

Das Schutzpotentialkriterium für den KKS

Einschätzung der Nachvollziehbarkeit aufgrund theoretischer Erörterungen und praktischer Erfahrungen

Von Chris Googan, Jürgen Barthel und Franz Pruckner

In jüngsten Veröffentlichungen wurde der Mechanismus des kathodischen Korrosionsschutzes (KKS) in Böden auf die Entwicklung von Passivität an der Stahloberfläche zurückgeführt. Diese Sichtweise hat wiederum eine Diskussion über die Notwendigkeit einer Neubewertung der seit langem etablierten Schutzkriterien ausgelöst. Dieser Fachbericht stellt einen Beitrag zu dieser Diskussion dar. Er vertritt, oder besser gesagt, bekräftigt die These, dass weder Immunität noch Passivität notwendigerweise relevant sind. Es wird argumentiert, dass der Schutz einfach eine Folge einer potentialgesteuerten Senkung der anodischen Auflösungsrate ist. Es zeigt sich jedoch auch, dass zur Erklärung eines jeden Mechanismus verlässliche Feld- oder Labordaten der sehr niedrigen Korrosionsraten kathodisch polarisierter Proben erforderlich sind. Eine kritische Überprüfung der veröffentlichten Daten weist auf einen Mangel an Zuverlässigkeit in diesem Bereich hin.

1. Einführung

Büchler [1] und Gummow et al. [2] wiesen darauf hin, dass verlässliche KKS-Kriterien für unterirdische Rohrleitungen nur definiert werden können, wenn die beteiligten Mechanismen verstanden wurden. Beide Autoren schlagen einen Mechanismus vor, der auf den kathodisch erzeugten hohen pH-Werten basiert, der Passivität an der Metall-Boden-Grenzfläche erzeugen soll. Diese Auffassung wird in einem von Angst kürzlich veröffentlichten Übersichtsartikel über KKS in porösen Medien (d. h. Böden und Beton) bestätigt. Er sagt, „... es ist inzwischen anerkannt, dass ein wirksamer Korrosionsschutz durch die KKS-Technologie weitgehend durch die Begünstigung der Passivierung erreicht wird“ [3]. Dieser Beitrag untersucht

dieses Passivierungsparadigma, indem experimentelle Erkenntnisse in verschiedenen Medien, sowohl porös als auch nichtporös, kritisch überprüft werden.

2. Immunität?

2.1 Ein „einfaches“ System: Stahl in Meerwasser

Es ist zweckmäßig, zunächst den KKS von Stahl in Meerwasser zu betrachten. Doch zuerst sollten wir uns daran erinnern, dass sich dieser Fachbericht mit dem Potential eines Schutzobjektes beschäftigt – oder, präziser, der Potentialdifferenz zwischen ihm und einer Bezugselektrode. Üblicherweise wird im Meerwasser die Ag/AgCl/Meerwasser-Elektrode verwendet. Da wir mit Meerwasser beginnen, beziehen wir alle Potentiale in dieser Abhandlung auf diese Referenzskala, unabhängig von den in den Originalarbeiten verwendeten Bezugselektroden. Zur Umrechnung dieser Potentiale in Werte bezogen auf die gesättigte Cu/CuSO₄-Elektrode sind einfach nur 50 mV abzuziehen.

Einfach gesagt ist KKS das Beaufschlagen eines Metalls mit Gleichstrom, um es in kathodische Richtung zu polarisieren. Dies legt nahe, dass KKS als das Absenken des Metallpotentials in den Bereich der Immunität in einem E-pH- (oder Pourbaix-) Diagramm (**Bild 1**) interpretiert werden könnte. Der Pfeil in Bild 1 deutet an, dass das Potential von der Zone, in der Korrosion die thermodynamisch bevorzugte Erscheinung ist, in die Zone der Immunität verschoben wird, wo Eisen stabil ist. Auf den ersten Blick stimmt diese Interpretation von KKS mit Pourbaix' Ansicht überein, dass KKS „... auf der Tatsache beruht, dass das Potential von Eisen bei Reduktion in den Bereich der Immunität abgesenkt wird, in dem die Korrosion von Eisen theoretisch unmöglich ist“ [4].

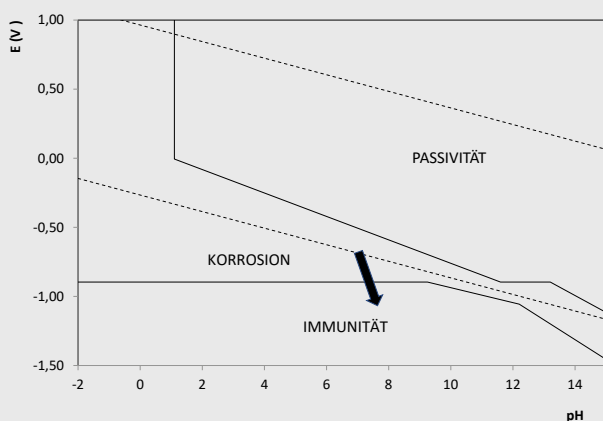


Bild 1: Vereinfachtes E-pH-Diagramm für KKS bei Eisen

Leider ist die vereinfachte Darstellung in Bild 1, die auf dem Konzept der thermodynamischen Immunität basiert, falsch – zumindest für das System Eisen-Wasser.

2.2 Warum funktioniert das Immunitätsmodell nicht?

Die Idee hinter dem Immunitätskonzept von KKS ist, dass das Potential des Stahls auf einen negativeren Wert als das Gleichgewichtspotential für die Eisenelektrode gedrückt wird. Das ist das Potential, bei dem Eisen mit Fe^{2+} -Ionen einer gegebenen Konzentration im Gleichgewicht steht:



Hier kommen wir zum ersten einer Reihe von Problemen bei der Verwendung von Pourbaix-Diagrammen zur Erklärung von KKS. Es gibt keine Festlegung dafür, wie die Fe^{2+} -Konzentration in der Lösung sein sollte. Häufig gezeigte Pourbaix-Diagramme basieren im Allgemeinen auf einer Metallionenkonzentration von 10^{-6} mol/L. Dies impliziert die Annahme, dass Eisen im Gleichgewicht mit seinen Ionen bei dieser Konzentration nicht korrodiert. Diese Konzentration ist willkürlich und für die meisten Umgebungsbedingungen ungeeignet.

Für KKS im Meerwasser ist die relevante Konzentration von Fe^{2+} die natürliche Konzentration (oder genauer gesagt „Aktivität“), die im Meerwasser zu finden ist. Dieser Wert ist schwer zu beziffern. Basierend auf einem pH-Wert des Meerwassers von 8 ist die Konzentration von Fe^{2+} wahrscheinlich in der Größenordnung von 10^{-10} mol/L. Mit diesen Informationen und der Anwendung der Nernst-Gleichung würden wir folgern, dass das Schutzpotential negativer als -1060 mV sein müsste. Dies ist das Potential, bei dem die Korrosion von Eisen und folglich auch Stahl in einer wässrigen Lösung mit Eisen-Ionen in der Konzentration von 10^{-10} mol/L thermodynamisch unmöglich wird. Daraus ergibt sich das thermodynamische Schutzpotential von Stahl im Meerwasser.

Dieser Wert steht jedoch im Widerspruch zu aktuellen und historischen maritimen KKS-Richtlinien, die als Ziel ein Schutzpotential von -800 mV in belüftetem Meerwasser vorsehen [5-12]. Die Anwendung von -1060 mV als Schutzkriterium für Stahl in Meerwasser würde fast ein Jahrhundert praktischer Erfahrung zunichtemachen. Darüber hinaus würde es bedeuten, dass die Anwendung von KKS für Stahl mittels Opferanoden aus Zink- oder Aluminiumlegierungen gar nicht funktionieren könnte. Aber die Beweise, die bis zu den Arbeiten von Sir Humphry Davy [13] zurückgehen, stehen dazu im Widerspruch. Daraus folgt, dass wir das Immunitätsmodell beim KKS verwerfen müssen.

Dies weist auf ein grundsätzliches Problem hin, wenn die Thermodynamik zur Erklärung von KKS herangezogen wird. Die Thermodynamik ist der oberste Richter darüber, ob eine Reaktion, einschließlich einer Korrosionsreaktion stattfinden kann oder nicht. Ist jedoch eine Reaktion möglich, so schweigt die Thermodynamik über die entscheidende praktische Frage der Reaktionsgeschwindigkeit.

In der Korrosionstechnik beschäftigen wir uns fast immer mit Metall-Umgebungskombinationen, die zu Korrosion führen können. Zum Beispiel löst Eisen bei jedem pH-Wert Wasserstoff aus Wassermolekülen. So wird Eisen in Kontakt mit Feuchtigkeit immer korrodieren. Ausgehend von dieser Realität liegt der Schlüssel zum Verständnis von KKS in der Einsicht, dass KKS niemals gänzlich wirksam sein muss, er muss nur ausreichend wirksam sein.

Um unsere Unfähigkeit, KKS in Bezug auf Immunität zu erklären, mit der beobachtbaren Tatsache in Einklang zu bringen, dass KKS tatsächlich funktioniert, müssen wir anerkennen, dass jedes Konzept von KKS, das als elektrochemischer Ein-/Ausschalter fungiert, zu einfach ist. Das Abschalten von Korrosion ist weder wichtig noch machbar. In einem Großteil der Literatur über Korrosion und KKS sowie in den meisten Regelwerken wird als wünschenswertes Ziel das Erreichen eines „vollständigen Schutzes“ genannt. Dies ist nicht dasselbe wie „Null-Korrosion“. Dies wird durch Abschnitt 6.1 der ISO 15589-1:2015 veranschaulicht, in dem es heißt ... „Das Rohrleitungs-Elektrolyt-Potential, bei dem die Korrosionsgeschwindigkeit ... weniger als 0,01 mm pro Jahr beträgt, ist das Schutzpotential E_p . Diese Korrosionsgeschwindigkeit ist ausreichend gering, um ein akzeptables Maß an Korrosion über die gesamte Auslegungs-Lebensdauer zu gewährleisten“ [14]. Dies ist eine saubere Definition, aber sie bringt das tiefgreifende praktische Problem mit sich, dass Korrosionsraten von weniger als 0,01 mm/Jahr äußerst schwierig zu messen sind. Das Erreichen dieses Kriteriums nachzuweisen ist also nicht praktikabel.

Die Forderung dieser ISO-Norm für an Land verlegte Rohrleitungen nach einer Korrosionsgeschwindigkeit von < 0,01 mm/Jahr ist aus technischer Sicht angemessen. Es ergibt sich ein Verlust von weniger als 1 mm Stahldicke pro Jahrhundert. Dies ist wahrscheinlich kein Problem für eine Rohrleitung, sogar mit einer geplanten Lebensdauer von vielen Jahrzehnten. Jedoch bedeutet eine Korrosionsrate von 0,01 mm/Jahr nicht Null-Korrosion. Diesen Punkt gilt es zu betonen, wenn man bedenkt, dass selbst eine Rate von nur 1 mm pro Jahrhundert bedeutet, dass pro Quadratmeter Metalloberfläche jede Sekunde etwa $2,7 \times 10^{12}$ Eisenatome verloren gehen.

3. Aktivierungskontrolle

3.1 Die Theorie

Diese Theorie des KKS beruht darauf, dass die Reaktion der Eisenauflösung unter Aktivierungskontrolle steht. Mit anderen Worten, die Geschwindigkeit der Korrosionsreaktion wird durch die Geschwindigkeit gesteuert, mit der Fe^{2+} -Ionen von der Metalloberfläche in die Lösung abgegeben werden. Diese Theorie baut auf der Theorie der Mischpotential-Elektroden-Kinetik für Korrosion auf, die zuerst von U.R. Evans entwickelt wurde. Diese wurde auf den KKS in den späten 1930er Jahren von Mears und Brown [15] und unabhängig von Hoar [16] angewendet. Sie wurde auch von anderen weiterentwickelt und unterstützt

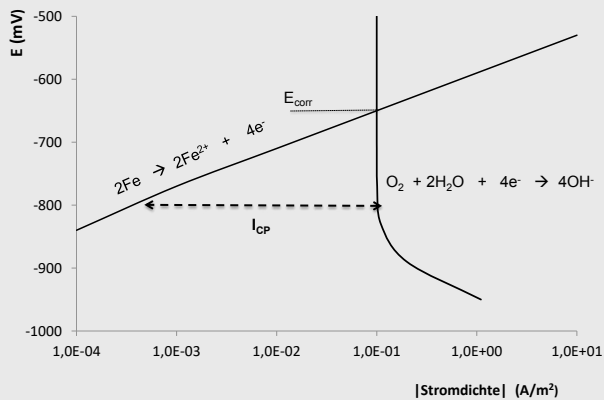


Bild 2: Elektrodenkinetische Theorie für KKS (Aktivierungskontrolle)

[17,18,60,61]. Eine sehr prägnante Darstellung der Theorie findet man im Anhang B der EN 12473 [10].

Bild 2 zeigt ein E - $\log|i|$ -Diagramm (Potential gegen $\log|Stromdichte|$) für das idealisierte Beispiel von KKS für Stahl in Meerwasser. Die Elektrodenkinetik der anodischen Auflösung von Eisen zu Fe^{2+} -Ionen zeigt eine Tafel-Beziehung (d. h. E gegen $\log|i|$ ist linear). Der vorherrschende kathodische Prozess in Meerwasser bei einem pH-Wert von ca. 8 ist die Reduktion von gelöstem Sauerstoff. Dieser Prozess steht unter Diffusionskontrolle und ist daher als eine senkrechte Linie mit einem Stromdichte-Wert (d. h. i_{limO_2}) um 100 mA/m^2 dargestellt. Dies ist eine vernünftige Abschätzung für i_{limO_2} in langsam fließenden Meerwasser [19,62,63].

Die Anwendung der Mischpotential-Theorie der Korrosion sagt uns, dass das Korrosionspotential (E_{corr}) eindeutig an jenem Punkt definiert ist, wo das anodische Stromangebot dem kathodischen Strombedarf entspricht. Es ist als Schnittpunkt der anodischen und kathodischen kinetischen Kurven zu erkennen. Typischerweise liegt dieses Potential in belüftetem Meerwasser bei etwa -650 mV . Die Korrosionsstromdichte (i_{corr}) bei i_{limO_2} entspricht nach dem Faraday'schen Gesetz einem Metallverlust von recht genau $0,1 \text{ mm/Jahr}$. Das liegt im Bereich der in Kurzzeittests in Meerwasser beobachteten Raten [20,21].

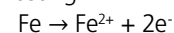
Bei der Anwendung von KKS wird die Metalloberfläche in negative Richtung polarisiert. Dadurch wird die Stahlelektrode auf der anodischen Tafelgeraden nach unten gedrückt, wodurch der anodische Strom und damit die Korrosionsgeschwindigkeit verringert wird. Es ist ersichtlich, dass eine kathodische Polarisation um etwa 150 mV , die das Potential auf etwa -800 mV verschiebt, die anodische Stromdichte um etwa zwei Größenordnungen verringert. Mit anderen Worten: Die Korrosionsgeschwindigkeit wurde auf etwa $0,001 \text{ mm/Jahr}$ reduziert. Dies dürfte dann kein (praktisches) technisches Problem mehr darstellen.

Früher wurde allgemein die Theorie durch die Größe des kathodischen Stroms beschrieben, der benötigt wird, um vollen kathodischen Schutz zu erreichen. Dabei wurde ange-

nommen, dass dieser bei Potentialen liegt, die negativer sind als das Gleichgewichtspotential für die anodische Reaktion (E_a). Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass Bild 2 nicht versucht, E_a darzustellen. In diesem Zusammenhang ist E_a ein bedeutungsloser Parameter. Es ist eine Funktion der Konzentration der Fe^{2+} -Ionen im umgebenden Medium. Da diese Zahl wahrscheinlich nicht bekannt ist, können wir KKS nicht auf das Gleichgewichtspotential beziehen. Das müssen wir auch nicht. Eine Polarisierung auf E_a oder negativer würde eine Korrosionsgeschwindigkeit von null garantieren; aber eine Korrosionsgeschwindigkeit von null ist ein übertriebenes und zweckloses Ziel für den Korrosionsschutz. Wie die EN 12473 erläutert, kann das Metall durch Absenken des Potentials auf einen Wert „... etwas positiver als E_a mit einer gewissen Wirtschaftlichkeit bei der Stromzufuhr teilweise geschützt werden.“ Im Falle einer Polarisierung auf -800 mV ist dieser partielle Schutz praktisch nicht von einem Vollschutz zu unterscheiden. Es ist erwähnenswert, dass auch der Übersichtsartikel von Angst [3] diese elektrodenkinetische Beschreibung von KKS anbietet; er verwirft dann aber ihre Relevanz mit dem Kommentar, dass „... nach dieser rein kinetischen Argumentation ... zur vollständigen Eindämmung der Korrosion das Potential unter das reversible Potential der Eisenauflösungsreaktion verschoben werden müsste.“ Auch wenn dies nicht zu leugnen ist, so ist dies doch in Wirklichkeit eine neuerliche Bestätigung des oben genannten Punktes, dass das Immunitätsmodell nicht funktioniert. Es wird jedoch die Tatsache ignoriert, dass jeder ingenieurtechnische Ehrgeiz, die Korrosion vollständig zu stoppen, bestenfalls sinnlos wäre.

3.2 Die Vorhersagen

Damit eine Theorie akzeptiert wird, müssen ihre Vorhersagen experimentell überprüft werden können. Im Fall der Elektrodenkinetik, dargestellt in Bild 2, gibt es zwei wichtige Vorhersagen. Die erste ist abgeleitet von der Annahme, dass die Reaktion der Eisenauflösung:



unter Aktivierungskontrolle steht. Die Auflösungsrate wird also ausschließlich durch das angelegte Potential bestimmt. Daraus folgt, dass die Reaktion einem Tafel-Verhalten folgen sollte, wobei der Logarithmus der anodischen Teilstromdichte der angelegten Potentialverschiebung direkt proportional ist. Außerdem sagt uns das Faraday'sche Gesetz, dass es eine direkte Beziehung zwischen der anodischen Teilstromdichte und der Geschwindigkeit der Eisenauflösung gibt. Gilt die Theorie der Aktivierungskontrolle des KKS, dann nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit logarithmisch ab, wenn das Potential in negative Richtung verschoben wird.

Die zweite Vorhersage, die auch in der Theorie implizit enthalten ist, sagt, dass das Schutzpotential nur vom Verlauf der anodischen Polarisationskurve abhängt. Es ist unabhängig von der Art und den Geschwindigkeiten der kathodischen Prozesse, die zur Korrosion führen. Mit anderen Worten: Obwohl die kathodischen Reaktionen und die dadurch hervorgerufenen Veränderungen in der Grenzflächenchemie wichtig sind, um den Strom zu bestimmen, der zum Erreichen und Aufrechterhalten des Schutzpotentials erforder-

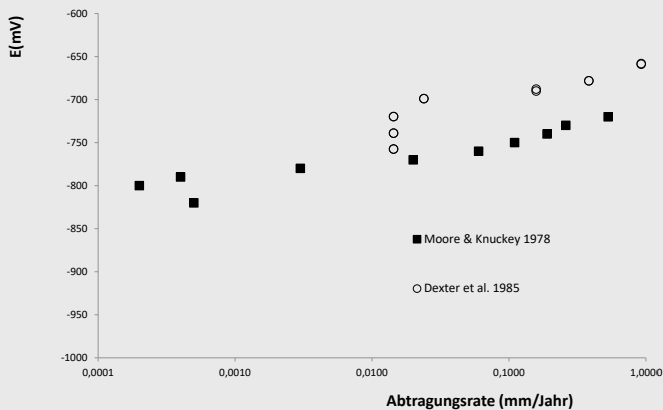


Bild 3: Logarithmus der Korrosionsgeschwindigkeit vs. Potential (Daten zusammengestellt aus Moore und Knuckey [23] und Dexter et al. [24])

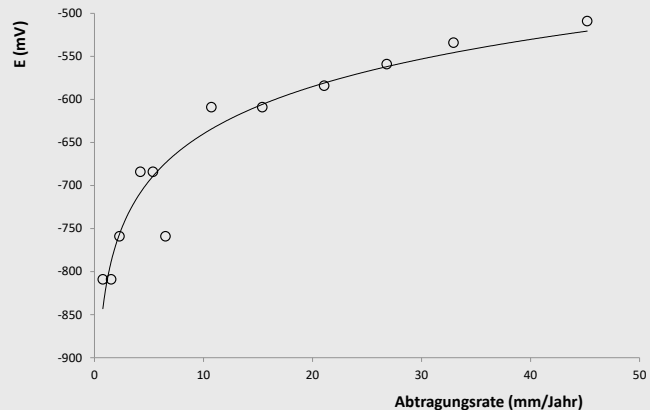


Bild 4: Korrosionsgeschwindigkeit vs. Potential: Stahl in 0,1 M HNO₃ [14]

lich ist, beeinflussen sie den Wert des Potentials nicht. Dies ist ein entscheidender Punkt der Divergenz zwischen der elektrodenkinetischen Theorie des KKS und dem Passivitätsparadigma, welches wir weiter unten erörtern werden.

3.3 Experimentelle Belege zugunsten der Vorhersagen

3.3.1 Vorhersage 1: Korrosionsgeschwindigkeit gegen Potential

Die Behauptung, dass bei der Korrosion von Stahl im Meerwasser die anodische Auflösung von Eisen aktivierungskontrolliert ist, ist gut dokumentiert. Zum Beispiel wird das in potentiodynamischen Polarisierungsexperimenten veranschaulicht [22]. Diese Beobachtung allein bedeutet jedoch nicht, dass der KKS-Mechanismus auch auf einer Aktivierungskontrolle beruhen muss. Experimentelle Nachweise sind erforderlich.

1978 berichteten Moore und Knuckey [23] über eine Reihe von Experimenten zur Ermittlung eines geeigneten Schutzpotentials für die Stahlrümpfe von Schiffen. Sie untersuchten den Gewichtsverlust von Stahlproben, die in Zeiträumen von sechs bis 25 Tagen bei unterschiedlichen konstanten Potentialen gehalten wurden. Sie folgerten, dass -790 mV „... das am wenigsten negative Potential ist, welches einen vollständigen kathodischen Schutz gewährleistet.“ Sie untersuchten jedoch nicht den Schutzmechanismus. Dementsprechend veröffentlichten sie ihre Ergebnisse mit einer Korrosionsrate, die auf einer linearen und nicht logarithmischen Achse aufgetragen wurde.

Es ist daher interessant, ihre Ergebnisse zu betrachten, nachdem sie manuell in eine logarithmische Skala übertragen wurden, wie in **Bild 3** gezeigt. Die einzelnen Punkte sind der Mittelwert von drei Messungen. Dexter et al. [24] berichteten über die Ergebnisse vergleichbarer Experimente im Jahr 1985. Die Mittelwerte der Zweifachmessungen von Dexter sind ebenfalls in Bild 3 dargestellt. Zusammengefasst liefern diese Ergebnisse den ersten Anschein, dass KKS durch eine

Aktivierungskontrolle der anodischen Auflösung von Eisen zu Eisen(II)ionen funktioniert. Sie bestätigen auch die Wahl von -800 mV als geeignetes Schutzpotential.

3.3.2 Vorhersage 2: Schutzpotential und Umgebung

Die zweite Vorhersage, die sich aus einem aktivierungskontrollierten Mechanismus für KKS ergibt, ist, dass er unabhängig von den kathodischen Reaktionen sein sollte, die in dem Korrosionsprozess involviert sind. Anders ausgedrückt: Das Schutzpotential für Stahl, das gemäß Richtlinie -800 mV in belüftetem Meerwasser beträgt, sollte auch in anderen wässrigen Umgebungen gelten.

3.3.3 Stahl in Salpetersäure

Es wurde durch Potential-Masseverlust-Experimente in verdünnter Salpetersäure (0,1 M) nachgewiesen, dass diese Aussage zutrifft. Niemand würde behaupten, dass KKS eine brauchbare Korrosionsschutzmaßnahme für Stahl in diesem Medium ist. Die Menge des erforderlichen Schutzstroms wäre unbezahlbar. Nichtsdestotrotz haben Dexter et al. in Labortests Stahlproben, die sie zuvor gewogen hatten, für 36 Stunden bei konstanten Potentialen in dieser Säure belassen. Obwohl sie ihre Ergebnisse [24] als prozentualen Gewichtsverlust gegenüber dem Potential darstellten, lieferten sie die notwendigen Informationen, um ihre Ergebnisse in Korrosionsgeschwindigkeiten (mm/Jahr) umrechnen zu können, wie in **Bild 4** gezeigt wird.

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Schutzpotential-Kriterium in 0,1 M Salpetersäure im Wesentlichen das gleiche ist wie das in natürlichen Wässern. Dies ist ein Resultat, das auch heute noch der Intuition vieler KKS-Anwender widerspricht.

3.3.4 Mikrobiell beeinflusste Korrosion

Im Jahr 1973 empfahl die britische Norm BS CP 1021 [6] ein Schutzpotential von -900 mV für anaerobe Umgebungen,

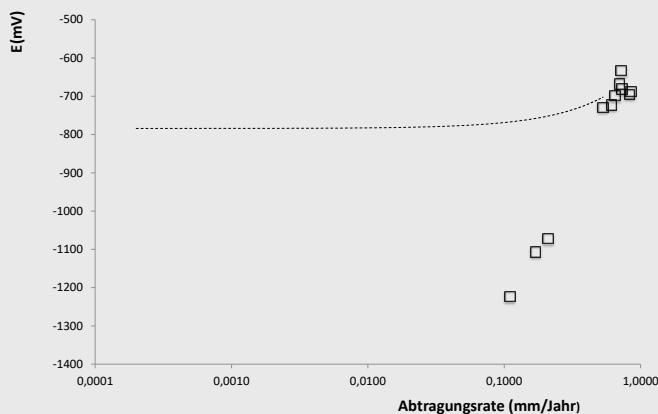


Bild 5: Korrosionsgeschwindigkeit vs. Potential (Daten übertragen aus LaQue und May [30])

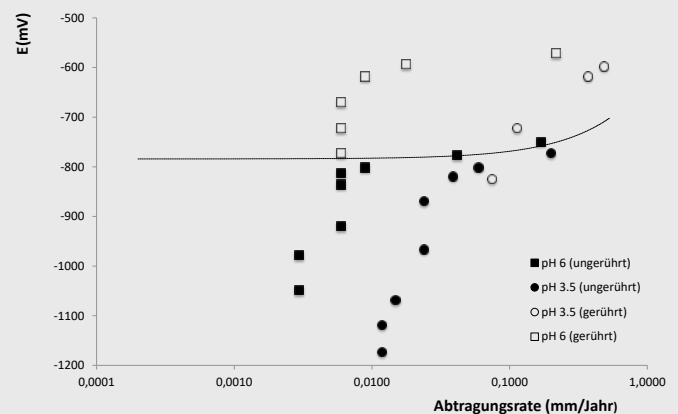


Bild 6: Korrosionsgeschwindigkeit vs. Potential (Daten übertragen von Kobayashi et al. [34])

in denen mikrobiell beeinflusste Korrosion (MIC, von engl.: Microbiologically Influenced Corrosion) als eine glaubwürdige Bedrohung angesehen wurde. Diese Empfehlung wurde seither in zahlreichen Vorschriften repliziert.

Im Jahr 2015 überprüfte einer der Verfasser des vorliegenden Dokuments die Grundlage des -900mV-Kriteriums [25]. Die Schlussfolgerung war, dass dessen Aufnahme in die Empfehlung von 1973 eine plausible, aber falsche Ansicht des Redaktionsausschusses war, dass eine korrosivere Umgebung ein negativeres Schutzpotential erforderlich macht. Eine kritische Überprüfung der experimentellen Nachweise lieferte kein überzeugendes Argument für ein negativeres Schutzpotential. Anschließend, im Jahr 2016 veröffentlichte DNVGL seine Beobachtung, dass „... keine Dokumentation bekannt ist, dass ein Potential (IR-frei) im Bereich von -0,80 bis -0,90 V jemals zu Korrosionsschäden (einschließlich Korrosionsschäden durch Bakterien) geführt hat“ [26].

Dennoch bleibt die Frage zum Schutzpotential bei MIC innerhalb der KKS-Branche weiterhin offen. Im Jahr 2017 präsentierte Kajiyama [27] die experimentell ermittelte Korrosionsgeschwindigkeit gegen Potentialwerte für Eisen in belüfteten Umgebungen in Gegenwart von eisenoxidierenden Bakterien, sowie in anaeroben Umgebungen mit sulfatreduzierenden Bakterien (SRB). In Bezug auf die aerobe Umgebung kam er zu dem Schluss „... In diesem Fall war das Schutzpotential von -800 mV (pH-Wert über 10,5) ausreichend, um die Korrosionsgeschwindigkeit von Stahl auf weniger als 0,01 mm/Jahr zu begrenzen“. In Bezug auf MIC durch SRB postulierte er jedoch, dass zur „... Gewährleistung eines vollständigen KKS eine Polarisierung auf Potentiale negativer als -1050 mV bei pH-Werten über 8,5 durch überschüssige OH⁻-Ionen erforderlich sein könnte.“ Es ist jedoch anzumerken, dass die letztgenannte Ansicht nicht durch experimentelle Nachweise gestützt wurde. Darüber hinaus interpretiert Kajiyama den Mechanismus von KKS im Hinblick auf die beiden Alternativen Immunität und Passivität, wie der Titel seiner Arbeit deutlich macht.

In dieser Arbeit wird eine anodische Aktivierungskontrolle nicht berücksichtigt. Wir werden darauf weiter unten zurückkommen.

Hinsichtlich MIC bezieht sich Angst's Übersichtsartikel [3] auf neuere Berichte, bei denen selbst bei Potentialen im Bereich von -900 mV bis -1050 mV die Korrosion in Gegenwart von SRB nicht gestoppt werden konnte. In den von ihm zitierten Arbeiten wurden jedoch nicht wirklich die Korrosionsraten gemessen. In den meisten Fällen untersuchten die Forscher die Wirksamkeit der kathodischen Polarisierung zur Hemmung des SRB-Stoffwechsels oder zur Verhinderung ihrer Anhaftung am Stahl. Unter Mikrobiologen scheint die Ansicht vertreten zu sein, dass zur Verhinderung von MIC die Eliminierung von Mikroben erforderlich ist. Beispielsweise hat Rizk kürzlich behauptet [28], dass KKS bei Potentialen negativer als -900 mV deswegen funktioniert, da die kathodisch produzierte Alkalität die Anhaftung von Mikroben verhindert.

Tatsächlich gibt es keinen Beweis dafür, dass die mikrobielle Aktivität gestoppt werden muss, um die Korrosion zu kontrollieren. Man kann einfach beobachten, dass kathodisch geschützte Strukturen im Meer biologisch aktive Oberflächen besitzen. Das Vorhandensein dieses Bewuchses mindert den Schutz nicht. Während SRB die Korrosion durch verschiedene mutmaßliche Mechanismen der kathodischen Depolarisation stimulieren, beeinflussen sie nach dem Modell der Elektrodenkinetik nicht die Kinetik der anodischen Teilreaktion. Obwohl die Kontrolle von MIC durch KKS eine andere kathodische Stromdichte erfordern kann, erfordert sie jedoch kein negativeres Schutzpotential.

3.3.5 Erhöhte Temperatur

Von den aktuellen Rohrleitungs-KKS-Normen empfiehlt ISO 15589-2 [9] ein negativeres Schutzpotential für erhöhte Temperaturen. Tabelle 1 sieht ein Schutzpotential von -900 mV vor, um „... die Möglichkeit der Aktivität von sulfatreduzierenden Bakterien und/oder einer hohen Rohr-

leitungstemperatur ($T > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) abzudecken.“ Wie bereits erwähnt, werden diese zusätzlichen 100 mV für MIC nicht benötigt. Ebenso ist nicht klar, warum der ISO-Standard dies auch für erhöhte Temperaturen verlangt. Eine 1982 vom britischen Energieministerium veröffentlichte Studie [29] kam zu dem Schluss, dass „... ein angemessener kathodischer Schutz für erwärmten oder nicht erwärmten Stahl durch Polarisation bis zu einem Potential von -0,8 V gewährleistet werden kann.“ **Bild 7** zeigt Ergebnisse dieser Studie, die diese Schlussfolgerung stützen.

3.3.6 Zusammenfassung

Bild 3 und Bild 4 unterstützen gemeinsam die Auffassung, dass KKS durch seinen Einfluss auf die aktivierungsgesteuerte Reaktion der Eisenauflösung wirkt. Eine zunehmende Absenkung des Potentials führt zu einer stetigen Reduktion der Korrosionsgeschwindigkeit entsprechend der Elektrodenkinetik. Diese Bilder unterstützen den Konsens in den Regelwerken, dass -800 mV das geeignete Schutzkriterium in Meerwasser ist. Noch wichtiger ist, dass dieses Potential nach der Theorie unabhängig von der Art der korrosiven Umgebung gilt. Darüber hinaus wird diese Ansicht von den verfügbaren experimentellen Daten zum Schutz vor MIC und den von DNVGL berichteten Erfahrungen gestützt, wenngleich auch nicht zweifelsfrei.

3.4 Gegensätzliche experimentelle Belege

3.4.1 Vorhersage 1: Korrosionsgeschwindigkeit gegen Potential - Meerwasser

Eine genaue Untersuchung von Bild 3 und Bild 4 zeigt auch, dass sich durch sie die Ansicht, dass KKS durch den Mechanismus der Aktivierungskontrolle funktioniert, nicht kategorisch bestätigen lässt. Dies stellt wiederum die These in Frage, ob es ein einziges universelles Schutzpotential für Stahl gibt.

Das erste Problem ergibt sich aus einer genaueren Betrachtung von Bild 3. Da beide Forschungsgruppen augenscheinlich die gleichen Experimente durchgeführt haben, ist der Unterschied von 50 mV und mehr zwischen den beiden Datensätzen schwer zu erklären und beunruhigend in Hinsicht auf die Verwendung der Daten zur Überprüfung der Theorie.

Das zweite Problem ergibt sich aus der Neigung der einigermaßen überzeugenden Geraden in der halblogarithmischen Darstellung der Daten von 1978. Diese hat eine Neigung von ungefähr 30 mV/Dekade. Dieser Wert unterscheidet sich jedoch von dem allgemein akzeptierten Bereich für die Tafel-Neigung der anodischen Reaktion der Eisenauflösung. Zum Beispiel gibt Baboian einen Messwert von 57 mV/Dekade für Stahl in Meerwasser [31] an, was recht nah beim theoretischen Wert von ca. 59 mV/Dekade für einen Zweielektronenprozess liegt. Baboians Wert liegt nahe an dem von Mor und Beccaria berichteten Wert [22]. Es ist daher nicht einfach, die Daten in Bild 3 vollständig mit dem aktivierungskontrollierten Modell in Einklang zu bringen.

Das dritte Problem ergibt sich aus einer genauen Untersuchung von Bild 4, das die Daten für verdünnte Salpetersäure zeigt. Obwohl hier der KKS als generell wirksam angese-

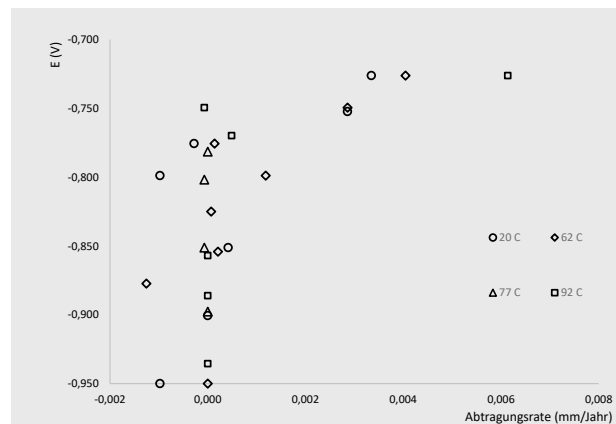


Bild 7: Auswirkung der Oberflächentemperatur von Stahl auf das Schutzpotential (aus Rothwell et al. [29])

hen werden kann, erscheint die auftretende Korrosionsgeschwindigkeit bei -800 mV relativ hoch: ca. 0,8 mm/Jahr. Das widerspricht auf den ersten Blick der theoretischen Vorhersage, dass das Schutzpotential unabhängig von der Korrosivität des Mediums ist.

Darüber hinaus gibt es eine Reihe weiterer experimenteller Daten, die den in Bild 3 dargestellten Ergebnissen direkt zu widersprechen scheinen. So haben beispielsweise LaQue und May [30] 1965 den Zusammenhang zwischen Potential und Korrosionsgeschwindigkeit für Stahl in Meerwasser (Fließgeschwindigkeit ca. 2,4 m/s) beschrieben. Ihre Veröffentlichung charakterisiert Korrosion in Form von Masseverlusten anstelle von Eindringtiefen. Da sie jedoch die Fläche der Proben und die Dauer des Tests zur Verfügung stellten, können ihre Daten als Potential gegen Korrosionsgeschwindigkeit dargestellt werden. Das Ergebnis ist in **Bild 5** gezeigt, wobei die Daten von Moore und Knuckey aus Bild 3 zum Vergleich als Trendlinie hinzugefügt wurden.

Wie ersichtlich ist, gibt es keine Korrelation zwischen den beiden Datensätzen. Noch überraschender ist, dass die Daten von LaQue und May besagen, dass selbst bei Potentialen von bis zu -1250 mV eine Korrosionsrate von ca. 0,1 mm/Jahr vorhanden ist. Sie sind nicht allein. Andere Kollegen reklamierten ebenfalls hohe Korrosionsgeschwindigkeiten bei kathodischem Schutz. So berichteten beispielsweise Cottis und Leeds über eine Korrosionsgeschwindigkeit von 0,152 mm/Jahr bei 800 mV in 3,5%iger NaCl-Lösung [32]; und dass ein Potential von -1,3 V erforderlich war, damit der KKS die Korrosionsgeschwindigkeit auf 0,001 mm/Jahr reduzieren konnte. Die gleichen Autoren berichteten anschließend über die Ergebnisse für Meerwasser [33], die auf eine Korrosionsgeschwindigkeit von etwa 0,25 mm/Jahr für Stahl bei einem Potential von -800 mV hindeuten.

Andere Ergebnisse über den Zusammenhang zwischen Korrosionsgeschwindigkeit und Potential wurden 1972 von Kobayashi [34] veröffentlicht. Diese Ergebnisse, die in gerührten und ungerührten 3,5%iger NaCl-Lösungen bei pH 6 und pH 3,5 erzielt wurden, sind in **Bild 6** neu aufgetragen. Wieder ist es schwierig, eine Übereinstimmung mit

den Daten von Moore und Knuckey (gepunktete Linie) oder mit den Daten von LaQue und May zu erkennen.

Alle oben wiedergegebenen Ergebnisse zeigen eine Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit mit abnehmenden Potentialen. Dies liefert die qualitative Unterstützung für die elektrodenkinetische Interpretation von KKS. Die Absenkung des Potentials reduziert die Geschwindigkeit der aktivierungskontrollierten anodischen Teilreaktion.

Insgesamt betrachtet liefern diese Ergebnisse jedoch keinen unwiderlegbaren Beweis dafür, dass der Mechanismus von KKS in diesen Medien aktivierungskontrolliert ist. Das Problem ist, dass wir nicht immer eine klare (Tafel-)Beziehung zwischen Potential und Korrosionsgeschwindigkeit sehen, wie in den Arbeiten von Moore & Knuckey und Dexter et al. Noch wichtiger ist, dass die von einer Reihe dieser Kollegen erzielten Ergebnisse [30,32-34] sich gegenseitig widersprechen und im Widerspruch zu internationalen Normen [7,12,14,35,36] stehen, die -800 mV als das relevante Schutzpotential für Stahl in Meerwasser angeben. Diese letztgenannten Ergebnisse stehen auch im Widerspruch zu den Erfahrungen der britischen Royal Navy, die für ihre Kriegsschiffe seit vielen Jahren ein Schutzpotential von -0,75 V festgelegt hat [37].

3.4.2 Vorhersage 2: Schutzpotential und Umgebung - Böden

Es gab diverse Versuche, für kathodisch geschützte Stahlproben in Erdböden Daten von Potentialen gegen Korrosionsraten zu erfassen. Fairerweise muss man sagen, dass keiner dieser experimentellen Datensätze eine starke Unterstützung für einen Mechanismus der Aktivierungskontrolle liefert. Ein Beispiel dafür ist die umfangreiche Datensammlung von Büchler et al. [38]. Die Daten streuen sowohl hinsichtlich der gemessenen Korrosionsgeschwindigkeit (bis zu 0,5 mm/Jahr) als auch des Potentials (+50 mV bis -2450 mV) so sehr, dass es nicht möglich ist, irgendein offensichtliches Muster zu erkennen. Dies gibt Anlass zu einer Diskussion über die experimentellen Schwierigkeiten bei der Erzeugung verlässlicher Daten.

3.5 Die experimentellen Schwierigkeiten

Angesichts der Inkonsistenz in den oben diskutierten Ergebnissen ist es nun angebracht, einige der praktischen Probleme zu betrachten, die Experimenten dieses Typs bei der Durchführung innewohnen.

3.5.1 Frühe Studien

Idealerweise sollten bei den oben diskutierten Experimenten Stahlproben für eine bestimmte Zeit auf einem konstanten Potential gehalten werden und dann die Korrosionsrate bestimmt werden. Wir sollten aber bedenken, dass diese Art von Experimenten in den frühen Arbeiten auf diesem Gebiet, wie von Mears, Brown oder Hoar, noch nicht möglich war. Sie wurden erst durchführbar, nachdem Hickling den ersten „Potentiostaten“ in den frühen 1940er Jahren [39] baute (und den Namen prägte). Anschließend konstruierten Elektrochemiker und Korrosionsfachleute ihre eigenen Potentiostaten; ein Prozess, der sich in den

1950er Jahren vereinfachte, als modulare Operationsverstärker kommerziell verfügbar wurden [40]. Doch erst in den späten 1960er Jahren gehörten kommerziell erhältliche Potentiostaten zu den Standard-Ausrüstungsgegenständen in Korrosionslaboren.

Dies bedeutet, dass die grundlegenden Experimente beim KKS galvanostatisch durchgeführt wurden. Die Experimentatoren kontrollierten Ströme statt Potentiale. Selbst dann erfolgte die Kontrolle über den Strom in keiner Weise automatisch. Die Experimente beruhten auf der Sorgfalt der Experimentatoren oder ihrer Laboranten, variable Widerstände in kurzen Zeitabständen anzupassen; dies aber – was zu vermuten ist – weniger häufig über Nacht und am Wochenende taten.

Es ist daher nicht überraschend, dass sich frühe KKS-Studien mehr auf den für den Korrosionsschutz erforderlichen Strom konzentrierten als auf das Potential. Beispielsweise basiert eine Veröffentlichung von Humble aus dem Jahre 1949 [41] zum KKS in Meerwasser vollständig auf der Stromdichte. In seinem elfseitigen KKS-Bericht wird über keine einzige Potentialmessung berichtet.

Das bedeutet auch, dass wir bei der Durchsicht der Arbeit von LaQue und May vorsichtig sein müssen. Ihre Arbeit von 1965 [30] leitet sich hauptsächlich von Untersuchungen ab, die in den 1950er Jahren durchgeführt wurden, als Potentiostaten im Allgemeinen nicht verfügbar waren. Wie die meisten Experimentatoren ihrer Zeit interessierten sie sich mehr für den Zusammenhang zwischen dem aufgeprägten kathodischen Strom und der Korrosionsgeschwindigkeit als zwischen dem Potential und der Korrosionsgeschwindigkeit. Ihre Experimente wurden mit einem manuell durch Abgleichwiderstände eingestellten Strom durchgeführt. Während der Dauer eines jeden Tests (typischerweise 14 Tage) ist das Potential in negative Richtung gedriftet. Sie erfassen jedoch nur einen Potentialwert am Ende der Testreihe. Man könnte daher annehmen, dass die Proben während der längsten Zeit auf weniger negativen Potentialen polarisiert waren als die in **Bild 6** gezeigten Werte vermuten lassen.

Dies allein liefert jedoch keine überzeugende Erklärung für die Diskrepanz zwischen den Daten von LaQue und May und den Ergebnissen, die man von den heutigen Richtlinien erwarten könnte. Die für einen Prüfkörper bei einem Potential von ca. -1200 mV erhaltene Korrosionsrate ist ein typisches Beispiel. Die kathodische Teilstromdichte wird mit 2300 mA/m² angegeben. Dies ist ein um eine Größenordnung höherer Wert als der, der nach derzeitigen Richtlinien anfangs zur Polarisation eines Schutzobjekts in Meerwasser erforderlich ist. Es erscheint daher unwahrscheinlich, dass der Prüfkörper einen wesentlichen Teil der Versuchsdauer in einem Zustand verbracht haben könnte, den wir als Unter-schutz bezeichnen würden. Trotzdem war die experimentell ermittelte Korrosionsgeschwindigkeit scheinbar außergewöhnlich hoch (0,1 mm/Jahr).

Dieses Problem wird noch verschärft, wenn die Felddaten von erdverlegten Rohrleitungen analysiert werden. Bei solchen Bewertungen gibt es verschiedene unlösbare Pro-

bleme. Das erste und offensichtlichste Problem ist, dass KKS-Anlagen für erdverlegte Rohrleitungen in der Regel nicht potentiostatisch betrieben werden.

Daraus folgt, dass ein einzelner einem Prüfkörper zugeordneter Potentialwert wahrscheinlich nicht wirklich für das während der Expositionszeit erzielte Rohr-Boden-Potential repräsentativ ist. Weitere Probleme ergeben sich aus der Zuverlässigkeit der Messung an sich.

Dies bringt uns zu einer Betrachtung der experimentellen Fehler. Alle Experimente sind mehr oder weniger fehleranfällig. Im Falle der oben beschriebenen Polarisationsexperimente können diese Fehler entweder als „zufällig“ oder „systematisch“ klassifiziert werden.

3.5.2 Zufällige experimentelle Fehler

Zufällige Fehler ergeben sich aus Faktoren wie den spezifischen Einsatzgrenzen von elektronischen Geräten, der Drift der Bezugselektroden und der unvermeidlichen Ungenauigkeit, die beim Reinigen und Wiegen von Proben auftritt. Das Problem wird verstärkt, wenn die Massenänderungen bei der Untersuchung sehr klein werden. Zu einem großen Teil können diese zufälligen Fehler jedoch durch sorgfältiges Experimentieren minimiert werden.

Der Einfluss der zufälligen experimentellen Fehler lässt sich bei genauer Betrachtung von **Bild 7** leicht erkennen. Hier zeigt sich, dass ein Anteil der Datenpunkte „negative“ Korrosionsraten aufweist. Wenn wir akzeptieren, dass negative Korrosion nicht möglich ist, dann müssen wir diese Ergebnisse auf die Auswirkungen von unvermeidlichen Zufallsfehlern zurückführen. Dies ist in keiner Weise überraschend. Was im Gegenteil dazu vielleicht überraschend ist, ist die Tatsache, dass so viele andere Kollegen über sehr niedrige Korrosionsraten berichtet haben, aber keine „negativen“.

3.5.3 Systematische experimentelle Fehler

Korrosionsrate/Potential-Untersuchungen leiden auch unter systematischen Fehlern, die nicht so einfach zu minimieren sind und die zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. In jedem gravimetrischen Korrosionsgeschwindigkeits-Experiment ist es üblich, das Fläche/Masse-Verhältnis der Probe zu maximieren, um die Genauigkeit des Ergebnisses zu verbessern. In einer elektrochemischen Laborzelle führt eine Oberflächenvergrößerung der Arbeitselektrode jedoch zwangsläufig zu Ungenauigkeiten bei der Potentialmessung. Das Potential wird unter Verwendung einer Bezugselektrode gesteuert, die entweder über eine Luggin-Kapillare sehr nahe der Oberfläche des Prüfkörpers platziert ist, oder die sich (im elektrolytischen Sinn) etwas entfernt vom Prüfkörper befindet. In beiden Fällen neigt die Anordnung dazu, die Potential/Korrosionsratenmessung zu verfälschen. Wenn eine Kapillarsonde verwendet wird, steuert der Potentiostat das in der Nähe der Sondenspitze gemessene Potential. In diesem Fall gäbe es, je nach Geometrie der Gegenelektrode, weniger kathodische Polarisierung an den Rändern des Prüfkörpers oder an der Rückseite eines flachen Prüfkörpers. Umgekehrt, wenn die Bezugselektrode in der Zelle etwas weiter entfernt platziert wurde, ist der Versuchsaufbau

anfälliger für einen IR-Fehler in der Potentialmessung. Dieser Fehler wird bei Versuchen mit höheren Stromdichten stärker ausgeprägt sein.

Eine weitere Quelle der Verzerrung wird deutlich, wenn man die von Dexter et al. in Salpetersäure durchgeführten Versuche betrachtet. Die Probleme entstehen zu Versuchsbeginn und insbesondere am Versuchsende. Nach der 36-stündigen Polarisierung musste die angelegte Polarisierung abgeschaltet und die Arbeitselektrode aus der Lösung entnommen, gereinigt, getrocknet und erneut gewogen werden. Dies wird unausweichlich dazu geführt haben, dass kathodisch vorpolarisierter, oxidfreier (und daher sehr reaktiver) Stahl der Salpetersäure, wenn auch nur für eine relativ kurze Zeit, ausgesetzt war. Somit wird nach der Zeit der kontrollierten Polarisierung ein gewisser Metallverlust aufgetreten sein. Als Ergebnis davon wird der Masseverlust, der der Polarisationszeit zugeschrieben wird, leicht überschätzt. Diese Überschätzung des Masseverlustes, der nicht durch die üblicherweise sehr hilfreichen Blindversuche kompensiert wurde, ist bei Messungen bei moderaten Polarisierungen und hohen Korrosionsraten unbedeutend. Der relative Beitrag dieses systematischen Fehlers wird jedoch bei den Versuchen bei negativeren Potentialen, bei denen die Korrosionsraten sehr niedrig sind, ausgeprägter. Darüber hinaus ist diese Fehlerquelle bei einem in Salpetersäure durchgeführten Experiment zwar leicht zu erkennen, sie gilt aber unweigerlich auch für Experimente in anderen Medien, einschließlich Meerwasser oder Boden.

Der Gesamteffekt beider Arten systematischer Fehler ist, dass experimentell ermittelte Korrosionsraten bei negativeren Potentialen fälschlicherweise zu hoch sind. Diese experimentelle Verzerrung, die für alle Experimente dieser Art gilt, ist in jedem praktischen Zusammenhang unbedeutend. Wenn versucht wird, experimentelle Daten im Sinne eines mechanistischen Modells zu interpretieren, stellt sie jedoch ein Problem dar. Es ist wahrscheinlich, dass systematische Fehler dieses Typs die obigen experimentellen Ergebnisse über den Zusammenhang zwischen Potential und Korrosionsgeschwindigkeit verfälscht haben. In vielen Untersuchungen bei Potentialen negativer als -800 mV könnten sie insbesondere zu den Korrosionsraten beigetragen haben, die klein, aber dennoch höher als erwartet waren.

In diesem Fachbeitrag ist kein Platz, um in aller Detailliertheit zu untersuchen, wie solche systematischen experimentellen Fehler verringert werden können. Nichtsdestotrotz wäre ein naheliegender erster Schritt die Anwendung eines geplanten Intervall-Versuchsaufbaus (wie z. B. in Referenz [42] beschrieben), bei welchem wiederholt Prüfkörper für verschieden lange Zeiten auf dem gleichen Potential gehalten werden. Dieser Ansatz wurde jedoch in keinem der berichteten Versuchsprogramme angewendet.

3.5.4 LPR-Sonden

Die Korrosionswissenschaft hat neben der Masseverlustmessung weitere Techniken zur Bestimmung von Abtra-

gungsraten entwickelt. Eine dieser Techniken wurden auch für KKS-Studien eingesetzt: lineare Polarisationswiderstand-Messungen (LPR, engl.: linear polarisation resistance). Leider kann man sich bei KKS-Untersuchungen nicht auf LPR-Sonden verlassen, da die LPR-Technik hierfür schlichtweg nicht anwendbar ist. Trotzdem wurde sie von einigen Kollegen genutzt, auch in jüngster Zeit. Ein Beispiel hierfür ist der Beitrag von Leon-Morales und Baete [43]. Sie berichten über „Korrosionsraten“, die über die Zeit mittels LPR gemessen wurden. Es ist nicht klar, ob die LPR-Messungen bei angelegten oder abgeschalteten KKS durchgeführt wurden. Das spielt aber keine Rolle, denn beide Ansätze sind falsch. Wie von Stern und Geary [44,45] erläutert, liegen dieser Technik eine Reihe von Annahmen zugrunde. Dazu gehören eine Korrosion im „stationären Zustand“, symmetrische Werte der Übertragungsfunktionen in der Butler-Volmer-Gleichung und das Fehlen von nicht-korrosiven Oxidations- und Reduktionsprozessen in der Umgebung. Keine dieser Bedingungen scheint in den berichteten Experimenten erfüllt zu sein. Es ist wahrscheinlich, dass die publizierten Ergebnisse die Reaktion auf eine kleine elektrochemische Auslenkung der Elektroden widerspiegeln, die vorwiegend kathodische Ströme aufwiesen. Daraus lassen sich aber keine aussagekräftigen Daten zur Korrosionsrate gewinnen.

3.5.5 Was bedeutet das für uns?

Es scheint wahrscheinlich, dass alle oben diskutierten experimentellen Ergebnisse mehr oder weniger anfällig für experimentelle Fehler waren. Bei einigen wurden möglicherweise auch die Daten der „Korrosionsrate“ falsch interpretiert. Es gibt keinen Beweis dafür, dass irgendeiner der Autoren wirklich alle anzunehmenden Fehlerquellen berücksichtigt hat, obwohl einige von ihnen sorgfältiger experimentiert oder über eine bessere Ausrüstung verfügt zu haben scheinen als andere.

Die Verfasser dieses Fachbeitrags befürworteten den aktivierungskontrollierten Mechanismus für KKS und sind der Ansicht, dass 800 mV ein geeigneter Wert für das Schutzpotential ist. Auf dieser Grundlage wäre es verlockend, die experimentellen Daten abzulehnen, die im Widerspruch zum Richtlinien-Konsens stehen, dass 800 mV für den Schutz ausreichend sind. Dies wäre jedoch ein Mangel an wissenschaftlicher Genauigkeit. Alles, was wir vernünftigerweise schlussfolgern können, ist, dass die Theorie eines KKS, der über eine Beeinflussung der aktivierungskontrollierten anodischen Teilreaktion wirkt, von den Daten unterstützt, aber nicht eindeutig bewiesen wird.

3.6 Konsequenzen auf den Strom?

Die obige Diskussion über die Theorie des KKS durch einen aktivierungskontrollierten Mechanismus bezieht den Strom nahezu gar nicht mit ein. Diese Weglassung ist beabsichtigt. Bisher haben wir die Theorie des Schutzes durch Aktivierungskontrolle in Betracht gezogen. Diese Theorie sagt uns, dass der Wert des Schutzpotentials

unabhängig von der kathodischen Stromdichte ist, die benötigt wird, um dieses Potential zu erreichen. Unabhängig von der Theorie ist der Strom jedoch aus praktischen Gesichtspunkten bei der Anwendung von KKS entscheidend. Nur wenn wir genügend Strom liefern, können wir unser Objekt auf das angestrebte Schutzpotential polarisieren.

Wir haben bisher auch die chemischen Veränderungen an der Metalloberfläche ignoriert, die durch die Wirkung des kathodischen Stroms hervorgerufen werden. Diese Veränderungen umfassen sowohl die pH-Wert-Änderungen als auch die Auswirkung dieser pH-Wert-Änderungen auf die Bildung von Schutzschichten. Das bedeutet aber nicht, dass diese Änderungen unwichtig sind. Beispielsweise ist der kathodisch im Meerwasser erzeugte kalkhaltige Belag für praktische KKS-Anwendungen von entscheidender Bedeutung. Wie T.E. Evans [46] anmerkt „... wäre ohne die Bildung eines solchen Belags der kathodische Schutz als Mittel zum Schutz unbeschichteter Stahlkonstruktionen sowohl unpraktikabel als auch unwirtschaftlich, weil der Schutzstrombedarf zu groß wäre.“

Wir wenden uns nun dem Konzept der Passivität in Bezug auf KKS zu. Es wird sich zeigen, dass, im Gegensatz zur Theorie eines Mechanismus der Aktivierungskontrolle, die Art der Umgebung und die Polarisationsstromdichte untrennbar mit diesem vorgeschlagenen Schutzmechanismus verbunden sind.

4. Schutz durch Passivität

4.1 Was verstehen wir unter Passivität?

Der Begriff Passivität hat für einen Korrosionswissenschaftler eine ganz spezifische Bedeutung. Evans benutzte das Wort, um Folgendes auszudrücken: „... eine Veränderung der Eigenschaften, die nach dem Ende des sie erzeugenden Prozesses anhält... ein dreidimensionaler Film ist erforderlich, um Passivität zu erzeugen“ [64]. Er räumte jedoch ein, dass andere Kollegen die Passivität im Hinblick auf die Filmbildung bei hoher anodischer Stromdichte diskutierten, in welchem Fall das Metall „... in dem Moment passiv wird, in dem die Schichtbildung die Bildung eines löslichen Salzes ersetzt.“

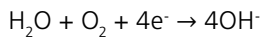
Die letztere Ansicht wird von Burstein vertreten, der Passivität als einen Zustand niedriger Korrosionsrate definiert, herbeigeführt durch eine hohe anodische treibende Kraft oder durch ein hohes anodisches Potential und durch das Vorhandensein eines festen Grenzflächenfilm, üblicherweise eines Oxids [47]. Dies ist im Wesentlichen dieselbe Definition, wie die von Uhlig [48] und die in Abbildung 2 von ISO 8044 [49] gegeben wird.

Daher kann KKS auf der Grundlage der korrosionswissenschaftlichen Definition nicht auf einen Passivierungsmechanismus basieren. Dies liegt einfach daran, dass eine hohe anodische Antriebskraft nicht durch kathodische Polarisation erreicht werden kann. Daraus folgt, dass die Befürworter des Passivitätsmodells beim KKS die Passivität irgendwie anders interpretieren müssen.

4.2 Die Theorie

4.2.1 Thermodynamik

Für den Moment werden wir das Problem der korrosionswissenschaftlichen Interpretation der Passivität beiseitelassen. Die Theorie, dass KKS zur Passivierung des Stahls führt, beruht auf der Tatsache, dass eine kathodische Polarisation die kathodische Reaktion an der Oberfläche anregt. Dies erhöht den pH-Wert an der Grenzfläche durch die Erzeugung von Hydroxidionen.



Die meisten KKS-Fachleute, die die Passivierungs-Interpretation des KKS übernommen haben, haben dies mit Bezug auf das Pourbaix-Diagramm getan. Dieses ist in **Bild 8** dargestellt, wobei der Pfeil die Wirkung von KKS zeigt, der den Stahl aus der Korrosionsdomäne in den Bereich der Passivität verschiebt. Auf dieser Grundlage wird die Verschiebung zu einem höheren pH-Wert in einem E-pH-Diagramm als wichtiger für die Schutzwirkung angesehen als die Verschiebung zu einem negativeren Potential. Die zwei Verschiebungen sind natürlich untrennbar miteinander verbunden.

4.2.2 Elektrodenkinetik

Während die thermodynamische Interpretation der Passivität von der relativen Stabilität der beteiligten chemischen Spezies abhängt, befasst sich die kinetische Interpretation mit der Geschwindigkeit, mit der Fe^{2+} -Ionen in die Lösung eintreten, und mit der Geschwindigkeit, mit der sie von der Oberfläche wegwandern. Wenn die anodische Auflösungsrate ausreichend hoch ist, so dass die Grenzflächenkonzentration von Fe^{2+} -Ionen ihre Löslichkeitsgrenze überschreitet, erfolgt eine Ausfällung von Oxid auf der Oberfläche. Wenn das Oxid ausreichend kohärent ist, um eine passive Schicht zu bilden, dann verlangsamt sich die anodische Auflösungsgeschwindigkeit dramatisch. Wenn diese Änderung auftritt, sagt man, dass die anodische Reaktion einen Aktiv-Passiv-Übergang durchlaufen hat.

Bild 9 zeigt ein schematisches Polarisationsdiagramm (E-log|i|) für die Passivierung. Befürworter der kathodischen Passivierungstheorie für KKS müssen akzeptieren, dass die Stahloberfläche auf ein Potential polarisiert ist, das positiver ist als jenes des Aktiv-Passiv-Übergangs.

4.3 Passivität – Die Beweise

4.3.1 Felderfahrungen

Bei der Diskussion der Passivität wird unsere Aufmerksamkeit auf erdverlegte Rohrleitungen gelenkt. Peabodys ursprüngliches Buch von 1967 über die Korrosion von Rohrleitungen [50] erwähnt die Passivierung der Stahloberflächen nicht. Das Thema taucht jedoch in der Ausgabe 2001 [51] unter der letzten Überschrift „Environmental Polarization“ (Umwegungspolarisation) auf. Dort steht, dass „... eine Erhöhung der Geschwindigkeit dieser Reaktionen einen pH-Wert-Anstieg an der Metalloberfläche verursacht, wodurch eine weniger

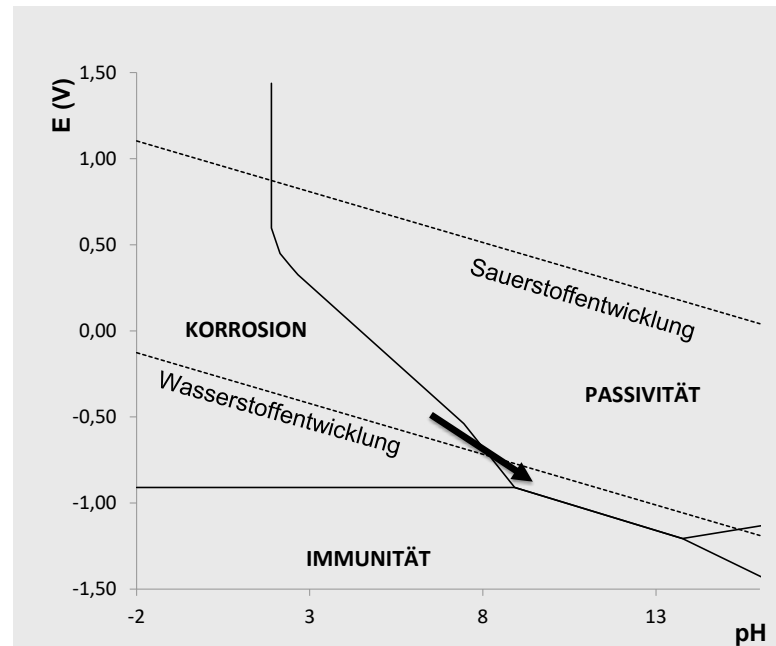


Bild 8: Schematisches Pourbaix-Diagramm für Passivität beim KKS

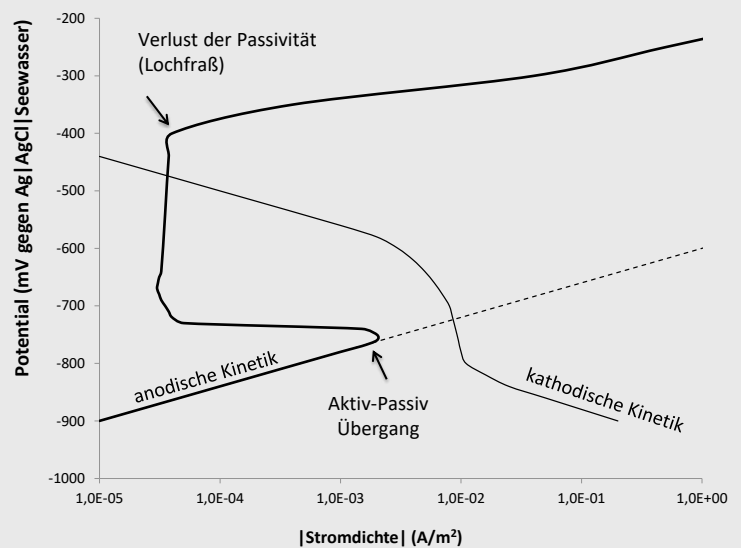


Bild 9: Schematisches E-log|i|-Diagramm für Passivität

saure (d. h. basischere) Umgebung geschaffen wird. Dieser pH-Wert-Anstieg ist vorteilhaft, da die Korrosionsgeschwindigkeit von Stahl mit zunehmendem pH-Wert abnimmt, selbst unter frei korrodierenden Bedingungen. Die Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit ist das Ergebnis der Bildung einer schützenden Oxidschicht auf der Metalloberfläche in der Umgebung mit erhöhtem pH-Wert, ein Prozess, der als Passivierung bezeichnet wird.“

Mit Ausnahme der Stahlbewehrung in Beton berichtet das überarbeitete Buch von Peabody aber von keinen Beobachtungen, die für die Passivierung im Zusammenhang mit erdverlegten Rohrleitungen relevant sind. Zwei Veröffentli-

chungen von J. M. Leeds [52] von 1992 liefern jedoch solche Beobachtungen. Speziell berichtet er, dass die Ergebnisse von über 2.500 Aufgrabungen an Rohrleitungen zeigen, dass KKS auf der Stahloberfläche Schichten erzeugt. Insbesondere betrachtet er die Rolle einer „... schwarzen Schicht, [die] sich mit zunehmendem Versagen der Umhüllung kontinuierlich über die Rohroberfläche ausbreitet.“ An anderen Stellen in seinen Publikationen identifiziert er diese Schicht als Magnetit, das, wie er sagt „... dem Stahl Passivität verleiht und die Stahloberfläche reduziert, die für irgendeine Korrosion oder kathodische Reaktionen verfügbar ist.“ Er bezeichnet diesen Effekt als „kathodische Passivität“. Diese „kathodische Passivität“ scheint der „Environmental Polarization“ in der Peabody-Ausgabe von 2001 zu entsprechen. Nebenbei sei darauf hingewiesen, dass trotz Leeds' Betonung der Bedeutung von Magnetit in keiner Peabody-Ausgabe Magnetit als Korrosionsprodukt erwähnt wird.

4.3.2 Laborexperimente

Obwohl es zahlreiche Arbeiten gab, die sich entweder auf einen Zustand der Passivität berufen oder diese annehmen, wenn Stahl durch KKS geschützt wird, gab es vergleichsweise wenig experimentelle Untersuchungen, die darauf abzielten, diese vorgeschlagene Passivierung oder ihren Mechanismus aufzuklären. Eine Ausnahme bilden die Arbeiten von S. S. Leeds und Cottis [33], die Polarisations-tests in 3,5%iger NaCl-Lösung, synthetischem Meerwasser und einem synthetischen alkalischen Elektrolyten durchgeführt haben. In Bezug auf alle diese Testbedingungen folgerten sie, dass „... der Mechanismus von KKS unter den Bedingungen dieser Arbeit eine Passivschichtbildung aufgrund der Alkalisierung ist.“ Wir kommen darauf zurück.

4.4 Passivität – Analyse der Nachweise

4.4.1 Thermodynamik

Es gibt einige sehr tiefgreifende Probleme bei dem Versuch, irgendeinen Aspekt des KKS mit der Thermodynamik, wie sie in einem Pourbaix- (bzw. E-pH-) Diagramm dargestellt ist, in Einklang zu bringen. Zusätzlich zu dem grundsätzlichen Problem, dass die Thermodynamik zum Thema Korrosionsgeschwindigkeiten keine Aussagen trifft, sind die folgenden Einschränkungen auch für die Anwendung der Thermodynamik auf KKS relevant.

E-pH-Diagramme gelten nur für reine Metalle. Wir nehmen an, dass das Diagramm für Eisen das Verhalten seiner Legierung darstellt: Stahl. Diese Annahme mag vernünftig erscheinen, aber sie ist nicht bewiesen. Zum Beispiel enthalten alle kommerziellen Stähle Mangan, wenn auch nur in einer Größenordnung von 1 %. Die Thermodynamik bezüglich Eisen sagt nichts über das Verhalten von Eisen-Mangan-Legierungen aus. Aber das E-pH-Diagramm für Mangan [53] zeigt ausgedehntere Bereiche für lösliche Spezies als das entsprechende Diagramm für Eisen [4].

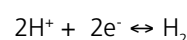
Obwohl E-pH-Diagramme im Prinzip für jede wässrige Spezies konstruiert werden können, sofern die thermodynamischen Daten vorliegen, sind sie nur für die Metall-Wasser-

Systeme vollständig erarbeitet worden. Das Wasser wird als rein angenommen und die Anwesenheit gelöster Stoffe wird ignoriert. Dies ist problematisch, da KKS niemals in reinem Wasser angewendet wird. Wichtig ist, dass das E-pH-Diagramm nichts über die Rolle allgegenwärtiger Spezies wie Chlorid und Sulfat oder deren Beitrag zur Auflösung des Korrosionsprodukts aussagt. Ein typisches Beispiel ist das E-pH-Diagramm für das Eisen-Wasser-System bei 25 °C (Bild 6 in Pourbaix und Zoubov [4]). Dieses deutet darauf hin, dass Eisen bei dem pH-Wert von natürlichem Meerwasser (ca. 8,2) passiv ist. Die Erfahrungen bei der Verwendung von Stahl im Meerwasser stehen im starken Gegensatz dazu. Der letzte Punkt bezieht sich auf die Wahl von E-pH-Diagrammen zur Erläuterung von KKS. Es ist anzumerken, dass das E-pH-Diagramm in **Bild 8** von dem in Bild 1 abweicht. Beide basieren auf Werten, die in Pourbaix und Zoubov [4] zu finden sind. Bild 1 zeigt, dass die Korrosion von Eisen bei allen pH-Werten thermodynamisch möglich ist. Das von verschiedenen bereits zitierten Kollegen verwendete Bild 8 hingegen [1,2,33], betrachtet festes Magnetit (Fe_3O_4) als das thermodynamisch begünstigte Korrosionsprodukt im pH-Bereich von 8 bis 13,5. Daraus folgt, dass die Begründung der Passivitätstheorie für KKS in erheblichem Maße davon abhängt, ob unter kathodischen Bedingungen die Bildung von Magnetit beobachtet wurde.

4.4.2 Elektrodenkinetik

Akzeptieren wir Bursteins Definition, müssten wir Leeds' Definition der kathodischen Passivität außer Acht lassen (Seite 42 in Referenz [52]). Der Ausdruck „Environmental Polarization“ (Seite 316 in Referenz [51]) könnte geeigneter sein, aber das ist immer noch keine Passivität. Ebenso wenig ist es die chemische Polarisierung, auf die Gummow [2] Bezug nimmt. Dies sind in allen Fällen Beschreibungen davon, dass sich die kathodische Stromdichte durch das Vorhandensein von kathodisch erzeugten Oberflächenschichten verringert. Das ist die generelle Gegebenheit, wobei die Kalkablagerung im Meerwasser vielleicht das bekannteste Beispiel ist.

Selbst wenn wir Bursteins Definition der Passivität beiseitelegen, wäre es immer noch sehr schwierig, die Existenz eines Aktiv-Passiv-Übergangs des in **Bild 9** gezeigten Typs zu bestätigen. Damit das Passivierungsmodell standhält, müsste der Aktiv-Passiv-Übergang bei negativeren Potentialen stattfinden als jene, die typischerweise in KKS-Systemen erreicht werden. In natürlichen Gewässern oder Böden würde dies bedeuten, dass er bei Potentialen auftreten müsste, die negativer sind als das Gleichgewichtspotential für die Wasserstoffentwicklungsreaktion:



Prinzipiell ist es kein Problem, theoretische Polarisationsdiagramme für einen Aktiv-Passiv-Übergang bei solchen negativen Potentialen zu konstruieren (siehe z. B. [1]), obwohl es die Annahme erfordert, dass das Gleichgewichtspotential für die Eisenelektrode selbst sehr negativ ist. Das Problem

tritt auf, wenn es darum geht, die Theorie durch die Erstellung einer experimentellen Polarisationskurve zu validieren. Jeder mutmaßliche Aktiv-Passiv-Übergang würde durch den übermäßigen kathodischen Strom aufgrund der Wasserstoffentwicklungsreaktion verdeckt werden.

Dementsprechend konzentrierten sich die Bemühungen, Passivität nachzuweisen, darauf, das Vorhandensein von Oxid mit Passivität gleichzusetzen und das Wachstum der Oxidschicht unter dem Einfluss der kathodischen Polarisation zu beobachten.

Es ist wichtig zu verstehen, dass es sich hier nicht nur um eine abstrakte Debatte über Begriffe in der Korrosionswissenschaft handelt. Der Unterschied zwischen Passivität und kathodisch erzeugten Schichten hat eine reale Bedeutung und praktische Auswirkungen auf den KKS. Zum Beispiel ist das Schutzpotential in Meerwasser (-0,8 V) unabhängig davon, ob oder wann sich eine Kalkablagerung bildet. Letztere beeinflusst nur den Strom, der benötigt wird, um dieses Potential aufrechtzuerhalten. Wenn jedoch ein Passivitätsmechanismus beteiligt wäre, dann wäre die Bildung und Aufrechterhaltung der Passivschicht entscheidend. Dies wiederum würde sich sowohl auf das angestrebte Schutzpotential als auch auf den Strombedarf auswirken.

4.5 Felderfahrungen zur Passivität

4.5.1 Meerwasser

Den Verfassern sind keine Hinweise bekannt, die auf die Rolle der Passivität beim KKS von Kohlenstoffstahl in Meerwasser hinweisen. Dies gilt jedoch nicht für alle Metalle im Meeresbereich. Zum Beispiel verwendet die Erdöl- und Erdgas-Industrie im Offshore-Bereich in großem Umfang nichtrostende Stähle für den Unterwassereinsatz. Die Beständigkeit dieser Legierungen beruht auf einer dünnen, passiven Oxidschicht, die einen ausreichenden Korrosionsschutz für die inneren Behälterflächen bietet, die mit rohem Erdöl-gas in Kontakt stehen. Für die äußere Belastung durch Salzwasser sind sie aber nicht ausreichend robust. In Abwesenheit eines zusätzlichen Schutzes würden diese Bereiche eine externe Lochfraß- oder Spaltkorrosion erleiden.

Maritime Anlagen sind immer durch KKS geschützt. Darüber hinaus fordern Regelwerke ein anzustrebendes Schutzpotential, das negativer ist als das Lochfraß-Potential der Legierung im Meerwasser. So fordert beispielsweise die EN 12473 [10] für diese nichtrostenden Stahlsorten ein Schutzpotential von -500 mV. Wenn also das empfohlene Zielpotential erreicht wird, wird der nichtrostende Stahl in seinem passiven Zustand gehalten.

Es muss jedoch betont werden, dass KKS in diesen Fällen keine Passivität erzeugt. Er funktioniert einfach nur, indem der Verlust der Passivität einer Legierung verhindert wird, die in dieser Umgebung von Natur aus passiv ist.

4.5.2 Beton

Unter bestimmten Umgebungsbedingungen kann auch unvergüteter Kohlenstoffstahl passiv werden kann. Das am häufigste anzutreffende Beispiel ist die Stahlbewehrung in Beton. Die

chemischen Prozesse bei der Aushärtung von Portlandzement führen zu einer stark alkalischen Lösung in den Betonporen. Diese Umgebung erzeugt eine Passivität des Stahls, wie die positiveren natürlichen Potentiale für Stahl in intaktem Beton ohne kathodischen Schutz zeigen.

Falls diese Situation dauerhaft fortbestehen würde, wäre ein elektrochemischer Schutz der Stahlbewehrung niemals erforderlich. In der Praxis kann jedoch Chlorid (aus Auftausalzen) in den Stahlbeton einwandern oder eine Carbonatisierung durch atmosphärisches CO₂ auftreten. Wenn die Chlorid- und/oder Carbonatisierungsfrent die Oberfläche der Stahlbewehrung erreicht, geht die Passivität verloren mit Korrosion als Folge.

Seit den 1960er Jahren weiß man, dass KKS diese Korrosion verhindern kann. Dies hat unzählige Veröffentlichungen zu dem Thema im Allgemeinen und zu den Schutzkriterien im Besonderen hervorgebracht. Diese Literatur ist zu umfangreich, um sie hier im Detail zu bewerten. Kurz gesagt wurden früher jene Schutzpotentiale befürwortet, die für Rohrleitungen relevant sind (d. h. -800 mV). Es stellte sich jedoch bald heraus, dass der Versuch, dieses Potential zu erreichen und insbesondere zu überwachen, häufig nicht praktikabel war. Dies führte zur Entwicklung von Kriterien, die in Normen (z. B. [54]) verankert sind und die auf der Messung des Potentialabfalls nach dem Abschalten des KKS-Stroms basieren. Derartige Kriterien sind eher durch ihre Durchführbarkeit bei der Messung begründet als durch ein tiefes theoretisches Verständnis.

Seitdem hat sich das Verständnis weiterentwickelt. Zum Beispiel hat Pedefferri [55] erklärt, dass einer Diffusion von Chlorid-Ionen ins Innere durch eine von außen erzeugte Polarisation entgegengewirkt werden kann, wodurch der passive Zustand aufrechterhalten wird. Alternativ kann die Korrosionsgeschwindigkeit von bereits depassiviertem Stahl im Beton verringert werden. Das erstgenannte Verfahren wird als kathodische Vorbeugung bezeichnet, weil es den passiven Zustand des Stahls beibehält. Das letztere Verfahren ist kathodischer Schutz. Analog zu rostfreien Stählen im Meerwasser muss jedoch betont werden, dass die Anwendung der kathodischen Polarisation auf die Bewehrung nicht den passiven Zustand erzeugt. Sie kann die Passivität entweder bewahren oder Bedingungen schaffen, in denen sich ein passivähnlicher Zustand einstellt.

4.5.3 Erdverlegte Rohrleitungen

Wie bereits erwähnt, hat J. M. Leeds [52] über Feldbeobachtungen an erdverlegten Rohrleitungen berichtet, die einen Passivitätsmechanismus beim KKS unterstützen. Er interpretiert das Vorhandensein von Magnetit als Indikator für eine kathodische Passivität. Praktische Erfahrungen mit realen Rohrleitungen sind bei der Bewertung von KKS-Systemen von größter Bedeutung. Bei der Auswertung solcher Daten ist jedoch Vorsicht geboten. Der erste und offensichtlichste Punkt ist, dass die Daten nicht als Teil eines kontrollierten Experiments generiert wurden. Obwohl sich Leeds auf über 2.500 Aufgrabungen bezieht, ist die genaue

Polarisationshistorie für keinen dieser Standorte bekannt. Die Tatsache, dass die Rohrleitungen freigelegt wurden, deutet sogar darauf hin, dass an den meisten Standorten die KKS-Messungen an der Erdoberfläche auf ein Problem mit dem KKS hingewiesen haben.

Ein weiteres Problem bei der Bewertung der Rolle von Magnetit ist die klassische Frage nach der Unterscheidung von Korrelation und „Ursache und Wirkung“. Mit anderen Worten, das Vorhandensein von Magnetit auf einer Oberfläche kann bedeuten, dass es an dem KKS-Mechanismus beteiligt ist – muss es aber nicht. Leeds [52] stellte fest, dass „... dieser Film sich stetig über die Rohroberfläche ausbreitet, wenn die Umhüllung nach und nach versagt.“ Dies könnte auf zwei Arten interpretiert werden. Die Interpretation von Leeds scheint zu sein, dass, wenn die Umhüllung versagt und der blanke Stahl der Umgebung ausgesetzt wird, das KKS-System die Bildung von Magnetit verursacht. Dieses Magnetit wird dann mit dem kathodischen Schutzmechanismus in Verbindung gebracht.

Diese Interpretation mag korrekt sein. Aber auch eine gegenteilige Behauptung könnte vorgebracht werden. Diese wäre, dass Magnetit sich zunächst in Bereichen unter schlecht haftender Rohrleitungsumhüllung entwickelt. Dann wäre das erreichte Potential nicht ausreichend negativ, um die Magnetitschicht zu reduzieren, selbst wenn die Umhüllung so stark degeneriert war, dass ausreichend Schutzstrom die Rohroberfläche erreichen hätte können. Eine weitere Möglichkeit ist, dass Bereiche mit Magnetit in Form von unvollständig entferntem Walzzunder vorhanden waren, als die Rohre erstmalig umhüllt wurden.

Einer der Verfasser des vorliegenden Fachberichts war nur an etwa 1 % der 2.500 Freilegungen beteiligt, auf die sich Leeds bezieht. In keinem dieser Fälle gab es jedoch irgendeine schwarze Färbung, die Magnetit zugeschrieben werden könnte. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Erfahrung dieses Verfassers eher auf werkseitig aufgebrachte Rohrumhüllungen als auf die von Leeds berichteten Nachumhüllungssysteme zurückzuführen ist. Auf der anderen Seite beschäftigte sich einer der Verfasser in früheren Jahren mit der Untersuchung von Korrosion unter schützenden Umhüllungen. Als Teil dieser Arbeit wurde ihm klar, dass Magnetit unter „schlechten“ Umhüllungen ein gängiges Korrosionsprodukt ist.

Einige weitere Argumente müssen im Zusammenhang mit der mutmaßlichen Rolle von Magnetit beim KKS angebracht werden. Das erste Argument ist, dass darüber nicht im Zusammenhang mit kathodisch geschützten Meerwasseranlagen publiziert wurde, selbst wenn es in (einige) Onshore-Situationen verwickelt ist. Das zweite ist, dass Vorsicht geboten sein muss, wenn man Magnetit eine passivierende Wirkung zuschreibt. Leeds bezieht sich auf die korrosionsmindernden Vorteile der Magnetitbildung in Kesselrohren und im Benfield-Verfahren. Beide Prozesse sind Erscheinungsformen anodischer Inhibitoren, die mit der kathodischen Polarisation nichts zu tun haben. Da Magnetit das bevorzugte Korrosionsprodukt in sauerstoffarmer Umgebung ist (z. B. unter Umhüllungen, in

Kesselrohren und in Behältern des Benfield-Verfahrens), ist es allgemein mit einer niedrigeren natürlichen Korrosionsgeschwindigkeit verknüpft als beispielsweise in, sagen wir mal, komplett belüfteten natürlichen Wässern. Dennoch sind die Korrosionsgeschwindigkeiten immer noch hoch im Vergleich zu den Abtragungsraten bei wirklich passiven Metallen.

Es wird immer Unsicherheiten bezüglich der genauen Polarisationshistorie eines bestimmten Rohrleitungsabschnitts geben. Diese Unsicherheit wird noch verschärft, wenn die Qualität der Umhüllung in Frage gestellt ist. Der Weg, die behauptete Rolle des Magnetits zu bestätigen oder zu widerlegen, besteht daher darin, entweder unbeschichtete Coupons zu untersuchen, die neben der Rohrleitung vergraben und mit dieser elektrisch verbunden sind, oder Laboruntersuchungen durchzuführen.

4.5.4 Laboruntersuchungen

Wie oben erwähnt haben S. S. Leeds und Cottis [33] in unterschiedlichen Elektrolyten kathodisch gebildete Schichten untersucht. Ihre Arbeit stützt die Ansichten von J. M. Leeds über die Bedeutung von Magnetit nicht. Bei ihren Experimenten in synthetischem Meerwasser fanden sie Magnetit nur an frei korrodierenden Prüfkörpern oder Proben, die nahe dem freien Korrosionspotential polarisiert waren (-650 mV). Dies galt auch für die in alkalischen Rohrleitungs-Elektrolyten polarisierten Proben. So beobachteten sie in keiner dieser beiden Lösungen die Bildung von Magnetit bei Potentialen, die bei KKS auftreten würden. Die Situation wird jedoch noch weiter verkompliziert, da sie Magnetit nur bei -750 mV, -900 mV und -950 mV bei Untersuchungen in 3,5%iger NaCl-Lösung fanden, nicht jedoch bei Zwischenpotentialen von -650 mV, -700 mV, -800 mV oder -850 mV. Die Autoren erklären dieses Ergebnismuster nicht. Alles, was die Verfasser des vorliegenden Fachbeitrags tun können, ist wiederholt auf die experimentellen Schwierigkeiten hinzuweisen, die mit dieser Art von Arbeiten verbunden sind.

5. Diskussion

5.1 Immunität, Passivität und Aktivierungskontrolle

Ein Großteil dieses Fachberichts befasste sich mit der Analyse des KKS-Mechanismus. Es ist akzeptiert und leicht nachzuweisen, dass der KKS von Stahl in natürlichen Umgebungen wie Boden oder Meerwasser wirksam sein kann, ohne thermodynamische Immunität zu erzeugen. Das gilt auch für KKS in unterschiedlichen synthetischen Umgebungen wie 0,1 M Salpetersäure oder Beton.

Das Scheitern des Immunitätsparadigmas scheint dazu geführt zu haben, dass sich die Fachleute für den KKS von erdverlegten Anlagen hauptsächlich auf die Interpretation von KKS mithilfe der Passivität konzentriert haben. Dies wird durch den Titel einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung [27] veranschaulicht „... Erreichung von kathodischem Schutz bei erdverlegten Stahlrohrleitungen entweder durch Passivität oder Immunität.“ Dies ist ein Hinweis auf das

binäre Denken in der Rohrleitungs-KKS-Branche. Die Kinetik der Elektroden wird gar nicht betrachtet.

Das Unvermögen, eine Immunität zu erreichen, bestätigt jedoch zwangsweise noch kein Modell, das auf Passivität beruht. In neueren Arbeiten wurden die grundlegenden Prinzipien der Elektrodenkinetik übersehen. Diese sagen uns, dass, unabhängig von der Art der Umgebung und unabhängig von den kathodischen Vorgängen auf der Metalloberfläche, ein Verschieben des Potentials in negative Richtung die Geschwindigkeit der anodischen Reaktion verringert. Diese Verringerung der anodischen Rate beeinflusst die Korrosion. Die an der Oberfläche stattfindenden kathodischen, elektrochemischen Reaktionen, der damit einhergehende Einfluss auf den pH-Wert an der Oberfläche und auf den kathodischen Strombedarf verändern die kinetische Realität der Elektrode nicht. Sofern der Stahl nicht wie im Fall von Beton passiv ist, muss die Geschwindigkeit der anodischen Auflösungsreaktion logarithmisch abnehmen, wenn das Potential negativer wird.

Es wird akzeptiert, dass die oben behandelten Feld- und experimentellen Daten keine vollständige Bestätigung der Sichtweise der Verfasser liefern. Sie sind jedoch ebenfalls nicht in der Lage, einen Mechanismus zu bestätigen, der darauf beruht, dass Stahl beim KKS in den passiven Zustand übergeht. Es gibt keine experimentelle Polarisationskurve – im Gegensatz zu einem theoretischen Polarisationsdiagramm –, die einen Aktiv-Passiv-Übergang an einer kathodisch polarisierten Probe bestätigt. In ähnlicher Weise wurden zwar unter bestimmten Umständen Oxide an kathodisch polarisierten Proben nachgewiesen, doch haben die Verfasser keinen überzeugenden Beweis für die Bildung einer passivierenden Oxidschicht auf Stahl unter solchen Bedingungen gesehen.

Bezogen auf den letzten Punkt ist es wichtig zu verstehen, dass es einen wesentlichen und grundlegenden Unterschied gibt zwischen auf der einen Seite kathodisch erzeugten Bedingungen, die Passivität begünstigen, wenn die kathodische Polarisation unterbrochen würde, und auf der anderen Seite dem Erzielen von Passivität auf einer kathodisch polarisierten Oberfläche. Die Beschaffenheit der Umgebung ist entscheidend dafür, wie viel Strom benötigt wird, um das Potential zu verschieben. Sie beeinflusst auch unsere Möglichkeit, dieses Potential tatsächlich zu messen. Aber sie hat nichts mit der Tatsache zu tun, dass es die anodische Auflösungsrate ist, die sich verlangsamt hat.

5.2 Ein philosophisches Rätsel

Es bleibt das Argument übrig, dass sowohl die Aktivierungskontrolle als auch die Passivität in Abhängigkeit von der Umgebung wirksam sein könnten. Beispiele hierfür wären eine Rohrleitung, die von der Küste ins Landesinnere führt, oder eine Wüstenleitung, die durch eine Sabkha-Region führt. Alle verfügbaren Beweise für KKS in salzhaltigen Medien weisen auf eine Aktivierungskontrolle hin. Umgekehrt unterstützen viele, die mit KKS zu tun haben, offensichtlich einen Passivierungsmechanismus für die erdverlegten Abschnitte oder Nicht-Sabkha Zonen

solcher Rohrleitungen, insbesondere wenn der Boden gut verdichtet ist.

Daraus ergibt sich eine faszinierende Frage: Können beide Mechanismen gleichzeitig an verschiedenen Stellen desselben Objektes wirken? Wenn dem so ist, dann wirft das ein philosophisches Rätsel auf: Was passiert genau an der Stelle auf der Oberfläche, wo sich der Mechanismus ändert? Die Existenz dieses Rätsels macht weder das Modell der Aktivierungskontrolle noch das der Passivierung ungültig. Beruft man sich jedoch auf das Passivierungsmodell, muss dieses Rätsel gelöst werden.

5.3 Auswirkungen auf das Schutzpotential

Wir sollten kurz auf den Ursprung des heutigen Schutzpotentials zurückzukommen. Der KKS für erdverlegte Rohrleitungen entstand in den 1920er Jahren daraus, dass erzwungene Streustromableitungen (Soutiragen) eingesetzt wurden, um in den USA verschweißte Erdöl-Rohrleitungen zu schützen. Im Jahr 1928 schlug Kuhn [56,57] -800 mV als optimales Potential für den Schutz von erdverlegten Stahlrohrleitungen vor. Schwerdtfeger und Dorman [58] befürworteten anschließend Kuhns Ansicht. Sie wiesen jedoch darauf hin, dass Kuhns „optimales“ Potential zwischenzeitlich als das am wenigsten negative Potential für den Schutz von erdverlegten Rohrleitungen angenommen worden sei.

Es scheint, dass Kuhns Wert für erdverlegte Schutzobjekte in den Bereich des KKS im Meerwasser migrierte. Dies kann einfach ein Zufall sein. Die Verfasser haben keine Dokumentation gefunden, die die Ansicht untermauert, dass das Schutzpotential von -800 mV für Meeresumgebungen einfach eine Übernahme des Wertes von Kuhn ist. Dennoch wird dieses Schutzpotential für Stahl seit mindestens einem halben Jahrhundert in Meeresumgebungen angewendet. Es ist seit 1969 in KKS-Regelwerken [5] enthalten und wird speziell für Meerwasser seit 1973 empfohlen [6]. Bei dieser Erfolgsbilanz wäre eine heldenhafte Haltung seitens eines Ausschusses für die Ausarbeitung von Normen erforderlich, um den Wert von -800 mV für Kohlenstoffstahl in belüftetem Meerwasser zu widersprechen.

Wir sollten uns daher die Frage zu stellen, warum wir im 21. Jahrhundert Kriterien neu bewerten, die zu Beginn des 20. Jahrhunderts aufgestellt wurden und seither weitgehend zufriedenstellend funktionieren. Die Antwort darauf ist einfach. Wir sollten immer bereit sein, akzeptiertes Wissen in Frage zu stellen; sonst wäre die Erde immer noch flach und läge in der Mitte des Himmels.

Der Anstoß für die Neubewertung der Schutzkriterien geht jedoch eindeutig nicht vom maritimen KKS-Bereich aus. Er entspringt den Interessen derer, die sich mit dem KKS von erdverlegten Rohrleitungen beschäftigen. Dies wird in einem Bericht über eine CEOCOR-Podiumsdiskussion von 2015 deutlich [59]. Das Gremium vertrat die Ansicht, dass in Ermangelung eines gründlichen Verständnisses des Mechanismus von KKS die auf empirischen Daten basierenden Schutzkriterien möglicherweise nicht auf andere, unvorhergesehene Bedingungen übertragen werden dürfen.

5.4 Das Gesetz der unbeabsichtigten Folgen

Rohrleitungen werden durch eine Kombination von Umhüllungen und KKS geschützt. Auf die Gefahr hin, einige Fachleute zu beleidigen, kann behauptet werden, dass sich der KKS an Rohrleitungen weder im maritimen noch im erdverlegten Bereich in den letzten Jahrzehnten sehr verändert hat. Das gilt jedoch nicht für Umhüllungssysteme von Rohrleitungen. Die Einführung von hochwertigen, mehrlagigen Systemen für Werks- und Nachumhüllungen, die auf gereinigten und angerauten Stahloberflächen aufgebracht werden, hat zu einer schrittweisen Verbesserung der Umhüllungsqualität während dieser Zeit geführt. Im Allgemeinen hat dies den gesamten Korrosionsschutz von Rohrleitungen verbessert, mit dem zusätzlichen Vorteil, dass die Menge an Strom für den KKS reduziert werden konnte.

Dies sind aber nicht nur gute Nachrichten. Abgesehen von anderen Nachteilen kann eine mittelmäßige Rohrumhüllung dazu beitragen, dass ein KKS-System einfach zu handhaben ist. Der damit einhergehende niederohmige Kontakt mit dem Boden bietet eine Reihe von praktischen Vorteilen. In erster Linie ist es oft relativ einfach, eine Messung des Rohr-Boden-Potentials unter Verwendung der sogenannten „Ausschalt- oder Intensivmess-Technik“ zu erhalten. Zweitens sind die Auswirkungen von Streuströmen eher reduziert, weil die Leitung gut geerdet ist. Verbessert sich die Umhüllungsqualität, werden diese Vorteile geringer. Umhüllungen mit höherer Impedanz erschweren die Ermittlung von echten „IR-freien“ Potentialen auf der Leitung.

Aus den gleichen Gründen wird die Ableitung eines induzierten Wechselstromes problematischer, wenn sich die Umhüllungsqualität verbessert. Obwohl die Wechselstrombeeinflussung an Rohrleitungen seit vielen Jahrzehnten bekannt ist, wurden Fälle schwerer AC-Korrosionsschäden erst seit Mitte der 1980er Jahre gemeldet. Es ist wahrscheinlich nicht nur ein Zufall, dass dieser Anstieg der AC-Korrosionsprobleme bei Rohrleitungen mit etwas zeitlichem Verzug auf die zunehmende Dominanz von hochwertigen Umhüllungssystemen auf Basis von FBE (Fusion Bonded Epoxy) und mehrlagigen Polyolefinen folgt.

Vereinfacht betrachtet ist der niederohmige und hochkapazitive Bodenkontakt einer schlecht umhüllten Rohrleitung ein Erdungspfad, über den der Wechselstrom bei einer niedrigen effektiven Stromdichte abgeleitet wird. Das bedeutet, dass der anodische Teil des Zyklus nur eine minimale elektrolytische Auflösung verursacht. Dem gegenüber zwingt eine Verbesserung der Umhüllungsqualität den Wechselstrom dazu, an einzelnen, kleinen Fehlstellen und bei einer örtlich hohen Stromdichte auszutreten. Dies führt zur Gefahr einer starken Lochfraßbildung an einer ansonsten ausreichend geschützten Leitung.

Nach Ansicht der Verfasser sind diese Probleme, obgleich unbeabsichtigt, die Folgen von verbesserten Umhüllungen. Sie verändern jedoch nicht die grundlegenden elektro-

chemischen Gesetzmäßigkeiten, nach denen die Reaktionen an einer kathodisch geschützten Stahloberfläche stattfinden. Eine logische Folge daraus ist, dass wir nicht versuchen sollten, die grundlegenden Schutzkriterien zu ändern, um uns an aktuelle Probleme anzupassen. Zum Beispiel bedeutet dies nicht, dass das Rohr-Boden-Potential, das wir erreichen wollen, verändert werden sollte, nur weil es schwieriger geworden ist, sich von der Genauigkeit der Potentialmessung zu überzeugen.

In ähnlicher Weise könnte es sinnvoll sein, die Wechselstromkorrosion durch einen höheren Grad kathodischer Polarisierung zu verringern. Eine alternative Strategie könnte darin bestehen, dieses Potential zu steuern, um optimale chemische Bedingungen an der Stahl-Boden-Grenzfläche zu erzeugen. Ungeachtet der angewendeten Strategie sollte man jedoch eines verstehen: Das so modifizierte KKS-Potential wird angewendet, damit man dieses Betriebsproblem in den Griff bekommt (das nicht durch die sichere Ableitung des Wechselstromes gelöst werden kann) – und nicht, weil das Schutzkriterium selbst grundsätzlich unzureichend ist.

6. Zusammenfassung

Im Prinzip gibt es drei mögliche Mechanismen für den KKS von Stahl. Je nachdem, welche Rolle die erzeugte kathodische Polarisierung spielt, ist es:

- a. das Absenken des Potentials von Stahl bis zu einem Punkt, bei dem das Metall die thermodynamisch stabile Spezies ist (Immunität); oder
- b. die Verringerung der anodischen Auflösungsgeschwindigkeit durch die Absenkung des Potentials, das die Kinetik der anodischen Auflösungshalbreaktion steuert (Aktivierungskontrolle); oder
- c. das Erzeugen eines höheren pH-Wertes, der bewirkt, dass das thermodynamisch begünstigte Korrosionsprodukt eher ein unlösliches Oxid und nicht eine lösliche Eisenspezies ist (Passivität).

Es besteht kein Zweifel, dass der KKS durch die Erzeugung von Immunität funktionieren kann. Die Immunität ist jedoch keine Erklärung für den Erfolg des seit langem etablierten Potentialkriteriums (-800 mV) zum Schutz von Stahl im Meerwasser oder in Böden. Auf dieser Grundlage wird argumentiert, dass die Thermodynamik für die Erklärung von KKS in begrenztem Maße geeignet ist. Sie sagt uns im Wesentlichen, dass Stahl bei jedem pH-Wert korrodieren kann, aber nichts über die Geschwindigkeit dieser Korrosion.

Es gibt gute, aber nicht unanfechtbare experimentelle Beweise dafür, dass eine Aktivierungskontrolle den KKS in so unterschiedlichen wässrigen Medien wie Meerwasser und verdünnter Salpetersäure erklärt. Darüber hinaus sollte die klassische Theorie zur Elektrodenkinetik, die einen aktivierungskontrollierten Mechanismus beschreibt, prinzipiell auch für andere Medien einschließlich Böden gelten. Die zur Unterstützung des Modells der Aktivierungskontrolle in Böden erforderlichen Beweise fehlen jedoch.

Es gibt Beispiele, in denen der KKS zweifellos über einen Passivitätsmechanismus funktioniert. Bei diesen liegt jedoch eine natürliche Passivität vor, beispielsweise bei rostfreien Stählen in Meerwasser und Kohlenstoffstahl in Beton. Die Aufgabe von KKS ist es dabei entweder, diese Passivität aufrechtzuerhalten oder passivitätsähnliche Zustände nach deren Zusammenbruch wiederherzustellen.

Im Falle von Böden hingegen müssen die Voraussetzungen für Passivität, nämlich eine Passivschicht und ein Aktiv-Passiv-Übergang, erst noch nachgewiesen werden. Die Beweise, die die Beteiligung der Passivität an der Funktionsweise des KKS bei erdverlegten Schutzobjekten belegen, sind nur von Indizien geprägt. Im Allgemeinen bestätigen die experimentellen Arbeiten kathodisch bedingte Veränderungen in der Chemie des Bodenelektrolyten, insbesondere den Anstieg des pH-Wertes. Solche Bedingungen begünstigen bekanntlich die Passivität. Es ist dann eine intuitiv vernünftige Annahme, dass KKS im Boden funktioniert, indem er Passivität verursacht. Das mag richtig sein, aber es bleibt unbewiesen. Darüber hinaus wirft es Fragen auf, die in der Branche noch nicht behandelt wurden. Dazu gehört der Einwand der Korrosionswissenschaft, dass die Passivität von der anodischen Polarisierung abhängt und als solche mit KKS unvereinbar ist.

Ein entgegengesetzter Vorschlag, der mit den experimentellen Befunden übereinstimmt, ist, dass KKS in Böden wie auch in anderen Umgebungen durch eine Aktivierungskontrolle funktioniert; es aber auch Vorteile durch die pH-Wert-Änderungen gibt, die an der Oberfläche hervorgerufen werden. Insbesondere kann der erhöhte pH-Wert chemische Veränderungen initiieren, die zu einer Verringerung des kathodischen Strombedarfs führen. Darüber hinaus könnte postuliert werden, dass diese Veränderungen im Elektrolyten im Zusammenhang mit AC-Korrosion vorteilhaft sein könnten. Wenn beispielsweise die kathodische Polarisierung im anodischen Teil des Wechselstromzyklus aufgehoben wird, kann es in der Tat vorteilhaft sein, wenn der Elektrolyt an der Metalloberfläche Passivität begünstigt.

Ein solcher Vorteil würde jedoch nicht bedeuten, dass der KKS durch das Erzeugen von Passivität auf der Stahloberfläche selbst funktioniert.

Literatur

- [1] M. Büchler, *Materials Performance* 2015, 54, 44
- [2] R. A. Gummow, S. Segall, D. Fingas, *Materials Performance* 2017, 56, 32
- [3] U. M. Angst, *Corrosion* 2019, 75, 1420
- [4] M. Pourbaix, N. de Zoubov, §12.1 in *Pourbaix Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford 1966
- [5] NACE RP 0169 1969
- [6] BS CP 1021 1973
- [7] NACE SP 0176 2007
- [8] ISO 13174 2012
- [9] ISO 15589-2 2012
- [10] EN 12473 2014
- [11] DNVGL-RP-F103 2016
- [12] DNVGL-RP-B401 2017
- [13] H. Davy, *Phil. Trans. R. Soc.* 1824, 151
- [14] ISO 15589-1 2015
- [15] R. B. Mears, R. H. Brown, *Trans. Electrochem. Soc.* 1938, 74, 519
- [16] T. P. Hoar, *ibid* (three publications cited in the discussion of [15]) 1937, 1938
- [17] D. A. Jones, *CORROSION*/1987, NACE, Houston 1987, Paper 317
- [18] W. Schwenk, in *Handbook of Cathodic Corrosion Protection*, 3rd ed. (Eds: W. von Bækmann, W. Schwenk, W. Prinz), (1989) English Translation: Gulf, Houston 1997, Ch. 2
- [19] V. Ashworth, in *Cathodic Protection—Theory and Practice* (Eds: V. Ashworth, C. Googan), Ellis Horwood, Chichester 1993, Ch. 1
- [20] F. LaQue, in *Corrosion Handbook* (Ed: H. H. Uhlig), Wiley, New York 1948
- [21] R. Francis, in *The Corrosion Performance of Metals in the Marine Environment: A Basic Guide* (Eds: C. Powell, R. Francis), EFC/NACE Publication No. 63. Maney Publishing, London 2012, p. 5
- [22] E. D. Mor, A. M. Beccaria, *Proc. Int. Symp. Corrosion and Protection Offshore*, Paris 1979
- [23] B. T. Moore, P. J. Knuckey, *Corrosion Australasia* 1978, 3, 4
- [24] S. C. Dexter, L. N. Moettus, K. E. Lucas, *Corrosion* 1985, 41, 598
- [25] C. G. Googan, *EuroCorr* 2015, Paper 100
- [26] DNVGL-RP-0416 2016
- [27] F. Kajiya, *CORROSION*/2017, NACE, Houston 2017, Paper 8829
- [28] T. Rizk, *Corrosion Management* May/June 2020, p. 19
- [29] G. P. Rothwell, P. E. Francis, K. F. Hale, Summary Report. OT-R-8292 Society for Underwater Technology for UK Department of Energy, London 1982
- [30] F. L. LaQue, T. P. May, *Proc. 2nd Int. Cong. Metallic Corrosion* 1965, p. 789
- [31] *Corrosion Engineers Reference Book*, 3rd ed. (Ed: R. Baboian) NACE, Houston 2001, p. 83
- [32] R. A. Cottis, S. S. Leeds, *CORROSION*/2006, NACE, Houston 2006, Paper 06084
- [33] S. S. Leeds, R. A. Cottis, *CORROSION*/2009, NACE, Houston 2009, Paper 09548
- [34] T. Kobayashi, *Proc. 5th Int. Congress Metallic Corrosion* 1974, p. 692
- [35] EN 13173 2001
- [36] NACE SP0169 2013
- [37] T. Howard Rogers, *Marine Corrosion*, Newnes Limited, London 1968, p. 192
- [38] M. Büchler, U. Angst, B. Ackland, *EuroCorr* 2017, Paper no. 76456
- [39] A. Hickling, *Trans. Faraday Soc* 1942, 38, 27
- [40] J. E. Harrar, *The Electrochemical Society Interface*, Winter 2013, p. 42
- [41] R. A. Humble, *CORROSION*/1949
- [42] *Corrosion Engineers Reference Book*, 3rd ed. (Ed: R. Baboian) NACE, Houston 2001, p. 103

- [43]F. Leon-Morales, C. Baete, CORROSION/2019, NACE, Houston 2019, Paper 12844
- [44]M. Stern, A. L. Geary, J. Electrochem. Soc. 1957, 104, 56
- [45]M. Stern, Corrosion 1958, 14, 440
- [46]T. E. Evans, in Cathodic Protection – Theory and Practice (Eds: V. Ashworth, C. Googan), Ellis Horwood, Chichester 1993, Ch. 7
- [47]G. T. Burstein, in Corrosion, 3rd ed. (Eds: L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein), Butterworth-Heinemann, Oxford 1994, Ch. 1.5
- [48]H. H. Uhlig, in Corrosion and Corrosion Control, 2nd ed. Wiley, New York 1971, Ch. 5
- [49]ISO 8044 2015
- [50]A. W. Peabody, Control of Pipeline Corrosion NACE, Houston 1967
- [51]A. W. Peabody, Peabody's Control of Pipeline Corrosion (Ed: R. L. Bianchetti), NACE, Houston 2001
- [52]J. M. Leeds, Pipeline Industry 1992, p. 39 (Sept) and p. 37 (Oct)
- [53]A. Moussard, J. Brenet, F. Jolas, M. Pourbaix, J. Van Muylder, in Pourbaix Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford 1966, §11.1
- [54]NACE RP0290 1990
- [55]P. Pedferri, Proc. NACE Italia Conf. Corrosion in Natural and Industrial Environments: Problems and Solutions, Grado, 1995
- [56]R. J. Kuhn, Proc. National Bureau of Standards 1st Soil Corrosion Conference 1928
- [57]R. J. Kuhn, API Proceedings, Vol. 14, section 4 1933, pp. 153
- [58]W. J. Schwerdtfeger, O. N. Dorman, J. Res. Nat. Bureau Standards 1951, 47(2), 104
- [59]U. Angst, M. Büchler, B. Martin, H.-G. Schöneich, G. Haynes, S. Leeds, F. Kajiyama, Mater. Corrosion 2016, 67, 1135
- [60]V. Ashworth, in Cathodic Protection – Theory and Practice (Eds: V. Ashworth, C. J. L. Booker), Ellis Horwood, Chichester 1986, Ch. 1
- [61]V. Ashworth, in Corrosion, 3rd ed. (Eds: L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein), Butterworth-Heinemann, Oxford 1994, Ch. 10.1

- [62]W. K. Boyd, F. W. Fink, Metal and Ceramics Information Center Report No. MCIC-78-37, 1978
- [63]B. S. Phull, S. J. Pikul, R. M. Kain, ASTM STP 1300, 1997
- [64]U. R. Evans, Proc. 1st Int. Congress Metallic Corrosion, London 1961

SCHLAGWÖRTER: Kathodischer Korrosionsschutz, Schutzpotential, mikrobiell beeinflusste Korrosion, Elektrodenkinetik, Aktivierungskontrolle, Passivität

AUTOREN



CHRIS GOOGAN

Anticorrosion Engineering Limited, Much Wenlock, Shropshire, UK
chris.googan@anticorr.com



JÜRGEN BARTHEL

MAX STREICHER GmbH&Co.KG auf Aktien, Delitzsch
juergen.barthel@streicher.de



FRANZ PRUCKNER

ZT-Büro Pruckner, Euratsfeld, Österreich
franz.pruckner@betondoktor.com



Jetzt
kostenlosen
Newsletter
bestellen!

BRANCHENNEWS RELEVANZ UND MEHRWERT

Der Newsletter für die Rohrleitungstechnik

- Märkte, Firmen und Produkte
- Technik-Themen für ihre berufliche Praxis
- Aktuelle Debatten und Branchentrends
- An 9.000 Entscheider sowie Fach- und Führungskräfte

www.3R-Rohre.de