

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 472 057 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91113329.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C23F 13/02**

(22) Anmeldetag: **08.08.91**

(30) Priorität: **08.08.90 DE 4025088**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.02.92 Patentblatt 92/09

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE FR IT LU NL

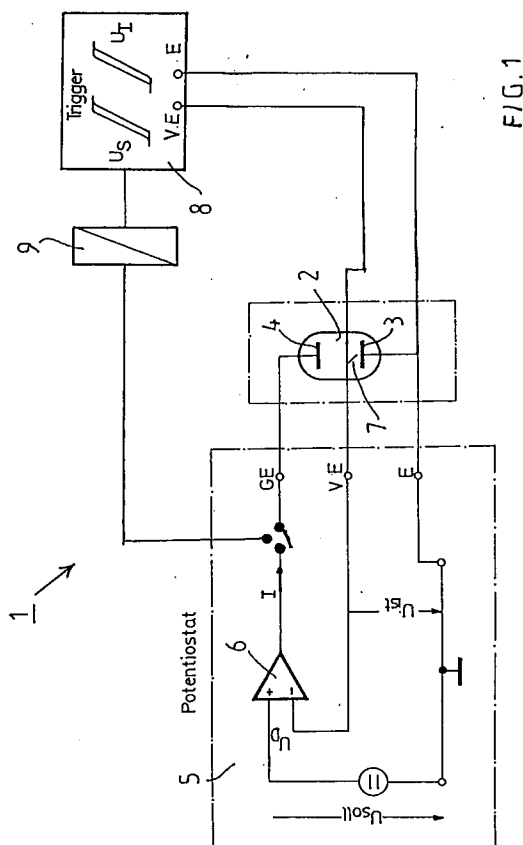
(71) Anmelder: **VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE
AKTIENGESELLSCHAFT**
Georg-von-Boeselager-Strasse 25
W-5300 Bonn 1(DE)

(72) Erfinder: **Brücken, Volker**
Wiesbadener Strasse 126
W-6240 Königsstein/Taunus(DE)
Erfinder: **Huppatz, Werner, Dr.**
Greifswalder Strasse 15
W-5300 Bonn 1(DE)

(74) Vertreter: **Müller-Wolff, Thomas, Dipl.-Ing.**
Vereinigte Aluminium-Werke AG
Georg-von-Boeselager-Strasse 25 Postfach
2468
W-5300 Bonn 1(DE)

(54) **Kathodischer Korrosionsschutz für ein Aluminium enthaltendes Substrat.**

(57) Die Erfindung betrifft den kathodischen Korrosionsschutz für eine von einem Elektrolyten umspülbare Oberfläche eines metallischen, Aluminium enthaltenden Substrates durch Bewirkung der Elektrolyse, Abschaltung der Elektrolyse, Beobachtung der Kontrollspannung und Einschaltung der Elektrolyse, wenn die Kontrollspannung gleich einer vorgegebenen Grenzspannung ist. Eine Gegenelektrode (4), die durch den Elektrolyten nur in unwesentlichem Maß korrodierbar ist, ist als Anode geschaltet, während die Oberfläche eines Substrates (3) als Kathode fungiert. Eine Bezugselektrode (7) weist gegenüber dem Elektrolyten ein konstantes elektrochemisches Potential auf. Durch einen Potentiostaten (5), der mit dem Substrat (3) und der Gegenelektrode (4) elektrisch verbunden ist, ist in dem Elektrolyten eine Elektrolyse bewirkbar, wobei zwischen dem Substrat (3) und der Gegenelektrode (4) eine elektrische Elektrolysiserspannung eingeschaltet wird. Eine Regeleinrichtung (6, 8, 9), die mit dem Substrat (3), der Bezugselektrode (7) und dem Potentiostaten (5) elektrisch verbunden ist und durch die eine elektrische Kontrollspannung zwischen der Bezugselektrode (7) und dem Substrat (3) meßbar ist, schaltet die Elektrolysiserspannung ein und aus.



EP 0 472 057 A2

Die Erfindung betrifft eine Anordnung und ein Verfahren zur Erzielung eines kathodischen Korrosionsschutzes für eine von einem Elektrolyten umspülbare Oberfläche eines metallischen, Aluminium enthaltenden Substrates, insbesondere eines Substrates aus Aluminium oder einer Aluminiumbasislegierung.

Die Nutzungsdauer technischer Gegenstände aus metallischen Werkstoffen ist prinzipiell dadurch eingeschränkt, daß alle Metalle, abgesehen von einigen teuren und entsprechend nur eingeschränkt verwendbaren Edelmetallen, mit Stoffen aus ihrer Umgebung reagieren, wodurch sie abgebaut werden und damit zur Alterung und zum völligen Funktionsverlust jedes aus ihnen gefertigten Gegenstandes führen.

Derartige Vorgänge, die aufgrund chemischer Reaktionen zum Verfall eines technischen Gegenstandes führen, werden allgemein unter dem Begriff "Korrosion" zusammengefaßt.

Eine vielfach beobachtete Korrosion ist die sog. elektrochemische Korrosion, die stets dann auftritt, wenn zwei verschiedene, miteinander elektrisch verbundene Metalle von demselben Elektrolyten umspült werden; eine derartige Kombination zweier Metalle mit einem Elektrolyten stellt ein kurzgeschlossenes galvanisches Element dar, wobei eines der Metalle als Anode und das andere Metall als Kathode fungiert. Bei dem durch den hinzu kommenden Elektrolyten ausgelösten elektrochemischen Prozeß wird die Anode korrodiert, und zwar von der Oberfläche her angegriffen und aufgelöst. Dieser Vorgang kann unter Umständen auch zu Zwecken des Korrosionsschutzes ausgenutzt werden; sofern es gelingt, zu einem zu schützenden Metall ein anderes Metall zu finden, das, in Verbindung mit dem entsprechenden korrodierenden Elektrolyten, als Anode fungiert, so kann das erste Metall dadurch vor Korrosion geschützt werden, daß es in elektrisch leitende Verbindung mit dem in denselben Elektrolyten tauchenden Zweiten Metall gebracht wird. Praktisch ausgenutzt wird dies beim Korrosionsschutz für Eisen in Meerwasser, in dem das Eisen mit einer "Opferanode" aus Zink in Verbindung gebracht wird. Sofern eine solche Materialwahl nicht möglich ist, oder aus Gründen des Umweltschutzes (bei dem geschilderten Prozeß entstehen Schwermetallionen!) abzulehnen ist, kann der elektrochemische Prozeß auch erzwungen werden, indem zwischen zwei in dem Elektrolyten befindliche Elektroden - die eine das zu schützende Substrat, die andere eine korrosionsfeste Gegenelektrode - statt der Kurzschlußverbindung eine elektrische Spannungsquelle eingebracht wird; das zu schützende Substrat ist als Kathode zu schalten, und durch geeignete Wahl der elektrischen Spannung kann in der Regel in der Tat der Korrosionsprozeß gestoppt oder zumindest

wesentlich verlangsamt werden.

Elektrochemische Korrosionsschutzmethoden sind ausgesprochen schwierig zu handhaben, wenn das zu schützende Substrat aus Aluminium oder einer Aluminiumbasislegierung besteht. Aluminium ist prinzipiell ein relativ unedles Metall, und der Korrosionsschutz mit "Opferanoden" ist schwieriger. Auch der beschriebene "kathodische Korrosionsschutz" unter Einsatz einer externen Spannungsquelle ist nicht ohne weiteres verwendbar. Bekanntermaßen überzieht sich Aluminium in sauerstoffhaltiger Umgebung alsbald mit einer relativ dichten Oxidschicht, die zwar physikalisch sehr beständig ist, aufgrund des amphoteren Charakters des Aluminiumoxids allerdings nicht nur von Säuren, sondern auch von Laugen angegriffen wird. Die Aluminiumoxidschicht ist nur in einem Elektrolyten beständig, dessen pH-Wert zwischen etwa 4,5 und etwa 8,5 liegt; zu stark saure oder zu stark basische Elektrolyten greifen Metall an. Die Gefahr der Korrosion durch alkalische Medien ist bei Anwendung des üblichen kathodischen Korrosionsschutzes bei Aluminium oder Aluminiumbasislegierungen in der Tat vorhanden; durch die zum kathodischen Korrosionsschutz erforderliche Elektrolyse wird die Kathode beladen mit den durch die Elektrolyse reduzierten Kationen aus dem Elektrolyten; dadurch entsteht in der Nähe der Oberfläche des zu schützenden Gegenstandes eine alkalische Flüssigkeitsgrenzschicht, die unter Umständen zur alkalischen Korrosion des Aluminiums führen kann.

Sofern also ein Gegenstand aus einem aluminiumhaltigen Werkstoff kathodisch gegen Korrosion geschützt werden soll, müssen die an dem Gegenstand herrschenden chemischen Bedingungen sehr sorgfältig überwacht werden, um das Auftreten alkalischer Korrosion mit Sicherheit auszuschließen. Eine Modifikation der Methode des kathodischen Korrosionsschutzes, wobei ein gewisser Grad an Steuerung zumindest der elektrischen Verhältnisse gegeben ist, wird in der DE-U 8900911 vorgeschlagen. Diese Schrift betrifft den kathodischen Korrosionsschutz eines Stahlrohres, das eine elektrische Hochspannungsleitung umhüllt zur unterirdischen Verlegung, und dessen Gegenelektrode die Erde einer Anschlußstation des Rohres ist. Das Rohr wird gegen die Masse mit einer negativen Spannung beaufschlagt; zur Wahrung der einschlägigen Schutzvorschriften muß jedoch die Spannung des Rohres gegen die Masse in ihrer Höhe zuverlässig begrenzt werden. Es wird vorgeschlagen, dies mittels einer Anzahl antiparallel geschalteter Dioden zu bewerkstelligen. Zur Überwachung der elektro-chemischen Verhältnisse an der Kathode ist dies jedoch nicht geeignet; bei der zwischen Anode und Kathode stattfindenden Elektrolyse wird nicht nur die Kathode verändert; die Kathode wird beladen mit reduzierten Kationen aus

dem Elektrolyten, und die Anode wird beladen mit oxidierten Anionen.

Durch die Elektrolyse ändern mithin beide Elektroden ihr elektro-chemisches Potential gegen den Elektrolyten; die zwischen den Elektroden herrschende Spannung ist somit nicht ein Maß für die Verhältnisse an der Elektrode, sondern sie ist ein Maß für die summierte Änderung an beiden Elektroden und somit nicht heranzuziehen zur zuverlässigen Beurteilung der Verhältnisse an einer einzelnen Elektrode, sei es Kathode oder Anode.

Entsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die Methode des kathodischen Korrosionsschutzes für eine einem Elektrolyten zugewandte Oberfläche eines metallischen, speziell eines aluminiumhaltigen Substrates anzugeben, wobei die elektro-chemischen Verhältnisse an der zu schützenden Oberfläche präzise überwacht und gezielt zur Vermeidung übermäßig alkalischer Grenzschichten gesteuert werden können.

Erfindungsgemäß wird eine Anordnung zur Erzielung eines kathodischen Korrosionsschutzes für eine von einem Elektrolyten umspülbare Oberfläche eines metallischen, Aluminium enthaltenden Substrates angegeben, die folgende Bestandteile aufweist:

- a) mindestens eine von dem Elektrolyten umspülbare Gegenelektrode, die durch den Elektrolyten nicht oder nur in unwesentlichem Maße korrodierbar ist;
- b) eine zugehörige, von dem Elektrolyten umspülbare Bezugselektrode, die gegenüber dem Elektrolyten ein konstantes elektro-chemisches Potential aufweist;
- c) einen zugehörigen Potentiostaten, der mit dem Substrat und der Gegenelektrode elektrisch verbunden und durch den in dem Elektrolyten eine Elektrolyse bewirkbar ist, wobei zwischen dem Substrat als Kathode und der Gegenelektrode als Anode eine elektrische Elektrolysis-Spannung eingeschaltet wird;
- d) eine zugehörige Regeleinrichtung, die mit dem Substrat, der Bezugselektrode und dem Potentiostaten elektrisch verbunden ist, durch die eine elektrische Kontrollspannung zwischen der Bezugselektrode und dem Substrat meßbar sowie die Elektrolysis-Spannung ein- und ausschaltbar sowie regelbar ist.

Ein wesentliches Element der Erfindung ist es, neben der durch das zu schützende Substrat gegebenen Schutz- und Gegenelektrode eine weitere Elektrode, nämlich eine Bezugselektrode mit konstantem elektrochemischen Potential gegenüber dem Elektrolyten, vorzusehen. Zwischen Schutz- und Gegenelektrode wird über den Potentiostaten, die Spannungsquelle, eine Elektrolyse betrieben. Zwischen der Schutz- und der Bezugselektrode wird eine Kontroll-

spannung gemessen; diese Kontrollspannung entspricht der Differenz der elektro-chemischen Potentiale von Bezugselektrode und Schutz- und sie gibt die elektro-chemischen Verhältnisse an der Schutz- und Gegenelektrode getreulich wieder, da das elektro-chemische Potential der Bezugselektrode durch die Elektrolyse nicht verändert wird und das elektro-chemische Potential der Gegenelektrode zur Kontrollspannung nichts beiträgt. Mithin wird durch das Vorsehen der Bezugselektrode zunächst die Messung des elektro-chemischen Potentials des zu schützenden Substrates möglich.

Gem. einem weiteren Element der Erfindung wird die elektrochemischen Verhältnisse an dem zu schützenden Substrat charakterisierende Kontrollspannung herangezogen, die Elektrolyse zu steuern; dabei kann sowohl die Elektrolyse ein- und ausgeschaltet werden, und es kann auch die Elektrolyse selbst, beispielsweise durch Regelung der Elektrolysis-Spannung, beeinflußt werden.

Im Rahmen der Erfindung sind besonders solche Gegenelektroden geeignet, die eine von dem Elektrolyten umspülbare Oberflächenschicht aufweisen, die von dem Elektrolyten unangreifbar ist und auch durch die Elektrolyse nicht aufgelöst wird; besonders geeignet sind Edelmetalle, vor allen Dingen Platin, platinisiertes bzw. mit Oxiden der Platinmetalle beschichtetes Titan, Gold, Silber, Nickel, oder andere wenig oder nicht korrodierbare Metalle oder Elektronenleiter sowie auch Kohlenstoff. Als Bezugselektroden können handelsübliche Bezugselektroden verwendet werden. Diese sind im Regelfall nicht beschichtete. Es können aber auch Bezugselektroden aus Titan, die mit Oxiden der Platinmetalle überzogen sind, verwendet werden.

Eine Möglichkeit der Regelung der Elektrolyse im Rahmen der Erfindung ist die Regelung der Elektrolysis-Spannung in der Weise, daß die während der Elektrolyse gemessene Kontrollspannung gleich einer der Regeleinrichtung vorgebbaren ersten Grenzspannung ist. Im Laufe der Elektrolyse stellt sich das elektrochemische Potential des zu schützenden Substrates nach Vorgabe der Elektrolysis-Spannung ein; entsprechend ist es ratsam, die Elektrolysis-Spannung so zu wählen, daß das elektrochemische Potential des zu schützenden Substrates nicht zu stark negativ wird, damit die Bildung zu stark alkalischer Grenzschichten sicher ausgeschlossen bleibt. Eine kostengünstige und einfach realisierbare Möglichkeit zur Realisierung dessen ist der Aufbau des Potentiostaten mit einem Operationsverstärker mit einem invertierenden Eingang, einem nicht-invertierenden Eingang, einem Ausgang und einem Masseanschluß, wobei das Substrat mit dem Masseanschluß, die Bezugselektrode mit dem invertierenden Eingang und die Gegenelektrode mit dem Ausgang verbunden ist,

und weiterhin die erste Grenzspannung zwischen den Masseanschluß und den nicht-invertierenden Eingang gelegt wird.

So geschaltet, regelt der Operationsverstärker generell die Elektrolysiervspannung so ein, daß die Kontrollspannung praktisch gleich der ersten Grenzspannung wird. Natürlich muß der Operationsverstärker nicht das einzige aktive Element des Potentiostaten sein, er kann selbstverständlich noch mit den gem. fachmännischem Verständnis erforderlichen Zusatzelementen, beispielsweise Spannungsfolgern oder Leistungsverstärkern, versehen werden.

Eine weitere, mit Vorteil im Rahmen der Erfindung einsetzbaren Regelmethode ist unbeschadet anderweitiger Ausbildungen der Erfindung gekennzeichnet durch eine Regeleinrichtung, der eine Grenzspannung vorgebar ist, wobei die zunächst abgeschaltete Elektrolysiervspannung eingeschaltet wird, wenn die Kontrollspannung gleich der zweiten Grenzspannung wird. Dies entspricht dem Einschalten der Elektrolyse dann, wenn das elektrochemische Potential des zu schützenden Substrates gleich einem Grenzpotential wird; dieses Grenzpotential ist dabei günstigerweise das höchste Potential, daß das zu schützende Substrat annehmen darf, ohne daß anodische Korrosion eintritt. Die Auswahl dieses Wertes ist - wie im übrigen die Auswahl des Wertes der ersten Grenzspannung - dem Material des Substrates entsprechend zu wählen. Eine solcher Art ausgebildete Anordnung arbeitet dann mit einer zeitlich pulsierenden Elektrolyse; ist das elektrochemische Potential des zu schützenden Substrates zu stark nach positiven Werten hin verschoben, wird die Elektrolyse eingeschaltet, worauf das elektrochemische Potential wieder negativer wird. Nach einer gewissen Zeitspanne wird die Elektrolyse dann abgeschaltet, und erneut überwacht die Regeleinrichtung die Kontrollspannung und schaltet ggf. die Elektrolyse wieder ein.

Zur Vervollständigung der Steuerung der Elektrolyse ist die Regeleinrichtung derart ausgebildet, daß ihr eine Elektrolysiervdauer vorgebar ist und die Elektrolyse jeweils für ein Zeitintervall der Dauer gleich der Elektrolysiervdauer durchgeführt wird. Die durch die Elektrolyse bedingten Veränderungen an der zu schützenden Oberfläche können damit genau charakterisiert werden, und die Alkalität der Grenzschicht an der Oberfläche bleibt beschränkt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum Betrieb einer erfindungsgemäßen Anordnung, wobei folgende Schritte rekursiv durchgeführt werden:

- a) Durchführung der Elektrolyse für eine vorgegebene Zeitdauer, dann Abschaltung der Elektrolyse;
- b) Beobachtung der Kontrollspannung, und Ein-

schaltung der Elektrolyse, wenn die Kontrollspannung gleich einer vorgegebenen zweiten Grenzspannung ist.

Dieses Verfahren, das schließlich zu einer pulsierenden Elektrolyse zur Bewirkung des kathodischen Korrosionsschutzes führt, weist neben den bereits erwähnten Vorteilen auch den Vorteil eines gegenüber einer kontinuierlichen Elektrolyse signifikant reduzierten Energiebedarfs auf; die Elektrolyse wird nur dann durchgeführt, wenn sie tatsächlich nötig ist, und entsprechend wird der Aufwand an Energie auf diejenigen Fälle beschränkt, in denen er wirklich notwendig ist. Selbstverständlich benötigen auch Regeleinrichtung und Potentiostat eine gewisse Energie; durch handelsübliche, extrem energiesparende elektronische Bauteile (CMOS-Logik) kann dieser Energieaufwand jedoch auf einem praktisch vernachlässigbaren Maß gehalten werden.

Wie bereits erwähnt, ist während der Elektrolyse die Regelung der Elektrolysiervspannung in der Weise sinnvoll, daß die Kontrollspannung gleich einer vorgegebenen ersten Grenzspannung ist, bzw. daß das während der Elektrolyse an der Kathode vorliegende elektrochemische Potential in negativer Richtung auf einen entsprechenden Grenzwert beschränkt bleibt. Dieser Grenzwert, und damit die erste Grenzspannung, ist entsprechend dem Substrat und dem Elektrolyten auszuwählen. Die Beschränkung erlaubt es, in zuverlässiger Weise das Entstehen zu stark alkalischer Grenzschichten, und damit die Gefahr alkalischer Korrosion, zu verhindern.

In besonders günstiger Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zur Überwachung der Kontrollspannung bei abgeschalteter Elektrolyse zusätzlich eine Kontrollzeitdauer und eine kritische Spannung, die zwischen der ersten Grenzspannung und der zweiten Grenzspannung liegt, vorgegeben, und die Elektrolyse wird unmittelbar nach Ablauf der Kontrollzeitdauer seit ihrer Abschaltung wieder eingeschaltet, falls während der Kontrollzeitdauer die Kontrollspannung gleich der kritischen Spannung wird. Im Rahmen dieser Weiterbildung erfolgt zusätzlich zur Beobachtung der Höhe der Kontrollspannung eine Beobachtung ihrer zeitlichen Entwicklung; die Erfüllung der genannten Bedingung bedeutet, daß die Elektrolyse auch dann bereits wieder eingeschaltet wird, falls die Kontrollspannung zwar die zweite Grenzspannung noch nicht erreicht hat, jedoch eine zeitliche Änderung aufweist, die eine gewisse vorgegebene Grenze überschreitet. Dies ist dann der Fall, wenn durch einen Elektrolysiszyklus nur eine relativ geringe Beeinflussung der zu schützenden Oberfläche erreicht werden konnte; durch dieses zusätzliche Einschaltkriterium wird die Zuverlässigkeit des Verfahrens weiter verbessert. Die Modifikation im-

plimentiert in gewissem Umfang einen PD-Regler zur Schaltung des Potentiostaten.

Die Erfindung wird im folgenden anhand einer bevorzugten Ausführungsform einer Anordnung und eines Verfahrens zur Erzielung eines kathodischen Korrosionsschutzes für eine metallische Aluminiumlegierung unter Bezug auf die Zeichnungen näher erläutert.

In den Zeichnungen zeigen:

Figur 1 Ein Blockschaltbild der Anordnung zur Erzielung eines kathodischen Korrosionsschutzes für das aus einer metallischen Aluminiumlegierung bestehende Substrat, dessen Oberfläche durch einen Elektrolyten umspült ist und in einer Elektrolyse die Kathode gegenüber einer als Anode fungierenden Gegenelektrode bildet. Letztere ist dabei aufgrund des kathodischen Korrosionsschutzes aus einem Material gebildet, welches durch den Elektrolyten nicht korrodiert. Durch eine Regelvorrichtung in Form eines Triggers ist der Potentiostat ein- und ausschaltbar, so daß eine Regelung der potentiostatischen Impulse ihrer Höhe nach erfolgen kann und insofern durch kurzzeitige Potentialabsenkung eine geeignete kurzzeitige kathodische Polarisation des Substrates erreichbar ist;

Figur 2 Ein Stromdichte-Potential-Diagramm des Substrates während der Durchführung einer Elektrolyse unter Darstellung des "Passivbereiches", in dem eine Korrosion nicht auftritt sowie der Bereich in anodische Richtung und in kathodische Richtung, wobei dort eine Lochkorrosion oder eine flächenmäßige Abtragung des Aluminiums unter Aluminatbildung auftritt.

Figur 3 Ein Potential-Zeit-Verlauf des Redoxpotentials des Substrates im Elektrolyten bei Durchführung eines aktiven Korrosionsschutzes für das Aluminiumsubstrat unter Anwendung einer Folge von potentialgeregelter kathodischer Spannungsimpulse, welche das Redoxpotential des Aluminiumsubstrates in die Nähe des untersten zulässigen negativen Potentialwertes des "Passivbereiches" absenken, wobei während der Dauer dieser Impulse eine kathodische Polarisation des Substrates eintritt und dabei während einer gewissen Ausschaltdauer des Potentiostaten noch ge-

ben ist.

Im Blockschaltbild der Anordnung (1) zur Erzielung eines kathodischen Korrosionsschutzes gemäß Figur 1 ist in der Mitte ein galvanisches Element (2) angedeutet. In diesem Element ist das gegen Korrosion zu schützende Aluminiumsubstrat (3), welches aus einer AlMgSi 1-Legierung besteht und dessen Oberfläche von dem Elektrolyten des galvanischen Elementes umspült wird, angeordnet.

Das Aluminiumsubstrat kann ein massives Halbzeug oder Fertigteil, wie z. B. Profile, Platten, Bleche, Folien, Behälter, Tanks usw., oder auch eine Aluminiumbeschichtung, hergestellt z. B. durch Walz- bzw. Ziehplattieren, Feuer- bzw. Spritzaluminierung und Alitierung, auf anderen Werkstoffen, wie z. B. Stahl sein.

Zur Durchführung des kathodischen Korrosionsschutzes wird zwischen diesem Aluminiumsubstrat und einer in Abstand dazu angeordneten Gegenelektrode (4) eine Elektrolyse durchgeführt. In dieser Elektrolyse wird das Aluminiumsubstrat als Kathode geschaltet, wobei die Gegenelektrode (4) die Anode darstellt. Auf diese Weise ist die zu schützende Oberfläche des Aluminiumsubstrates mit dem einen stark negativen Charakter aufweisenden Aluminium zwar weiter dem korrodierenden Elektrolyten ausgesetzt, dadurch aber, daß dem Aluminiumsubstrat als Kathode während der Elektrolyse Elektronen zugeführt werden, wird das Potential seiner Metalloberfläche in kathodischer Richtung verschoben und die auftretende Korrosionsgeschwindigkeit so stark verringert, daß praktisch kein Aluminiumabtrag mehr erfolgt. Dies gilt bei dem vorliegenden wäßrigen Elektrolyten allerdings nur in einem pH-Bereich von 4,5 - 8,5, in dem die Löslichkeit der Aluminiumoxidschicht niedrig ist und wenn gem. Figur 2 das sich einstellende Polarisationspotential an der Oberfläche des Aluminiumsubstrates im "Schutzpotentialbereich" (Passivbereich) liegt, sich also weder eine Lochkorrosion noch - durch Entstehung alkalischer Flüssigkeitsgrenzschichten - eine Flächenkorrosion einstellt.

Über den im linken Teil der Zeichnung dargestellten Potentiostaten (5), welcher mit dem Aluminiumsubstrat (3) und der Gegenelektrode (4) elektrisch verbunden ist, wird zwischen diesen Sonden die notwendige Elektrolysierspannung eingeschaltet, welche über einen Operationsverstärker (6) ferner regelbar und auch ausschaltbar ist.

Das Aluminiumsubstrat wird durch die Elektrolyse auf ein konstantes kathodisches Potential innerhalb des Schutzpotentialbereiches gehalten. Während einer bestimmten Ausschaltdauer der Elektrolyse wird nun zwischen einer vom Elektrolyten umspülten, gegenüber diesem ein konstantes elektro-chemisches Potential aufweisenden Bezugselektrode (7) und dem Aluminiumsubstrat (3)

eine "Kontrollspannung" gemessen, welche ein unmittelbares Maß für das Redoxpotential auf der Oberfläche des Aluminiumsubstrates im Elektrolyten ist.

Nach Abschaltung der Elektrolyse nach einer bestimmten Elektrolysierdauer wird nun diese Kontrollspannung beobachtet und der Regelvorrichtung für die Elektrolysierspannung zugeführt, wobei damit eine Regelung des Redox- bzw. Polarisationspotentials des Aluminiumsubstrates erfolgt. Die Regelvorrichtung ist dabei aus dem Operationsverstärker (6) und einem Fensterdiskriminator (8) und einem Zeitgeber (9) zum Ein- und Ausschalten des Potentiostaten (5) aufgebaut. Das Ein- und Ausschalten des Potentiostaten erfolgt dabei durch die an den Ausgängen des Fensterdiskriminators zur Verfügung stehenden Spannungszustände. Dazu wird der Zeitgeber (9) nachgeschaltet. Der Zeitgeber (Multivibrator) liefert dabei nach Unterschreiten des notwendigen negativen Schutzpotentials ein Ausgangssignal, welches als solches einen "astabilen Multivibrator" in Betrieb setzt. Mit diesem läßt sich die gewünschte Polarisationsdauer (t_p) und die Ausschaltdauer (t_a) der Elektrolyse einstellen.

Es erfolgt dabei durch die Regelvorrichtung nach einer bestimmten Ausschaltdauer wieder eine Einschaltung der Elektrolyse, wenn die Kontrollspannung gleich einer vorgegebenen Grenzspannung U'_s an der anodischen Grenze des Schutzpotentialbereiches ist. Dadurch wird wiederum ein konstantes kathodisches Potential an das Aluminiumsubstrat angelegt, so daß das Redoxpotential wiederum an der unteren kathodischen Grenze des Schutzpotentialbereiches liegt.

Das abgesenkte "kathodische Potential" wird dabei durch potentialgeregelte kathodische Spannungsimpulse erzeugt, welche die Oberfläche des Aluminiumsubstrates in Bereiche polarisieren, in welche das "Passivverhalten" von Aluminium gemäß dem Schutzpotentialbereich möglichst lang gegeben ist. Dem Operationsverstärker (6) ist dabei diese untere negative Grenzspannung U'_s (1. Grenzspannung) vorgebar, wobei während der Elektrolyse die Elektrolysierspannung derart regelbar ist, daß die Kontrollspannung zwischen Vergleichselektrode (7) und Aluminiumsubstrat (3) gleich dieser ersten Grenzspannung U'_s wird.

Wie im Potential-Zeit-Verlauf der Figur 3 dargestellt, werden die potentialgeregelten kathodischen Spannungsimpulse immer nur für einen relativ kleinen Zeitintervall vorgegeben, wobei gleiches für die Elektrolysierdauer und Polarisationsdauer t_p an der Oberfläche des Aluminiumsubstrates gilt. Für einen bestimmten Zeitintervall t_a wird dabei die Potentialabsenkung durch negative kathodische Spannungsimpulse und auch die Elektrolyse selbst unterbrochen.

Dies hat den Vorteil, daß eine an sich bei einer ungünstigen geometrischen Anordnung des Substrates mögliche kathodische Überpolarisation vermieden oder zumindest minimiert wird.

Gegenüber einem andauernden kathodischen Korrosionsschutz ist zudem der notwendige Schutzstrombedarf erheblich geringer. Da die untere und obere Potentialgrenze (U'_s , U_s) des Schutzpotentialbereiches zudem erst nach einer oberflächenspezifischen Induktionszeit überschritten werden, ist es gegenüber einem andauernden kathodischen Korrosionsschutz sinnvoller, das zu schützende Aluminiumsubstrat "nur bei Bedarf", d.h. wenn die oberen Potentialgrenzen (2. Grenzspannung U_s) erreicht werden, durch eine kathodische Spannungsabsenkung zu polarisieren.

Dieses Schutzverfahren nach der potentialgeregelten Impulsmethode ist dabei im Hinblick auf den Energiebedarf kostengünstiger als eine dauernde Polarisation. Es eignet sich dabei z.B. für die Anwendung bei Aluminium-Werkstoffen im maritimen Bereich oder auch bei Trinkwasserbehältern und Tanks.

Wie in Figur 3 dargestellt, erfolgt die Regelung der Elektrolysierspannung und der kathodischen Spannungsabsenkung ferner in Abhängigkeit von der Steilheit des Verlaufes des Redoxpotentials des Aluminiumsubstrates nach Ausschaltung der Elektrolyse.

Sofern nach Abschaltung der Elektrolyse innerhalb einer bestimmten Kontrollzeitdauer, z.B. der Ausschaltdauer t_a , eine kritische Spannung U_i , die zwischen der 1. Grenzspannung U'_s und der 2. Grenzspannung U_s liegt, durch die entsprechend dem Redoxpotential des Aluminiumsubstrates positiver werdende Kontrollspannung überschritten wird, wird dabei die Elektrolyse wieder eingeschaltet, so daß sich dann wieder eine kathodische Spannungsabsenkung und Polarisation auf das Niveau der 1. Grenzspannung für die Dauer des Spannungsimpulses ergibt.

Wird dagegen die kritische Spannung während der Ausschaltdauer t_a noch nicht durch die ansteigende Kontrollspannung überschritten, so erfolgt eine Spannungsabsenkung erst, wenn die Kontrollspannung auf den 2. Grenzwert U_s angestiegen ist. Zur Ermittlung der Steilheit wird dabei ein Potentialindikator verwendet. Dieser dient insofern der Modellierung eines PD-Reglers und ist in den Zeichnungen nicht dargestellt.

Die Gegenelektrode (4) besteht aus Platin oder einem anderen wenig - oder nicht korrodierbaren Metall oder sonstigen Elektronenleiter. Dieses Material ist dabei gegenüber dem Elektrolyten inert. Die Bezugselektrode, welche in der Nähe der Oberfläche des Aluminiumsubstrates im Elektrolyten angeordnet ist, und ein gegenüber dem Elektrolyten konstantes elektro-chemisches Potential

aufweist, besteht dabei aus einem zylindrischen Hohlkörper aus Glas, organischem Kunststoff oder aus einem anderen isolierenden Material und ist mit einem speziell geformten Spitze-Potentialfühler versehen. Die Bezugselektrode enthält dabei ein Diaphragma und ermöglicht durch ihre besondere Konstruktion einen Potentialabgriff nahe der zu schützenden Wandung des Aluminiumsubstrates. Als Bezugssystem der 1. Halbzelle können Hg/Hg₂Cl₂, Ag/AgCl oder geeignete edle Metalle in ihrer wäßrigen Lösung oder im Festbett verwendet werden. Die Bezugselektrode hat in dem Schutzsystem die Funktion, das jeweilig an der Wandung des Aluminiumsubstrates auftretende Redoxpotential (Korrosionspotential) zu erfassen und diese "Kontrollspannung" als elektrisches Spannungssignal sowohl dem Potentiostaten (5) zur Steuerung der elektrischen Ströme als auch dem zur Ermittlung der Steilheit des Potentialverlaufes dienenden Potentialindikator zuzuführen.

Die Bezugselektrode ist dabei während der Elektrolyse nahezu stromlos. Es fließt dabei in dem Elektrolyten nur zwischen dem Aluminiumsubstrat (3) und der Gegenelektrode (4) ein Strom, wobei dieser derart durch den Operationsverstärker (6) geregelt wird, daß durch die erfolgende Potentialabsenkung des Potentiostaten das angelegte Potential des als Kathode geschalteten, stromführenden Aluminiumsubstrates (3) (Kontrollspannung U_{ist}) der vorgegebenen 1. Grenzspannung (U'_S) folgt und unabhängig von elektrochemischen Vorgängen auf seinen Augenblickswert konstant gehalten wird.

Als potentialregelnde Einheit des in Figur 1 bezüglich seiner Grundschaltung dargestellten Potentiostaten (5) wird dabei vorzugsweise ein Operationsverstärker (6) verwendet, der aufgrund seines hohen Eingangswiderstandes (FET-Eingangsstufe) und seines geringen Eingangsruhestromes weder die Vergleichselektrode (7) noch die Sollspannungsquelle (U_{soll}) des Verstärkers belastet. Da der Operationsverstärker nur einen maximalen Ausgangsstrom von ± 20 mA liefert, ist dabei diesem ein Leistungsverstärker nachgeschaltet, welcher je nach den elektrischen Anforderungen z.B. einen maximalen Ausgangsstrom bezogen auf das Aluminiumsubstrat von ± 200 mA und mehr erzeugen kann.

Weitere Anforderungen zur Durchführung eines aktiven Korrosionsschutzes durch potentialgeregelte kathodische Impulse für Aluminiumteile bestehen dabei in einer möglichen maximalen Aussteuerung der Gegenelektrode (4) auf $+ 12$ V, einer manuellen Einstellbarkeit des 1. Grenzpotentials (U'_S) an der Sollspannungsquelle von 0.../2000 mV, eine Einstellbarkeit des Schutzpotentials U_S (2. Grenzspannung) auf einen Wert zwischen 0.../2000 mV, eine Einstellbarkeit der kritischen Spannung des

Potentialindikators (U_i) auf Werte zwischen 0.../2000 mV und einer Einstellbarkeit der Polarisationsdauer t_p zwischen 1 min ... 10 min und der Ausschaltdauer t_a zwischen 1 min ... 10 min.

Die kritischen Spannungen U'_S und U_S werden in Abhängigkeit von den Grenzpotentialen für Lochkorrosion (U_L) und Flächenkorrosion (U_A) gewählt. U_A und U_L sind allerdings keine Konstanten, sondern müssen für das jeweilige Substratmaterial und Korrosionsmedium elektrochemisch bestimmt werden. Dies geschieht üblicherweise durch Aufnahme und Auswertung von Stromdichte-Potential-Diagrammen entsprechend Fig. 2. Dabei ergeben sich U_A und U_L als Grenzpotentiale des Passivbereiches, wobei oberhalb von U_L Lochkorrosion und unterhalb von U_A Flächenkorrosion erfolgt.

Die kritischen Spannungen U_S und U'_S werden vorzugsweise etwa 30 bis 50 mV entfernt von den Grenzpotentialen U_A und U_L eingestellt, d. h. U'_S liegt etwa 30 bis 50 mV oberhalb von U_A und U_S liegt etwa 30 bis 50 mV unterhalb von U_L .

Für die Legierung AlMgSi 0,5 in künstlichem Meerwasser ergeben sich z. B. folgende Werte:

$U_L = - 740$ mV (SCE) $U_S = - 790$ mV (SCE)
 $U_A = - 1470$ mV (SCE) $U'_S = - 1420$ mV (SCE)
 (SCE = bezogen auf gesättigte Kalomelektrode)

Für die Legierung AlMgSi 1 in künstlichem Meerwasser werden z. B. folgende Werte erhalten:

$U_L = - 750$ mV (SCE) $U_S = - 780$ mV (SCE)
 $U_A = - 1330$ mV (SCE) $U'_S = - 1300$ mV (SCE)

Die frei wählbare Spannung U_i wird zwischen den Werten von U_S und U'_S eingestellt. Sie dient als Indikator, um zu bestimmen, ob die vorherige Polarisationsdauer bei der Spannung U'_S ausreichend war. Wird die Spannung U_i nach Abschalten der Elektrolyse innerhalb einer vorgegebenen Ausschaltdauer t_a nicht überschritten, wurde eine ausreichende Polarisation erzielt. Andernfalls wird die Polarisation unmittelbar wiederholt.

Für die Legierung AlMgSi 1 wird vorzugsweise ein Wert von $U_i = - 900$ mV (SCE) gewählt.

Patentansprüche

1. Anordnung (1) zur Erzielung eines kathodischen Korrosionsschutzes für eine von einem Elektrolyten (Wärmeträger-, Kühlmedium) umspülbare Oberfläche eines metallischen, Aluminium enthaltenden Substrates (3), die folgende Bestandteile aufweist:

a) mindestens eine von dem Elektrolyten umspülbare Gegenelektrode (4), die durch den Elektrolyten nicht oder nur in unwesentlichem Maß korrodierbar ist;

- b) mindestens eine zugehörige, von dem Elektrolyten umspülbare Bezugselektrode (7), die gegenüber dem Elektrolyten ein konstantes elektrochemisches Potential aufweist; 5
- c) einen zugehörigen Potentiostaten (5), der mit dem Substrat (3) und der Gegenelektrode (4) elektrisch verbunden ist und durch den in dem Elektrolyten eine Elektrolyse bewirkbar ist, wobei zwischen dem Substrat (3) als Kathode und der Gegenelektrode (4) als Anode eine elektrische Elektrolysispannung eingeschaltet wird; 10
- d) eine zugehörige Regeleinrichtung (6, 8, 9), die mit dem Substrat (3), der Bezugselektrode (7) und dem Potentiostaten (5) elektrisch verbunden ist, durch die eine elektrische Kontrollspannung zwischen der Bezugselektrode (7) und dem Substrat (3) meßbar sowie die Elektrolysispannung ein- und ausschaltbar sowie regelbar ist. 20
2. Anordnung nach Anspruch 1, wobei die Gegenelektrode (4) eine Oberfläche aufweist, die von dem Elektrolyten umspülbar ist und aus einem Edelmetall, insbesondere Platin, oder einem anderen weniger oder nicht korrodierbarem Metall oder anderen Elektronenleiter oder aus Kohlenstoff besteht. 25
3. Anordnung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Regeleinrichtung eine erste Grenzspannung (U'_s) vorgebbar ist und daß während der Elektrolyse die Elektrolysispannung derart regelbar ist, daß die Kontrollspannung gleich der ersten Grenzspannung (U'_s) ist. 30
4. Anordnung nach Anspruch 3, wobei
- a) der Potentiostat (5) einen Operationsverstärker (6) mit einem invertierenden Eingang, einem nicht-invertierenden Eingang, einem Ausgang und einem Masseanschluß aufweist; 40
- b) das Substrat (3) mit dem Masseanschluß, die Bezugselektrode (7) mit dem invertierenden Eingang und die Gegenelektrode (4) mit dem Ausgang elektrisch verbunden ist; 45
- c) die erste Grenzspannung (U'_s) zwischen den Masseanschluß und den nicht-invertierenden Eingang gelegt ist. 50
5. Anordnung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Operationsverstärker (6) des Potentiostaten (5) einen hohen Eingangswiderstand besitzt und einen geringen Eingangsruhestrom besitzt, so daß weder die Bezugselektrode (7) noch die Sollspannungsquelle des Potentiostaten (5) belastet werden. 55
6. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Regeleinrichtung (6, 8, 9) eine zweite Grenzspannung (U_s) vorgebbar ist, so daß die Elektrolysispannung eingeschaltet wird, wenn die Kontrollspannung gleich der zweiten Grenzspannung (U_s) wird.
7. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Regeleinrichtung (6, 8, 9) eine Elektrolysisdauer (t_p) vorgebbar ist und die Elektrolyse jeweils für ein Zeitintervall bewirkbar ist, dessen Länge gleich der Elektrolysisdauer ist.
8. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine Mehrfachbestückung von Gegenelektroden (4) und Bezugselektroden (7) gegenüber dem Substrat (3) in dem Elektrolyten gegeben ist, so daß sowohl die Gefahr einer "Überpolarisation" als auch einer Verlagerung des Polarisationspotentials in den Lochkorrosionsbereich vermieden wird.
9. Verfahren zum Betrieb einer Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Rekursion folgender Schritte:
- a) Bewirkung der Elektrolyse für eine vorgegebene Zeitdauer, dann Abschaltung der Elektrolyse;
- b) Beobachtung der Kontrollspannung und Einschaltung der Elektrolyse, wenn die Kontrollspannung gleich einer vorgegebenen zweiten Grenzspannung ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei während der Elektrolyse die Elektrolysispannung so geregelt wird, daß die Kontrollspannung gleich einer ersten Grenzspannung ist.
11. Verfahren nach Anspruch 9 und 10, wobei eine Kontrollzeitdauer und eine kritische Spannung, die zwischen der ersten Grenzspannung und der zweiten Grenzspannung liegt, vorgegeben sind und wobei die Elektrolyse nach Ablauf der Kontrollzeitdauer nach Abschaltung wieder eingeschaltet wird, falls während der Kontrollzeitdauer die Kontrollspannung gleich der kritischen Spannung wird.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, wobei die erste Grenzspannung ein vorgegebbarer unterer negativer Spannungswert ist, welcher größer als das in kathodischer Richtung im Stromdichte-Potential-Diagramm auftretende Grenzpotential ist, bei welchem die kathodische Reduktion von Sauerstoff in Wasser auftritt.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei die zweite Grenzspannung kleiner gleich als das in anodischer Richtung des Stromdichte-Potential-Diagramms auftretende Lochfraßpotential ist, bei dessen Überschreitung Aluminium lokal aufgelöst wird. 5
14. Verfahren nach Anspruch 9 bis 13, wobei die erste Grenzspannung (unterer negativer Wert des Redoxpotentials des Substrates) soweit in anodischer Richtung von dem Grenzpotential weg verschoben ist, bei welchem die kathodische Reduktion von Sauerstoff auftritt, und wobei die Zweite Grenzspannung (oberer zum positiven Potential liegender Grenzwert des Redoxpotentials) sehr weit weg vom Lochfraßpotential in kathodischer Richtung verschoben ist, so daß insbesondere bei kurzzeitigen Potentialabsenkungen zur Erzeugung einer kurzzeitigen kathodischen Polarisierung des Substrates durch potentialgeregelte kathodisch polarisierende Impulse eine Einengung des Kontrollspannungsbereiches des Substrates erfolgt (kürzere Polarisationsdauer und Ausschaltdauer). 10 15 20 25

30

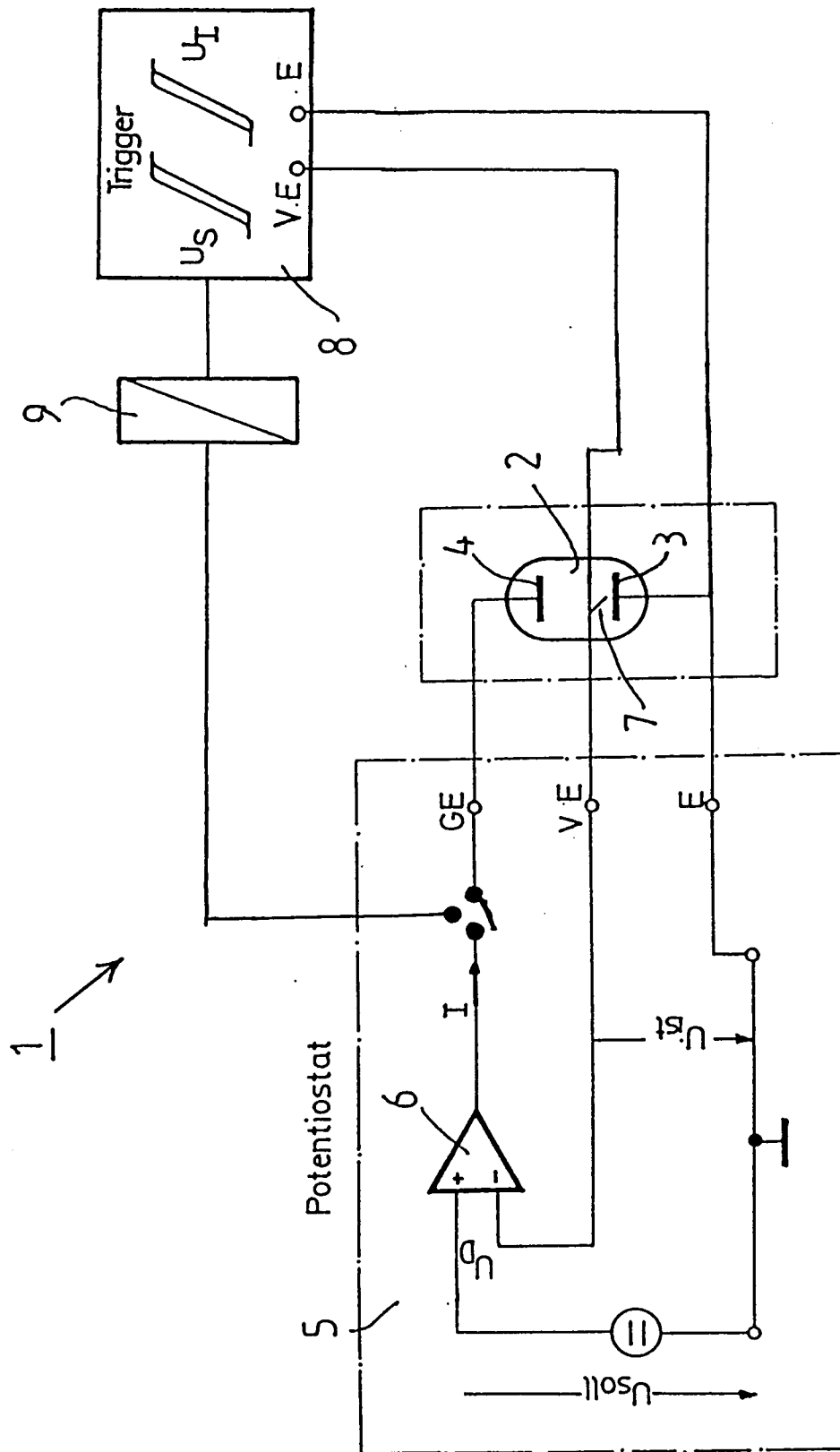
35

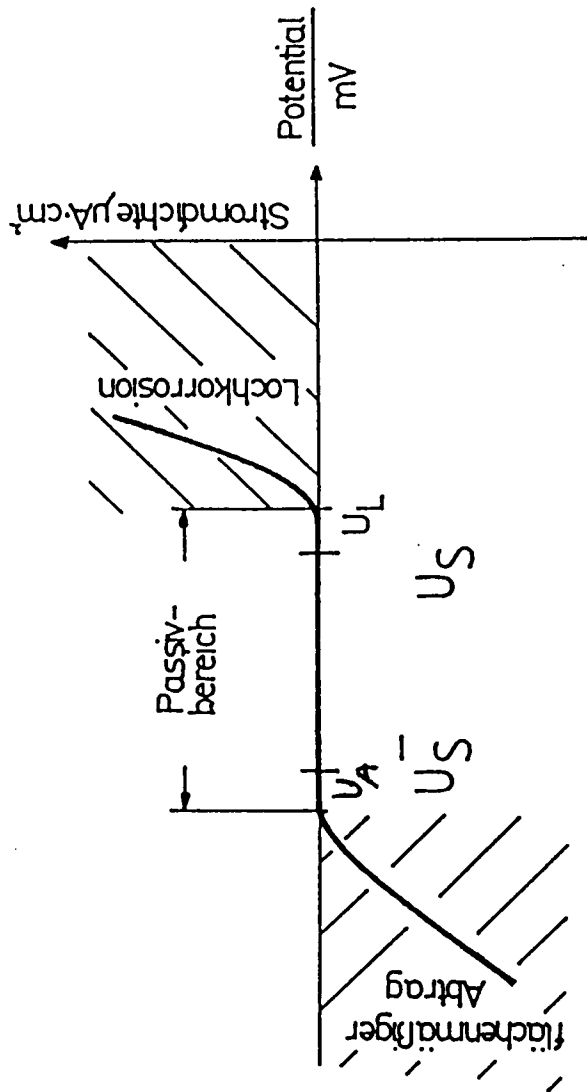
40

45

50

55

FIG. 1



Stromdichte-Potential-Diagramm

FIG. 2

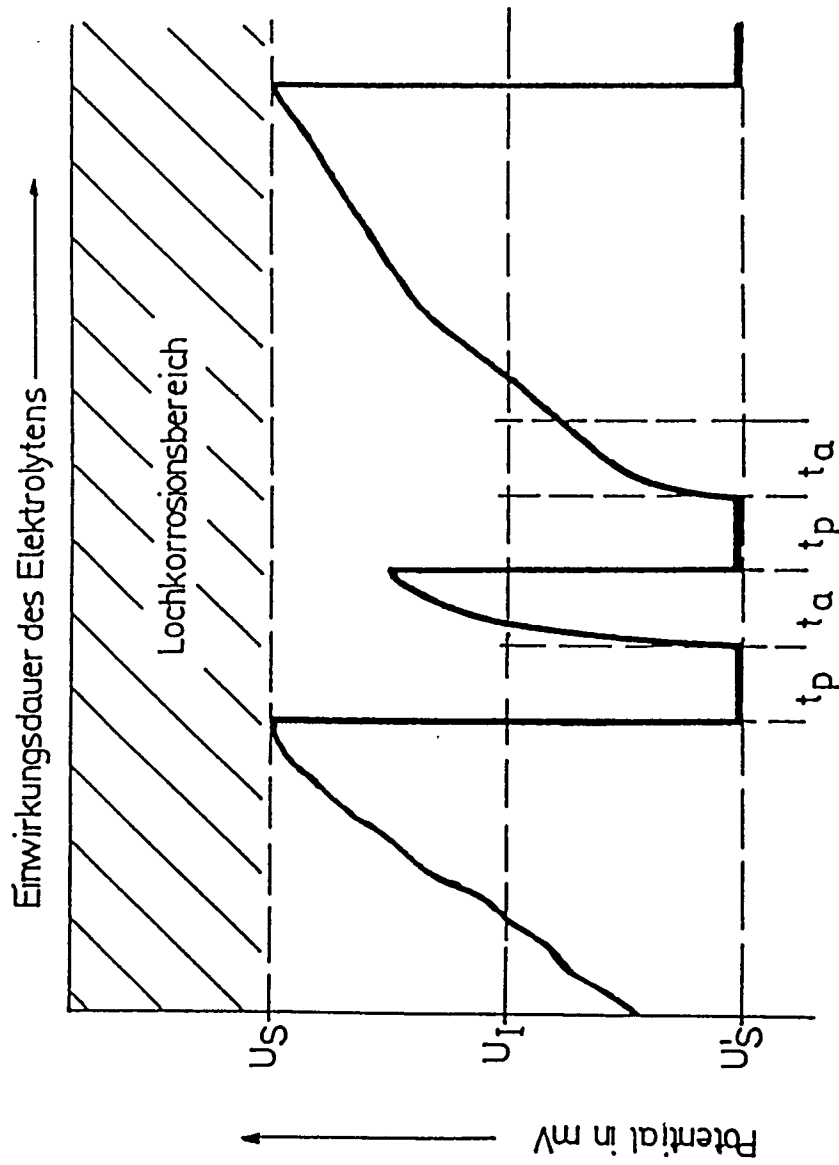


FIG. 3

Potential-Zeit-Verlauf