Ulrich Bette, Dr. Markus Büchler und Dr. Ashokanand Vimalanandan

Taschenbuch für den kathodischen Korrosionsschutz

10. Auflage

Vulkan Verlag

PipeMon+®

Integrität und Sicherheit

Echtzeiterkennung von Beschädigungen an Leitungen durch Bagger

Weitere Informationen unter:

PipeMon+
www.pipemonplus.com

OGE

Taschenbuch für den kathodischen Korrosionsschutz

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über **www.dnb.de** abrufbar.

Taschenbuch für den kathodischen Korrosionsschutz, 10. Auflage, 2022

ISBN: 978-3-8027-3515-8 (Print)

ISBN: 978-3-8027-3516-5 (eBook)

© 2022 Vulkan-Verlag GmbH
Friedrich-Ebert-Straße 55, Essen, Deutschland
Telefon: +49 201 82002-0, Internet: www.vulkan-verlag.de

Projektmanagement: Nico Hülsdau, Vulkan-Verlag GmbH, Essen

Lektorat: Nico Hülsdau, Vulkan-Verlag GmbH, Essen

Herstellung: Nilofar Mokhtarzada, Vulkan-Verlag GmbH, Essen
Satz: e-Mediateam Michael Franke, Bottrop
Druck: mediaprint solutions GmbH, Paderborn

Das Werk einschließlich aller Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Nutzen Sie das Können der KKS-Pioniere.

- Planung und Engineering
- Wartungs-, Intensiv- und IFO-Messungen
- Hochspannungsbeeinflussungs-Berechnungen (HSB)
- Datenferninspektion (DFI)
- KKS-Messtechnik
- Sachverständigenleistungen
- Forschung und Entwicklung

Steffel KKS GmbH
Im Bulloh 6 • D-29331 Lachendorf
Tel: 05145 9891-0 • www.steffel.com

Steffel

Ulrich Bette, Markus Büchler
Ashokanand Vimalanandan

Taschenbuch für den kathodischen Korrosionsschutz

10. Auflage

Vulkan Verlag

röbo

Kathodischer Korrosionsschutz (KKS)

- Instandhaltung, Überwachung und Reparaturen von KKS-Anlagen
- Messtechnische Untersuchungen an kathodisch geschützten Systemen
- Bewertung von Messdaten und Erstellung von Prüfberichten
- Planung und Errichtung von Anodenanlagen

und:

Elektro-, Mess- und Regeltechnik

Schaltschrankbau

Geräteprüfung nach DGUV Vorschrift 3

Kabelfehlerortung und Montage

RöBo GmbH, Nordhorn

Tel. 0 59 21 / 97 37 0 • www.roebo.de • info@roebo.de

Vorwort

Zur Vermeidung von Leckagen durch Außenkorrosion an erdverlegten Rohrleitungen und Behältern hat sich die Anwendung des kathodischen Korrosionsschutzes bewährt. Da Rohrleitungen und Behälter auch zum Transport und zur Lagerung von wassergefährdenden Flüssigkeiten dienen, ist der kathodische Korrosionsschutz im weitesten Sinne eine Maßnahme des Umweltschutzes. Aber auch aus Gründen der Werterhaltung wird der kathodische Korrosionsschutz eingesetzt, weil durch den Einsatz dieses Schutzverfahrens die Kosten für Reparaturarbeiten erheblich gesenkt werden können.

In der Meerestechnik, bei Stahlbetonbauwerken, zum Innenschutz von Wasserbehältern und Chemieanlagen ist er ebenfalls ein bewährtes und wirtschaftliches Schutzverfahren.

Die Einrichtung des kathodischen Schutzes erfordert spezifische Voruntersuchungen, eine gründliche Planung, Auslegung und Konstruktion der Schutzanlagen. Zur Bewertung von Messungen und zur Dimensionierung von Schutzanlagen sind Tabellen und Darstellungen zweckmäßig, aus denen die entsprechenden Planungswerte entnommen werden können. Diese Angaben finden sich mit kurzen Erläuterungen in dem vorliegenden Taschenbuch. Ausführlichere Erläuterungen enthalten das „Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes“, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, die DVGW-Arbeitsblätter und AfK-Empfehlungen.

Das Taschenbuch entstand aus den seit über 65 Jahren an der Technischen Akademie Wuppertal e. V. durchgeführten

Seminaren „Kathodischer Korrosionsschutz unterirdischer Anlagen“. Aufbauend auf die vorherigen Ausgaben wurde die 10. Auflage komplett überarbeitet und dem neuesten Stand der Korrosionsschutztechnik angepasst.

Ulrich Bette,
Markus Büchler
Ashokanand Vimalanandan

Ihr zuverlässiger Partner im Bereich kathodischer Korrosionsschutz und Elektrotechnik!

Kathodischer Korrosionsschutz (KKS) sowie Komplexe Anlagen (LKS)

- Beratung
- Entwicklung
- Planung und Konstruktion
- Montagen jeglicher KKS Komponenten
- Messungen
  - Intensivmessung und IFO-Messung
  - Polarisationsstrommessung und Porenprüfung
  - Überwachungsmessung
  - Fehlersuche im KKS/LKS System
  - Beeinflussungsmessung
  - Tafelpotentialmessung, Caprockmessung
- KKS Schulungen
- Dokumentation und Analysen
- Fernüberwachung von Schutzanlagen und Messstellen
- Lieferung von Installationsmaterialen und Messequipment sowie Software für den kathodischen Korrosionsschutz

Zertifizierungen

- DVGW GW 11:2013 in A.2 und A.3
- DIN EN ISO 9001:2015 und SCC^{P}
- DIN EN ISO 14555 und GW 15
- DIN EN ISO 15257 Grad 1- 4 in 5.2
- Fachbetrieb nach WHG

Vitalis
KKS & Elektrotechnik
Service GmbH
Borsigstraße 21
D - 49716 Meppen
Tel. + 49 (0) 59 31 / 49 69 339
Fax + 49 (0) 59 31 / 49 69 338
Mail kontakt@vitalis-schulz.com

Wir VITALISieren Ihr System.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort 7

1. Elektrochemische Grundlagen der Korrosion und des kathodischen Korrosionsschutzes 21

1.1 Allgemeine Korrosionsvorgänge 21
1.2 Korrosion durch galvanische Elementbildung 27
1.3 Korrosion durch Streuströme 40
1.4 Wechselstromkorrosion 42
1.5 Korrosion von Stahl in Beton 47

2. Passiver Korrosionsschutz 51

2.1 Einleitung 51
2.2 Grundlagen der Haftung und Oberflächenvorbereitung 54
2.3 Umhüllungsarten 56
2.3.1 Werksumhüllungen 56
2.3.2. Nachumhüllungen 62
2.3.3 Umhüllungssysteme für besondere mechanische Belastungssituationen 73
2.4 Umhüllungsprüfungen 74

3. Messtechnik 81

3.1 Potentialmessung 81
3.1.1 Potential und Stromdichte an Fehlstellen der Rohrumhüllung 84
3.1.2 Ausschaltpotentialmessung 87

3.1.3 *Bestimmung des IR-freien Potentials* 90
3.1.4 *Intensivmessung* 95
3.1.5 *Potentialmessung an Messproben* 97
3.1.6 *Beeinflussungsmessungen* 99
3.2 Rohrstrommessung 109
3.2.1 *Bestimmung der mittleren Schutzstromdichte und des Umhüllungswiderstands* 115
3.2.2 *Ortung von Kontakten mit Fremdinstallationen (Fremdkontakte)* 116
3.3 Widerstandsmessungen 118
3.3.1 *Messung des spezifischen Bodenwiderstands* 118
3.3.2 *Messung des Ausbreitungswiderstands* 123
3.3.3 *Nachweis der elektrischen Trennung* 124
3.3.4 *Hinweise zu Messungen mit Wechselstrom-Messbrücken* 126
3.4 Hinweise zu Messungen unter Wechselspannungsbeeinflussung 131
3.5 Fernüberwachung 133

4. Kathodische Schutzanlagen 137
4.1 Allgemeines 137
4.2 Kathodischer Schutz mit galvanischen Anoden 138
4.3 Kathodischer Schutz mit Fremdstrom 143
4.4 Kathodische Schutzgleichrichter 147
4.5 Fremdstromanoden 151
4.5.1 *Widerstände von Einzelanoden* 158

Aktiver und passiver Korrosionsschutz

G.A. Kettner GmbH • Kapellenstraße 22 - 24 • 65606 Villmar
Tel. 0 64 82 / 91 31 - 0 • info@kettnergmbh.de
www.kettnergmbh.de

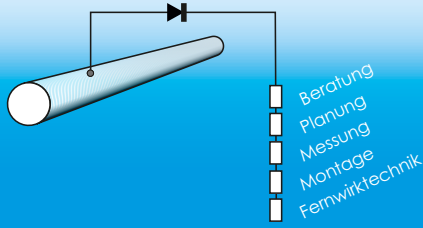
4.5.2 *Widerstandsfaktor bei Parallelschaltung mehrerer Anoden* 162
4.5.3 *Anodischer Spannungstrichter* 164
4.6 Wirtschaftliche Anodenzahl 169
4.7 Kosten des kathodischen Schutzes für Rohrleitungen 170

5. Unterirdische Anlagen und Anlagen in Böden 173

5.1 Allgemeines 173
5.2 Kathodischer Korrosionsschutz von Rohrleitungen 176
5.2.1 *Kathodischer Schutzbereich von Rohrleitungen* 176
5.2.2 *Planung des kathodischen Korrosionsschutzes für Rohrleitungen* 183
5.2.3 *Konstruktive Maßnahmen* 190
5.2.4 *Kathodischer Korrosionsschutz für Verteilungsnetze im Stadtgebiet* 201
5.2.5 *Kathodischer Schutz im Einflussbereich von gleichstrombetriebenen Bahnen* 204
5.3 Kathodischer Schutz von Lagerbehältern, Tankstellen und Tanklägern 209
5.3.1 *Lagerbehälter* 212
5.3.2 *Tankstellen* 213
5.3.3 *Tankläger* 215
5.3.4 *Beurteilung der Korrosionsgefahr* 223
5.3.4.1 Spezifischer Bodenwiderstand und Homogenität des Erdbodens 224

Maurmann GmbH

Kathodischer Korrosionsschutz



Kathodischer Korrosionsschutz
Schutz vor Wechselstromkorrosion
Berührungsschutzmaßnahmen

Rohrleitungen · Industrieanlagen · Behälter

Hombergstraße 33c · D-45549 Sprockhövel
+49 (23 24) 90 00 03 · info@maurmann.com
www.maurmann.com

5.3.4.2 Objekt/Boden-Potential und Streustromeinflüsse 225
5.3.4.3 Ausbreitungswiderstand 226
5.4 Kathodischer Korrosionsschutz komplexer Anlagen 226
5.5 Kathodischer Korrosionsschutz für Bohrlochverrohrungen 235

6. Hochspannungsbeeinflussung 243
6.1 Personenschutz 245
6.2 Wechselstromkorrosion 254
6.3 Verringerung der induzierten Wechselspannung durch Erdung 258
6.4 Schutzmaßnahmen gegen unzulässig hohe Berührungsspannungen 264
6.5 Schutzmaßnahmen gegen Wechselstromkorrosion 268
6.5.1 Abgrenzeinheiten 269
6.5.2 Wechselstrom-Kompensationsanlage 270
6.5.3 Einbau von Isolierstücken 272
6.5.4 Anpassung des kathodischen Schutzes 273
6.5.5 Reparatur von Umhüllungsfehlstellen 274

7. Metallische Anlagen in Meeresnähe 275
7.1 Allgemeines 275
7.2 Galvanische Anoden im Meerwasser 279
7.3 Fremdstromanlagen 284
7.4 Kathodischer Schutz von Offshore-Rohrleitungen 287

Kathodischer Korrosionsschutz

Ronschke

Planung, Installation, Überwachung
für Tankanlagen, Rohrleitungen und
Sonderbauwerke wie
Offshore und Innenschutz

Ronschke GmbH · Dieselstr. 7 · 30890 Barsinghausen
Tel. +49 5105 66495-20 · info@ronschke.de

Mitglied im Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e.V.
Zertifizierungen: DVGW GW11 / SCC^{P} / DIN EN ISO 9001
Fachbetrieb nach WHG

8. Anlagen aus Stahlbeton 291

8.1 Kathodischer Schutz von Stahl im Beton 291
8.2 Elektrochemische Realkalisierung 295
8.3 Elektrochemische Choridentfernung 297

9. Innere Oberflächen von metallischen Behältern 299

9.1 Allgemeines 299
9.2 Galvanische Anoden 305
9.3 Fremdstromanoden 307
9.4 Innenschutz emaillierter Speicher-Wassererwärmer 312

10. Begriffe 315

11. Literatur 331

Bücher 331
DVGW-Arbeitsblätter 331
ÖVGW-Richtlinien 333
AfK-Empfehlungen 333
SGK-Richtlinien 334
Deutsche Normen 335
Internationale Normen 338
Europäische Normen 339
Normenstelle Schiffs- und Meerestechnik (NSMT) 343
NACE-Standards: National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas 343
British Standards 344

Zur Information:
Zurückgezogen bzw. durch andere Normen ersetzt *344*
Fachveröffentlichungen (chronologisch) 347

12. Stichwortverzeichnis 367

Inserentenverzeichnis 370

1. Elektrochemische Grundlagen der Korrosion und des kathodischen Korrosionsschutzes

1.1 Allgemeine Korrosionsvorgänge

Korrosion wird generell als messbare Veränderung eines Werkstoffs durch Reaktion mit seiner Umgebung bezeichnet. Diese Veränderung führt dabei zu einer Beeinträchtigung der Funktion des betroffenen Bauteils. Im Zusammenhang mit im Erdboden vergrabenen Strukturen bezieht sich diese Definition primär auf die elektrochemische Reaktion des Werkstoffs in einer wässrigen Umgebung mit dem Oxidationsmittel Sauerstoff.

Dieser elektrochemische Korrosionsvorgang läuft in zwei getrennten Teilreaktionen ab:

- Zum einen wird Sauerstoff reduziert:
  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (1.1)
- Zum anderen erfolgt die anodische Metalloxidation. Dabei gibt das Metallatom Elektronen ab, wird aus der Gitterstruktur herausgelöst und geht als positiv geladenes Ion in die Wasserphase (Elektrolyten) über. Bezogen auf Eisen lautet die anodische Teilreaktion:
  $2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^-$ (1.2)

Die bei der anodischen Metalloxidation abgegebenen Elektronen fließen im Metall zu den Orten, an denen die kathodische Teilreaktion nach Gleichung (1.1) abläuft. Bei diesem Korrosionsprozess wird Eisen im gleichen Maße abgetragen wie Sauerstoff reduziert wird. Das heißt, dass die Anzahl der bei der Oxidationsreaktion freiwerdenden

Elektronen genauso groß ist wie die Anzahl der bei der Reduktionsreaktion umgesetzten Elektronen.

Dieser Zusammenhang ist in **Bild 1.1** mit Hilfe der Pfeile gezeigt. Ein Korrosionsprozess wird dabei als aus dem Metall austretender Pfeil dargestellt. Demgegenüber zeigt ein in das Metall eintretender Pfeil eine Sauerstoffreduktion an. Aufgrund der Homogenität der Mischelektrode bestehend aus Sauerstoffreduktion und Eisenoxidation kommt es weder zu einem Elektronenfluss im Metall noch zu einem Ionenfluss im Elektrolyten. Die kathodisch gemäß Gleichung (1.1) gebildeten Hydroxydionen werden durch die gemäß Gleichung (1.2) anodisch gebildeten sauren Eisenkorrosionsprodukte neutralisiert. In erster Näherung verschiebt sich der pH-Wert bei homogener Korrosion auf der Mischelektrode daher nur geringfügig.

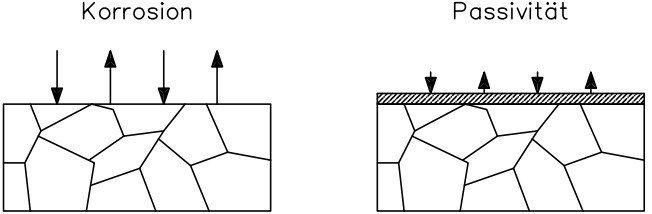


Bild 1.1: Auf der Stahloberfläche homogen ablaufende elektrochemische Reaktionen

Im Zusammenhang mit Korrosion ist es wichtig, dass die Korrosionsbeständigkeit keine Werkstoffeigenschaft ist. Vielmehr ergibt sie sich aus der Wechselwirkung des Werkstoffs mit dem Umgebungsmedium, der elektrischen Verbindung zu weiteren Bauteilen, den Betriebsbedingungen des Systems,

den mechanischen Spannungen und nicht zuletzt aus der Bauteilgeometrie.

Dieser Zusammenhang kann anhand von Stahl veranschaulicht werden. In feuchtem Erdboden zeigt Stahl erheblichen Korrosionsabtrag, während Stahl in feuchtem Beton eine nahezu unbeschränkte Nutzungsdauer aufweist. Dies ist in der alkalischen Betonporenlösung mit einem pH-Wert von ca. 13 begründet, welche die Bildung eines Passivfilms auf der Stahloberfläche ermöglicht. Durch diese nur wenige Atomlagen dicke Oxidschicht wird die Oxidation des Eisens entsprechend Gleichung (1.2) nahezu vollkommen unterbunden. In Bild 1.1 ist dieser Effekt durch die bedeutend geringere Pfeillänge auf dem passiven Stahl dargestellt. Die schützende Wirkung des Passivfilms beruht dabei auf dem hohen Widerstand für die Migration der an der Metalloberfläche gebildeten Eisenionen in den Elektrolyten.

Die Oxidationsreaktion entsprechend Gleichung (1.2) wird nicht nur durch den pH-Wert des Umgebungsmediums sondern auch durch das Potential an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt bestimmt. So kann die Reaktion erst ablaufen, wenn das Metall/Elektrolyt-Potential positiver als das Gleichgewichtspotential dieser Reaktion ist. Dieses Gleichgewichtspotential errechnet sich aus der Nernst-Gleichung. Wird von einer Temperatur von 25 °C ausgegangen und das Potential auf eine Kupfer-Kupfersulfat-Elektrode bezogen, errechnet sich das Gleichgewichtspotential der Reaktion 1.2 zu:

$$E_{Me} = E_0 + \frac{0{,}059\ V}{z} \cdot \log\left(\frac{c(Me^{z+})}{c_0}\right) \qquad (1.3)$$

E_{Me} Metall/Elektrolyt-Potential in V_{CSE}, bezogen auf eine Kupfer-Kupfersulfat-Elektrode

E_0	Potential des Metalls in V_{CSE} bezogen auf eine Kupfer-Kupfersulfat-Elektrode entsprechend der elektrochemischen Spannungsreihe (−0,79 V_{CSE} für Eisen)
z	Wertigkeit des Metalls (2 für Fe^{2+})
$c(Me^{z+})$	aktuelle Metallionenkonzentration in mol l^{-1}
c_0	1 mol l^{-1}

Der für den Korrosionsprozess relevante Zusammenhang zwischen Potential und pH-Wert wird anhand des Pourbaix-diagramms beschrieben. In **Bild 1.2** ist dieses für Eisen bei einer Fe^{2+}-Konzentration von 10^{-6} mol l^{-1} dargestellt. Die horizontale Grenzlinie zwischen dem Bereich der Immunität und der Korrosion errechnet sich direkt aus Gleichung 1.3. Es folgt sofort, dass in neutraler und saurer Umgebung bei Potentialen, die positiver sind als diese Grenzlinie, Korrosion auftreten muss. Es folgt aber auch, dass bei pH 13 die Bildung eines schützenden Passivfilms möglich ist, welcher zur guten Korrosionsbeständigkeit von Stahl in Beton führt. Wie die einleitende Diskussion zeigt, muss gleichzeitig mit der Reaktion 1.2 die Sauerstoffreduktion gemäß Gleichung (1.1) ablaufen. Das Gleichgewichtspotential dieser Reaktion errechnet sich entsprechend der Nernst-Gleichung wie folgt:

$$E_{O2} = 0{,}92\ V_{CSE} - 0{,}059\ V \cdot pH \qquad (1.4)$$

Diese Grenzlinie ist ebenfalls in Bild 1.2 für die Sauerstoffentwicklung eingetragen. Daraus folgt sofort, dass Eisen in neutraler Umgebung bei Anwesenheit von Sauerstoff korrodieren muss, da der Sauerstoff das Potential der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche stark in positiver Richtung verschiebt. Das Mischpotential, das sich bei der Überlagerung der Reaktionen 1.1 und 1.2 ergibt, wird als Korrosions-

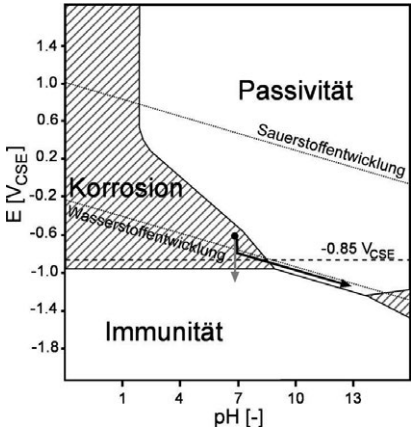


Bild 1.2: Pourbaixdiagramm mit dem Zusammenhang zwischen pH-Wert und Potential für eine Fe^{2+}-Konzentration von 10^{-6} mol l^{-1}; der schwarze Pfeil stellt die Verhältnisse bei Konzentrationspolarisation und der graue Pfeil jene bei Aktivierungspolarisation dar

potential bezeichnet. Dessen Wert ist in hohem Maße von der Elektrolytzusammensetzung, der Deckschichtbildung und der Sauerstoffdiffusion abhängig.

Das Pourbaixdiagramm ermöglicht grundsätzliche Aussagen über die zu erwartenden Reaktionen und die Bildung von stabilen Passivfilmen auf der Metalloberfläche in Abhängigkeit vom Potential und pH-Wert. Diese thermodynamische Betrachtung erlaubt aber keine Aussage über die zu erwartenden Korrosionsgeschwindigkeiten. Aussagen zur Korrosionsgeschwindigkeit sind nur basierend auf der Kinetik

möglich. Die entsprechenden Zusammenhänge sollen im Folgenden am Beispiel der Flächenkorrosion von Eisen im Boden erläutert werden.

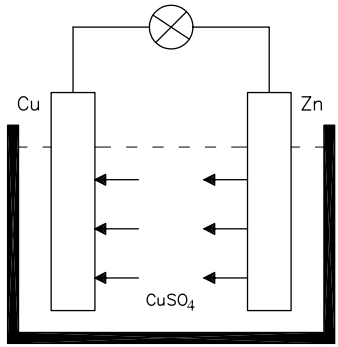
Die Flächenkorrosion ergibt sich in jenen Fällen, in denen der Werkstoff entsprechend dem Pourbaixdiagramm Korrosion zeigt. Dabei bildet sich kein schützender Passivfilm und das Mischpotential ist durch den Sauerstoffgehalt zu positiv, als dass Immunität vorliegen könnte. Bei Flächenkorrosion laufen die Sauerstoffreduktion und die Eisenoxidation parallel auf der Oberfläche ab. Dabei kommt es zu einem mehr oder weniger gleichmäßigen Metallabtrag. Lokale Konzentrationsunterschiede an gelösten Ionen im Erdboden können zu gewissen lokalen Variationen der Abtragsgeschwindigkeit führen, sodass sich der Korrosionsangriff oft auch muldenförmig ausbildet. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird im Wesentlichen durch die Diffusion von Sauerstoff an die Metalloberfläche bestimmt. Je schneller Sauerstoff an die Metalloberfläche diffundiert, umso positiver wird das Potential der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche und entsprechend schneller läuft die Korrosionsreaktion ab. Unter gewissen Umständen können bei Flächenkorrosion aber durchaus akzeptable Nutzungsdauern erreicht werden, wie die bis zu 120 Jahre Nutzungsdauer von Rohrleitungen aus Eisenwerkstoffen zeigt. Dies ist eine Folge der sich bildenden Deckschichten aus Korrosionsprodukten, die den Sauerstofftransport behindern und die Korrosionskinetik stark verlangsamen.

Oft werden aber bedeutend höhere Korrosionsgeschwindigkeiten an im Erdboden vergrabenen Strukturen beobachtet. Unter ungünstigen Umständen können diese durchaus im Bereich von Millimetern pro Jahr liegen, was zu entspre-

chend schnellem Versagen der betroffenen Anlagen führt. Typischerweise wird diese Korrosionsbeschleunigung durch die Bildung von galvanischen Elementen verursacht.

1.2 Korrosion durch galvanische Elementbildung

Die galvanische Elementbildung kann am einfachsten mit Hilfe des gebräuchlichsten Anwendungsbeispiels erläutert werden: der Batterie. Zur Veranschaulichung der Analogie sollen die relevanten Prozesse kurz diskutiert werden. Beim Eintauchen von Zink und Kupfer in einen gemeinsamen Elektrolyten, z. B. eine Kupfersulfatlösung, kommt es aufgrund der unterschiedlichen Potentiale der beiden Werkstoffe zu einem Stromfluss und zum Ablauf von elektrochemischen Reaktionen (**Bild 1.3**). Diese haben in der vorliegenden Konfiguration zur Folge, dass Kupferionen in der kathodischen



$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Bild 1.3: Galvanisches Element durch Verbindung von Kupfer und Zink in einer Kupfersulfatlösung

Teilreaktion auf der Kupferplatte abgeschieden werden, während das Zink durch Korrosion abgetragen wird. Der Korrosionsstrom kann in Batterien technisch genutzt werden. Sobald alles Zink wegkorrodiert ist, kommt der Stromfluss zum Erliegen und die Batterie ist entladen. Dies ist folglich eine der alltäglichsten Formen eines Korrosionsschadens. Der Korrosionsprozess des Zinks kann stark verlangsamt werden, indem die metallische Verbindung zwischen dem Zink und dem Kupfer unterbrochen, das heißt der Verbraucher entfernt wird. Alternativ kann auch der Elektrolyt entfernt werden.

In Analogie zur Batterie bildet sich auch ein galvanisches Element, wenn Eisen mit Kupfer elektrisch und elektrolytisch verbunden wird. Die Elementbildung ist die Folge der unterschiedlichen Korrosionspotentiale der beiden Werkstoffe, die sich in Wechselwirkung mit Sauerstoff und dem Umgebungsmedium einstellen.

In **Tabelle 1.1** sind einige ausgewählte Beispiele für Korrosionspotentiale aufgeführt.

Tabelle 1.1: Korrosionspotentiale von verschiedenen Werkstoffen

Metall	**Korrosionspotential [V_{CSE}]**
Kupfer	−0,2
Stahl im Beton	−0,2
Stahl in belüftetem Boden	−0,4
Stahl im nicht belüfteten Boden	−0,7
Zink	−1,0

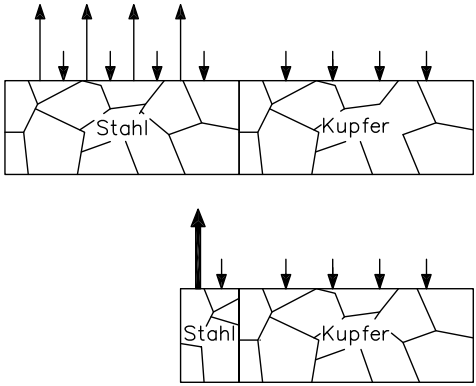


Bild 1.4: Beschleunigte Korrosion durch galvanische Elementbildung

Durch elektrische und elektrolytische Verbindung von Bauteilen mit unterschiedlichem Potential kommt es zur Bildung eines sogenannten galvanischen Elements. Dabei laufen die beiden elektrochemischen Reaktionen nicht mehr parallel auf derselben Oberfläche ab, sondern es kommt zu deren räumlichen Auftrennung. Der Effekt ist in **Bild 1.4** für die Kombination von Stahl und Kupfer dargestellt. Da die Sauerstoffreduktion auf der gesamten metallischen Oberfläche abläuft, die Korrosionsreaktion aber auf den Stahl begrenzt ist, beschleunigt sich die ursprüngliche Korrosionsgeschwindigkeit w_0 des Stahls. Dieser Effekt wird umso ausgeprägter, je kleiner der Anteil der unedlen Stahloberfläche im Verhältnis zur edleren Kupferoberfläche ist. Die tatsächlich vorliegende Korrosionsgeschwindigkeit w

kann vereinfachend nach Gleichung (1.5) aus dem Flächenverhältnis abgeschätzt werden:

$$w = w_0 \cdot \frac{A_K}{A_A} \tag{1.5}$$

A_K Fläche des kathodischen Bereiches

A_A Fläche des anodischen Bereiches des Korrosionselements

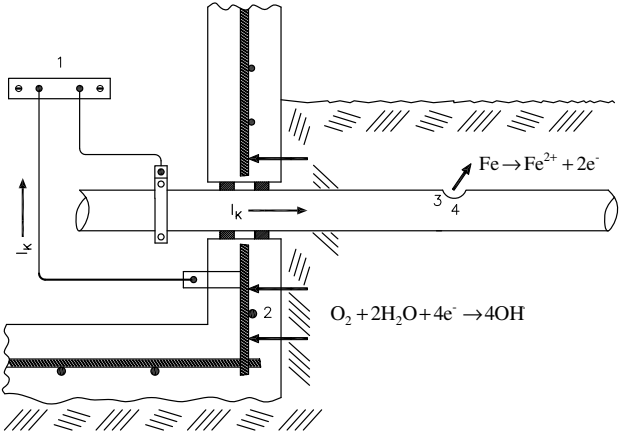
Ein extremer Fall eines galvanischen Elements ist die elektrische Verbindung zwischen einer in nicht belüftetem Boden vergrabenen Stahlleitung mit einem Fundamenterder (siehe **Bild 1.5**). Gemäß Tabelle 1.1 ergibt dies eine Spannungsdifferenz von ca. U = 0,5 V. Der in diesem Fall fließende Korrosionsstrom I_{korr} hängt in erster Näherung von der Spannungsdifferenz und der Summe der Ausbreitungswiderstände der Fehlstelle in der Rohraußenumhüllung und des Fundamenterders ab:

$$I_{korr} = \frac{U}{R_A + R_E} \tag{1.6}$$

R_A Ausbreitungswiderstand der Fehlstelle in der Rohraußenumhüllung

R_E Ausbreitungswiderstand des Fundamenterders

In der Regel ist der Ausbreitungswiderstand des Fundamenterders vernachlässigbar klein gegenüber dem Ausbreitungswiderstand der Fehlstelle, sodass sich der Korrosionsstrom aus der Spannungsdifferenz und dem Ausbreitungswiderstand der Fehlstelle ergibt. Die in diesen Fällen fließenden Korrosionsströme können im Bereich von mehreren hundert Milliampere liegen. Dabei können Abtragsgeschwindigkeiten von bis zu 1 mm a^{-1} auftreten. Die durch diese Elementbildung



1 HES/PAS
2 Fremdkathode
3 Fehlstelle in der Rohraußenumhüllung
4 Korrosionsangriff

Bild 1.5: Schematische Darstellung der Korrosionsprozesse bei Verbindung einer Stahlrohrleitung mit einem Fundamenterder

verursachte Korrosion führt typischerweise innerhalb von 10 bis 40 Jahren zum Durchbruch der Rohrleitung. In gewissen ungünstigen Fällen von großen Betonfundamenten und qualitativ gut umhüllten Rohrleitungen mit kleinen Fehlstellen kann der Schaden bereits nach zwei Jahren auftreten. Ohne Bildung von galvanischen Elementen kann demgegenüber mit diesen Werkstoffen im Idealfall eine Nutzungsdauer von 80 bis 120 Jahren erreicht werden.

Tabelle 1.2: Elektrochemische Werte einiger Gebrauchsmetalle im Erdboden

Bezeichnung	Zeichen	Maßeinheit	Cu	Pb	Fe (Stahl)	Zn	Mg	Al
Standardpotential (H_2-Elektrode)	E^0	V	0,34	–0,13	–0,47	–0,76	–2,38	–1,66
Korrosionspotential im Erdboden gemessen mit Cu/$CuSO_4$-Elektrode	U_{CSE}	V	–0,2 ... 0,1	–0,6 ... –0,4	–0,7 ... –0,4	–1,1 ... –0,9	–1,6 ... –1,4	–1,2 ... –1,0
Spannung gegen kathodisch geschütztes Eisen (-0,85 V)	U	V	0,9	0,4	0,3	–0,2	–0,6	–0,2
Massenverlust pro Jahr bei 1 A (elektrochemisches Äquivalent)	μ_k	kg A^{-1} a^{-1}	10,4	34	9,1	10,7	4	3
lineare Abtragsrate bei 1 A m^{-2}	w_l	mm a^{-1}	1,2	3	1,16	1,5	2,3	1,1
gewichtsbezogene Stromkapazität	l_g	Ah kg^{-1}	–	–	960	820	2200	2980
volumenbezogene Stromkapazität	l_v	Ah dm^{-3}	–	–	7800	5840	3840	8050
praktischer Ausnutzungsgrad	η	%	80	80	50	90	50	85
Elektrodenmasse für 10 Jahre bei 0,1 A	M	kg	–	–	20	12	8	3,7
Dichte	ρ_S	kg dm^{-3}	8,8 ... 8,9	11,3	7,87	7,1	1,74	2,7
spezifischer Widerstand	ρ	Ω mm^2 m^{-1}	0,017	0,21	0,15	0,06	0,043	0,028

Da der Korrosionsstrom direkt mit dem Korrosionsabtrag nach Gleichung (1.2) verknüpft ist, kann aus dem Zeitintegral des Stroms der Materiallabtag nach dem faradayschen Gesetz berechnet werden:

$$\Delta m = \frac{M \cdot I_{korr} \cdot t}{F \cdot z} \qquad (1.7)$$

Δm Massenverlust
M Molare Masse, z. B. M_{Fe} = 55,84 g mol^{-1}
F Faraday-Konstante, F = 96 485 As mol^{-1}
z Wertigkeit des Kations
t Zeit

Aus Gleichung (1.7) folgt, dass ein Stromaustritt von 1 A in einem Jahr zu einem Massenverlust von 9,13 kg führt. Bezieht man diesen Materialabtrag auf eine Fläche von 1 m^2, erhält man die lineare Abtragsrate w. Sie beträgt für Eisenwerkstoffe w_{Fe} = 1,16 mm · A^{-1} · a^{-1}. Dies entspricht einem Volumenabtrag von 1,16 dm^3. Wenn man berücksichtigt, dass bei lokalem Angriff bereits 1 cm^3 zu einem Durchbruch führen kann, so erkennt man die große Gefahr, die durch galvanische Elementbildung hervorgerufen wird. In **Tabelle 1.2** sind u. a. die elektrochemischen Äquivalente und linearen Abtragsraten für weitere Metalle angegeben.

Aus dem Vergleich der Korrosionspotentiale in Tabelle 1.1 wird klar, dass nicht nur die elektrische Verbindung von Stahl mit Kupfer oder mit Stahl in Beton zur Bildung eines galvanischen Elements führt. Wenn eine Rohrleitung über weite Strecken in einer gut belüfteten Sandbettung verlegt ist und auf einem kurzen Abschnitt in schlecht belüftetem Lehm liegt, führt dies zu einer Spannungsdifferenz von ca. 0,3 V, die ebenfalls einen beschleunigten Korrosionsabtrag an der Rohrleitung

im Lehm bewirkt. Es muss also geschlossen werden, dass die galvanische Elementbildung an längsleitfähigen, im Erdboden vergrabenen Strukturen kaum verhindert werden kann, da immer mit unterschiedlichen Korrosionspotentialen aufgrund von unterschiedlichen Bodenbeschaffenheiten zu rechnen ist. Diese Potentialdifferenzen führen zwangsläufig zu einem Stromfluss und damit zu einem beschleunigten Korrosionsabtrag.

Im Gegensatz zur Korrosion auf der homogenen Elektrode gemäß Bild 1.1 kommt es bei der galvanischen Korrosion zu relevanten Konzentrationsveränderungen an der Metalloberfläche. Diese haben zur Folge, dass an der Kathode der pH-Wert ansteigt und an der Anode der pH-Wert absinkt. Bei galvanischer Korrosion sind zwei unterschiedliche Arten von Polarisation relevant:

Aktivierungspolarisation: Diese ist die Folge der elektrischen sowie elektrolytischen Verbindung der beiden Metalle mit unterschiedlichem Korrosionspotential. Der Stromfluss und die Verschiebung des Potentials der beiden Elektroden erfolgt sofort mit der Verbindung.

Konzentrationspolarisation: Mit fortschreitender Korrosion kommt es zu einer Veränderung der Ionenkonzentration an den Elektrodenoberflächen. Insbesondere verändern sich die Metallionenkonzentration, der pH-Wert und die Sauerstoffkonzentration. Im Gegensatz zur Aktivierungspolarisation erfordert die Veränderung der Konzentration an der Elektrodenoberfläche Zeit.

Die Bedeutung der lokalen Konzentrationsveränderung für den Korrosionsschutz lässt sich deutlich am Beispiel eines galvanischen Elements unter heterogener Belüftung entsprechend **Bild 1.6** darstellen. In einem Wassertropfen auf

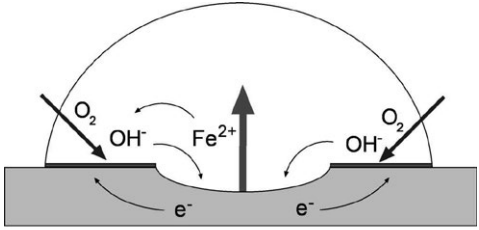


Bild 1.6: Schematische Darstellung des Tropfentests von Evans, der aufgrund der heterogenen Belüftung zu einem lokal erhöhten pH-Wert im Randbereich und zur Passivierung führt

einer Stahloberfläche bewirken die unterschiedlichen Diffusionsstrecken für Sauerstoff eine Erhöhung des pH-Werts im Randbereich des Tropfens, während in der Mitte eine erhöhte Korrosion und Absenkung des pH-Werts auftreten. Dieser ursprünglich von Evans beschriebene Effekt wurde von Pourbaix wie folgt zusammengefasst: „Wenn ein Stück Eisen in eine praktisch neutrale ungepufferte Lösung eingetaucht wird, welche in einem Bereich belüftet (Tropfenrand) und in einem anderen Bereich nicht belüftet (Tropfenmitte) ist, wird eine Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit in dem belüfteten Bereich festgestellt, wobei ein Stromfluss zwischen diesen Bereichen auftritt. Aufgrund des durch die Sauerstoffreduktion erhöhten pH-Werts, werden die belüfteten Bereiche passiviert und die nicht belüfteten Bereiche werden nicht passiviert."

Aus dieser Schilderung folgt sofort, dass für einen wirksamen kathodischen Korrosionsschutz ein Stromeintritt an allen Fehlstellenoberflächen erforderlich ist. Mit dem

Stromeintritt wird zunächst Sauerstoff verbraucht und das Potential entsprechend dem schwarzen Pfeil in Bild 1.2 bis zur Wasserstoffentwicklung gemäß Gleichung (1.8) abgesenkt. Mit den im KKS typischen Schutzstromdichten im Bereich von 0,1 A m^{-2} ist keine relevante Verschiebung des IR-freien Potentials kathodisch von der Wasserstoffentwicklung möglich. Da mit dem Stromeintritt gemäß Gleichung (1.1) aber auch der pH-Wert ansteigt, verschiebt sich das Potential der Stahloberfläche parallel zur Gleichgewichtslinie für Wasserstoffentwicklung.

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^- \qquad (1.8)$$

Durch die Bildung von OH^--Ionen steigt der pH-Wert im Verlaufe der Zeit an, sodass sich das Potential der Stahloberfläche entsprechend der Nernst-Gleichung (1.9) für die Wasserstoffentwicklung in kathodische Richtung verschiebt:

$$E_{H2} = -0{,}32\ V_{CSE} - 0{,}059\ V \cdot pH \qquad (1.9)$$

Sobald der pH-Wert an der Stahl/Elektrolyt-Grenzfläche den Wert von 9 überschreitet wird das Potential der Wasserstoffentwicklung negativer als $-0{,}85\ V_{CSE}$. Gemäß Bild 1.2 ist dieser pH-Wert unter normalen Bedingungen ausreichend für die Passivierung, welche eine Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit auf vernachlässigbare Werte bewirkt. Damit kann das Schutzpotential für normale Bedingungen gemäß EN ISO 15589-1, entsprechend **Tabelle 1.3**, direkt mit Gleichung (1.9) erklärt werden.

Es stellt sich die Frage nach der Relevanz der thermodynamischen Betrachtung in Bezug auf die Kinetik der ablaufenden Prozesse. In **Bild 1.7** sind die Ergebnisse von Stromdichte-Potentialkurve-Messungen von Heusler et al. in Elektrolyten mit verschiedenen pH-Werten dargestellt.