

Mitteilungen des
fkks Fachverband Kathodischer
Korrosionsschutz e. V.

2/2021

deutsch und englisch



Effect of alternating current interference on coating disbondment and cathodic protection shielding on pipelines

D. Kuang & Y. F. Cheng

To cite this article: D. Kuang & Y. F. Cheng (2015) Effect of alternating current interference on coating disbondment and cathodic protection shielding on pipelines, Corrosion Engineering, Science and Technology, 50:3, 211-217

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000246>



Published online: 08 Jan 2015.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 58



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Citing articles: 1 View citing articles [↗](#)

Effect of alternating current interference on coating disbondment and cathodic protection shielding on pipelines

D. Kuang and Y. F. Cheng*

In this work, the effects of alternating current (AC) interference on coating disbondment on X65 pipeline steel and the cathodic protection (CP) permeation into the disbonding crevice were investigated. Cathodic disbondment tests showed that the AC is able to promote disbonding of coating from the steel, which is attributed to the solution alkalisation by the enhanced cathodic reduction reaction and generation of hydroxyl ions. In the absence and presence of AC, CP can be shielded by the geometry of coating disbondment. At small AC current densities, such as 100 A m^{-2} , the AC results in an enhancement of permeation of CP current into the crevice. However, with the increase in AC current density, corrosion product generates and deposits in the solution, blocking the ionic diffusion and CP permeation. When the AC current density is up to 500 A m^{-2} , the CP is blocked completely to reach the disbonding crevice.

Keywords: Coating disbondment, Pipelines, Alternating current, Cathodic protection shielding

This paper is part of a special issue on 'Pipeline corrosion'

Introduction

Pipeline coatings usually contain various defects such as pinholes, holidays or flaws, which can be generated during coating manufacturing, transportation and pipeline construction. Ground water, corrosive gases and chemical species may penetrate through the defects and reach the pipe steel surface, causing coating disbonding and pipeline corrosion at the defect and under the disbondment. All buried pipelines are under cathodic protection (CP), which should provide protection to the steel from corrosion attack. However, due to the geometrical limitation of the defects and the shielding effect of disbonded coating, frequently, CP is shielded, at least partially, from reaching the corroded steel for corrosion protection.^{1,2} Furthermore, when the CP current is access to the steel, the solution pH would be elevated due to CP driven reduction in water, promoting the cathodic disbondment of the coating.³

External corrosion of pipelines under disbonded coatings has been studied extensively. Parametric effects, such as the geometry of disbondment, solution resistivity, temperature, CP potential, exposure time, oxygen partial pressure, etc., have been investigated, and important conclusions have been demonstrated.⁴⁻¹⁰ At the same time, the presence of alternating current (AC)

interference from the adjacent high voltage power transmission lines would enhance external corrosion of buried pipelines and shift the CP potential from the design value.¹¹⁻¹⁶ However, there has been limited work to study the effect of AC on coating disbondment and, further, to investigate the CP permeation into the disbonding crevice under the AC interference.

In this work, the effect of AC on disbonding of a fusion bonded epoxy (FBE) coating from X65 steel was investigated by cathodic disbondment (CD) testing under different AC current densities. Electrochemical measurements and pH monitoring were conducted to study the role of AC in CP permeation into the disbonding crevice. The parametric effects, such as AC current density, CP potential and disbonding thickness, were determined.

Experimental

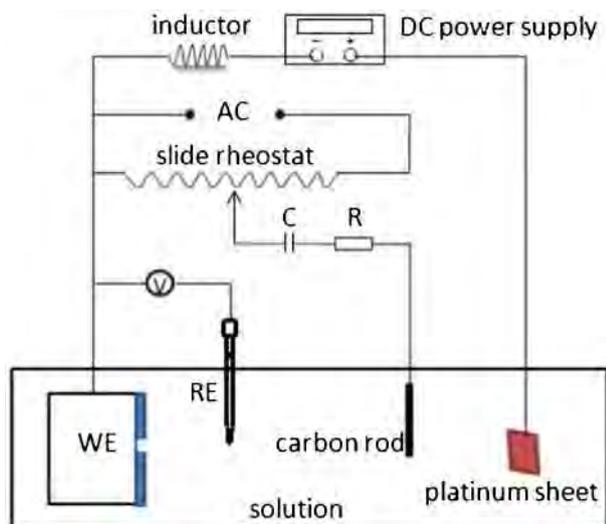
Electrode and solution

Fusion bonded epoxy coated X65 steel coupons were supplied by Bredero Shaw. The thickness of the coating was $180 \mu\text{m}$. The chemical composition of the steel is C 0.04 wt-%, Si 0.2 wt-%, Mn 1.5 wt-%, P 0.011 wt-%, S 0.003 wt-%, Mo 0.02 wt-% and Fe balance.

For CD testing, a 3 wt-% NaCl solution was used. For CP permeation testing, a near neutral pH bicarbonate solution simulating the trapped electrolyte under the disbonded coating was used. The solution contained 0.01M NaHCO_3 . The solution was purged with 5% CO_2/N_2 for 48 h before and throughout testing. The solution pH was 7.5. All solutions were made from analytic grade reagent and ultra pure water.

Department of Mechanical and Manufacturing Engineering, University of Calgary, Calgary, Alberta T2N 1N4, Canada

*Corresponding author, email fcheng@ucalgary.ca



1 Schematic diagram of experimental set-up for cathodic disbonding test of coated steel specimen

Cathodic disbondment testing under AC interference

To investigate the CD resistance of FBE under AC interference, an experimental set-up shown in Fig. 1 was used according to the standard CSA Z245-20-02.¹⁷ The coated steel specimen with 20 mm × 20 mm was used as the working electrode and connected to a direct current (DC) power supply to the negative pole, and a platinum sheet was connected to the positive pole. The DC voltage -3.5 V [saturated calomel electrode (SCE)] was applied on the working electrode for 48 h. A carbon rod was connected to AC signal source through a slide rheostat, and the AC current density was varied from 0 to 500 A m^{-2} by adjusting the AC voltage on the rheostat. A capacitor was used to block DC signal to flow in the AC circuit.

A 3.2 mm diameter holiday was created at the centre of the specimen through the coating to expose steel substrate in 3 wt-%NaCl solution. The test cell was placed in a water bath maintained at 65°C . After testing, the cell was disassembled, and the coated steel specimen was cooled in air to ambient temperature. A utility knife was used to make eight radial cuts starting at the holiday through coating to the steel substrate at a 45° angle

between cuts. The coating was then peeled off manually until a resistance was met. The peel off distances of eight directions were measured, and the average distance was defined as the CD radius.

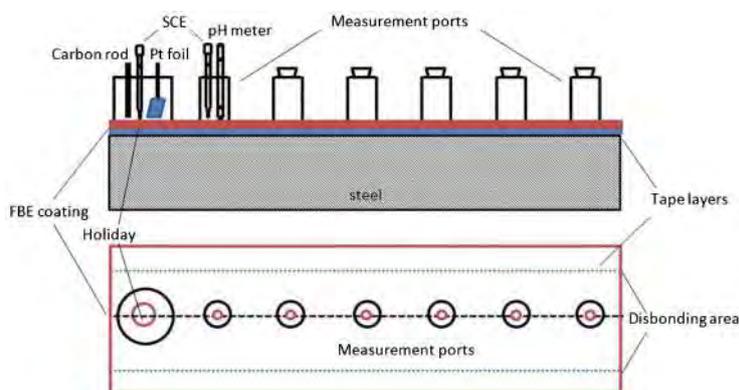
Cathodic protection permeation measurements in presence of AC interference

Figure 2 shows the cell to simulate the crevice under a disbonded coating and the installation of probes for potential and pH measurements. The cell contained an X65 steel substrate 200 mm × 25 mm × 20 mm in dimension. To prepare an artificial disbondment, an FBE membrane with a thickness of $200 \mu\text{m}$ was applied on the steel surface using a TESA double sided self-adhesive tape. A hole (10 mm in diameter) was created on the coating to simulate the coating holiday. Six smaller holes with diameter of 3.16 mm were created, with 30, 60, 90, 120, 150 and 180 mm respectively, from the originally opened, bigger hole. The CP and AC were applied at the bigger holiday with the same circuit connection shown in Fig. 1.

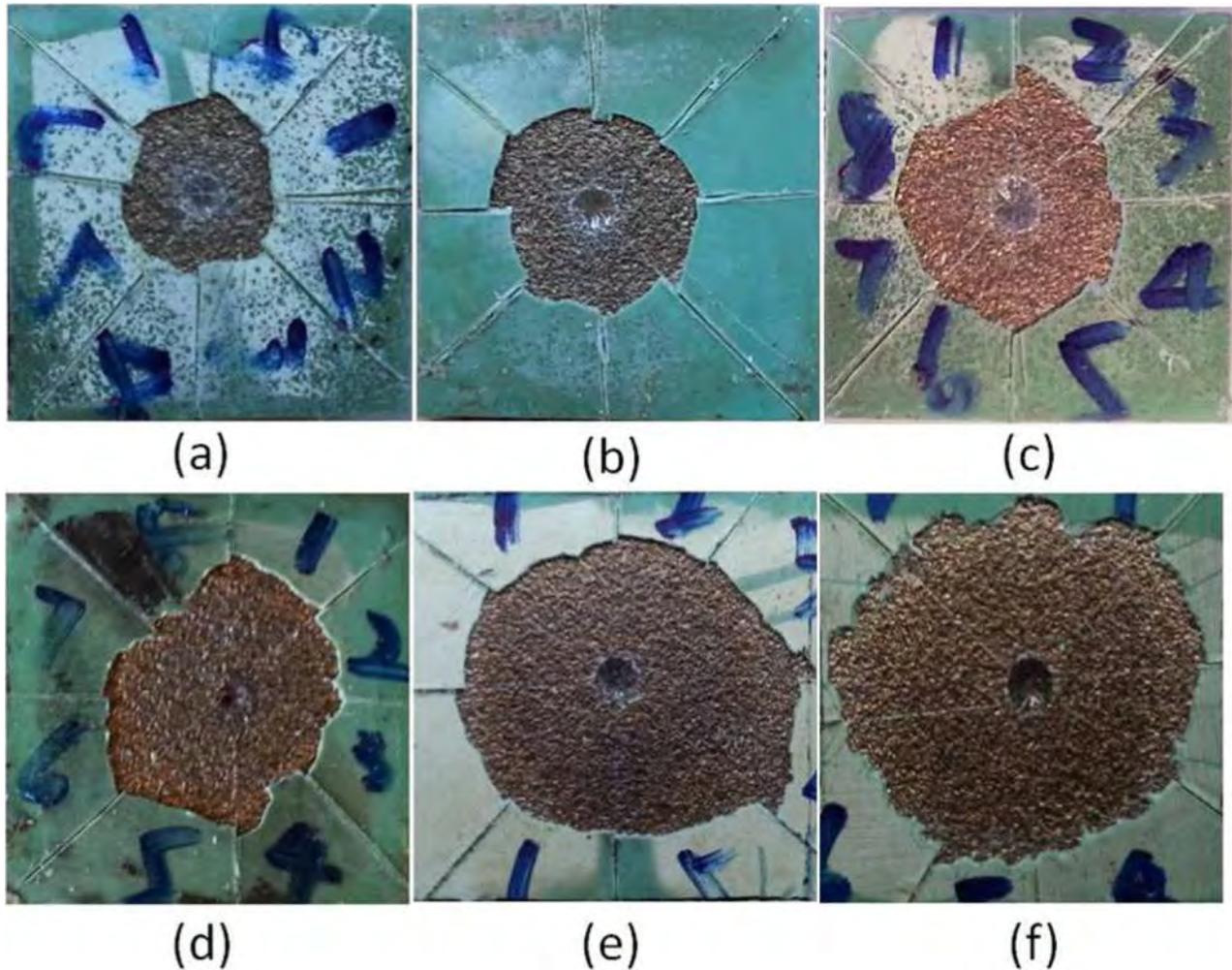
At each smaller hole, a combination of measurement kit including a SCE reference electrode and a pH meter was installed to monitor local potential and solution pH. The potential measurement was performed through the AC/DC real time data acquisition system developed in the authors' group.¹⁴ The local solution pH was measured using an Oakton Acorn pH meter. The testing was performed at room temperature of $\sim 23^\circ\text{C}$.

The effect of AC current density on CP permeation in the crevice was studied. The gap between coating and the steel was in a thickness of $120 \mu\text{m}$ to simulate the coating disbondment. In order to prepare the simulated disbondment, two layers of tape with a known thickness were adhered to the surface of the steel. The FBE membrane was adhered to form an artificial disbondment on the steel surface. The disbonding thickness was determined by the total thickness of the tape layers and was measured by a coating thickness gauge. The boundaries of tape/steel/coating were sealed with epoxy resin.

The corrosion potential of the steel in the near neutral pH bicarbonate solution was -0.755 V (SCE). Cathodic potentials of -0.875 V (SCE) and -0.975 V (SCE) were applied to protect steel from corrosion in the absence of AC interference. In the presence of AC, the AC current densities were ranged from 0 to 500 A m^{-2} .



2 Schematic diagram of electrochemical cell simulating disbonding crevice under coating and potential/solution pH measurements



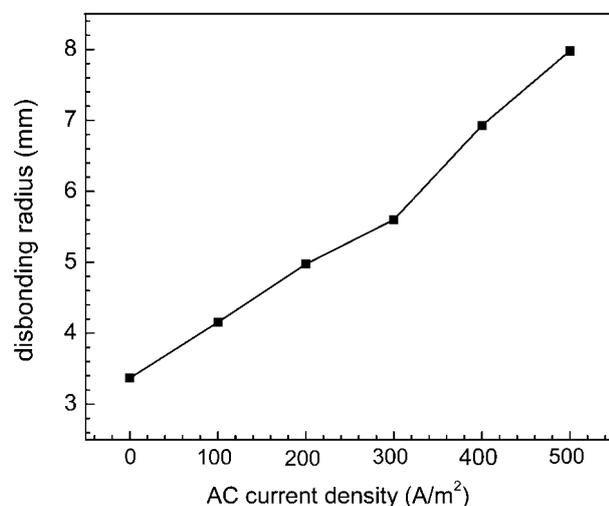
a 0 A m^{-2} ; b 100 A m^{-2} ; c 200 A m^{-2} ; d 300 A m^{-2} ; e 400 A m^{-2} ; f 500 A m^{-2}

3 Surface morphology of coated steel specimen after cathodic disbonding test under various AC current densities

Results

Effect of AC current density on coating disbondment

Figure 3 shows the surface morphologies of coated steel specimen after CD testing under various AC current



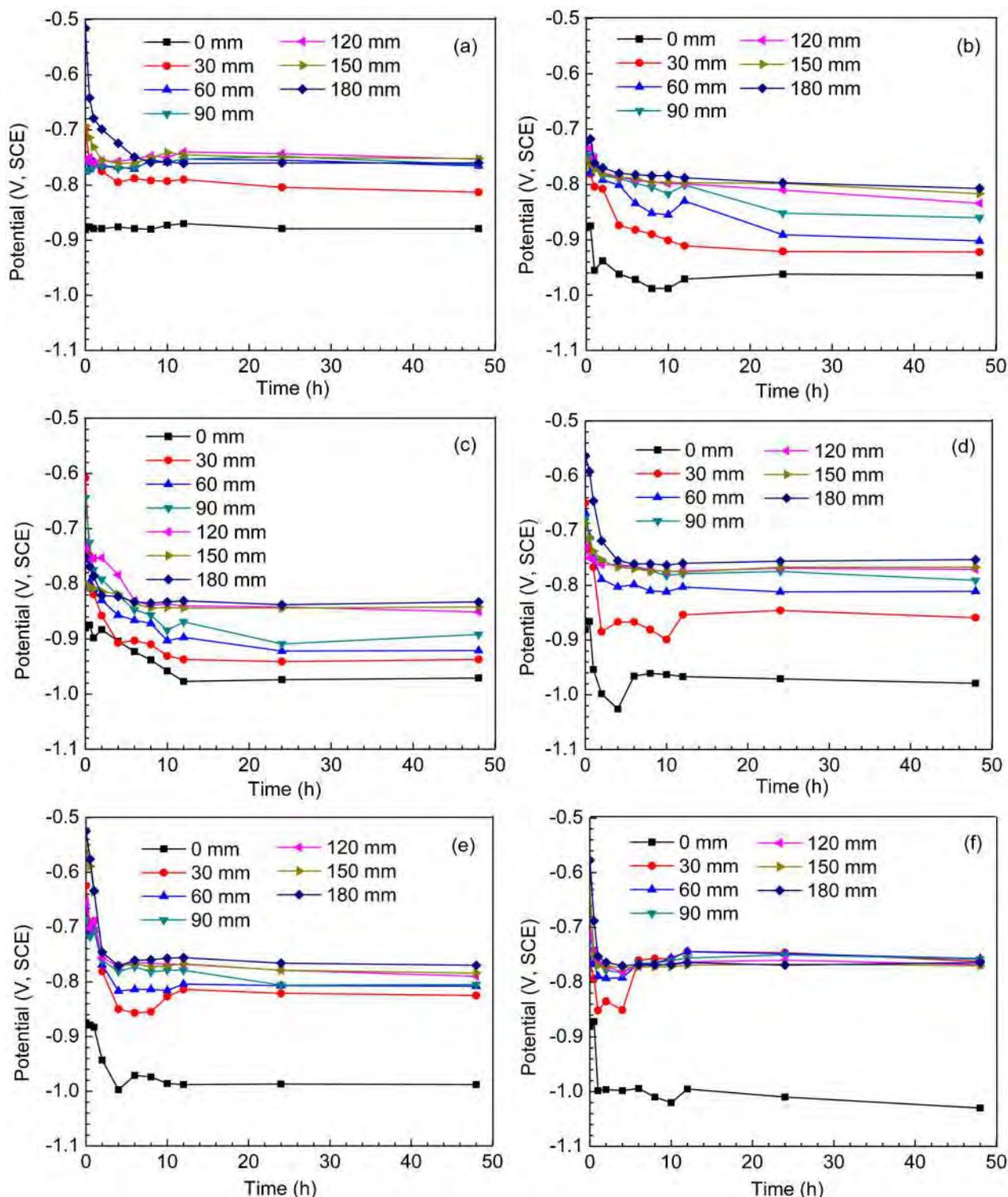
4 Coating disbonding radius as function of AC current density

densities. It is seen that, generally, the coating disbonding area increases with the increasing AC current density after CD test.

Figure 4 shows the disbonding radius from the centre of the holiday as a function of AC current density. It is seen that the CD radius of FBE coating is 3.37 mm in the absence of AC, which is similar to that obtained previously.¹⁸ Upon AC application, the CD radius increases obviously. At the AC current density of 500 A m^{-2} , the radius is up to 7.98 mm, more than twice of the one measured without AC. Thus, AC is able to promote coating disbondment.

Effect of AC current density on CP permeation into disbonding crevice

Figure 5 shows the potential distribution under the coating disbondment (disbonding thickness of $120 \mu\text{m}$) at CP potential of -0.875 V (SCE) under various AC current densities. It is seen that, even in the absence of AC, CP would be shielded to reach the disbonding crevice along the depth direction. At the open holiday, i.e. distance to the holiday of 0 mm, the measured potential is at the applied CP potential of -0.875 V (SCE) up to 48 h of testing. However, at the distance of 30 mm from the open holiday, the potential is shifted less negatively to about -0.8 V (SCE) . With the increase in distance from the holiday, the potential becomes less negative. When the distance is up to 60 mm, the



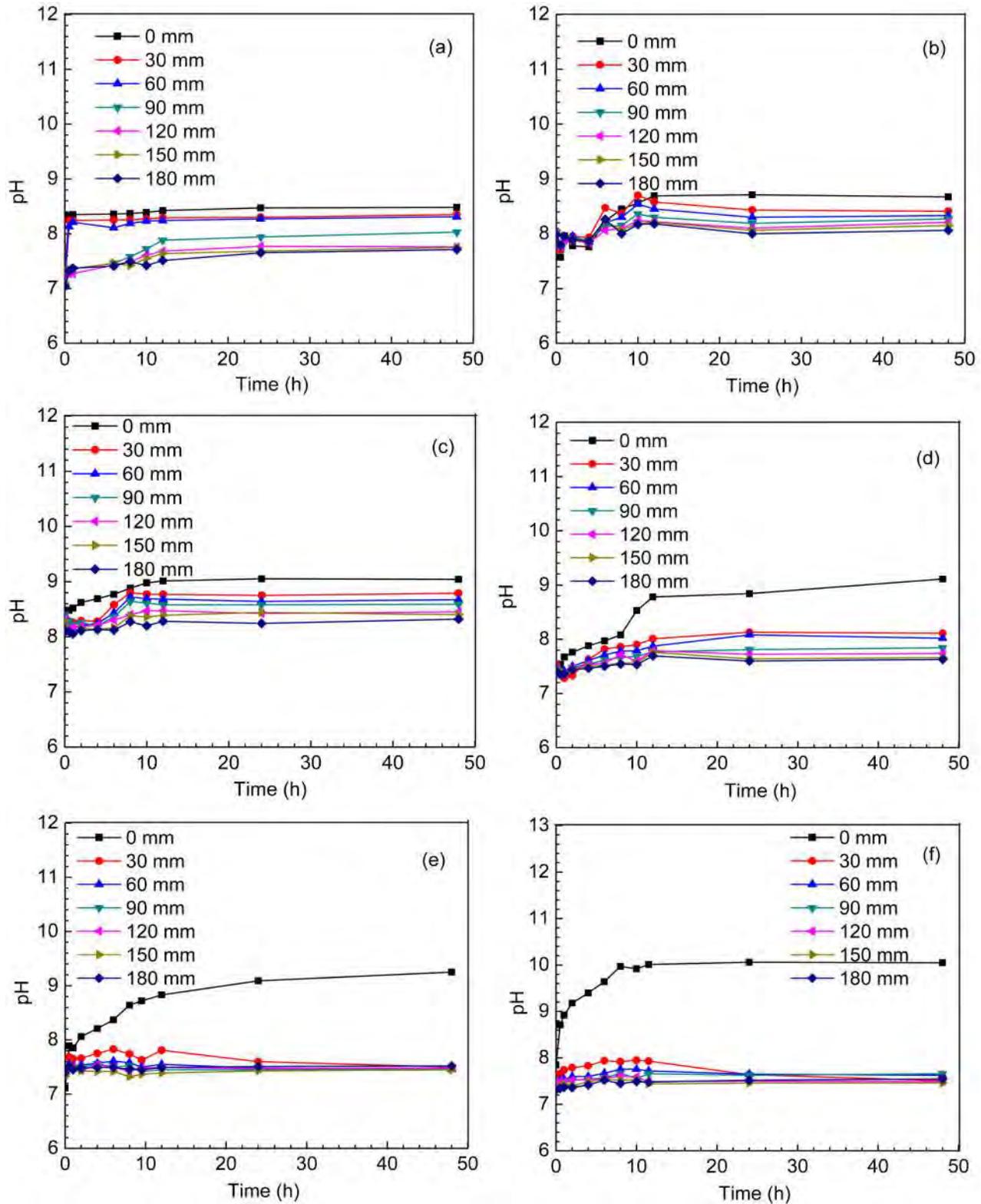
a 0 A m⁻²; b 100 A m⁻²; c 200 A m⁻²; d 300 A m⁻²; e 400 A m⁻²; f 500 A m⁻²

5 Local potential profile under coating disbondment (disbonding thickness of 120 μm) at CP potential of -0.875 V (SCE) under various AC current densities

potential would not change with the increase in the distance to the holiday. It is thus seen that the geometry and coating disbondment shield the CP permeation, decreasing the CP performance at the crevice depth. The critical depth in the absence of AC is 60 mm, above which CP would not be able to reach, and the steel is at free corrosion potential of -0.755 V (SCE).

Upon AC application, the DC potential of the steel electrode is shifted negatively. Moreover, as the AC

current density increases, the potential shift is more negative, as seen from the potential measurements on the holiday (distance of 0 mm) in Fig. 5b-f. Moreover, along the direction towards the disbonding depth, the potential is shifted less negatively. Obviously, the CP shielding due to the crevice geometry also applies under the AC interference. It is also interesting to find that, as small AC current densities, such as 100 A m⁻², the critical crevice depth where CP cannot reach is

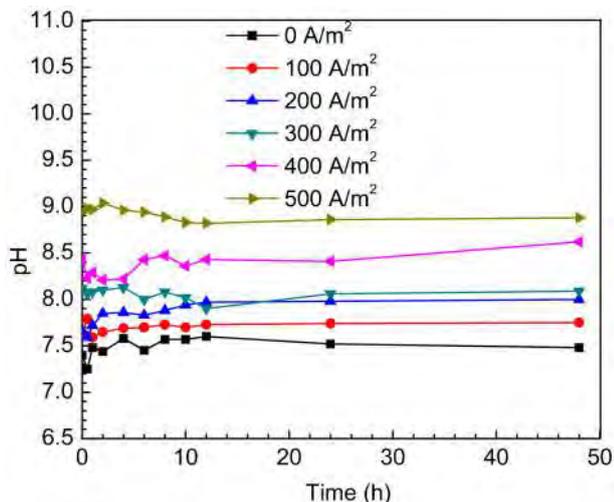


a 0 A m⁻²; b 100 A m⁻²; c 200 A m⁻²; d 300 A m⁻²; e 400 A m⁻²; f 500 A m⁻²

6 Solution pH profile under coating disbondment (disbonding thickness of 120 μm) at CP potential of -0.875 V (SCE) under various AC current densities

~150 mm from the open holiday. With the increasing AC current density, the critical crevice depth decreases. When AC current density is up to 200, 300 and 400 A m⁻², the critical depths are 120, 90 and 30 mm respectively. When the AC current density is 500 A m⁻², there is no CP that can permeate into the potential monitoring regions. Thus, at small AC current densities,

the AC results in more negative potentials at individual disbonding depth compared to those measured in the absence of AC. However, the trend is diminished with increasing AC current density. When comparing the potential profiles measured in the absence of AC (Fig. 5a) and at AC current density of 400 A m⁻², there is a high similarity under the disbonding crevice, except



7 Effect of AC current density on local pH inside disbonding crevice at 180 mm from open holiday (disbondment thickness: 120 μm)

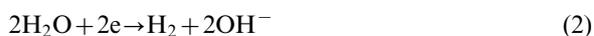
the latter has a more negative potential at open holiday. At large AC current density such as 500 A m⁻², CP is completely shielded from reaching the disbonding crevice.

Figure 6 shows the solution pH profile under the coating disbondment (disbonding thickness of 120 μm) at CP potential of -0.875 V(SCE) under various AC current densities. It is seen that, in the absence of AC, the CP application enhances the solution pH at the open holiday to ~8.4 (the original solution pH is 7.5). Under the disbonding crevice, there is a lower solution pH compared to that at the holiday. With the increase in disbonding depth, the pH is decreased. Upon AC application, the solution pH at open holiday is elevated obviously, but the solution pH inside the disbonding crevice is lower. As the distance to the open holiday increases towards the disbondment bottom, the pH further drops. Moreover, with the increase in AC current density, the solution pH under the disbonding crevice decreases.

Discussion

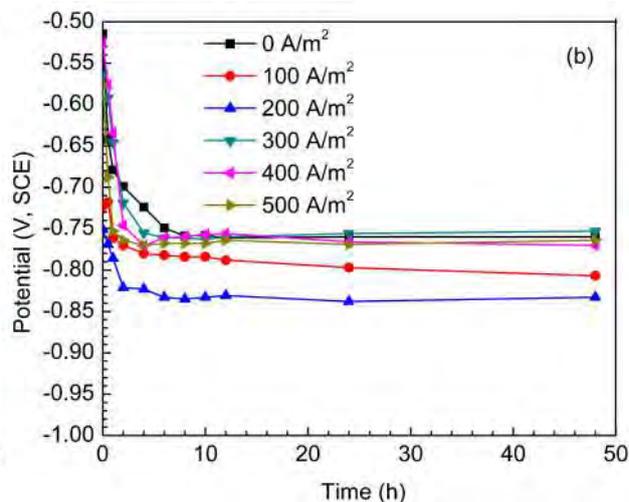
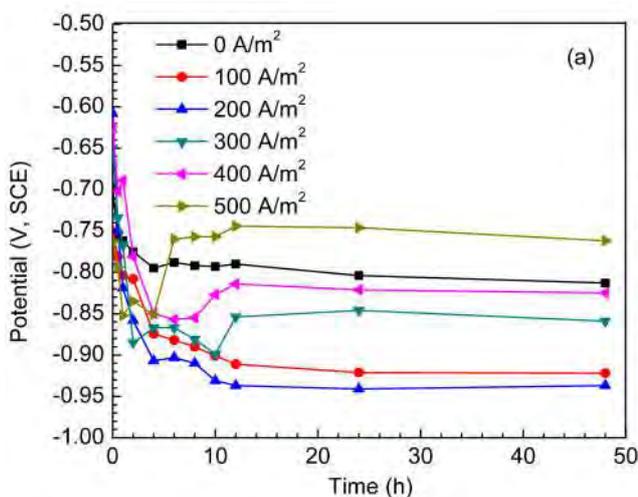
The present work shows that AC could enhance disbonding of coating from the steel substrate, as shown in Figs. 3 and 4. To understand mechanistically this phenomenon, the effect of AC current density on local pH inside the disbonding crevice, e.g. at 180 mm from the open holiday, is plotted in Fig. 7. It is clear that the solution pH at the crevice bottom is elevated by increasing AC current density.

Upon application of AC, anodic oxidation and cathodic reduction reactions occur during the positive and negative half cycles respectively. During corrosion of X65 pipeline steel in near neutral pH bicarbonate solution under disbonded coating, the anodic and cathodic reactions at the AC positive and negative half cycles are the iron oxidation and reduction in water (in the absence of oxygen in the environment) respectively:¹⁹



The electrochemical reactions generate OH⁻ ions as product to elevate pH of solution trapped under disbonded coating. Moreover, as the AC current density increases, the water reduction is enhanced at more negative potential in AC negative cycles. Thus, the solution becomes more alkaline, as shown in Figs. 6 and 7. Obviously, solution alkalisation is the primary reason to result in coating disbondment during AC application. The generated hydrogen bubbles due to cathodic reaction (2) can also contribute to coating disbonding by weakening the bonding of the coating to steel.

Furthermore, it is demonstrated from this work that the potential of steel at the open holiday is shifted negatively upon AC application, as seen in Fig. 5. This result is consistent with the authors' previous study.^{15,16} This is attributed to accelerated diffusion of cation ions that are generated during corrosion of steel under AC enhanced electric field. As a consequence, the number of positive charges in the double charge layer decreases, resulting in a negative shift of the potential. It is noted that AC induced negative shift of the potential is due to



8 Local potentials at disbonding sites of a 30 and b 180 mm from holiday are plotted as function of AC current density (CP potential: -0.875 V (SCE) disbonding thickness: 120 μm)

enhanced corrosion, rather than cathodic polarisation of the steel.

In the absence and presence of AC, CP can be shielded by the geometry of coating disbondment, as shown in Fig. 5, where the local potentials inside the disbonding crevice are less negative than the potential at the open holiday. In order to show clearly the effect of AC current density on CP permeation into the disbonding crevice, the local potentials at the disbonding sites of 30 and 180 mm from the holiday are plotted as a function of AC current density, as shown in Fig. 8. It is seen that, at small AC current densities such as 100 and 200 A m⁻², the local potential at both sites is shifted negatively by AC. As discussed, this shift is associated with the enhanced corrosion of steel under AC interference. When the AC current densities increase from 300 to 500 A m⁻², the potentials are shifted towards the positive direction. At high AC current densities, the iron dissolution and water reduction are further enhanced in the positive and negative cycles of AC. There are more ferrous and hydroxyl ions generated during anodic and cathodic reactions. Owing to limited space under the disbonding crevice, the corrosion product are not able to diffuse outwards freely. The positive shift of the steel potential is associated with deposit of corrosion product, such as Fe(OH)₂, on the steel.

Furthermore, at small AC current densities, the AC enhanced steel corrosion generates ferrous and hydroxyl ions, improving the conductivity of solution trapped under disbonded coating. This results in enhancement of permeation of CP current into the crevice. As shown in Fig. 5, at AC current densities of 100, 200 and 300 A m⁻², the critical disbonding depths are 120, 90 and 60 mm respectively, while that in the absence of AC is 30 mm only. The reason that the critical disbonding depth decreases with increasing AC current density is associated with the blocking effect of corrosion product under coating. As discussed, corrosion product generates and deposits at high AC current densities, blocking the ionic diffusion and CP current and decreasing the CP permeation. When the AC current density is increased to 500 A m⁻², the CP is blocked completely to reach the disbonding crevice. Thus, it is important to note that, under high AC current densities, the applied CP can be shielded completely from reaching the coating disbondment.

Conclusions

The AC is able to enhance coating disbonding from the steel substrate, which is attributed to the solution

alkalisation by the enhanced cathodic reduction reaction, resulting in generation of hydroxyl ions.

In the absence and presence of AC, CP can be shielded by the geometry of coating disbondment. At small AC current densities, such as 100 A m⁻², the AC enhanced corrosion generates ferrous and hydroxyl ions, improving the conductivity of solution trapped under disbonded coating. This results in enhancement of permeation of CP current into the crevice. However, with the increase in AC current density, corrosion product generates and deposits in the solution, blocking the ionic diffusion and CP permeation. When the AC current density is up to 500 A m⁻², the CP is blocked completely to reach the disbonding crevice. Thus, it is important to note that, under high AC current densities, the applied CP can be shielded completely from reaching the coating disbondment.

Acknowledgement

This work was supported by Canada Research Chairs Program.

References

1. F. Cheng: *World Pipelines*, 2013, **13**, 50–54.
2. C. F. Dong, A. Q. Fu, X. G. Li and Y. F. Cheng: *Electrochim. Acta*, 2008, **54**, 628–633.
3. J. J. Perdomo and I. Song: *Corros. Sci.*, 2000, **42**, 1389–1415.
4. A. C. Toncre and N. Ahmad: *Mater. Performance*, 1980, **19**, 39–43.
5. X. Chen, X. G. Li, C. W. Du and Y. F. Cheng: *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 2242–2245.
6. R. R. Fessler, A. J. Markworth and R. N. Parkins: *Corrosion*, 1983, **39**, 20–25.
7. T. R. Jack, G. Van Boven, M. Wilmott, R. L. Sutherby and R. G. Worthingham: *Mater. Performance*, 1994, **33**, 17–21.
8. F. Gan, Z. W. Sun, G. Sabde and D. T. Chin: *Corrosion*, 1994, **50**, 804–816.
9. F. M. Song and N. Sridhar: *Corros. Sci.*, 2008, **50**, 70–83.
10. A. Q. Fu and Y. F. Cheng: *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 914–920.
11. S. Goidanich, L. Lazzari and M. Ormellese: *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 491–497.
12. A. Q. Fu and Y. F. Cheng: *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 612–619.
13. M. Ormellese, S. Goidanich and L. Lazzari: *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2011, **46**, 618–623.
14. L. Y. Xu, X. Su, Z. X. Yin, Y. H. Tang and Y. F. Cheng: *Corros. Sci.*, 2012, **61**, 215–223.
15. L. Xu, X. Su and Y. F. Cheng: *Corros. Sci.*, 2013, **66**, 263–268.
16. D. Kuang and Y. F. Cheng: *Corros. Sci.*, 2014, **85**, 304–310.
17. Canadian Standard Association: CSA Z245-2002, 'External fusion bond epoxy coating for steel pipe', CSA, Etobicoke, ON, Canada, 2002.
18. G. R. Howell and Y. F. Cheng: *Prog. Org. Coat.*, 2007, **60**, 148–152.
19. D. K. Kim, T. H. Ha, Y. C. Ha, J. H. Bae, H. G. Lee, D. Gopi and J. Scantlebury: *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2004, **39**, 117–123.

Effect of alternating current interference on coating disbondment and cathodic protection shielding on pipelines

D. Kuang and Y. F. Cheng

Um diesen Artikel zu zitieren: D. Kuang & Y. F. Cheng (2015) Effect of alternating current interference on coating disbondment and cathodic protection shielding on pipelines, Corrosion Engineering, Science and Technology, 50:3, 211-217

Zum Verlinken auf diesen Artikel: <http://dx.doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000246>

Einfluss von Wechselstrombeeinflussungen auf die Enthftung der Umhüllung und Abschirmung des kathodischen Schutzes an Rohrleitungen

In dieser Arbeit wurden die Auswirkungen von Wechselstrom (AC) auf die Enthftung der Umhüllung auf X65-Pipelinestahl und das Eindringen des kathodischen Schutzes (KKS) in den Ablösungsspalt untersucht. Kathodische Enthftungstests zeigten, dass der Wechselstrom die Ablösung der Umhüllung vom Stahl verstärken kann, was auf die Alkalisierung der Lösung durch die verstärkte kathodische Reduktionsreaktion und die Erzeugung von Hydroxid-Ionen zurückzuführen ist. In Abwesenheit und Anwesenheit von AC kann der Schutzstrom durch die Geometrie der Enthftung abgeschirmt werden. Bei kleinen AC-Stromdichten, wie z. B. 100 A/m^2 , führt AC zu einem verstärkten Eindringen von Schutzstrom in den Spalt. Mit zunehmender AC-Stromdichte entstehen jedoch Korrosionsprodukte und lagern sich in der Lösung ab, wodurch die Ionendiffusion und der Schutzstromzutritt blockiert werden. Wenn die AC-Stromdichte bis zu 500 A/m^2 beträgt, wird das Eindringen von Schutzstrom in den Spalt vollständig blockiert.

Schlüsselwörter: Enthftung der Umhüllung, Rohrleitungen, Wechselstrom, Abschirmung des KKS

Einleitung

Pipeline-Umhüllungen enthalten in der Regel verschiedene Defekte wie z. B. Poren, Fehlstellen oder Mängel, die bei der Herstellung der Umhüllung, beim Transport und beim Bau der Pipeline entstehen können. Grundwasser, korrosive Gase und chemische Spezies können durch die Defekte eindringen und die Rohrstahloberfläche erreichen, was zu einer Enthftung der Umhüllung und zur Korrosion der Pipeline an dem Defekt und unter der Ablösung führt. Alle erdverlegten Rohrleitungen stehen unter kathodischem Schutz (KKS), der den Stahl vor Korrosionsangriffen schützen soll. Aufgrund der geometrischen Begrenzung der Defekte und der abschirmenden Wirkung der enthfteten Umhüllung wird der kathodische Korrosionsschutz jedoch häufig zumindest teilweise davon abgehalten, den korrodierenden Stahl zu erreichen. [1,2] Wenn der kathodische Schutzstrom den Stahl erreicht, erhöht sich außerdem der pH-Wert der Lösung aufgrund der durch den kathodischen Korrosionsschutz bewirkten Reduktion des Wassers, wodurch die kathodische Enthftung der Umhüllung gefördert wird. [3]

Die Außenkorrosion von Rohrleitungen unter enthfteten Umhüllungen wurde ausgiebig untersucht. Parametrische Effekte, wie die Geometrie der Enthftung, der Widerstand der Lösung, die Temperatur, das KKS-Potential, die Expositionszeit, der Sauerstoffpartialdruck usw., wurden untersucht und wichtige Schlussfolgerungen aufgezeigt. [4-10] Gleichzeitig würde das Vorhandensein von Wechselstrom (AC) von den benachbarten Hochspannungsleitungen die Außenkorrosion von erdverlegten Rohrleitungen verstärken und das KKS-Potential vom Auslegungswert verschieben. [11-16] Es gab jedoch nur wenige Arbeiten, die die Auswirkung von AC auf die Enthftung der Umhüllung und darüber hinaus das Eindringen des Schutzstroms in den Ablösungsspalt unter AC-Beeinflussung untersuchten.

In dieser Arbeit wurde die Wirkung von Wechselstrom auf die Enthftung einer Epoxidharzumhüllung (FBE) von X65-Stahl durch kathodische Enthftungsversuche (CD) bei unterschiedlichen

Wechselstromdichten untersucht. Elektrochemische Messungen und eine pH-Wert-Überwachung wurden durchgeführt, um die Rolle von AC beim Eindringen von Schutzstrom in den Spalt zu untersuchen. Der Einfluss der Parameter AC-Stromdichte, KKS-Potential und Spaltdicke, wurden bestimmt.

Experimentelles

Elektrode und Lösung

Mit Epoxidharz umhüllte X65-Stahlcoupons wurden von Bredero Shaw geliefert. Die Dicke der Umhüllung betrug 180 μm . Die chemische Zusammensetzung des Stahls ist C 0,04 Gew.-%, Si 0,2 Gew.-%, Mn 1,5 Gew.-%, P 0,011 Gew.-%, S 0,003 Gew.-%, Mo 0,02 Gew.-% und Rest Fe.

Für die CD-Tests wurde eine 3 Gew.-% NaCl-Lösung verwendet. Für die Schutzstrom-Eindringversuche wurde eine Bicarbonatlösung mit nahezu neutralem pH-Wert verwendet, die den eingeschlossenen Elektrolyten unter der enthafteten Umhüllung simulierte. Die Lösung enthielt 0,01M NaHCO_3 . Die Lösung wurde 48 Stunden lang vor und während des Tests mit 5% CO_2/N_2 gespült. Der pH-Wert der Lösung betrug 7,5. Alle Lösungen wurden aus Reagenzien in analytischer Qualität und ultrareinem Wasser hergestellt.

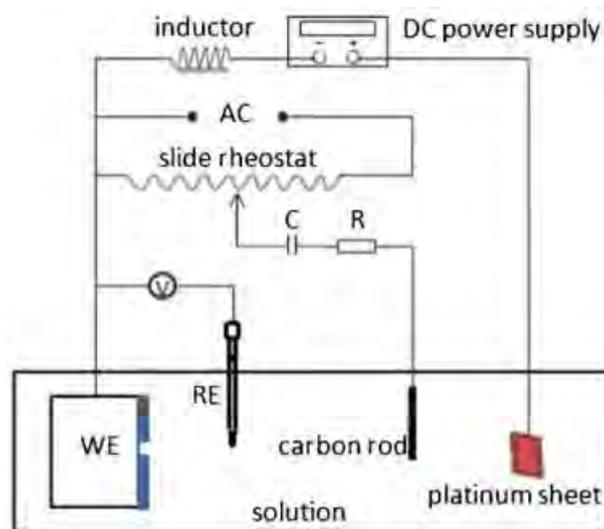


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die kathodische Enthaftungsversuche von umhüllten Stahlproben

Prüfung der kathodischen Enthaftung unter AC-Beeinflussung

Zur Untersuchung der kathodischen Enthaftungs-Beständigkeit von FBE unter Wechselstrombeeinflussung wurde ein in Abb. 1 dargestellter Versuchsaufbau gemäß der Norm CSA Z245.20-02 verwendet. [17] Eine umhüllte Stahlprobe mit 20 mm x 20 mm wurde als Arbeitselektrode (WE) verwendet und am negativen Pol einer Gleichstromquelle angeschlossen. Am positiven Pol wurde ein Platinblech angeschlossen. Eine Gleichspannung von -3,5 V [gegen gesättigte Kalomelektrode (SCE)] wurde für 48 h an die Arbeitselektrode angelegt. Ein Kohlestab wurde über ein Schiebe-Potentiometer an die AC-Signalquelle angeschlossen. Die AC-Stromdichte wurde von 0 bis 500 A/m^2 durch Einstellung der AC-Spannung am Potentiometer variiert. Ein Kondensator wurde verwendet, um das Gleichstromsignal im Wechselstromkreis zu blockieren.

In der Mitte des Probekörpers wurde eine Fehlstelle von 3,2 mm Durchmesser in der Umhüllung erzeugt, um das Stahlsubstrat der 3 Gew.-%-NaCl-Lösung auszusetzen. Die Testzelle wurde in ein Wasserbad gestellt, das auf 65 °C gehalten wurde. Nach dem Test wurde die Zelle demontiert und die umhüllte Stahlprobe an der Luft auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Mit einem Messer wurden acht radiale Schnitte durch die Umhüllung bis zum Stahlsubstrat, beginnend an der Fehlstelle, in einem Winkel von 45° zwischen den Schnitten durchgeführt. Die Umhüllung wurde dann manuell abgezogen, bis ein Widerstand auftrat. Die Abziehabstände in acht Richtungen wurden gemessen und der durchschnittliche Abstand wurde als Enthaftungsradius definiert.

Permeationsmessungen des kathodischen Schutzes bei Vorhandensein von AC-Beeinflussung

Abbildung 2 zeigt die Zelle zur Simulation eines Spalts unter einer abgelösten Umhüllung und die Installation der Sonden für Potential- und pH-Wert-Messungen. Die Zelle enthielt ein X65-Stahlsubstrat mit den Abmessungen 200 mm x 25 mm x 20 mm. Zur Erzeugung einer künstlichen Enthftung wurde eine FBE-Membran mit einer Dicke von 200 μm mit einem doppelseitigen TESA-Selbstklebeband auf die Stahloberfläche aufgebracht. Ein Loch (10 mm Durchmesser) wurde in der Umhüllung erzeugt, um eine Umhüllungsfehlstelle zu simulieren. Sechs kleinere Löcher mit einem Durchmesser von 3,16 mm wurden in einem Abstand von jeweils 30, 60, 90, 120, 150 und 180 mm von dem ursprünglich geöffneten, größeren Loch erstellt. Der Schutz- und Wechselstrom wurden an der größeren Öffnung mit der gleichen Schaltung wie in Abb. 1 gezeigt eingespeist.

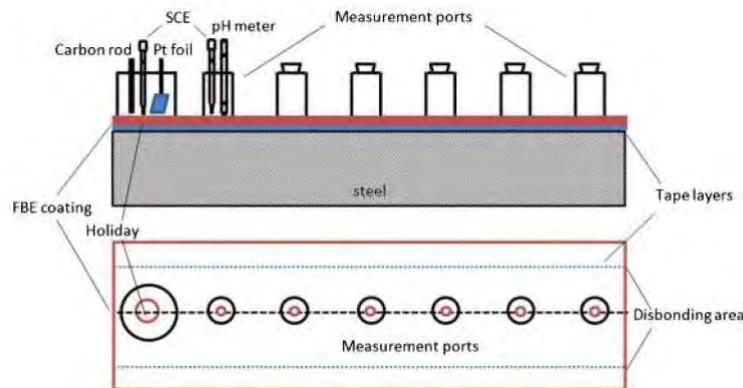


Abbildung 2: Schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle, welche einen Spalt unter der Umhüllung simuliert und der Potential- sowie pH-Wert-Messung in der Lösung

An jedem kleineren Loch wurde eine Kombination eines Messkits mit einer SCE-Referenzelektrode und einem pH-Meter installiert, um das lokale Potential und den pH-Wert der Lösung zu überwachen. Die Potentialmessung wurde über das in der Gruppe der Autoren entwickelte AC/DC-Echtzeit-Datenerfassungssystem durchgeführt. [14] Der lokale pH-Wert der Lösung wurde mit einem Oaklon Acorn pH-Meter gemessen. Die Tests wurden bei einer Raumtemperatur von 23 °C durchgeführt.

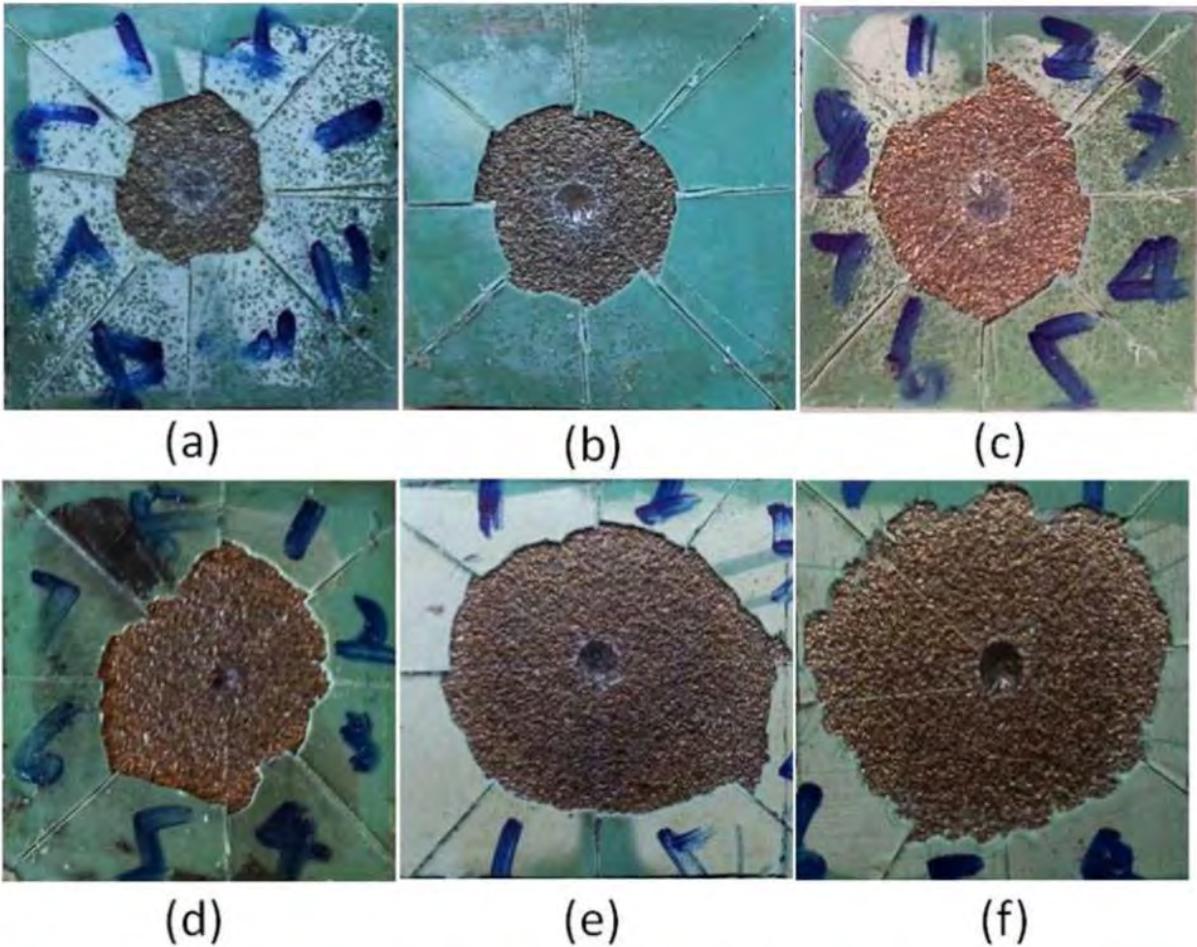
Der Einfluss der AC-Stromdichte auf die Permeation von Schutzstrom im Spalt wurde untersucht. Der Spalt zwischen der Umhüllung und dem Stahl war 120 μm dick, um die Enthftung der Umhüllung zu simulieren. Zur Vorbereitung der simulierten Enthftung wurden zwei Lagen Klebeband mit einer bekannten Dicke auf die Stahloberfläche geklebt. Die FBE-Membran wurde aufgeklebt, um eine artifizielle Ablösung auf der Stahloberfläche zu bilden. Die Spaltdicke wurde durch die Gesamtdicke der Bandschichten bestimmt und mit einem Schichtdickenmessgerät gemessen. Die Außengrenzen von Band/Stahl/Umhüllung wurden mit Epoxidharz versiegelt.

Das Korrosionspotential des Stahls in der nahezu pH-neutralen Bikarbonatlösung betrug -0,755 V (SCE). Kathodische Potentiale von -0,875 V (SCE) und -0,975 V (SCE) wurden angelegt, um den Stahl in Abwesenheit von AC-Beeinflussungen vor Korrosion zu schützen. Bei Vorhandensein von AC lagen die AC-Stromdichten im Bereich von 0 bis 500 A m^{-2} .

Ergebnisse

Einfluss der AC-Stromdichte auf die Enthftung der Umhüllung

Abbildung 3 zeigt die Oberflächenmorphologien der umhüllten Stahlproben nach den kathodischen Enthftungsversuchen unter verschiedenen Wechselstromdichten. Es ist zu erkennen, dass im Allgemeinen die Enthftung der Umhüllung mit zunehmender Wechselstromdichte nach dem Enthftungsversuch zunimmt.



a 0 A m^{-2} ; b 100 A m^{-2} ; c 200 A m^{-2} ; d 300 A m^{-2} ; e 400 A m^{-2} ; f 500 A m^{-2}
 Abbildung 3: Oberflächenmorphologie beschichteter Stahlproben nach dem kathodischen Enthaltungstest unter verschiedenen Wechselstromdichten

Abbildung 4 zeigt den Radius der Enthaltung um das Zentrum des Defekts als Funktion der AC-Stromdichte. Es ist zu erkennen, dass der Radius der Enthaltung der FBE-Umhüllung in Abwesenheit von Wechselstrom 3,37 mm beträgt, was dem zuvor ermittelten Wert ähnlich ist. [18] Bei Einwirkung von Wechselstrom erhöht sich der Radius der Enthaltung deutlich. Bei einer AC-Stromdichte von 500 A m^{-2} beträgt der Radius bis zu 7,98 mm und ist damit mehr als doppelt so groß wie der ohne AC gemessene Wert. AC ist also in der Lage, die Enthaltung der Umhüllung zu verstärken.

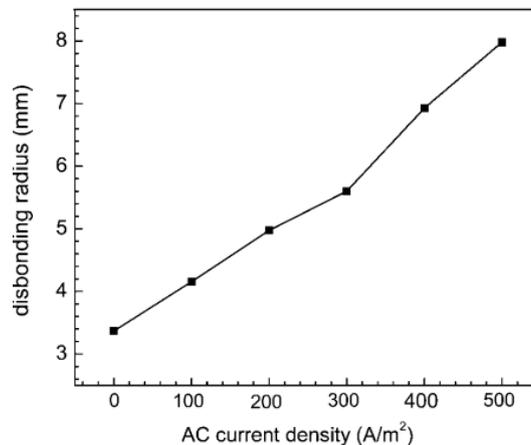
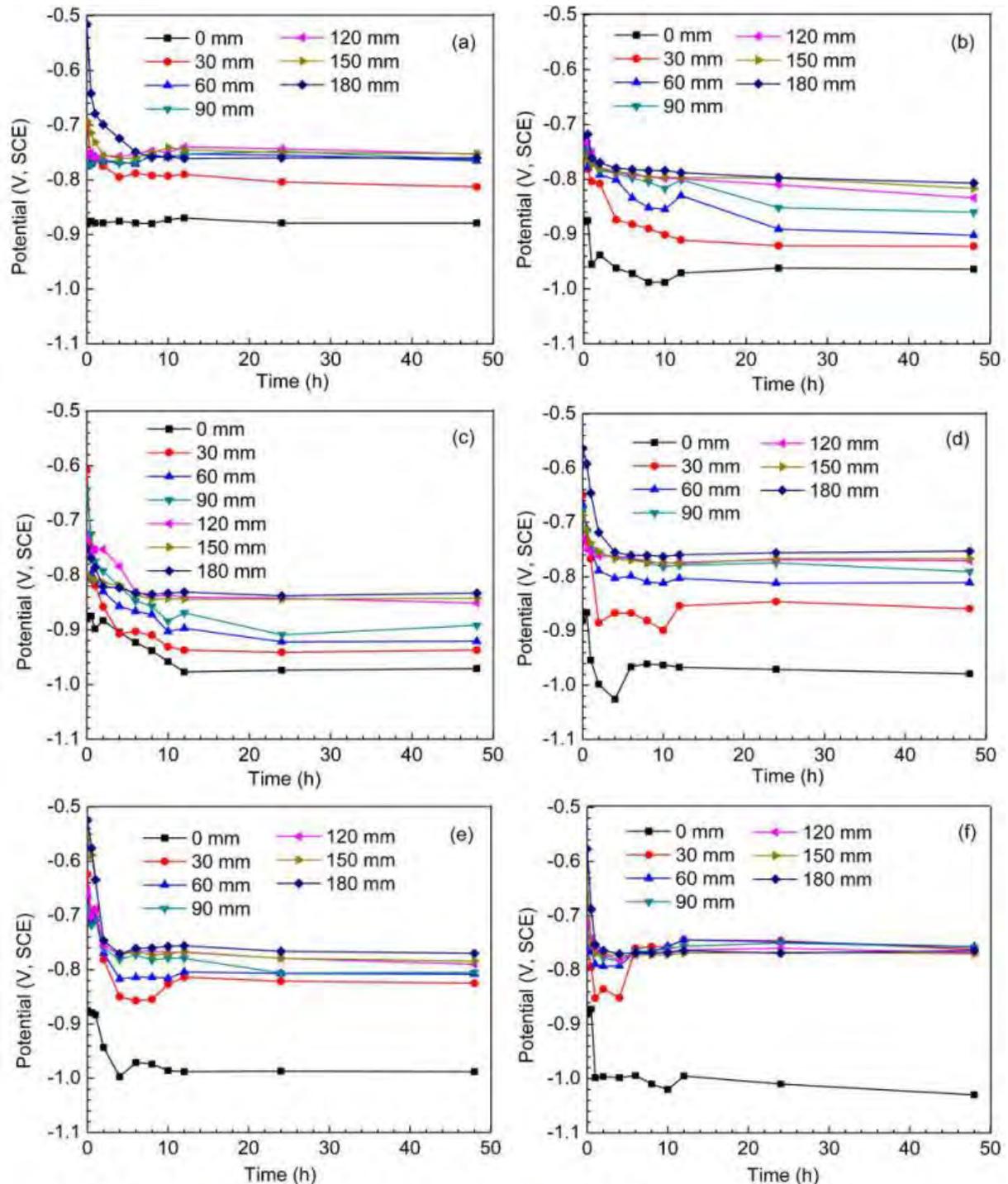


Abbildung 4: Enthaltungsradius als Funktion der AC-Stromdichte

Auswirkung der AC-Stromdichte auf das Eindringen von Schutzstrom in den Spalt der Enthftung.

Abbildung 5 zeigt die Potentialverteilung unter der Enthftung der Umhüllung (Spaltdicke von 120 μm) bei einem KKS-Potential von $-0,875\text{ V (SCE)}$ unter verschiedenen Wechselstromdichten.



a 0 A m^{-2} ; b 100 A m^{-2} ; c 200 A m^{-2} ; d 300 A m^{-2} ; e 400 A m^{-2} ; f 500 A m^{-2}

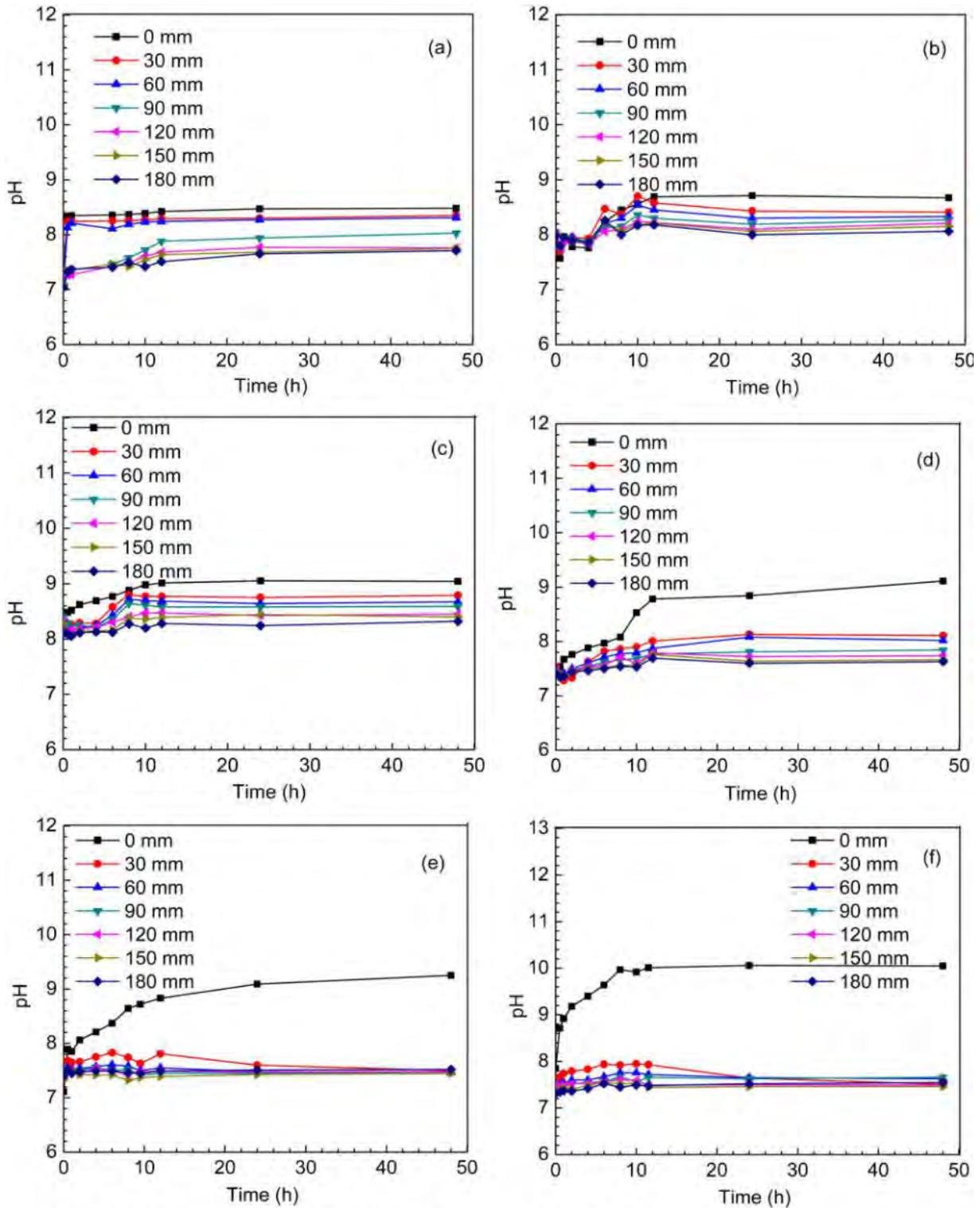
Abbildung 5: Lokales Potentialprofil unter der enthfteten Umhüllung (Spaltdicke von $120\text{ }\mu\text{m}$) bei KKS-Potential von $-0,875\text{ V (SCE)}$ unter verschiedenen AC-Stromdichten

Es ist zu erkennen, dass der Schutzstrom auch bei Abwesenheit von AC vom Eindringen in den Spalt entlang der Tiefenrichtung abgeschirmt wird. An der offenen Fehlstelle, d.h. Abstand zur Fehlstelle von 0 mm , liegt das gemessene Potential auf dem angelegten KKS-Potential von $-0,875\text{ V (SCE)}$ bis zu

48 h der Prüfung. Bei einem Abstand von 30 mm zur offenen Fehlstelle verschiebt sich das Potential jedoch zu weniger negativen Werten auf etwa $-0,8$ V (SCE). Mit zunehmender Entfernung von der Fehlstelle wird das Potential weniger negativ. Wenn der Abstand bis zu 60 mm beträgt, ändert sich das Potential mit weiterer Vergrößerung des Abstands zur Fehlstelle nicht mehr. Es zeigt sich also, dass die Geometrie und die Enthftung der Umhüllung das Eindringen von Schutzstrom abschirmen und die Wirksamkeit des KKS im Spalt verringern. Die kritische Tiefe in Abwesenheit von AC ist 60 mm, oberhalb derer der Schutzstrom nicht mehr eindringen kann und der Stahl sich auf einem freien Korrosionspotential von $-0,755$ V (SCE) befindet.

Bei AC-Einwirkung wird das DC-Potential der Stahlelektrode in negativer Richtung verschoben. Außerdem ist die Potentialverschiebung mit zunehmender AC-Stromdichte negativer, wie die Potentialmessungen an der Fehlstelle (Abstand 0 mm) in Abb. 5b-f zeigen. Darüber hinaus ist das Potential in Richtung der Tiefe der Enthftung weniger negativ verschoben. Offensichtlich gilt die Abschirmung des Schutzstroms aufgrund der Spaltgeometrie auch unter der AC-Beeinflussung. Interessant ist auch, dass bei kleinen Wechselstromdichten, wie z. B. 100 A m^{-2} , die kritische Spalttiefe, in die Schutzstrom nicht vordringen kann, bei einem Abstand von 150 mm von der offenen Fehlstelle liegt. Mit zunehmender AC-Stromdichte nimmt die kritische Spalttiefe ab. Bei einer AC-Stromdichte von 200, 300 und 400 A m^{-2} liegen die kritischen Tiefen bei 120, 90 bzw. 30 mm. Bei einer AC-Stromdichte von 500 A m^{-2} gibt es keinen Schutzstrom mehr, der in die Potentialüberwachungsbereiche eindringen kann. Daher führt bei kleinen AC-Stromdichten die AC-Beeinflussung zu negativeren Potentialen in den einzelnen Enthftungstiefen im Vergleich zu denen, die ohne AC gemessen wurden. Dieser Trend nimmt jedoch mit zunehmender AC-Stromdichte ab. Vergleicht man die in Abwesenheit von AC (Abb. 5a) und bei einer AC-Stromdichte von 400 A m^{-2} gemessenen Potentialprofile, so zeigt sich eine große Ähnlichkeit unter dem Spalt, nur, dass letzteres ein negativeres Potential an der offenen Fehlstelle aufweist. Bei großen AC-Stromdichten wie 500 A m^{-2} wird der KKS vollständig vom Eindringen in den Spalt abgeschirmt.

Abbildung 6 zeigt das pH-Wert-Profil der Lösung unter dem Spalt (Spaltdicke von $120 \mu\text{m}$) bei einem KKS-Potential von $-0,875$ V (SCE) unter verschiedenen AC-Stromdichten. Es ist zu erkennen, dass die Einwirkung von Schutzstrom in Abwesenheit von AC den pH-Wert der Lösung an der offenen Fehlstelle auf $\approx 8,4$ erhöht (der ursprüngliche pH-Wert der Lösung beträgt 7,5). Unter dem Spalt liegt ein niedrigerer pH-Wert der Lösung vor als an der Fehlstelle. Mit zunehmender Spalttiefe sinkt der pH-Wert. Nach der Einwirkung von AC ist der pH-Wert der Lösung an der offenen Fehlstelle deutlich erhöht, aber der pH-Wert der Lösung innerhalb des Spalts ist niedriger. Mit zunehmendem Abstand zur offenen Fehlstelle in Richtung des Spaltes sinkt der pH-Wert weiter. Außerdem sinkt der pH-Wert der Lösung unter dem Spalt mit zunehmender AC-Stromdichte.



a 0 A m⁻²; b 100 A m⁻²; c 200 A m⁻²; d 300 A m⁻²; e 400 A m⁻²; f 500 A m⁻²

Abbildung 6: pH-Wertprofil der Lösung unter der enthafteten Umhüllung (Spaltdicke von 120 μm) bei KKS-Potential von -0,875 V (SCE) unter verschiedenen AC-Stromdichten

Diskussion

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass AC die Ablösung der Umhüllung vom Stahlsubstrat verstärken kann, wie in Abb. 3 und 4 dargestellt. Um dieses Phänomen mechanistisch zu verstehen, ist in Abb. 7 die Auswirkung der AC-Stromdichte auf den lokalen pH-Wert innerhalb des Ablösespaltes, z. B. bei einem Abstand von 180 mm von der offenen Fehlstelle, aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen,

dass der pH-Wert der Lösung am Spaltboden durch eine Erhöhung der AC-Stromdichte angehoben wird.

Bei Einwirkung von Wechselstrom kommt es zu anodischen Oxidations- und kathodischen Reduktionsreaktionen während des positiven bzw. negativen Halbyklus. Während der Korrosion von X65-Pipelinestahl in einer Bikarbonatlösung mit nahezu neutralem pH-Wert unter einer enthafteten Umhüllung sind die anodischen und kathodischen Reaktionen während der positiven und negativen Halbyklen von AC die Oxidation bzw. Reduktion von Eisen in Wasser (in Abwesenheit von Sauerstoff in der Umgebung): [19]



Die elektrochemischen Reaktionen erzeugen OH^- Ionen als Produkt, um den pH-Wert der Lösung, die unter der enthafteten Umhüllung eingeschlossen ist, zu erhöhen. Darüber hinaus wird mit zunehmender Wechselstromdichte die Wasserreduktion bei einem negativerem Potential in den negativen Wechselstromzyklen verstärkt. Dadurch wird die Lösung alkalischer, wie in Abb. 6 und 7 gezeigt. Offensichtlich ist die Alkalisierung der Lösung der Hauptgrund, der zur Enthaftung während der Einwirkung von AC führt.

Die durch die kathodische Reaktion (2) erzeugten Wasserstoffblasen können ebenfalls zur Ablösung der Umhüllung beitragen, indem sie die Haftung der Umhüllung auf dem Stahl schwächen. Des Weiteren wird in dieser Arbeit gezeigt, dass sich das Potential des Stahls an der offenen Fehlstelle bei AC- Einwirkung negativ verschiebt, wie in Abb. 5 zu sehen ist. Dieses Ergebnis stimmt mit früheren Untersuchungen der Autoren überein. [15,16]

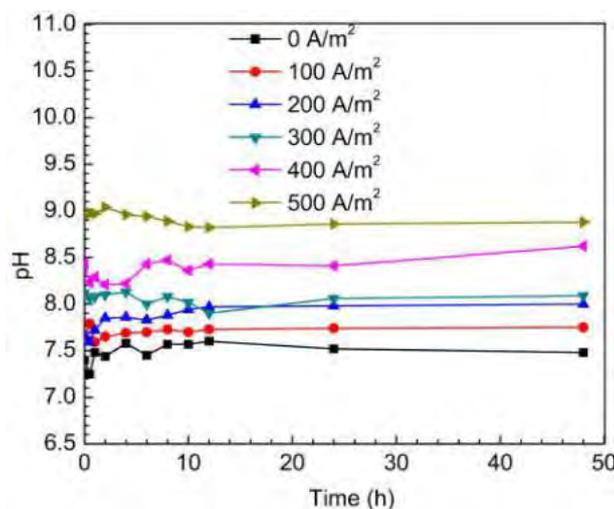


Abbildung 7: Auswirkung der AC-Stromdichte auf den lokalen pH-Wert im Spalt bei 180 mm Abstand zur offenen Fehlstelle (Spaltdicke: 120 μm)

Dies wird auf die beschleunigte Diffusion von Kationen-Ionen zurückgeführt, die während der Korrosion von Stahl unter dem durch AC verstärkten elektrischen Feld erzeugt werden. Infolgedessen nimmt die Anzahl der positiven Ladungen in der Doppelschicht ab, was zu einer negativen Verschiebung des Potentials führt. Es wird festgestellt, dass die AC-induzierte negative Verschiebung des Potentials auf eine verstärkte Korrosion und nicht auf eine kathodische Polarisierung des Stahls zurückzuführen ist.

In Abwesenheit und Anwesenheit von AC kann KKS durch die Geometrie der Enthaftung der Umhüllung abgeschirmt werden, wie in Abb. 5 gezeigt, wo die lokalen Potentiale innerhalb des Ablösespaltes weniger negativ sind als das Potential an der offenen Fehlstelle. Um die Auswirkung der Wechselstromdichte auf das Eindringen von Schutzstrom in den Spalt deutlich zu machen, werden die lokalen Potentiale an den Enthaftungsstellen mit einem Abstand von 30 und 180 mm von der Fehlstelle als Funktion der Wechselstromdichte aufgetragen, wie in Abb. 8 gezeigt. Es ist zu

erkennen, dass bei kleinen AC-Stromdichten wie 100 und 200 A m⁻² das lokale Potential an beiden Stellen durch AC negativ verschoben wird. Wie besprochen, steht diese Verschiebung im Zusammenhang mit der verstärkten Korrosion von Stahl unter AC-Einfluss. Wenn die AC-Stromdichten von 300 auf 500 A m⁻² ansteigen, verschieben sich die Potentiale in die positive Richtung. Bei hohen AC-Stromdichten werden die Eisenauflösung und die Wasserreduktion in den positiven und negativen Zyklen des Wechselstroms weiter verstärkt. Es werden mehr Eisen- und Hydroxid-Ionen während der anodischen und kathodischen Reaktionen gebildet. Aufgrund des begrenzten Raumes unter dem Spalt können die Korrosionsprodukte nicht frei nach außen diffundieren. Die positive Verschiebung des Stahlpotentials ist mit der Ablagerung von Korrosionsprodukten, wie Fe(OH)₂, auf dem Stahl verbunden.

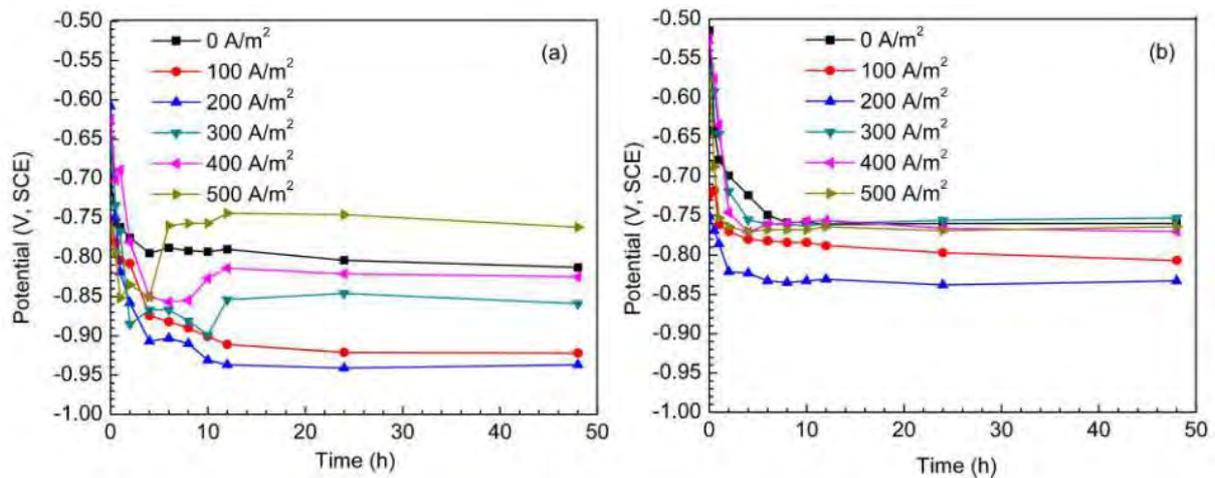


Abbildung 8: Lokale Potentiale an Enthauptungsstellen mit (a) 30 und (b) 180 mm Abstand vom Zentrum der Fehlstelle als Funktion der Wechselstromdichte (KKS-Potential: -0,875 V (SCE) Spaltdicke: 120 µm)

Darüber hinaus erzeugt die AC-verstärkte Stahlkorrosion bei kleinen AC-Stromdichten Eisen- und Hydroxid-Ionen, die die Leitfähigkeit der unter der enthaupteten Umhüllung eingeschlossenen Lösung verbessert. Dies führt zu einem verstärkten Eindringen von Schutzstrom in den Spalt. Wie in Abb. 5 gezeigt, betragen die kritischen Enthauptungstiefen bei AC-Stromdichten von 100, 200 und 300 A m⁻² 120, 90 bzw. 60 mm, während die kritische Ablösungstiefe bei Abwesenheit von AC nur 30 mm beträgt. Der Grund dafür, dass die kritische Enthauptungstiefe mit zunehmender AC-Stromdichte abnimmt, hängt mit der blockierenden Wirkung des Korrosionsprodukts unter der Umhüllung zusammen. Wie bereits erwähnt, bildet sich das Korrosionsprodukt bei hohen Wechselstromdichten und lagert sich ab, was die Ionendiffusion und den Schutzstrom blockiert und die Eindringtiefe des Schutzstroms verringert. Wenn die AC-Stromdichte auf 500 A m⁻² erhöht wird, wird der Schutzstrom vom Eintreten in den Spalt vollständig blockiert. Es ist also wichtig zu beachten, dass bei hohen Wechselstromdichten der applizierte Schutzstrom vollständig davon abgeschirmt werden kann, in den Spalt einzudringen.

Schlussfolgerungen

Der Wechselstrom ist in der Lage, die Enthauptung der Umhüllung vom Stahlsubstrat zu verstärken, was auf die Alkalisierung der Lösung durch die verstärkte kathodische Reduktionsreaktion zurückzuführen ist, die zur Bildung von Hydroxid-Ionen führt.

In Abwesenheit und Anwesenheit von AC kann Schutzstrom durch die Geometrie des Spalts abgeschirmt werden. Bei kleinen AC-Stromdichten, wie z.B. 100 A m⁻², erzeugt die AC-verstärkte Korrosion Eisen- und Hydroxid-Ionen, die die Leitfähigkeit der unter der enthaupteten Umhüllung eingeschlossenen Lösung verbessert. Dies führt zu einem verstärkten Eindringen von Schutzstrom in den Spalt. Mit zunehmender Wechselstromdichte entstehen jedoch Korrosionsprodukte und lagern sich in der Lösung ab, wodurch die Ionendiffusion und das Eindringen von Schutzstrom blockiert werden. Wenn die AC-Stromdichte bis zu 500 A m⁻² beträgt, wird der Schutzstrom vollständig daran gehindert, den Spalt zu erreichen. Daher ist es wichtig zu beachten, dass bei hohen AC-Stromdichten

der applizierte Schutzstrom vollständig davon abgeschirmt werden kann, den Bereich der enthafteten Umhüllung zu erreichen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom Canada Research Chairs Program unterstützt.

Referenzen

1. F. Cheng: *World Pipelines*, 2013, 13, 50–54.
2. C. F. Dong, A. Q. Fu, X. G. Li and Y. F. Cheng: *Electrochim. Acta*, 2008, 54, 628–633.
3. J. J. Perdomo and I. Song: *Corros. Sci.*, 2000, 42, 1389–1415.
A. C. Toncre and N. Ahmad: *Mater. Performance*, 1980, 19, 39–43.
4. X. Chen, X. G. Li, C. W. Du and Y. F. Cheng: *Corros. Sci.*, 2009, 51, 2242–2245.
5. R. R. Fessler, A. J. Markworth and R. N. Parkins: *Corrosion*, 1983, 39, 20–25.
6. T. R. Jack, G. Van Boven, M. Wilmott, R. L. Sutherby and R. G. Worthingham: *Mater. Performance*, 1994, 33, 17–21.
7. F. Gan, Z. W. Sun, G. Sabde and D. T. Chin: *Corrosion*, 1994, 50, 804–816.
8. F. M. Song and N. Sridhar: *Corros. Sci.*, 2008, 50, 70–83.
A. Q. Fu and Y. F. Cheng: *Corros. Sci.*, 2009, 51, 914–920.
9. S. Goidanich, L. Lazzari and M. Ormellese: *Corros. Sci.*, 2010, 52, 491–497.
A. Q. Fu and Y. F. Cheng: *Corros. Sci.*, 2010, 52, 612–619.
10. M. Ormellese, S. Goidanich and L. Lazzari: *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2011, 46, 618–623.
11. L. Y. Xu, X. Su, Z. X. Yin, Y. H. Tang and Y. F. Cheng: *Corros. Sci.*, 2012, 61, 215–223.
12. L. Xu, X. Su and Y. F. Cheng: *Corros. Sci.*, 2013, 66, 263–268.
13. D. Kuang and Y. F. Cheng: *Corros. Sci.*, 2014, 85, 304–310.
14. Canadian Standard Association: CSA Z245-2002, 'External fusion bond epoxy coating for steel pipe', CSA, Etobicoke, ON, Canada, 2002.
15. G. R. Howell and Y. F. Cheng: *Prog. Org. Coat.*, 2007, 60, 148–152.
16. D. K. Kim, T. H. Ha, Y. C. Ha, J. H. Bae, H. G. Lee, D. Gopi and J. Scantlebury: *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2004, 39, 117–123.
17. Canadian Standard Association: CSA Z245-2002, 'External fusion bond epoxy coating for steel pipe', CSA, Etobicoke, ON, Canada, 2002.
18. G. R. Howell and Y. F. Cheng: *Prog. Org. Coat.*, 2007, 60, 148–152.
19. D. K. Kim, T. H. Ha, Y. C. Ha, J. H. Bae, H. G. Lee, D. Gopi and J. Scantlebury: *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2004, 39, 117–123.