# MITTEILUNGEN DES FACHVERBANDES KATHODISCHER KORROSIONSSCHUTZ E.V.

E 13001 F Juni 1999 Nr. 32

## Korrosion und Korrosionsschutz erdverlegter Gashochdruckleitungen – Teil 3

Fachreferat, gehalten von Dr. rer. nat. H. - G. Schöneich, Ruhrgas Aktiengesellschaft, Essen, auf der Jahreshauptversammlung 1998 des Fachverbandes Kathodischer Korrosionsschutz e. V. in Würzburg

Bild 7a zeigt in schematischer Darstellung eine Beeinflussungssituation zwischen einer Rohrleitung und einer Hochspannungsleitung. Bild 7b zeigt eine Wechselstrom-Korrosionsmulde an einer Rohrleitung, die durch eine 50 Hz Drehstrom-Hochspannungsleitung beeinflußt wird.

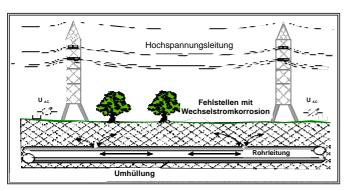


Bild 7a: Schematische Darstellung einer Beeinflussungssituation

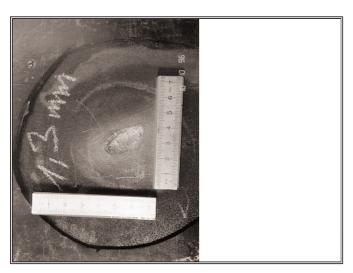


Bild 7b: Beispiel für eine Wechselstrom-Korrosionsmulde

#### 2.3 Spannungsrißkorrosion

Über Spannungsrißkorrosion (SpRK) an Rohrleitungen wurde in jüngster Zeit von kanadischen und russischen Rohrleitungen berichtet /13,14/. Derartige Schäden sind seit vielen Jahren bekannt, und die Ursachen für Rißbildung und Rißfortschritt sind Gegenstand von Untersuchungen /13/. Im folgenden sind

die vermutlich wichtigsten Einflußgrößen für Rißbildung und Rißfortschritt an Gashochdruckleitungen angegeben. Die Empfehlungen für den Schutz der Rohrleitungen gegen Spannungsrißkorrosion basieren auf kürzlich veröffentlichten Ergebnissen /13, 15, 16/.

Es werden drei verschiedene Arten der Rißbildung an Rohrleitungen betrachtet:

- SpRK in Elektrolytlösungen mit Karbonat/Bicarbonat (high pH SpRK)
- SpRK in Elektrolytlösungen mit ungefähr neutralem pH-Wert (near neutral pH SpRK)
- Wasserstoff-induzierte Rißbildung

Bei Rohrleitungsstählen sind in Elektrolytlösungen mit Nitrat, Ammonium oder NaOH weitere Spannungsrißkorrosionsarten bekannt /2/. Diese Korrosionsarten werden hier nicht betrachtet.

#### 2.3.1 High pH Spannungsrißkorrosion

Spannungsrißkorrosion in Medien mit hohem pH-Wert wird auch "Karbonat/Bicarbonat" oder "klassische" Spannungsrißkorrosion genannt. Tab. 5 beschreibt die grundlegenden Eigenschaften der high pH SpRK und die entsprechenden Korrosionsschutzmaßnahmen.

Wichtige Merkmale der high pH Spannungsrißkorrosion sind:

- Die Morphologie des Rißverlaufes zeigt häufig interkristalline Risse und keine abtragende Korrosion an den Rißwänden /13, 14/. In anderen Fällen wurden breit auskorrodierte rißähnliche Gräben gefunden mit interkristallinen Rissen, die am Grund des Grabens beginnen /15, 17/.
- Die mechanische Beanspruchung durch Dehnung (z. B. bei wechselndem Gasdruck), verbunden mit einem kritischen Korrosionssystem (Karbonat/Bikarbonat Elektrolytlösung mit pH ≈ 10 und Ucu/cuso₄ ≈ -0,75V, wird als ausschlaggebend für den Beginn und das weitere Fortschreiten von Rissen betrachtet.

Bild 11 zeigt in schematischer Darstellung die Bedingungen, die zur high pH Spannungsrißkorrosion führen, und ein Beispiel für einen Riß, der durch diese Korrosionsart verursacht wurde (aus Feldversuchen mit Rohrleitungsabschnitten, die mit heißem Wasser wechselnden Druckbelastungen ausgesetzt wurden /17/).

High pH SpRK	Korrosionssystem	Korrosionsschutz	Bemerkungen
Werkstoffe Rohr	Zunder auf der Stahl- oberfläche;	Strahlen der Stahl- oberfläche vor Auf- bringen der Umhül lung	Korrosion Rißart: interkristallin;
Umhüllung	enthaftete Umhüllungen		Korrosion Enthaftung führt zu einer Beeinträchtigung der Wirksamkeit des kathodischen Korrosionsschutzes in der Umgebung einer Fehl- stelle unter der Umhüllung.
Medium	Elektrolytlösung mit Karbonat/Bicarbonat, pH ≈ 10;		Korrosion Das Karbonat/Bikarbonat-Medium ergibt sich aus dem Zusammenwirken von kathodisch erzeugter Natronlauge (NaOH) und Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> ) aus dem Boden oder aus thermisch abgebauten Umhüllungsmaterialien.
Betriebsbe- dingungen	Betriebstemperatur T > 30° C;	Betriebstemperatur T < 30° C;	Korrosion Risse wurden bevorzugt in Rohrleitungsabschnitten mit höheren Betriebstemperaturen hinter Verdichterstationen gefunden.
	Ucu/cuso₄ ≈ - 0.75V;	Kathodischer Korrosionsschutz entsprechend gültiger Normen /2/;	Korrosion und Korrosionsschutz Das Potential Ucu/cuso4 ist das IR-freie Potential an der Phasen- grenze Stahl/Boden.
	Mechanische Spannung im Bereich der Streck- grenze	mechanische Bean- spruchung unterhalb der Streckgrenze;	

Tab. 5: High pH Spannungsrißkorrosion und Korrosionsschutzmaßnahmen

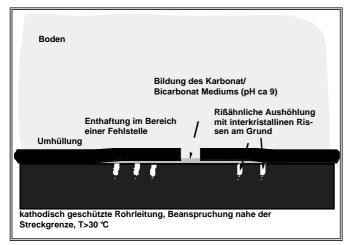


Bild 8a: Bedingungen für das Auslösen und Fortschreiten

Rissen bei high pH Spannungsrißkorrosion (oben)

Bild 8b: Interkristalline Risse, hervorgerufen durch high pH

Spannungsrißkorrosion /17/. (rechts)



#### 2.3.2 Near neutral pH Spannungsrißkorrosion

Diese Korrosionsart wurde ursprünglich als "low pH"-Spannungsrißkorrosion bezeichnet, und erst kürzlich wurde vorgeschlagen, sie in "near neutral pH Spannungsrißkorrosion" umzubenennen. Diese Bezeichnung wird im folgenden verwendet

Tab. 6 beschreibt die grundlegenden Eigenschaften der near neutral pH Spannungsrißkorrosion und die entsprechenden Korrosionsschutzmaßnahmen.

Wichtige Merkmale der near neutral pH Spannungsrißkorrosion sind:

Die metallografische Untersuchung eines Risses zeigt häufig breit auskorrodierte Gräben mit transkristallinen Rissen, die von der untersten Spitze des Grabens ausgehen.

- Near neutral pH Spannungsrißkorrosion ist bislang nicht von Rohrleitungen bekannt geworden, die mit einer Werksumhüllung aus Polyethylen (Zwei- oder Drei-Schichten-System) oder mit einer Epoxidharzumhüllung versehen sind /13/.
- Jeglicher schädigende Einfluß des kathodischen Korrosionsschutzes kann ausgeschlossen werden; die Anwendung des kathodischen Korrosionsschutzes führt zu einem pH-Wert von ca. 9-12. Die Abwesenheit des kathodischen Korrosionsschutzes begünstigt also die near neutral pH Spannungsrißkorrosion.
- Aus dem Blickwinkel des Mechanismus der Wasserstoff-Absorption an der unteren Spitze eines rißähnlichen Grabens betrachtet kann die near neutral pH Spannungsrißkorrosion als eine Art Wasserstoff-induzierte-Rißbildung gelten (vgl. Kap. 2.3.3).

near neutral pH SpRK	Korrosionssystem	Korrosionsschutz	Bemerkungen
Werkstoffe Rohr	Verschiedene Rohrleitungsstähle mit Streckgrenzen zwischen 281 und 483 MPa sind betroffen /13/. Zunderschichten und Verunreinigungen tragen vermutlich zur Rißbildung bei.	Strahlen der Stahl- oberfläche vor Auf- bringen der Umhül- lung	Korrosion Rißart: interkristallin; Korrosion Es wird vermutet, daß plastische Verformung der Oberfläche an einer Rißspitze der wichtigste Grund für den Beginn einer Rißbildung ist.
Umhüllung	enthaftete Umhüllung, die ein Fließen des Grundwassers zwischen Umhüllung und Stahl- oberfläche zuläßt;	Verwendung form- stabiler Umhüllun- gen;	Korrosion Der kathodische Korrosionsschutz ist an der Stahloberfläche unter großflächig enthafteten Umhüllungen nicht wirksam. Die Mehrheit der Schäden wurde an Rohrleitungen beobachtet, die mit Polyethylen-Binden "over the ditch" umhüllt wurden. In einigen Fällen sind Schäden an Asphalt-umhüllten Rohrleitungen aufgetreten /13/.  Korrosionsschutz Formstabile Umhüllungen verhindern das Fließen von Grundwasser zwischen Umhüllung und Stahloberfläche.
Medium	Ein spezifisches Medi um ist nicht erforderlich; die Löslichkeit von CO₂ – und damit die Tempe ratur – spielt möglicher- weise eine Rolle; pH ≈ 5.57.5;		Korrosion Die Löslichkeit von CO2 nimmt mit abnehmender Temperatur des Bodens/Grundwassers zu. Das Medium für near neutral pH Spannungsrißkorrosion kann sich nur nach Beschädigung und Enthaftung der Umhüllung und bei Abwesenheit des kathodischen Korrosionsschutzes entwickeln /13/.Eine kritische Komponente – in Kombination mit mechanischer Beanspruchung oberhalb der Streckgrenze – (z. B. an der Spitze einer rißähnlichen Furche) – ist möglicherweise (atomarer) Wasserstoff, der von einer beliebigen kathodischen Teilreaktion – aber nicht vom kathodischen Korrosionsschutz – herrührt /16/ (s.o.).
Betriebsbe- dingungen	mechanische Spannung, so daß eine Dehnung im plastischen Bereich auftritt freies Korrosionspoten- tial	mechanische Bean- spruchung unterhalb der Streckgrenze; kathodischer Schutz entsprechend /2/	Betriebsdruck, durch Restspannungen vom Herstellungsprozeß oder durch Biegespannungen, die auftreten, wenn eine ovale oder nicht-runde Rohrleitung dem Betriebsdruck ausgesetzt wird

Tab. 6: Near neutral pH Spannungsrißkorrosion und Korrosionsschutzmaßnahmen

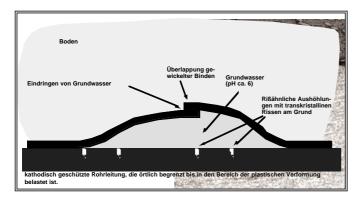


Bild. 9a: Bedingungen für Beginn und weiteren Fortschritt von Rissen durch near neutral pH Spannungsrißkorrosion.



Bild 9b: Breit auskorrodierter Graben durch near neutral pH Spannungsrißkorrosion /18/.

Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e. V. Postfach 6004, 73717 Esslingen PVSt., DPAG, Entgelt bezahlt E 13001

Impressum: Die Mitteilungen des Fachverbandes Kathodischer Korrosionsschutz e.V. werden vom Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e.V., Sitz Esslingen a. N., Postfach 60 04, 73717 Esslingen, Telefon (07 11) 91 99 27 20, Telefax (07 11) 91 99 27 77 herausgegeben und erscheinen vierteljährlich. Der Bezugspreis ist durch den Mitgliedsbeitrag abgegolten. Für den Inhalt verantwortlich: Hans J. Spieth, Postfach 60 50, 73717 Esslingen. Redaktion: Dipl.-Phys. W. v. Baeckmann, Essen, Hans J. Spieth, Esslingen. Für namentlich gekennzeichnete Beiträge trägt der Verfasser die Verantwortung. Nachdruck mit Quellenangabe und Übersendung von zwei Belegexemplaren erwünscht.

#### Literatur

- /2/ Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes; Hrsg. W. v. Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland, 1989
- /13/ Canada, National Energy Board, "Public inquiry concerning stress corrosion cracking on Canadian oil and gas pipelines; report of the inquiry", Calgary, Alberta November 1996
- /14/ D. L. Van Oostendorp, C. M. Lee, G. M. Dowling, C. M. Fowler, I. A. Tychkin, M. L. Dolganov; "Stress corrosion cracking of natural gas pipelines in western Siberia - a case study"; Proceedings of the 9th international conference on corrosion of underground structures, Kosice, 1995
- /15/ W. Schwenk; "Investigation into the cause of corrosion cracking in high pressure gas transmission pipelines"; 3R international 33 (1994) 343 349
- /16/ W. Schwenk; Consideration of cracking of high pressure gas pipelines caused by corrosion; 6th international colloquium on operational reliability of high pressure gas pipelines; Prague, 11/12. März 1997
- /17/ W. Delbeck, A. Engel, D. Müller, R. Spörl, W. Schwenk; "Schutz-maßnahmen gegen interkristalline Spannungsrißkorrosion von Gashochdruckleitungen aus Stahl bei erhöhter Betriebstemperatur"; Werkstoffe und Korrosion 37 (1986) 176-182
- /18/ Ruhrgas AG; unpublished investigations, 1996

Fortsetzung in Folge 33

#### Aus dem Verbandsleben:

### Verleihung der Kuhn-Ehrenmedaille an die Herren Diplomingenieure Alfred Baltes und Günter Rieger





Im Rahmen der Wasserfachlichen Aussprachetagung 99 des DVGW, die am 9. und 10. März 1999 in der Stadthalle Rostock stattfand, erhielten die Herren Diplomingenieure Alfred Baltes und Günter Rieger aus der Hand des Vizepräsidenten Wasser des DVGW, Herrn Prof. Dr. Flinspach, jeweils die vom Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e.V. gestiftete Kuhn-Ehrenmedaille verliehen. Wir gratulieren herzlich.