



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 196 17 906 C 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
G 01 N 17/02

⑳ Aktenzeichen: 196 17 906.8-52
㉑ Anmeldetag: 3. 5. 96
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 8. 97

DE 196 17 906 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Schiller, Karl-Albrecht, 96317 Kronach, DE

⑦4 Vertreter:
Maryniok und Kollegen, 96317 Kronach

⑦2 Erfinder:
gleich Patentinhaber

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
GB 21 18 309 A
US 51 39 627
WO 94 12 862 A1
WO 92 16 825 A1

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Korrosionsmessung

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Korrosionsmessung bei metallischen Gegenständen durch Ermittlung des elektrochemischen Rauschens, bei welchem Verfahren von einem Meßobjekt in einem ersten Signalverarbeitungskanal eine Information über das Potentialrauschen und in einem zweiten Signalverarbeitungskanal eine Information über das Stromrauschen ermittelt wird. Das Meßobjekt weist ein einziges, aus dem zu untersuchenden Metall bestehendes Elektrodenpaar auf, dessen Ausgangssignale im Zeitmultiplex abwechselnd an die beiden Verarbeitungskanäle geführt werden.

DE 196 17 906 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Korrosionsmessung.

Die hohe Schadenssumme, die durch Korrosion metallischer Werkstoffe verursacht wird (Schätzungen gehen bis zu 3—4% der Gütererzeugung in den Industriestaaten) erzeugt ein starkes Interesse an Methoden zum besseren Schutz vor Korrosion und deren Folgeschäden. Die der Korrosion zugrundeliegenden Oxidationsprozesse sind stark mit dem elektrochemischen Vorgang der Ladungs-Durchtrittsreaktion bei der Auflösung bzw. Abscheidung der Metalle verknüpft.

Bei der Erforschung der Korrosion werden deshalb gerne moderne Modellsysteme, bestehend aus dem korrodierenden metallischen Werkstoff und einem Elektrolyten als korrodierendem Agens mit elektrochemischen Methoden untersucht.

Hierbei haben sich im wesentlichen zwei Methoden etabliert, die beide über die Bestimmung des Polarisationswiderstandes R_p quantitative Aussagen über das Ausmaß von Korrosion ermöglichen. Die traditionelle Ermittlung des Polarisationswiderstandes mittels der Stromspannungskurvenmethode ist apparativ weniger, aber zeitlich aufwendiger als dessen Ermittlung mit Hilfe der Impedanzmethode. Obwohl beide Methoden, besonders in Kombination, recht aussagekräftig sind, ist in den letzten Jahren eine weitere Methode in das Interesse der Fachwelt gerückt, die Bestimmung des elektrochemischen Rauschens.

Auch diese Methode beruht letztendlich auf der Tatsache, daß die Redox-Vorgänge bei der Korrosion direkt mit dem Fluß elektrischer Ladung verbunden sind. So wird das Potential, das für die Triebkraft einer Redoxreaktion charakteristisch ist, durch die Nernstsche Gleichung bestimmt. Es kann als Differenz zum Potential einer weiteren Reaktionskette in einer Referenzelektrode gemessen werden. Die Butler-Volmer-Beziehung gibt weiterhin an, welcher Strom tatsächlich fließt und wieviel Stoff demnach bei der Korrosion umgesetzt wird.

Die beiden erstgenannten Verfahren (Stromspannungskurvenmethode, Impedanzmethode) beruhen letztendlich darauf, daß die für den Umsatz charakteristische Information, nämlich der Austauschstrom der Butler-Volmer-Beziehung, bestimmt wird. Es ist üblich, statt des Stromes den Polarisationswiderstand anzugeben, der dem Strom invers proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor wird im wesentlichen durch Naturkonstanten bestimmt und steht nicht in unmittelbarer Beziehung zum oben genannten Potential aus der Triebkraft der Reaktion.

Der der Korrosionsrate proportionale Massenumsatz wird durch den Austauschstrom festgelegt. Die inverse Proportionalität zum Polarisationswiderstand ist nur auf die Proportionalität zu diesem Strom zurückzuführen. Die Temperaturspannung, also die Größe mit der Dimension eines Potentials, die der Korrosionsrate invers proportional ist und zum Umrechnen des Polarisationswiderstandes in den Austauschstrom benötigt wird, ist durch Naturkonstanten festgelegt. Ein Zusammenhang mit dem Potential aus der Triebkraft der Reaktion ist nicht gegeben.

Mißt man ein großes Potential, also eine große elektromotorische Kraft, bedeutet dies, daß die zugehörige Reaktion thermodynamisch, also in erster Linie energetisch, begünstigt ist und von selbst abläuft. Nicht so leicht ersichtlich ist ein weiterer Aspekt. Da die Korro-

sion in aller Regel parallel zu einer Reihe weiterer, auch elektrochemischer Reaktionen abläuft, ist das tatsächliche Potential ein Mischpotential aller beteiligten Reaktionen. Nur wenn eine Reaktion auch kinetisch, also von der Geschwindigkeit des tatsächlichen Umsatzes deutlich begünstigt ist, kann das zugehörige charakteristische Potential auch tatsächlich gemessen werden. Auf das Verhalten von durch Passivierung korrosionsschutzten Systemen angewandt bedeutet dies, daß die vergleichsweise hohe Triebkraft der Korrosion von Nebenreaktionen verdeckt wird, solange keine signifikante Korrosion stattfindet.

Findet die Korrosion homogen auf der gesamten Oberfläche merklich statt, kann man am zeitlichen Verlauf des Potentials die Einstellung auf das Potential der Korrosionsreaktion beobachten. Weil der Fall der flächenhomogenen Korrosion selten auftritt, liefert die Beobachtung des zeitlichen Verlaufs des Potentials in aller Regel kein zuverlässiges Indiz für die Bedeutung der Korrosion. Typische korrodierende Systeme zeigen einen flächeninhomogenen korrosiven Angriff, z. B. durch Lochfraß. Charakteristisch für einen solchen inhomogenen Angriff sind zeitlich schwankende Potentiale, wenn sich durch schwankende Anteile der beteiligten Reaktionen entsprechende Mischpotentiale einstellen. Auf den dabei fließenden Strom und den damit verbundenen Umsatz hat man meßtechnisch keinen direkten Zugriff, da die Reaktionen in Lokalelementen ablaufen. Der Strom wird unmittelbar an der Metalloberfläche ausgetauscht, ohne daß er über äußere Leiter fließen muß.

Indirekt kann man die relativen Ströme, verglichen mit dem nichtkorrodierenden Zustand, dennoch abschätzen. Dies geschieht in der Anordnung von Meßzellen zur Bestimmung des elektrochemischen Rauschens. Der Grundgedanke ist dabei folgender:

Bildet man ein Zwillingsystem aus zwei Elektroden gleichen Materials und symmetrischer Geometrie, so wird über eine äußere leitende Verbindung kein merklicher Strom fließen, solange sich beide Elektroden identisch verhalten. Dann heben sich beide mittleren Potential-Triebkräfte in der Differenz auf. Dies ist zwar auch für den Fall flächenhomogener Korrosion erfüllt, jedoch wegen deren Seltenheit von untergeordneter Bedeutung.

Tritt flächeninhomogene Korrosion auf, so ist die Triebkraftdifferenz im zeitlichen Mittel zwar ebenfalls Null. Durch räumliche und zeitliche Unterschiede der einzelnen Korrosionsereignisse kann jedoch eine Schwankung der Triebkraft der einzelnen Elektroden bezogen auf das zeitliche Mittel im Form eines Rauschens festgestellt werden.

Schließt man beide Elektroden über ein Strommeßgerät kurz, haben die Triebkraftschwankungen Stromschwankungen zur Folge, die näherungsweise mit dem Gesamtumsatz der Korrosionsreaktion korreliert sind. Ist dieser Gesamtumsatz hoch, sind auch die Fluktuationen durch die räumlichen und zeitlichen Inhomogenitäten zwischen beiden Elektroden hoch. Entsprechend fließt ein höherer Ausgangsstrom im Form eines Rauschstromes.

Diese Annahmen bilden die Grundlage der Korrosionsaussage mittels der Bestimmung des elektrochemischen Rauschens.

Die hohe Aktualität dieses Verfahrens beruht auf dem relativ geringen apparativen Aufwand einerseits kombiniert mit der minimalen Einflußnahme auf das Meßobjekt andererseits, da es sich um ein rein passives Verfahren handelt. Dadurch ist es attraktiv für die laufende

Überprüfung von technischen Anlagen während des Betriebes. Solches Korrosions-Monitoring durch Rauschmessung wird deshalb Impedanz- und Polarisationsmessungen oftmals vorgezogen.

Eine bekannte Meßanordnung besteht aus einer Konfiguration von drei gleichen Elektroden aus dem zu untersuchenden Material, welche vorzugsweise symmetrisch angeordnet sind. Zwischen einem Paar von Elektroden wird mittels eines Strommeßgerätes der Rausch- ausgleichsstrom als zeitlicher Verlauf des Stromes gemessen. Ein zweites Elektrodenpaar (eine Elektrode wird gemeinsam genutzt) dient zur Registrierung des Potentialrauschens. Hier wird hochohmig gemessen.

Eine Korrosionsinformation wird aus dem registrierten Strom- und Potentialrauschen ermittelt, indem aus dem Quotienten der Werte auf den Polarisationswiderstand geschlossen wird.

Ein Nachteil der bekannten Technik ergibt sich daraus, daß die Quelle des Stromrauschens das oben genannte erste Elektrodenpaar, die Quelle des Potentialrauschens hingegen das oben genannte zweite Elektrodenpaar ist. Dadurch werden zwei Größen, die nicht unmittelbar miteinander korreliert sind, zueinander in Beziehung gebracht. Dies ist bei einer Anordnung von drei Elektroden unvermeidbar, andererseits erscheint die Messung von Potential (hochohmig) und Strom (kurzschlußartig) aus nur einer Quelle zur gleichen Zeit wegen der sich widersprechenden Meßbedingungen nicht möglich.

Aus der WO 94/12862 ist bereits ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Echtzeit-Korrosionsmessung in Hochtemperatur-Systemen bekannt. Bei diesem Stand der Technik erfolgt der Meßvorgang unter Verwendung eines Sensors, welcher eine Vielzahl von Elektroden aufweist, die durch Hochtemperaturisolatoren voneinander beabstandet sind. Dabei wird von zwei parallel zueinander angeordneten Kreisen Gebrauch gemacht, die jeweils Informationen über das elektrochemische Rauschen liefern. Diese beiden Kreise machen von einer gemeinsamen Elektrode Gebrauch. Von einem der Kreise wird eine Information über das Potentialrauschen, von dem anderen eine Information über das Stromrauschen abgeleitet.

Aus der GB-A-2 118 309 ist eine Vorrichtung zur Korrosionsmessung bekannt, bei welcher eine Sonde verwendet wird, die eine Vielzahl von Platten enthält. Jede dieser Platten ist von ihren Nachbarplatten elektrisch isoliert. Alle geradzahligen bzw. ungeradzahligen Platten sind jeweils elektrisch miteinander verbunden und bilden ein aus einer Vielzahl von Elementen bestehendes Zwei-Elektroden-System. Dieses ist mit einer Meßvorrichtung zur Messung des Wechselstromwiderstandes, des elektrochemischen Rauschens oder von galvanischen Reaktionen verbunden.

Die US-A-5,139,627 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Detektion und Messung von Korrosion, wobei von einem Meßobjekt in einem ersten Signalverarbeitungskanal eine Information über das Potentialrauschen und in einem zweiten Signalverarbeitungskanal eine Information über das Stromrauschen ermittelt wird. Die genannten Informationen werden von insgesamt drei Elektroden abgeleitet.

Die WO 92/16825 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung elektrochemischer Impedanzspektren. Auch bei diesem Verfahren sind insgesamt drei Elektroden vorgesehen, um in einem ersten Kanal eine Information über das Potentialrauschen und in einem zweiten Signalverarbeitungskanal eine Information über das

Stromrauschen zu ermitteln.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Korrosionsmessung anzugeben, das die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmale gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen 2 bis 4. Die Ansprüche 5 bis 13 betreffen eine Vorrichtung zur Korrosionsmessung.

Ein Vorteil der Erfindung besteht insbesondere darin, daß die im Rahmen der Korrosionsmessung ermittelten Werte für das Strom- und das Potentialrauschen aus ein und derselben Quelle bzw. von ein und demselben Elektrodenpaar abgeleitet sind, so daß die genannten Werte exakt und ohne Verlust der Korrelation bestimmt werden können. Weitere vorteilhafte Eigenschaften der Erfindung ergeben sich aus der Erläuterung eines Ausführungsbeispiels anhand der Figur.

Diese zeigt eine Vorrichtung zur Korrosionsmessung, die folgende Bestandteile aufweist:

ein Meßobjekt 1, einen Multiplexer 2, einen ersten Signalverarbeitungskanal U mit einem Verstärker 3, einem Bandpaß 4, einem Synchrongleichrichter 5 und einem Tiefpaßfilter und Integrator 6, einen zweiten Signalverarbeitungskanal I mit einem Verstärker 9, einem Bandpaß 10, einem Synchrongleichrichter 11 und einem Tiefpaßfilter und Integrator 12, eine Synchronisations- und Steuerschaltung 8 und eine Auswerteschaltung 7, die eine Analog-Digital-Wandlereinheit und einen Speicher aufweist.

Bei dem Meßobjekt 1 handelt es sich um eine elektrochemische Zelle, die im Unterschied zum Stand der Technik nur zwei Elektroden aufweist. Diese Elektroden bestehen aus dem zu untersuchenden Metall, beispielsweise Stahl oder Aluminium, und befinden sich in einer Elektrolytlösung.

Die Erfindung beruht darauf, daß korrosionsrelevantes elektrochemisches Rauschen hauptsächlich im niederfrequenten Bereich stattfindet, so daß die zu messenden Werte für das Leerlaufpotential und den Kurzschlußstrom im Zeitmultiplex bestimmt werden können.

Betrachtet man die Rauschquelle als einen Oszillator für eine Rauschwechselspannung mit begrenzter Bandbreite und einem definierten Innenwiderstand, dann kann man durch eine Überabtastung und einen schnellen Wechsel zwischen hochohmigem Betrieb und Kurzschlußbetrieb sowohl das Leerlaufpotential als auch den Kurzschlußstrom bestimmen.

Zu diesem Zweck ist das Meßobjekt 1 ausgangsseitig mit einem CMOS-Multiplexer bzw. einem elektronischen Schalter 2 in der Weise verbunden, daß das Meßobjekt in vier verschiedenen, schnell aufeinander folgenden Phasen je zweimal mit wechselndem Vorzeichen der Anschlußfolge an den ersten Signalverarbeitungskanal, der einen Elektrometer-Verstärker darstellt, und an den zweiten Signalverarbeitungskanal, der einen Stromspannungswandler darstellt, angeschaltet wird.

Die genannten Phasenwechsel müssen schneller erfolgen als die höchste relevante Signalfrequenz im elektrochemischen Rauschen, die bei ca. 1 Hz liegt. Beispielsweise erfolgen die Phasenwechsel mit einer Frequenz, die in der Größenordnung von 10 Hz liegt. Ein bevorzugter Wert für die Frequenz der Phasenwechsel bzw. für die Schaltfrequenz beträgt 12,5 Hz bei einer Netzfrequenz von 50 Hz. Dadurch wird erreicht, daß

eventuelle Einstreuungen durch die Netzfrequenz unterdrückt und daß die prinzipiell kleinen Signale nahezu drift- und offsetfrei verstärkt werden.

Der im ersten Signalverarbeitungskanal U angeordnete Elektrometer-Verstärker weist eine Reihenschaltung aus dem hochohmigen ($Z = \infty$) Verstärker 3, dem Bandpaß 4, dem Synchrongleichrichter 5 und dem Tiefpaßfilter und Integrator 6 auf. Die Synchronisation des Synchrongleichrichters 5 erfolgt durch die Schaltung 8 zur Synchronisation und Steuerung. Am Ausgang des ersten Signalverarbeitungskanals steht ein Wert für das Leerlaufpotential bzw. das Potentialrauschen zur Verfügung, der der Auswerteschaltung 7 zugeführt wird.

Der im zweiten Signalverarbeitungskanal I angeordnete Stromspannungswandler weist eine Reihenschaltung aus einem niederohmigen ($Z = 0$) Verstärker 9, dem Bandpaß 10, dem Synchrongleichrichter 11 und dem Tiefpaßfilter und Integrator 12 auf. Die Synchronisation des Synchrongleichrichters 11 erfolgt ebenfalls durch die Schaltung 8 zur Synchronisation und Steuerung. Am Ausgang des zweiten Signalverarbeitungskanals steht ein Wert für den Kurzschlußstrom bzw. für das Stromrauschen zur Verfügung.

Untersuchungen mit der in der Figur gezeigten Vorrichtung haben ergeben, daß steigendes Potentialrauschen zunehmender Korrosion zugeordnet ist. Der Grund dafür liegt darin, daß der überwiegende Beitrag zum tatsächlich meßbaren Potential unter Mischpotentialbedingungen vom kinetisch begünstigten, also mit Umsatz verbundenen Prozeß herrührt. In einem durch Deckschichten vor Korrosion geschützten System, z. B. bei Aluminium durch sein Oxid, sind dies bei Abwesenheit von Korrosion die wesentlich kleineren Triebkräfte von begleitenden Elektrosorptionsreaktionen, z. B. bei der Adsorption von Luftsauerstoff. Tritt merkliche Korrosion auf, dann dominieren die Triebkräfte der Korrosions-Redoxreaktion mit ihren hohen Potentialwerten. Je größer die Differenz zwischen dem Mischpotential im Passivbereich und dem Korrosionspotential ist, desto stärker zeigt sich im Korrosionsfall Potentialrauschen, während im Passivfall die elektrosorptiv kontrollierten Potentiale als stationär angenommen werden können.

Damit ist das Potentialrauschen ein signifikanter Anzeiger für das Auftreten von Korrosion und das Stromrauschen für deren quantitatives Ausmaß. Die wesentliche Voraussetzung für diese Eigenschaft ist eine Korrelation zwischen den genannten Werten, die bei der Erfindung im Unterschied zum Stand der Technik durch eine Ableitung der genannten Werte aus ein und derselben Quelle bzw. aus ein und derselben elektrochemischen Zelle ermittelt werden.

Um mittels des beschriebenen Verfahrens und der beschriebenen Vorrichtung auch im industriellen Bereich eine Anwendung zu erleichtern, kann in vorteilhafter Weise an einer geeigneten Stelle vor der Auswerteschaltung 7 in beiden Kanälen eine galvanische Trennung vorgesehen sein, die verhindert, daß die einzelnen Meßstellen durch unerwünschte Interferenzströme gekoppelt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Korrosionsmessung bei metallischen Gegenständen durch Ermittlung des elektrochemischen Rauschens, bei welchem Verfahren von einem Meßobjekt in einem ersten Signalverarbeitungskanal eine Information über das Potentialrauschen und in einem zweiten Signalverarbeitungs-

kanal eine Information über das Stromrauschen ermittelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Meßobjekt ein einziges, aus dem zu untersuchenden Metall bestehendes Elektrodenpaar aufweist, dessen Ausgangssignale im Zeitmultiplexbetrieb abwechselnd an die beiden Signalverarbeitungskanäle geführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßobjekt in vier verschiedenen, schnell aufeinander folgenden Phasen je zweimal mit wechselndem Vorzeichen der Anschlußfolge dem ersten und zweiten Verarbeitungskanal zugeführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaltfrequenz für den Wechsel der Phasen in der Größenordnung von 10 Hz liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaltfrequenz ein ganzzahliger Bruchteil der Netzfrequenz ist.

5. Vorrichtung zur Korrosionsmessung, mit einem Meßobjekt, einem mit dem Meßobjekt verbundenen ersten Signalverarbeitungskanal zur Messung des Potentialrauschens und einem mit dem Meßobjekt verbundenen zweiten Signalverarbeitungskanal zur Messung des Stromrauschens, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßobjekt (1) ein einziges, aus dem zu untersuchenden Metall bestehendes Elektrodenpaar aufweist, dessen Ausgangssignale über einen Multiplexer (2) abwechselnd an die beiden Verarbeitungskanäle geführt sind.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Signalverarbeitungskanal zur Messung des Potentialrauschens eine Reihenschaltung aus einem hochohmigen Verstärker (3), einem Bandpaß (4), einem Synchrongleichrichter (5) und einem Tiefpaßfilter und Integrator (6) aufweist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Signalverarbeitungskanal zur Messung des Stromrauschens eine Reihenschaltung aus einem niederohmigen Verstärker (9), einem Bandpaß (10), einem Synchrongleichrichter (11) und einem Tiefpaßfilter und Integrator (12) aufweist.

8. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Signalverarbeitungskanäle ausgangsseitig mit einer Auswerteschaltung (7) verbunden sind, welche eine Analog/Digital-Wandlereinheit und eine Speichereinheit aufweist.

9. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Synchronisations- und Steuerschaltung (8) aufweist, die ausgangsseitig mit dem Multiplexer (2) zur Steuerung desselben verbunden ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Synchronisations- und Steuerschaltung (8) ausgangsseitig weiterhin mit dem ersten und zweiten Signalverarbeitungskanal verbunden ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Synchronisations- und Steuerschaltung (8) Schaltsignale für den Multiplexer (2) zur Verfügung stellt, deren Frequenz in der Größenordnung von 10 Hz liegt.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Synchronisations- und Steuerschaltung (8) Schaltsignale für den Multiplexer

(2) zur Verfügung stellt, deren Frequenz ein ganzzahliger Bruchteil der Netzfrequenz ist.

13. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine vor der Auswerteschaltung in beiden Kanälen angeordnete galvanische Trennung aufweist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

