

*Vorstand und Geschäftsführung des
Fachverbandes Kathodischer Korrosionsschutz e.V.
wünschen allen Mitgliedern und Freunden des Verbandes
ein gesegnetes Weihnachtsfest
und ein erfolgreiches Jahr 1999.*

Korrosion und Korrosionsschutz erdverlegter Gashochdruckleitungen – Teil 1

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

Zusammenfassung

Dieser Beitrag beschreibt die bekannten Arten der Außenkorrosion an erdverlegten Gashochdruckleitungen. Es werden betrachtet: Korrosion durch Belüftungselemente, Kontaktelemente und Streustrom, Wechselstromkorrosion, high- und near neutral pH Spannungsrißkorrosion und Wasserstoff-induzierte Rißbildung. Dazu wird ein Konzept verwendet, bei dem das gesamte Korrosionssystem, bestehend aus Werkstoffen (Rohr, Umhüllung), Medium (Boden, Grundwasser, etc.) und Betriebsbedingungen (Temperatur, mechanische Spannungen, kathodischer Korrosionsschutz, Beeinflussung etc.) berücksichtigt wird. Die geeigneten Korrosionsschutzmaßnahmen werden jeweils angegeben. Die Betrachtungen können auf die Außenkorrosion von Rohrleitungen zum Transport beliebiger Produkte übertragen werden.

1 Einleitung

Erdverlegte Gashochdruckleitungen unterliegen einer Korrosionsgefährdung. Das Ergebnis der elektrochemischen Korrosionsreaktion zeigt sich als Materialverlust; entweder als flächenhafter Angriff oder in der Bildung von Mulden. In seltenen Fällen werden rißartige Schäden gefunden, bei denen der Materialverlust eine untergeordnete Rolle spielt.

Die moderne Korrosionsschutztechnik bietet die geeigneten Gegenmaßnahmen zu jeder bekannten Korrosionsart an. Die Korrosionsschutzmethoden beinhalten die Werkstoffauswahl, den Betrieb innerhalb der Auslegungsgrenzen und Auswahl und Aufbringung der Umhüllungen. Weiterhin gehören dazu der kathodische Korrosionsschutz und dessen Überwachung während des Betriebes der Rohrleitung.

Dieser Beitrag beschreibt die bekannten Korrosionsarten, denen erdverlegte Gashochdruckleitungen ausgesetzt sind. Er beschäftigt sich mit der Außenkorrosion und betrachtet niedriglegierte Stähle mit einer Streckgrenze bis zu 670N/mm². Für jede Korrosionsart wird das auslösende Korrosionssystem mit immer gleicher Systematik und mit Bezug auf die wichtigsten Einflußgrößen beschrieben. Diese betreffen die Werkstoffe (Stahlqualität, Umhüllung), das Medium (Boden, Grundwasser etc.) und die Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Gleich- oder Wechselstrombeeinflussung, kathodischer Korrosionsschutz etc.).

Weiterhin werden die Korrosionsschutzmaßnahmen zur Reduzierung der Korrosionsgeschwindigkeit auf technisch vernachlässigbare Werte angegeben.

2 Korrosionsarten und Korrosionsschutzmaßnahmen

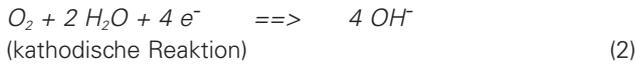
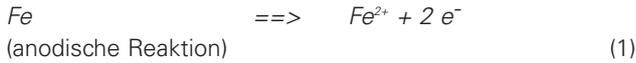
Eine Systematisierung der bekannten Korrosionsarten kann wie folgt durchgeführt werden:

- Korrosion durch anodische Gleichströme:
 - Belüftungselement (2.1.1),
 - Kontaktelement (2.1.2),
 - Streustrom (2.1.3)
- Korrosion durch Wechselströme (2.2)
- Spannungsrißkorrosion
 - high pH-Spannungsrißkorrosion (2.3.1),
 - near neutral pH-Spannungsrißkorrosion (2.3.2),
 - Wasserstoff-induzierte Rißbildung (2.3.3)

2.1 Korrosion durch anodische Gleichströme

Die Korrosion erdverlegter Rohrleitungen kann – bei Abwe-

senheit äußerer Ströme – im allgemeinen dem Sauerstoff-Korrosionstyp zugeschrieben werden. Dabei ist Sauerstoff das Oxidationsmittel im Korrosionsmechanismus. Die anodische und kathodische Reaktion sind:



wobei die Elektronen für die Sauerstoffreduktion aus der Eisenoxidation resultieren. Wegen der guten Leitfähigkeit des Stahls und des umgebenden Bodens können die Umhüllungsbeschädigungen (Fehlstellen), an denen die anodischen und kathodischen Reaktionen ablaufen, getrennt und weit voneinander entfernt sein. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist im allgemeinen in der Größenordnung von 0,1 mm/a.

Bild 1 zeigt schematisch die Stromdichte-Potentialkurve von Stahl im Erdboden. Bei $J_c = 0$ und $U = U_R$ wird die Korrosionsgeschwindigkeit durch die Diffusion des Sauerstoffs im Medium kontrolliert. Bei anodischer Polarisation ist die Stromdichte ein Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit, die als Funktion des Potentials exponentiell ansteigt.

Der zusätzliche (zur Korrosionsgeschwindigkeit bei $J_{cp} = 0$) Massenverlust Δm durch anodische Polarisation mit $I = J \cdot A$ (A ist die Fläche der Fehlstelle) kann mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes bestimmt werden:

$$\Delta m = \frac{M I t}{z F} \quad (3)$$

wobei M die Molmasse, z die Wertigkeit, F die Faraday Konstante und t die Zeit ist. Es ist nützlich zu wissen, daß im Falle von Eisen ($m = 9,1 \text{ kg}$ beträgt, wenn $I = 1 \text{ A}$ und $t = 1 \text{ a}$ (ein Jahr) ist oder daß $w_{int} = 1,12 \text{ mm/a}$ bei $J = 1 \text{ A/m}^2$ ist (w_{int} – integrale Abtragungsgeschwindigkeit). Anodische Polarisation kann durch Belüftungselemente, Kontaktelemente oder Streuströme hervorgerufen werden.

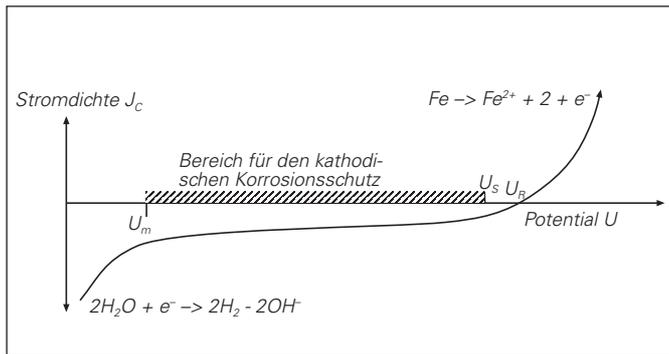


Bild 1: Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potentialkurve von Stahl im Boden. U_s ist das Schutzpotential (Potentialkriterium) für den kathodischen Korrosionsschutz. U_m bezeichnet den Beginn der Wasserstoffentwicklung. Die nahezu konstante Stromdichte zwischen U_s und U_m ist die Mindeststromdichte J_{cpt} , die für den kathodischen Korrosionsschutz erforderlich ist.

Bild 2 zeigt die Ergebnisse von Messungen der Korrosionsgeschwindigkeit in Elektrolytlösungen, die Grundwasser simulieren. Sie wurden mit verschiedenen Gasen (O_2 , N_2 oder CO_2)

gespült /1/. Es wird belegt, daß die Korrosionsgeschwindigkeit eine exponentielle Funktion des Potentials ist und daß eine Restkorrosionsgeschwindigkeit von ungefähr $10 \mu\text{m/a}$ in Betracht gezogen werden muß, wenn das Potential gleich oder negativer als das Schutzpotential ist. Für das Schutzpotential gilt: $U_s < -0,75 \text{ V}$ bei Sauerstoffreichen Elektrolytlösungen, $U_s < -0,85 \text{ V}$ bei Stickstoffreichen (d.h. Sauerstoffarmen) Elektrolytlösungen und $U_s < -0,95 \text{ V}$ im Falle Kohlendioxid-reicher Elektrolytlösungen.

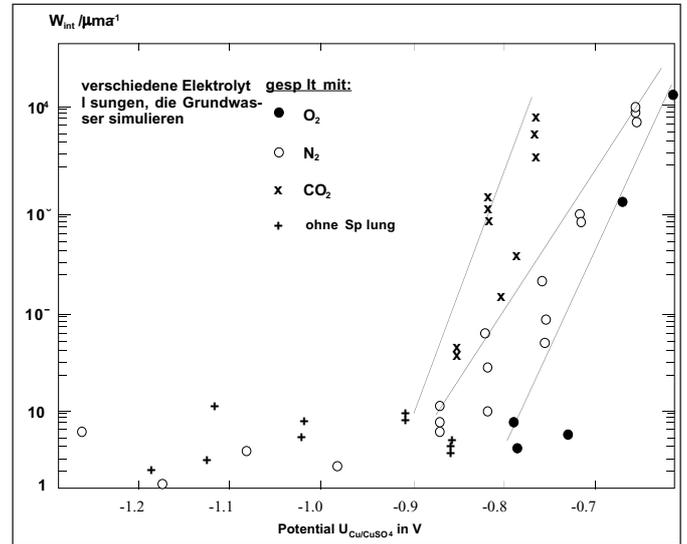


Bild. 2 Korrosionsgeschwindigkeit als Funktion des Potentials in Elektrolytlösungen, die verschiedene Böden und Grundwasser simulieren /1/.

Die Gleichstromdichte J_c in einer kreisförmigen Fehlstelle mit einem Durchmesser d kann abgeschätzt werden unter Berücksichtigung des Polarisationswiderstandes R_p , des Widerstandes in der Fehlstelle R_1 und des Ausbreitungswiderstand R_2 .

$$J_{DC} = \frac{4 (U_{ein} - U_{IR-frei})}{\pi (R_p + R_1 + R_2) d^2} \quad (4)$$

$$\text{mit } R_p = \frac{4 r_p}{\pi d^2}; \quad R_1 = \frac{4 l p_2}{\pi d^2}; \quad R_2 = \frac{p_1}{2d}; \quad (5)$$

Dabei ist U_{ein} das Potential der Rohrleitung gegen Bezugserde, $U_{IR-frei}$ das IR-freie Potential der Stahloberfläche in einer Fehlstelle, p_1 der spezifische Bodenwiderstand in der Umgebung der Fehlstelle, p_2 der spezifische Bodenwiderstand in der Fehlstelle, d der Durchmesser der Fehlstelle, l die Dicke der Umhüllung und r_p der spezifische Polarisationswiderstand.

Bei anodischer Polarisation kann der Polarisationswiderstand R_p gegenüber R_1 und R_2 vernachlässigt werden. Bei kathodischer Polarisation ist r_p zwischen 1 und $1000 \Omega\text{m}^2 /2$. Die Stromdichte steigt mit abnehmendem Durchmesser der Fehlstelle, wenn die übrigen Parameter konstant bleiben.

2.1.1 Belüftungselement

Tabelle 1 beschreibt die grundlegenden Eigenschaften der Korrosion durch Belüftungselemente.

Beispiele für die Korrosion durch Belüftungselemente sind:

- Die Kombination von Fehlstellen, von denen ein Teil mit belüftetem Boden in Kontakt ist (z.B. in Sand) und der andere Teil mit unbelüftetem Boden (z.B. in Lehm); an den korrodierenden Fehlstellen werden im unbelüfteten Boden

häufig sulfatreduzierende Bakterien gefunden, die hier ein optimales, d.h. sauerstoffreies, Medium vorfinden /3/.

- Die Korrosion in Spalten, in denen ein Sauerstoff-Konzentrationsgradient zwischen dem äußeren (hohe Sauerstoff-Konzentration) und dem inneren Teil (niedrige Sauerstoff-Konzentration) des Spaltes besteht; die

Korrosionsgeschwindigkeit im Spalt wird beschleunigt durch die Verminderung des *pH*-Wertes durch die Gegenwart von Chlorid (*Cl*⁻) und die Hydrolyse von Wasser mit der daraus folgenden Bildung von Salzsäure (*HCl*). Dieses Prinzip wird in Bild 3 dargestellt.

Belüftungssystem	Korrosionssystem	Korrosionsschutz	Bemerkungen
Werkstoffe Rohrleitung Umhüllung	alle Rohrleitungsstähle; alle Umhüllungen	 z. B. Umhüllungen auf Basis von Polyolefinen, Bitumen oder Epoxidharzen /4/;	 Korrosion Die Korrosionsgeschwindigkeit liegt in der Größenordnung von 0.1 mm/a. Korrosion Die Umhüllung ist entweder beschädigt (Fehlstelle) oder von der Stahloberfläche abgelöst und von Grundwasser unterwandert. Korrosionsschutz Gut haftende oder formstabile Umhüllungen, die im Falle einer Enthftung – höchstens das Eindringen eines dünnen Feuchtigkeitsfilm zulassen, sollen für den Korrosionsschutz zum Einsatz kommen.
Medium	Böden und Grundwasser mit ungefähr neutralem <i>pH</i> -Wert, in denen sich Sauerstoff-Konzentrationsgradienten ausbilden können.	Das Medium soll frei sein von Promotoren für die Wasserstoff-Absorption des Stahls (ist in natürlichen Böden immer gewährleistet).	 Korrosion Korrosion tritt an den Fehlstellen auf, die mit dem Boden in Kontakt sind, der die geringere Sauerstoffkonzentration aufweist. Korrosion und Korrosionsschutz Die Konzentrationen von Salzen wie NaCl, KCl, CaCO ₃ nehmen Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit; sie beeinträchtigen aber nicht die Wirksamkeit des kathodischen Korrosionsschutzes.
Betriebsbedingungen	Besondere Betriebsbedingungen sind nicht erforderlich.	Kathodischer Korrosionsschutz /1, 2, 5/	

Tab. 1: Korrosion und Korrosionsschutz bei Belüftungselementen

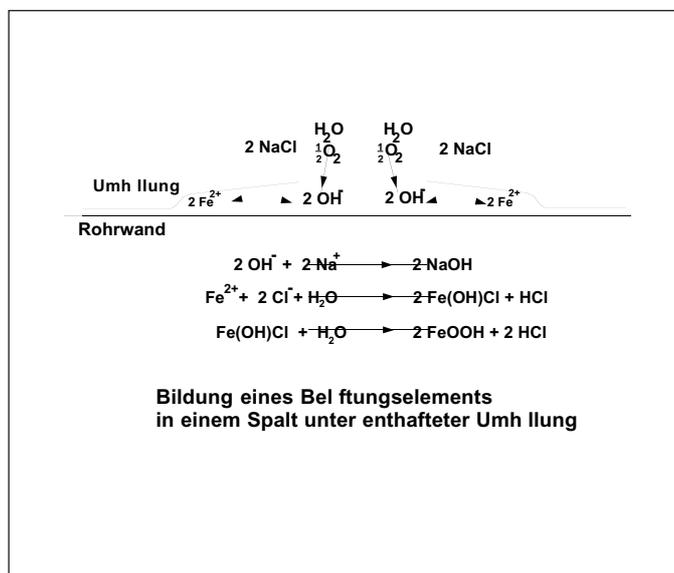


Bild 3: Bildung eines Belüftungselementes in einem Spalt unter einer enthfteten Umhüllung. Das Korrosionselement wird stabilisiert durch einen Gradienten des *pH*-Wertes zwischen den anodischen und kathodischen Bereichen.

- Korrosion unter großflächig enthfteten Umhüllungen kann ebenfalls der Ausbildung von Belüftungselementen zugeschrieben werden. Entsprechende Schäden werden häufig an Rohrleitungen gefunden, die nach unzureichender Reinigung der Rohroberfläche „over the ditch“ mit minderwertigen Binden umhüllt wurden. Grundwasser dringt in Lücken zwischen Binde und Rohr ein und fließt entlang der Falten oder der zeltartigen Aufwölbung an der Rund-, Längs- oder Spiralschweißnaht. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird bestimmt durch den Austausch des Grundwassers, d.h. durch den Antransport des

Sauerstoffs, und möglicherweise auch durch seine CO_2 -Konzentration. Zunderschichten, die vom Herstellungsprozess her auf der Rohroberfläche verblieben sind, können höhere Korrosionsgeschwindigkeiten verursachen, weil sie eine wirksame Kathode im Belüftungselement darstellen.

Bild 4a zeigt in schematischer Darstellung ein Belüftungselement, das durch Fehlstellen auf dem Rohrscheitel und der Rohrsohle gebildet wird; Bild 4b zeigt ein Beispiel für eine Korrosionserscheinung, die durch diese Korrosionsart verursacht wurde.



Bild 4a: Schematische Darstellung eines Belüftungselements



Bild 4b: Korrosionserscheinung durch Belüftungselemente

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 6004, 73717 Esslingen, Telefon (07 11) 91992720, Telefax (07 11) 91992777 herausgegeben und erscheinen vierteljährlich. Der Bezugspreis ist durch den Mitgliedsbeitrag abgegolten. Für den Inhalt verantwortlich: Hans J. Spieth, Postfach 6050, 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:

- /1/ W. Schwenk, Elektrochemischer Korrosionsschutz erdverlegter Rohrleitungen als Maßnahme zur Werterhaltung und zur Anlagensicherheit; 3R international 29 (1990) 586 – 593
- /2/ Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes; Hrsg. W. v. Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland, 1989
- /3/ S. Grobe, W. Prinz, H.-G. Schöneich, J. Wingender; Einfluß sulfatreduzierender Bakterien auf den kathodischen Korrosionsschutz; Materials and Corrosion, 47 (1996) 413
- /4/ prEN 10285 Steel tubes and fittings for on and offshore pipelines – External three layer extruded polyethylene based coatings; draft;
- prEN 12086 Steel tubes and fittings for on and offshore pipelines – External three layer extruded polypropylene based coatings; draft;
- prEN 12087 Steel tubes and fittings for on and offshore pipelines – External fused polyethylene based coatings; draft;
- prEN 12068 Cathodic protection – external organic coatings for the corrosion protection of buried or immersed steel pipelines used in conjunction with cathodic protection - Tapes and shrinkable materials; draft;
- /5/ prEN 12954; Cathodic protection of buried or immersed metallic structures - General principles; draft;

Fortsetzung in Folge Nr. 31

Zu guter Letzt

Nichtstun ist besser als mit vieler Mühe nichts schaffen.

Laotse

Am 23. Oktober 1998 verschied

Herr Oberingenieur Gerhard Reuter

an seinem 82. Geburtstag.

Herr Reuter erhielt 1985 die Kuhn-Ehrenmedaille verliehen.

Wir werden sein Andenken in Ehren halten.