

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 018 522
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 80101936.5

(51)

Int. Cl.³: C 23 F 13/00

(22)

Anmeldetag: 10.04.80

(30)

Priorität: 26.04.79 DE 2916934

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.11.80 Patentblatt 80/23

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71)

Anmelder: Vereinigte Elektrizitätswerke Westfalen AG
Rheinlanddamm 24
D-4600 Dortmund 1(DE)

(72)

Erfinder: Rickert, Hans, Prof. Dr.
Wilhelm-Dresing-Strasse 37
D-4600 Dortmund 50(DE)

(72)

Erfinder: Holzäpfel, Günther, Dr.
Silberhecke 52
D-4600 Dortmund 30(DE)

(72)

Erfinder: Saskovic, Milan
Wilhelm Busch Ring 1
D-4618 Kamen(DE)

(74)

Vertreter: Meinke, Julius, Dipl.-Ing. et al,
Westenhellweg 67
D-4600 Dortmund 1(DE)

(54)

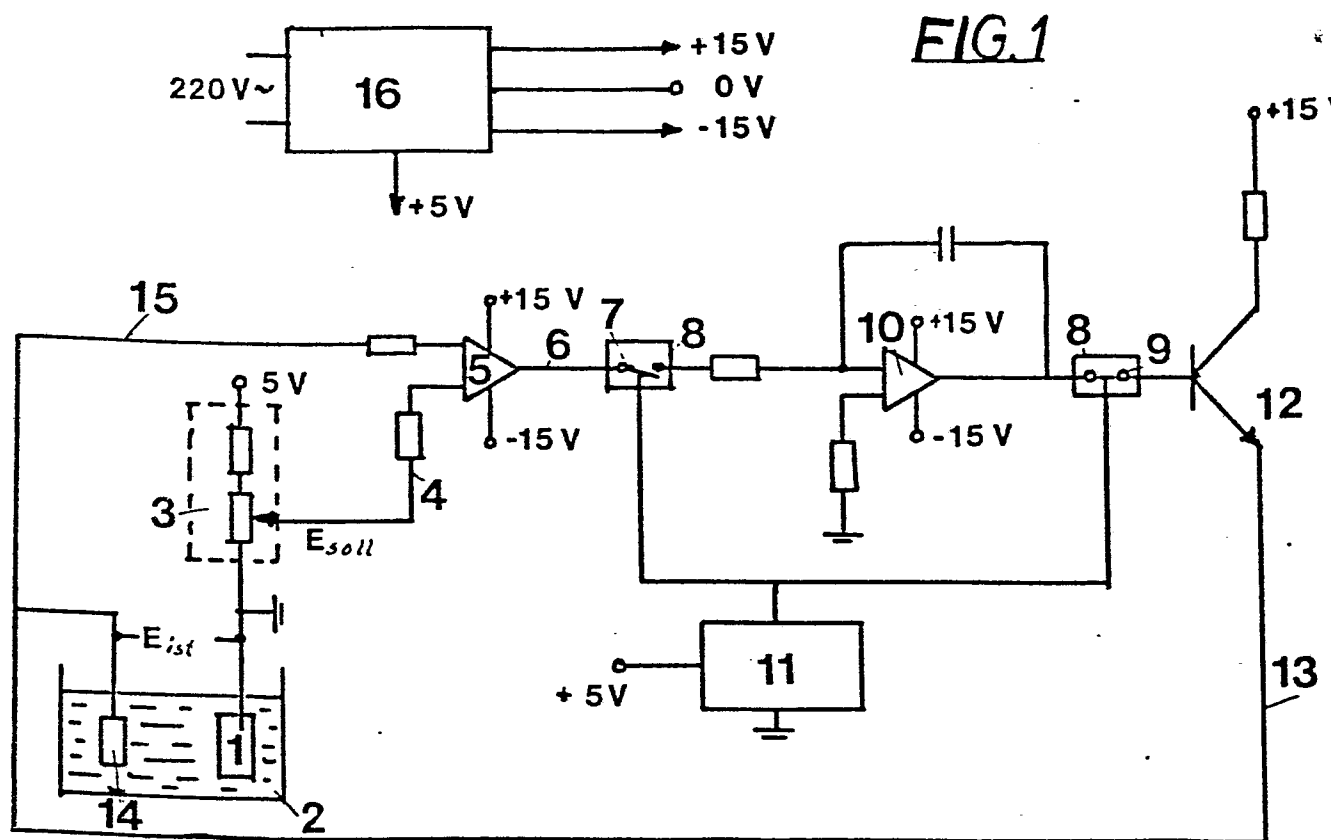
Verfahren und eine Vorrichtung zur Aufrechterhaltung eines kathodischen Korrosionsschutzes.

(57)

Bei einem Verfahren zur Aufrechterhaltung eines kathodischen Korrosionsschutzes für metallische, mit einem Elektrolyten (2) in Berührung stehende Flächen (1), mit Fremdstrom unter Verwendung einer inerten Elektrode (14) als Fremdstromanode und eines Potentiostaten (3), soll eine sehr gute Messung des Schutzpotentiostaten (3) einerseits und andererseits eine optimale Regelung des Schutzstromes möglich sein, wobei eine stör anfällige Bezugselektrode gänzlich vermieden werden soll. Dies geschieht in der Weise, daß periodisch der Schutzstrom abschaltet und das vorhandene Potential (E_{ist}) direkt zwischen der in dieser Phase als Bezugselektrode wirkenden Fremdstromanode (14) und der zu schützenden Oberfläche (1) gemessen und mit dem am Potentiostaten (3) eingestellten Schutzpotential (E_{soll}) verglichen wird und die Differenz ($E_{ist} - E_{soll}$) direkt als Regelgröße für den Schutzstrom herangezogen wird.

Eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens enthält einen Netzteil (16) mit Transformator und Gleichrichter, einen Sollspannungsgeber (3) zur Einstellung des Schutzpotentials, einen Trennverstärker (5) und elektronischen Doppelschalter (8) mit Steuerelement (11) sowie einen Integrator (10) und einen Stromverstärker (12).

EP 0 018 522 A1



BEZEICHNUNG

siehe Titelseite

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Aufrechterhaltung eines kathodischen Korrosionsschutzes für metallische, mit einem Elektrolyten in Berührung stehende Flächen mit Fremdstrom, unter Verwendung einer inerten Elektrode als Fremdstromanode und eines Potentiostaten.

Um einen optimalen Korrosionsschutz zu erreichen, sind schon eine Vielzahl von Möglichkeiten bekannt, wobei die einfachste und seit langem bekannte Möglichkeit in der Verwendung von sogenannten Opferanoden besteht, die aus einem gegenüber dem zu schützenden Metall sehr viel unedleren Metall bestehen und mit diesem zusammen kurzgeschlossen sind, so daß in Verbindung mit dem Elektrolyten ein galvanisches Element entsteht, von dem ein gewisser Schutzstrom erzeugbar ist. Ein verbesserter Korrosionsschutz läßt sich durch das Anlegen eines Fremdstromes erreichen. Um hierbei Änderungen am zu schützenden Gegenstand miterfassen zu können, ist es bekannt, das Schutzpotential mittels einer Bezugselektrode zu messen und mit Hilfe eines Potentiostaten konstant zu halten.

Bei derartigen Messungen wird aber aufgrund des elektrischen Feldes und eines endlichen Abstandes der Bezugselektrode von der zu schützenden Wand ein Anteil, die sogenannte Widerstandspolarisation bzw. der IR-Anteil, mitgemessen, was zu Verfälschungen führen kann, die die Wirksamkeit des

kathodischen Korrosionsschutzes, je nach Einsatzbereich, in Frage stellen können.

Um diese Widerstandspolarisation zu unterdrücken, ist vom Erfinder in einer noch nicht veröffentlichten Anmeldung vorgeschlagen worden, die Bezugselektrode, vereinfacht ausgedrückt, mit einer Art Faraday'schen Käfig abzuschirmen, so daß eine kontinuierliche IR-freie Messung möglich ist.

Diese bekannte Art der Messung mit einer abgeschirmten Bezugselektrode und Regelung mit einem Potentiostaten ermöglicht einen sehr guten Korrosionsschutz, jedoch wird dabei nach wie vor eine Bezugselektrode angewandt, die im Gesamtsystem das empfindlichste Bauteil darstellt, mit der geringsten Lebensdauer und der größten Störanfälligkeit.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Lösung, mit der eine sehr gute Messung des Schutzpotentials einerseits und andererseits eine optimale Regelung des Schutzstromes möglich ist, wobei eine störanfällige Bezugselektrode gänzlich vermieden wird.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß periodisch der Schutzstrom abschaltet und das vorhandene Potential direkt zwischen der in dieser Phase als Bezugselek-



trode wirkenden Fremdstromanode und der zu schützenden Oberfläche gemessen und mit dem am Potentiostaten eingestellten Schutzpotential verglichen wird und die Differenz direkt als Regelgröße für den Schutzstrom herangezogen wird.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise wird eine Bezugselektrode vollständig vermieden. Dies ist dadurch möglich, da die hier Verwendung findenden inerten Elektroden durch die Entwicklung von Sauerstoff während der Polarisierung, der die Oberfläche belegt, wobei diese Sauerstoffbelegung nach Abschalten des Schutzstromes noch eine gewisse Zeit erhalten bleibt, in diesem Zustand ein charakteristisches Potential aufweisen. Dieses Potential entspricht demjenigen einer Sauerstoffelektrode, so daß mit Hilfe dieses definierten Potentials eine exakte Messung möglich ist. Auch ergibt sich durch diese Abschaltmessung, daß durch sofortiges Verschwinden des störenden ohm'schen Spannungsabfalles nach dem Abschalten das IR-freie Potential gemessen wird.

Für den Korrosionsschutz selbst ist die intervallartige Abschaltung des Schutzstromes unschädlich, weil hier an den zu schützenden Flächen durch Vorpolarisation das Schutzpotential ebenfalls eine gewisse Zeit nach dem Abschalten bestehen bleibt, da die für die Korrosion verantwortlichen Vorgänge vergleichsweise träge ablaufen.

In Ausgestaltung sieht die Erfindung vor, daß während der Schutzstromabschaltphase eine Regelabweichung mehrfach aufintegriert und die integrierte Spannung den Schutzstrom während der folgenden Schutzstromphase steuert. Durch diese Ausgestaltung wird es möglich, den Schutzstrom sehr genau einzustellen und konstant zu halten, wobei aufgrund eines weiteren Merkmales der Erfindung, welches darin besteht, daß die Schutzstromabschaltphase um ein vielfaches kleiner als die Schutzstromphase gehalten wird, erreichbar ist, daß die Vorteile einer praktisch stetigen Schutzstrombeaufschlagung auf der zu schützenden Oberfläche beibehalten werden.

In weiterer Ausgestaltung ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß die Schutzstromphase im Bereich etwa einer halben Millisekunde liegt, was für die hier in Rede stehenden elektrochemischen Vorgänge bedeutet, daß das Schutzpotential immer aufrechterhalten bleibt.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise sind Zustandsänderungen im System sehr rasch kompensierbar, so daß ein optimaler Korrosionsschutz erreichbar ist.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich nach der Erfindung durch einen Netzteil mit Transformator und Gleichrichter, einen Sollspannungsgeber zur Einstellung des Schutzpotentials, ei-

nen Trennverstärker und elektronischen Doppelschalter mit Steuerelement sowie einen Integrator und einen Stromverstärker aus, wobei die Elemente in schaltungsmäßiger Verbindung mit der zu schützenden Oberfläche und einer die Doppelfunktion als Fremdstromanode und Bezugselektrode ausübenden Elektrode stehen. Diese Vorrichtung stellt eine besonders zweckmäßige Art dar, das erfindungsgemäße Verfahren zu verwirklichen, jedoch ist die Erfindung nicht auf diese spezielle Vorrichtung beschränkt.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung beispielsweise näher erläutert. Diese zeigt in

Fig. 1 ein Schaltbild einer Vorrichtung,
Fig. 2 ein Spannungs/Zeitdiagramm und in
Fig. 3 ein Strom/Zeitdiagramm.

Wie sich aus Fig. 1 ergibt, steht die zu schützende Oberfläche 1 in Kontakt mit einem Elektrolyten 2, beispielsweise Meerwasser bei einem Schiffsrumpf oder Haushaltswasser bei einem Warmwasserboiler o. dgl. Die zu schützende Oberfläche 1 ist mit einem Sollspannungsgeber 3 verbunden, mit dem das Schutzpotential E_{soll} eingestellt werden kann.

Über die Leitung 4 ist der Sollspannungsgeber 3 mit einem Trennverstärker 5 verbunden, dessen einer Ausgang 6 den einen Teil 7 eines Doppelschalters 8 beaufschlagt. Der andere Teil des Doppelschalters 8 ist mit 9 bezeichnet.

5 Zwischen den beiden Teilen 7 und 9 des Doppelschalters 8 liegt ein Integrator 10.

Der Doppelschalter 8 wird, wie sich aus Fig. 1 ergibt, von einem Steuerelement 11 betätigt, welches einmal einen Zeitgeber umfaßt und die Funktionen "Ein/Aus" ausübt. Hinter
10 den Teil 9 des Doppelschalters 8 ist ein Stromverstärker 12 geschaltet, dessen einer Ausgang über die Leitung 13 mit einer im Elektrolyten 2 eintauchenden Elektrode 14 verbunden ist. Die Elektrode 14 ihrerseits ist auch über eine Leitung 15 mit dem Trennverstärker 5 verbunden.

15 Die zur Regelung und zur Aufrechterhaltung des Schutzpotentials notwendige Energie erhält das System durch ein andeutungsweise wiedergegebenes Netzteil 16, dessen Ein- und Ausgänge mit den entsprechenden Spannungsbezeichnungen, die denen der Ein- und Ausgänge des Schutzsystemes entsprechen,
20 sind, bezeichnet sind.

Die Wirkungsweise der Vorrichtung nach der Erfindung ist die folgende: Während des vom Steuerelement 11 bestimmten Potentialintervalles wird durch den Schalter 8 der als Stromverstärker dienende Transistor 7 abgekoppelt und

das Potential E_{ist} zwischen der in diesem Schaltzustand
als Bezugselektrode wirkenden Elektrode 14 und der zu
schützenden Oberfläche 1 verglichen, wobei die zu schützen-
de Oberfläche auf Masse liegt. Eine ggf. vorhandene Regel-
abweichung ($E_{ist} - E_{soll}$) wird vom Integrator 10 im Poten-
tialintervall mehrfach aufintegriert und zwar jeweils in
einer Zeitspanne, die noch wesentlich kleiner ist, als das
Potentialintervall selbst. Diese integrierte Spannung
steuert im vom Steuerelement 11 bestimmten Stromintervall
den Schutzstrom, der zwischen der in dieser Phase als
Fremdstromanode wirkenden Elektrode 14 und der zu schützen-
den Oberfläche 1 fließt.

Dieser Vorgang wird periodisch wiederholt. Im Falle einer
Regelabweichung wird der Schutzstrom entsprechend verän-
dert, ist die Regelabweichung null, so bleibt der Schutz-
strom konstant.

In den Fig. 2 und 3 sind Ergebnisse eines Versuches mit ei-
ner erfindungsgemäßen Vorrichtung aufgetragen. Zum Versuch
wurde eine Elektrode aus platinisiertem Titan benutzt, die
zu schützende Oberfläche war die eines Eisengegenstandes.
Als Elektrolyt wurde Wasser mit einer Leitfähigkeit von
 $110 \mu S \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Bei diesem Versuch wurde eine Soll-
spannung $E_{soll} = 2300 \text{ mV}$ zwischen der Elektrode und dem
Eisen eingestellt. Das Potentialintervall dauerte beim
Versuch ca. $40 \mu s$. Das Stromintervall dauerte $400 \mu s$. Die

sich aus den Figuren ergebende Differenz zwischen den Potentialwerten im Strom- und Potentialintervall entspricht dem ohm'schen Spannungsabfall, der im Falle des Versuches $\Delta U = 200 \text{ mV}$ ergab.

- 5 Das beim Versuch benutzte Eisenstück wies auch nach längerer Versuchsdauer keine Spuren von Korrosion auf.

Natürlich ~~ist~~ das beschriebene Ausführungsbeispiel in vielfacher Hinsicht abzuändern, ohne den Grundgedanken der Erfindung zu verlassen. So können statt der dargestellten Schaltung und der dort funktional verbundenen Bauelemente auch andere Teile verwendet werden. Als zu schützende Oberfläche kommen alle der Korrosion unterworfenen Oberflächen in Frage, die ggf. auch nur zeitweise einem Elektrolyten ausgesetzt sind, beispielsweise Metall-
10 dächer bei Regen oder Schnee, Leitungsrohre, die dem Meerwasser, dem Grundwasser oder anderen Wässern aus-
15 gesetzt sind, Warmwasserboiler, Vorratskessel o. dgl.

Patentansprüche :

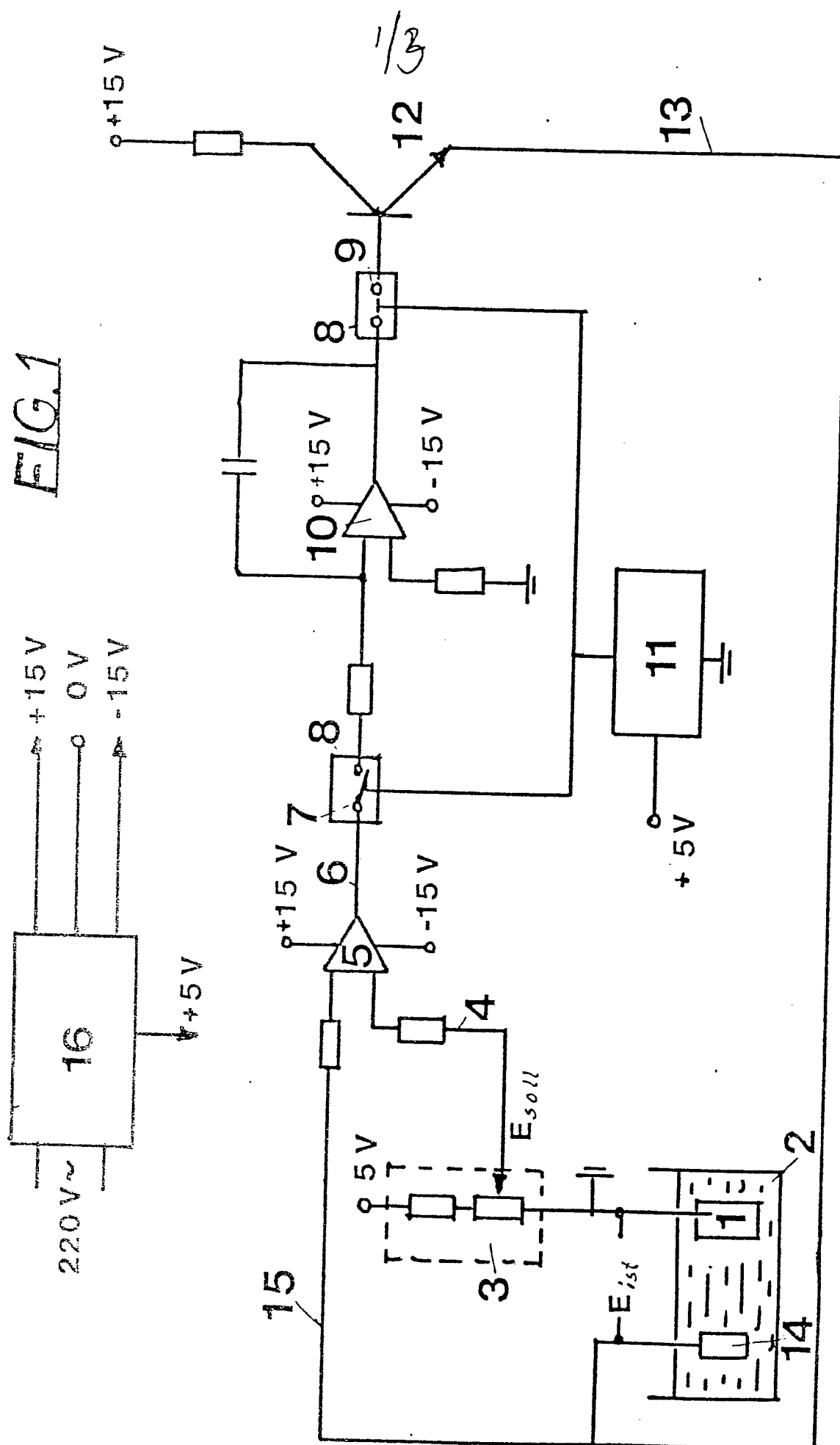
1. Verfahren zur Aufrechterhaltung eines kathodischen Korrosionsschutzes für metallische, mit einem Elektrolyten in Berührung stehende Flächen, mit Fremdstrom unter Verwendung einer inerten Elektrode als Fremdstromanode und
5 eines Potentiostaten, dadurch gekennzeichnet, daß periodisch der Schutzstrom abschaltet und das vorhandene Potential (E_{ist}) direkt zwischen der in dieser Phase als Bezugselektrode wirkenden Fremdstromanode und der zu schützenden Oberfläche gemessen und mit dem am Potentiostaten eingestellten Schutzpotential (E_{soll}) verglichen
10 wird und die Differenz ($E_{ist} - E_{soll}$) direkt als Regelgröße für den Schutzstrom herangezogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Schutzstromabschaltphase eine Regelabweichung
15 mehrfach aufintegriert und die integrierte Spannung den Schutzstrom während der folgenden Schutzstromphase steuert.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzstromabschaltphase um ein vielfaches kleiner als die Schutzstromphase gehalten wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzstromphase im Bereich etwa

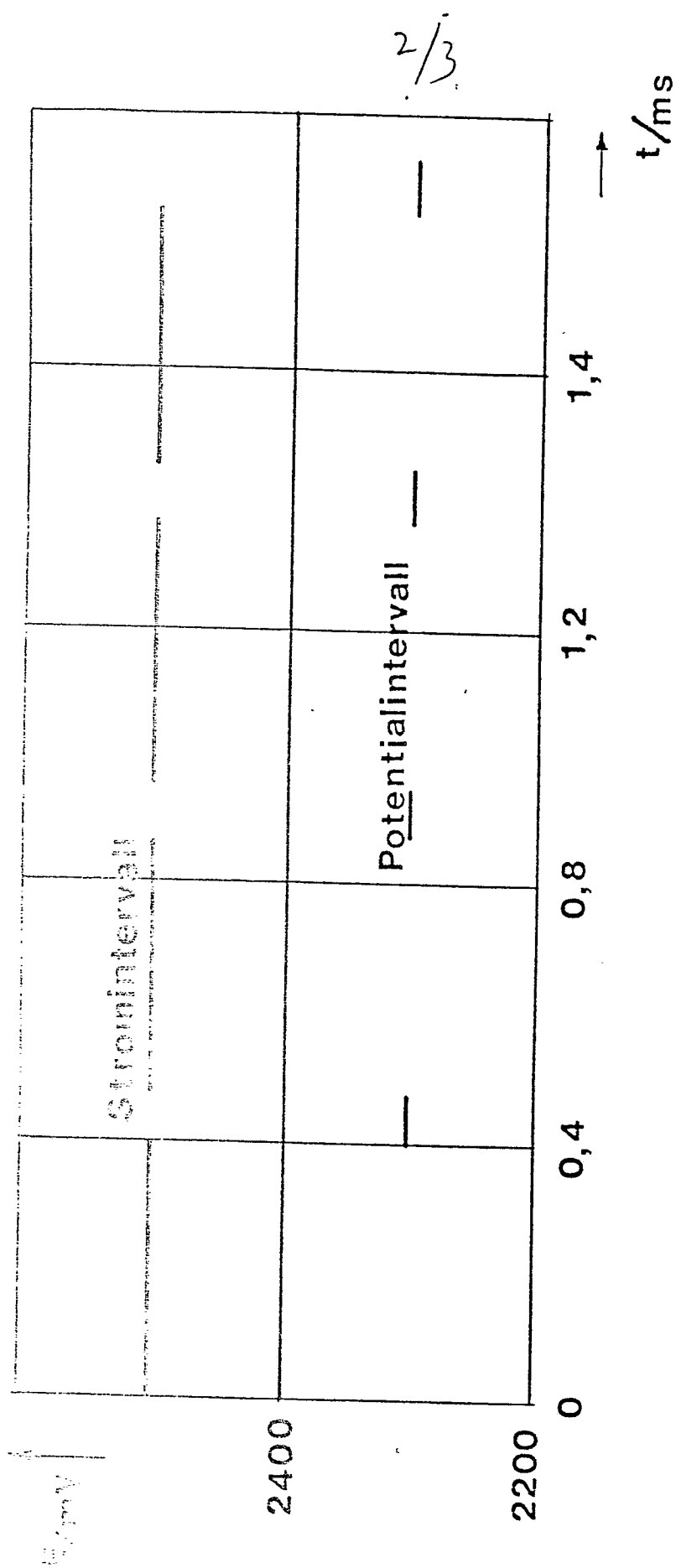
BAD ORIGINAL

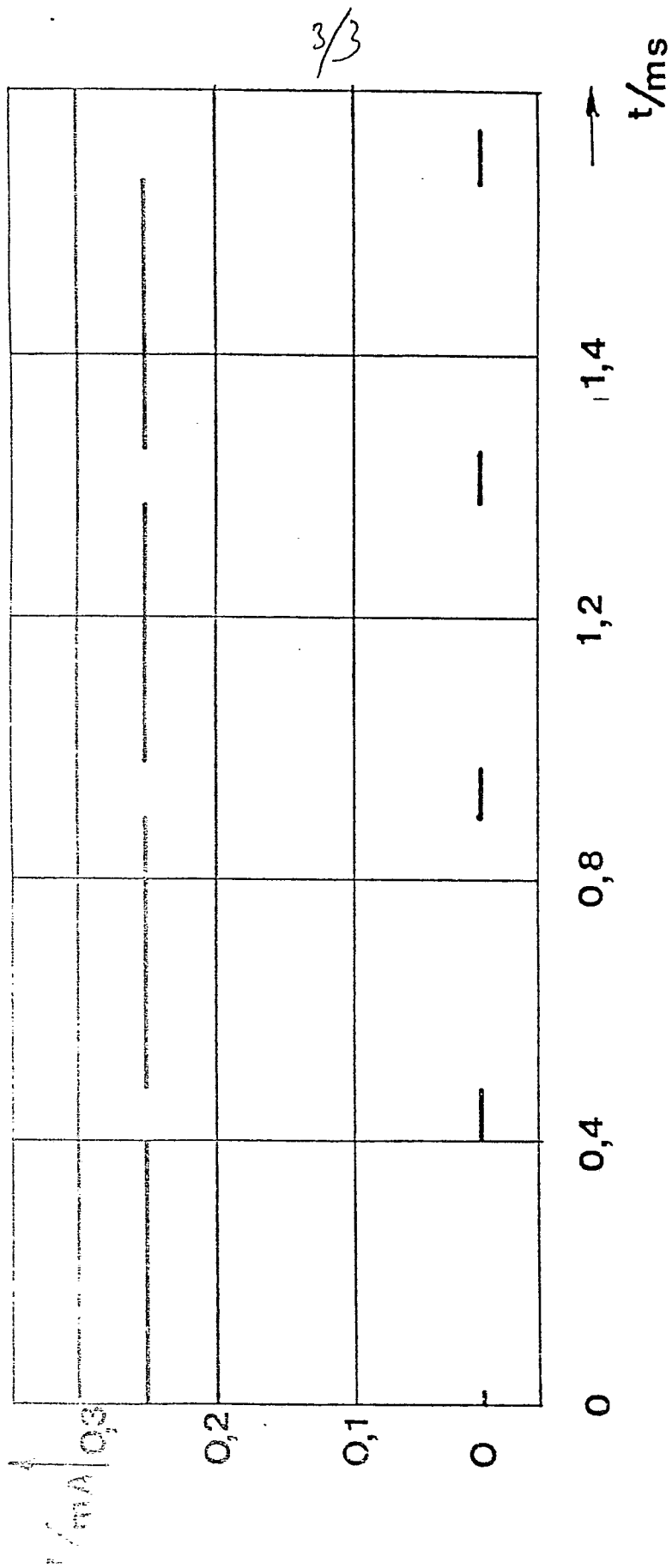
einer halben Millisekunde liegt.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Netzteil (16) mit Transformator und Gleichrichter, einen Sollspannungsgeber (3) zur Einstellung des Schutzpotentials (E_{soll}), einen Trennverstärker (5) und elektronischen Doppelschalter (8) mit Steuerelement (11) sowie einen Integrator (10) und einen Stromverstärker (12), wobei die Elemente in schaltungsmäßiger Verbindung mit der zu schützenden Oberfläche (1) und einer die Doppelfunktion als Fremdstromanode und Bezugselektrode ausübenden Elektrode (14) stehen.

FIG. 1



FIG. 2

FIG. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 80101936.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>CH - A - 589 727</u> (KÜNZLER) * Ansprüche und Figur * -- <u>DE - B1 - 2 605 088</u> (VER.ELEKTR. WERKE) * Ansprüche * -- <u>DE - A1 - 2 361 547</u> (ORTMANN) * Ansprüche und Figuren * -- <u>DE - B - 1 150 555</u> (ENGELHARD) * Spalte 4, Ansprüche und Figur * -- <u>US - A - 4 138 323</u> (N.N. STATSENKO) (06-02-1979) * Zusammenfassung, Figur 1, Ansprüche * -----	1,2,5 1 1,2,5 1,5 1,5	C 23 F 13/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 23 F
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 18-06-1980	Prüfer SLAMA