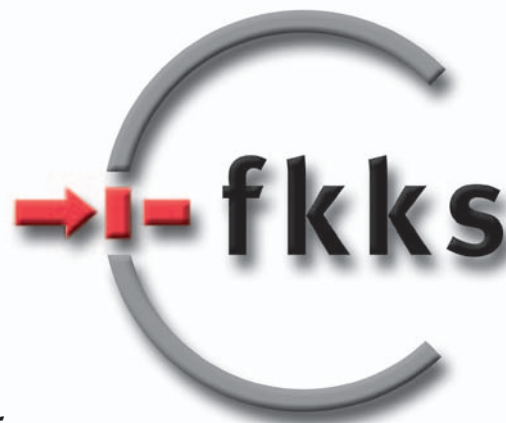


Die Mitteilungen

19. Jahrgang

September 2006

Nr. 61



Impressum: Die Mitteilungen werden vom Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e. V., Sitz Esslingen am Neckar, Postfach 6004, 73717 Esslingen, Telefon (07 11) 91 99 27 20, Telefax (07 11) 91 99 27 77 herausgegeben und erscheinen vierteljährlich zum Quartalsende. Der Bezugspreis ist durch den Mitgliedsbeitrag abgegolten. Für den Inhalt verantwortlich: Dipl.-Ing. Klaus Horras, Wuppertal. Für namentlich gekennzeichnete Beiträge trägt der Verfasser die Verantwortung. Nachdruck mit Quellenangabe und Übersendung von zwei Belegexemplaren erwünscht.

Materialabtrag bei wechselnder anodischer und kathodischer Beaufschlagung

von Dipl.-Ing. Ulrich Bette, Labor für Korrosionsschutz und Elektrotechnik der Technischen Akademie Wuppertal e. V.

Bei Streustrom- und auch bei Wechselstrombeeinflussung von im Erdboden verlegten Rohrleitungen treten Potentialänderungen sowohl in anodischer als auch in kathodischer Richtung auf. Die Dauer der anodischen und kathodischen Beeinflussung liegt bei Streustrombeeinflussung in der Regel zwischen einigen Sekunden bis zu einer Minute; bei Wechselstrombeeinflussung ist sie gleich der halben Periodendauer der Frequenz des beeinflussenden Systems, also 10 ms bei 50 Hz und 30 ms bei 16,7 Hz. An den Fehlerstellen in der Rohraußenumhüllung bewirken die Potentialänderungen einen wechselnden Stromaus- und -eintritt. Unabhängig von der zeitlichen Dauer des Stromaus- und -eintritts wurde bisher angenommen, dass bei Stromaustritt ein Materialabtrag erfolgt. In Laborversuchen wurde untersucht, wie groß der Materialabtrag bei Periodendauern von 2 s bis 1 h ist.

Ergebnisse der Vorversuche mit Gleichstrom

Zuerst wurden Versuche mit reinem Gleichströmen durchgeführt. Als Proben wurden 1 mm starke Stahlbleche mit den Abmessungen 15 · 3 cm verwendet, wobei eine Fläche von 5 · 3 cm nicht umhüllt war. Das jeweilige Blech wurde vor dem Versuch gewogen. Anschließend wurde es in einem Aquarium mittig angeordnet, so dass die nicht umhüllte Fläche völlig in die Elektrolytlösung eintauchte, siehe **Bild 1**. Bei den ersten Versuchen wurde Leitungswasser mit einem spezifischen Widerstand von 1600 Ω cm verwendet. In jeder Ecke des Aquariums befand sich ein Stahlrohr, die

parallel geschaltet wurden und als Gegenelektrode dienen. Links neben der Probe wurde eine Cu/CuSO₄-Feststoffelektrode in eine Injektionspritze eingebracht, deren Tüllenöffnung ca. 0,5 mm betrug. Die Elektrode hatte also nur über die „Wassersäule“ Kontakt mit der Elektrolytlösung im Aquarium und konnte daher nah an das Blech herangebracht werden, siehe **Bild 2**. Über die Probe wurde zunächst mit Hilfe einer programmierbaren Konstantstromquelle ein glatter Gleichstrom von 250 mA über einen Zeitraum von 24 Stunden eingespeist. In diesem Fall errechnet sich der Massenverlust nach dem 1. Faradayschen Gesetz wie folgt:

$$\Delta m = \frac{M}{F z} I t \quad (1)$$

mit

Δm = Massenverlust

M = Molare Masse,

$$M_{\text{Fe}} = 55,84 \text{ g mol}^{-1}$$

F = Faraday-Konstante,

$$F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$$

z = Wertigkeit von Eisen,

$$z_{\text{Fe}} = 2$$

I = fließender Strom,

$$\text{hier: } I = 0,25 \text{ A}$$

t = Zeit in s,

$$\text{hier: } t = 24 \text{ h} = 86400 \text{ s}$$

Der Massenverlust errechnet sich zu $\Delta m = 6,25 \text{ g}$.

Nach 24 Stunden wurde das Blech aus dem Wasser herausgenommen, unter fließendem Wasser abgespült, getrocknet und erneut gewogen; der Massenverlust entsprach dem berechneten Wert. Danach wurden weitere Versuche durchgeführt, wobei von ei-

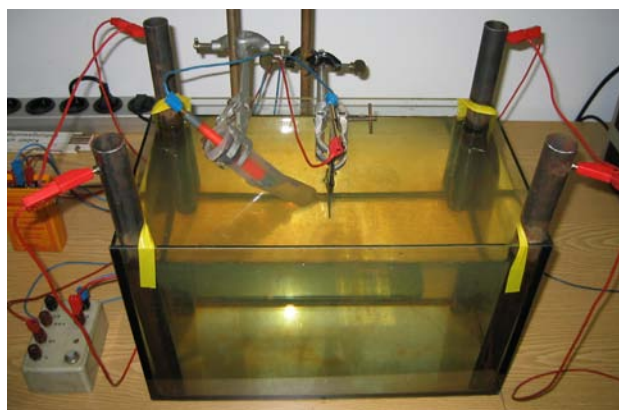


Bild 1: Versuchsaufbau

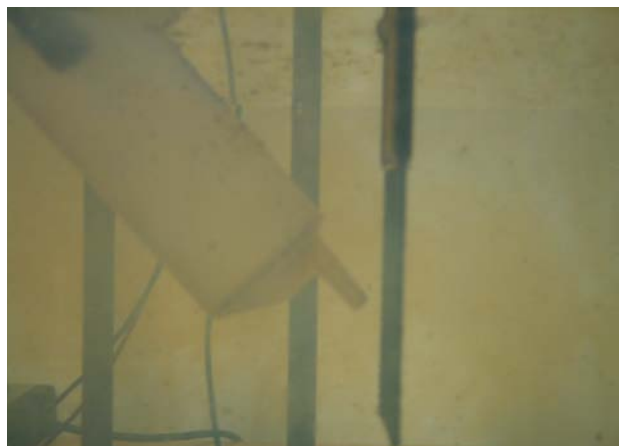


Bild 2: Anordnung der Bezugselektrode

nem Mindeststrom auf einen höheren Strom um- und wieder zurückgeschaltet wurde. Die Periodendauer betrug 10 s, das heißt, dass die jeweilige Probe für 5 s mit dem Mindeststrom, dann für 5 s mit dem höheren Strom und danach wieder mit dem Mindeststrom beaufschlagt wurde. In allen Fällen betrug der arithmetische Mittelwert des Stromaustritts 250 mA. **Tabelle 1** gibt einen Überblick über die Ströme und die zugehörigen Stromaustrittsdichten. Wie aufgrund des 1. Faradayschen

Inhalt

Materialabtrag bei wechselnder anodischer und kathodischer Beaufschlagung von Dipl.-Ing. U. Bette, Teil 1

Seite 1

Redaktionsstand
Qualifikationsanforderung
an Fachbetriebe des
kathodischen Korrosionsschutzes (GW11)

Seite 4

Versuch	Stromaustritt		Stromaustrittsdichte	
	I_a in mA		I_a in A m ⁻²	
Nr.	min	max	min	max
1	0	500	0,0	166,7
2	50	450	16,7	150,0
3	100	400	33,3	133,3
4	150	350	50,0	116,7
5	200	300	66,7	100,0

Tabelle 1: Versuche mit Gleichströmen, $T = 10$ s

Versuch	Periodendauer	Materialabtrag		
		Leitungswasser	0,01n NaCl-Lösung	0,1n NaCl-Lösung
Nr.	T in s	Δm in g	Δm in g	Δm in g
1	2	0,025	0,04	0,035
2	10	0,35	0,46	0,04
3	30	1,40	1,51	0,19
4	60	2,24	2,74	0,42
5	120	3,87	4,09	2,03
6	240	4,43	4,70	3,81
7	300	4,52	4,97	4,19
8	600	4,84	5,24	5,09
9	1800	5,62	5,86	5,87
10	3600	6,03	6,07	5,91

Tabelle 2:

Materialabtrag in Abhängigkeit von der Periodendauer, $I_{bc} = \pm 500$ mA

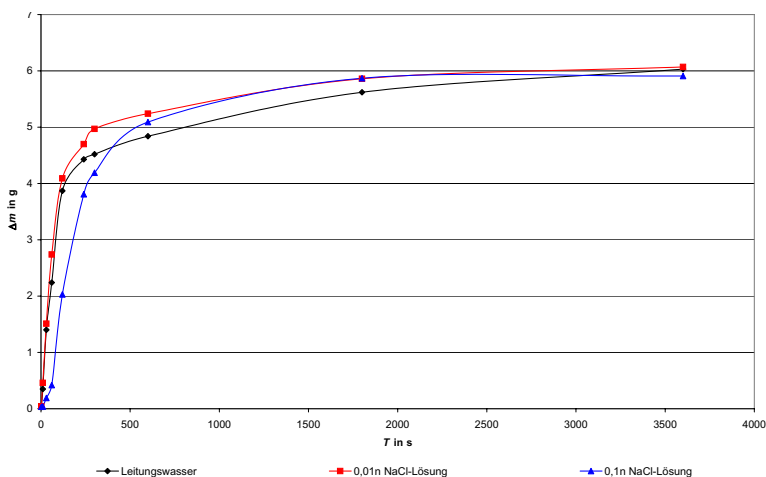


Bild 3: siehe Diagramm

Versuch	Periodendauer	lineare Abtragsrate		
		Leitungswasser	0,01n NaCl-Lösung	0,1n NaCl-Lösung
Nr.	T in s	w in mm a ⁻¹	w in mm a ⁻¹	w in mm a ⁻¹
1	2	0,005	0,008	0,007
2	10	0,07	0,09	0,01
3	30	0,27	0,29	0,04
4	60	0,43	0,52	0,08
5	120	0,73	0,77	0,39
6	240	0,84	0,89	0,72
7	300	0,86	0,94	0,79
8	600	0,92	0,99	0,97
9	1800	1,07	1,11	1,11
10	3600	1,14	1,15	1,12

Tabelle 3:

Lineare Abtragsraten in Abhängigkeit von der Periodendauer, $I_{bc} = \pm 500$ mA

Gesetzes nicht anders zu erwarten war, betrug in allen Fällen der Materialabtrag 6,25 g.

Ergebnisse der Versuche mit wechselnder anodischer und kathodischer Beaufschlagung

Bei den folgenden Versuchen wurde der Strom über ein programmierbares Relais periodisch umgeschaltet. Hierbei wurden ein Strom von 500 mA, entsprechend einer Stromdichte von 166,7 A m⁻², und eine Periodendauer von 10 s eingestellt. Zuerst wurde ein Strom von 500 mA für 5 s über die Probe in die Elektrolytlösung eingeleitet und anschließend trat ein Strom von 500 mA für 5 s in die Probe ein; danach folgte wieder die Stromeinspeisung über die Probe. Der fließende Strom, die Spannung zwischen der Probe und den Gegenelektroden sowie das Potential der Probe wurden mit Datenloggern mit einer Messrate von 2 Messungen je Sekunde aufgezeichnet. Nach 24 h wurde die Probe aus dem Wasser herausgenommen.

Unter der Annahme, dass nur während der anodischen Beaufschlagung ein Materialabtrag erfolgt, wurde ein Abtrag erwartet, der genauso groß ist wie bei der Dauerbelastung mit 250 mA, also 6,25 g. Der tatsächliche Massenverlust betrug jedoch nur 0,35 g. Da dieser Abtrag wesentlich kleiner war als erwartet, wurde der Versuch wiederholt - mit dem gleichen Ergebnis. Anschließend wurden die Versuche in 0,01n und 0,1n NaCl-Lösung vorgenommen, weil unter diesen Bedingungen höhere Materialabträge erwartet wurden. Die Massenverluste wurden zu 0,46 g und 0,04 g bestimmt und sind ebenfalls deutlich kleiner als nach dem 1. Faradayschen Gesetz berechnet.

Anschließend wurde untersucht, ab welcher Periodendauer der Massenverlust dem erwarteten entspricht. Hierbei betrug die Periodendauern 2 s bis 1 h. Als Elektrolytlösungen wurden wieder Leitungswasser, 0,01n und 0,1n NaCl-Lösung gewählt. In **Tabelle 2** sind die ermittelten Massenverluste angegeben, in **Bild 3** sind sie in Abhängigkeit von der Periodendauer grafisch dargestellt. Die Laborversuche zeigten, dass erst ab einer Periodendauer von 1 h der Materialabtrag in etwa dem erwarteten Wert entspricht. Für kürzere Periodendauern, vor allem für Zeiten < 60 s, ist er deutlich geringer. Aus den Massenverlusten wurde die lineare Abtragsrate berechnet; sie ist in **Tabelle 3** wiedergegeben. Bei einer Periodendauer von ≤ 2 s ist sie in den gewählten Elektrolytlösungen kleiner als 0,01 mm a⁻¹ und somit für technische Anwendungen vernachlässigbar klein. Deshalb wurden mit kürzeren Periodendauern als 2 s noch keine weiteren Untersuchungen vorgenommen.

Wie oben beschrieben, wurde während der Versuche das Potential der jeweiligen Probe aufgezeichnet. Den zeitlichen Verläufen war zu entnehmen, dass nach Umschalten des Stromes Polarisations- bzw. Depolarisationszeiten auftraten, die offenbar größer waren als die halbe Periodendauer.

Um diesbezüglich genauere Aussagen treffen zu können, wurden die Versuche mit Periodendauern von 10 s und 120 s wiederholt, wobei Stromdichten von $166,7 \text{ A m}^{-2}$, $333,3 \text{ A m}^{-2}$ und 500 A m^{-2} eingestellt wurden. Vor Versuchsbeginn wurde wieder das so genannte Ruhepotential gemessen. Anschließend erfolgt die wechselnde Beaufschlagung. Nach einer Dauer von 24 Stunden wurde der Versuch während der kathodischen Phase beendet und das Potential des Stahlbleches über einen längeren Zeitraum registriert. Die in den ersten 5 Minuten nach Abschalten des Stromes erfassten Potentialverläufe sind für eine Periodendauer von 10 s in **Bild 4** und für eine Periodendauer von 120 s in **Bild 5** wiedergegeben. In **Tabelle 4** sind die Ruhepotentiale und die nach 1 s, 5 s, 10 s, 30 s und 60 s nach Beendigung des Versuches gemessenen Potentiale protokolliert. In allen Fällen trat trotz der wechselnden Beaufschlagung eine Potentialabsenkung gegenüber dem Ruhepotential auf, die offenbar durch den Stromeintritt vor Abschalten des Stromes, also in maximal 5 bzw. 60 s, verursacht wird. Aufgrund der längeren Periodendauer ist die Potentialabsenkung bei $T = 120 \text{ s}$ größer als bei $T = 10 \text{ s}$. Auch nach 60 s nach Abschalten des Stromes sind die gemessenen Potentiale noch um 270 mV bis 450 mV negativer als das Ruhepotential. Hier von ausgenommen ist Versuch Nr. 1; nach 60 s ist das Potential nur noch um 60 mV negativer als das Ruhepotential.

Da die an Fehlerstellen in der Außenumhüllung ablaufenden elektrochemischen Teilreaktionen mit einem elektrischen Strom verbunden sind, ist es in der Korrosionsschutztechnik üblich, Fehlerstellen durch ein elektrisches Ersatzschaltbild zu beschreiben. Das Ersatzschaltbild kann dadurch ermittelt werden, indem die Fehlerstelle als so genannte „Blackbox“ betrachtet und deren Übertragungsfunktion durch Messung ermittelt wird.

Fortsetzung in Folge 62

Versuch Nr.	Periodendauer T in s	Stromdichte j in A m^{-2}	Probe/Elektrolytlösung-Potential $U_{\text{Cu/CuSO}_4}$ in mV nach					
			ruhe	1 s	5 s	10 s	30 s	60 s
1	10	166,7	-620	-770	-720	-700	-690	-680
2	10	333,3	-560	-1460	-920	-890	-850	-830
3	10	500,0	-450	-1010	-890	-870	-850	-840
4	120	166,7	-410	-1250	-870	-840	-800	-790
5	120	333,3	-450	-1140	-1010	-960	-890	-860
6	120	500,0	-530	-1100	-1050	-1030	-1000	-980

Tabelle 4: Probe/Elektrolytlösung-Potential nach Abschalten der kathodischen Beaufschlagung

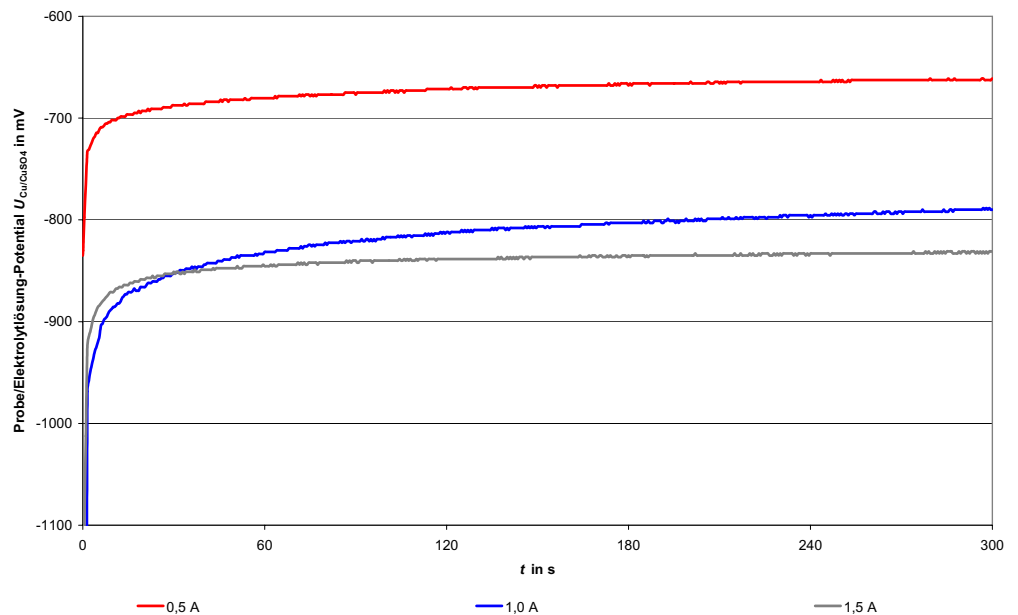


Bild 4: Zeitliche Potentialverläufe nach Abschalten der kathodischen Beaufschlagung, $T = 10 \text{ s}$

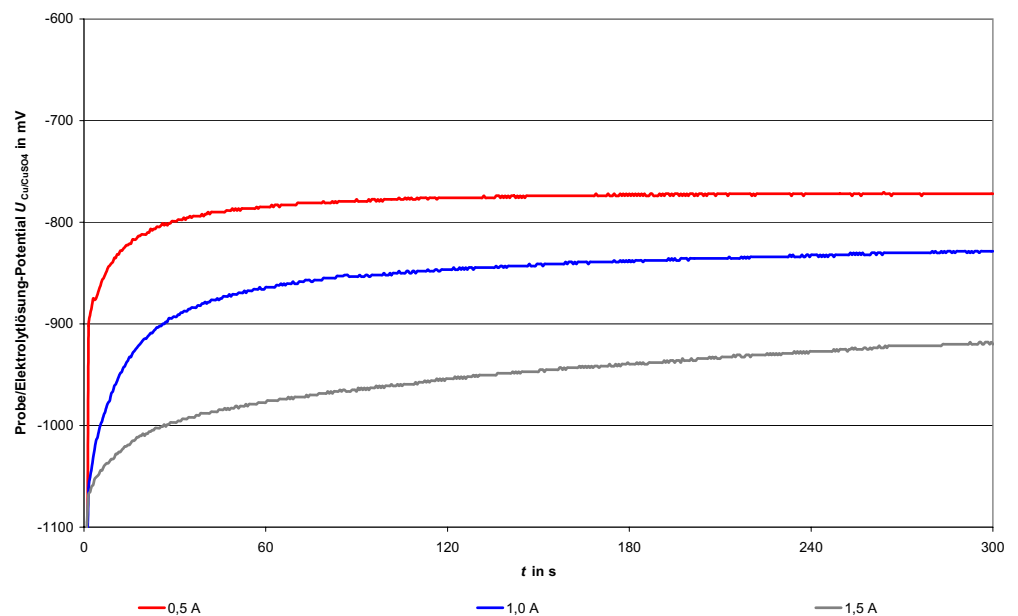


Bild 5: Zeitliche Potentialverläufe nach Abschalten der kathodischen Beaufschlagung, $T = 120 \text{ s}$

Qualifikationsanforderung an Fachbetriebe des kathodischen Korrosionsschutzes

Tätigkeitsbereiche		P Planung	I Installation	Ü Überwachung
T	Behälter, Behältergruppen, Tankstellen, Tankanlagen/Tanklager, einschl. dazugehöriger Rohrleitungen	TP	TI	TÜ
R	Rohrfernleitungen, Rohrnetze	RP	RI	RÜ
S	Sonderthemen (siehe Tabelle 2)	S _x P	S _x I	S _x Ü

Tabelle 1 – Zertifizierbare Tätigkeiten

Sonderthemen		P Planung	I Installation	Ü Überwachung
S ₁	Wechselstrom	S ₁ P	S ₁ I	S ₁ Ü
S ₂	Lokaler kathodischer Schutz	S ₂ P	S ₂ I	S ₂ Ü
S ₃	Bohrlochverrohrung	S ₃ P	S ₃ I	S ₃ Ü
S ₄	Stahl in Beton	S ₄ P	S ₄ I	S ₄ Ü
S ₅	Off-Shore	S ₅ P	S ₅ I	S ₅ Ü
S ₆	Innenschutz	S ₆ P	S ₆ I	S ₆ Ü
S ₇	spezielle Werkstoffe	S ₇ P	S ₇ I	S ₇ Ü

Tabelle 2 – Sonderthemen

Die bisher praktizierte Vorgehensweise die Qualifikation von Fachbetrieben des kathodischen Korrosionsschutzes, sowohl für den FKKS auf dem Gebiet des Schutzes von Tankanlagen, als auch beim DVGW für den KKS von Rohrleitungen nachzuweisen, war nicht zufriedenstellend. Weder die doppelte finanzielle Belastung noch der organisatorische und zeitliche Aufwand war gerechtfertigt, wenn man bedenkt, dass die Prüfungen viele Parallelen enthielten.

Aus diesem Grund wurde im Dezember 1997 ein Arbeitskreis ins Leben gerufen, der aus Vertretern des DVGW und des FKKS gebildet wurde, mit dem Ziel eine gemeinsame Qualifikation von Fachbetrieben auf der Basis der GW 11 zu beraten. Eine Arbeitsgruppe dieses Arbeitskreises erarbeitete in zähen Verhandlungen den Entwurf einer QUA (Qualifikationsanforderung für die Zertifizierung von Fachbetrieben), der als Gelbdruck der GW 11 veröffentlicht wurde. Ein gravierender Bestandteil dieser QUA ist die Untergliederung der Fachbetriebe in Tätigkeitsfelder. Die Antragsteller können sowohl unterschiedliche Tätigkeitsbereiche festlegen, als auch zwischen der Einordnung Planung, Installation und Überwachung wählen.

Nach Bearbeitung der Einsprüche zu dem Entwurf der GW 11 wurde diese den Mitgliedern des Technischen Komitees Außenkorrosion am 14.08.2006 zugestellt mit dem Hinweis evtl. Änderungsvorschläge bis spätestens 15.09.2006 zu äußern, da nach diesem Termin der Entwurf dem DVGW Vorstand zur Genehmigung vorgelegt wird. Nach diesen Terminen ist damit zu rechnen, dass die GW 11 noch in diesem Jahr veröffentlicht wird und damit in Kraft tritt.

Gleichzeitig wurde mit dem DVGW und dessen Zertifizierungsstelle vom FKKS eine Kooperationsvereinbarung erarbeitet, die am 07.12.2005 von der Geschäftsführung des DVGW und dem Geschäftsführer und 1. Vorsitzenden des FKKS unterzeichnet wurde.

Somit kann zusammengefasst werden, dass nach fast 10-jähriger Arbeit in dem Arbeitskreis und der Arbeitsgruppe die Neufassung der GW 11 als gemeinsames Werk des DVGW und des

FKKS fertiggestellt wurde. Die Folge dieser gemeinsam erarbeiteten GW 11 ist dass in Zukunft noch eine Zertifizierung für Fachbetriebe des kathodischen Korrosionsschutzes gibt. Dafür bedankt sich der Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz bei allen Beteiligten des DVGW und FKKS, die in dem Arbeitskreis und der Arbeitsgruppe mitgearbeitet haben.

Das gravierend Neue an dieser GW 11 ist die Einordnung der Fachunternehmen.

Zur Differenzierung der unterschiedlichen Anforderungen an ein Fachunternehmen, das Einrichtungen des kathodischen Korrosionsschutzes plant, installiert und überwacht, erfolgt eine Unterteilung in Tätigkeitsfelder nach der Tabelle

Erwähnenswert ist auch die Übergangsbestimmung:

Fachfirmen des kathodischen Korrosionsschutzes, die derzeit ein Zertifikat nach DVGW-GW 11 (Ausgabe Juni 1975) besitzen oder sich der Güteüberwachung des FKKS unterziehen, sind verpflichtet, zur Weiterführung der Zertifizierung/Güteüberwachung auf dem Fachgebiet des kathodischen Korrosionsschutzes sich mit Ablauf des Zertifikates/Gütesiegels, spätestens jedoch 2 Jahre nach Inkrafttreten dieses Arbeitsblattes, einer Prüfung analog einer Erstzertifizierung zur Einstufung in die Tätigkeitsbereiche und zum Nachweis der Qualifikation zu unterwerfen.