

Daniel Blücher, Ole Øystein Knudsen SINTEF



The Problem

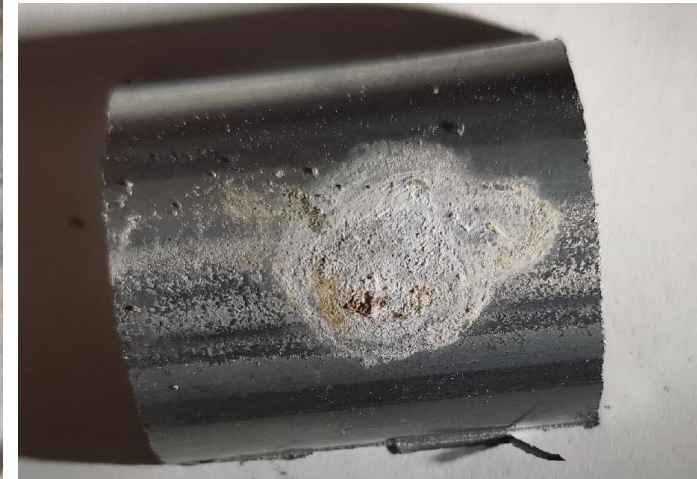
- The problem is *pressure increase due to hydrogen gas evolution, formation of white corrosion products and eventually leakage* in galvanized steel piping filled with municipal water after short service time
- Galvanized steel has been used in a variety of industries for many years to prevent corrosion of steel in atmospheric conditions. The galvanizing process involves the application of a thin layer (about 80-100µm) of metallic zinc to the substrate base metal which is typically mild steel.

White corrosion products inside piping



1.8 mm steel pipes protected from corrosion by a zinc coating. Installation 2014. Filled with tap water at 5 bar with pressure increase reported in 2015

Perforation corrosion with water leakage
After 8 years of service



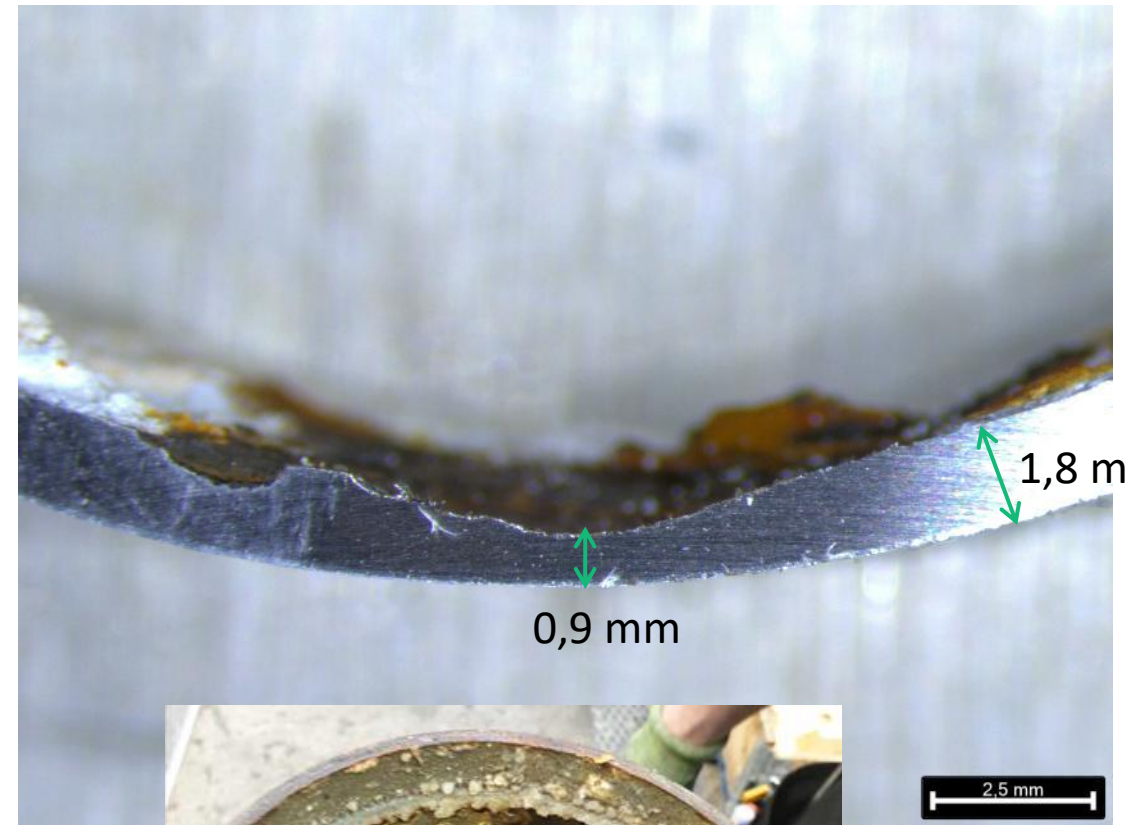
The problem

- The pipe system is half filled with water
 - Hydrogen evolution pushes the water out of the pipe
 - The pipe system is not properly ventilated during filling
- The zinc corrodes away in the water phase under hydrogen evolution
- When the zinc is gone, there is no cathodic protection → red rust formation.
- The microbes in the water can form tubercles and create an aggressive environment for the steel substrate
- The zinc in the atmosphere can still produce hydrogen from the humidity



The Problem

- The microbes in the water may produce an acidic environment that etches the steel
- But is microbiologically influenced corrosion possible?
 - The zinc is somewhat toxic – should this not kill the microbes?
 - The water contains no nutrients or organic molecules to build cells?



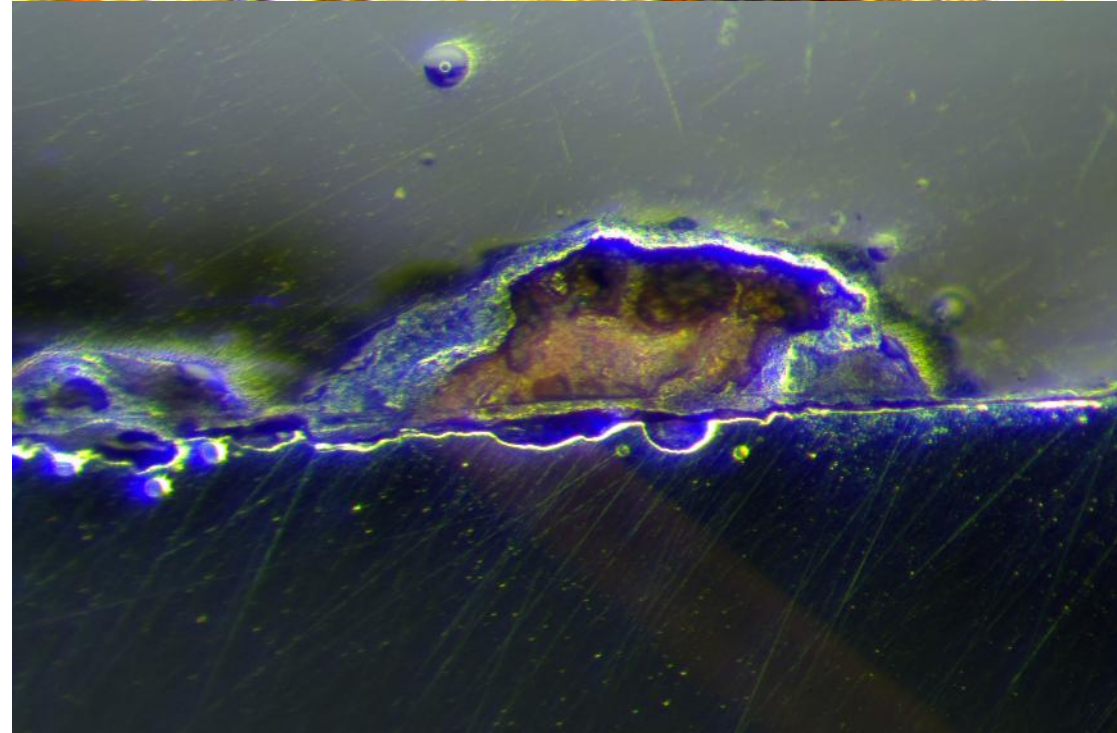
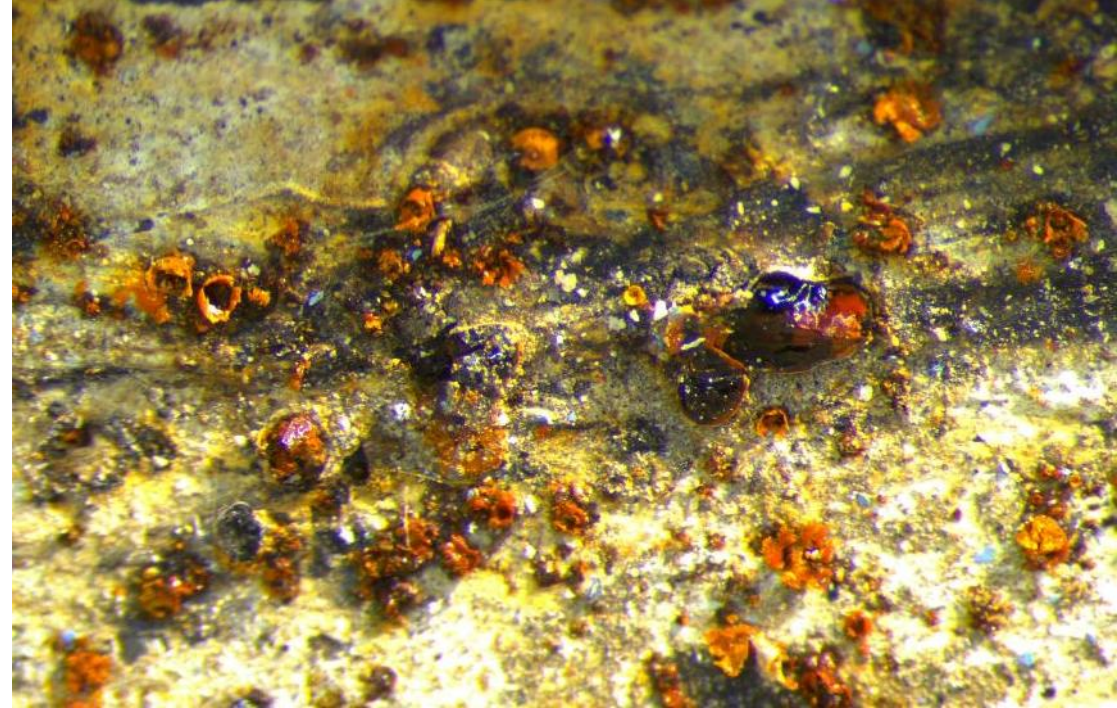
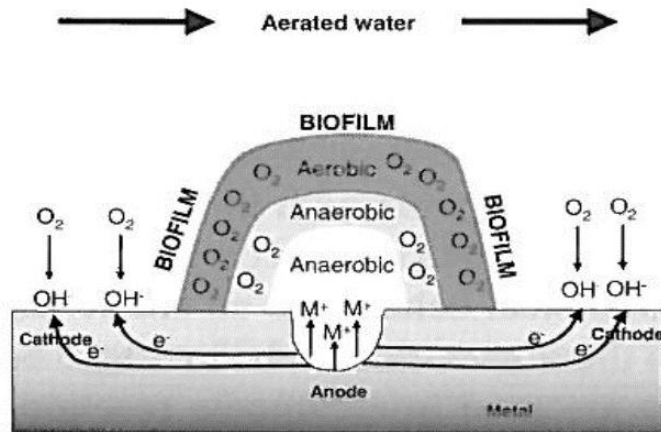


SINTEF

— 75 år —

Tubercles

- The microbes build a crust of corrosion products
- Modify the environment inside the tubercle to accommodate their needs and protect themselves from toxic substances



ICPMS analysis of water and corrosion products

Sample	Na		Mg		Al		Si		S		Ca		Fe		Zn	
Number	mg/kg	RSD (%)	mg/kg	RSD (%)	mg/kg	RSD (%)	mg/kg	RSD (%)	mg/kg	RSD (%)	mg/kg	RSD (%)	mg/kg	RSD (%)	mg/kg	RSD (%)
2024-4827, water 1	13	4,2	1,7	1,5	1,3	3,9	13	2,2	25	1,4	7,5	4,2	458	1,3	967	0,9
2024-4827, water 2	13	2,5	1,7	1,7	1,3	7,9	12	2,0	25	0,7	7,5	3,8	456	2,5	964	2,3
2024-4827, water 3	13	3,8	1,6	1,6	1,2	5,5	13	1,1	25	2,7	7,6	3,1	451	1,3	931	1,9
2024-4828, rust 1	46	2,6	317	2,3	696	2,2	768	5,7	2814	2,1	612	3,2	66341	1,90	620877	1,8
2024-4828, rust 2	43	1,5	296	1,7	770	1,7	878	6,1	2735	2,3	585	4,4	60834	3,20	622839	2,3

Chemical composition of the steel (%)

C	Si	Mn	Ni	P	S	Cr	Mo	V	Nb	Ti	Cu	Cr+Cu+Mo+Ni
max 0.16	max 0.35	max 1.2	max 0.3	max 0.025	max 0.02	max 0.3	max 0.08	max 0.02	max 0.01	max 0.04	max 0.3	< 0.7

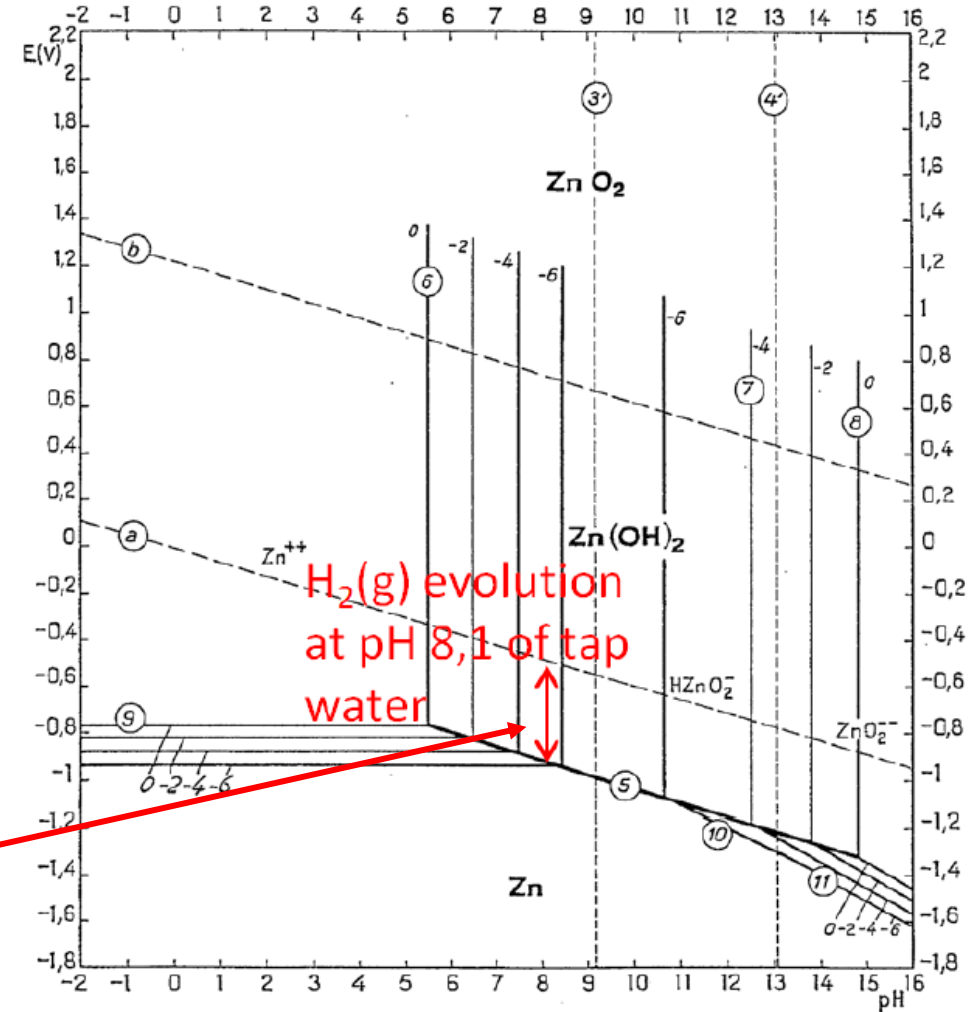


SINTEF

75 år

Corrosion mechanism

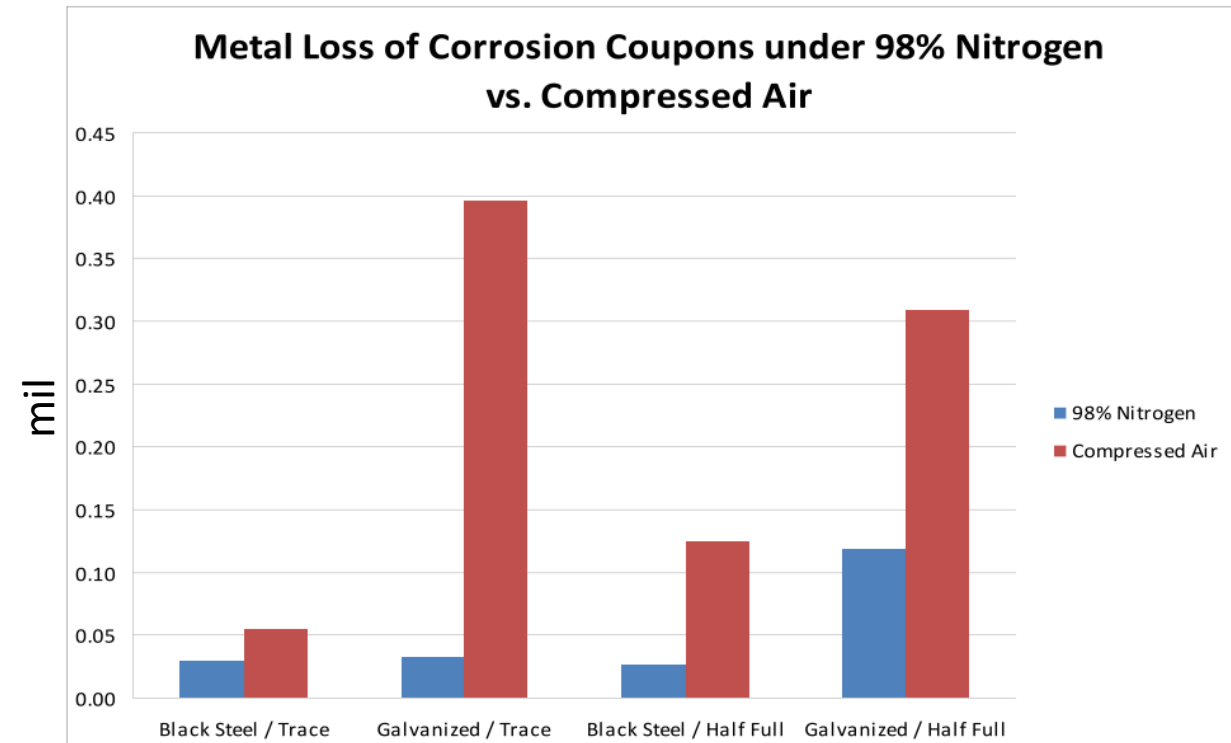
- Zinc is a very active material. This is illustrated in the stability diagram of Zn in aqueous solution. The red arrow is the hydrogen overpotential at with Zn corrodes causing the evolution of hydrogen gas.
- The corrosion of the zinc layer inside the pipes is governed by the selective dissolution of zinc to protect the steel.
- The chemical reaction for this is:
 - (1) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
 - The counter reaction being:
 - (2) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ Dissolved oxygen in the water is consumed, or:
 - (3) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$
 - The hydrogen evolution will cause the pressure to increase, as observed.



Pourbaix diagram for Zn in aqueous solution [Pourbaix 1954]

Corrosion mechanism

- The relative differences in the corrosion rate of zinc between using 98% nitrogen and compressed air in a variety of different applications was compared to the right.
- In every environmental condition, 98% nitrogen resulted in a lower metal loss when compared directly to compressed air



Average metal loss (1 mil=25,4 μ m) of corrosion coupons for 98%N₂(g) vs. compressed air over a 12 month study [Tihen, J., 1974]

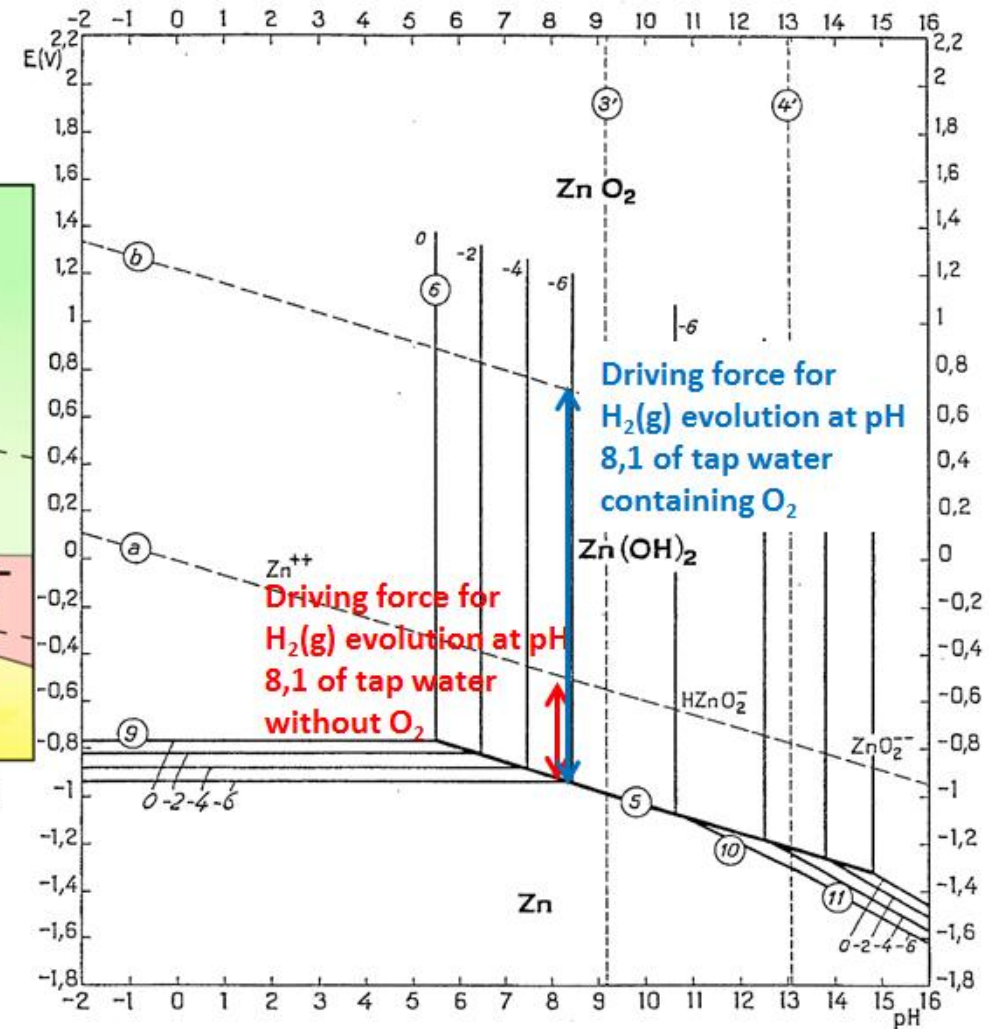
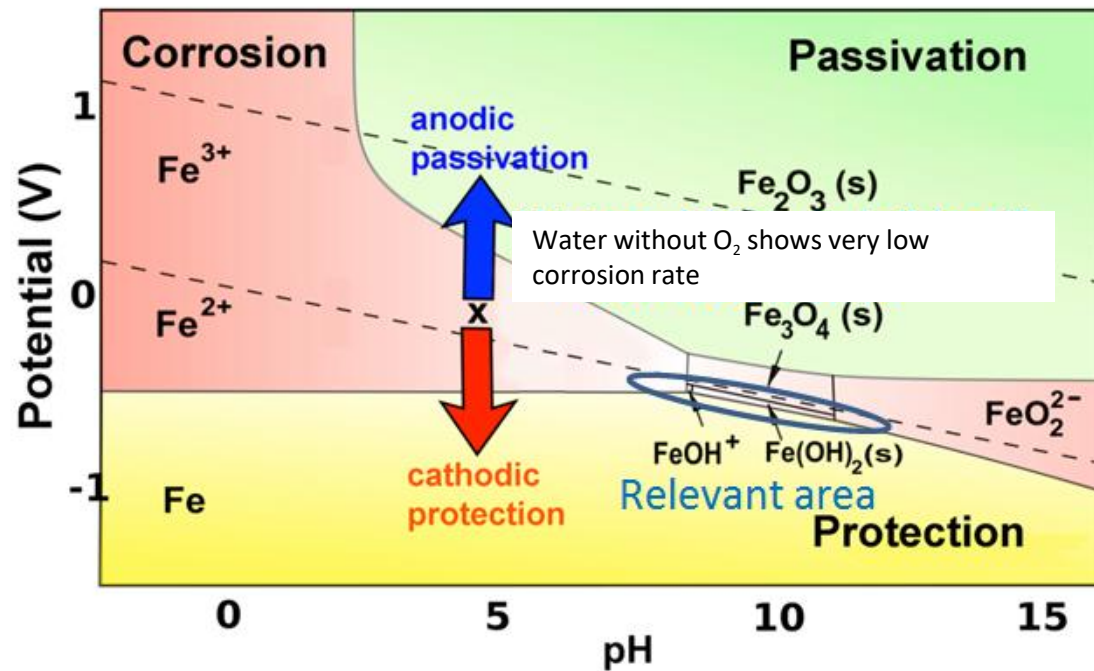


SINTEF

75 år

Stability diagrams (Pourbaix) of the iron and Zn chemistry

The thermodynamical driving force for the zinc dissolution and the formation of hydrogen gas is also strong without O_2 (dead water) dissolved in it.





SINTEF

— 75 år —

Conclusions

- Thousands of km of galvanized sprinkler pipes were installed, before the approval was revoked
- Microbial corrosion is found in several installations and threatens to reduce the lifetime of the pipes significantly
- Replacing them will be very costly and a solution is sought to stop corrosion and extend their lifetime
- The corrosion may have two possibly detrimental effects to the system:
 1. The hydrogen formed in the corrosion reaction may cause fractures or leaks due to the high pressure. Hydrogen is also a highly flammable gas that is unwanted in the system.
 2. The corrosion products may block the sprinkler nozzles.
 3. Perforation corrosion can cause leakage

Solutions

- A possible way to solve the problem with the hydrogen pressure increase is to install evacuation valves at the highest points for the hydrogen gas to escape
- Vent the system frequently
- Use of carbon steel, stainless steel or glass fibre re-inforced piping
- Dry piping over nitrogen gas can also be a solution

IPN initiative (InnovasjonsProsjekt for Næringslivet):

- Installation of a water treatment system/procedure to introduce corrosion inhibitors, biocides and increase the concentration of potassium in the water
- Monitoring of system integrity including water quality, wall thickness, pressure
- Through this innovation, the life time of the existing piping can be extended and cause large cost reductions

SINTEF & NTNU invites to an innovation project

- The Innovation: A process for water treatment to prevent from corrosion and kill bacteria
- Duration: 3 years
- Contribution from partners include 300 hours / year in-kind which can partly be replaced with cash

Daniel.Blucher@SINTEF.no

Innovasjonsprosjekt i næringslivet: IPN initiativ 2025

Korrosjonsbeskyttelse av sprinklersystemer

Sikring av 50års levetid med hjelp av innovative korrosjonsinhibitorer og additiver mot mikrobiell korrosjon

Innovasjonen

For å sikre bærekraftige og robuste brannslukningssystemer som ikke korroderer tar SINTEF og NTNU initiativ til et felles innovasjonsprosjektinitiativ i næringslivet (IPN). Prosjektet vil se til muligheter å beskytte eksisterende sprinkleranlegg av galvanisert stål mot korrosjon gjennom å tilsette additiver som hindrer korrosjonsreaksjonen og dreper bakterier som årsaker mikrobiell korrosjon. En veileder for riktig design og problemfritt bruk av slike anlegg vil bli resultatet av prosjektet.

Bakgrunn

Sinkbelagte stålrør er blitt brukt i sprinkleranlegg i Norge i over 10 år grunnet pris og at de er lette å montere. Dessverre er det rapportert om flere tilfeller av korrosjon med dannelse av hydrogengass innen 2 år i service som følge av dette¹. Selv om sinken på innsiden av rørene beskytter stålet mot korrosjon under en viss tid, vil sinken korroderes i kontakt med vann og føre til dannelse av hydrogengass. Gassen vil samle seg på de høyeste punktene i systemet og bidra til trykkøkning. I tilfelle av brann vil så denne brennbare gassen slippes ut, hvilket kan bidra til å forverre brannforløpet. Korrosjonsproduktene vil også kunne hindre eller begrense strømmingen av vann gjennom dysene. Etter noen få år i felt vil det så kunne dannes hull i rørene der sinken er brukt opp. Besparingspotensialet dette innovasjonsprosjektet vil kunne gi for Norske aktører er estimert til ca. 20 Mdr NOK.

Prosjektet

Dette initiativ om et 3-års innovasjonsprosjekt i næringslivet inkluderer: Inspeksjon, målinger og innhenting av erfaringer fra eksisterende anlegg vil kunne gi verdifull innsikt i betydning av ulike parametere på korrosjon og hydrogenutvikling, og bidra til å validere resultatene fra lab. Kan vi bruke erfaringer og løsninger fra andre bransjer og applikasjoner?

Hvilke typer av korrosjon kan forekomme i disse systemer? Hvordan påvirker vannkvaliteten og kjemien korrosjonen? Hvordan påvirkes korrosjonsegenskapene av ulike stålmaterialer og galvanisering? Er det generell korrosjon som rapporteres eller lokal? Hvilke korrosjonsmekanismer årsaker problemet? Hva vet vi om mikrobiell korrosjon og hvilke bakterier som forekommer i systemet?

Prosjektet vil utvikle en metodikk for testing av akselerert mikrobiell korrosjon på lab (SINTEF/NTNU). Videre vil det utføres studier av korrosjonsmekanismen på sinken i forskjellige vannkjemiske miljøer, med og uten oksygen og hvordan trykket utvikles. Analyse av korrosjonsproduktene som dannes vil også gjennomføres.

Effekten av additiver på korrosjonsreaksjonen og mikrobiell korrosjon vil gjøres samt studier av hvordan vannkjemien påvirker korrosjonen. Prosjektet vil bygge og teste ut en pilot der strømming av vann til og igjennom dysene vil studeres med og uten korrosjon.

Finansiering

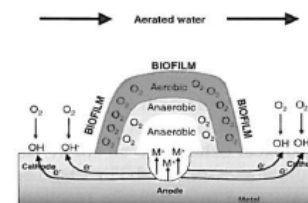
Innovasjonsprosjekt i næringslivet finansieres av Norges Forskningsråd der partnere bidrar med omkring 300 timer egeninnsats per år og/eller kontantbidrag (hybrid). Også andre prosjekterrelaterte kostnader teller. Prosjektets varighet vil være 2026-2028. Totalt budsjett er på 12MNOK.

Mulige samarbeidspartnere

SINTEF, NTNU, eiere av bygg og infrastruktur, statlig forvaltning, designere, underleverandører, forsikringsbransjen, samfunnsaktører, byggforetak

Kontakt

Dr. Daniel Blücher
SINTEF Industry
Phone: +47 930 06 103
E-Mail: daniel.blucher@sintef.no



Teknologi for et bedre samfunn

¹ <https://www.tu.no/artikler/ulmende-korrosjonsfare-i-norske-sprinkleranlegg-som-sikrer-mot-brann/554695>



SINTEF

— 75 år —

75 år med teknologi for et bedre samfunn

sintef.no/75

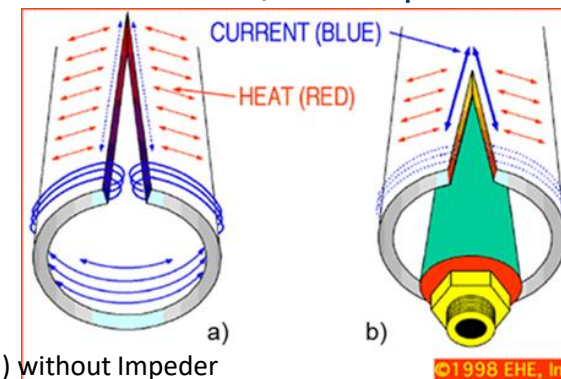
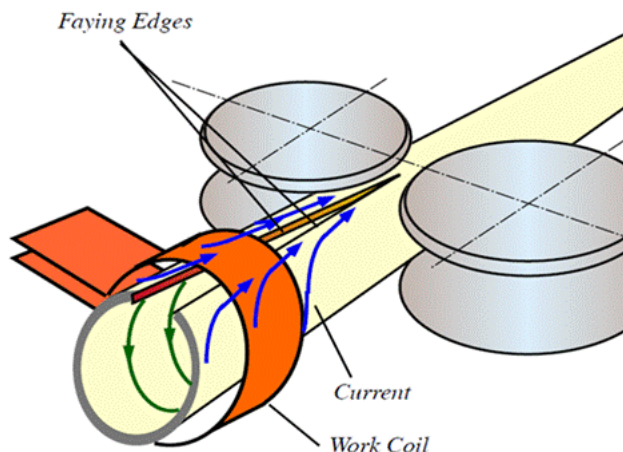


SINTEF

— 75 år —

Manufacturing principle of piping

- high-frequency inductive welding process (HF welding) based on the principle of resistance welding to manufacture welded pipes.
- This process uses high-frequency electric currents to convert electrical energy into heat in a specific area.
- The heating is caused by the electrical resistance of the material at the edges, which allows the required welding temperature to be reached locally.
- The resulting heat causes the edges to soften plastically, so that a welded seam is formed under mechanical pressure.
- To improve current conduction, an impeder is used inside the pipe



Source: Wuppermann Austria GmbH



SINTEF

— 75 år —

Corrosion mechanism 2

- Although black steel pipes are used occasionally, new dry and water-filled installations are almost exclusively constructed using hot dip galvanized pipes [Van Der Schijff 2013].
- In general, the corrosion rate of zinc is lower in hard water than in soft water or distilled water. This is attributed to the formation of a protective surface layer of zinc carbonates in hard waters. As seen in the table below, the corrosion rate of zinc can vary significantly, from as low as 15 $\mu\text{m}/\text{yr}$ to 142 $\mu\text{m}/\text{yr}$ in different waters [Zhang, X.G 1996].
- “Mine water” corresponds roughly to Norwegian municipal water, whereas “Hard water” corresponds to European continental water.

TABLE 9.5. Corrosion Rates of Zinc and Zinc Coatings Immersed in Various Industrial and Domestic Waters^a

Type of water	Corrosion rate ($\mu\text{m}/\text{yr}$)
Mine water, pH 8.3, 110 ppm hardness, aerated	31
Mine water, 160 ppm hardness, aerated	30
Mine water, 110 ppm hardness, aerated	46
Demineralized water	137
River water, moderate soft	97
River water, moderate soft	61 ^b
River water, treated by chlorination and copper sulfate	81
River water, treated by chlorination and copper sulfate	64 ^b
Tap water, pH 5.6, 170 ppm hardness, aerated	142
Spray cooling water, chromate treated, aerated	15
Hard water	16
Soft water	15

^aRefs. 203 and 217.

^bGalvanized steel.