

# Schlussbericht

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 21680 N

## Thema

Untersuchungen zur Deckschichtbildung und den Mechanismen der Wechselstromkorrosion an kathodisch geschützten Rohrleitungen sowie Ableitung von Schutzmaßnahmen  
(Anschlussvorhaben zu IGF 20273 N)

## Berichtszeitraum

01.04.2021-30.09.2023

## Forschungsvereinigung

GfKORR Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V.

## Forschungseinrichtung(en)

DECHEMA-Forschungsinstitut

Gefördert durch:

## **Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und Ziele des Projekts**

### Ziele des Projekts:

In diesem Anschlussvorhaben zu IGF 20273 sollen vertiefende Untersuchungen an kathodisch geschützten Korrosionsproben unter Wechsellspannungsbeeinflussung durchgeführt sowie ein Korrosionsmechanismus abgeleitet werden. Durch die vorangegangenen Untersuchungen konnte ein besseres Verständnis einer Wechselstrombeeinflussung gewonnen werden, welche in diesem Projekt unter realitätsnäheren Bedingungen in einer Sandsuspension umfassender untersucht werden sollten. Dabei sollen sowohl resultierende Ströme, sowie auch die Alkalität der Stahloberfläche unter Wechsellspannungsbeeinflussung überprüft werden. Aus den in den Forschungsvorhaben generierten Daten soll ein umfassendes Korrosionsmodell abgeleitet werden können, welches das Verständnis der Wechselstromkorrosion an Rohrleitungen erleichtert und eine bessere Identifizierung kritischer Situationen für zukünftige Handlungsempfehlungen ermöglicht. Daneben wurden auch Untersuchungen mit Deckschichtbildnern angestrebt, um die Wirkung einer zusätzlichen Deckschicht auf die Korrosionsstabilität der Stahloberfläche aufzuklären.

### Erzielte Ergebnisse:

Damit eine erfolgreiche Bearbeitung des Folgeprojektes möglich war, wurde ein geeigneter Messaufbau entwickelt, mit dem eine kontrollierte Polarisierung unter KKS-Bedingungen mit zusätzlicher Wechsellspannungsbeeinflussung nachgestellt werden konnte. Durch die Parametrisierung kritischer Größen, wie der Frequenz oder des KKS-Potentials, konnte der Einfluss auf die resultierenden Ströme bestimmt werden. Des Weiteren wurde eine für das Medium geeignete Messmethodik entwickelt, welche eine Onlinemessung der pH-Werte nahe der Stahloberfläche während der Polarisierungsexperimente ermöglichte. Durch die gewonnenen pH-Daten konnte ein tieferes Verständnis einer Wechsellspannungsbeeinflussung an einer KKS-geschützten Stahlprobe erzielt werden. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie an den polarisierten Stahlproben ermöglichte sodann die Ableitung eines umfassenden Korrosionsmodells, welches in der Lage war, die Phänomene aus diesem und dem vorangegangenen Projekt verständlich zu beschreiben.

Die hier gewonnenen Daten bieten einen guten Ausgangspunkt für künftige Untersuchungen (Feldversuche), um praktikable Handlungsempfehlungen für Netzbetreiber aufzustellen.

## Abkürzungsverzeichnis

AC	<i>alternating current</i> (deutsch: Wechselstrom)
AV	<i>alternating current</i> (deutsch: Wechselspannung)
CSE	<i>copper-copper sulfate electrode</i> (deutsch Kupfer-Kupfersulfatelektrode)
DC	<i>direct current</i> , (deutsch: Gleichstrom)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
h	hour, (deutsch: Stunde)
Hz	Hertz, SI-Einheit für die Frequenz ( $s^{-1}$ )
IR	aus dem Ohm'schen Gesetz $U = iR$ ; Der Spannungsabfall bei einer Potentialmessung durch den spezifischen Bodenwiderstand
KKS	Kathodischer Korrosionsschutz
M	Molar, Stoffmenge pro Liter ( $molL^{-1}$ )
min	Minuten
pH	negativer dekadischer Logarithmus der $H^+$ -Konzentration
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RMS	<i>root mean square</i> (deutsch: quadratisches Mittel), wird in der Elektrotechnik auch als Effektivwert bezeichnet
s	Sekunde
SCE	<i>saturated calomel electrode</i> (deutsch gesättigte Kalomelektrode)
$\Omega$	Ohm

## **Inhaltsverzeichnis**

ahThema .....	1
Berichtszeitraum.....	1
Forschungsvereinigung .....	1
Forschungseinrichtung(en).....	1
<b>1 Einleitung und Arbeitshypothese.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Forschung .....</b>	<b>2</b>
<b>3 Durchgeführte Arbeiten .....</b>	<b>4</b>
3.1 Charakterisierung der Grenzschichten unter kathodischem Korrosionsschutz ohne Wechselspannungsbeeinflussung (Referenz) .....	4
3.2 Charakterisierung der Deck- und Grenzschicht unter kathodischem Korrosionsschutz mit Wechselspannungsbeeinflussung .....	6
3.2.1 Potentialmessungen in Bodenlösungen ohne Deckschichtbildner .....	8
3.2.2 Potentialmessungen in Bodenlösungen mit Deckschichtbildner .....	12
3.3 Untersuchung der Korrosionsgeschwindigkeit und deren zeitlicher Veränderung... 16	
3.4 Elektronenmikroskopische und spektroskopische Untersuchung zur Deck-/Passivschichtbildung.....	18
3.4.1 Untersuchungen der erzeugten Oberfläche ohne Deckschichtbildung unter Einfluss von zusätzlichen AV-Polarisierungen .....	18
3.4.2 Untersuchungen der erzeugten Oberfläche mit Deckschichtbildung.....	19
3.4.3 <i>in-situ</i> Ramanuntersuchungen an Stahlproben unter AC/KKS-Einfluss in einer Bodenlösung ohne Deckschichtbildner .....	21
3.5 Untersuchungen zum pH-Wert in der Grenzschicht Stahl/Elektrolyt .....	26
3.6 Abbildung des elektrochemischen Verhaltens der Stahloberfläche über elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	28
3.6.1 Charakterisierung der Stahloberflächen nach einer AV/KKS-Polarisierung in einem Bodenmedium ohne Deckschichtbildner .....	29
3.6.2 Untersuchungen des Einflusses einer Deckschichtbildung auf die Schichteigenschaften einer AV/KKS-polarisierten Stahlprobe .....	32
3.7 Zusammenführung der Ergebnisse zu einem neuen umfassenden Modell der Wechselstromkorrosion und dessen Verbreitung .....	34
3.8 Ableitung von Handlungsempfehlungen zur Vermeidung Wechselstromkorrosion .36	
<b>4 Zusammenfassung.....</b>	<b>36</b>
<b>5 Liste eigener Veröffentlichungen .....</b>	<b>38</b>
<b>6 Schutzrechte.....</b>	<b>38</b>
<b>7 Bezug zum Verwendungsnachweises .....</b>	<b>38</b>
<b>8 Förderhinweis.....</b>	<b>39</b>
<b>9 Einschätzung zur Realisierbarkeit des aktualisierten Transferkonzepts .....</b>	<b>39</b>
<b>10 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft .....</b>	<b>40</b>

<b>11</b>	<b>Nutzen für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen .....</b>	<b>42</b>
<b>12</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>42</b>

## 1 Einleitung und Arbeitshypothese

Erdverlegte Rohrleitungen werden mit einer äußeren Kunststoffschicht vor witterungsbedingten Korrosionsangriffen geschützt. Die organischen Umhüllungen sind jedoch nicht frei von Fehlstellen, wodurch die Rohrleitungen erneut durch umgebungsbedingte Korrosionsangriffe gefährdet sind. Aus diesem Grund wird ein zusätzlicher kathodischer Korrosionsschutz angelegt, um die Integrität der Rohrleitungen trotz Fehlstellen des Polymerüberzugs aufrecht zu erhalten. Der heutige kathodische Korrosionsschutz, oder kurz KKS, ist das Ergebnis jahrelanger Entwicklung und ist ein effektiver Schutz vor Korrosionsangriffen in verschiedensten Medien, beispielsweise im Erdboden oder im maritimen Milieu. In den letzten Jahrzehnten wurde jedoch berichtet, dass die Effektivität des KKS in Anwesenheit von Wechselstromquellen herabgesetzt wird. Das Phänomen der Wechselstromkorrosion wurde insbesondere im Zusammenhang der zunehmenden Parallelkonstruktion der Energietrassen als ein mögliches Risiko identifiziert. Die Wechselstromkorrosion an KKS-geschützten Rohrleitungen wurde in den letzten Dekaden intensiv untersucht, um geeignete Schutzmaßnahmen abzuleiten. Bis heute ist allerdings kein allgemein gültiges Bild der Wechselstromkorrosion vorhanden und die daraus folgenden Wissenslücken erschweren die Identifizierung besonders kritischer Situationen. Allgemein konnte bisher festgestellt werden, dass kritische Größen, wie die Höhe der induzierten Wechselströme, die Korrosionsgeschwindigkeit beeinflussen. Die bis dato abgeleiteten Empfehlungen erforderten ein begrenztes KKS-Potentialfenster, bei dem einerseits die Rohrleitungen vor witterungsbedingten Korrosionsangriffen ausreichend geschützt sind, andererseits ein sogenannter Überschutz zu vermeiden ist, da bei zu negativen Schutzpotentialen ein beschleunigter Korrosionsprozess festgestellt wurde. Die Forderungen der heute gültigen Handlungsempfehlungen sind aus praktischen Gründen nur schwer umzusetzen und werden in der Branche kritisch diskutiert.

Aus dem vorangegangenen Projekt konnte ein tiefergehendes Verständnis der Korrosion einer wechselstrombeeinflussten, KKS-geschützten Stahlprobe erzielt werden, allerdings konnten nicht alle Fragen, wie zum Korrosionsmechanismus oder der pH-Wertentwicklung nahe der Stahloberfläche geklärt werden. In diesem Projekt sollen diese Wissenslücken geschlossen werden, um ein umfassendes Bild der Wirkung einer Wechselstrombeeinflussung zu erhalten und geeignete Maßnahmen abzuleiten. Ziel dieses Projektes waren somit Untersuchungen von wechsellspannungsbeeinflussten und KKS-geschützten Stahlproben unter potentiostatischer Versuchsdurchführung in einem Sandbodenmedium. Mithilfe von Highspeed Strommessungen, Online-pH-Messungen und ex-situ Untersuchungen in An- und Abwesenheit von Deckschichtbildnern soll ein für die Anwendung greifbarer Korrosionsmechanismus abgeleitet werden.

## 2 Stand der Forschung

Erste Berichte von wechselstrominduzierten Korrosionsangriffen an Rohrleitungen konnten in den 80er Jahren gefunden werden<sup>[1]</sup> und wurden Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Obwohl bis heute kein allgemein gültiges Bild der Wechselstrom-(AC)-korrosion bekannt ist, konnten kritische Größen, wie die Höhe der induzierten Wechselströme, ermittelt werden<sup>[2,3]</sup>. Auch die Polarisierungsfrequenz der einkoppelnden Ströme hat einen großen Einfluss auf die resultierenden Korrosionsgeschwindigkeiten. Es wurde berichtet, dass die Korrosionsgeschwindigkeit inversproportional mit der Frequenz der Wechselströme zusammenhängt<sup>[4,5]</sup>. Neben den induzierten Wechselströmen wurde zudem beobachtet, dass der angelegte KKS<sup>[6,7]</sup> eine wesentliche Rolle im Hinblick auf den resultierenden Materialabtrag hat. So konnten Brenna<sup>[8]</sup> und Nielsen<sup>[9]</sup> zeigen, dass mit einem sehr negativen KKS-Potential bei zusätzlicher Wechselstrombelastung größere Korrosionsgeschwindigkeiten gefunden werden konnten. In der Literatur<sup>[7]</sup> konnten in diesem Zusammenhang Korrosionsgeschwindigkeiten von bis zu  $10 \text{ mm a}^{-1}$  berichtet werden. Der NACE Report<sup>[10]</sup> aus dem Jahre 2010 liefert eine gute Zusammenfassung der bis ins 21. Jahrhundert durchgeführten Arbeiten und der Identifizierung kritischer Größen und Zusammenhänge, jedoch ohne ein umfassendes Bild wiederzugeben. Die bisherigen Erklärungsmodelle wurden von Zhang *et al.*<sup>[11]</sup> diskutiert und die Dringlichkeit einer umfassenden Aufklärung dargelegt.

Die Komplexität einer Wechselstromüberlagerung wurde insbesondere aus Arbeiten des letzten Jahrzehnts verdeutlicht. Goidanich *et al.*<sup>[2]</sup> stellten in ihrer Arbeit fest, dass nur ein Bruchteil des Wechselstromes tatsächlich in eine Korrosionsreaktion einfließen und Ghanbari<sup>[12]</sup> erklärte dieses Verhalten über eine Umladung der Doppelschicht. Dies würde auch erklären, warum neben hohen Abtragsraten auch von kleineren Korrosionsgeschwindigkeiten bei Wechselstrombelastung berichtet werden konnte<sup>[13]</sup>. Zudem konnte in der Literatur<sup>[14]</sup> festgestellt werden, dass die Korrosionsgeschwindigkeit bei längerer Wechselstrombelastung stark ansteigen kann. Erschwerend dazu haben die einkoppelnden AC-Ströme neben zeitlich abhängigen Korrosionsgeschwindigkeiten einen Einfluss auf die resultierenden Potentiale<sup>[15-17]</sup>.

Die Bestimmung von kritischen Situationen ist zusammenfassend sehr schwierig. Entsprechend sind auch die bisher gültigen abgeleiteten Handlungsempfehlungen unter Umständen nicht ausreichend. Der NACE-Standard SP0177<sup>[18]</sup> empfiehlt eine maximal zulässige Wechselspannung von 15 V, wobei dieser Schwellenwert eher der Arbeitssicherheit dient. In den europäischen Normen<sup>[19,20]</sup> hingegen ist der kritische Schwellenwert abhängig vom Bodenwiderstand und kann daher variieren. Der NACE-Report<sup>[10]</sup> hingegen betrachtet die Ströme als kritische Größen und empfiehlt daher die Begrenzung der induzierten AC-Ströme.

Aus der Literatur wurden unterschiedliche Ansätze zur Realisierung einer Kontrollierbarkeit während einer Wechselstrominterferenz verfolgt. Aufgrund der beschleunigten Korrosionsprozesse bei zu negativen Einschaltpotentialen wurden Schwellenwerte von  $-1.1\text{ V vs CSE}^{[8,21]}$  bis  $-1.2\text{ V vs CSE}^{[6]}$  vorgeschlagen, was aber ein eingeschränktes KKS-Potentialfenster für die Praxis zur Folge hätte. In anderen Arbeiten hingegen wurde die Betrachtung der IR-freien Potentiale empfohlen<sup>[22,23]</sup>, was aufgrund der Wechselstrombeeinflussung schwierig sein könnte. Weiterhin wurde in anderen Arbeiten empfohlen, kritische pH-Schwellenwerte nicht zu überschreiten, um die Bildung wasserlöslicher Korrosionsprodukte zu verhindern<sup>[9,24]</sup>.

Zur Erklärung der hier genannten Phänomene wurden Korrosionsmodelle vorgeschlagen, die im Folgenden erklärt werden sollen. Im Wesentlichen beruhen die aktuellen Mechanismen auf dem Pourbaixdiagramm von Eisen in Wasser.

Nielsen *et al.*<sup>[9,24–26]</sup> wiesen darauf hin, dass das Aufprägen eines übermäßigen KKS auf einer Rohrleitung den pH-Wert signifikant erhöhen kann. Sobald ein kritischer Schwellenwert überschritten wird, können sich wasserlösliche Eisenionen bilden und der Korrosionsangriff kommt nicht zum Erliegen. Den spontanen Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit, der von Song *et al.*<sup>[14]</sup> beobachtet wurde, erklärten Nielsen *et al.* mit der Akkumulation von Hydroxylionen, die eine Alkalisierung der Stahloberfläche zur Folge hat. Aufbauend auf den Arbeiten von Sato *et al.*<sup>[27]</sup> erweiterten Brenna *et al.*<sup>[28]</sup> das Modell mit einem vorangehenden Zusammenbruch der Passivschicht, ausgelöst durch die Wechselstrominterferenz. An den entstehenden Fehlstellen der Passivschicht beginnt dann die chemische Auslösung aufgrund eines sehr hohen pH-Wertes. In diesem Modell wird insbesondere die Bedeutung des pH-Wertes an der Stahloberfläche in den Vordergrund gestellt, wie auch der Zusammenhang des angelegten KKS-Stromes mit der resultierenden Korrosionsgeschwindigkeit.

Schmuki *et al.*<sup>[29]</sup> untersuchten die Fe(II)/(III)-Redoxreaktion im wässrigen Medium cyclovoltammetrisch und beobachteten eine Konversion der Korrosionsprodukte auf der Oberfläche. Aufbauend darauf postulierte Büchler<sup>[6]</sup> einen ähnlichen Prozess, ausgelöst durch die Wechselstrominterferenz. In der anodischen Halbwelle wird die blanke Stahloberfläche oxidiert und eine Passivschicht entsteht. In der darauffolgenden kathodischen Halbwelle wird die Passivschicht in eine lose Rostschicht umgewandelt und eine Folgereaktion kann stattfinden. Dabei betrachtete Büchler hier weniger den pH-Wert als kritische Größe. Er erklärte, dass das Herabsetzen des KKS-Stromes eine verminderte Konversionsrate der Passivschicht zur Folge hätte, damit die Schutzwirkung aufrechterhalten werden kann und letztendlich die Korrosionsgeschwindigkeit auf ein technisch kontrollierbares Maß abgesenkt wird. Er wies aber auch daraufhin, dass die Wechselstromkorrosion zum Erliegen kommen kann, wenn die KKS-Ströme so hoch sind, dass die anodische Halbreaktion nicht mehr stattfinden kann. Diese

Herangehensweise wurde aber auch von Büchler nicht empfohlen, da einerseits das übermäßige Aufprägen von KKS-Strömen nicht wirtschaftlich ist, andererseits andere unerwünschte Nebeneffekte auftreten können.

Die hier diskutierten Modelle beruhen größtenteils auf dem Pourbaixdiagramm, also auf rein thermodynamischen Überlegungen, sie werden daher kritisch diskutiert<sup>[30]</sup>. Das hier vorliegende Projekt soll die Wechselstromkorrosion unter potentiostatischer Versuchsdurchführung in einem Sandmedium untersuchen und damit die Erkenntnisse aus dem vorangegangenen Projekt<sup>[31]</sup> ergänzen. Des Weiteren soll der Effekt von Deckschichtbildnern, wie er in einem früheren Vorhaben<sup>[32]</sup> untersucht wurde, aufgeklärt werden. Um ein besseres Verständnis zu erhalten, sollen durch Parametrisierung kritische KKS-Situationen in einer diffusionshemmenden Umgebung eingestellt und mit Highspeed Strommessungen tiefergehend untersucht werden. Neben Strommessungen hat sich dieses Projekt zum Ziel gesetzt, mit geeigneten Methoden die pH-Wertentwicklung nahe der Stahloberfläche zu untersuchen, um den Einfluss des pH-Wertes aufzuklären. Mithilfe von spektroskopischen und gravimetrischen Untersuchungen soll das Ausmaß des Korrosionsangriffes beurteilt werden, um erste Tendenzen im Umgang mit Wechselstrominterferenzen für die Praxis zu ergründen. Abschließend wurden in-situ Experimente angestrebt, damit zeitlich aufgelöst die Oberflächenreaktionen aufgeklärt werden können. Die Ergebnisse der in-situ Untersuchungen sollen mit den Ergebnissen von Ibrahim *et al.*<sup>[33]</sup> verglichen und daraus ein plausibler Reaktionsmechanismus abgeleitet werden. Die Ergebnisse aus dem vorangegangenen Vorhaben<sup>[31]</sup> werden hier hinzugezogen, um ein umfassendes Modell zu generieren.

### **3 Durchgeführte Arbeiten**

#### **3.1 Charakterisierung der Grenzschichten unter kathodischem Korrosionsschutz ohne Wechselspannungsbeeinflussung (Referenz)**

Als Ausgangspunkt für dieses Projekt wurden Referenzuntersuchungen an S235JR-Proben vorgenommen. Als Bodenmedium wurde eine Suspension aus etwa 250 mL gereinigtem Quarzsand und 150 mL einer Bodenlösung gewählt. Für die Referenzuntersuchungen wurden die Experimente in der Bodenlösung ohne Deckschichtbildner durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung der Bodenlösungen ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Untersuchungen mit Deckschichtbildner sind in Abschnitt 3.2 diskutiert.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Bodenlösungen

Ohne Deckschichtbildner	Mit Deckschichtbildner
2.5 mmol/L NaHCO <sub>3</sub>	4.5 mmol/L CaCl <sub>2</sub> * 2 H <sub>2</sub> O
5.0 mmol/L NaSO <sub>4</sub> *10H <sub>2</sub> O	1.6 mmol/L CaSO <sub>4</sub> *2 H <sub>2</sub> O
5.0 mmol/L NaCl	3.5 mmol/L MgSO <sub>4</sub> *7 H <sub>2</sub> O
	1.6 mmol/L NaHCO <sub>3</sub>

Vor jeder Untersuchung wurden die Stahlproben geschliffen (80, 180, 500, 800, 1200 PA grit, SiC) und die Stahloberfläche im Anschluss mit EtOH und deionisiertem Wasser gereinigt. Danach wurden die Proben zusätzlich mit einer Mischung aus halbkonz. HCl und 25 mmol/L Hexamethylentetramin für 10 min nach ASTM Norm<sup>[34]</sup> gebeizt. Nach dem Beizvorgang wurden die Proben erneut mit deionisiertem Wasser gereinigt.

Für die Polarisierungsexperimente wurde eine Kalomelreferenzelektrode (SCE, +245 mV vs NHE oder -70 mV vs. CSE) in einer Haber-Lugginkapillare gefüllt mit gesättigter KCl-Lösung verwendet. Die Referenzelektrode wurde dabei so positioniert, dass der Abstand zur Stahlelektrode etwa das Doppelte des Durchmessers des Diaphragmas (Zirkonoxid) betrug (rund 3 mm). Aufgrund des hochresistiven Mediums ist davon auszugehen, dass in allen durchgeführten Untersuchungen ein IR-Spannungsabfall die Ergebnisse entsprechend beeinflusst. Aus diesem Grund wurde die Referenzelektrode möglichst gleich positioniert, um den systematischen Fehler bei allen Untersuchungen gleich zu halten. Als KKS-Potentiale wurden -0.85 V vs CSE (Schutzpotential), -1.00 V vs CSE (negativeres KKS-Potential als das Schutzpotential) und -1.25 V vs CSE (Schwellenwert zum Überschutz) gewählt. Die Ergebnisse der Referenzuntersuchungen sind in Abbildung 1 dargestellt.

Wie zu erwarten, sind die KKS-Ströme bei negativeren Potentialen größer. Der Unterschied zwischen -0.85 V vs CSE und -1.00 V vs CSE ist nur minimal, während die Ströme signifikant größer wurden mit einem KKS-Potential von -1.25 V vs CSE. Gleichzeitig hat auch die Streuung bei sehr negativen KKS-Potentialen stark zugenommen, was auf eine erhöhte Wasserstoffbildung auf der Stahloberfläche zurückgeführt werden kann.

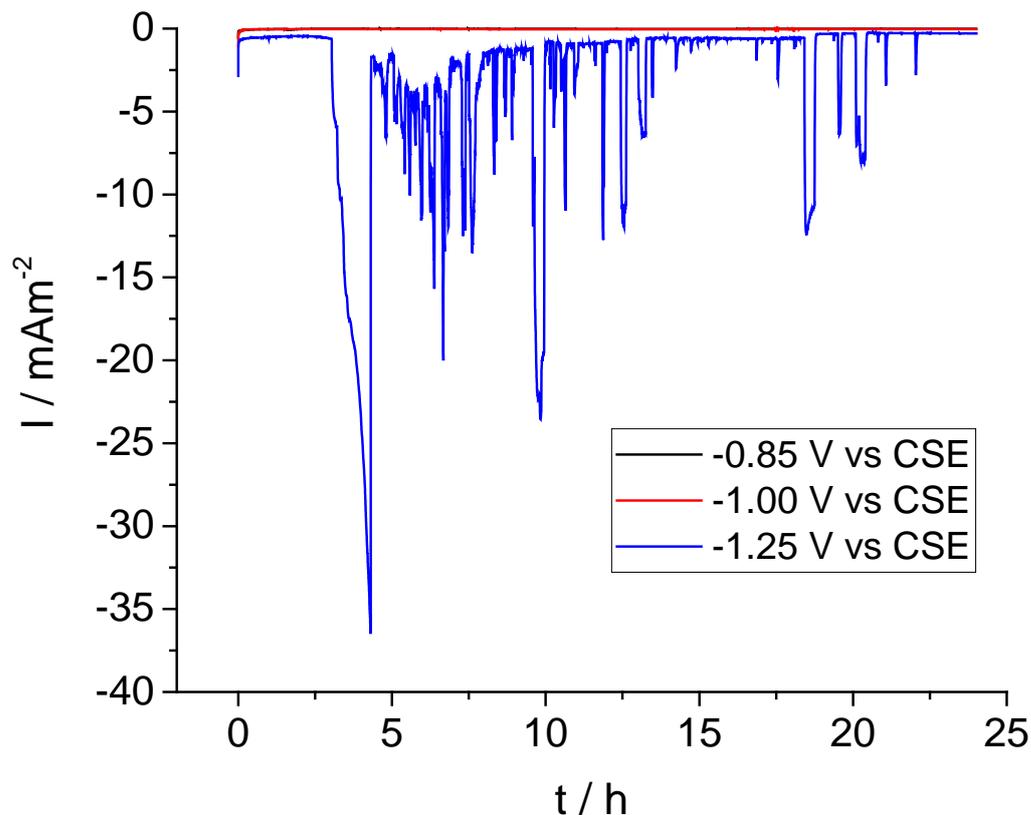


Abbildung 1: Referenzmessungen ohne Wechselstrombeaufschlagung; in Schwarz die Messungen bei  $-0.85 \text{ V vs CSE}$ , in Rot  $-1.00 \text{ V vs CSE}$  und in Blau die Messreihen bei  $-1.25 \text{ V vs CSE}$ .

### 3.2 Charakterisierung der Deck- und Grenzschicht unter kathodischem Korrosionsschutz mit Wechselspannungsbeeinflussung

Die intensive Untersuchung von KKS-geschützten Stahlproben mit zusätzlicher AV-Polarisierung wurde mit einem Aufbau realisiert, welcher in Abbildung 2 schematisch dargestellt ist. Die Untersuchungen wurden wie im Arbeitspaket 3.1 in einem Sandbodenmedium mit einer Kalomelreferenzelektrode und einer platinieren Titananode durchgeführt. Der Aufbau wurde mit einer Highspeed-Strommessung ausgestattet, welche über den Spannungsabfall eines Messwiderstandes und einen Datalogger mit sehr hohen Abtastraten ( $10 \text{ kHz}$ ) realisiert wurde. Damit der Einfluss auf die Korrosionsprozesse durch den in Reihe geschalteten Messwiderstand möglichst klein bleibt, wurde dieser entsprechend klein gewählt ( $1 \Omega$ ). Auf der anderen Seite ermöglichen größere Messwiderstände höhere Messgenauigkeiten gerade bei kleineren Strömen, weshalb hier zusätzlich die Messgenauigkeit in dem Strombereich in Vorexperimenten validiert werden musste. Für das hier bearbeitete Projekt wurde der Widerstand auf  $1 \Omega$  belassen, da dieser einen guten Kompromiss zwischen Strommessgenauigkeit und Reduzierung des

Einfluss auf die Ergebnisse bietet. Für die AV/KKS-Polarisierungsexperimente wurde außerdem zusätzlich eine Online pH-Messung realisiert, welche in Arbeitspaket 3.5 näher erläutert wird. Der Funktionsgenerator ermöglichte eine genaue Modulierung des KKS-Potentials mit zusätzlicher AV-Polarisierung. Aufgrund des hoch resistiven Mediums musste ein Potentiostat gewählt werden, welcher unter diesen Bedingungen die Regelspannung einhalten konnte. Deshalb wurde neben einem Potentiostat mit Steuerspannungseingang zusätzlich ein Operationsverstärker verwendet. In Vorexperimenten wurde festgestellt, dass Klemmspannungen zwischen 30-40 V teilweise nötig waren, um die gewünschten Polarisierungsparameter auf die Stahlprobe aufzuprägen.

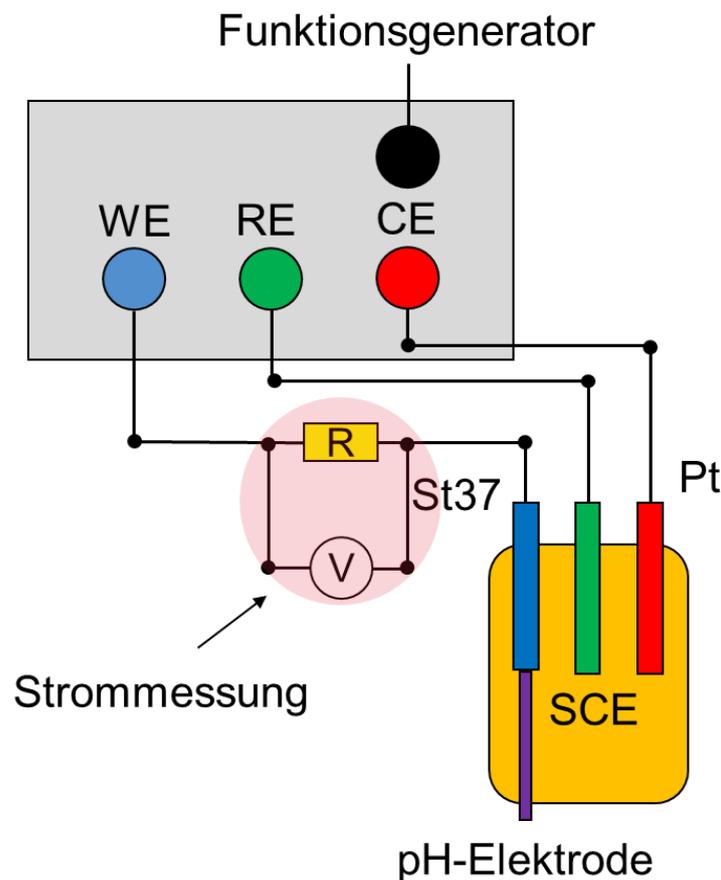


Abbildung 2: Schematische Darstellung des potentiostatischen Versuchsaufbaus mit einer Highspeed Strommessung und integrierter Online-pH-Messung im Sandbodenmedium.

Für die Untersuchungen wurden AV-Frequenzen von 50.0 und 16.7 Hz gewählt, da diese typische Polarisierungsfrequenzen von potenziellen Wechselstromquellen, wie Hochspannungsleitungen oder Bahntrassen, darstellen. Die AV-Amplitude betrug in den Untersuchungen  $1 V_{RMS}$ . Um die Bedeutung des aufgeprägten KKS-Potentials auf die induzierten Ströme zu ermitteln, wurden verschiedene KKS-Zustände überprüft, welche in Arbeitspaket 3.1

ausgeführt wurden. Daneben wurden auch der Einfluss von Deckschichtbildnern auf die Korrosionsstabilität näher untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 dargestellt.

### 3.2.1 Potentialmessungen in Bodenlösungen ohne Deckschichtbildner

Aus den Rohdaten der Highspeed-Strommessungen wurden relevante Größen, wie die Stromspitzen und der KKS-Strom ermittelt. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Messungen in den Bodenmedien ohne Zusätze von Deckschichtbildnern diskutiert. Die Ergebnisse der Stromspitzen und deren zeitlicher Verlauf in Abhängigkeit des angelegten KKS-Potentials über 24 h Versuchslaufzeit ist in Abbildung 3 gezeigt.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass das vorgegebene KKS-Potential die resultierenden Stromspitzen maßgeblich beeinflusst. Bei weniger negativen Potentialen wie -0.85 V und -1.00 V vs CSE sind induzierte AC-Ströme im Bereich von bis zu 50 Am<sup>-2</sup> beobachtet worden, während bei einem KKS-Potential von -1.25 V vs. CSE die Ströme signifikant höher waren. Daneben wurde zusätzlich festgestellt, dass die mittlere Abweichung innerhalb der Messreihen zunimmt, je negativer die angelegten KKS-Potentiale waren. Dies ist auf eine erhöhte Wasserstoffproduktion auf der Stahloberfläche zurückzuführen. Die mittleren Stromwerte bei 24 h wurden aus den Daten extrahiert und in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Ermittelte Stromspitzen bei 24 h in einem Bodenmedium ohne Deckschichtbildner.

<b>Stromamplitude [Am<sup>-2</sup>]</b>	<b>-0.85 V vs CSE</b>	<b>-1.00 V vs CSE</b>	<b>-1.25 V vs CSE</b>
<b>1 V<sub>RMS</sub> ; 16.7 Hz</b>	29.430	35.044	187.220
<b>1 V<sub>RMS</sub> ; 50.0 Hz</b>	35.989	54.988	206.240

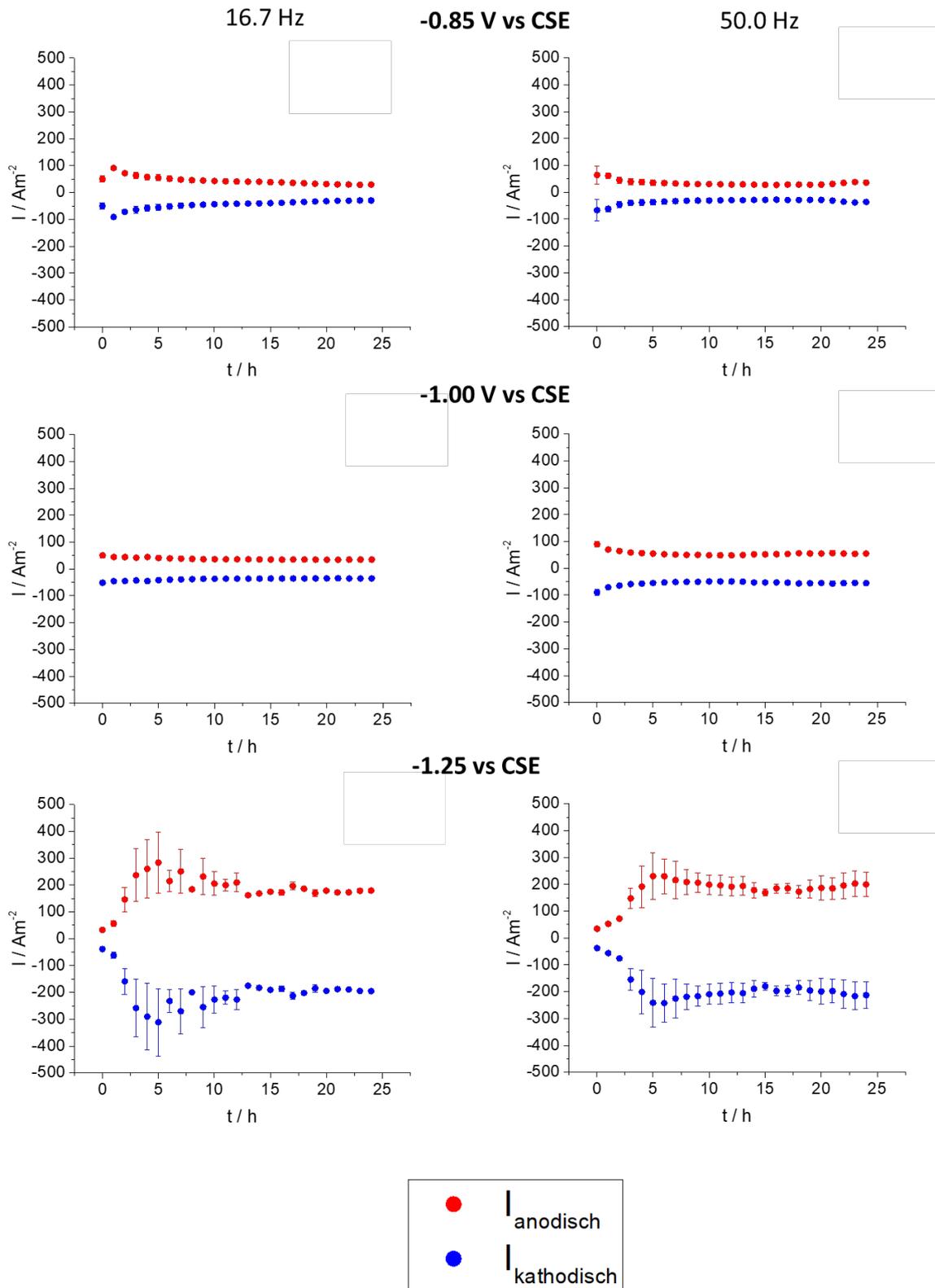


Abbildung 3: Resultierende Stromspitzen in Abhängigkeit des angelegten KKS-Potentials und deren Standardabweichung dargestellt als Fehlerbalken. In Rot der Verlauf der anodischen Halbwelle des AC-Stromes und in Blau die entsprechende kathodische Halbwelle. Auf der linken Seite die Ergebnisse bei 16.7 Hz und auf der rechten Seite die Resultate bei 50.0 Hz Polarisierungsfrequenz. Die angelegten KKS-Potentiale sind jeweils über den Graphen angegeben.

Neben den Stromspitzen wurden aus den Rohdaten die KKS-Ströme ermittelt und die Ergebnisse graphisch in Abbildung 4 dargestellt. Es wurden ähnliche Effekte wie in den Untersuchungen aus Abbildung 3 festgestellt. Je negativer das angelegte KKS-Potential war, umso größer waren die resultierenden KKS-Ströme. Bei  $-0.85\text{ V}$  und  $-1.00\text{ V}$  vs CSE waren die Standardabweichungen sehr gering, während diese bei  $-1.25\text{ V}$  vs CSE signifikant ansteigen. Auch hier wird davon ausgegangen, dass bei zu negativen KKS-Potentialen die Bildung von Wasserstoffgasen an der Stahloberfläche die Messung der KKS-Ströme beeinflusst.

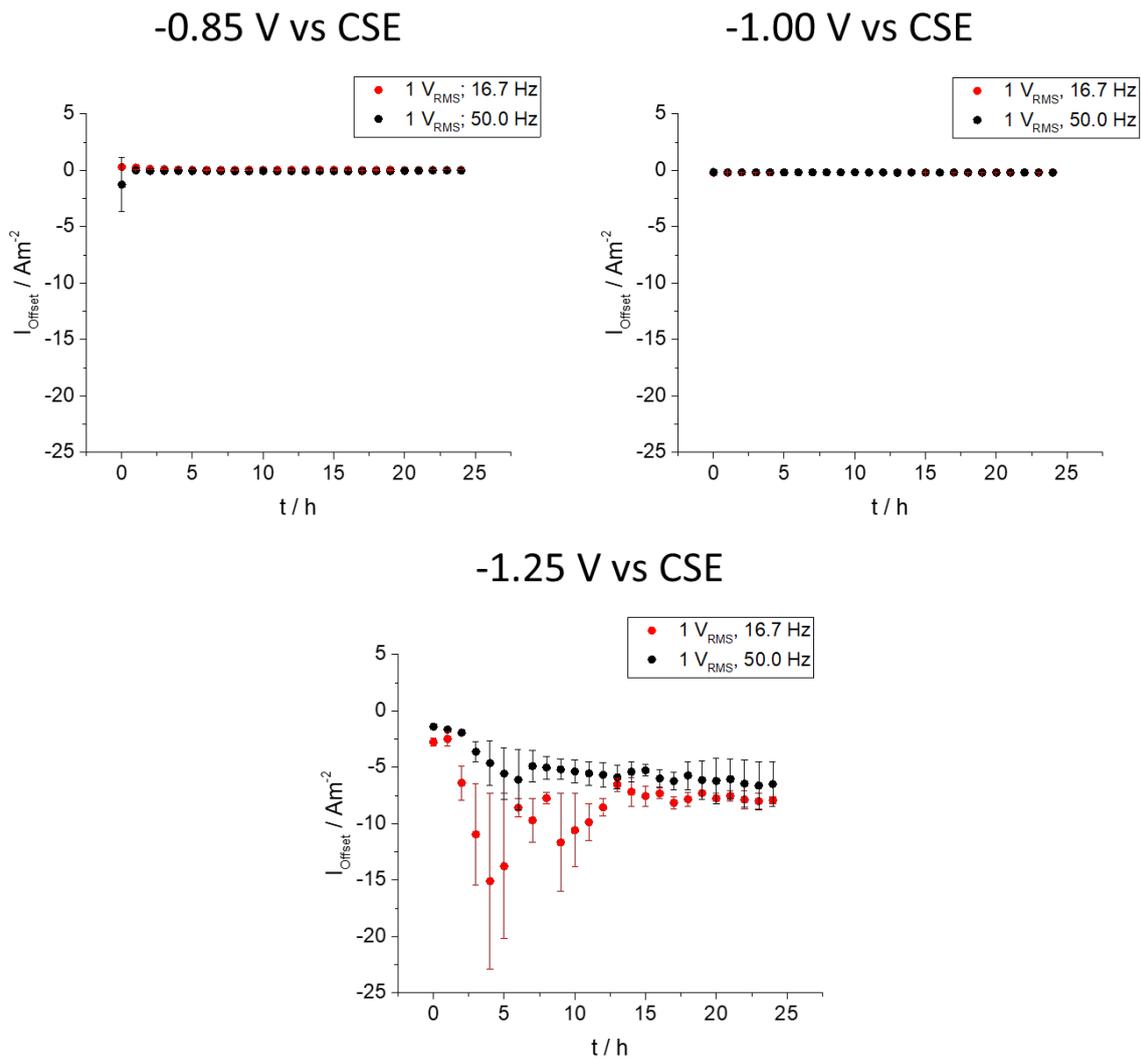


Abbildung 4: Extrahierte Offset-Ströme, die als KKS-Ströme gedeutet werden. In Rot die Messreihen mit 16.7 Hz Polarisierungsfrequenz und in Schwarz 50.0 Hz. Die Standardabweichung wird als Fehlerbalken in den Graphen dargestellt. Oben Links sind die Messergebnisse bei  $-0.85\text{ V}$  vs CSE, Rechts  $-1.00\text{ V}$  und unten  $-1.25\text{ V}$  abgebildet.

Die Stromdaten nach 24 h AV/KKS-Polarisierungsdauer wurden bestimmt und in Tabelle 3 gelistet. Bei einem KKS-Potential von  $-0.85\text{ V}$  vs CSE und einer Polarisierungsfrequenz von

16.7 Hz konnte kein KKS-Strom ermittelt werden. Stattdessen konnte sogar ein kleiner anodischer Strom festgestellt werden. Ansonsten konnten dieselben Trends wie in Tabelle 2 beobachtet werden: je negativer das KKS-Potential ist, umso größer werden die resultierenden KKS-Ströme. Verglichen mit den Untersuchungen aus Abschnitt 3.1 konnte allgemein festgestellt werden, dass mit wechselstrompolarisierten Stahlproben der KKS-Strom signifikant zunimmt. Dies kann durch verminderte Bodenwiderstände bei zusätzlichen Wechselströmen erklärt werden. Durch die Produktion von Ladungsträgern wird die Leitfähigkeit des Mediums erhöht, sodass auch der KKS-Strom, sowie die Stromspitzen unter Wechselstrombelastung zunehmen.

*Tabelle 3: KKS-Ströme nach 24 h AV/KKS-Polarisierung in einem Bodenmedium ohne Deckschichtbildner.*

<b>Stromoffset (DC)</b>	<b>-0.85 V vs CSE</b>	<b>-1.00 V vs CSE</b>	<b>-1.25 V vs CSE</b>
<b>1 V<sub>RMS</sub> ;16.7 Hz</b>	0.022 Am <sup>-2</sup>	-0.178 Am <sup>-2</sup>	-7.922 Am <sup>-2</sup>
<b>1 V<sub>RMS</sub> ;50.0 Hz</b>	-0.022 Am <sup>-2</sup>	-0.211 Am <sup>-2</sup>	-6.489 Am <sup>-2</sup>

Die hier gewonnenen Daten liefern ein besseres Bild über die Bedeutung des angelegten KKS-Potentials auf die resultierenden Ströme. Zwar konnte festgestellt werden, dass die KKS-Ströme mit negativeren KKS-Potentials größer werden, welche potenziell die anodische Halbwelle der induzierten AC-Ströme verringern können, gleichzeitig jedoch auch die resultierenden AC-Ströme größer werden. Im Vergleich der KKS-Ströme und der induzierten AC-Ströme ist die anodische Halbwelle der AC-Ströme bei allen Messreihen um etwa zwei Größenordnungen höher. Da bei -1.25 V vs CSE die induzierten AC-Ströme über dem in der Literatur vorgegebenen Grenzwert liegen, konnte aus den hier diskutierten Ergebnissen nun aufgeklärt werden, weshalb ein zu negatives KKS-Potential in der Praxis vermieden werden sollte. In der Literatur wurde dieser Effekt mit der Bildung von wasserlöslichen Korrosionsprodukten durch hohe pH-Werte an der Stahloberfläche begründet. Mithilfe der Hochgeschwindigkeitsmessungen der induzierten Ströme konnte jedoch ein vertiefendes Verständnis der Wirkung einer wechselstrompolarisierten Probe erzielt werden. Gleichzeitig konnte in diesen Untersuchungen festgestellt werden, dass das Schutzpotential von -0.85 V vs CSE unter Umständen nicht mehr ausreicht, um die Korrosionsangriffe durch induzierte AC-Ströme effektiv zu vermindern. Aufgrund der gleichzeitigen Zunahme von KKS- und AC-Strömen bei negativeren KKS-Potentials ist davon auszugehen, dass der Bodenwiderstand durch die Polarisierung von KKS- und AC-Strömen vermindert wird. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 3.5 näher diskutiert.

### 3.2.2 Potentialmessungen in Bodenlösungen mit Deckschichtbildner

Die Ergebnisse aus Abschnitt 3.2.1 geben einen guten Überblick über die Wechselwirkung der angelegten KKS-Potentiale und der resultierenden Ströme. Allerdings wurde bei diesen Untersuchungen der Einfluss von Deckschichtbildnern zunächst vernachlässigt. Bei den folgenden Untersuchungen wurde der Effekt einer zusätzlichen Kalkschicht auf die gemessenen Ströme überprüft. Die ermittelten Stromspitzen aus den Messreihen in einem Bodenmedium mit Deckschichtbildner mit Variation der verschiedenen KKS-Zustände wurden in Abbildung 5 dargestellt.

Anders als in den Untersuchungen ohne Deckschichtbildner konnte kein eindeutiger Trend festgestellt werden. Im Vergleich zu den Ergebnissen bei -0.85 V und -1.00 V vs CSE nehmen die Stromspitzen signifikant ab. Bei -1.25 V vs CSE hingegen wurden die größten AC-Ströme beobachtet. Tendenziell werden die AC-Ströme über die Versuchsdauer kleiner, mit Ausnahme der Versuche bei -1.25 V vs CSE. Auch der Einfluss der Polarisierungsfrequenz ist nicht so eindeutig wie bei den Messreihen ohne Deckschichtbildner. Darüber hinaus konnten höhere Standardabweichungen bei -0.85 V und -1.25 V vs CSE beobachtet werden. Die Ergebnisse nach 24 h Polarisierungsdauer sind in Tabelle 4 aufgeführt.

*Tabelle 4: Ermittelte Stromamplituden nach 24 h in einem Bodenmedium mit Deckschichtbildner.*

<b>Stromamplitude [<math>\text{Am}^{-2}</math>]</b>	<b>-0.85 V vs CSE</b>	<b>-1.00 V vs CSE</b>	<b>-1.25 V vs CSE</b>
<b>1 V<sub>RMS</sub> ; 16.7 Hz</b>	63.533	26.455	134.744
<b>1 V<sub>RMS</sub> ; 50.0 Hz</b>	51.222	6.755	195.956

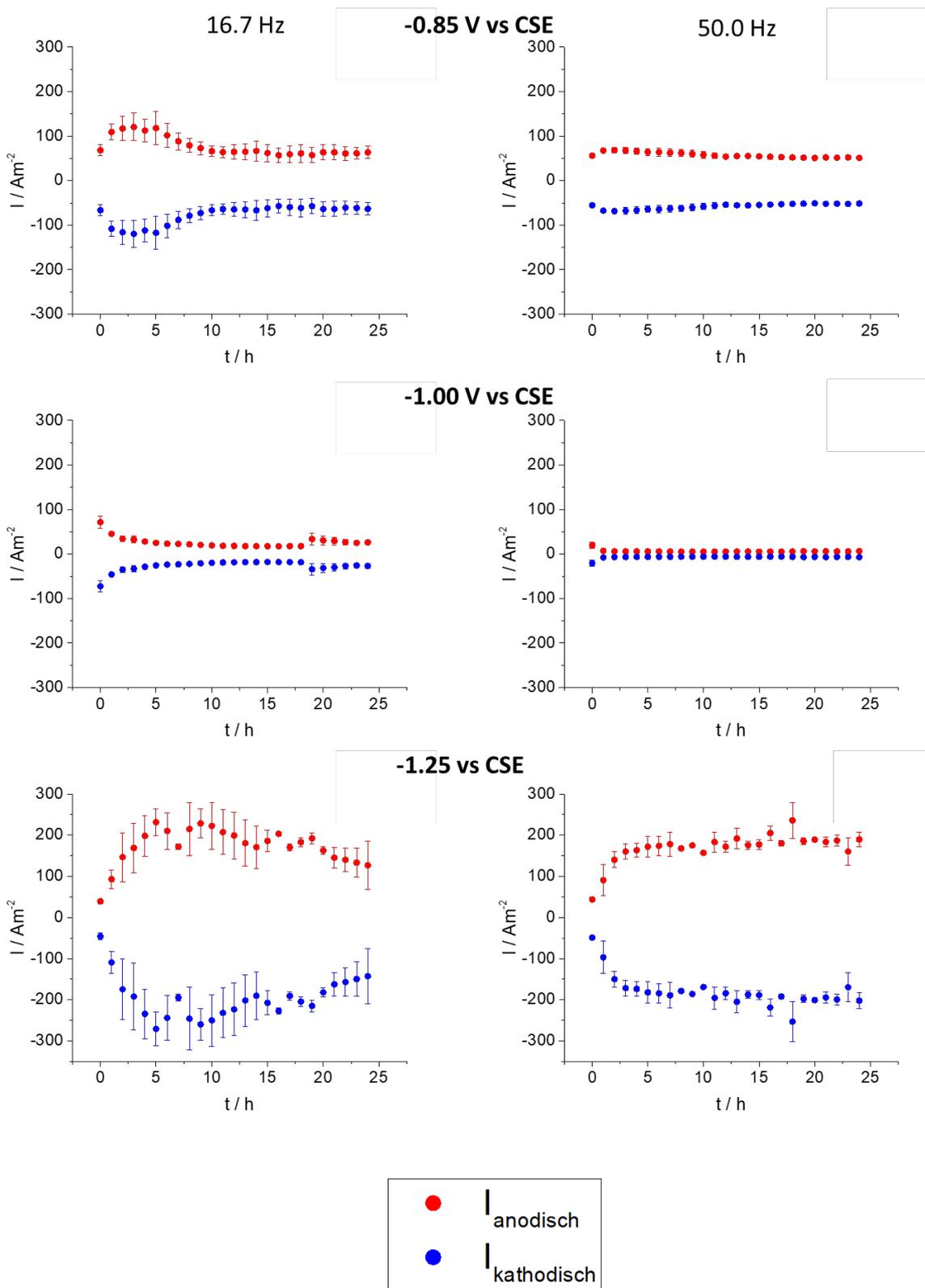


Abbildung 5: Ermittelte Stromspitzen der Messreihen in einer Bodenlösung mit Deckschichtbildner. Die Abweichung der Wiederholungsmessungen wurde als Fehlerbalken dargestellt. In Rot der Verlauf der anodischen Halbwelle des AC-Stromes und in Blau die entsprechende kathodische Halbwelle. Auf der linken Seite die Ergebnisse bei 16.7 Hz und auf der rechten Seite die Resultate bei 50.0 Hz Polarisierungsfrequenz. Die angelegten KKS-Potentiale sind jeweils über den Graphen angegeben.

Verglichen mit den Ergebnissen aus Tabelle 2 konnten beim Schutzpotential größere AC-Ströme beobachtet werden, während die Ströme signifikant kleiner wurden bei negativeren KKS-Potentialen.

Neben den Stromspitzen wurden auch die resultierenden KKS-Ströme betrachtet, um ein tieferes Verständnis der Wirkung einer zusätzlichen Deckschicht auf die resultierenden Ströme zu erzielen. Die Ergebnisse wurden in Abbildung 6 dargestellt.

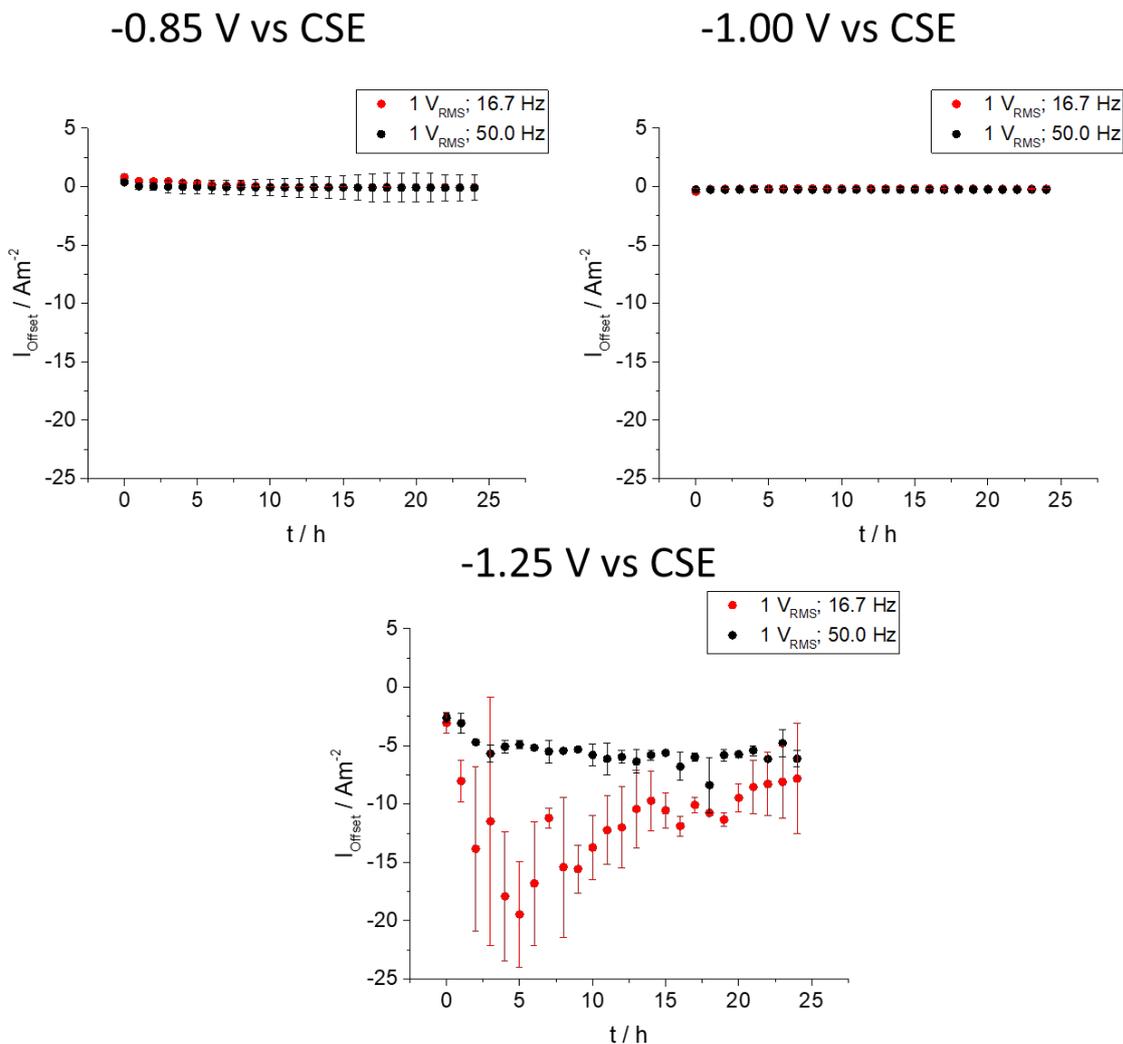


Abbildung 6: DC-Potentiale  $E_{\text{Offset}}$  der Messreihen in Bodenlösung mit Deckschichtbildner. Oben links DC-Potentiale aus den Referenzmessungen ohne Wechselstrombeeinflussung, oben rechts Messreihen mit CP-Stromdichte von  $-0.1 \text{ Am}^{-2}$ , unten links Messreihe mit  $-1.0 \text{ Am}^{-2}$  CP-Stromdichte und unten rechts Messreihen mit  $-3.0 \text{ Am}^{-2}$ . AC-Stromdichte und -Frequenz wie angegeben.

Verglichen zu den Messergebnissen aus Abbildung 4 konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die KKS-Ströme werden mit negativeren KKS-Potentialen größer, ebenso beim Aufprägen von größeren Polarisierungsfrequenzen. Es konnten, ähnlich wie bei den

Ergebnissen aus Abbildung 5, größere Streuungen der Ergebnisse bei -0.85 V und -1.25 V vs CSE festgestellt werden.

Die Ergebnisse nach 24 h Versuchsdauer wurden graphisch extrahiert und in Tabelle 5 gelistet. Anders als in den Untersuchungen ohne Deckschichtbildung konnten unter keinen Versuchsparametern anodische Ströme gefunden werden. Gerade bei -0.85 V vs CSE konnten größere KKS-Ströme gefunden werden als in den Untersuchungen aus Abschnitt 3.2.1, während die Ergebnisse bei negativeren KKS-Potentialen vergleichbar sind. Im Vergleich zu den Daten aus Abbildung 3 werden die ermittelten Stromspitzen über die Versuchszeit immer kleiner. Dies kann aufgrund einer Deckschichtbildung erklärt werden, welche einen zusätzlichen Widerstand auf der Stahloberfläche darstellt. Bei einer AV-Beeinflussung wirkt sich die Bildung einer Deckschicht positiv auf die Korrosionsstabilität aus, da die induzierten Ströme kleiner werden. Betrachtet man allerdings die Ergebnisse bei -0.85 V vs CSE, so werden größere AC-Ströme beobachtet als in den Untersuchungen ohne eine Deckschichtbildung. Dies scheint zunächst kontraintuitiv zu sein, jedoch liegen die Deckschichten porös auf der Oberfläche vor und können unter Umständen Fehlstellen aufweisen. Ein ähnliches Phänomen konnte schon im vorangegangenen Forschungsvorhaben festgestellt werden. Bei zusätzlicher AV-Beeinflussung können an diesen Fehlstellen der Deckschichten größere AC-Ströme erwartet werden, weshalb eine nicht deckende Schicht auf der Stahloberfläche sich nachteilig auswirken kann. Es ist daher empfehlenswert, dass in Anwesenheit von Deckschichtbildnern zwingend ein ausreichender Schutz vorhanden sein sollte. Gleichzeitig kann eine übermäßige Wasserstoffbildung auf der Stahloberfläche die Bildung von stabilen Deckschichten beeinträchtigen.

*Tabelle 5: Ermittelte KKS-Ströme nach 24 h AV/KKS-Polarisierung in einem Bodenmedium mit Deckschichtbildner*

<b>Stromoffset (DC)</b>	<b>-0.85 V vs CSE</b>	<b>-1.00 V vs CSE</b>	<b>-1.25 V vs CSE</b>
<b>1 V<sub>RMS</sub> ;16.7 Hz</b>	-0.056 Am <sup>-2</sup>	-0.178 Am <sup>-2</sup>	-7.833 Am <sup>-2</sup>
<b>1 V<sub>RMS</sub> ;50.0 Hz</b>	-0.100 Am <sup>-2</sup>	-0.255 Am <sup>-2</sup>	-6.124 Am <sup>-2</sup>

In Tabelle 5 sind die ermittelten KKS-Ströme aufgelistet. Ähnlich wie in den Untersuchungen aus Abschnitt 3.2.1 werden die KKS-Ströme bei negativeren KKS-Potentialen größer. Im Vergleich mit den Daten aus Tabelle 3 konnte beobachtet werden, dass durch die Bildung von Deckschichten die KKS-Ströme größer waren. Diese Verschiebung der KKS-Ströme in An- bzw. Abwesenheit der Deckschichtbildner kann auf eine asymmetrische Oszillation der AC-Ströme zurückgeführt werden, bei denen der mittlere Strom, in dem Fall der KKS-Strom, verschoben wird.

Zwar ist die AV-Polarisierung in den gesamten Untersuchungen symmetrisch, was aber nicht zwingend eine symmetrische Induzierung der AC-Ströme in der anodischen, bzw. kathodischen Halbwelle bedeutet. Dadurch kann mithilfe von AC-Strömen generell der KKS-Strom verschoben werden. Aufgrund eines erhöhten Gesamtwiderstandes durch eine Deckschicht werden die induzierten AC-Ströme generell kleiner, wodurch der Effekt einer KKS-Verschiebung abgeschwächt wird oder gar vernachlässigt werden kann.

### 3.3 Untersuchung der Korrosionsgeschwindigkeit und deren zeitlicher Veränderung

In diesem Abschnitt werden die ermittelten Korrosionsgeschwindigkeiten nach einer 24-stündigen AV/KKS-Polarisierung in den jeweiligen Bodenmedien gezeigt. Vor jedem Versuch wurde die Masse der Proben mit einer Präzisionswaage bestimmt. Nach den impedanzspektroskopischen (Abschnitt 3.6) und REM-Untersuchungen (Abschnitt 3.4) wurden die Proben mit der Beizlösung aus Abschnitt 3.1 im Ultraschallbad (25 kHz) für 10 min behandelt, um die gebildeten Schichten zu entfernen. Im Anschluss wurden die Proben erneut gewogen und die Gewichts Differenz ermittelt. Aus der Differenz konnte dann die Korrosionsgeschwindigkeit in  $\text{mma}^{-1}$  bestimmt werden.

Die Korrosionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des KKS-Potentials und der Polarisierungsgeschwindigkeit in dem Bodenmedium ohne Deckschichtbildner sind in Tabelle 6 dargestellt.

*Tabelle 6: Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des KKS-Potentials und der Polarisierungsfrequenz bei gleichen AV-Spitzen in einem Bodenmedium ohne Deckschichtbildner.*

Korrosionsgeschwindigkeit [ $\text{mma}^{-1}$ ]	16.7 Hz	50.0 Hz
-0.85 V vs CSE	0.436 ± 0.026	0.142 ± 0.053
-1.00 V vs CSE	0.076 ± 0.020	0.092 ± 0.042
-1.25 V vs CSE	0.195 ± 0.035	0.117 ± 0.042

  $> 0.2 \text{ mma}^{-1}$ 
  $0.1 \text{ mma}^{-1} < x \leq 0.2 \text{ mma}^{-1}$ 
  $< 0.1 \text{ mma}^{-1}$

Es konnte beobachtet werden, dass die größten Korrosionsgeschwindigkeiten bei -0.85 V vs CSE gefunden werden konnten. Bei einem KKS-Potential von -1.00 V vs CSE hingegen konnten die kleinsten Korrosionsgeschwindigkeiten gefunden werden. Ab einem KKS-Potential von -1.25 V vs CSE wurden die Korrosionsgeschwindigkeiten erneut höher. Außerdem konnte festgestellt

werden, dass die Korrosion zusätzlich beschleunigt werden kann, je kleiner die Polarisierungsfrequenz war.

Ähnliches konnte in den Ergebnissen mit Deckschichtbildnern in Tabelle 7 gefunden werden. Verglichen mit den Korrosionsgeschwindigkeiten ohne eine Deckschichtbildung konnten generell kleinere Korrosionsgeschwindigkeiten gefunden werden, mit Ausnahme der Versuchsreihen mit einem KKS-Potential von -0.85 V vs CSE.

*Tabelle 7: Ermittelte Korrosionsgeschwindigkeiten in einem Bodenmedium mit Deckschichtbildnern unter Einfluss verschiedener KKS-Zustände und AV-Einflüsse.*

Korrosionsgeschwindigkeit [mma <sup>-1</sup> ]	16.7 Hz	50.0 Hz
-0.85 V vs CSE	0.262 ± 0.080	0.247 ± 0.083
-1.00 V vs CSE	0.067 ± 0.003	0.048 ± 0.001
-1.25 V vs CSE	0.137 ± 0.044	0.144 ± 0.025

 > 0.2 mma<sup>-1</sup>
 0.1 mma<sup>-1</sup> < x ≤ 0.2 mma<sup>-1</sup>
 < 0.1 mma<sup>-1</sup>

In Abschnitt 3.2 konnte schon festgestellt werden, dass eine Deckschichtbildung zu kleineren AC-Strömen führen kann, was kleinere Korrosionsgeschwindigkeiten zur Folge hat. Trotzdem muss beachtet werden, dass die hier aufgeführten Korrosionsgeschwindigkeiten auf die gesamte Fläche bezogen sind und nicht die Gefahr durch lokale Fehlstellen einer Deckschicht widerspiegeln.

Generell konnte die Korrosionsgeschwindigkeit in den Untersuchungen nicht bis zu einer vernachlässigbaren Größenordnung herabgesetzt werden. Aus den Untersuchungen kann allerdings festgehalten werden, dass eine ideale Einstellung des KKS-Potentials die Gefahr durch wechselstrominduzierte Korrosionsangriffe signifikant herabsetzen kann.

Darüber hinaus muss bei diesen hier ermittelten Korrosionsgeschwindigkeiten beachtet werden, dass es sich um Kurzzeitmessungen handelt und die Werte sich mit zunehmenden Polarisierungszeiten verändern können. Es ist deshalb wichtig, Feldversuche durchzuführen, um sichere Grenzwerte bezüglich der AC-Korrosion zu ermitteln.

### 3.4 Elektronenmikroskopische und spektroskopische Untersuchungen zur Deck-/Passivschichtbildung

Nach den elektrochemischen Untersuchungen wurden die Proben vorsichtig mit deionisiertem Wasser gespült und im Anschluss getrocknet. Die verbliebene Oberfläche wurde mit rasterelektronenmikroskopischen und lichtmikroskopischen Untersuchungen charakterisiert. Es wurden auch ramanspektroskopische Untersuchungen angestrebt, jedoch konnten nach den vorgegebenen Versuchszeiten keine Signale gefunden werden. In Abschnitt 3.4.3 konnten allerdings mithilfe von galvanostatischen *in-situ* Untersuchungsmethoden die gebildeten Korrosionsprodukte, sowie Intermediate bestimmt werden. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 3.4.3 näher erläutert.

#### 3.4.1 Untersuchungen der erzeugten Oberfläche ohne Deckschichtbildung unter Einfluss von zusätzlichen AV-Polarisierungen

Als erstes werden die Ergebnisse aus den Versuchen in dem Bodenmedium ohne Deckschichtbildung diskutiert. Nach den elektrochemischen Experimenten wurden die polarisierten Stahlproben vorbehandelt und mit lichtmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen vertiefend untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt.

Es konnte festgestellt werden, dass die Menge an Korrosionsprodukten auf der Oberfläche bei einem KKS-Potential von -0.85 V vs CSE am größten ist. Bei einem KKS-Potential von -1.00 V vs CSE nimmt die Menge an gebildeten Produkten signifikant ab, wohingegen bei einem Potential von -1.25 V vs CSE die Menge wieder zunimmt. Es konnte außerdem beobachtet werden, dass die Korrosionsschicht sich bei -0.85 V vs CSE über die gesamte Stahloberfläche erstreckt. Aus den REM-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Korrosionsschicht bei einem KKS-Potential von -0.85 V vs CSE eine poröse Mikrostruktur aufweist, während bei negativeren KKS-Potentialen vermehrt auch kristalline Korrosionsprodukte gefunden werden konnten. Generell konnte zudem festgestellt werden, dass kleinere Polarisierungsfrequenzen zu größeren Mengen an Korrosionsprodukten führen.

Die hier aufgeführten Ergebnisse stehen im Einklang zu den Beobachtungen aus den Abschnitten 3.2 und 3.3 und können mit der Induktion von höheren AC-Strömen durch das übermäßige Aufprägen von KKS-Strömen erklärt werden. Darüber hinaus können die kristallinen Strukturen auf der Stahloberfläche bei negativeren KKS-Potentialen als Magnetit<sup>[35]</sup> identifiziert werden. Obwohl die AC-Ströme bei 16.7 Hz kleiner waren, konnte auch hier ein negativer Einfluss von kleineren Polarisierungsfrequenzen festgestellt werden. Dieses Verhalten wird in den Abschnitten 3.6 und 3.7 näher diskutiert.

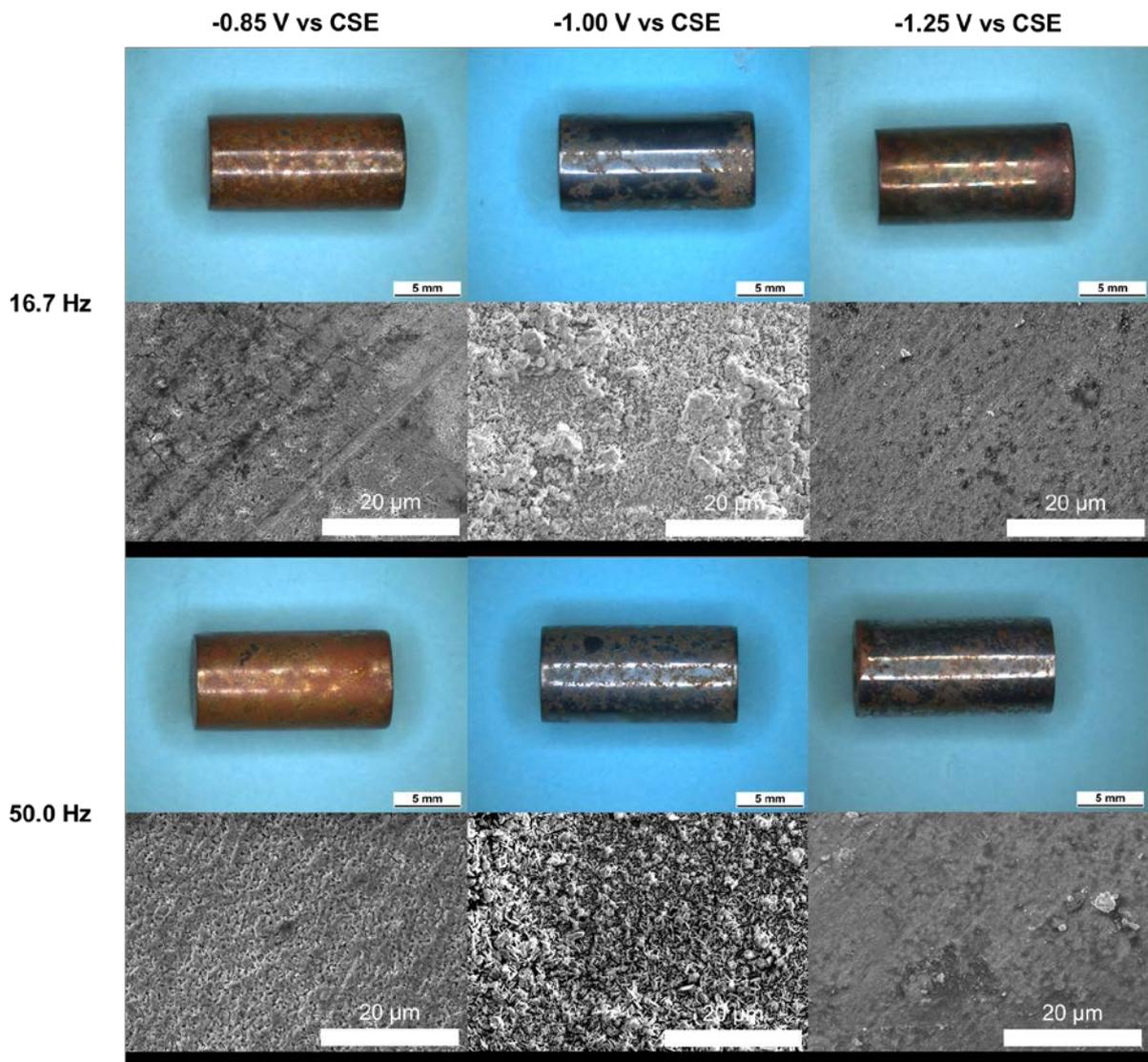


Abbildung 7: Mikroskopische Untersuchungen der Stahloberfläche nach den AV/KKS-Polarisierungsexperimenten in einem Bodenmedium ohne Deckschichtbildner.

### 3.4.2 Untersuchungen der erzeugten Oberfläche mit Deckschichtbildung

Um den Einfluss von Deckschichten näher zu ergründen, wurden analog zu Abschnitt 3.4.1 die Stahlproben nach den AV/KKS-Experimenten mikroskopisch untersucht. Die REM-Aufnahmen der gebildeten Deckschichten aus den Referenzmessungen sind in Abbildung 8 aufgeführt.

Bezogen auf die Menge an Korrosionsprodukten konnten ähnliche Beobachtungen gemacht werden, wie zuvor in Abschnitt 3.4.1, wobei bei negativeren KKS-Potentialen zusätzlich ein weißlicher Überzug beobachtet werden konnte. Bei einem KKS-Potential von  $-0.85\text{ V vs CSE}$  werden die größten Mengen an Korrosionsprodukten auf der Stahloberfläche gefunden, während bei  $-1.00\text{ V vs CSE}$  der Korrosionsangriff am kleinsten war. Verglichen mit den Untersuchungen aus Abbildung 7 konnte generell eine kleinere Menge an Korrosionsprodukten auf der Oberfläche gefunden werden. Aus den REM-Untersuchungen konnte entnommen werden, dass die gebildete

Schicht bei einem KKS-Potential von  $-0.85\text{ V vs CSE}$  porös ist und kristalline Strukturen bei negativeren KKS-Potentialen gefunden werden konnten.

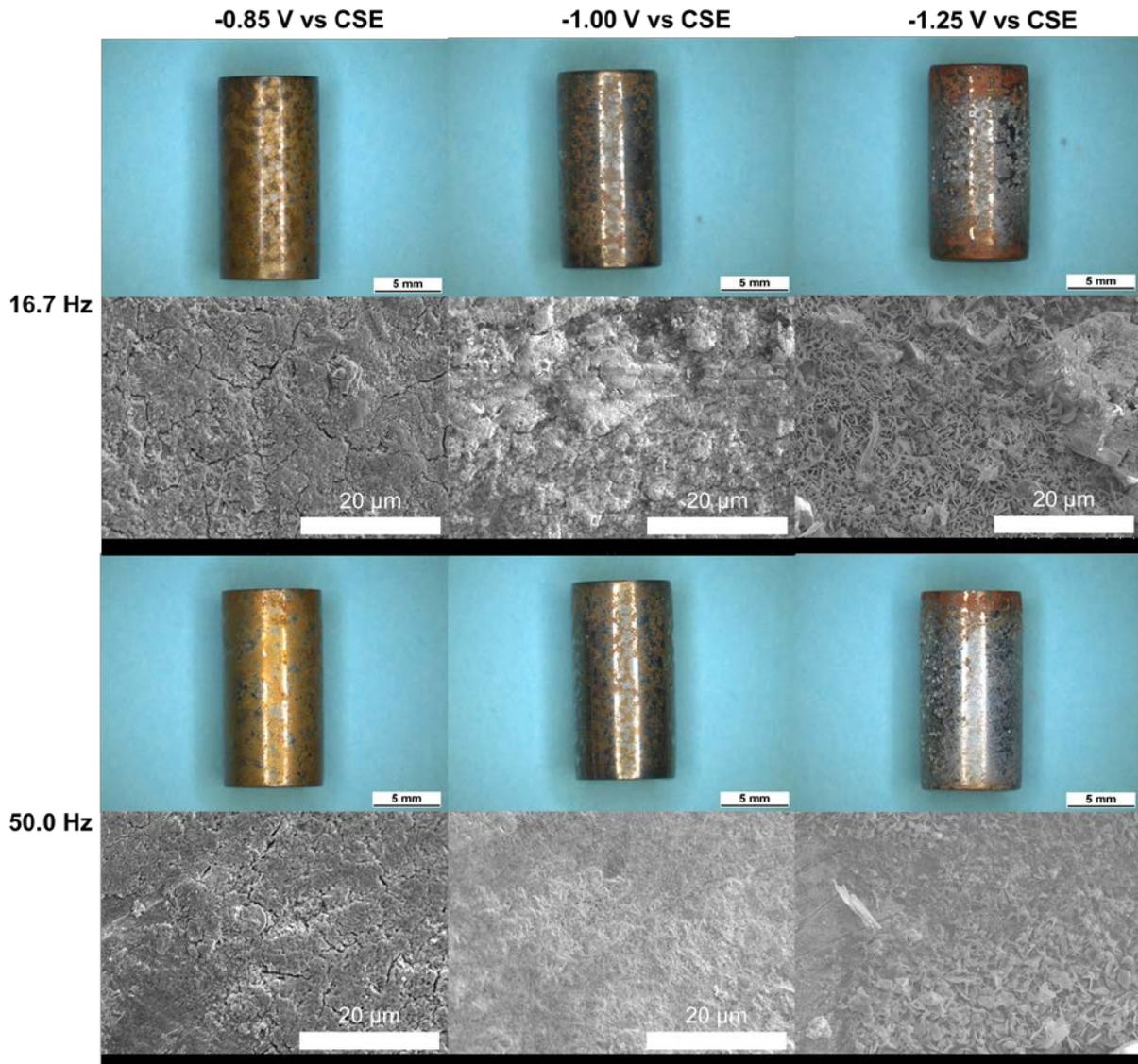


Abbildung 8: Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen der Stahlproben nach einer AV/KKS-Polarisierung in einem Bodenmedium mit Deckschichtbildnern.

Ähnlich wie in Abschnitt 3.4.1 geben die mikroskopischen Untersuchungen das wieder, was in den Abschnitten 3.2 und 3.3 zuvor erläutert wurde. Aufgrund der Kurzzeituntersuchungen kann unter Umständen trotz Anwesenheit von Deckschichtbildnern nicht auf allen Proben eine Kalkschicht gebildet werden, insbesondere bei weniger negativen KKS-Potentialen. Bei negativeren KKS-Potentialen wird schneller eine alkalische Umgebung erzeugt, was zur Abscheidung von nichtlöslichen Ca- und Mg-Verbindungen führt. Bei den Deckschichten handelt es sich wahrscheinlich um ein Gemisch aus  $\text{CaCO}_3$   $\text{Mg}(\text{OH})_2$ <sup>[35]</sup>. Aus den mikroskopischen Untersuchungen konnte außerdem festgestellt werden, dass die gebildeten Kalkschichten nicht deckend auf der Oberfläche vorliegen. Auch hier ist davon auszugehen, dass die Bildung einer

schützenden Deckschicht Zeit benötigt, wobei sich eine übermäßige KKS-Polarisierung auf die Schichteigenschaften aufgrund von Wasserstoffbildung negativ auswirken kann.

### 3.4.3 *in-situ* Ramanuntersuchungen an Stahlproben unter AC/KKS-Einfluss in einer Bodenlösung ohne Deckschichtbildner

Um ein tieferes Verständnis des Einflusses einer AC-Polarisierung auf eine KKS-geschützte Stahlprobe zu erzielen, wurden *in-situ* Ramanuntersuchungen durchgeführt. Ziel dieser Versuche war es, die Korrosionsprodukte zeitlich aufgelöst zu ermitteln und daraus einen umfassenden Reaktionsmechanismus abzuleiten. Mithilfe des ermittelten Reaktionsmechanismus sollen zudem die auftretenden Phänomene besser zugeordnet werden können und damit effektivere Handlungsempfehlungen ermöglicht werden. Damit die Untersuchungen realisiert werden konnten, musste eine spektroelektrochemische Zelle entworfen werden. Die Baupläne wurden schon im vorangegangenen Forschungsvorhaben<sup>[31]</sup> erarbeitet. In diesem Projekt wurde die Zelle konstruiert, auf Funktionalität überprüft und für die Ramanuntersuchungen verwendet. Die spektroelektrochemische Zelle ist in Abbildung 9 dargestellt.

Mittels dieser Zelle wurden galvanostatische Versuche in einer Bodenlösung ohne Quarzsand durchgeführt. Aufgrund der Tatsache, dass bei den *ex situ* Experimenten nach der vorgegebenen Versuchszeit keine Korrosionsprodukte ermittelt werden konnten, wurden galvanostatische Versuche mit ähnlichen Versuchsparametern wie im vorangegangenen Forschungsvorhaben<sup>[31]</sup> durchgeführt. Des Weiteren wurde davon abgesehen, die Versuche in dem vollständigen Bodenmedium durchzuführen, da in diesem aus technischen Gründen eine entsprechende Messung nicht möglich war. Die verwendete Bodenlösung ist in Tabelle 8 spezifiziert<sup>[31]</sup>.

Tabelle 8: Verwendete Bodenlösung für die *in-situ* Ramanexperimente an den Polarisierten Stahlproben<sup>[31]</sup>.

Ohne Deckschichtbildner
1.4 mmol/L NaHCO <sub>3</sub>
6.2 mmol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *10H <sub>2</sub> O
2.7 mmol/L NaCl

Die Versuche wurden, in Analogie zu den Versuchen aus Abschnitt 3.2, für 24 h durchgeführt. Während der AC/KKS-Polarisierung wurde in einem Zeitintervall von 1 h eine Messung vorgenommen. Für die Versuche wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm und 1.6 mW Gesamtleistung zur Anregung genutzt. Dabei wurde ein konfokales Ramanspektroskop verwendet, welches die zu untersuchende Fläche verkleinert, aber im Gegenzug die Auflösung der Signale verbessert.

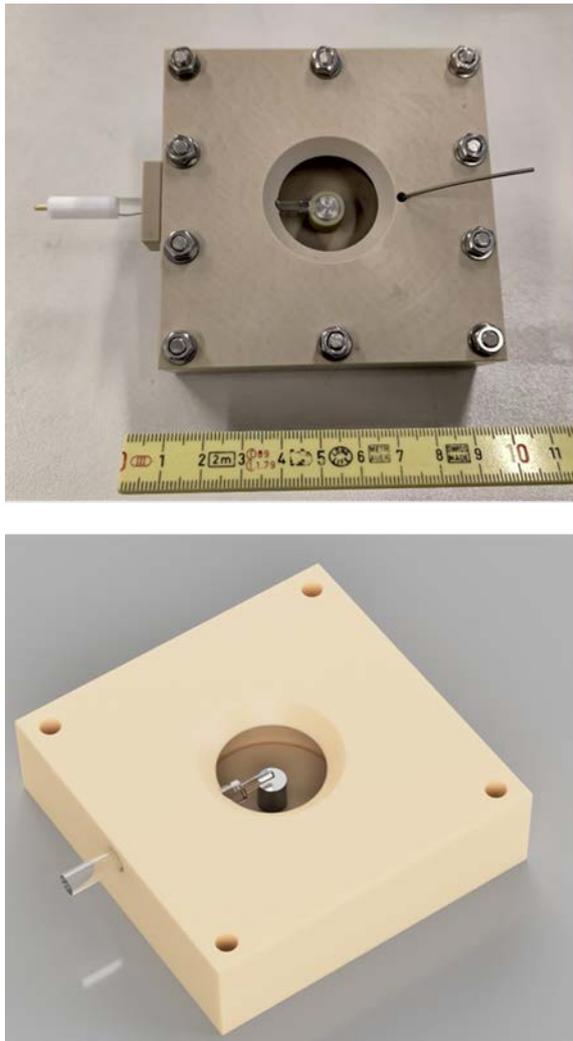


Abbildung 9: Photographische Abbildungen der speziell konstruierten spektroelektrochemischen Zelle für die in-situ Ramanuntersuchungen.

Als Versuchsparameter wurden  $100 \text{ A}_{\text{RMS}}\text{m}^{-2}$  AC-Stromdichte und für die KKS-Stromdichte  $-0.1$ ,  $-1.0$  und  $-3.0 \text{ Am}^{-2}$  gewählt, um verschiedene KKS-Situationen zu simulieren. Bei einer KKS-Stromdichte von  $-3.0 \text{ Am}^{-2}$  wurden keine Ramansignale nach der angegebenen Versuchszeit gefunden, so dass hierzu auch keine diskutiert oder aufgeführt werden konnten.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen mit  $-0.1 \text{ Am}^{-2}$  KKS-Stromdichte sind in Abbildung 10 dargestellt.

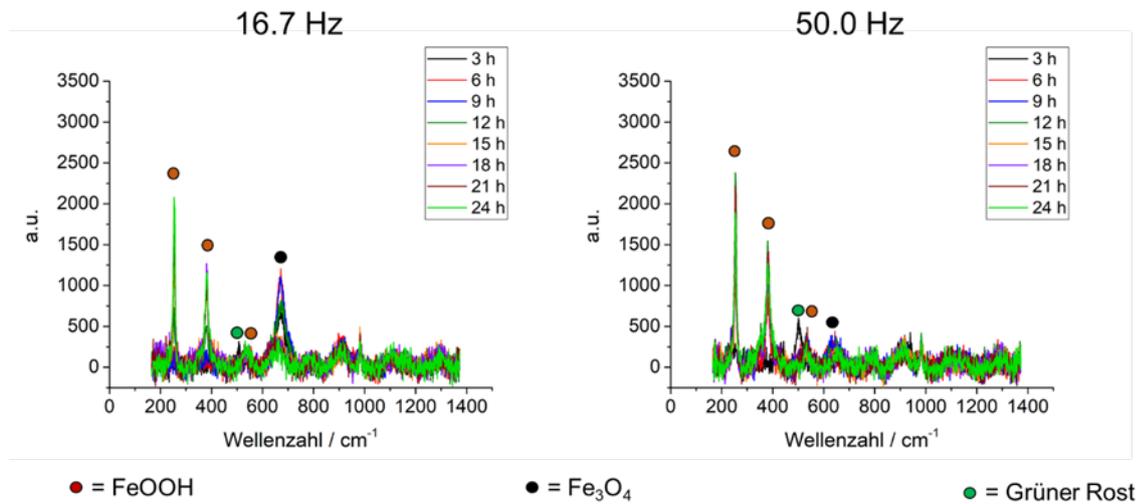
-0.1 Am<sup>-2</sup> CP

Abbildung 10: In-situ Ramanspektren in einer Bodenlösung ohne Deckschichtbildner. Die Proben wurden mit einer AC-Stromdichte von 100 A<sub>RMS</sub>m<sup>-2</sup> und einer KKS-Stromdichte von -0.1 Am<sup>-2</sup> polarisiert.

Als Reaktionsprodukte konnten FeOOH und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> identifiziert werden. In den Ramanspektren konnte zudem ein weiteres Reaktionsprodukt nach etwa 3 h festgestellt werden. In der Literatur<sup>[33]</sup> wurde das Signal als sogenannten grünen Rost identifiziert werden, was im Wesentlichen ein Gemisch aus verschiedenen Eisenhydroxidenhydraten darstellt. Im Laufe der Versuchszeit wird das Signal für den grünen Rost kleiner und die Signale für die anderen Korrosionsprodukte größer.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit einer KKS-Stromdichte von -1.0 Am<sup>-2</sup> sind in Abbildung 11 aufgeführt.

### -1.0 Am<sup>-2</sup> CP

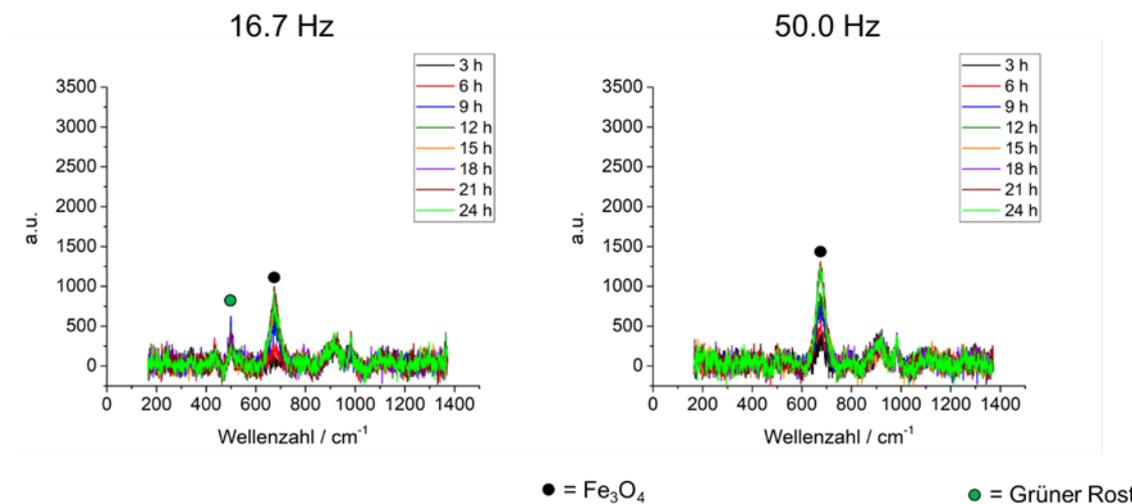


Abbildung 11: In-situ Ramanspektren in einer Bodenlösung ohne Deckschichtbildner. Die Proben wurden mit einer AC-Stromdichte von 100 A<sub>RMS</sub>m<sup>-2</sup> und einer KKS-Stromdichte von -1.0 Am<sup>-2</sup> polarisiert, die AC-Frequenz betrug wie im Diagramm gekennzeichnet 16,7 bzw. 50 Hz.

Im Vergleich zu den Untersuchungen in Abbildung 10 konnte bei einer KKS-Stromdichte von -1.0 Am<sup>-2</sup> kein FeOOH mehr nachgewiesen werden. Stattdessen konnten nur noch Magnetit und grüner Rost den Banden in den Spektren zugeordnet werden.

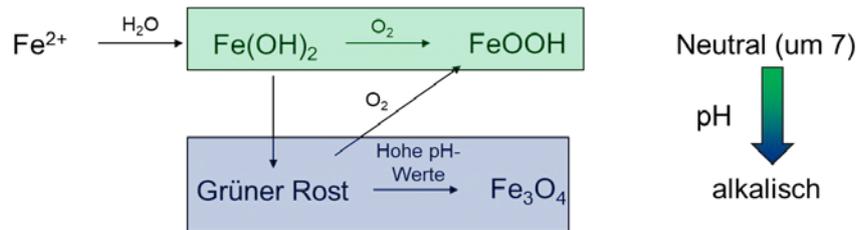
Aus den Daten wurden die Zeitpunkte der Identifikation der verschiedenen Korrosionsprodukte bestimmt, wie sie in Tabelle 9 zusammenfassend aufgelistet sind. Es konnte festgestellt werden, dass die ersten Korrosionsprodukte unabhängig von der angelegten KKS-Stromdichte nach etwa 3 h gefunden werden. Lediglich die Menge an FeOOH wird durch das Anlegen von größeren KKS-Stromdichten reduziert.

Tabelle 9: Zeitpunkte der Identifikation der verschiedenen Korrosionsprodukte während der in-situ Ramanexperimente in Abhängigkeit von der KKS-Stromdichte und der AC-Frequenz.

CP-Strom / Am <sup>-2</sup>	AC: 100 A <sub>RMS</sub> m <sup>-2</sup> 16.7 Hz	AC: 100 A <sub>RMS</sub> m <sup>-2</sup> 50.0 Hz
-0.1	FeOOH: 12 h Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 6 h Grüner Rost: 3 h	FeOOH: 9 h Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 3 h Grüner Rost: 3 h
-1.0	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 6 h Grüner Rost: 3 h	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 3 h

Ausgehend von den vorliegenden Daten konnten zwei mögliche Reaktionsmechanismen abgeleitet werden, wie sie in Abbildung 12 schematisch dargestellt sind.

## 1) 2-Wegemechanismus durch pH-Anstieg



## 2) AC/CP-Reduktion der Korrosionsprodukte

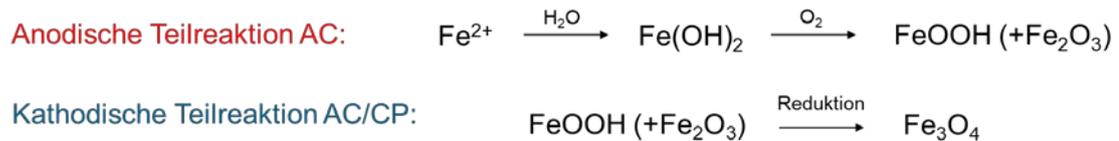


Abbildung 12: Abgeleitete Reaktionsmechanismen ausgehend von den galvanostatischen in-situ Untersuchungen. 1) 2-Wegemechanismus durch Alkalisierung der Oberfläche, 2) Konversion der Korrosionsprodukte durch Redoxreaktionen unter einer KKS- und AC-Polarisierung.

Der erste mögliche Reaktionsmechanismus während einer AC-Polarisierung an KKS-geschützten Baustählen beruht auf der pH-Änderung und der Sauerstoffverarmung an der Stahloberfläche. Ausgehend von der elektrolytischen Auflösung von elementarem Eisen werden in einer wässrigen Lösung zunächst Fe(II)-Hydroxide gebildet. Im Fall eines ungenügenden KKS-Zustandes des Stahls ist der pH-Wert geringer und der Sauerstoffgehalt höher. Dementsprechend entstehen in diesem Fall bevorzugt höher oxidierte Fe(III)-Oxide/Hydroxide. In diesen Untersuchungen wurde FeOOH als bevorzugt auftretendes Korrosionsprodukt identifiziert. Bei höheren KKS-Strömen hingegen wird der pH-Wert erhöht und der Sauerstoffgehalt verringert, wodurch die Bildung von Magnetit bevorzugt wird<sup>[36,37]</sup>. Durch die Beobachtung von grünem Rost, dessen Signal über die Versuchsdauer immer kleiner wird, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um ein Intermediat handelt. In Abhängigkeit von der Umgebung an der Stahloberfläche wird der grüne Rost entweder zu FeOOH oder Magnetit umgewandelt.

Im zweiten möglichen Korrosionsmechanismus wird mit den Kationen aus der anodischen Teilreaktion zunächst FeOOH gebildet. Durch das Anlegen von KKS-Strömen oder auch einer kathodischen Halbwelle wäre eine Reduktion von FeOOH zu Magnetit denkbar, da schon in der Literatur<sup>[29]</sup> die Konversion von Korrosionsprodukten beobachtet werden konnte. In diesem Reaktionsmechanismus würde der grüne Rost als Zwischenprodukt in der anodischen Halbreaktion vorkommen, welches in einer nachgeschalteten Reaktion in die jeweiligen Korrosionsprodukte umgewandelt wird. In diesem Fall wäre der Korrosionsmechanismus eine Festphasenreaktion und das Anlegen von KKS-Strömen würde nicht zwingend in eine erhöhte

Magnetitbildungsgeschwindigkeit führen, da höher oxidierte Eisenspezies nur lose auf der Oberfläche aufliegen und nicht immer ein Kontakt mit dem Bulkmaterial gewährleistet ist.

Da schlussendlich aus den vorliegenden Daten keiner der beiden Reaktionsmechanismen gänzlich ausgeschlossen werden kann, ist es natürlich auch denkbar, dass beide vorgestellten Prozesse während einer AC-Polarisierung parallel stattfinden.

### 3.5 Untersuchungen zum pH-Wert in der Grenzschicht Stahl/Elektrolyt

Mithilfe von Online-pH-Messungen soll ein tieferes Verständnis der Wirkung einer AC-Polarisierung auf die Stahloberfläche erzielt werden. Die Untersuchungen wurden gleichzeitig zu den Polarisierungsversuchen aus Abschnitt 3.2 durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abbildung 13 dargestellt.

Es konnte festgestellt werden, dass der angelegte KKS den größten Einfluss auf die pH-Wert-Entwicklung hat. Bei einem KKS-Potential von -0.85 V vs. CSE stellte sich eine leicht alkalische Umgebung von etwa pH 8 ein, während bei negativeren KKS-Potentialen entsprechend höhere pH-Werte gefunden werden konnten. Es konnte außerdem festgestellt werden, dass bei einem KKS-Potentialbereich von -0.85 bis -1.00 V vs. CSE die Polarisierungsfrequenz den pH-Wert an der Stahloberfläche zusätzlich beeinflusst. Tendenziell konnten kleinere pH-Werte bei größeren Polarisierungsfrequenzen gefunden werden. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die Zeit, in der sich ein stabiler pH-Wert einstellt, kürzer wird, je negativer das KKS-Potential war.

Auch der Vergleich der Ergebnisse mit und ohne Deckschichten konnte zumindest in den Messreihen mit einem KKS-Potential von -1.00 V vs. CSE Unterschiede hinsichtlich des vorgefundenen pH-Wertes und der Zeit, die benötigt wird, um ein Gleichgewicht zu erhalten aufzeigen.

Da aufgrund des experimentellen Aufbaus nur nahe der Stahloberfläche gemessen werden kann, wird eine gewisse Zeit benötigt, bis Hydroxylionen durch das Sandmedium hindurch diffundieren können. Bei größeren KKS-Strömen wird entsprechend eine größere Menge an Hydroxylionen an der Stahloberfläche produziert, was zeitgleich eine Erhöhung der Konduktivität an dieser Stelle zur Folge hat. In den vorliegenden Untersuchungen lagen die höchsten gemessenen pH-Werte um 13. Die pH-Werte steigen somit nicht ins Unermessliche, sondern es ist davon auszugehen, dass sich ein Gleichgewicht einstellt, welches durch das Wegdiffundieren der Hydroxylionen von der Stahloberfläche begründet werden kann.

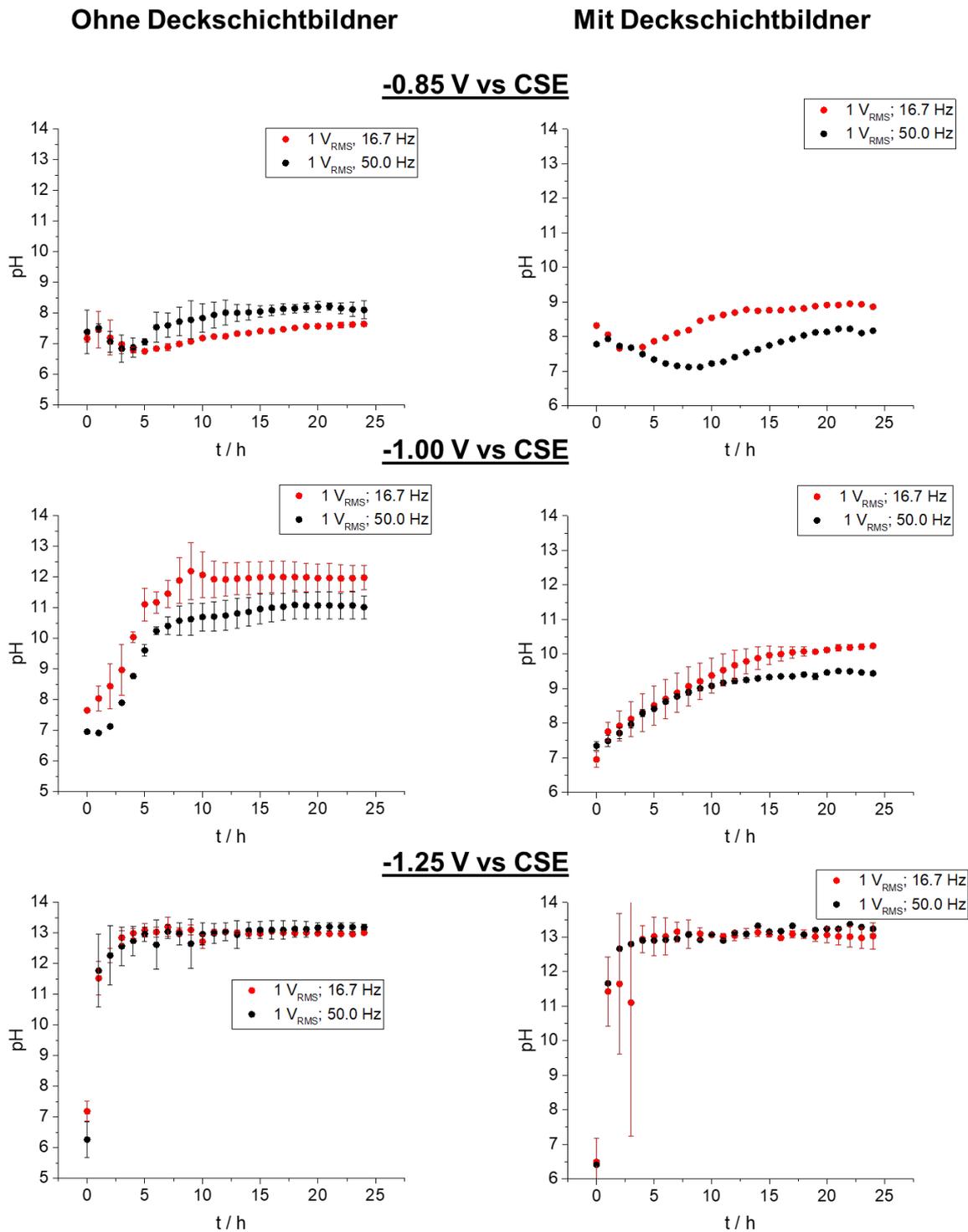


Abbildung 13: Online pH-Messungen während der Polarisierungsversuche mithilfe einer Wasserstoffreferenzelektrode. Auf der linken Seite sind die Ergebnisse ohne Deckschichtbildner und auf der rechten Seite die Ergebnisse der Experimente mit Deckschichtbildner dargestellt. In Rot sind jeweils die Daten aus den Versuchen mit 16.7 Hz Polarisierungsfrequenz und in Schwarz die Experimente bei 50.0 Hz dargestellt. Die Streuung der Daten ist in Form von Fehlerbalken dargestellt.

Durch die verringerten Bodenwiderstände, die invers mit der Leitfähigkeit des Mediums zusammenhängen, werden bei gleichbleibender potentiostatischer Polarisation größere Ströme (Abschnitt 3.2) beobachtet. Gleichzeitig kann außerdem festgehalten werden, dass zumindest bei

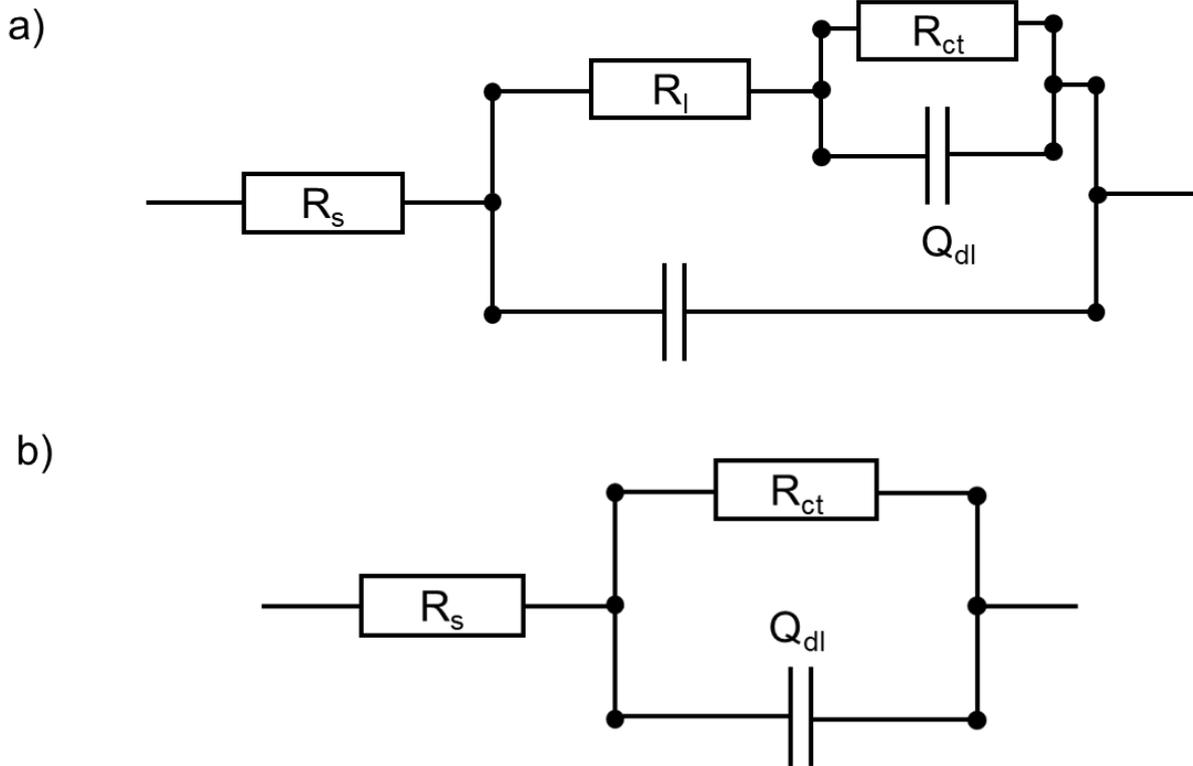
einer KKS-Polarisierung auf  $-1.00\text{ V}$  vs. CSE deckschichtbildende Zusätze die Hydroxylbildungsgeschwindigkeit hemmen, wodurch kleinere pH-Werte gefunden werden können als ohne Deckschichtbildner. Da auch bei den Strommessungen entsprechend kleinere Ströme mit einer zusätzlichen Kalkschicht gefunden werden, kann davon ausgegangen werden, dass der Ausbreitungswiderstand bei einer potentiostatischen Polarisierung den pH-Wert beeinflusst. Des Weiteren ist auch zu erwähnen, dass eine übermäßige Wasserstoffentwicklung die Bildung einer deckenden Schicht beeinträchtigen und den Einfluss auf den pH-Wert bei zu negativen KKS-Potentialen vermindern kann. Da in den Untersuchungen auch ein Einfluss der Polarisierungsfrequenz festgestellt werden konnte, muss hier die Doppelschichtkapazität eine wesentliche Rolle spielen, was im nächsten Abschnitt 3.6 ausführlicher erläutert wird.

### 3.6 Abbildung des elektrochemischen Verhaltens der Stahloberfläche über elektrochemische Impedanzspektroskopie

Um ein tieferes Verständnis des Einflusses einer AC-Polarisierung der Stahloberfläche während einer KKS-Polarisierung zu erzielen, wurden elektrochemische Impedanzspektroskopieuntersuchungen durchgeführt. Die Proben wurden nach den Polarisierungsexperimenten mit dem entsprechenden KKS-Potential für etwa 10 min polarisiert. Im Anschluss wurden die Probenoberflächen impedanzspektroskopisch charakterisiert. Dabei wurde auch der Einfluss von Deckschichtbildnern näher untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse in einer Bode-Darstellung, das heißt einer logarithmischen Auftragung der Impedanz und der Phase in Abhängigkeit von der Frequenz, gezeigt.

Für die Auswertung der Impedanzdaten wurden wie allgemein üblich Fit-Modelle erstellt und in einer Auswertesoftware die charakteristischen Größen, wie z.B. der Polarisierungswiderstand, ermittelt. Dabei wurde in den Fit-Modellen der Fall berücksichtigt, dass eine Deckschicht gebildet wird und die Eigenschaften der erzeugten Oberfläche entsprechend beeinflusst werden. Für den Fall, dass mangels einer deckenden Schicht keine zweite Zeitkonstante in den Impedanzdaten gefunden wird, wurde ein einfaches RC-Glied zur Anpassung der Daten verwendet. Die Fit-Modelle sind in Abbildung 14 schematisch dargestellt.

Es ist davon auszugehen, dass die erzeugten Schichten inhomogen sind und keinen idealen Kondensator mit definierter Kapazität darstellen. Für diesen Fall wurde, wie allgemein üblich, in den Fit-Modellen ein sogenanntes *constant phase element* (CPE) verwendet, um die Abweichung vom idealen Kondensator mathematisch abbilden zu können. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Stahlproben nach einer AV/KKS-Polarisierung in den Bodenmedien mit und ohne Deckschichtbildner gezeigt und diskutiert.



- $R_s$  = Bodenwiderstand
- $R_l$  = Schichtwiderstand
- $R_{ct}$  = Polarisierungswiderstand
- $Q_l$  = Schichtkapazität
- $Q_{dl}$  = Doppelschichtkapazität

Abbildung 14: Verwendete Fit-Modelle für die Impedanzdaten. a) RC-Glied mit einem weiteren parallelgeschalteten RC-Glied aufgrund einer gebildeten Deckschicht, b) Einfaches RC-Glied ohne Einfluss einer Deckschicht.

### 3.6.1 Charakterisierung der Stahloberflächen nach einer AV/KKS-Polarisierung in einem Bodenmedium ohne Deckschichtbildner

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen in einem Bodenmedium ohne Deckschichtbildner gezeigt. Dabei wurde auch der Einfluss des angelegten KKS-Potentials auf die Schichteigenschaften überprüft. Die Ergebnisse der impedanzspektroskopischen Experimente sind zusammengefasst in Abbildung 15 dargestellt.

Es konnte beobachtet werden, dass die größten Gesamtimpedanzwerte bei KKS-Potentialen im Bereich von etwa -0.85 und -1.00 V vs. CSE gemessen werden konnten. Bei den Messreihen mit

-0.85 V vs. CSE konnten zwei Maxima in der Phasenverschiebung beobachtet werden, was auf eine zweite Zeitkonstante hindeutet. Aus diesem Grund wurde für die Auswertung das Fit-Modell a) aus Abbildung 14 verwendet. Das Maximum der Phasenverschiebung stellte sich bei einer AC-Frequenz von rund 1 Hz ein.

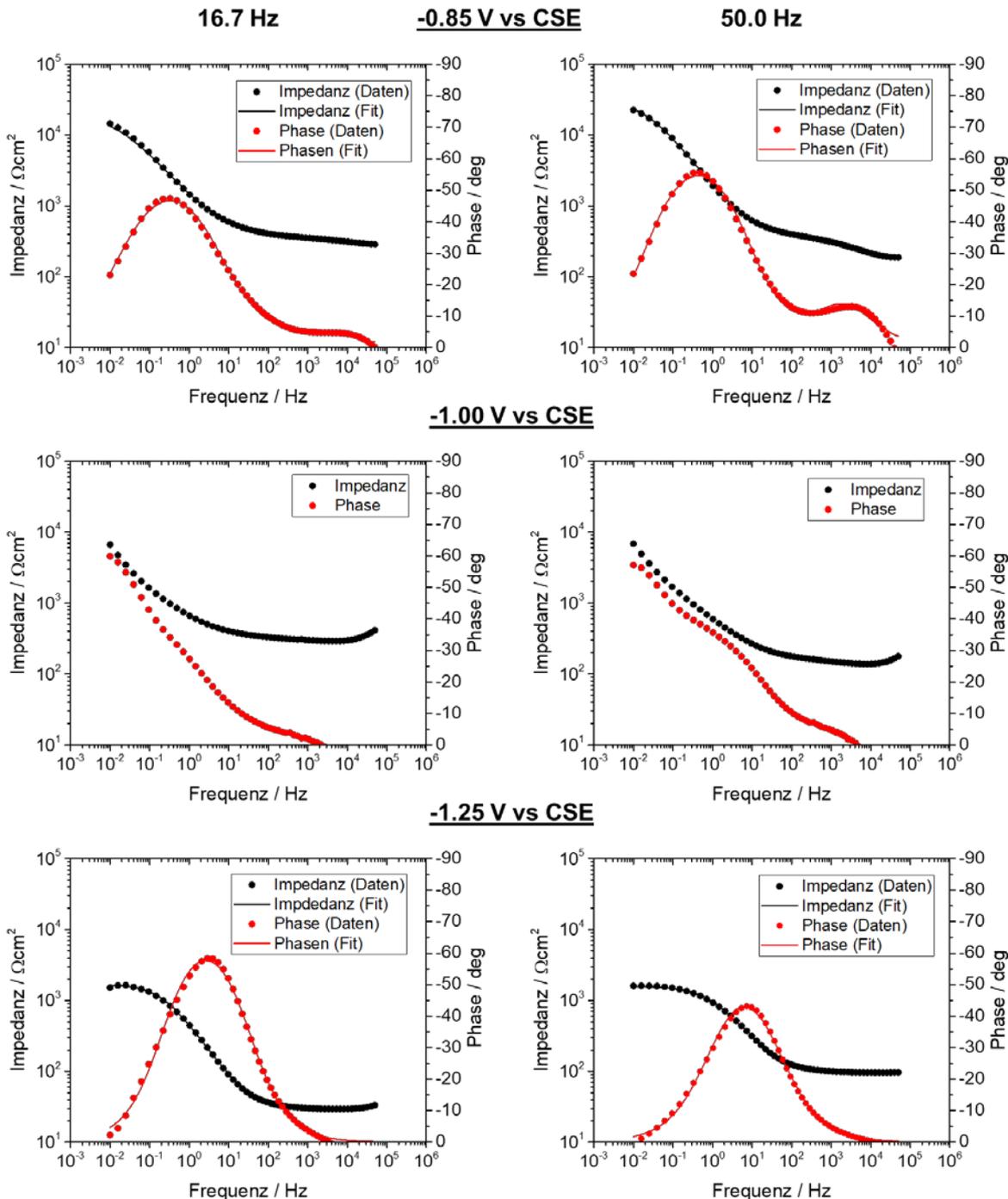


Abbildung 15: Impedanzdaten der Stahlproben nach den AV/KKS-Polarisierungsexperimenten in einer Bodenlösung ohne Deckschichtbildner. In Punkten sind die gemessenen Impedanzdaten dargestellt, während die durchgezogenen Linien den Fit der Daten wiedergeben. In Schwarz wird der Impedanzverlauf und in Rot der Verlauf der Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der Messfrequenz dargestellt.

Mithilfe der Fit-Modelle konnten die charakteristischen Größen der jeweiligen elektrolytischen Korrosionssysteme abgeleitet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Da in der Messreihe bei -1.00 V vs. CSE kein Fit möglich war, wurde diese nicht dargestellt oder weiter diskutiert.

*Tabelle 10: Ermittelte Impedanzwerte ausgehend von den angewandten Fit-Modellen in einer Bodenlösung ohne Deckschichtbildner. Die Messreihe mit einem KKS-Potential von -1.00 V vs. CSE wurde nicht aufgeführt, da kein Fit möglich war.*

<b>-0.85 V vs CSE</b>	$R_s / \Omega\text{cm}^2$	$R_{ct} / \Omega\text{cm}^2$	$\frac{Q_{dl}}{\mu\Omega \text{ s cm}^{-2}}$ $^{-1} n^{-2}$	$R_l / \Omega\text{cm}^2$	$\frac{Q_l}{\mu\Omega \text{ s cm}^{-2}}$ $^{-1} n^{-2}$	<b>Error (Overall)</b>
<b>1 V<sub>RMS</sub> 16.7 Hz</b>	289	19440	0.03 (n = 0.66)	118	0.01 (n = 0.63)	2.7%
<b>1 V<sub>RMS</sub> 50.0 Hz</b>	189	30690	0.33 (n = 0.73)	212	0.01 (n = 0.73)	4.3%
<b>-1.25V vs CSE</b>	$R_s / \Omega\text{cm}^2$	$R_{ct} / \Omega\text{cm}^2$	$\frac{Q_{dl}}{\mu\Omega \text{ s cm}^{-2}}$ $^{-1} n^{-2}$	$R_l / \Omega\text{cm}^2$	$\frac{Q_l}{\mu\Omega \text{ s cm}^{-2}}$ $^{-1} n^{-2}$	<b>Error (Overall)</b>
<b>1 V<sub>RMS</sub> 16.7 Hz</b>	30	1665	9.7 (n = 0.79)	-	-	13.4%
<b>1 V<sub>RMS</sub> 50.0 Hz</b>	96	1503	0.5 (n = 0.73)	-	-	3.3%

Es konnte festgestellt werden, dass die größten Boden- und Polarisierungswiderstände bei einem KKS-Potential von -0.85 V vs. CSE gefunden werden. Die Impedanzwerte lagen um eine Größenordnung höher als in den Messreihen mit einem KKS-Potential von -1.25 V vs. CSE. Allerdings konnten die größten Kapazitäten wiederum bei negativeren KKS-Potentialen gefunden werden. Des Weiteren konnte zusätzlich beobachtet werden, dass die Impedanzgrößen mit größeren Polarisierungsfrequenzen ansteigen. Bei einem KKS-Potential von -0.85 V vs CSE konnten zusätzlich ein Schichtwiderstand und eine Schichtkapazität abgeleitet werden. Die Werte für die Impedanz oder die Kapazität der zusätzlichen Schicht sind allerdings klein verglichen zu den Polarisierungswiderständen oder einer Doppelschichtkapazität. Betrachtet man die n-Werte in den CPE-Daten, so konnte abschließend zusätzlich festgestellt werden, dass diese bei negativeren KKS-Potentialen größer werden, was einen Hinweis auf die Einstellung homogenerer Oberflächen gibt.

Aufgrund einer zusätzlichen Schicht auf der Oberfläche bestehend aus Korrosionsprodukten und dem damit verbundenen Beitrag zur Erhöhung der Gesamtimpedanz ist davon auszugehen, dass die Korrosionsgeschwindigkeit mit der Zeit kleiner werden sollte. Außerdem wird hier nochmal verdeutlicht, welchen Einfluss der angelegte KKS während einer AC-Polarisierung auf die Stahloberfläche hat: der KKS verringert einerseits den anodischen Strom, was auf der einen Seite den Korrosionsangriff unmittelbar vermindert. Auf der anderen Seite wird der Bodenwiderstand

durch eine höhere Hydroxylkonzentration herabgesetzt, wodurch ein größerer AC-Strom gemessen wird. Die kleineren Kapazitäten bei einem KKS-Potential von  $-0.85\text{ V vs. CSE}$  können durch Korrosionsprodukte auf der Oberfläche erklärt werden, die die Bildung einer stabilen Doppelschicht erschweren. Die Fläche der blanken Stahloberfläche wird bei einem KKS-Potential von  $-1.25\text{ V vs. CSE}$  größer, so dass entsprechend die Kapazität der Doppelschicht zunimmt. Allerdings wird auch die Bildung einer weiteren Schicht erschwert. Obwohl die Gesamtimpedanzwerte bei negativeren KKS-Potentialen kleiner werden und entsprechend die induzierten AC-Ströme größer, wurden trotzdem kleinere Korrosionsgeschwindigkeiten bei einem KKS-Potential von  $-1.25\text{ V vs. CSE}$  gefunden (siehe Abschnitt 3.3). Dies kann auf die größeren Kapazitäten der Doppelschicht zurückgeführt werden. Der Großteil des erzeugten AC-Stromes wird damit für eine Umladung der Doppelschicht verbraucht, wodurch insgesamt die Korrosionsgeschwindigkeit trotz größerer AC-Ströme herabgesetzt wird. In den Messreihen mit  $-1.00\text{ V vs. CSE}$  konnten zwar keine absoluten Impedanzgrößen ermittelt werden, allerdings lässt sich aufgrund des Impedanz- und Phasenverlaufes ableiten, dass die Kapazitäten im System, aufgrund einer größeren blanken Stahloberfläche, wahrscheinlich höher liegen, was letztlich aus einem effektiveren Herabsetzen der anodischen Halbwelle resultiert. Aufgrund größerer Kapazitäten und kleinerer anodischer Halbwellen (siehe Strommessungen aus Abschnitt 3.2) konnten bei diesen Messreihen die kleinsten Korrosionsgeschwindigkeiten (Abschnitt 3.3) ermittelt werden. Da es sich in diesem Projekt allerdings um Kurzzeitmessungen handelt, sollten längere Versuchszeiten angestrebt werden, um den Effekt einer Deckschichtbildung vertiefend untersuchen zu können.

### 3.6.2 Untersuchungen zum Einfluss einer Deckschichtbildung auf die Schichteigenschaften einer AV/KKS-polarisierten Stahlprobe

Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen wurden auch für die Stahlproben mit Deckschichten auf der Oberfläche durchgeführt. Hier sollte der Einfluss auf die Eigenschaften des Korrosionssystems nach dem Aufwachsen einer kalkhaltigen Deckschicht überprüft werden. Das Vorgehen war analog zu Abschnitt 3.6.2 und die Ergebnisse sind in Abbildung 16 dargestellt.

Das Maximum der Phasenverschiebung bei den Messreihen mit einem KKS-Potential von  $-0.85\text{ V vs. CSE}$  konnte bei etwa  $1\text{ Hz}$  beobachtet werden, während es in den Messreihen mit einem KKS-Potential von  $-1.25\text{ V vs. CSE}$  bei rund  $10\text{ Hz}$  gefunden wurde.

Aufgrund der fehlenden Maxima bei den Messreihen mit  $-1.00\text{ V vs. CSE}$  konnte hier kein Fit durchgeführt werden. Auch bei den Messreihen mit  $-0.85\text{ V vs. CSE}$  konnte aufgrund des Phasenverlaufs nur schwierig ein Fit mit den Modellen aus Abbildung 14 durchgeführt werden. Dies kann auf eine positive Phasenverschiebung bei größeren Frequenzbereichen zurückgeführt

werden, welche die Fitmodelle nicht abbilden können. Es wurde davon abgesehen, ein spezifisches Fitmodell für dieses Verhalten zu wählen, da die positive Phasenverschiebung insbesondere bei hochresistiven Systemen beobachtet wurde und ein Messartefakt darstellt.

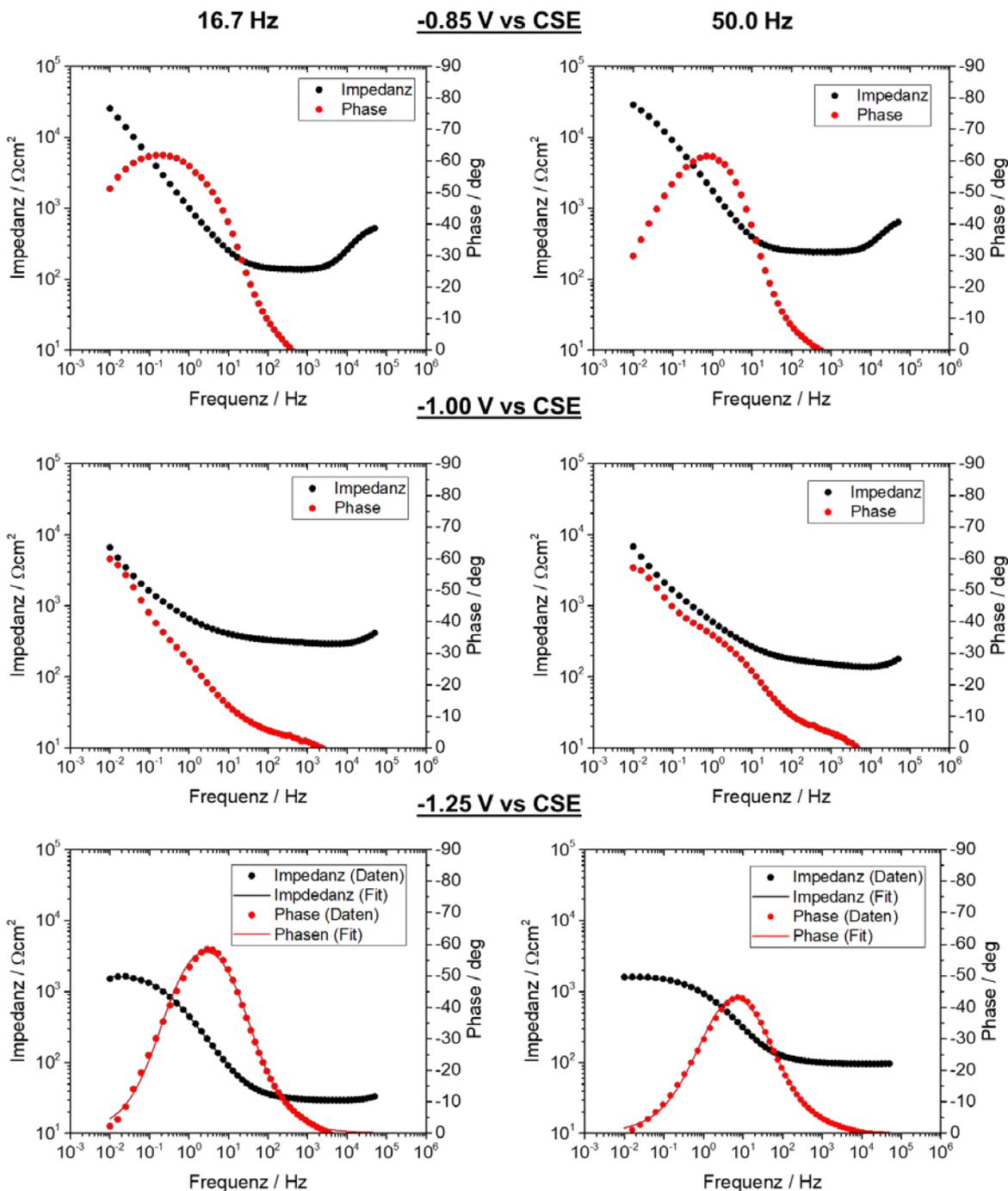


Abbildung 16: Bodeplots der gemessenen Impedanzdaten aus der Versuchsreihe mit Deckschichtbildner. In Rot ist die Phase und in Schwarz der Impedanzverlauf in Abhängigkeit der Frequenz dargestellt.

Da der Vergleich der Impedanzdaten innerhalb der Messreihen schwierig ist, werden die hier präsentierten Ergebnisse im Folgenden eher qualitativ diskutiert.

Aufgrund der hohen Streuung der Ergebnisse, die bei den Messungen ohne Deckschichtbildner nicht beobachtet werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung einer stabilen Schicht ein vergleichsweise langsamer Prozess ist. Im Vergleich ist die Gesamtimpedanz bei hoher Frequenz mit Deckschichtbildner größer als in den Messreihen in einem Bodenmedium ohne deckschichtbildende Zusätze. Dies kann so erklärt werden, dass eine zusätzliche Deckschicht auf der Stahloberfläche einen weiteren Widerstand im System darstellt, wodurch die induzierten Ströme aus einer potentiostatisch beeinflussten Fehlstelle herabgesenkt werden. Diese Annahme konnte in den Strommessungen in Abschnitt 3.2.2 bestätigt werden. Betrachtet man allerdings die Ergebnisse bei einem KKS-Potential von -1.25 V vs. CSE, so kann auch hier festgestellt werden, dass der Einfluss der Deckschichten geringer wird, je negativer das KKS-Potential gewählt wurde. Damit jedoch der Einfluss einer Deckschichtbildung vollständig aufgeklärt werden kann, sollten Feldversuche mit längeren Polarisierungszeiträumen angestrebt werden.

### 3.7 Zusammenführung der Ergebnisse zu einem neuen umfassenden Modell der Wechselstromkorrosion und dessen Verbreitung

Die hier gezeigten und diskutierten Ergebnisse wurden inklusive der Erkenntnisse des Vorgängerprojektes gegenübergestellt und ein Modell zur Erklärung aller Phänomene abgeleitet. Die erfassten Effekte und Zusammenhänge aller Parameter lassen sich am besten über das Ersatzschaltbild aus Abbildung 14 diskutieren. Zum besseren Verständnis und um die grundlegende Wirkung einer AC-Polarisierung verständlicher darzustellen, wird hier der Fall betrachtet, bei dem die gebildete Schicht keinen Einfluss hat. Aus den Strommessungen aus Abschnitt 3.2.1 konnte festgestellt werden, dass die Höhe der induzierten AC-Ströme mit dem KKS-Potential zusammenhängt. Da negativere KKS-Potentiale höhere pH-Werte an der Stahloberfläche erzeugen, wie sie in Abschnitt 3.5 nachgewiesen wurden, wird entsprechend der Bodenwiderstand herabgesenkt (Abschnitt 3.6.1). Dadurch können bei einer gleichbleibenden potentiostatischen Polarisierung größere Ströme resultieren. Die induzierten Ströme können nun in eine Umladung (als Schwarzer Pfeil in Abbildung 17 dargestellt) einfließen und haben keinerlei Bedeutung für den anodischen oder kathodischen Teilprozess der Korrosion. Ein kleiner Teil des Wechselstromes wird jedoch durch den Polarisierungswiderstand (siehe Abbildung 17) fließen und verursacht nun eine anodische Auflösung des Stahls.

Durch die Frequenzabhängigkeit der Doppelschichtkapazität wird die Höhe der anodischen Ströme zusätzlich beeinflusst, denn die Impedanz der Doppelschicht wird durch die Polarisierungsfrequenz bestimmt. Je kleiner die Polarisierungsfrequenz ist, umso größer ist die Impedanz der Doppelschichtkapazität. Dadurch wird der Anteil des Stromes, welcher in eine Oberflächenreaktion einfließt, größer, je kleiner die Polarisierungsfrequenz ist. Bei kleineren

Polarisierungsfrequenzen wird somit nach Abbildung 17 die Gesamtimpedanz größer, was kleinere AC-Ströme zur Folge hat. Dieser Zusammenhang konnte in den Untersuchungen in Abschnitt 3.2 bestätigt werden.

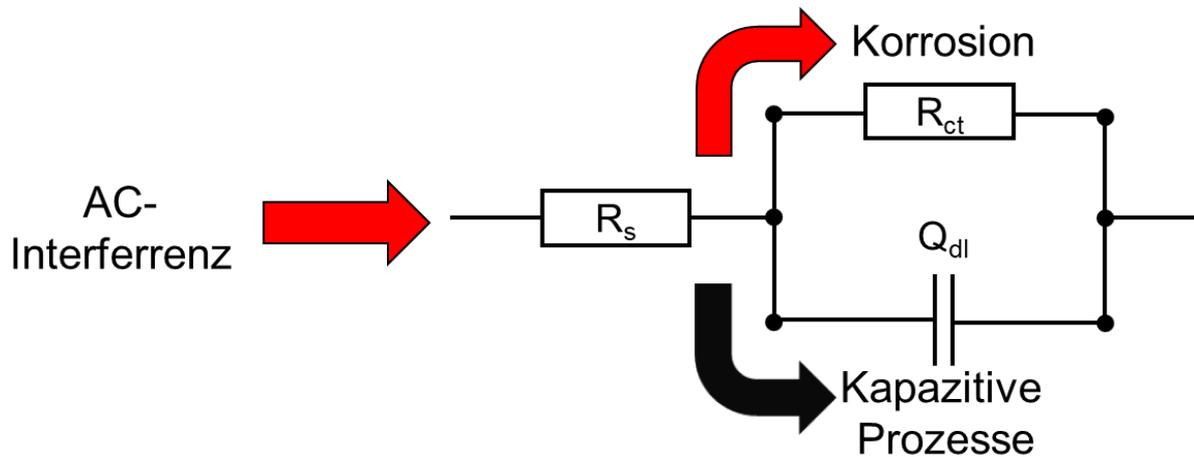


Abbildung 17: Abgeleitetes Modell bezüglich der AC-Korrosion ausgehend eines Ersatzschaltbildes.

Durch das Aufprägen eines kathodischen KKS-Stromes auf die Stahloberfläche wird neben der Alkalisierung der Oberfläche auch eine Verringerung der anodischen Halbwelle beobachtet, was generell das Herabsetzen der Korrosionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Dies konnte in den Untersuchungen aus Abschnitt 3.3 bestätigt werden. Trotzdem sei hier nochmal erwähnt, dass zu negative KKS-Potentiale nicht zwangsläufig in eine Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit führen, da der Bodenwiderstand vor der Stahloberfläche verringert wird und neben den KKS-Strömen auch der induzierte AC-Strom signifikant größer werden kann. Dies spiegelt sich auch in den Untersuchungen aus Abschnitt 3.2 wider.

Aus den Untersuchungen aus Abschnitt 3.4 und 3.5 wurde abgeleitet, dass sich eine Schicht auf der Stahloberfläche bildet und die Komplexität des Modells aus Abbildung 17 zusätzlich erhöht. Dies ist insbesondere bei Langzeituntersuchungen von großer Bedeutung, da weitere kapazitive oder resistive Prozesse im System einfließen und entsprechend sich die Korrosionsgeschwindigkeit zeitlich ändern wird. Dies könnte auch die zeitliche Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit erklären, die in der Literatur<sup>[14]</sup> beschrieben wurde.

### 3.8 Ableitung von Handlungsempfehlungen zur Vermeidung der Wechselstromkorrosion

Zur Bestätigung des Modells aus Abschnitt 3.7 werden ergänzende Feldversuche benötigt, um das Modell als gesichert betrachten zu können. Aus den in diesem Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnissen konnte allerdings ein verbessertes Bild der Wechselstromkorrosion erzielt werden. Dieses ist darüber hinaus auch geeignet, die Vielzahl an Effekten hinsichtlich einer AC-Beeinflussung, wie sie in der Literatur berichtet wurden, schlüssig wiederzugeben. Ausgehend von den hier entwickelten Methoden konnten Einflüsse einer AC-Polarisierung besser eingeordnet und ein guter Ausgangspunkt für zukünftige vertiefende Untersuchungen geschaffen werden. Da der Bodenwiderstand eine wesentliche Rolle hinsichtlich der induzierten Ströme und der damit einhergehenden Korrosionsgeschwindigkeit spielt, sollte in Feldmessungen diese Messgröße zusätzlich betrachtet werden. Aus den hier vorliegenden Ergebnissen konnte abgeleitet werden, dass der KKS-Strom nicht unabhängig vom AC-Strom kontrolliert werden kann, durch die geschickte Wahl des KKS-Potentials jedoch die Korrosionsgeschwindigkeit effektiv herabgesetzt werden kann.

Generell ist in Anwesenheit von Wechselströmen das Schutzkriterium von  $-0.85$  V vs. CSE nicht mehr ausreichend, um die Integrität unter allen Umständen zu wahren. Andererseits werden bei zu negativen KKS-Potentials wieder größere Korrosionsgeschwindigkeiten beobachtet, sodass für die Praxis ein enger Potentialbereich für die Anwendung des KKS festgestellt werden muss. Da das strikte Einhalten eines diskreten KKS-Potentials unpraktikabel ist, sollten Messungen der Bodenwiderstände oder gar Strommessungen für die tatsächliche Gefährdung hinzugezogen werden, um die Notwendigkeit einer Nachjustierung zu überprüfen. Die hier aufgeführten Korrosionsgeschwindigkeiten aus Abschnitt 3.3 beziehen sich ausschließlich auf Kurzzeitmessungen und geben lediglich eine Tendenz wieder. Aus diesem Grund sind Langzeituntersuchungen unabdingbar zur Aufstellung geeigneter Schutzkriterien in Anwesenheit von Wechselströmen. Die hier vorliegenden Ergebnisse und Polarisierungsparameter sollten zum jetzigen Zeitpunkt nicht als Schwellenwerte verstanden werden, sondern hatten zum Ziel, ein besseres Verständnis der Wechselstromkorrosion zu erzielen.

## 4 Zusammenfassung

In diesem Anschlussvorhaben zu IGF 20273 N wurde die Wechselstromkorrosion nunmehr unter realitätsnäheren Bedingungen mithilfe einer Parametrisierung der jeweiligen Polarisierungsparameter, inklusive der chemischen Zusammensetzung des Bodenmediums, untersucht. Allgemein konnte festgestellt werden, dass die KKS-Ströme nicht unabhängig von AC-Strömen kontrolliert werden können, da beide Parameter vom Bodenwiderstand abhängig

sind. Der Bodenwiderstand auf der anderen Seite wird durch das angelegte KKS-Potential beeinflusst, was mit dem pH-Wert erklärt wurde. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass zusätzliche Deckschichten die resultierenden Ströme herabsenken können. Ebenso konnte beobachtet werden, dass größere Polarisierungsfrequenzen größere AC-Ströme zur Folge haben.

Aus den gravimetrischen Experimenten ging hervor, dass durch Anwendung des KKS generell die Korrosionsgeschwindigkeit herabgesetzt werden kann, dieser Effekt allerdings vermindert werden kann durch das Anlegen von zu positiven bzw. zu negativen KKS-Potentialen. Dies hängt wahrscheinlich mit dem Bodenwiderstand und den resultierenden Strömen zusammen. Ähnliches konnte in den mikroskopischen Untersuchungen beobachtet werden, bei denen eine größere Menge an Korrosionsprodukten bei zu positiven oder zu negativen KKS-Potentialen auffällig war.

Aus den in-situ Untersuchungen konnten drei spezifische Korrosionsprodukte identifiziert werden, wobei der grüne Rost als Intermediat erklärt werden konnte. Dieser wird in Abhängigkeit des Mediums nahe der Stahloberfläche entweder zu Magnetit oder zu FeOOH umgesetzt. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist wahrscheinlich abhängig von der Bildungsrate des grünen Rosts.

Aus den impedanzspektroskopischen Untersuchungen konnte der Zusammenhang der angelegten KKS-Potentiale und der resultierenden Bodenwiderstände, sowie der Doppelschichtkapazitäten aufgeklärt werden. Die verringerten Bodenwiderstände konnten auf die Alkalisierung der Stahloberfläche zurückgeführt werden, was das Auftreten von größeren Strömen zur Folge hat. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, dass die Gesamtimpedanz mit positiveren KKS-Potentialen oder sogar mit Deckschichten tendenziell größer war.

Ausgehend von den verwendeten Ersatzschaltbildern konnte ein Korrosionsmodell abgeleitet werden, mit dem die hier gefundenen Zusammenhänge gut wiedergegeben werden konnten. Die hier gewonnenen Ergebnisse und abgeleiteten Modelle dienen der umfassenden Aufklärung der Wirkung einer Wechselstrominterferenz an KKS-geschützten Rohrleitungen und sollten nicht als unmittelbare Handlungsempfehlung verstanden werden.

## 5 Liste eigener Veröffentlichungen

Vorträge:

- M. Markić, W. Fürbeth "Formation and influence of surface layers on mild steel during AC/CP polarisation in artificial soil solutions", Virtual EuroCorr 2021
- M. Markić, W. Fürbeth „Investigation of AC interference on cathodically protected mild steel samples in artificial soil“, EuroCorr 2022, Berlin
- M. Markić, W. Fürbeth "Wechselstromkorrosion an kathodisch geschützten Rohrleitungen", GfKORR-Jahrestagung 2022, Frankfurt am Main
- M. Markić, S. Arat, W. Fürbeth „Untersuchungen von KKS-geschützten Stahlproben unter Wechselstrombeeinflussung“ iro Workshop 2022, Koblenz
- M. Markić, S. Arat, W. Fürbeth „Wechselstromkorrosion an erdverlegten Rohrleitungen“ fks Jahrestagung 2023, Berlin

Publikationen:

- M. Houban, M. Markić; „Messverfahren zur Beurteilung der AC-Korrosionsgefährdung: Ergebnisse aus Labor- und Felduntersuchungen“; 3R, Ausgabe 10-11/2021; Seite 64; Vulkan Verlag 2021
- M. Markić, S. Arat, W. Fürbeth "Effect of AC interference on the corrosion behavior of cathodically protected mild steel in an artificial soil solution. Part I: Investigation on formed corrosion product layer" Materials and Corrosion, 2022, 73, 45–54
- Part II folgt, voraussichtlich 2024 zu veröffentlichen in Materials and Corrosion

## 6 Schutzrechte

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte angemeldet.

## 7 Bezug zum Verwendungsnachweis

Für die Bearbeitung des Projekts wurden 35 Personenmonate aufgewendet. Die damit erbrachten Arbeiten waren notwendig und angemessen.

## **8 Förderhinweis**

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nummer IGF 21680 N gefördert.

## **9 Einschätzung zur Realisierbarkeit des aktualisierten Transferkonzepts**

Aus den Untersuchungen konnte ein tieferer Einblick in die während einer Wechselstrompolarisierung ablaufenden Prozesse gewonnen werden. Die Untersuchungen zeigen, dass die Betrachtung von einzelnen Parametern die Einschätzung einer Korrosionsgefährdung schwierig macht, da die einzelnen elektrischen Parameter sich untereinander beeinflussen können. Sobald eine Deckschicht gebildet wird, können Korrosionsprozesse bis zu einem gewissen Grad unterdrückt werden, bergen aber auch die Gefahr zur Erzeugung höherer lokaler Stromdichten. Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte der KKS nur auf ein moderates Maß angewandt werden, um die Gefahr durch größere AC-Ströme zu reduzieren.

Zur Ermittlung von kritischen Grenzwerten sollten allerdings weitere Untersuchungen, insbesondere Langzeitversuche, angestrebt werden. Aus den hier gewonnenen mechanistischen Erkenntnissen heraus scheint aber die Aufstellung praktikabler Kriterien zum Schutz vor Wechselstromkorrosion möglich. In wissenschaftlicher Hinsicht besteht jedoch weiterer Bedarf an Untersuchungen zur vertieften mechanistischen Aufklärung der Prozesse an wechselstrombeeinflussten Rohrleitungen.

## 10 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

### 10.1 Durchgeführte Transfermaßnahmen während des Projektverlaufs

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Zeitraum
Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen	Infotag fkks Online-Meetings	23.04.2021 25.06.2021 26.11.2021 25.02.2022 20.05.2022 16.09.2022 20.01.2023 06.05.2023
Tagungsbeiträge	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	EUROCORR 2021/22  iro-Workshop 2022 GfKORR-Arbeitskreis "Grundlagen und Simulation" 2021	23.09.2021 30.08.2022 18.05.2022 08.11.2022

### 10.2 Durchgeführte und geplante Transfermaßnahmen nach Projektende

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Zeitraum
Tagungsbeiträge	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	EUROCORR 2024 iro-Workshop 2023 Praxistag 3R 2024	2024
Berichte in den DIN-Normenausschüssen NA 062-01-78 "Kathodischer Korrosionsschutz" und NA 109-00-02 "Öl und Gas", im Technischen Komitee Außenkorrosion des DVGW, in Arbeitskreisen der GfKORR und in der	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	AK-Sitzungen in Unternehmen, Verbänden oder Forschungseinrichtungen; auf Einladung	Ab Oktober 2023

Arbeitsgemeinschaft für Korrosionsfragen des DVGW und des VDE (AfK)			
Übernahme von Ergebnissen in die akademische Lehre	Schulung des industriellen Nachwuchses	RWTH Aachen	Ab 2024
Übernahme von Ergebnissen in den DECHEMA-Weiterbildungskurs „Korrosion, Grundlagen und Untersuchungsmethoden“	Weiterbildung industrieller und behördlicher Mitarbeiter	3-Tageskurs im DECHEMA-Haus	Ab 2024
Übernahme der Ergebnisse in die fkks-Fachausbildung „Kathodischer Korrosionsschutz“	Aus- und Weiterbildung industrieller und behördlicher Mitarbeiter	Kursreihe über insgesamt 10 Ausbildungstage bei der Technischen Akademie in Esslingen (TAE)	Ab 2024
Bericht Infotag des Fachverbandes kathodischer Korrosionsschutz	Weiterbildung industrieller Mitarbeiter	Infotag in Esslingen	Ab 2024
Publikation als Kurzmitteilung der Mitgliedsvereinigungen	Hinweis auf wesentliche Resultate und Schlussbericht	Materials and Corrosion 3R	2023/24 2024
Zusammenfassende Darstellung im Internet	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller	Oktober 2023
Beratung von Unternehmen bei Versuchen zur Umsetzung der Forschungsergebnisse in die betriebliche Praxis	Technische Umsetzung	Beratung in Unternehmen durch die Forschungseinrichtung	Ab 2024
Verteilung des Abschlussberichtes an PA	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand an PA-Mitglieder durch FE nach Erstellung	Februar 2024
Angebot zur Anforderung des Schlussberichtes	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand auf Anforderung bei der Forschungsstelle oder beim fkks	Ab Februar 2024

## 11 Nutzen für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen

Durch die hier im IGF-Vorhaben 21680 N erzielten Untersuchungsergebnisse konnte ein besseres mechanistisches Verständnis für die Wechselstrompolarisierung an KKS-geschützten Rohrleitungen gewonnen werden. Durch diese Einblicke können Normen und Handlungsempfehlungen mit Validierung durch weitere Felduntersuchungen entsprechend überarbeitet werden, um die Integrität im Falle einer Wechselstromüberlagerung zu gewährleisten. Dies ist für KMU (KKS-Anlagen, Messtechnik, Rohrleitungstiefbau, ...) und Großbetreiber von Rohrnetzen von großem technischen Nutzen. Weiterhin wird die internationale Wettbewerbsfähigkeit unterstützt. Der Nutzen dieser Ergebnisse für Unternehmen wird kurz- oder mittelfristig als hoch betrachtet.

## 12 Literaturangaben

- [1] G. Heim, G. Peez, *3R Int.* **1988**, 345.
- [2] S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, *Corros. Sci.* **2010**, 52, 916–922.
- [3] J. Devay, R. Szegedi, I. Labody, *Acta Chim. Acad. Sci. Hungariae* **1964**, 42, 191–206.
- [4] R. Radeka, D. Zorovic, D. Barisin, *Anti-Corrosion* **1980**, 13–19.
- [5] S. Z. Fernandez, S. G. Mehendale, S. Venkatachalam, *J. Appl. Electrochem.* **1980**, 10, 649–654.
- [6] M. Büchler, *Mater. Corros.* **2012**, 63, 1181–1187.
- [7] L. V Nielsen, F. Galsgaard, in *CORROSION*, **2005**.
- [8] A. Brenna, M. Ormellese, L. Lazzari, in *CORROSION*, **2013**.
- [9] L. V Nielsen, B. Baumgarten, P. Cohn, in *CeoCor*, **2004**.
- [10] NACE-Report, *NACE Corros.* **2010**, No. 24242.
- [11] S. Zhang, Z. Li, C. Yang, J. Gou, *Corrosion* **2020**, 76, 188–201.
- [12] E. Ghanbari, Ph.D. Thesis, University of Akron, **2016**.
- [13] R. Floyd, *NACE Corros.* **2004**, No. 04210.
- [14] H. Song, Y. Kim, S. Lee, Y. Kho, Y. Park, in *CORROSION*, **2002**.
- [15] D. Kuang, Y. F. Cheng, *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2015**, 50, 211–217.
- [16] B. Wei, Q. Qin, Q. Fu, Y. Bai, J. Xu, C. Yu, C. Sun, W. Ke, *Corrosion* **2020**, 76, 248–267.
- [17] M. Ormellese, L. Lazzari, A. Brenna, *NACE Corros.* **2010**, No. 10032.
- [18] NACE SP0177-2007, *Mitigation of Alternating Current and Lightning Effects*, **2007**.

- [19] *BS EN 15280: Evaluation of a.c. Corrosion Likelihood of Buried Pipelines Applicable to Cathodically Protected Pipelines*, **2013**.
- [20] *CeoCor, A.C. Corrosion on Cathodically Protected Pipelines- Guidelines for Risk Assessment and Mitigation Measures*, **2001**.
- [21] A. Brenna, L. Lazzari, M. Pedferri, M. Ormellese, *La Metall. Ital.* **2014**, 6, 29–34.
- [22] R. Gregoor, A. Pourbaix, P. Carpentiers, in *CeoCor*, **2002**.
- [23] L. Sjögren, G. Camitz, J. Peultier, S. Jacques, V. Baudu, F. Barrau, B. Chareyre, A. Bergquist, A. Pourbaix, P. Carpentiers, *Mater. Corros.* **2011**, 62, 299–309.
- [24] L. V Nielsen, P. Cohn, in *CeoCor*, **2000**.
- [25] L. V Nielsen, in *CORROSION*, **2005**.
- [26] A. Junker, L. V. Nielsen, Moller, in *CeoCor*, **2018**.
- [27] N. Sato, *Electrochim. Acta* **1971**, 16, 1683–1692.
- [28] A. Brenna, M. Ormellese, L. Lazzari, *NACE Corros.* **2013**, No. 2457.
- [29] P. Schmuki, M. Büchler, S. Virtanen, H. S. Isaacs, M. P. Ryan, H. Böhni, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 2097–2102.
- [30] J. Barthel, R. Deiss, *Mater. Corros.* **2021**, 72, 434–445.
- [31] W. Fürbeth, M. Markić, *IGF 20273 N*, **2021**.
- [32] W. Schwenk, *Abschlussbericht FE-KKS Projekt Wechselstrom Und Kathodischer Schutz-Laborversuche*, **1991**.
- [33] I. Ibrahim, M. Meyer, B. Tribollet, H. Takenouti, S. Joiret, S. Fontaine, H. G. Schöneich, in *Int. Pipeline Conf.*, **2008**.
- [34] *ASTM G1, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens*, **1999**.
- [35] M. Markić, S. Arat, W. Fürbeth, *Mater. Corros.* **2022**, 73, 45–54.
- [36] L. Chen, Y. Du, Y. Liang, J. Li, *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2020**, 56, 219–229.
- [37] Y. Guo, H. Tan, D. Wang, T. Meng, *Anti-Corrosion Methods Mater.* **2017**, 64, 599–606.