

Beschreibung zum Forschungsantrag**1. Forschungsthema**

Korrosionsprozesse an kathodisch geschützten Rohrleitungen mit überlagerter Wechselspannung (Wechselstromkorrosion) und Ableitung von Schutzmaßnahmen

2. Wirtschaftliche Relevanz für KMU**2.1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung**

Erdverlegte Rohrleitungen werden typischerweise durch eine Kombination aus einer organischen Umhüllung und kathodischem Korrosionsschutz mit Fremdstrom vor Korrosion geschützt. Die Kriterien für die erfolgreiche Anwendung des kathodischen Schutzes sind dabei über viele Jahre etabliert und in der Normung festgeschrieben [1]. Dennoch kommt es bekanntermaßen immer wieder zu Korrosionsschäden an solchen Stellen, wo Rohrleitungen parallel zu Wechselstromleitungen verlaufen und dadurch einer Wechselspannungsbeeinflussung unterliegen, die dem kathodischen Schutzgleichstrom überlagert ist. Die dadurch ausgelöste sogenannte Wechselstromkorrosion führt dazu, dass Durchbrüche auf kathodisch an sich ausreichend geschützten Rohrleitungen festgestellt werden und deren Integrität gefährden.

Dieses Phänomen ist grundsätzlich seit rund 30 Jahren bekannt, gewinnt jedoch heute im Zuge der Energiewende, die den Neubau oder die Erweiterung von Hochspannungs-Freileitungssystemen erforderlich macht, zunehmend an Bedeutung. Da es hierbei üblich und zum Teil unumgänglich ist, Energietrassen mit längerer Parallelführung von Hochspannungsleitungen und erdverlegten Rohrleitungen auszubilden, kommt es zu einer Zunahme der Wechselstrom-Beeinflussung auf den erdverlegten Anlagen. Dabei gibt es grundsätzlich unter den Experten einhellige Übereinstimmung darüber, dass es sich bei der Wechselstromkorrosion um ein reales Phänomen handelt, das mit Hilfe des Kathodischen Korrosionsschutzes bisher nicht beherrscht werden kann. Der wirtschaftliche Druck für die Betreiber erdverlegter Anlagen ist deshalb groß, diese Form der Korrosion technisch beherrschbar zu machen.

Seit die Wechselstromkorrosion in den Fokus gerückt ist, gibt es im Bereich erdverlegter Anlagen eine umfangreiche Diskussion über deren Ursachen. Um Gegenmaßnahmen ableiten zu können, wurden zahlreiche Feldstudien und Laboruntersuchungen durchgeführt und Variablen abgeleitet, die zur Wechselstromkorrosion an Rohrleitungen beitragen, wie z.B. die Höhe der Wechselspannung und -stromdichte, das Level des kathodischen Schutzes oder der Bodenwiderstand (siehe z.B. [2-7]). Daraus wurden international für den kathodischen Schutz unter Wechselstrombelastung verschiedene Standards oder Handlungsempfehlungen abgeleitet (z.B. [8]). In Deutschland sind hier vor allem DIN EN 50162 [9], DIN EN ISO 18086 [10], DIN EN ISO 15280 [11] und AfK-Empfehlung Nr. 11 [12] mit dem aktuellen Beiblatt [13] zu nennen.

Die bisher formulierten Theorien wurden jedoch auf rein phänomenologischer Basis entwickelt und weisen deshalb mehr oder weniger große Erklärungslücken auf, so dass bis heute kein wirkliches, allgemein anerkanntes Verständnis über die Mechanismen der Wechselstromkorrosion vorliegt. Die bisher abgeleiteten Maßnahmen weisen daher das grundlegende Problem auf, dass sie nicht auf einem wissenschaftlich gesicherten Fundament aufbauen können. Weiterhin sind sie in der Praxis nur schwer umsetzbar, weil die Einhaltung der Schutzkriterien unter Wechselstrombelastung vielfach mit klassischen Schutzmaßnahmen gegen Bodenkorrosion kollidiert. Dies gilt auch für aktuell in Erarbeitung befindliche Empfehlungen einer EFC/CEOCOR-Arbeitsgruppe [14], die deshalb von den Betreibern erdverlegter Anlagen kritisch gesehen werden.

Das vom fkks Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e.V. angeregte Forschungsprojekt verfolgt deshalb das Ziel, die genauen Vorgänge zu ergründen, die an der Oberfläche eines Metalls, welches sich in einem elektrisch leitfähigen Elektrolyten befindet sowie kathodisch geschützt und gleichzeitig durch Wechselspannungen unterschiedlicher Frequenz beeinflusst ist, ablaufen. Auf diesem Wege soll ein wissenschaftlich fundiertes Modell zur Erklärung aller wesentlicher Mechanismen der Wechselstromkorrosion erarbeitet werden. Auf der Basis dieses Modells sollen dann Maßnahmen zum Schutz kathodisch geschützter Anlagen gegen Wechselstromkorrosion sowie neue Messmethoden zur besseren Erkennung einer evtl. vorliegenden Gefährdung derartiger Anlagen durch Wechselstromkorrosion abgeleitet werden.

2.2 Wirtschaftliche Bedeutung der angestrebten Forschungsergebnisse für KMU

Ein zutreffendes Modell zur Beschreibung der Wechselstromkorrosion an erdverlegten kathodisch geschützten Anlagen hätte für KMU folgende wirtschaftliche Vorteile:

- Praktisch alle wichtigen rohrleitungsbasierten Transportleitungen mit PE-Umhüllung (Gasleitungen der öffentlichen Gasversorgung über 16 bar, Ölleitungen und sonstige Gasleitungen, zusammen etwa 100.000 km) sind heutzutage mindestens abschnittsweise wechsellspannungsbeeinflusst. Sie unterliegen deshalb einer signifikanten Gefahr, dass durch Wechselstromkorrosion Schäden an der Rohrleitung entstehen, die aus sicherheits- und/oder umwelttechnischer Sicht unbedingt vermieden werden müssen.
- Ein besseres Verständnis der Wechselstromkorrosion würde Deutschland sowohl aus wissenschaftlicher als auch aus kommerzieller Sicht große Vorteile bringen, da dieses Problem auch international bislang ungelöst ist.
- Die Erkenntnisse dieser Arbeit sollen deshalb in bestehende nationale und internationale Normen zum Thema Wechselstromkorrosion einfließen.
- Das aus der aus ökonomischer und ökologischer Sicht alternativlosen Bündelung von Strom- und rohrleitungsgebundenen Trassen herrührende größte technische Problem der Wechsellspannungsbeeinflussung der Rohrleitungen und damit einhergehend der Wechselstromkorrosion kann gelöst werden, ohne diese Trassenbündelung aus sicherheits- und/oder umweltschutztechnischer Sicht in Frage stellen zu müssen.
- Die aus dem Modell abzuleitenden neuen Schutzkonzepte und Messmethoden können von im Korrosionsschutz tätigen kleinen und mittelständischen Dienstleistungsfirmen im In- und Ausland gewinnbringend angewendet und vermarktet werden.

3. Wissenschaftlich-technischer Ansatz

3.1 Stand der Forschung und Entwicklung

Das Phänomen der Wechselstromkorrosion wurde schon seit Beginn des 20. Jahrhunderts von vielen Autoren thematisiert. Eine Zusammenfassung der Arbeiten bis Beginn des 21. Jahrhunderts gibt der NACE Report aus dem Jahr 2010 [15], ohne jedoch ein klares, allgemein anerkanntes Bild aufzeigen zu können. Konsens war es allerdings bereits bis dahin, dass bei üblichen Wechselstromfrequenzen von z.B. 50 Hz Korrosion auch auf kathodisch geschützten Rohrleitungen ausgelöst werden kann. Berichtet wurde, dass höhere AC-Stromdichten wahrscheinlich auch zu höheren Korrosionsraten am Stahl führen (siehe z.B. [16-18]). Zu Letzteren werden sehr unterschiedliche Werte berichtet, in der Spitze wurden sogar lokale Korrosionsraten von bis zu 10 mm/a insbesondere aus Kurzzeittests abgeleitet [19,20]. Auf der anderen Seite berichtet z.B. Schoeneich Korrosionsraten an vergrabenen Coupons unter Wechselstrom von 1 - 91 A/m² und einem Schutzpotential unter -0.95 V vs. Cu/CuSO₄ von max. 0.02 mm/a [21]. Song et al. schlugen vor, dass bei gegebener AC-Stromdichte die Korrosionsrate mit der Zeit abnimmt und dass abhängig von der Stromdichte auch eine "Inkubationszeit" auftreten kann [18]. Berichtet wird weiterhin, dass der Wechselstromeinfluss umgekehrt proportional zu dessen Frequenz zu sein scheint [22-24]. Ein technischer Konsens zu Ausmaß und Mechanismus der Wechselstromkorrosion erdverlegter Rohrleitungen konnte allerdings aus den zahlreichen in [15] ausgewerteten Arbeiten bis etwa 2007 nicht erzielt werden. Die primäre Schlussfolgerung dieser NACE-Studie ist es daher, dass noch erhebliche Wissenslücken zum fundamentalen Verständnis der Wechselstromkorrosion geschlossen werden müssen.

Aus diesem Grund konnten bis dato auch keine allgemein anerkannten Kriterien für den Schutz vor Wechselstromkorrosion oder Methoden zur Überwachung und Kontrolle abgeleitet werden. Während in Standards und Richtlinien ein moderater Umgang mit dem kathodischen Schutz gefordert wird, um Alkalisierung, damit eine Reduktion des Widerstandes an der Stahloberfläche und damit Korrosion zu vermeiden [11,12], schlagen manche Autoren auch die Anwendung sehr negativer Einschaltpotentiale unter -1100 mV_{Cu/CuSO₄} zum Schutz vor AC-Korrosion vor [25]. Weiterhin wird die Meinung vertreten, dass AC-Korrosion nur dann unter Kontrolle gebracht werden

kann, wenn die Wechselstromdichte unter einem kritischen Wert gehalten werden kann [26]. Der NACE-Standard SP0177 schlägt eine maximal zulässige Wechselspannung von 15 V zur Kontrolle der AC-Korrosion vor [8], während der europäische Standard [11] abhängig vom Bodenwiderstand niedrigere Wechselspannungen zulässt.

Aufgrund des unzureichenden Verständnisses der Wechselstromkorrosion wurden auch in den letzten 10 Jahren zahlreiche weitere Arbeiten durchgeführt. So zeigten z.B. Brenna et al., dass durch eine Absenkung des Potentials unter $-1100 \text{ mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ AC-Korrosion keinesfalls zu verhindern ist sondern gegebenenfalls sogar eine besonders kritische Situation geschaffen wird [27]. Entscheidender scheint die Bedeutung der Wechselstromdichte zu sein. So zeigte Goidanich, dass unter freien Korrosionsbedingungen AC-Stromdichten über 30 A/m^2 einen deutlichen Anstieg der Korrosionsrate an Stahl bewirken [28]. Eine AC-Stromdichte von 10 A/m^2 konnte jedoch bereits die Korrosionsrate unter aeroben wie anaeroben Bedingungen verdoppeln, während mit einer Stromdichte über 500 A/m^2 eine Korrosionsrate über 1 mm/a gefunden werden konnte [28]. Andere Autoren zeigten ebenfalls auf, dass es keinen sicheren theoretischen Grenzwert für die AC-Stromdichte gibt [29]. Weitergehende Betrachtungen wurden in einer aktuellen Dissertation von Elmira Ghanbari angestellt [30]. Sie leitet hierin ab, dass nicht der gesamte Wechselstrom für die Korrosion zum Tragen kommt, sondern ein Anteil für die Umladung der Doppelschicht verbraucht wird und damit nicht zur Steigerung der Korrosionsrate beiträgt. Letztere korreliert hingegen mit dem tatsächlich durch die elektrochemische Phasengrenze hindurch tretenden Strom.

Auch im deutschsprachigen Raum wurden in den letzten Jahren insbesondere unter Federführung des DVGW durch die Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz intensive Untersuchungen durchgeführt. In vorangehenden Untersuchungen hatte Büchler bereits einen AC-Korrosionsmechanismus vorgeschlagen, der auf oszillierenden Potentialveränderungen am Stahl beruht [31]. Er postuliert dabei, dass in Gegenwart von Wechselstrom die kontinuierliche Bildung und Auflösung der Passivschicht während der anodischen Halbwelle (Metalloxydation) und der negativen Halbwelle (Reduktion des Passivoxids zum Eisenhydroxid) zur Korrosion des Metalls führt. Bezüglich des kathodischen Teils wird damit auf einer Arbeit von Schmuki auf-

gebaut, der bei Potentialzyklen im Alkalischen mit einer Frequenz im mHz-Bereich Redox-Prozesse in der Passivschicht in-situ nachweisen konnte [32]. Auf dieser Basis sollte eine Behinderung der Passivschichtbildung ebenso die Wechselstromkorrosion unterdrücken wie eine Vermeidung der Passivschichtauflösung. Letzteres sollte durch eine Begrenzung der Schutzstromdichte unter 1 A/m^2 oder eine Wechselstromdichte unter 30 A/m^2 erreicht werden können, was wiederum möglich sein sollte, wenn das Einschaltpotential im Bereich von $-1.2 \text{ V}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ und die Wechselspannung kleiner als 15 V ist. Grundannahme ist allerdings auch hier, dass der komplette anodische Strom in die Metallauflösung fließt, was den Erkenntnissen in [30] widerspricht. Weiterhin können die Ergebnisse von Schmuki sicher nicht auf die in der technischen Nutzung relevanten Frequenzen von $16,7$ und 50 Hz übertragen werden.

Die im Labor abgeleiteten Kriterien wurden in drei groß angelegten Feldversuchen mit Probeblechen an Rohrleitungen überprüft [33-35]. Dabei wurden aus den Ergebnissen der Feldmessungen induktiv Erklärungsmuster abgeleitet und das postulierte Modell fortentwickelt. So wurde zunächst erneut abgeleitet, dass die Stromdichte der wesentliche Parameter für den Korrosionsprozess sei, wiederum ohne Unterscheidung der Strombeiträge zu den verschiedenen Phasengrenzprozessen. Auf der Basis sich wiederholender Passivschichtbildung und -auflösung werden theoretische Korrosionsraten von bis zu 70 mm pro Jahr abgeleitet, die es so in der Praxis an erdverlegten Anlagen nicht gibt. In der Praxis festgestellt werden bereits nach wenigen Jahren Korrosionsstellen begrenzter Tiefe (abhängig von der Gleichstrombelastung und dem Bodenwiderstand), welche u.U. kein weiteres Wachstum zeigen. Büchler begründet dies zunächst mit einer unvollständigen Bildung/Auflösung der Passivschicht je Zyklus, postuliert aber später, dass Wechselstromkorrosion mit der Zeit von alleine aufhöre und nur bei dünnwandigen erdverlegten Objekten überhaupt zu einem Durchbruch führen könne [34]. Neu eingeführt wird im Laufe der Feldstudien auch eine Betrachtung, dass während der kathodischen Halbwelle eine Polarisation der Stahloberfläche bis in die Immunität erfolge, wie sie auch in [12] eingegangen ist. Der Passivfilm werde dabei elektrochemisch reduziert und in eine poröse Rostschicht umgewandelt. Im darauffolgenden anodischen Zyklus bilde sich ein neuer Passivfilm unter der nicht schützenden porösen Rostschicht.

Sämtliche Überlegungen von Büchler gehen zunächst von thermodynamischen Gleichgewichts-Daten in Form des Pourbaix-Diagramms, also von der Betrachtung quasi-stationärer Zustände, aus. Der Einfluss der Elektrodenkinetik der vorliegenden dynamischen Prozesse wird weitgehend außer Acht gelassen. Erst in der letzten Phase der Feldversuche wurde das Modell um Betrachtungen zum Einfluss des Bodenwiderstandes erweitert [35]. Weiterhin ist festzuhalten, dass sämtliche Modellvorstellungen zu den Phasengrenzreaktionen nicht verifiziert wurden. Untersuchungen zu den Vorgängen auf einer Stahloberfläche, die sich in einer Elektrolytlösung unter Wechselfeldspannungseinfluss von 50 Hz oder 16.7 Hz befindet, fehlen bislang vollständig. Demnach bleibt jegliche mechanistische Vorstellung im Bereich der Vermutung. So ist auch bislang unklar, ob die postulierten Oberflächeneffekte eine Frequenzabhängigkeit zeigen, was auch die genannten Studien nicht eindeutig beantworten können. Insgesamt sind noch erhebliche Informationsdefizite bezüglich der wissenschaftlichen Interpretation der beobachteten Phänomene zu konstatieren.

Aus den genannten Defiziten ergibt sich ein dringender Bedarf für die gesamte Branche, zu einem besseren Verständnis der Mechanismen der Wechselstromkorrosion auf wissenschaftlich fundierter Basis zu kommen. Das Problem stellt sich einerseits als gravierend dar, andererseits ist für die Einleitung technisch wirksamer und wirtschaftlich vertretbarer Maßnahmen zum Schutz gegen Wechselstromkorrosion der aktuelle Wissensstand mit zu hohen Unsicherheiten behaftet. Dennoch werden, getriggert von den vorhandenen Studien, derzeit intensive Diskussionen um die Veränderung der Schutzkriterien für den kathodischen Schutz erdverlegter Rohrleitungen geführt (siehe z.B. [36]), denen ohne weitere Untersuchungen nicht fundiert begegnet werden kann.

3.2 Arbeitshypothese

3.2.1 Forschungsziel

Abgeleitet aus den Unzulänglichkeiten der in 3.1 beschriebenen bisherigen Erkenntnisse und Theorien ist es das Ziel des vorliegenden Vorhabens, ein fundamentaleres Verständnis der Mechanismen der Wechselstromkorrosion unter Berücksichtigung der Kinetik der Elektrodenreaktionen und der Vorgänge in der Deckschicht zu erlan-

gen. Daraus sollen schlussendlich angepasste Schutzmaßnahmen respektive Schutzkriterien abgeleitet werden können.

3.2.2 Angestrebte Forschungsergebnisse

Im Sinne des Forschungszieles werden folgende Forschungsergebnisse angestrebt:

- Eine mechanistische Beschreibung der Vorgänge an der Metalloberfläche unter kathodischem Korrosionsschutz mit und ohne Wechselspannungsbeeinflussung soll durch grundlegende Untersuchungen ermöglicht werden.
- Es soll ein vollständiges Modell zur Beschreibung der Mechanismen der Wechselstromkorrosion an in Elektrolyten befindlichen und wechselspannungsbeeinflussten kathodisch geschützten Objekten abgeleitet werden.
- Aus der Modellbeschreibung heraus sollen Verfahrensweisen zur Vermeidung von Wechselstromkorrosion entwickelt werden.
- Aus der Modellbeschreibung heraus sollen Messverfahren zur Beurteilung der Gefährdung durch Wechselstromkorrosion an in elektrisch leitfähigen Elektrolyten befindlichen und wechselspannungsbeeinflussten kathodisch geschützten Objekten abgeleitet werden.

3.2.3 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Aus dem bisherigen Mangel eines geschlossenen Verständnisses der an wechselspannungsbeeinflussten kathodisch geschützten Objekten stattfindenden Korrosionsprozesse ergibt sich der innovative Charakter des vorliegenden Forschungsansatzes. Mit Hilfe eines vollständigen Modells zur Beschreibung der Mechanismen der Wechselstromkorrosion, welches zum ersten Mal auch die tatsächlichen Prozesse in der Deckschicht auf der Stahloberfläche und deren Einfluss auf die Elektrodenkinetik abbildet, wird es möglich sein, zielgerichtet technisch wirksame und wirtschaftlich darstellbare Schutzmaßnahmen zu entwickeln und in der Praxis einzusetzen. Weiterhin werden neue Mess- und Beurteilungsverfahren entwickelt werden können, mit deren Hilfe eine mögliche Gefährdung eines Schutzobjektes deutlich zuverlässiger als bisher bewertet werden kann. Dies ist für die bisherigen Modelle, die auf thermodynamischen Gleichgewichtsdaten beruhen, nicht zuverlässig gegeben.