verfeinert beschrieben werden [15].

Die Ergebnisse für verschiedene Bodenwiderstände sind in Bild 11 dargestellt. Der Vergleich mit den Daten in Bild 7 macht deutlich, dass die Grenzwertkurven, insbesondere bei hohen Bodenwiderständen, zu deutlich positiveren Einschaltpotentialen verschoben wurden. Dies ist auf die Erhöhung des pH-Werts an der Stahloberfläche durch den kathodischen Schutzstrom und auf die dadurch verursachte Verringerung des Ausbreitungswiderstands der Fehlstellen zurückzuführen.

Die Daten bestätigen die Beobachtung, dass die Grenzwerte gemäss Bild 1 bei geringen Bodenwiderständen unterschritten werden. Die entsprechenden Felddaten [1, 2] können somit erklärt werden. Es zeigt sich aber auch, dass das Korrosionsrisiko mit steigendem Bodenwiderstand deutlich abnimmt. Ausserdem kann gefolgert werden, dass bei entsprechend wenig negativem Einschaltpotential auch stark erhöhte Wechsellspannungen (>15V) toleriert werden könnten.

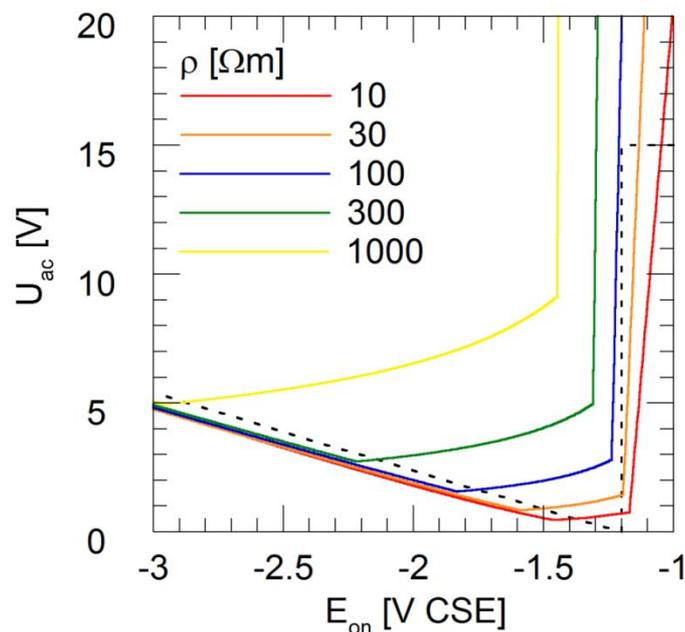


Bild 11: Einfluss des Bodenwiderstands auf die Grenzwertkurve einer Fehlstelle von 1 cm^2 berechnet unter Berücksichtigung der Einflüsse der Thermodynamik, der Kinetik auf den kathodischen Korrosionsschutz.

Unter Berücksichtigung von Bild 8 wird deutlich, dass die zulässigen Wechsellspannungen in Bild 11 bei Fehlstellenflächen von weniger als 1 cm^2 im Falle des Schutzkonzepts bei wenig negativem Einschaltpotential zu deutlich kleineren Werten verschoben werden. Dies bedeutet, dass unter Einbezug von kleineren Fehlstellen die Grenzwerte deutlich verschärft werden müssen. Demgegenüber könnte argumentiert werden, dass bei einer tolerierbaren Korrosionsangriffstiefe von einigen Millimetern die zulässigen Grenzwerte wieder in den Bereich der Grenzwerte in Bild 1 gelangen könnten. Dies würde eine Lockerung der Grenzwerte zur Folge haben. Aufgrund der aktuell vorliegenden Daten dürften die Grenzwerte in Bild 1 für sämtliche Fehlstellengrössen gültig sein sofern eine Korrosionsangriffstiefe von einigen Millimetern toleriert wird. Im Falle von dünnwandigen Leitungen wären zusätzliche Vorsichtsmassnahmen zu treffen. Eine abschliessende Beurteilung der Auswirkung dieser verschie-

denen Parameter wird erst möglich sein, wenn diese anhand von Labor und Feldversuchen validiert wurden.

2.7 Schlussfolgerung

Die vorliegende Betrachtung ist in der Lage, die erhebliche Diskrepanz zwischen den tatsächlich vorliegenden Schäden sowie den aufgrund von Messungen an Probestücken erwarteten Korrosionsangriffen zu erklären. Prinzipiell wird damit eine Bewertung der Wechselstromkorrosionsgefährdung bei Kenntnis des Bodenwiderstands, der mittleren Wechselspannung, des mittleren Einschaltpotentials, 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 Einschaltpotential 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^2 beobachtet wurde. Für die betriebliche Umsetzung ist es nun von zentraler Bedeutung diese Beobachtungen zu quantifizieren.

3 Validierung der elektrischen Aspekte

3.1 Einleitung

Die in Kapitel 2.6 beschriebenen Optimierungen und die in Bild 11 dargestellten Ergebnisse können für den Schutz von Rohrleitungen gegen Wechselstromkorrosion herangezogen werden. Deren prinzipielle Richtigkeit wurde im DVGW Projekt G 2/01/10 bestätigt [2]. So war es mit der aktiven Steuerung des KKS unter Berücksichtigung der Grenzkurven von Bild 11 möglich, die Wechselstromkorrosion an ER-Probeblechen mit 1 cm^2 Fläche stets bis auf vernachlässigbare Werte zu verringern. Damit zuverlässige Aussagen in Bezug auf das Korrosionsverhalten und insbesondere die maximale erwartete Korrosionsangriffstiefe möglich sind, wurden die einzelnen Parameter von Gleichung (7) vertieft untersucht. Sie werden im Folgenden diskutiert.

3.2 Vereinfachungen

Für die Modellberechnungen wurde eine Reihe von Vereinfachungen getroffen. Diese werden in diesem Kapitel zusammengefasst.

- **Homogene Stromverteilung:** Der EN 15280 und ISO 18086 liegt die Annahme zugrunde, dass an den Fehlstellen eine homogene Stromverteilung vorliegt, da der über das Probeblech fließende Strom durch die Fehlstellenfläche dividiert wird. Diese Annahme wird analog bei der Modellberechnung zugrunde gelegt.
- **Fehlstellengeometrie:** In den bisher durchgeführten Feldversuchen wurden streifenförmige Probebleche mit einer Fläche von 1 cm^2 verwendet [1, 2]. In der AfK 11 werden die Ergebnisse auf kreisförmige Fehlstellenflächen übertragen mit einer Fläche von 1 cm^2 unter der Annahme, dass der Unterschied in der Geometrie in Bezug auf den Ausbreitungswiderstand vernachlässigbar ist. Diese Annahme wird analog bei der Modellberechnung zugrunde gelegt.
- **Zeiteffekte:** Für die Berechnung wird davon ausgegangen, dass sich nach unendlich langer stationärer Polarisation ein stationärer Zustand in Bezug auf den pH-Wert an der Stahloberfläche und dessen Verteilung im Boden eingestellt hat. Kurzzeitige Abweichungen der Wechsellspannung und/oder des Einschaltpotentials vom Mittelwert - wie sie in der Praxis vorkommen können - werden unter der Annahme von trägen Stofftransportbedingungen ignoriert.
- **Belüftung des Bodens:** Es liegen anaerobe Bedingungen vor und das Potenzial der Stahloberfläche wird durch die ladungsdurchtrittskontrollierte Wasserstoffentwicklung gemäss Butler-Volmer bestimmt.
- **Gleichgewichtspotential der Wasserstoffentwicklung:** Das Gleichgewichtspotenzial beruht auf den thermodynamischen Werten von Pourbaix [16].
- **Migration von Hydroxidionen:** Die an der Stahloberfläche gebildeten Hydroxidionen werden in einem Halbkugelfeld über Migration in den umliegenden Boden transportiert. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Schutzstrom ausschliesslich nur zu Migration von Hydroxidionen führt.
- **Schüttdichte des Bodens:** Die Schüttdichte des Bodens liegt im Bereich von 60% und der Bodenwiderstand wird durch das im verbleibenden Volumen enthaltene Wasser sowie den darin gelösten Ionen bestimmt.
- **Homogenität des Bodens:** Der Boden wird als homogen angenommen.

- Beitrag der Hydroxidionen zum Bodenwiderstand: Die Leitfähigkeit der im Boden gelösten Ionen addiert sich zu der Leitfähigkeit der an der Stahloberfläche gebildeten OH⁻ Ionen.
- Beitrag von Wasserstoffblasen zum Ausbreitungswiderstand: Der an der Stahloberfläche gebildete Wasserstoff hat keinen Beitrag zum Ausbreitungswiderstand.
- Beitrag der Korrosionsprodukte zum Ausbreitungswiderstand: Die sich bildenden Korrosionsprodukte haben einen vergleichbaren Volumenanteil an Poren wie der geschützte Boden und deren elektrischer Widerstand wird ausschliesslich durch die in den Poren enthaltene Bodenlösung sowie die Hydroxidionen bestimmt.
- Abhebung der Umhüllung durch Korrosionsprodukte: Die geometrische Veränderung der beschichteten Rohroberfläche durch die Abhebung der Umhüllung aufgrund der sich bildenden Korrosionsprodukte wird in Bezug auf den Ausbreitungswiderstand ignoriert. Dabei wird angenommen, dass es aufgrund der hohen mechanischen Stabilität einer PE-Umhüllung nicht zu einer Vergrösserung des Fehlstellendurchmessers kommt.
- Beitrag des korrodierten Volumens zum Ausbreitungswiderstand: Das zusätzliche Elektrolytvolumen, welches sich aufgrund des Korrosionsangriffs bildet, wird bei der Berechnung des Ausbreitungswiderstands ignoriert.
- Dicke der Umhüllung: Die Dicke der Umhüllung wird bei der Berechnung des Ausbreitungswiderstands vernachlässigt.
- Geometrie der Korrosionsstelle: Es wird von einer Geometrie der Korrosionsstelle in Form einer Kugelkalotte ausgegangen.

3.3 Die Berechnungsgrundlagen

3.3.1 Die Berechnung von E_p

Die Berechnung des Polarisationspotentials E_p erfolgt unter folgenden Annahmen:

- Es liegen anaerobe Bedingungen vor
- E_p wird durch die Wasserstoffentwicklung nach Gleichung (2) bestimmt
- Die Stromdichte-Potentialabhängigkeit folgt der Butler-Volmer Gleichung
- Die Potentialabhängigkeit der Gleichgewichtspotentiale folgt den thermodynamischen Berechnungen von Pourbaix [16]

Basierend darauf ergibt sich E_p direkt aus Gleichung (10) aus der Austauschstromdichte J₀ und den Tafelsteigungen K_k für die kathodische und K_a für die anodische Reaktion. Es ist zu beachten, dass die Gleichung so formuliert ist, dass kathodische Ströme (wenn E_p negativer als E₀ ist) ein positives Vorzeichen aufweisen. Für Stromdichten grösser als 1 A/m² vereinfacht sich die Gleichung entsprechend dem zweiten Term weiter.

$$J_{dc} = J_0 \left(\exp\left(-\frac{E_p - E_0}{K_k}\right) - \exp\left(\frac{E_p - E_0}{K_a}\right) \right) = J_0 \exp\left(-\frac{E_p - E_0}{K_k}\right) \quad (10)$$

Zudem erfolgt die Berechnung von E₀ [V_{CSE}] gemäss Gleichung (11).

$$E_0 = -0.32 - 0.0591 \cdot pH \quad (11)$$

Basierend auf den Gleichungen (10) und (11) kann E_p bei bekanntem pH-Wert für jede Stromdichte J_{dc} berechnet werden.

3.3.2 Die Berechnung des pH-Werts

Aus Gleichung (2) folgt, dass die Reduktion von Wasser zur Erhöhung der OH^- Konzentration an der Stahloberfläche führt. Die Abhängigkeit des pH-Werts von J_{dc} wurde durch Thompson und Barlo [34] sowie Büchler und Schöneich [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 (12) als Funktion von J_{dc} beschrieben werden kann.

$$pH = pH_0 + p \cdot \log(J_{dc}) \quad (12)$$

3.3.3 Die Berechnung des Ausbreitungswiderstands

Der Ausbreitungswiderstand R einer Fehlstelle ist für den kathodischen Korrosionsschutz eine zentrale Grösse. Für einen homogenen Bodenwiderstand errechnet er sich direkt aus Gleichung (9). Unter der Annahme einer Schüttdichte des Bodens im Bereich von 60% wird der Bodenwiderstand durch die im verbleibenden Volumen enthaltene wässrige Lösung sowie den darin gelösten Ionen bestimmt. Aus Gleichung (2) und den Ausführungen in Kapitel 3.3.2 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 Absinken des Bodenwiderstands 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 (Ionen transport aufgrund eines elektrischen Felds) in das umgebende Erdreich transportiert. Eine Erhöhung des Schutzstroms wird somit gemäss Gleichung (12) 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_H einer halbkugelförmigen Elektrode (Kathode) mit Hilfe 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 ρ_x in einer Halbkugelschale mit dem Abstand x von der Stahloberfläche gemäss Gleichung (13) aus dem Beitrag der im Boden gelösten Ionen ρ sowie dem Beitrag der darin gelösten Lauge ρ_{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 (13) verdünnt werden.

$$\rho_x = (\rho_{pHx}^{-1} + \rho^{-1})^{-1} = \left(\left((d+2x)^2 \cdot \rho_{pH} / d^2 \right)^{-1} + \rho^{-1} \right)^{-1} \quad (13)$$

Der spezifische Widerstand eines mit einer NaOH Lösung getränkten Bodens ρ_{pH} an der Stahloberfläche bei $x = 0$ ergibt sich gemäss Gleichung (14) aus dem pH-Wert an der Stahloberfläche, dem Faktor ρ_0 und den Faktoren a und b entsprechend Kapitel 3.4.4.

$$\rho_{pH} = \rho_0 \cdot \exp(a - b \cdot pH) \quad (14)$$

Durch Integration ausgehend vom Widerstand an der Stahloberfläche bis zu einem Elektrodenabstand a_e kann R_H direkt aus Gleichung (15) errechnet werden.

$$R_H = \int_0^{a_e} 2 \cdot \frac{\rho_x}{(d+2x)^2 \cdot \pi} dx = \int_0^{a_e} 2 \cdot \frac{\left(\left((d+2x)^2 \cdot \rho_{pH} / d^2 \right)^{-1} + \rho^{-1} \right)^{-1}}{(d+2x)^2 \cdot \pi} dx = \frac{\rho_{pH} \left(\arctan \left(\sqrt{\rho_{pH} / \rho} \cdot (1 + 2a_e / d) \right) - \arctan \left(\sqrt{\rho_{pH} / \rho} \right) \right)}{d \cdot \pi \cdot \sqrt{\rho_{pH} / \rho}} \quad (15)$$

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

Aus dem Ausbreitungswiderstand der Halbkugel mit Durchmesser d wird mit Hilfe des Korrekturwiderstands R_k der Ausbreitungswiderstand R der kreisförmigen Fehlstelle mit Durchmesser d gemäss Gleichung (16) berechnet.

$$R = R_H + R_k = R_H + \frac{4 \cdot l_k \cdot d \cdot (1/\rho_{pH} + 1/\rho)^{-1}}{d^2 \cdot \pi} \quad (16)$$

Die Vorgehensweise zur Berechnung des Ausbreitungswiderstands R ist zur weiteren Erläuterung schematisch in Bild 12 dargestellt.

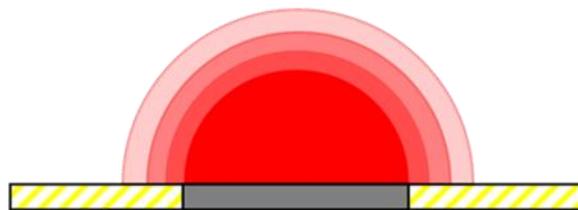


Bild 12: Schematische Konfiguration zur Berechnung des Ausbreitungswiderstands R der Fehlstelle mit Durchmesser d .

Anhand von Gleichung (12) 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 (13) errechnet. Somit wird der Widerstandsbeitrag des Elektrolyten in der roten Halbkugel für den Fall einer kreisrunden flachen Fehlstelle ignoriert. Aus Gleichung (16) 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 , welcher mit einem Korrekturfaktor l_k multipliziert wird, um die empirisch ermittelten Labormessdaten gemäss

Kapitel 3.5 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, welches 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.

3.4 Ermittlung der Berechnungsparameter

3.4.1 Einleitung

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 in den folgenden Kapiteln beschrieben. Die Zusammenfassung der daraus ermittelten Berechnungsparameter ist in Kapitel 5 aufgeführt. Aufgrund der grossen Anzahl an Parametern und aufgrund der teilweise exponentiellen Abhängigkeiten wurde die Optimierung in mehreren Schritten durchgeführt.

Zunächst wurde mit Hilfe von Labormessungen versucht optimale Parameter empirisch zu ermitteln. Anschliessend wurde mit Hilfe dieser Parameter das unter Laborbedingungen beobachtete Verhalten modelliert. Nach erfolgter Optimierung wurden diese Parametersätze wieder mit den ursprünglichen Laborwerten verglichen. In den folgenden Kapiteln wird das Endergebnis dieses Optimierungsprozesses dargestellt. Die zugehörigen Gleichungen sowie die Abkürzungen sind in Kapitel 9 zusammengefasst.

3.4.2 Parameter zur Ermittlung von E_p

Basierend auf [23, 33] wurden die kinetischen Werte ermittelt. Der Vergleich der gemessenen Stromdichte-Potentialkurve mit einer nach Gl. (10) sowie den in Tabelle 1 aufgeführten Parametern modellierten Kurve ist in Bild 13 dargestellt.

Tabelle 1: Kinetische Daten ermittelt aus [23, 33]

Parameter	Wert
J_0 [A/m ²]	0.18
K_k [V/dec]	0.126
K_a [V/dec]	0.0815

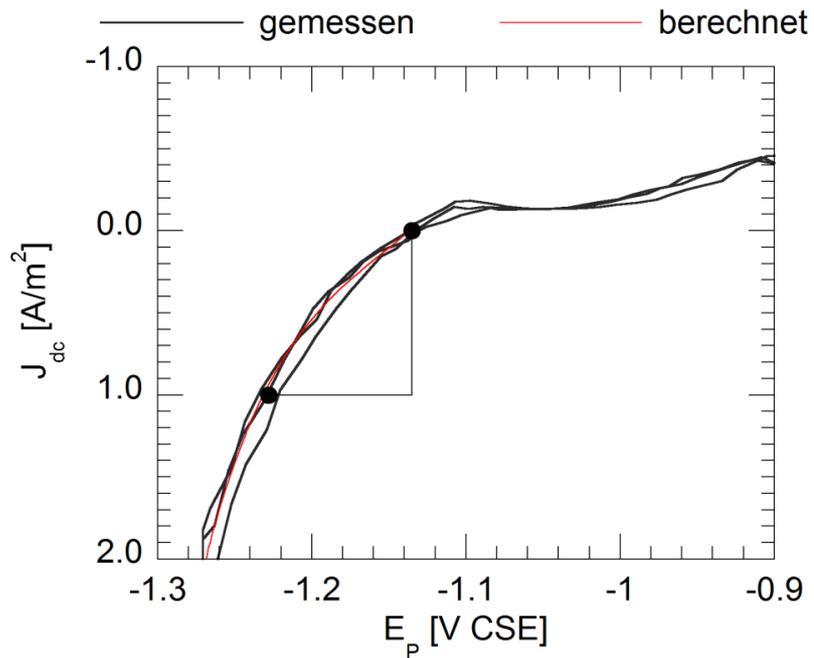


Bild 13: Vergleich der kinetischen Daten aus Tabelle 1 mit den gemessenen Daten aus [23, 33].

3.4.3 Parameter zur Ermittlung des pH-Werts

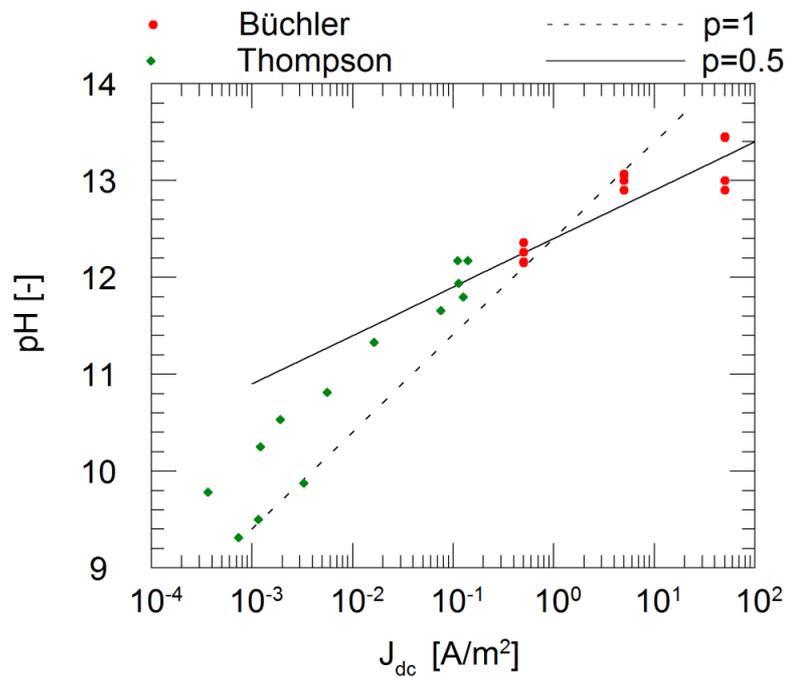


Bild 14: Abhängigkeit des pH-Werts an der Stahloberfläche von J_{dc} bei behindertem Stofftransport aus der Literatur [17, 34] sowie der mit Hilfe der Parameter in Tabelle 2 berechneten Werte.

Die verfügbaren Daten zum pH-Wert an der Stahloberfläche, welcher sich als Funktion von J_{dc} unter behinderten Stofftransportbedingungen einstellt, sind in [34] für kleine Stromdichten und in [17] für erhöhte Stromdichten aufgeführt (Bild 14). Zusätzlich sind die mit Hilfe von Gleichung (12) und den in Tabelle 2 aufgeführten Parametern berechneten Werte aufgeführt. Es wird deutlich dass p bei geringen Stromdichten einen Wert von 1 aufweist, während bei höheren Stromdichten ein p von 0.5 gefunden wurde. Daraus kann geschlossen werden, dass der Transport von OH^- Ionen bei geringen Stromdichten und folglich tiefen pH-Werten primär über Migration erfolgt, während bei erhöhten Stromdichten zunehmend Diffusionsprozesse relevant werden.

Tabelle 2 Parameter zur Ermittlung des pH-Werts als Funktion von J_{dc} gemäss Gleichung (12)

Parameter	Wert	Gültigkeitsbereich
pH_0 [-]	12.4	
p [-]	1	$J_{dc} < 1 \text{ A/m}^2$
p [-]	0.5	$J_{dc} > 1 \text{ A/m}^2$

Für die Bewertung der Wechselstromkorrosionsgefährdung bei Gleichstromdichten von mehr als 1 A/m^2 wurde ein p von 0.5 verwendet. Für die Berechnungen bei Stromdichten kleiner als 1 A/m^2 wurde ein p von 1 verwendet.

3.4.4 Parameter zur Ermittlung des Bodenwiderstands

Die Abhängigkeit des spezifischen Bodenwiderstands vom pH Wert wird mit Hilfe von Gleichung (14) ermittelt.

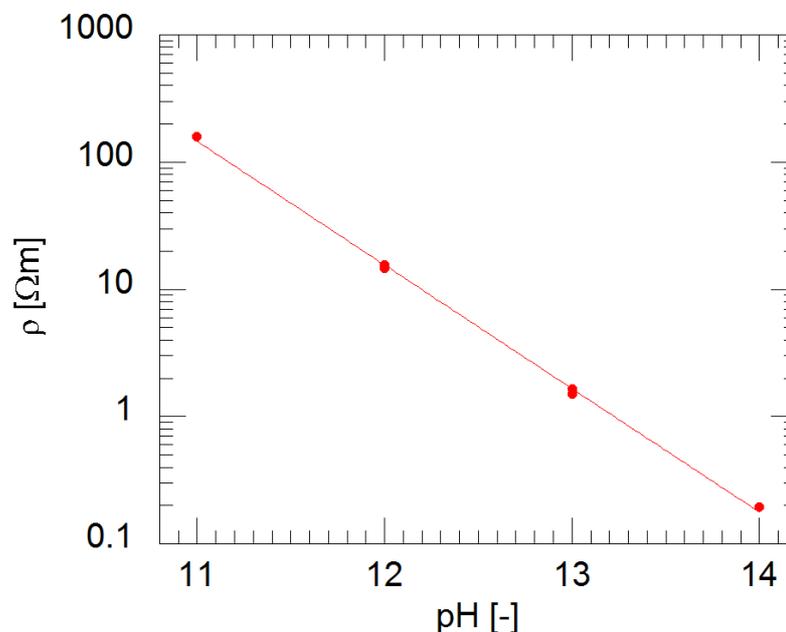


Bild 15: Abhängigkeit des spezifischen Widerstands vom pH-Wert.

Für diese Messung wurde der pH-Wert durch Zugabe von NaOH zu destilliertem Wasser eingestellt und die Leitfähigkeit mit Hilfe einer Soilbox gemessen, welche vorgängig mit Quarzsand gefüllt wurde. Die Ergebnisse sind in Bild 15 dargestellt. Aus den Werten wurden

die Parameter in Tabelle 3 ermittelt. Mit deren Hilfe lässt sich der spezifische Widerstand eines Bodens getränkt mit einer wässrigen Lösung mit einem bestimmten pH-Wert gemäss Gleichung (14) berechnen.

Tabelle 3: Parameter zur Ermittlung des spezifischen Widerstands

Parameter	Wert
ρ_0 [Ωm]	1
a	12.581
b	0.94994

3.4.5 Parameter zur Berechnung des Ausbreitungswiderstands

Für die Ermittlung des Ausbreitungswiderstands wurden sowohl Versuche mit halbkugelförmigen als auch mit scheibenförmigen Stahlelektroden mit jeweils einem Durchmesser von 10 mm durchgeführt. Eine schematische Darstellung ist in Bild 16 gezeigt. Durch den Einbau von Platindrähten mit 0.3 mm Durchmesser in Form von kreisförmigen Elektroden war es möglich den pH-Wert neben den Elektroden zu messen. Hierfür wurde sowohl die Messung des Sauerstoffentwicklungspotentials [17, 35] als auch die des Ausbreitungswiderstands verwendet [17].

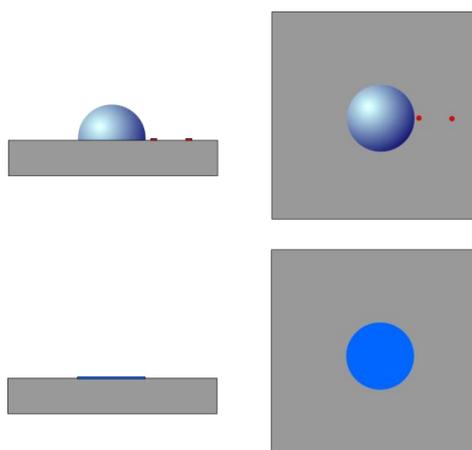


Bild 16: Schematischer Aufbau der beiden Elektroden zur Erfassung des Ausbreitungswiderstands. Oben: Halbkugel mit seitlich angeordneten Platindrähten zur Messung des pH-Werts. Unten: Scheibenförmige Elektrode.

Für die Messungen wurden die Elektroden auf den Boden von Kunststoffbecken mit einer Abmessung von 17x27 cm gelegt und mit 7 cm gewaschenem Quarzsand überdeckt. Auf den Sand wurde ein mit Metallmischoxiden beschichtetes Titan Anodengitter gelegt. Der Sand wurde mit einer verdünnten Natriumsulfatlösung getränkt, um verschiedene Bodenwiderstände einzustellen. Anschliessend wurde mit Hilfe eines Galvanostaten während einer Woche ein konstanter Gleichstrom zwischen Anode und Elektrode aufgeprägt. Das Ergebnis der pH-Wert Verteilungsmessung in einem Boden mit 100 Ωm ist in Bild 17 dargestellt. Es zeigt sich, dass der pH-Wert an der Stahloberfläche nach einer Woche im Bereich von den gemäss Gleichung (12) ermittelten Werten liegt. Zudem wird deutlich, dass sich nach einer Woche der pH-Wert in einer Distanz von mehreren Zentimetern von der Elektrode stark erhöht hat. In Form von durchgezogenen Linien sind zudem die anhand von Gleichung (13) berechneten theoretischen Verteilungen des pH-Werts aufgeführt. Es zeigt sich, dass diese die weitreichende Verteilung der OH^- Ionen bestätigen und dass eine qualitative Übereinstimmung mit den gemessenen Werten besteht. Die Streuung der pH-Wert Messung war

aber zu gross, um daraus weiterführende Optimierungen in den Berechnungen vorzunehmen.

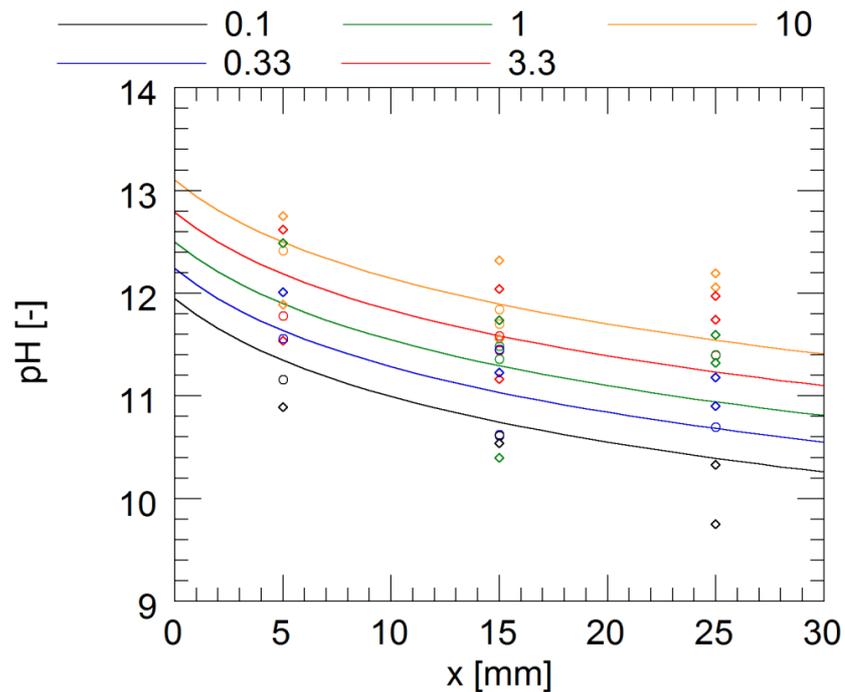


Bild 17: pH-Wert als Funktion der Stromdichte (0.1 bis 10 A/m²) und des Abstands zur Halbkugel in einem Boden mit Widerstand 100 Ωm. Die Kreise wurden aus dem Ausbreitungswiderstand und die Rhomben aus der Sauerstoffentwicklung ermittelt. Die durchgezogenen Linien wurden mit Hilfe von Gl. (12) und (15) berechnet.

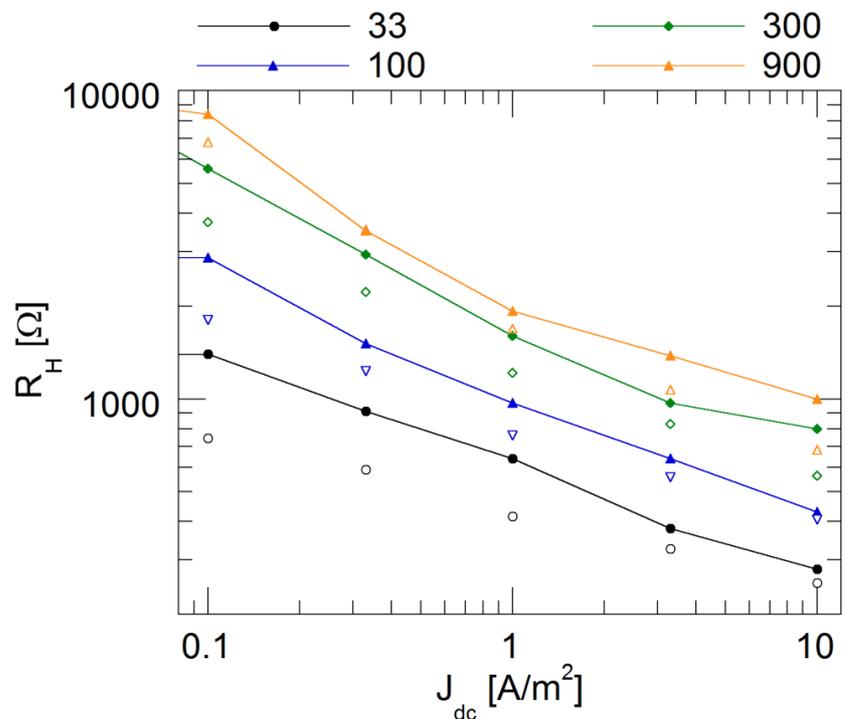


Bild 18: Abhängigkeit des Ausbreitungswiderstands R_H einer Halbkugel vom spezifischen Widerstand des umgebenden Bodens (33 bis 900 Ωm) sowie der Stromdichte. Die offenen Symbole sind die gerechneten Werte.

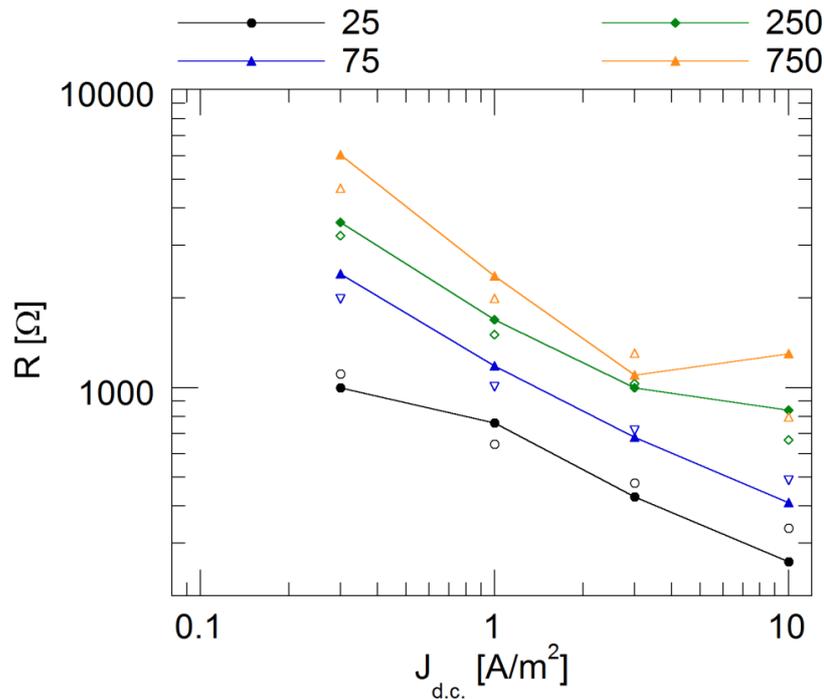


Bild 19: Abhängigkeit des Ausbreitungswiderstands R einer Kreisscheibe vom spezifischen Widerstand des umgebenden Bodens (25 bis 750 Ωm) sowie der Stromdichte. Die offenen Symbole sind die gerechneten Werte.

Die Ergebnisse der Messungen des Ausbreitungswiderstands R_H für Halbkugeln sind in Bild 18 dargestellt. Zusätzlich sind die mit Hilfe von Gleichung (14) und (15) 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 Bild 19 sind die gemessenen und die mit den Gleichungen (14) und (15) sowie mit dem Korrekturfaktor I_k von 0.8 und Gleichung (16) gerechneten Ausbreitungswiderstände R von Kreisscheiben dargestellt. Mit den Parametern aus Tabelle 5 werden zumindest bei den relevanten Stromdichten von rund 1 A/m² die 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.

3.4.6 Parameter zur Berechnung der Faradayrektifikation

Die Faradayrektifikation ist im Kapitel 2.5 beschrieben. Der Faktor f ist die zentrale Grösse, welche die Gleichrichtung des Wechselstroms an der Stahloberfläche steuert. Es wurden weiterführende Versuche durchgeführt, um ein verbessertes Verständnis der Einflussgrößen auf f zu erhalten. Eine Zusammenfassung der wesentlichen Schlussfolgerungen ist in Bild 20 dargestellt. Die weiterführenden Messungen haben ergeben, dass die Faradayrektifikation im Bereich der Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen liegt. Es hat sich gezeigt, dass die sich unter Wechselspannung bildende Rostschicht zu einer Erhöhung der Faradayrektifikation führt.

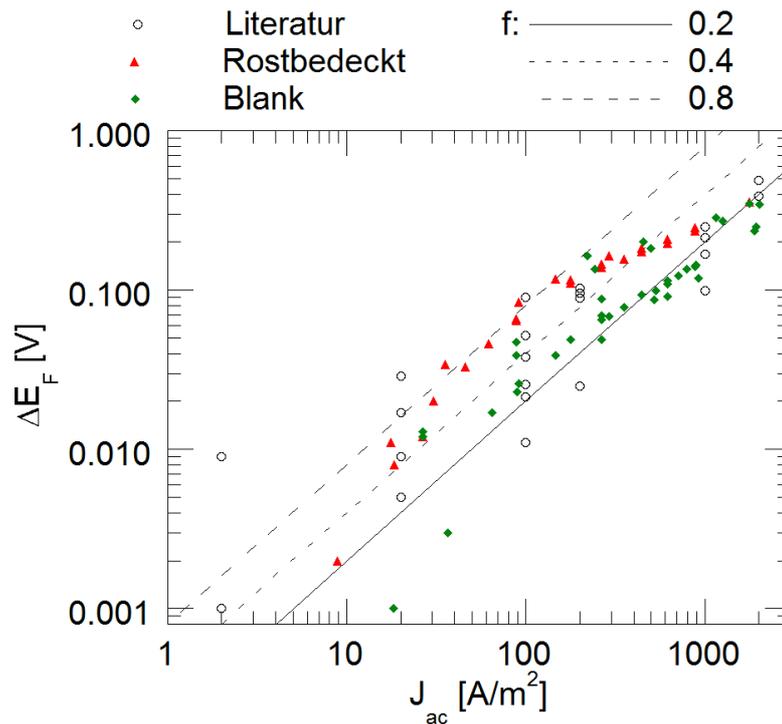


Bild 20: Ergebnisse der Untersuchung zur Faradayrektifikation. Die Linien stellen die berechnete Abhängigkeiten für verschiedene Werte von f gemäss Gleichung (6) dar.

Für die Daten in Bild 20 wurde der Versuchsaufbau dahingehend optimiert, dass die Messung des IR-freien Potentials ohne Unterbrechung des Stroms möglich war und eine homogene Stromverteilung an der Stahloberfläche erzwungen wurde. Trotz dieser Massnahmen und einer galvanostatischen Kontrolle der Rektifikation war es nicht möglich eine verbesserte Erfassung des Parameters f zu erreichen. Wie bereits in Bild 6 dargestellt können im relevanten Bereich der Wechselstromdichten von 30 bis 300 A/m² für f Werte von 0.2 bis 0.8 mVm²/A in Frage kommen.

Aufgrund der Untersuchungen wurde deutlich, dass es nicht möglich ist diesen Wert genauer zu ermitteln. Es wurde daher beschlossen, f anhand von Labor- und Felddaten gemäss Kapitel 3.5 empirisch zu ermitteln.

3.5 Optimierung der Parameter mit Labormessungen

Die durchgeführten Untersuchungen ermöglichen es, das Verhalten von kathodisch geschützten Stahloberflächen zu berechnen. Mit Hilfe der dargestellten Gleichungen ergibt sich eine eindeutige Lösung der Gleichung (7) für jede Stromdichte J_{dc} . Durch Iteration von J_{dc} lassen sich somit alle möglichen Konfigurationen von E_{on} und U_{ac} eindeutig beschreiben. Zur Überprüfung der Vorhersagen und zur Ermittlung der Faktoren f und I_k wurden Laborversuche bei unterschiedlichen Einschaltpotentialen und Wechselspannungen in Quarzsand, getränkt mit künstlicher Bodenlösung, gemäss [17] durchgeführt. Dazu wurden ER-Problebleche mit einer Fläche von 1 cm² verwendet.

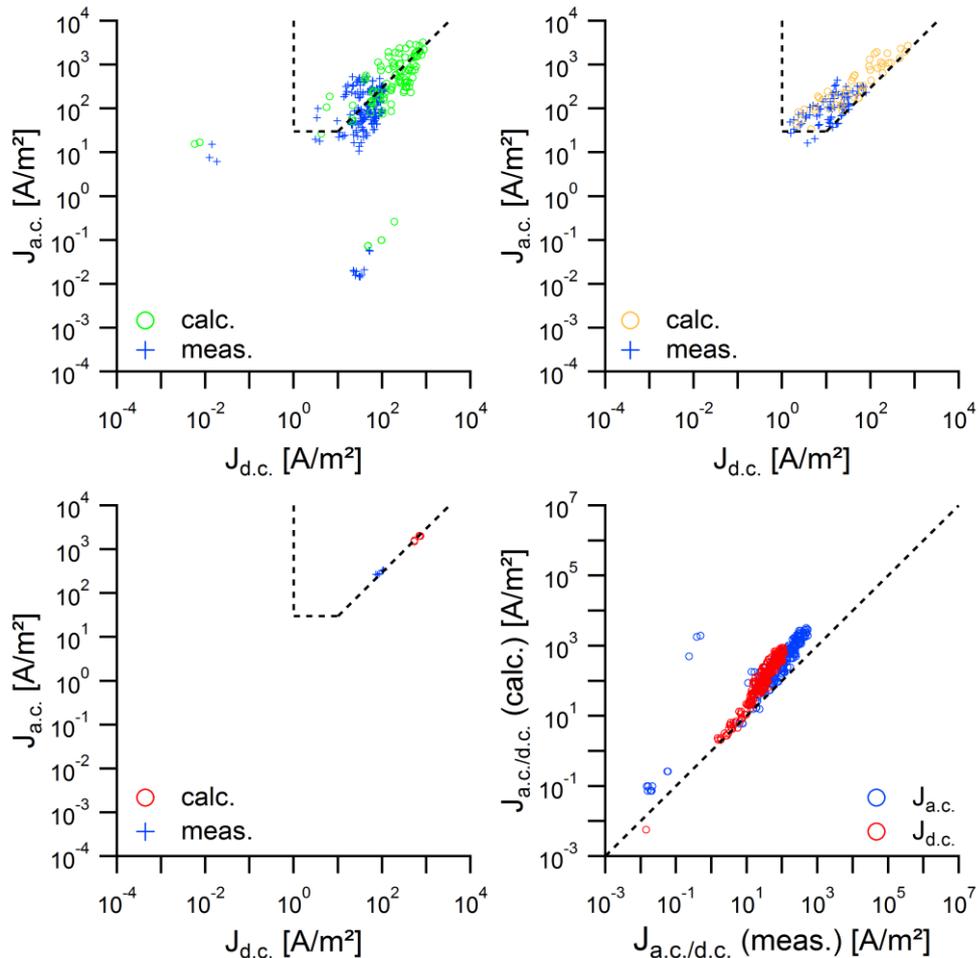


Bild 21 Beurteilung der Relevanz der Berechnungsparameter in Bezug auf das Korrosionsverhalten mit Hilfe der Parameter in Tabelle 5, jedoch mit $\text{pH}_0 = 12.4$, $p = 0.85$ und $f = 0.5 \text{ mVm}^2/\text{A}$. Oben links: Bewertung von Fall 1. Oben rechts: Bewertung von Fall 2. Unten links: Bewertung von Fall 3. Unten rechts: Vergleich der berechneten und der gemessenen Stromdichten.

Die Bewertung der Parameter erfolgte hinsichtlich der Voraussagen des Korrosionsverhaltens. So sind grundsätzlich drei unterschiedliche Fälle zu betrachten:

1. Die Bedingungen sind kritisch (es tritt Korrosion auf) resp. unkritisch (es tritt keine Korrosion auf), und die Berechnung hat dies richtig angezeigt.
2. Die Bedingungen sind unkritisch (es tritt keine Korrosion auf), aber die Berechnung hat diese fälschlicherweise als kritisch eingestuft.
3. Die Bedingungen sind kritisch (es tritt Korrosion auf), aber die Berechnung haben diese fälschlicherweise als unkritisch eingestuft.

Die Auswertung der Messdaten mit den Parameterwerten in Tabelle 5 jedoch mit $\text{pH}_0 = 12.4$, $p = 0.85$ und $f = 0.5 \text{ mVm}^2/\text{A}$ ist in Bild 21 dargestellt. Daraus wird deutlich, dass die Stromdichten generell zu hoch berechnet wurden, was dazu führte dass in zwei Fällen der kritische Korrosionszustand nicht erkannt wurde.

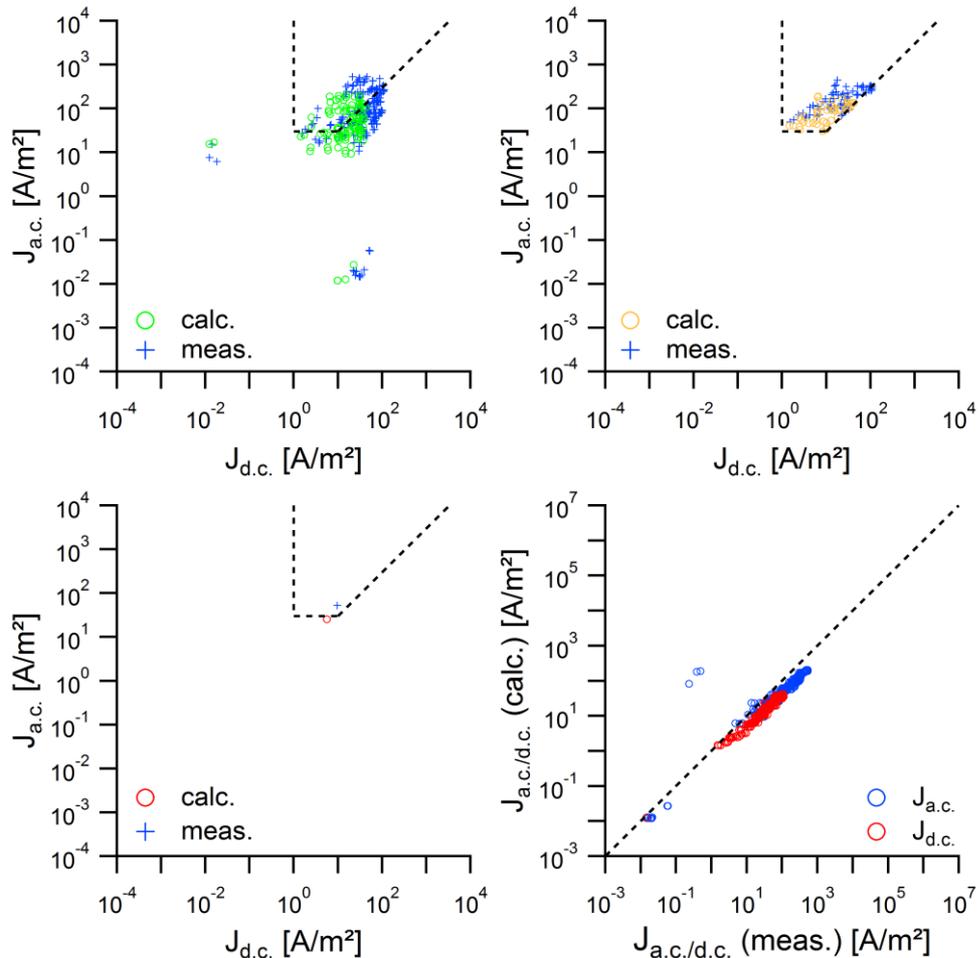


Bild 22: Beurteilung der Relevanz der Berechnungsparameter in Bezug auf das Korrosionsverhalten mit Hilfe der Parameter in Tabelle 5, jedoch mit $\text{pH}_0 = 12,0$, $p = 0.3$ und $f = 0.6 \text{ mV}^2/\text{A}$. Beschreibung der Darstellung in der Bildunterschrift von Bild 21.

In Bild 22 ist die Berechnung mit Hilfe der Parameter in Tabelle 5, jedoch mit $\text{pH}_0 = 12,0$, $p = 0.3$ und $f = 0.6 \text{ mV}^2/\text{A}$ dargestellt. In diesem Fall werden die auftretenden Stromdichten generell unterschätzt, was dazu führte, dass in einem Fall die erwartete Korrosion nicht prognostiziert wurde. Die beste Korrelation zwischen berechneten und gemessenen Gleich- und Wechselstromdichten wurde mit den Werten in Tabelle 5 erreicht. Mit diesen Parametern konnte auch eine akzeptable Übereinstimmung mit den Messdaten in Bild 17 und Bild 19 erreicht werden. Insbesondere wurde kein Probeblech irrtümlicherweise als nicht korrosionsgefährdet eingestuft, welches im Versuch erhöhte Korrosion zeigte.

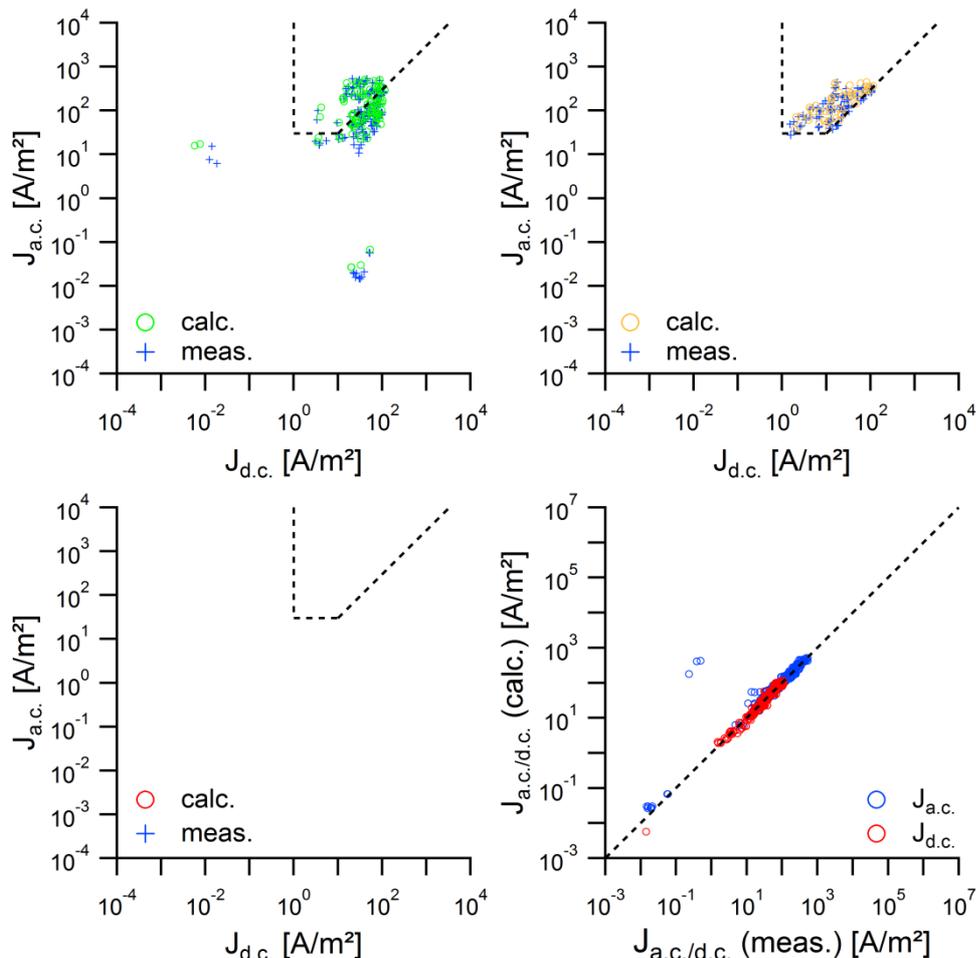


Bild 23: Beurteilung der Relevanz der Berechnungsparameter in Bezug auf das Korrosionsverhalten mit Hilfe der Parameter in Tabelle 5. Beschreibung der Darstellung in der Bildunterschrift von Bild 21.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das Berechnungsmodell und insbesondere Gleichung (7) in der Lage sind das Verhalten von kathodisch geschützten Fehlstellen zu beschreiben. Angesichts der recht groben Vereinfachung gemäss Kapitel 3.2 wurde eine sehr gute Korrelation zwischen den berechneten und den gemessenen Daten gefunden.

3.6 Validieren des Modells mit Felddaten

Mit Hilfe von verschiedenen Labormessungen war es möglich die Berechnungsparameter zu optimieren. 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. Die Ergebnisse sind in Bild 24 dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass eine deutlich schlechtere Korrelation zwischen den gemessenen und den gerechneten Stromdichten auftritt. Insbesondere beim Fall 2 (rechts oben) wird deutlich, dass in vielen Fällen deutlich höhere Stromdichten berechnet wurden. Dieser Effekt ist auf die Erhöhung des Ausbreitungswiderstands aufgrund der Bildung von Kalkdeckschichten zurückzuführen. Die Berechnung ist auf den ungünstigsten möglichen Fall ausgelegt und berücksichtigt derartige Widerstandserhöhungen nicht. Es treten aber auch verschiedene Fälle auf, in denen die berechneten Stromdichten deutlich tiefer sind als die gemessenen. Dieser Effekt kann durch die folgenden Effekte verursacht werden:

- Der Bodenwiderstand hat sich witterungsbedingt verändert
- Die Bettung wurde durch eingeschwemmten Boden niederohmiger
- Die ursprüngliche Messung des Bodenwiderstands war fehlerbehaftet
- Die Probebleche waren teilweise verkalkt, was aufgrund von Gleichung (7) und der Faradayrektifikation zu höheren absoluten Gleichströmen führen kann
- Die zeitlich stark variierenden Beeinflussungen verhindern das Erreichen eines stabilen Zustands

In Tabelle 4 sind die Bewertungen der Aussagen des Modells entsprechend den diskutierten drei Fällen aufgeführt. Es wird klar, dass trotz der deutlich schlechteren Korrelation eine mindestens gleich gute Bewertung erreicht werden kann. Dies zeigt, dass die Grenzwerte der AfK Empfehlung Nr. 11 konservativ sind. Die Tatsache, dass der Fall 3 (irrtümliche Bewertung eines korrodierenden Zustands als nicht korrodierend) unter Verwendung der Parameter in Tabelle 5 nicht auftritt, zeigt die prinzipielle Richtigkeit des Modells.

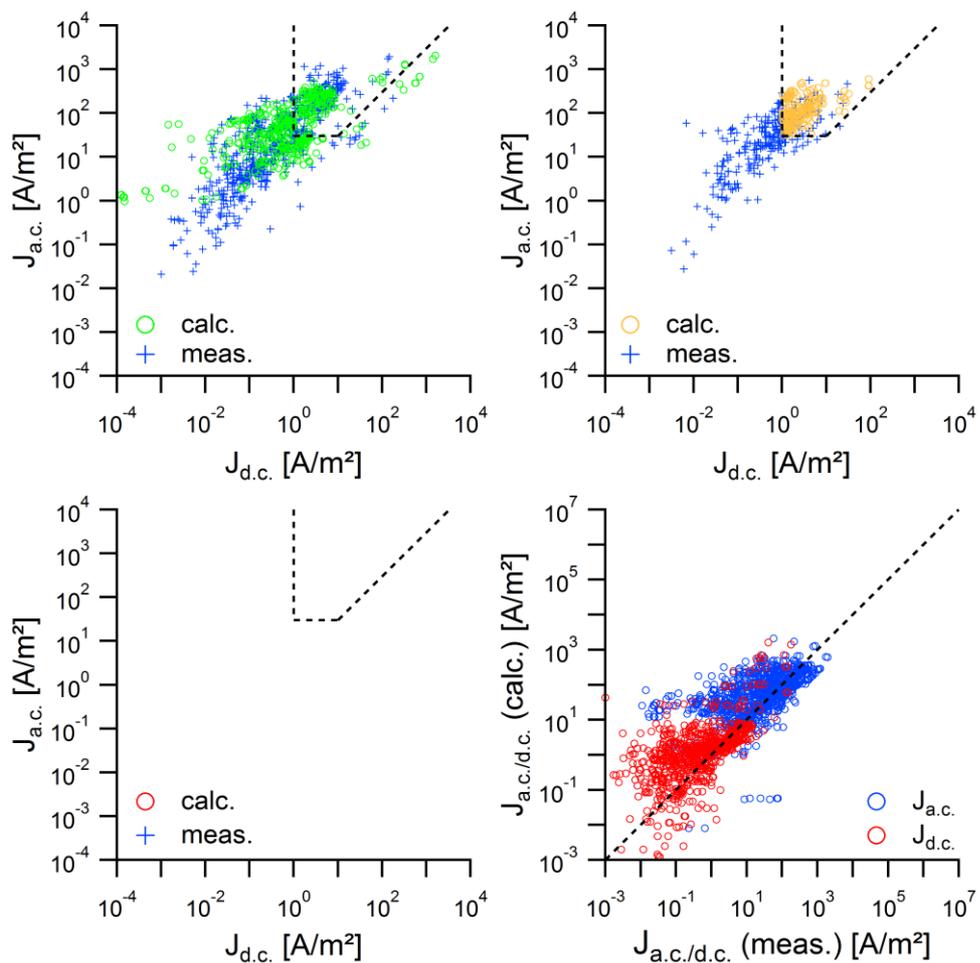


Bild 24: Validierung des Modells und der Berechnungsparameter in Tabelle 5 mit Hilfe der Felddaten. Beschreibung der Darstellung in der Bildunterschrift von Bild 21.

Tabelle 4: Bewertung der Aussage des Modells in Bezug auf das Auftreten von Korrosion in den Labor- und Felddaten

Beurteilung	Labordaten [%] (Bild 23)	Felddaten [%] (Bild 24)
Richtig (Fall 1)	66.79	70.39
Falsch positiv (Fall 2)	33.21	29.61
Falsch negativ (Fall 3)	0.00	0.00

3.7 Schlussfolgerungen

Trotz der verschiedenen Annahmen und erheblichen Vereinfachungen (vgl. Kapitel 3.2) 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 5 konnte in jedem Fall eine Aussage erreicht werden, welche hinsichtlich der Bewertung der Korrosionsgefährdung auf der sicheren Seite lag. Damit bestand die Möglichkeit das Modell hinsichtlich der geometrischen Aspekte zu validieren.

4 Validierung der geometrischen Aspekte

4.1 Einleitung

Aus Gleichung (7) 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 in Kapitel 3 hinsichtlich der elektrischen Parameter validiert wurde, werden die geometrischen Aspekte im vorliegenden Kapitel diskutiert.

4.2 Berechnung der Fehlstellenfläche

Aus der Diskussion in Kapitel 2.5 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_{\max} wurde wie folgt vorgegangen. Es wurde angenommen, dass der Korrosionsangriff die Form einer Kugelkalotte aufweist. Die Form einer Kugelkalotte wird durch Gleichung (17) anhand des Quotienten q definiert, wobei d_k der Durchmesser des Korrosionsangriffs ist.

$$q = 2 \cdot l_{\max} / d_k \quad (17)$$

Für einen halbkugelförmigen Korrosionsangriff weist q somit einen Wert von 1 auf, während er für flachere Korrosionsangriffe einen geringeren Wert annimmt.

Für die Berechnung der Korrosionsangriffstiefe sind die zwei Fälle zu beachten, welche schematisch in Bild 25 dargestellt sind. Die Fläche A des Korrosionsangriffs weist zunächst die Oberfläche einer Kugelkalotte auf, welche anhand von Gleichung (18) berechnet wird. Dabei wird eine begrenzte Unterrostung b_u zugelassen.

$$A = \left(l_{\max}^2 + \frac{(d + 2 \cdot b_u)^2}{4} \right) \cdot \pi \quad (18)$$

$$A = \left(l_{\max}^2 + \left(\frac{l_{\max}}{q} \right)^2 \right) \cdot \pi \quad (19)$$

Gemäss der Modellvorstellung breitet sich dieser Korrosionsangriff vorerst weiter in die Tiefe aus, wobei die Unterrostung der Umhüllung auf den Wert b_u begrenzt wird. Sobald l_{\max} so gross wird, dass Gleichung (17) erfüllt ist, breitet sich der Korrosionsangriff unter der Umhüllung weiter aus, wobei sich die seine Oberfläche gemäss Gleichung (19) errechnet.

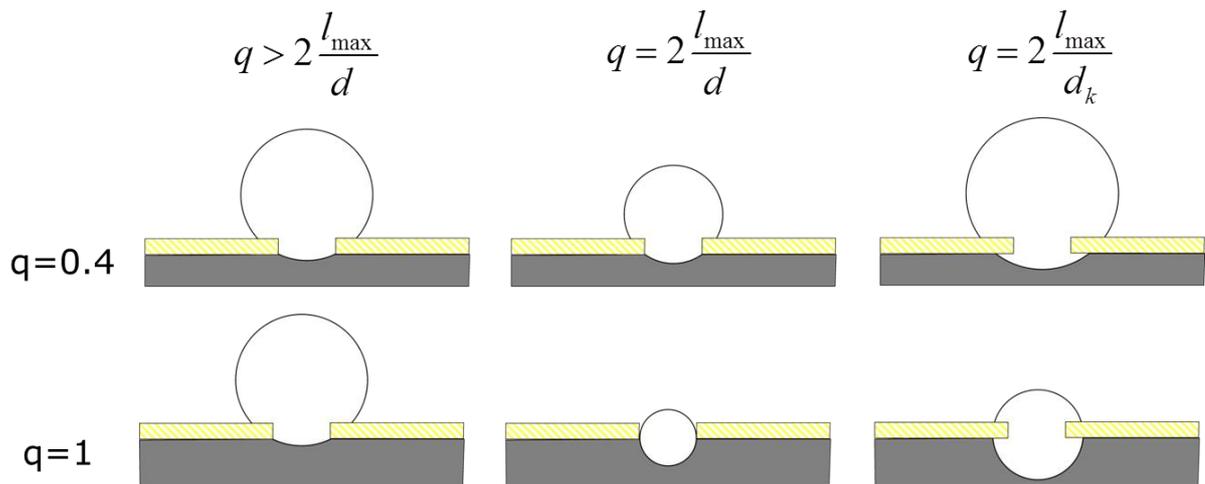


Bild 25: Bedingungen zur Berechnung des Korrosionsangriffs in Form einer Kugelkalotte basierend auf einem Quotienten q mit $b_u = 0$.

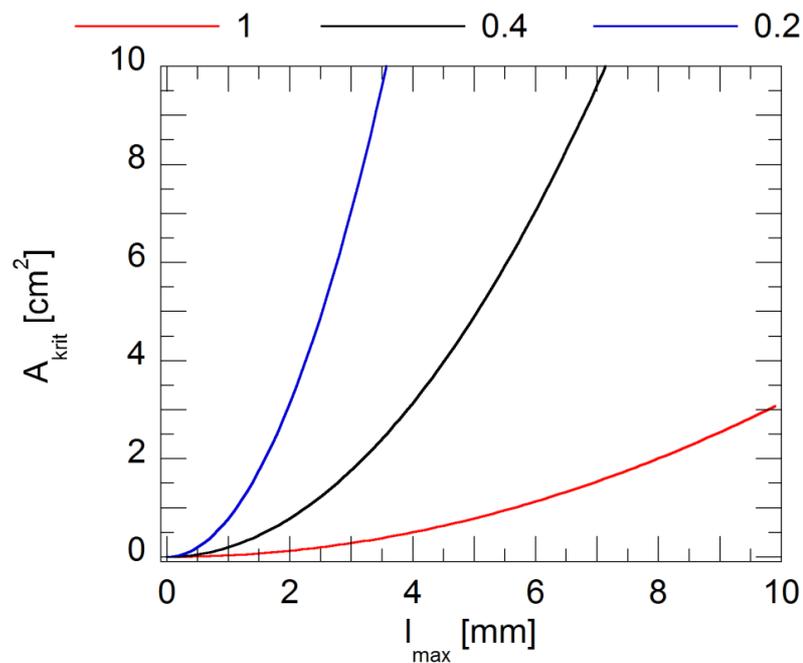


Bild 26: Kritische Fehlstellenfläche in Abhängigkeit der zulässigen Korrosionsangriffstiefe l_{\max} für verschiedene Werte von q mit $b_u = 0$.

Diese Vorgehensweise hat direkt zur Folge, dass sich rechnerisch für jede zulässige maximale Korrosionsangriffstiefe l_{\max} ein kritischer Fehlstellendurchmesser d_{krit} und die zugehörige kritische Fläche der nicht korrodierten Fehlstelle A_{krit} aus Gleichung (20) ergibt, bei welcher die zulässigen Wechselspannungen errechnet aus Gleichung (7) am kleinsten sind. Dieser Wert ergibt sich aus der mittleren Darstellung in Bild 25. In diesem Fall wird bei kleinster Vergrößerung der Fehlstellenoberfläche A eine maximale Angriffstiefe erreicht, bevor die weitere Unterrostung der Umhüllung zu einer verstärkten Vergrößerung der Fläche führt.

$$A_{krit} = \frac{d_{krit}^2}{4} \cdot \pi = \left(\frac{l_{max}}{q} - b_u \right)^2 \cdot \pi \quad (20)$$

Dieser Zusammenhang ist (für $b_u = 0$) in Bild 26 für verschiedene Werte von q dargestellt. Es ergibt sich, dass unter der Annahme von $q = 0.4$ und einer zulässigen maximalen Angriffstiefe von 2 mm die kritische Fehlstellenfläche im Bereich von 1 cm^2 liegt. Ausserdem ist zu erkennen, dass die kritische Fehlstellenfläche für eine maximale Angriffstiefe von 0 mm gegen null geht. Dies hat zur Folge, dass Wechselstromkorrosion bei kleinen Fehlstellen generell nicht ausgeschlossen werden kann, da die zulässige Wechselspannung gegen null geht (vgl. Kapitel 2.5).

4.3 Optimierung der Parameter in Laborversuchen

4.3.1 Einleitung

Die Betrachtungen haben gezeigt, dass das Verhältnis q direkt in die Bewertung der Wechselstromkorrosionsgefährdung eingeht. Es bestimmt die kritische Fehlstellenfläche, welche 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.

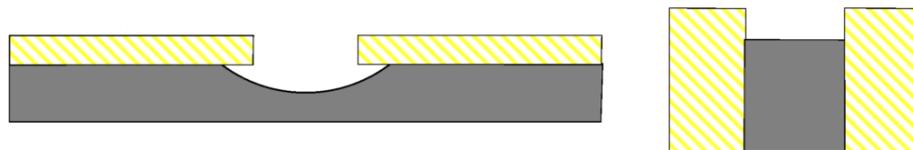


Bild 27: Unterschiedliche Ausbildung des Korrosionsangriffsfläche mit zunehmender Angriffstiefe. Grau: Stahl, gelb: Beschichtung mit Fehlstelle.

Dieser Aspekt wurde untersucht, indem beschichtete Probebleche mit eingebrachten Fehlstellen untersucht wurden (Bild 27 links). 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 (Bild 27 rechts). Damit sollte die Auswirkung der Flächenvergrößerung mit zunehmender Angriffstiefe und dessen Auswirkung auf die Korrosionsgeschwindigkeit untersucht werden.

4.3.2 Untersuchungen an beschichteten Stahlplatten

Für die Untersuchung des Korrosionsangriffs wurden Stahlplatten (20x20 cm) mit einer Wandstärke von 2 und 5 mm 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, welcher mit künstlicher Bodenlösung entsprechend [17] getränkt wurde. Diese Platten wurden in der Folge mit unterschiedlichen Wechselspannungen beaufschlagt und bei verschiedenen Einschaltpotentialen kathodisch geschützt. Die Platten wurden hinsichtlich der Perforation der Bleche in regelmässigen Abständen geprüft. Nach 8 und in einem Fall nach 12 Monaten Versuchsdauer wurden die Bleche ausgebaut und visuell untersucht.

Ein Beispiel für die sich bildenden Korrosionsprodukte ist in Bild 28 dargestellt. Dieser Effekt ist charakteristisch für Wechselstromkorrosion und wurde bereits bei den ersten in der Schweiz festgestellten Angriffen beobachtet [5].

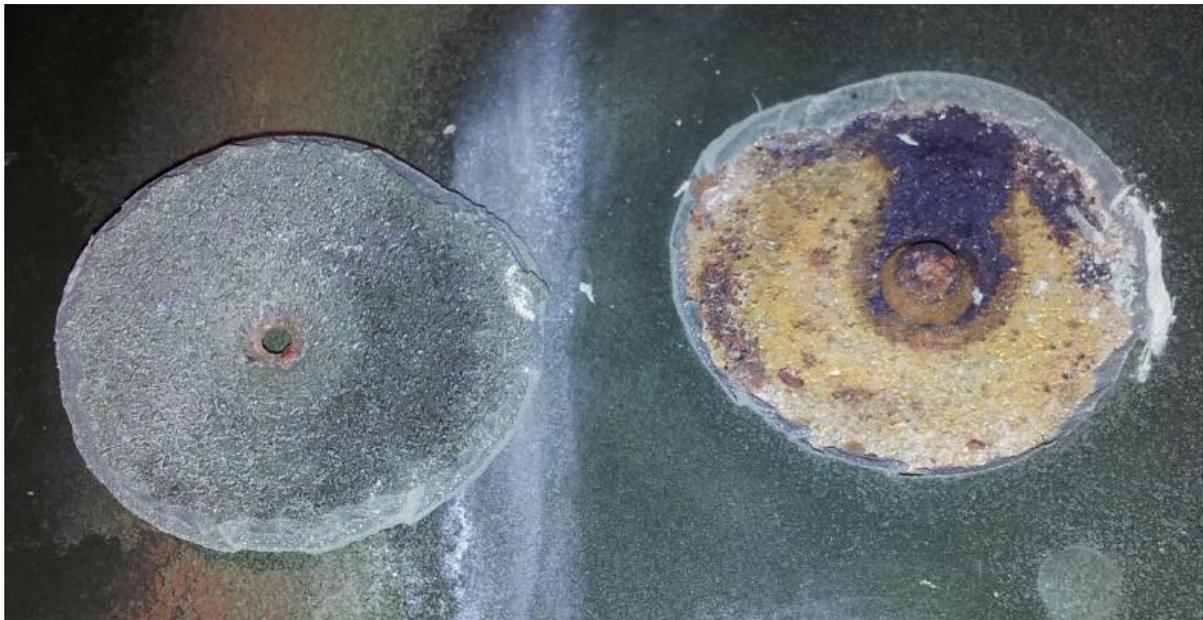


Bild 28: Abgehoben Fehlstelle in der Umhüllung (links) und die sich bildenden Korrosionsprodukte (rechts) unter einer Fehlstelle mit Durchmesser 2 mm.

Anschliessend wurde die Umhüllung abgetrennt und die Korrosionsprodukte wurden entfernt. Beispiele sind in Bild 29 für vier verschiedene Fehlstellengrössen dargestellt. Aufgrund der Ergebnisse kann geschlossen werden, dass es aufgrund des Korrosionsangriffs tatsächlich zu einer Unterrostung der Umhüllung kommt. Zusätzlich zur Flächenvergrösserung aufgrund des Korrosionsabtrags und der Unterrostung wird die Umhüllung grossflächig enthaftet. Dieser Beitrag zur Flächenvergrösserung wird im Modell allerdings nicht berücksichtigt, da er möglicherweise in erheblichem Umfang von den mechanischen und chemischen Eigenschaften der Umhüllung sowie der Oberflächenvorbehandlung abhängt.

Zusätzlich wurde die Angriffsgeometrie der Korrosionsstellen untersucht. Dabei zeigte sich generell, dass ein Einfluss der vertikalen Positionierung der Probebleche auftrat. So hat sich vermutlich an der Oberseite der Fehlstellen jeweils ein Gaspolster gebildet, welches den Stromzutritt behinderte. Ausserdem wird davon ausgegangen, dass die sich bildende Lauge entsprechend den Beobachtungen von [36] unter dem Einfluss der Gravitation verstärkt auf der Unterseite der Fehlstelle angesammelt hat. Dort führte dies zu einem höheren pH-Wert, was zu entsprechend höheren Stromdichten und somit zu erhöhten Korrosionsangriffen geführt hat. Um diesen Schwerkrafteffekt auszublenden sind in Bild 30 und Bild 31 die horizontal vermessenen Tiefenprofile und die daraus resultierenden kugelkalottenförmigen Angriffe dargestellt. Die ermittelten Resultate zeigen die prinzipielle Richtigkeit der in Bild 25 dargestellten Effekte. Bei den grösseren Fehlstellendurchmessern sind an den Rändern Abweichungen zur idealen Kugelkalottengeometrie zu beobachten. Es wird davon ausgegangen, dass dies auf die in den Randbereichen erhöhte Stromdichte und den damit verstärkten Angriff zurückzuführen ist. Es wird erwartet, dass dieser Effekt mit zunehmender Angriffstiefe verschwindet.

Die Auswertung der Korrosionsangriffe hinsichtlich des Quotienten q ist in Bild 32 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass q bei den kleinen Fehlstellen einen Wert von maximal 0.4 erreicht, während bei den grösseren Fehlstellen kleinere Werte beobachtet wurden. Aufgrund der vorliegenden Untersuchung ist es nicht möglich zu beurteilen, ob grundsätzlich

kleine Fehlstellen eine andere Geometrie aufweisen als grosse. In einer ersten Näherung ist aber eher davon auszugehen, dass bei den grossen Fehlstellen die Korrosion noch nicht ihren Endzustand erreicht hatte. Somit könnte argumentiert werden, dass die bei den kleinen Fehlstellen beobachtete Geometrie ein realistisches Abbild der erwarteten Korrosionsform darstellt.

Die Auswertung der Korrosionsstellen gemäss Bild 29 hat deutlich gezeigt, dass es in vielen Fällen bereits in der Anfangsphase des Korrosionsprozesses zu einer gewissen Unterrostung kommt. Somit stellen die Betrachtungen in Bild 25 mit $b_u = 0$ den ungünstigsten möglichen Fall dar. Die Auswertung der Unterrostung als Funktion der Angriffstiefe ist in Bild 33 dargestellt. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Angriffstiefe eine verstärkte Unterrostung auftritt. Somit kann argumentiert werden, dass auf dem gesamten Umfang der Fehlstelle eine Unterrostung erfolgt, welche mindestens eine Breite von l_{max} aufweist. Diese Optimierung wirkt sich direkt auf die kritische Fehlstellenfläche und folglich auf die zulässige Wechselspannung aus.

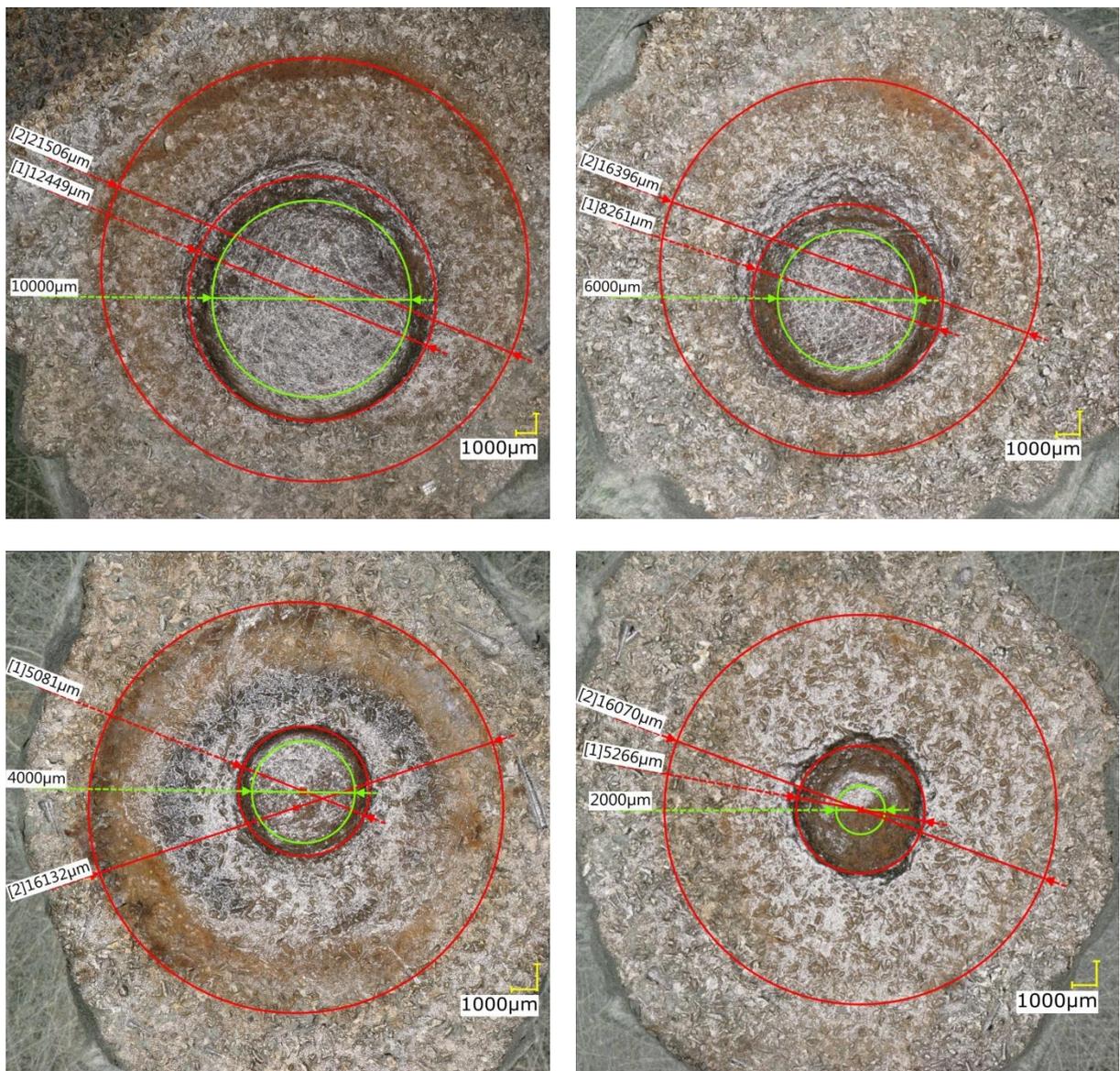


Bild 29: **Stahloberfläche nach Entfernung der Umhüllung und der Korrosionsprodukte. Vermessung der ursprünglichen Fehlstellenfläche (grün), der korrodierten Fläche, sowie der Fläche der enthafteten Umhüllung. Oben links: 10 mm Fehlstelle. Oben rechts: 6 mm Fehlstelle. Unten links: 4 mm Fehlstelle. Unten rechts: 2 mm Fehlstelle.**

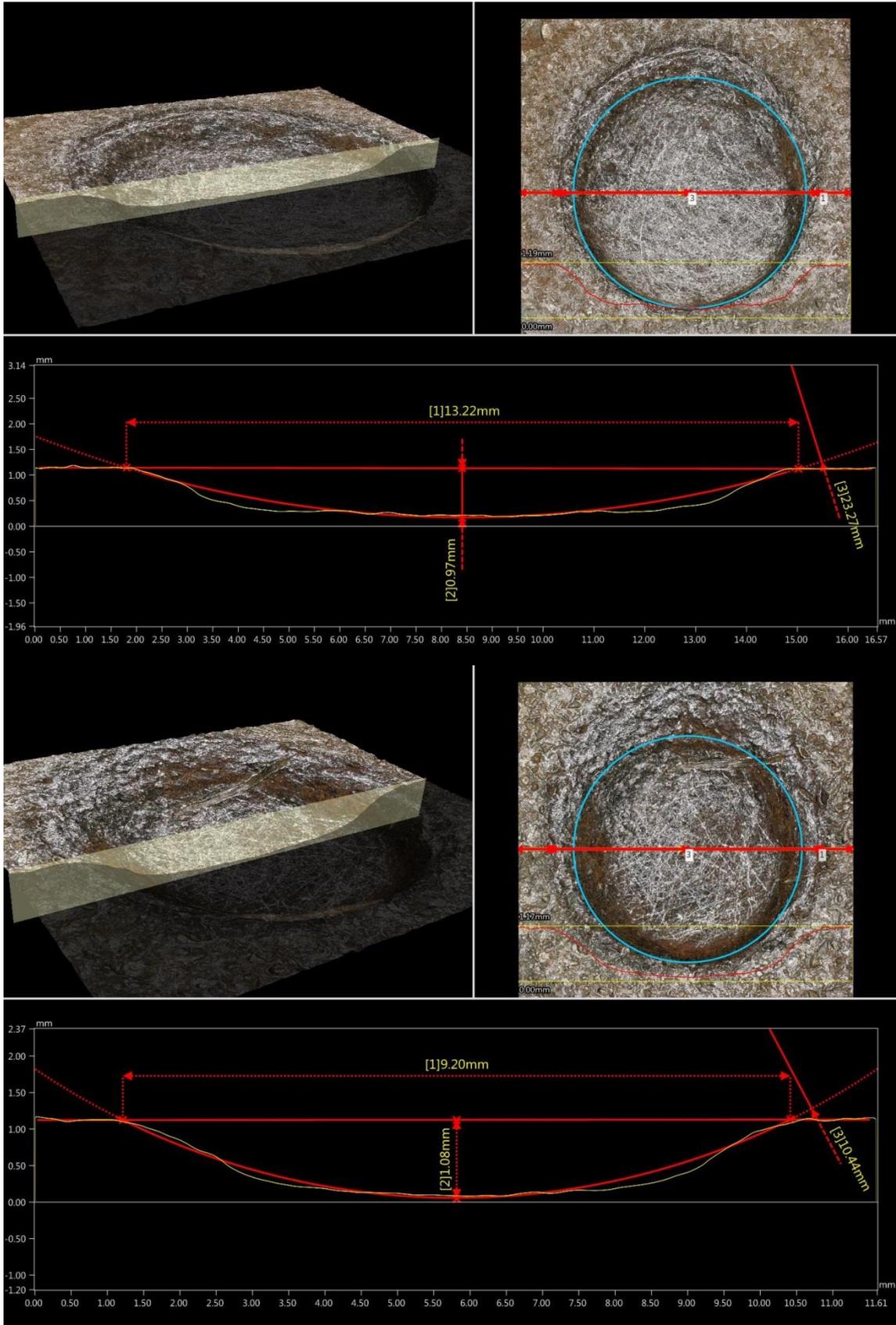


Bild 30 Horizontales Angriffsprofil der Korrosionsstelle. 10 mm (oben) und 6 mm (unten) Fehlstellendurchmesser. Zusätzlich ist eine Kreiskurve (rot) eingezeichnet.

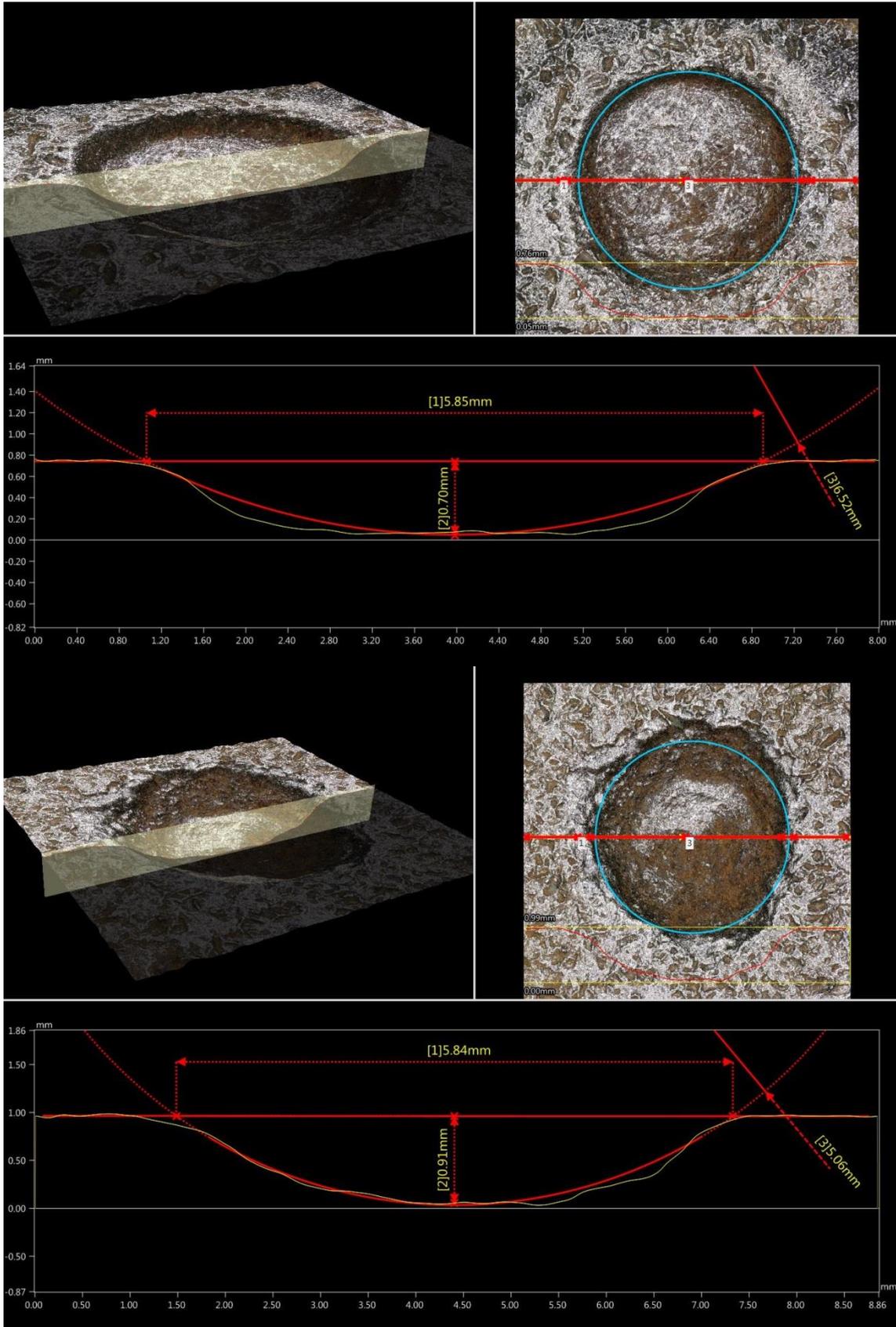


Bild 31: Horizontales Angriffsprofil der Korrosionsstelle. 4 mm (oben) und 2 mm (unten) Fehlstellendurchmesser. Zusätzlich ist eine Kreiskurve (rot) eingezeichnet.

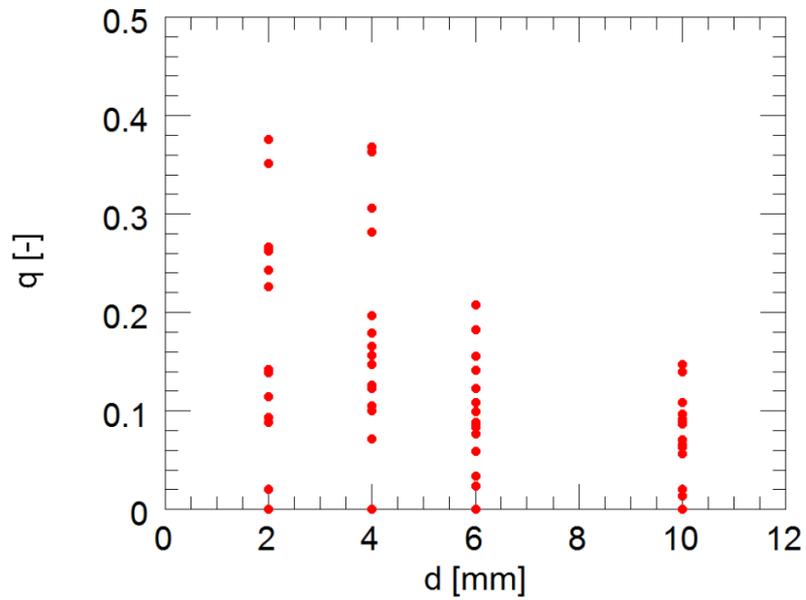


Bild 32: Quotient q ermittelt aus den Laborversuchen mit Platten.

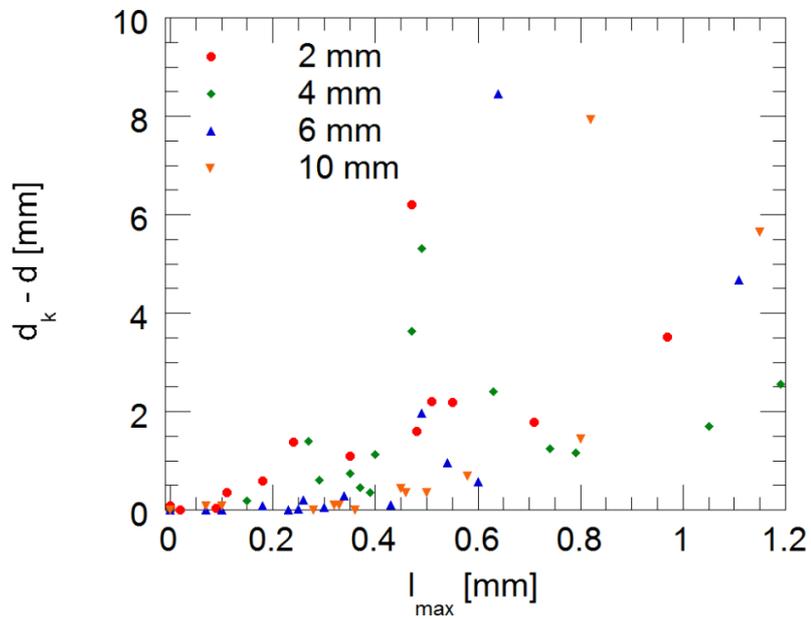


Bild 33: Beurteilung der Unterrostung aufgrund der Differenz aus dem Durchmesser der Korrosionsstelle und dem der Fehlstelle für die jeweils verschiedenen Fehlstellendurchmesser als Funktion der maximalen Angriffstiefe.

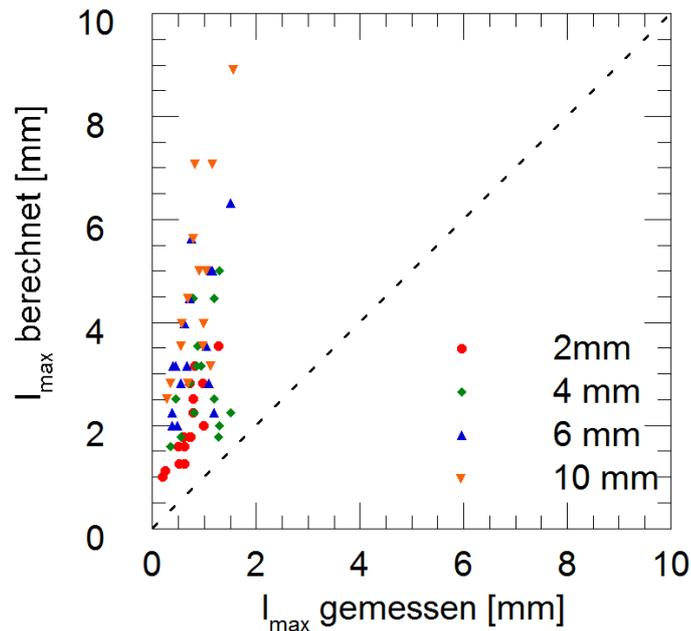


Bild 34: Vergleich der maximalen Korrosionsangriffstiefe, berechnet aufgrund der Betriebsbedingungen des KKS und der Wechselspannungsbeflussung mit einem Quotienten $q = 0.4$ für die verschiedenen Fehlstellendurchmesser und dem tatsächlich gemessenen Abtrag.

In Bild 34 sind die aufgrund des Bodenwiderstands, des Fehlstellendurchmessers, des Einschaltpotentials und der Wechselspannung berechneten maximal erwarteten Korrosionsangriffstiefen dargestellt. Es zeigte sich, dass die maximal erwarteten Angriffstiefen generell grösser waren als die tatsächlich gemessenen. Weiter ist zu erkennen, dass bei kleinen Fehlstellendurchmessern der Unterschied zwischen den berechneten und gemessenen Werten kleiner war. Dies könnte mit den höheren Stromdichten und der dadurch verursachten grösseren Korrosionsgeschwindigkeit erklärt werden. Das heisst, die Angriffstiefe der kleinen Fehlstellen hat sich in der beschränkten Versuchsdauer stärker dem erwarteten Maximalwert angenähert. Hinzu kommt, dass die erwarteten maximalen Korrosionsangriffstiefen bei den grösseren Fehlstellen grösser sind als bei den kleinen. Dies ist eine Folge der kritischen Angriffsfläche, welche sich aus Gleichung (20) ergibt.

4.3.3 Untersuchungen an beschichteten Stahldrähten

Es 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 eine laterale Ausbreitung des Korrosionsangriffs nicht möglich (Bild 27). Diese Elektroden wurden im identischen Elektrolyten und unter identischen Beeinflussungsbedingungen wie die Platten ausgelagert. Die Bestimmung der Korrosionsangriffstiefe wurde durch monatliche Entnahme der Probebleche aus den Versuchsbecken und optischer Vermessung des Korrosionsangriffs vorgenommen.

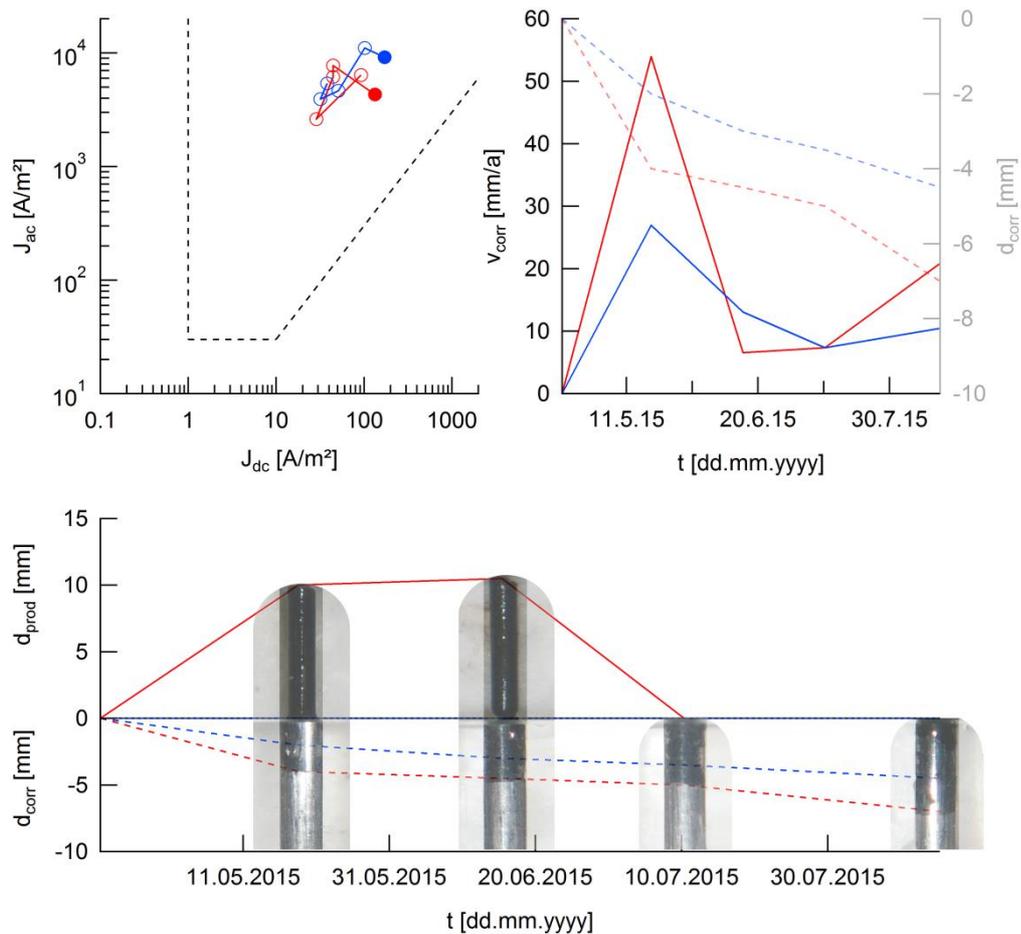


Bild 35: Verlauf des Korrosionsprozesses an einer stabförmigen Stahlelektrode mit 2 mm Durchmesser bei $E_{on} -1.35 V_{CSE}$, $U_{ac} 16 V$ (rot) und $27 V$ (blau). Oben links: Stromdichte als Funktion der Messzeiten mit dem vollen Punkt als Startwert. Oben rechts: Veränderung der Länge des Stabs sowie die daraus errechnete Korrosionsgeschwindigkeit. Unten: Fotos der Proben zu verschiedenen Zeitpunkten mit den Korrosionsprodukten sowie dem Abtrag.

Ein Beispiel für diese Messung ist in Bild 35 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, welche mit zunehmend korrodierendem Stahl aus dem Loch im Plexiglas ausgestossen wurden. Diese Beobachtung trifft auf dem gesamten untersuchten Potentialbereich von -1.2 bis $-3.5 V_{CSE}$ zu. Insbesondere wurde er auch bei wenig negativen Einschaltpotentialen von $-1.2 V_{CSE}$ beobachtet (Bild 36).

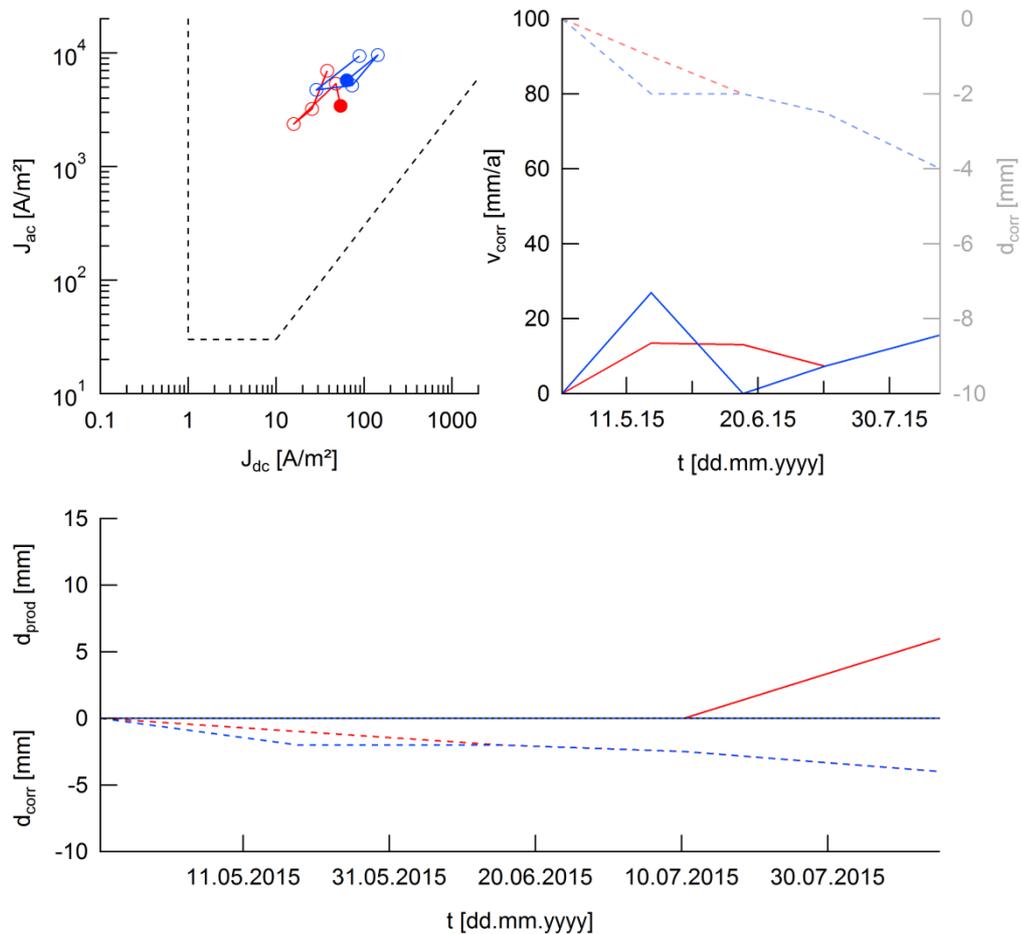


Bild 36: Verlauf des Korrosionsprozesses an einer stabförmigen Stahlelektrode mit 2 mm Durchmesser bei $E_{on} -1.2 V_{CSE}$, U_{ac} 16 V (rot) und 27 V (blau). Details zur Darstellung in Bild 35.

4.4 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 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 zu einer dramatischen Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit im Verlaufe der Zeit führt. Dieser Effekt ist in Bild 37 mit dem Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Geometrien veranschaulicht. 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. Aus den Untersuchungen folgt ein Wert für q von 0.4. Ausserdem könnten Werte für b_u von I_{max} gerechtfertigt werden.

Die Untersuchungen bestätigen zudem das Modell für die Wechselstromkorrosion. Die Korrosionsprodukte weisen eine Porosität auf, welche zwischen 50 bis 60% liegt. Innerhalb dieser Korrosionsprodukte bilden sich zum Teil auch grössere Hohlstellen, durch welche der an der Stahloberfläche gebildete Wasserstoff entweicht. Aufgrund der Röntgenstrukturan-

lyse konnte gezeigt werden, dass die Korrosionsprodukte zu 100% aus Magnetit bestehen. Ausserdem wird gefunden, dass die Korrosionsprodukte keinen signifikanten Beitrag zum elektrischen Widerstand leisten. Dies rechtfertigt deren Vernachlässigung im Berechnungsmodell.

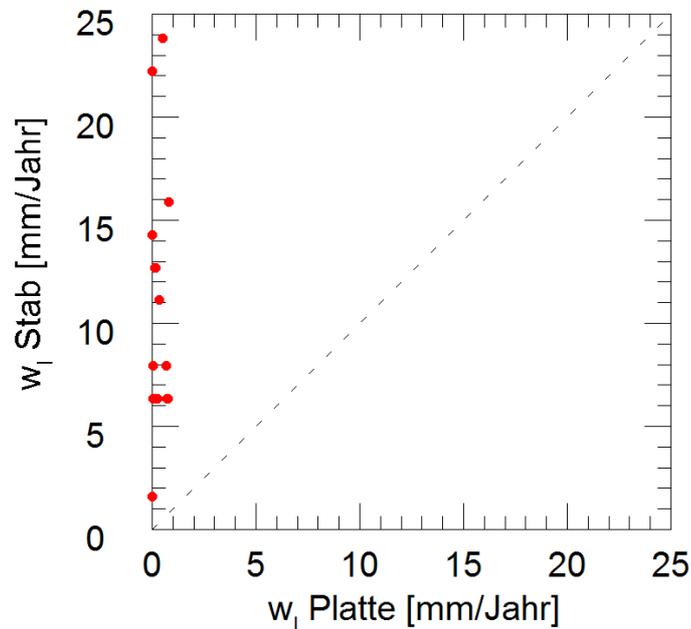


Bild 37: Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeit des stabförmigen und plattenförmigen Probeblechs.

Die auffällige Morphologie der Korrosionsprodukte in Bild 35 erlaubt auch noch weiterführende Schlussfolgerungen zum Mechanismus der Wechselstromkorrosion. Die Korrosionsprodukte werden von der Metalloberfläche weggeschoben. Dies zeigt sich auch deutlich im Aufwölben der Umhüllung. Falls der Korrosionsprozess über lösliche Korrosionsprodukte erfolgen würde, wären anstelle dieser kompakten Korrosionsprodukte Korrosionspusteln zu erwarten. Wenn der erhöhte pH-Wert zur Bildung von löslichen Eisenverbindungen führen würde, sollten diese durch die Poren in den Korrosionsprodukten nach aussen gelangen. Sobald der pH-Wert ausreichend tief ist oder die Korrosionsprodukte oxidiert werden, kommt es zu deren Ausfällung. Dieser Mechanismus wird typischerweise bei Lochkorrosion beobachtet und führt zur Bildung von Korrosionspusteln und Bereichen mit Interferenzfarben. Innerhalb des Lochs liegen die Korrosionsprodukte aufgrund des tiefen pH-Werts in erheblicher Menge gelöst vor. Sie fallen erst dann aus, wenn sie in den umgebenden Elektrolyten mit höherem pH-Wert und/oder erhöhtem Sauerstoffgehalt gelangen. Dieser Mechanismus ist im Widerspruch zu der beobachteten Morphologie der Korrosionsprodukte, welche in den Wechselstromkorrosionsversuchen gefunden wurden. Die von Schmuki et al. [23] postulierte Feststoffumwandlung des Passivfilms ist aber in der Lage die 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.

5 Optimierte Berechnungsparameter

Die aus den Untersuchungen in den Kapiteln 3 und 4 ermittelten, optimierten und validierten Parameter sind in Tabelle 5 aufgeführt. Diese Parameter wurden für die Validierung des Modells mit den Betreiberdaten verwendet.

Tabelle 5: Optimierte Parameter für die Berechnung

Parameter	Wert	Gültigkeitsbereich
J_0 [A/m ²]	0.18	
K_k [V/dec]	0.126	
K_a [V/dec]	0.0815	
pH_0 [-]	12.4	
p [-]	1	$J_{dc} < 1$ A/m ²
	0.5	$J_{dc} > 1$ A/m ²
ρ_0 [Ω m]	1	
a [-]	12.581	
b [-]	0.94994	
l_k [-]	0.8	
q [-]	0.4	
b_u [m]	0	
f [mVm ² /A]	0.4	

6 Validierung des Modells mit den Betreiberdaten

6.1 Einleitung

Die verschiedenen Beobachtungen und Kalibrierungen des Berechnungsmodells an Labor und Felddaten haben die prinzipielle Richtigkeit der Modellvorstellung gezeigt. Es konnte auch deutlich gezeigt werden, dass die Vergrößerung der Fläche aufgrund des Korrosionsprozesses zu einer deutlichen Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit führt. Aufgrund der begrenzten Zeitdauer der zur Verfügung stehenden Versuche war es aber nicht möglich, das aufgrund des Modells postulierte komplette Stoppen des Korrosionsprozesses zu zeigen. Bei allen durchgeführten Versuchen waren die Messauflösung der Korrosionsangriffstiefe und die Versuchsdauer zu begrenzt.

Indem die Erfahrungswerte aus dem Betrieb mitberücksichtigt wurden, war es möglich auf längere Zeiträume unter realistischen Betriebsbedingungen zurückzugreifen. Für die Erfassung der Betreiberdaten wurde eine Arbeitsanweisung verfasst, welche im Folgenden aufgeführt ist. Aufgrund der so gewonnenen Daten wurde das Berechnungsmodell validiert.

6.2 Erfassen der Betreiberdaten

6.2.1 Einleitung

Die im Folgenden aufgeführten Datengrundlagen lagen nicht in jedem Fall bei allen Betreibern vor. Es gab auch eine Anzahl Leitungen, welche wechsellspannungsbeeinflusst waren, bei denen aber bisher weder aufgrund von Freilegungen noch aufgrund von Molchläufen Hinweise auf Wechselstromkorrosionsangriffe gefunden wurden. Auch diese Daten von diesen Rohrleitungen waren für das Forschungsvorhaben relevant, da sie für die Ermittlung des sicheren Betriebsmodus herangezogen werden können. In diesen Fällen wurde anstelle der maximalen Korrosionsangriffstiefe ein Wert für die Tiefenauflösung des Molchs angegeben, mit dem diese Rohrleitungen untersucht wurden.

6.2.2 Bodenwiderstandsmessung

Der Bodenwiderstand ist eine zentrale Grösse, welche im Gegensatz zur Wechsellspannung und dem Einschaltpotential in vielen Fällen nicht vorlag. Gleichzeitig ist die Messung des Bodenwiderstands mit erheblicher Unsicherheit behaftet. Trotz der Unzulänglichkeiten der Messung mussten die entsprechenden Daten erfasst werden. Dabei waren die folgenden Randbedingungen zu beachten.

Widerstandsmessung nach dem Wennerverfahren

Bei allen Datensätzen war der Bodenwiderstand nach Wenner mit einem Sondenabstand von 1.6 m zu erfassen. Die Messung war neben der Rohrleitung vorzunehmen und es waren jeweils drei Messungen mit jeweils um 120° rotierter Sondenanordnung vorzunehmen. Aus diesen drei Werten wurde ein Mittelwert gebildet.

Widerstandsmessung mit der Soilbox

Falls Grabarbeiten vorgenommen wurden (Einbau von Probeblechen, Freilegung von Umhüllungsfehlstellen) war zusätzlich der spezifische Widerstand des steinfreien und gut verdich-

teten Rohrbettungsmaterials mit Hilfe einer Soilbox zu erfassen. Nach dem Befüllen der Soilbox wurde der Widerstand des angetroffenen Bodens gemessen. Anschliessend war die Soilbox mit destilliertem Wasser aufzufüllen, wobei die Menge an eingefülltem Wasser erfasst wurde. Der spezifische Widerstand des mit Wasser getränkten Bodens wurde anschliessend erneut erfasst.

6.2.3 Messdaten von Probeblechen

Die Messdaten von Probeblechen waren relevant für das Forschungsvorhaben, da das Kernstück des Modellierungsansatzes die Berechnung der aufgrund der Spannungswerte erwarteten Stromdichten an virtuellen Umhüllungsfehlstellen ist. Dabei wurden in Bezug auf den Boden und die Entwicklung des Ausbreitungswiderstands die ungünstigsten möglichen Randbedingungen angenommen.

Für die Berechnung waren die folgenden Angaben erforderlich:

Einschaltpotential E_{on} [V_{CSE}]: Der Wert wurde (idealerweise als Mittelwert) gemessen gegen eine Bezugselektrode über der Rohrleitung angegeben. Bei den meisten kritisch beeinflussten Rohrleitungen ist die Position der Bezugselektrode aufgrund der hohen Umhüllungsqualität irrelevant und es können die aus Überwachungsmessungen vorliegenden Werte angegeben werden.

IR-freies Potential $E_{IR-frei}$ [V_{CSE}]: IR-freies Potential des Probeblechs.

Wechselspannung U_{ac} [V]: Der Wert wurde (idealerweise als Mittelwert) gemessen gegen eine ferne Bezugselektrode angegeben. Falls verfügbar, wurde zusätzlich die Standardabweichung angegeben. Bei zeitlich stark variierenden Beeinflussungen sollte, sofern möglich, ein Faktor angegeben werden, welcher die Umrechnung der aktuell vorliegenden Wechselspannung auf den geschätzten Mittelwert des Monats mit der höchsten Beeinflussung ermöglichte.

Bodenwiderstand ρ [Ωm]: Der Bodenwiderstand, ermittelt gemäss Kapitel 6.2.2, war anzugeben.

Gleichstrom [mA]: Der Wert wurde idealerweise als Mittelwert des fliessenden Gleichstroms angegeben. Ein kathodischer Strom musste ein positives Vorzeichen aufweisen.

Wechselstrom [mA]: Der Wert wurde idealerweise als Mittelwert des fliessenden Wechselstroms angegeben.

Ausbreitungswiderstand R [$k\Omega$]: Der Ausbreitungswiderstand wurde zwischen der Rohrleitung und dem Probeblech mit Hilfe einer Wechselstromwiderstandsmessbrücke erfasst.

Fehlstellenfläche A_f [cm^2]: Die Fehlstellenfläche des ursprünglich verbauten Probeblechs war anzugeben.

Fläche A [cm^2]: Die Stahloberfläche des Probeblechs nach erfolgtem Korrosionsangriff war anzugeben.

Umhüllungsdicke [mm]: Gewisse Probebleche schliessen plan mit der umgebenden Umhüllung ab, andere weisen seitlich eine überstehende Umhüllung auf. Die Dicke dieser Umhüllung war anzugeben.

Geometrie: Es war anzugeben, ob es sich beim Probeblech um ein Blech handelt, welches sich seitlich unter die Umhüllung erstreckt (Korrosionsangriff kann sich lateral ausbreiten), oder ob es sich um einen in Kunststoff eingebetteten Stab handelt (keine laterale Ausbreitung unter der Beschichtung). Die entsprechende Geometrie war als "Stab" oder als "Blech"

zu bezeichnen. ER-Probebleche waren als mit "ER" zu bezeichnen, gehören aber in die Kategorie Stab.

Angriffstiefe I_{\max} [mm]: Falls Daten zur Angriffstiefe vorlagen waren diese anzugeben.

Zeit [Jahre]: Ergänzend zur Angriffstiefe war die Expositionsdauer bis zu deren Erreichen anzugeben.

6.2.4 Messdaten von Rohrleitungen

Die Messdaten von Rohrleitungen waren relevant für das Forschungsvorhaben, da aufgrund der langjährigen Betriebsdauer unter teilweise stark erhöhter Wechselfspannungsbeeinflussung wesentliche Rückschlüsse über die Entwicklung des Korrosionsfortschritts möglich waren. Die Information über den Korrosionsfortschritt konnte aufgrund von Fehlstellenortungen in Kombination mit Freilegungen gewonnen werden. In diesen Fällen lagen effektive Daten über die Angriffstiefe, die Angriffsgeometrie und die elektrochemisch aktive Fläche vor. Von zentraler Bedeutung war daher die Kenntnis dieser Fälle. Aber auch jene Leitungen, welche trotz erhöhter Wechselfspannungsbeeinflussung bisher keine Korrosionsschäden zeigten, waren für die Beurteilung im Rahmen des Forschungsvorhabens wichtig. Zwar konnte weder die tatsächliche Korrosionsangriffstiefe noch die elektrochemisch aktive Fläche ermittelt werden, aufgrund von Molchläufen war aber die minimale Auflösung der Messtechnik bekannt. Insbesondere kleine Fehlstellen konnten erst zu einem erfassbaren Korrosionsangriff führen, wenn der Angriff eine signifikante Tiefe erreicht hat. Diese Auflösungsgrenze für kleine Fehlstellen von 1 cm^2 konnte als maximale vorliegende Angriffstiefe eingesetzt werden.

Für die Berechnung der maximal zu erwartenden Angriffstiefe entlang einer wechselstrombeeinflussten Rohrleitung waren die folgenden Angaben erforderlich. In Ergänzung zu den erforderlichen Angaben in 6.2.3 waren die folgenden Parameter zu erfassen:

Umhüllungswiderstand [$\text{k}\Omega\text{m}^2$]: Der ungefähre Umhüllungswiderstand der Rohrleitung sollte angegeben werden. Damit war eine Beurteilung der allfälligen Fehlstellenverteilung möglich.

Umhüllungsdicke [mm]: Die Dicke der elektrisch isolierenden Umhüllung war anzugeben.

Umhüllungsmaterial: Das Umhüllungssystem war anzugeben.

Wandstärke [mm]: Wandstärke der Rohrleitung.

Maximale Angriffstiefe I_{\max} [mm]: Diese konnte aus effektiven Freilegungen oder aus der minimal in Molchläufen detektierbaren Angriffstiefe einer Korrosionsstelle mit einer Fläche von 1 cm^2 ermittelt werden.

6.2.5 Dokumentation von Korrosionsangriffen

Falls Wechselstromkorrosionsangriffe vorlagen und diese freigelegt wurden oder bereits freigelegt worden waren, waren die folgenden Informationen zu ermitteln. Details zu den Ausführungen sind in Bild 38 dargestellt. Dabei war dieselbe Systematik sinngemäss auch bei freigelegten Probeblechen anzuwenden:

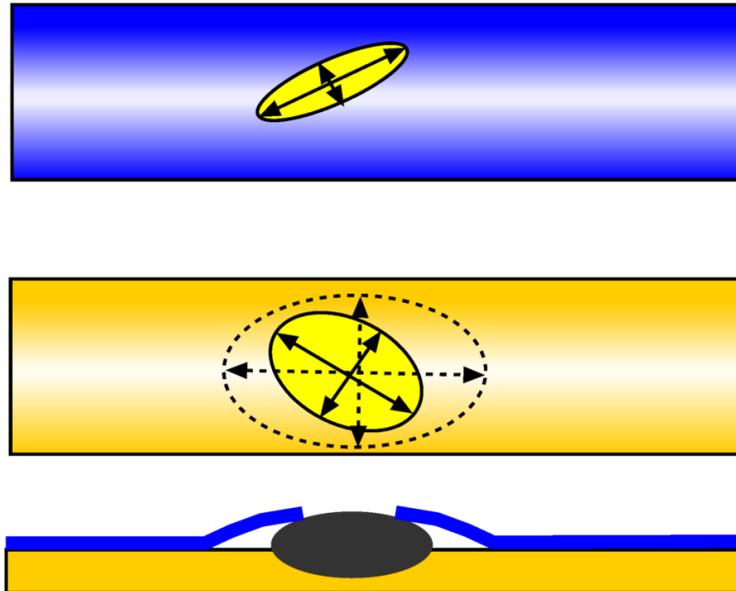


Bild 38: Schematische Darstellung (von oben nach unten) zur Fehlstellenfläche, enthaftete Fläche, korrodierte Fläche sowie die Korrosionsprodukte

Umhüllungsfehlstelle: Die Breite und die Länge der Umhüllungsfehlstelle in mm sowie deren Fläche in cm^2 war zu dokumentieren. Diese Fläche kontrolliert den Ausbreitungswiderstand der Fehlstelle.

Enthaftung der Umhüllung: Die Wechselstromkorrosion führt meist zu hohen Schutzstromdichten, was zu einer Enthaftung der Umhüllung führt. Die voluminösen Korrosionsprodukte drücken zudem meist die Umhüllung von der Stahloberfläche weg, so dass die elektrochemisch aktive Fläche vergrößert wird. Die Breite und die Länge der Stahloberfläche mit enthafteter Umhüllung in mm sowie deren Gesamtfläche in cm^2 waren anzugeben.

Dimension der Korrosionsstelle: Die Breite, die Länge und die Tiefe I_{max} der Stahloberfläche mit Korrosionsabtrag in mm sowie deren Gesamtfläche in cm^2 waren anzugeben. Auf dieser Fläche waren im Betrieb kritische Stromdichten aufgetreten.

Korrosionsprodukte: Die Breite, die Länge und die Dicke der Korrosionsprodukte waren in mm anzugeben.

Fotodokumentation: Wenn möglich waren Fotos der Umhüllungsfehlstelle, der enthafteten Zone, der korrosiv belasteten Fläche sowie der Korrosionsprodukte mit Vermassung beizulegen.

6.3 Validieren des Modells mit Felddaten

6.3.1 Einleitung

Für die Validierung des Berechnungsmodells ging es einerseits darum zu prüfen, ob die Vorhersagen in Bezug auf die Betreiberdaten realistisch sind. Andererseits war aber auch zu prüfen, ob jene Fälle bei denen es in der Vergangenheit zu Leckagen kam, tatsächlich als kritisch erkannt werden.

6.3.2 Ergebnisse der Betreiberdaten

Aufgrund der in Kapitel 6.2 beschriebenen Vorgehensweise wurden die entsprechenden Daten von den Betreibern aufbereitet und zur Verfügung gestellt. Mit Hilfe dieser Daten war es möglich die Geometrie der Korrosionsangriffe mit den Annahmen des Modells zu vergleichen. In Bild 39 sind die Quotienten q dargestellt. Es wird deutlich, dass in den meisten Fällen q kleiner als 0.4 und somit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Laborversuche ist. In drei Fällen werden aber erhöhte Werte gefunden. Die Prüfung der Daten ergibt keine Erklärung für diesen Effekt. Allerdings sind die Korrosionsangriffstiefen mit maximal 2.7 mm eher gering. Für die weitere Bewertung werden diese Daten daher nicht berücksichtigt.

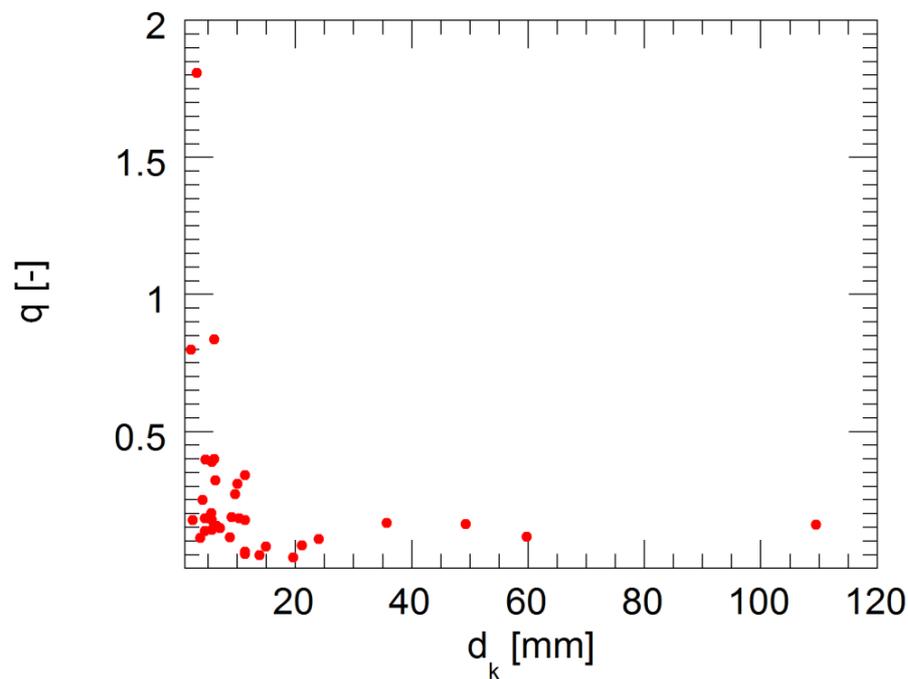


Bild 39: Quotient q ermittelt aus den Betreiberdaten.

Mit Hilfe des Berechnungsmodells wurden basierend auf den Parametern in Tabelle 5 die erwarteten maximalen Korrosionsangriffstiefen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Bild 40 aufgeführt. Es zeigt sich, dass in den meisten Fällen die tatsächlich beobachtete Korrosionsangriffstiefe überschätzt wurde. Es gibt aber einige Ausnahmen, welche weiter diskutiert werden.

Es gibt einen Fall von Wechselstromkorrosion mit 7.5 mm Korrosionsangriff an einem Probeblech, bei dem der Korrosionsangriff basierend auf den Berechnungen deutlich unterschätzt wurde. Dabei handelt es sich um ein stabförmiges Probeblech. Analog zu den Versuchen in Kapitel 4.3.3 konnte sich die Fläche der Korrosionsstelle mit zunehmendem Angriff nicht vergrössern. Erwartungsgemäss wird der Korrosionsangriff in diesem Fall rechnerisch unterschätzt.

Weiter gibt es eine Reihe von Daten mit einer Angriffstiefe von 2.5 mm, bei welchen 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.

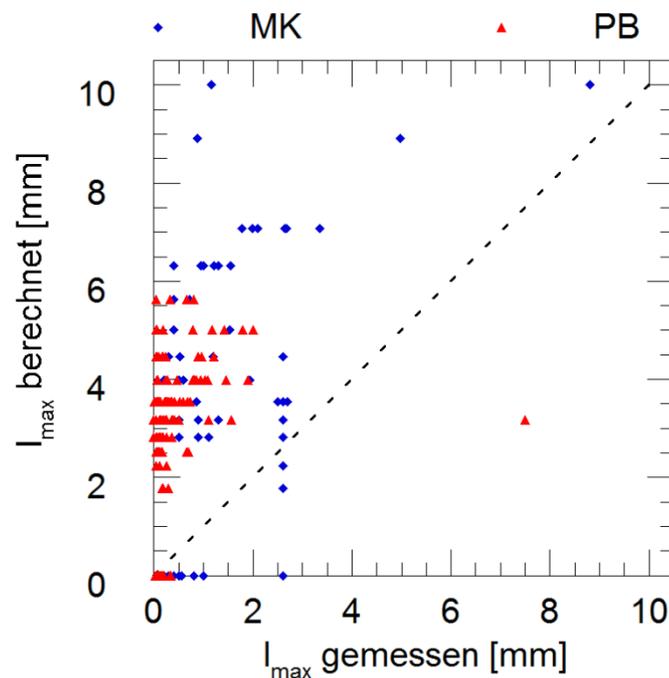


Bild 40: Vergleich der aufgrund der Betriebsbedingungen des KKS und der Wechselspannungsbeeinflussung mit den Parametern in Tabelle 5 berechnete maximale Korrosionstiefe für die an der Rohrleitung (MK) und an Probeblechen (PB) ermittelten Angriffe mit dem tatsächlich gemessenen Werten.

Weiter 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 hohen Korrosionsgeschwindigkeiten, welche bei kleinen Fehlstellen in Laborversuchen gefunden wurden, könnten diese Korrosionsangriffe im Zusammenhang mit den für die Wechselstromkorrosion kritischen Bedingungen während der Fehlstellenortung entstanden sein.

6.4 Vergleich des Modells mit Schadensfällen

Es gibt nur wenige Berichte über Schäden aufgrund von Wechselstromkorrosion.

Tabelle 6: Betriebsparameter von Rohrleitungen, welche in der Vergangenheit Leckagen zeigten

Ort	E_{on} [V _{CSE}]	U_{ac} [V]	ρ [Ω m]	q	I_{max} (= Wanddicke) [mm]	Zeit [Jahre]
DE	-2	30	1.9	0.18	3.5	5.5
CH	-2.5	>60	ca. 200	0.22	5	13
USA1	<-1.1 (Annahme -1.2)	9	3	0.22	4.7	1.5
USA2	-1.58	7.2	13	0.12	4	5

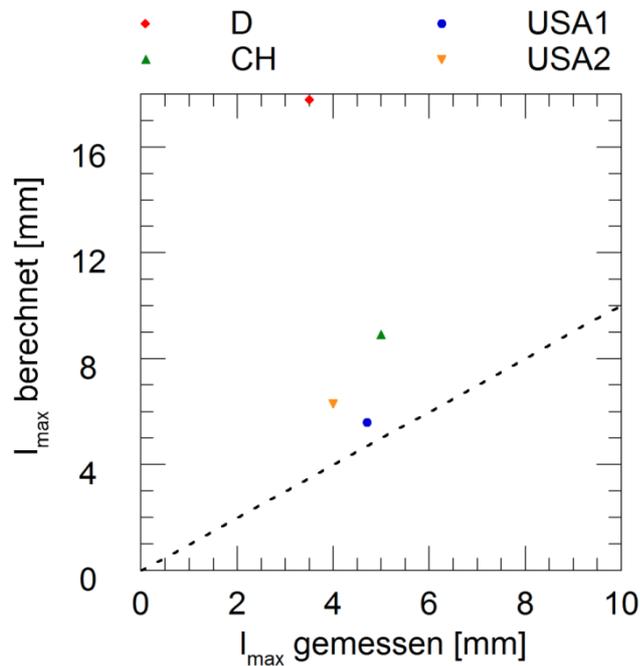


Bild 41: Vergleich der mit den Angaben in Tabelle 6 errechneten maximalen Angriffstiefen mit den gemessenen Angriffstiefen.

In Mitteleuropa sind dies in erster Linie die beiden Leckagen in Bayern [3] und im Wallis [4]. Ausserdem liegen Daten von zwei Schadensfällen aus den USA vor. Die zugehörigen Daten sind in Tabelle 6 dargestellt. Aufgrund dieser Daten wurde mit A_{krit} aus Gleichung (20) die maximale erwartete Angriffstiefe berechnet (Annahme $b_u = 0$). Die Ergebnisse sind in Bild 41 dargestellt.

6.5 Schlussfolgerungen

Die Berechnungen zeigen, dass die aufgrund des Modells erwarteten maximalen Korrosionsangriffstiefen tatsächlich nicht überschritten wurden. Die wenigen Abweichungen konnten mit den vorhandenen Datensätzen erklärt werden. Damit bestätigen die Betreiberdaten die prinzipielle Richtigkeit des Modells.

Die Ergebnisse bestätigen, dass mit Hilfe des Modells nicht nur sichere Betriebszustände, sondern auch kritische Zustände hinsichtlich Leckagen ermittelt werden können.

7 Fazit und Ausblick

7.1 Einleitung

Die verschiedenen Laboruntersuchungen und die Validierung des Modells mit Felddaten bestätigen die betriebliche Beobachtung, dass Wechselstromkorrosion nur in wenigen Fällen zu kritischen Korrosionsangriffen führt. Trotz der Möglichkeiten, welche sich aus den Modellbetrachtungen ergeben, stellt sich nun die Frage nach den konkreten Folgen für den Betrieb des KKS. Verschiedene Aspekte werden im Folgenden diskutiert ohne einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Vielmehr sollen mögliche Randbedingungen für ein künftiges Regelwerk skizziert werden.

7.2 Konsequenzen der Ergebnisse

Mit der nun bestätigten Bedeutung der Angriffstiefe und der daraus resultierenden Bedeutung der Wandstärke verschiebt sich der Fokus bei der Beurteilung der Gefährdung. Bei neuen hochwertig umhüllten Transportleitungen mit hoher Wandstärke wird basierend auf dem Modell die Wechselstromkorrosion insbesondere bei erhöhtem Bodenwiderstand trotz starker Beeinflussung weitgehend irrelevant.

Im Gegensatz dazu wird es auch in Zukunft bei dünnwandigen Rohrleitungen in niederohmigem Boden schwierig sein, den Konflikt zwischen optimalem Schutz vor Wechselstromkorrosion und ausreichendem kathodischen Korrosionsschutz zu lösen.

Diese Problematik soll anhand einer Erfahrung in England mit einer Ethylenleitung kurz illustriert werden. Die Leitung verläuft durch teilweise sehr niederohmigen Boden und weist erhebliche Wechsellspannungsbeeinflussungen auf. Ursprünglich war die Leitung bei vergleichsweise wenig negativen Einschaltpotentialen geschützt. Der Molchlauf nach fünf Jahren zeigte starke Korrosionsangriffe, welche auf bakterielle Einwirkung zurückzuführen waren. Daraufhin wurden die Einschaltpotentiale stark negativer eingestellt mit der Folge, dass beim erneuten Molchlauf nach weiteren fünf Jahren wieder Korrosionsangriffe detektiert wurden, diesmal aber aufgrund von Wechselstromkorrosion.

Bei der Wahl der Schutzstrategien ist das Pendeln zwischen verschiedenen korrosiven Zuständen unter allen Umständen zu verhindern. Es ist insbesondere zu beachten, dass bei Wechselstromkorrosion damit gerechnet werden kann, dass der Korrosionsangriff mit zunehmender Tiefe langsamer wird und zumindest theoretisch bei einer gewissen Tiefe vollständig stoppt. Im Falle der bakteriellen Korrosion ist dies nachweislich nicht der Fall. Da es zwangsläufig zu Konflikten in Bezug auf die Schutzstrategie kommen wird, muss diese auf jeden Fall zugunsten des für die Wirksamkeit des KKS ausreichenden Einschaltpotentials getroffen werden.

7.3 Probleme bei der Umsetzung

7.3.1 Der Bodenwiderstand

Der Bodenwiderstand ist messtechnisch schwierig zu erfassen und oft jahreszeitlichen Variationen unterworfen. Gleichzeitig hat er eine zentrale Bedeutung. Um die entlang einer Rohrleitung zum Teil erheblichen Schwankungen des Bodenwiderstands zu berücksichtigen,

könnte es angezeigt sein die gemäss Kapitel 6.2.2 gemessenen Werte stets abzurunden. Als mögliches Raster könnten die Werte in Bild 11 dienen.

Grundsätzlich besteht der Vorteil von geringen Bodenwiderständen darin, dass die Erstellung von Erdungsanlagen zum Erreichen einer zulässigen Wechselspannung einfacher ist.

7.3.2 Die Angriffstiefe

Aus den verschiedenen Untersuchungen wird deutlich, dass die zulässige Angriffstiefe einen dominanten Einfluss auf die zulässige Wechselspannung und die Einstellmöglichkeiten des Einschaltpotentials hat. So wird mit zulässigen Angriffstiefen von 1 mm keine, mit 2 mm eine geringfügige und ab 4 mm eine substantielle Erhöhung der zulässigen Beeinflussung bei gleichzeitig negativerer Einstellung des Einschaltpotentials erreicht. Bei der Wahl der zulässigen Angriffstiefe ist zu beachten, dass bereits die kritische Wechselstromdichte von 30 A/m^2 ein sehr konservativer Grenzwert ist.

7.3.3 Fehlstellenfläche

Die Betrachtungen zeigen deutlich, dass es eine kritische Fehlstellenfläche gibt, bei der minimale Wechselspannungen zum Erreichen einer maximal zulässigen Korrosionsangriffstiefe vorliegen. Bei kleineren Fehlstellenflächen wird die Korrosion zwar schneller erfolgen, aber früher stoppen und bei grösseren Fehlstellen wird das Erreichen einer kritischen Stromdichte entsprechend schwieriger. Da die Fehlstellenflächenverteilung an der Rohrleitung nicht bekannt ist, muss die Berechnung der zulässigen Wechselspannungsbeeinflussung zwingend basierend auf der kritischen Fehlstellenfläche erfolgen, welche sich direkt aus der zulässigen Angriffstiefe ergibt.

7.3.4 Fehlstellenfreiheit der Rohrleitung

Bei Fehlstellenortungen sind die kleinsten Fehlstellen zwangsläufig am schwierigsten zu detektieren. Wenn Wechselstromkorrosion ausgeschlossen werden muss ist folglich zu erwarten, dass gerade diejenigen Fehlstellen mit der höchsten Stromdichte nicht lokalisiert werden können. Mit Hilfe des Berechnungsmodells wird nun deutlich, dass dies zwar tatsächlich der Fall ist, dass aber die Wechselstromkorrosion an kleinen Fehlstellen bereits bei geringer Tiefe wieder stoppen wird. Mit dem Zulassen einer maximalen Angriffstiefe wird die Ortung und Reparatur von Fehlstellen eine sinnvolle Schutzmassnahme gegen Wechselstromkorrosion.

In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die Betriebsbedingungen während einer IFO Messung durchaus das Risiko einer akuten Verstärkung des Korrosionsangriffs birgt.

7.3.5 Magnetische Korrosionsprodukte

In den Laborversuchen wurde einerseits gefunden, dass die Korrosionsprodukte zu 100% aus Magnetit bestehen können. Andererseits ist auch bekannt [5], dass die sich bildenden Korrosionsprodukte weitgehend aus Goethit bestehen können. Inwiefern die magnetischen Eigenschaften der Korrosionsprodukte die Detektierbarkeit von Korrosionsangriffen mit Hilfe von magnetinduktiven Molchen beeinflusst ist unklar und könnte weitere Abklärungen erforderlich machen. Sicherlich wirkt sich die starke laterale Ausbreitung des Korrosionsprozesses positiv auf die Erfassung von Korrosionsstellen aus.

7.4 Mögliche Vorgehensweise zur Umsetzung

Für die Umsetzung von Schutzmassnahmen kann die folgende Methodik in Betracht gezogen werden:

1. Messen entlang der Rohrleitung von: Bodenwiderstände, mittlere Wechselspannungen und Einschaltpotentiale
2. Bestimmen der maximal zulässigen Angriffstiefe
3. Identifizieren von Bereichen mit kritischen Zuständen
4. Identifikation von Massnahmen zur Verringerung der Gefährdung.

Aus dem Modell folgt sofort, dass es in verschiedenen Fällen nicht sinnvoll ist die Wechselspannungsbeeinflussung zu verringern. Vielmehr besteht die Lösung in der Anpassung des Einschaltpotentials oder in der Eliminierung von kritischen Fehlstellen.

7.5 Weiteres Vorgehen

Aufgrund der vorliegenden Erkenntnisse kann in vielen Fällen das Risiko von Wechselstromkorrosion relativiert werden. Es gibt aber auch Fälle, welche eine vertiefte Prüfung erfordern. Die vorliegenden Betrachtungen ermöglichen eine verbesserte Bewertung der Problematik der Wechselstromkorrosion. Es wird aber auch in Zukunft wichtig sein die Erfahrungswerte in die Modellvorstellungen einfliessen zu lassen. Dazu soll bei Freilegungen nach Möglichkeit die Methodik in Kapitel 6.2 befolgt werden.

8 Zusammenfassung

Das aufgrund der aktuellen Vorstellungen bezüglich des Mechanismus der Wechselstromkorrosion erarbeitete Modell ist in der Lage, die Diskrepanz zwischen den an Probestreifen 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 auch 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 für den Betrieb kritische Wechselstromkorrosion nur in bestimmten Konfigurationen auftreten kann. Sie zeigen aber auch deutlich, dass es technisch nicht möglich ist Wechselstromkorrosion vollständig zu verhindern. Mit Hilfe der vorliegenden Daten und den aufgezeigten Einflussparametern 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 Wechselspannungsbeeinflussung muss aufgrund des vorliegenden Ansatzes zwingend eine betrieblich zulässige Korrosionsangriffstiefe zugrunde gelegt werden.

9 Abkürzungen und Gleichungen

Abkürzungen

A	Metalloberfläche einer Fehlstelle
A_F	Oberfläche der nicht korrodierten Fehlstelle
A_{krit}	Kritische Fläche der nicht korrodierten Fehlstelle, welche sich aus I_{max} ergibt und zu minimalen zulässigen Wechselfspannungen führt
a_e	Abstand der Bezugselektrode von der Oberfläche einer halbkugelförmigen Fehlstelle. Es wird üblicherweise die Bezugs Erde mit einem Wert von 30 m gewählt.
a	Berechnungsparameter für Gleichung (14) gemäss Tabelle 5
b	Berechnungsparameter für Gleichung (14) gemäss Tabelle 5
b_u	Breite der Unterrostung der Umhüllung bei $q > 2 \cdot I_{max} / d_k$
d	Durchmesser der Fehlstelle
d_k	Durchmesser des Korrosionsangriffs
d_{krit}	Kritischer Durchmesser der Fehlstelle, welche sich aus I_{max} ergibt und zu minimalen zulässigen Wechselfspannungen führt
E_0	Gleichgewichtspotential der Wasserstoffentwicklung
$E_{IR-frei}$	Stahl/Elektrolytpotential ohne den zu Messfehlern führenden IR-Spannungsfall, der durch den Schutzstrom oder einen anderen Strom verursacht wird. Dieser entspricht bei Wechselfspannungsbeeinflussung dem arithmetischen Mittelwert des Stahl/Elektrolytpotential über eine Messdauer von 0.1 Sekunde.
ΔE_F	Beitrag der Faradayrektifikation zu $E_{IR-frei}$.
E_{on}	Einschaltpotential gemessen mit einer Bezugselektrode im Abstand a_e
E_p	Stahl/Elektrolytpotential der Wasserstoffentwicklung ohne den zu Messfehlern führenden IR-Spannungsfall, welcher durch den Schutzstrom oder einen anderen Strom verursacht wird.
f	Faktor der Faradayrektifikation
J_{dc}	Schutzstromdichte
J_0	Austauschstromdichte der Wasserstoffentwicklung
K_k	Tafelsteigung der Wasserstoffentwicklung
l_k	Korrekturfaktor für Gleichung (16) gemäss Tabelle 5
l_{max}	Maximale Lochtiefe
p	Berechnungsparameter für Gleichung (12) gemäss Tabelle 5
pH ₀	Berechnungsparameter für Gleichung (12) gemäss Tabelle 5
q	Quotient aus I_{max} und halbem d_k zur Beschreibung der Geometrie des Korrosionsangriffs

R	Ausbreitungswiderstand der Fehlstelle kreisförmigen Fehlstelle mit Durchmesser d
R _H	Ausbreitungswiderstand einer halbkugelförmigen Fehlstelle mit Durchmesser d
R _k	Korrekturwiderstand zur Anpassung des Ausbreitungswiderstands einer halbkugelförmigen Fehlstelle an eine kreisförmige
U _{ac}	Wechselspannung gemessen mit einer Bezugselektrode im Abstand a _e
x	Abstand von einer halbkugelförmigen Fehlstelle
ρ	spezifischer Bodenwiderstand
ρ _x	spezifischer Bodenwiderstand in einer Halbschale mit Abstand x von der halbkugelförmigen Fehlstelle
ρ _{pH}	spezifischer Bodenwiderstand eines Bodens, welcher getränkt ist mit Natronlauge eines bestimmten pH-Werts
ρ _{pHx}	spezifischer Widerstand einer Halbaschale mit Boden, der getränkt ist mit Natronlauge, im Abstand x von der halbkugelförmigen Fehlstelle

Gleichungen



$$E_{IR-frei} = E_p \quad (3)$$

$$E_{IR-frei} = E_p + \Delta E_F \quad (4)$$

$$J_{dc} = \frac{E_{IR-frei} - E_{on}}{R \cdot A} \quad (5)$$

$$\Delta E_F = f \cdot \frac{U_{ac}}{R \cdot A} \quad (6)$$

$$U_{ac} = R \cdot A \cdot (J_{dc} \cdot R \cdot A - E_p + E_{on}) / f \quad (7)$$

$$A_F = \pi \frac{d^2}{4} \quad (8)$$

$$R = \frac{\rho}{2 \cdot d} \quad (9)$$

$$J_{dc} = J_0 \exp\left(-\frac{(E_p - E_0)}{K_k}\right) \quad (10)$$

$$E_0 = -0.32 - 0.0591 \cdot pH \quad (11)$$

$$pH = pH_0 + p \cdot \log(J_{dc}) \quad (12)$$

$$\rho_x = (\rho_{pHx}^{-1} + \rho^{-1})^{-1} = \left(\left((d + 2x)^2 \cdot \rho_{pH} / d^2 \right)^{-1} + \rho^{-1} \right)^{-1} \quad (13)$$

$$\rho_{pH} = \rho_0 \cdot \exp(a - b \cdot pH) \quad (14)$$

$$R_H = \frac{\rho_{pH} \left(\arctan\left(\sqrt{\rho_{pH} / \rho} \cdot (1 + 2a_e / d)\right) - \arctan\left(\sqrt{\rho_{pH} / \rho}\right) \right)}{d \cdot \pi \cdot \sqrt{\rho_{pH} / \rho}} \quad (15)$$

$$R = R_H + R_k = R_H + \frac{4 \cdot l_k \cdot d \cdot (1/\rho_{pH} + 1/\rho)^{-1}}{d^2 \cdot \pi} \quad (16)$$

$$q = 2 \cdot \frac{l_{\max}}{d_k} \quad (17)$$

$$A = \left(l_{\max}^2 + \frac{(d + 2 \cdot b_u)^2}{4} \right) \cdot \pi \quad (18)$$

$$A = \left(l_{\max}^2 + \left(\frac{l_{\max}}{q} \right)^2 \right) \cdot \pi \quad (19)$$

$$A_{krit} = \frac{d_{krit}^2}{4} \cdot \pi = \left(\frac{l_{\max}}{q} - b_u \right)^2 \cdot \pi \quad (20)$$

10 Literatur

1. M. Büchler, D. Joos, "Minimierung der Wechselstromkorrosionsgefährdung mit aktivem kathodischen Korrosionsschutz", *DVGW - energie/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. G. Heim, G. Peez, "Wechselstrombeeinflussung einer kathodisch geschützten Erdgashochdruckleitung", *3R International* **27**, 345 (1988).
4. B. Meier, "Kontrollarbeiten an der Erdgasleitung Rhonetal", *GWA* **69**, 193 (1988).
5. D. Bindschedler, F. Stalder, "Wechselstrominduzierte Korrosionsangriffe auf eine Erdgasleitung", *GWA* **71**, 307 (1991).
6. G. Heim, G. Peez, "Wechselstrombeeinflussung von erdverlegten kathodisch geschützten Erdgas-Hochdruckleitungen", *gwf*, 133 (1992).
7. D. Funk, W. Prinz, H. G. Schöneich, "Untersuchungen zur Wechselstromkorrosion an kathodisch geschützten Leitungen", *3R International* **31** (1992).
8. B. Leutner, S. Losacker, G. Siegmund, "Neue Erkenntnisse zum Mechanismus der Wechselstromkorrosion", *3R International* **37**, 135 (1998).
9. L. V. Nielsen, B. Baumgarten, P. Cohn, "On-site measurements of AC induced corrosion: Effect of AC and DC parameters", in CEOCOR international Congress, CEOCOR, c/o C.I.B.E., Brussels, Belgium, (2004).
10. 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).
11. 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).
12. 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).
13. M. Büchler, C.-H. Voûte, H.-G. Schöneich, "Kritische Einflussgrößen auf die Wechselstromkorrosion: Die Bedeutung der Fehlstellengeometrie", *3R International* **48**, 324 (2009).
14. 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).
15. M. Büchler, "Beurteilung der Wechselstromkorrosionsgefährdung von Rohrleitungen mit Probeblechen: Relevante Einflussgrößen für der Bewertung der ermittelten Korrosionsgeschwindigkeit", *3R International*, 36 (2013).
16. M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions". (NACE, Houston, TX, 1974).
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-Potentials für die Passivität 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. Dünwald, 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. R. Gregoor, A. Pourbaix, "Detection and assessment of the importance of induced AC corrosion", in CEOCOR 5th international conference, CEOCOR, c/o C.I.B.E., Brussels, Belgium, (2000).
25. M. Büchler, "Korrosion von bahngeerdeter Infrastruktur durch Wechselströme", *3-Länder-Korrosionstagung: Korrosion und Korrosionsschutzmassnahmen von Verkehrsinfrastrukturen: Eisenbahnen, Seilbahnen, Strassen, Tunnel und Brücken* (2012).
26. U. Bette, "Ermittlung des Ausschaltpotentials an ER-Coupons von wechsellspannungsbeeinflussten Rohrleitungen", *3R International*, 44 (2013).
27. I. Ibrahim *et al.*, "On the mechanism of ac assisted corrosion of buried pipelines and its cp mitigation", in IPC2008, p. 64380, ASME, (2008).
28. J. Sebor, L. Simek, "Über elektrolytische Gleichrichtung von Wechselstrom", *Zeitschrift für Elektrochemie* **13**, 113 (1908).
29. F. Fischer, "Übergangswiderstand und Polarisation an der Aluminiumanode, ein Beitrag zur Kenntnis der Ventil- oder Drosselzelle", *Zeitschrift für Elektrochemie* **46**, 869 (1904).
30. Grätz, "Über ein Elektrochemisches Verfahren, um Wechselströme in Gleichströme zu verwandeln", *Zeitschrift für Elektrochemie* **2**, 67 (1897).
31. 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).
32. L. V. Nielsen, "Considerations on measurements and measurement techniques under ac interference conditions", in CEOCOR international Congress 2011 Menthon-Saint-Bernard CEOCOR, c/o SYNERGRID, Brussels, Belgium, (2011).
33. 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).
34. N. G. Thompson, T. J. Barlo, "Fundamental process of cathodically protecting steel pipelines", in Gas Research Conference, Government Institute, Rockville, MD, USA, (1983).
35. M. Büchler, F. Stalder, H.-G. Schöneich, "A new electrochemical method for the detection of ac-corrosion", in CEOCOR 7th international Congress, CEOCOR, c/o C.I.B.E., Brussels, Belgium, (2004).
36. U. R. Evans, in *Passivity and protection.* (Edward Arnold & Co, London, 1946).