



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 472 057 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **19.07.95**

Int. Cl.⁶: **C23F 13/04**

Anmeldenummer: **91113329.6**

Anmeldetag: **08.08.91**

Anordnung und Verfahren zur Erzielung eines kathodischen Korrosionsschutzes.

Priorität: **08.08.90 DE 4025088**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.02.92 Patentblatt 92/09

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
19.07.95 Patentblatt 95/29

Benannte Vertragsstaaten:
BE FR IT LU NL

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 285 747
DE-A- 2 007 347
FR-A- 2 092 143
GB-A- 859 096
GB-A- 2 132 226

Patentinhaber: **VAW Aluminium AG**
Georg-von-Boeselager-Strasse 25
D-53117 Bonn (DE)

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

Vertreter: **Müller-Wolff, Thomas**
HARWARDT NEUMANN,
Patent- und Rechtsanwälte,
Postfach 14 55
D-53704 Siegburg (DE)

EP 0 472 057 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Anordnung und ein Verfahren zur Erzielung eines kathodischen Korrosionsschutzes für eine von einem Elektrolyten (Wärmeträger-, Kühlmedium) umspülbare Oberfläche eines metallischen Aluminium enthaltenden Substrates.

Aus GB-A-2 132 226 ist bekannt, den kathodischen Schutz von Aluminium durch periodische Unterbrechung des Kathodenstroms zu erreichen. Dabei wird das kathodische Potential des Substrates gegenüber einer Referenzelektrode beobachtet und - sobald das kathodische Potential in einen Bereich kommt, indem die Korrosion des Substrates beginnt - wird es direkt mit einer elektrischen Quelle verbunden und von der Quelle wieder abgeschaltet, sobald sich das kathodische Potential signifikant erniedrigt hat. Bei dieser Schaltungsweise wird die Möglichkeit eines plötzlichen Anstiegs der Steuerspannung nicht in Betracht gezogen, so daß es unter Umständen zu Korrosionserscheinungen kommen kann, beispielsweise dann, wenn das Steuerspannungspotential während bestimmter zeitlicher Veränderungen plötzlich geändert wird.

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 Elektrolysiserspannung 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 Elektrolysiserspannung ein- und ausschaltbar sowie regelbar ist.

Ein wesentliches Element der Erfindung ist es, neben der durch das zu schützende Substrat gegebenen Schutzelektrode und der Gegenelektrode eine weitere Elektrode, nämlich eine Bezugselektrode mit konstantem elektrochemischen Potential gegenüber dem Elektrolyten, vorzusehen. Zwischen Schutzelektrode und Gegenelektrode wird über den Potentiostaten, die Spannungsquelle, eine Elektrolyse betrieben. Zwischen der Schutzelektrode und der Bezugselektrode wird eine Kontrollspannung gemessen; diese Kontrollspannung entspricht der Differenz der elektro-chemischen Potentiale von Bezugselektrode und Schutzelektrode, und sie gibt die elektro-chemischen Verhältnisse an der Schutzelektrode 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 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 Elektrolysiserspannung, 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, platiniertes 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 Elektrolysiserspannung 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 Elektrolysiserspannung ein; entsprechend ist es ratsam, die Elektrolysiserspannung 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 Elektrolysiserspannung 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 einsetzbare Regelmethode ist unbeschadet anderweitiger Ausbildungen der Erfindung gekennzeichnet durch eine Regeleinrichtung, der eine Grenzspannung vorgebbare ist, wobei die zunächst abgeschaltete Elektrolysiserspannung 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 elektro-chemische Potential des zu schützenden Substrates zu stark nach positiven Werten hin verschoben, wird die Elektrolyse eingeschaltet, worauf das elektro-chemische 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 Elektrolysierdauer vorgebar ist und die Elektrolyse jeweils für ein Zeitintervall der Dauer gleich der Elektrolysierdauer 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 Einschaltung 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 Elektrolysierspannung in der Weise sinnvoll, daß die Kontrollspannung gleich einer vorgegebenen ersten Grenzspannung ist, bzw. daß das während der Elektrolyse an der Kathode vorliegende elektro-chemische 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 Elektrolysierzyklus 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 implimentiert 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 Durchfüh-

5 rung 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 gegeben ist.

10 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.

15 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
20 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
25 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 Elektrolysiserspannung eingeschaltet, welche über einen Operationsverstärker (6) ferner regelbar und auch
30 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,
35 welche ein unmittelbares Maß für das Redoxpotential auf der Oberfläche des Aluminiumsubstrates im Elektrolyten ist.

 Nach Abschaltung der Elektrolyse nach einer bestimmten Elektrolysisdauer wird nun diese Kontrollspannung beobachtet und der Regelvorrichtung für die Elektrolysiserspannung zugeführt, wobei damit eine Regelung des Redox- bzw. Polarisationspotentials des Aluminiumsubstrates erfolgt. Die Regelvorrichtung ist
40 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
45 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
50 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
55 Operationsverstärker (6) ist dabei diese untere negative Grenzspannung U'_s (1. Grenzspannung) vorgebbar, wobei während der Elektrolyse die Elektrolysiserspannung 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 Elektrolysiserspannung 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 Ausschaltzeit 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 Ausschaltzeit 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 $Hg/Hg_2 Cl_2$, $Ag/AgCl$ 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 Grundschialtung 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:

$$\begin{array}{ll} U_L = -740 \text{ mV (SCE)} & U_S = -790 \text{ mV (SCE)} \\ U_A = -1470 \text{ mV (SCE)} & U'_S = -1420 \text{ mV (SCE)} \end{array}$$

(SCE = bezogen auf gesättigte Kalomelektrode)

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

$$\begin{array}{ll} U_L = -750 \text{ mV (SCE)} & U_S = -780 \text{ mV (SCE)} \\ U_A = -1330 \text{ mV (SCE)} & U'_S = -1300 \text{ mV (SCE)} \end{array}$$

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 $U_I = -900 \text{ mV (SCE)}$ gewählt.

Patentansprüche

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

a) mindestens eine von 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;

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 Elektrolyserspannung eingeschaltet wird;

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, welche ein unmittelbares Maß für das Redoxpotential auf der Oberfläche des Aluminiumsubstrates im Elektrolyten ist, zwischen der Bezugselektrode (7) und dem Substrat (3) meßbar sowie die Elektrolyserspannung ein- und ausschaltbar sowie regelbar ist;

e) der Regeleinrichtung (6, 8, 9) eine erste Grenzspannung (U'_S) vorgebbar ist, wobei während der Elektrolyse die Elektrolyserspannung derart regelbar ist, daß die Kontrollspannung gleich der ersten Grenzspannung (U'_S) ist;

f) der Regeleinrichtung (6, 8, 9) eine zweite Grenzspannung vorgebbar ist, so daß die Elektrolyserspannung eingeschaltet wird, wenn die Kontrollspannung gleich der zweiten Grenzspannung (U_S) wird;

g) der Regeleinrichtung (6, 8, 9) eine Elektrolysierdauer t_p vorgebbar ist und die Elektrolyse jeweils für ein Zeitintervall bewirkbar ist, dessen Länge gleich der Elektrolysierdauer ist.

2. Verfahren zur Erzielung eines kathodischen Korrosionsschutzes für eine von einem Elektrolyten (Wärmeträger-, Kühlmedium) umspülbare Oberfläche eines metallischen Aluminium enthaltenden Substrats (3) unter Verwendung einer Anordnung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

5 daß

- a) eine Elektrolyse für eine vorgegebene Zeitdauer durchgeführt und dann abgeschaltet wird;
- b) eine Kontrollspannung zwischen einer Bezugselektrode (7) und dem Substrat (3) beobachtet wird und die Elektrolyse eingeschaltet wird, wenn die Kontrollspannung gleich einer vorgegebenen zweiten Grenzspannung ist;
- 10 c) während der Elektrolyse die Elektrolyseerspannung zwischen dem Substrat (3) als Kathode und einer Gegenelektrode (4) als Anode so geregelt wird, daß die Kontrollspannung gleich einer ersten Grenzspannung ist;
- d) 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;
- 15 e) die erste Grenzspannung ein vorgegebener 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;
- 20 f) die zweite Grenzspannung kleiner gleich als das in anodischer Richtung des Stromdichte-Potential-Diagramms auftretende Lochfraßpotential ist, bei dessen Überschreitung Aluminium lokal aufgelöst wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

25 dadurch gekennzeichnet,

daß die erste Grenzspannung (unterer negativer Wert des Redoxpotentials des Substrats) soweit in anodischer Richtung von dem Grenzpotential, bei welchem die kathodische Reduktion von Sauerstoff auftritt, wegverschoben ist und die zweite Grenzspannung (oberer zum positiven Potential liegender Grenzwert des Redoxpotentials) so weit weg vom Lochfraßpotential in kathodischer Richtung verschoben ist, daß insbesondere bei kurzzeitigen Potentialabsenkungen zur Erzeugung einer kurzzeitigen kathodischen Polarisation des Substrates durch potentialgeregelte kathodisch polarisierende Impulse eine Einengung des Kontrollspannungsbereiches des Substrates (3) erfolgt (kürzere Polarisationsdauer und Ausschaltdauer).

35 Claims

1. An assembly (1) for achieving a cathodic corrosion protection for a surface of a metallic, aluminium-containing substrate (3) which may be encircled by an electrolyte (heat carrier or cooling medium), which assembly comprises the following constituents:

- 40 a) at least one counter electrode (4) which may be encircled by electrolytes and which is not, or only slightly, corrodable by the electrolyte;
- b) at least one associated reference electrode (7) which may be encircled by the electrolyte and which comprises a constant electro-chemical potential relative to the electrolyte;
- 45 c) an associated potentiostat (5) which is electrically connected to the substrate (3) and the counter electrode (4) and by means of which it is possible to effect an electrolysis in the electrolyte, with an electric electrolysing voltage being switched on between the substrate (3) as the cathode and the counter-electrode (4) as the anode;
- d) an associated control device (6, 8, 9), which is electrically connected to the substrate (3) of the reference electrode (7) and the potentiostat (5), by means of which it is possible, between the reference electrode (7) and the substrate (3), to measure an electric control voltage constituting a direct measure for the redox potential on the surface of the aluminium substrate in the electrolyte and by means of which the electrolysing voltage may be switched on and off as well as controlled;
- 50 e) that a first limit voltage (U'_s) may be predetermined for the control device (6, 8, 9), with the electrolysing voltage being controllable during the electrolysis in such a way that the control voltage equals the first limit voltage (U'_s);
- 55 f) that a second limit voltage may be predetermined for the control device (6, 8, 9), so that the electrolysing voltage is switched on when the control voltage equals the second limit voltage (U_s);

g) that an electrolysing period t_p may be predetermined for the control device (6, 8, 9) and that the electrolysis may be effected for a time interval whose length equals the electrolysing period.

2. A process for achieving a cathodic corrosion protection for a surface of a metallic, aluminium-containing substrate (3) which may be encircled by an electrolyte (heat carrier or cooling medium), using an assembly according to claim 1, characterised in that
 - a) an electrolysis is carried out for a predetermined period of time and then switched off;
 - b) a control voltage is observed between a reference electrode (7) and the substrate (3) and that the electrolysis is switched on when the control voltage equals the predetermined second limit voltage;
 - c) during the electrolysis, the electrolysing voltage between the substrate (3) as the cathode and a counter electrode (4) as the anode is controlled in such a way that the control voltage equals a first limit voltage;
 - d) there are pretermined a control period and a critical voltage ranging between the first limit voltage and the second limit voltage, and that after elapse of the control period, the electrolysis, after having been switched off, is switched on again if, during the control period, the control voltage becomes equal to the critical voltage;
 - e) that the first limit voltage constitutes a predeterminable lower negative voltage value which is greater than the limit potential which occurs in the cathodic direction in the current density/potential diagram and at which the cathod reduction of oxygen in water takes place;
 - f) the second limit voltage is smaller than/equal to the pitting potential which occurs in the anodic direction of the current density/potential diagram and which, when exceeded, causes localised aluminium dissolution.
3. A process according to claim 2, characterised in that the first limit voltage (lower negative value of the redox potential of the substrate) is removed in the anodic direction away from the limit potential at which the cathodic reduction of oxygen occurs and that the second limit voltage (upper limit value of the redox potential held towards the positive potential) is removed in the cathodic direction away from the pitting potential - in both cases far enough to ensure that, especially when short-term reductions in potential are effected for generating a short-term cathodic polarisation of the substrate by means of potential-controlled cathodic polarising pulses, the control voltage range of the substrate (3) is narrowed (shorter polarisation period and shorter period of disconnection).

Revendications

1. Agencement (1) pour obtenir une protection cathodique contre la corrosion pour une surface d'un substrat métallique (3) contenant de l'aluminium qui peut être baignée dans un électrolyte (fluide caloporteur, fluide de refroidissement), présentant les éléments suivants :
 - a) au moins une contre-électrode (4), qui peut être baignée dans l'électrolyte et qui ne peut pas être corrodée par l'électrolyte, ou seulement dans une mesure insignifiante ;
 - b) au moins une électrode de référence associée (7), qui peut être baignée dans l'électrolyte et qui présente un potentiel électrochimique constant par rapport à l'électrolyte ;
 - c) un potentiostat associé (5), qui est électriquement relié au substrat (3) et à la contre-électrode (4) et qui permet de produire une électrolyse dans l'électrolyte, une tension électrique d'électrolyse étant appliquée entre le substrat (3) comme cathode et la contre-électrode (4) comme anode ;
 - d) un dispositif de régulation associé (6, 8, 9), qui est électriquement relié au substrat (3), à l'électrode de référence (7) et au potentiostat (5) et qui permet de mesurer une tension électrique de contrôle entre l'électrode de référence (7) et le substrat (3) qui est une mesure directe du potentiel d'oxydoréduction sur la surface du substrat en aluminium dans l'électrolyte, ainsi que d'appliquer, de réguler et de déconnecter la tension d'électrolyse ;
 - e) une première tension limite (U'_s) pouvant être allouée au dispositif de régulation (6, 8, 9), la tension d'électrolyse pouvant être régulée pendant l'électrolyse de telle sorte que la tension de contrôle est égale à la première tension limite (U'_s) ;
 - f) une deuxième tension limite pouvant être allouée au dispositif de régulation (6, 8, 9), de telle sorte que la tension d'électrolyse est appliquée lorsque la tension de contrôle devient égale à la

deuxième tension limite (U_s) ;

g) une durée d'électrolyse (t_p) pouvant être allouée au dispositif de régulation (6, 8, 9), et l'électrolyse pouvant être chaque fois produite pour un intervalle de temps dont la longueur est égale à la durée d'électrolyse.

5

2. Procédé pour obtenir une protection cathodique contre la corrosion pour une surface d'un substrat métallique (3) contenant de l'aluminium qui peut être baignée par un électrolyte (fluide caloporteur, fluide de refroidissement), caractérisé en ce que

10

a) on effectue une électrolyse pendant une durée allouée, puis on la déconnecte ;

b) on observe une tension de contrôle entre une électrode de référence (7) et le substrat (3), et on enclenche l'électrolyse lorsque la tension de contrôle est égale à une deuxième tension limite allouée ;

15

c) pendant l'électrolyse, on régule la tension d'électrolyse entre le substrat (3) comme cathode et une contre-électrode (4) comme anode de telle sorte que la tension de contrôle est égale à une première tension limite ;

d) on alloue une durée de contrôle et une tension critique qui se situe entre la première tension limite et la deuxième tension limite, et, à la suite de l'expiration de la durée de contrôle et de l'arrêt de l'électrolyse, on remet en marche l'électrolyse si, pendant la durée de contrôle, la tension de contrôle devient égale à la tension critique ;

20

e) la première tension limite est une valeur négative inférieure allouable de tension, qui est supérieure au potentiel limite apparaissant en direction cathodique dans le diagramme densité de courant/potentiel, potentiel auquel apparaît la réduction cathodique d'oxygène dans l'eau ;

25

f) la deuxième tension limite est inférieure ou égale au potentiel de corrosion localisée apparaissant en direction anodique dans le diagramme densité de courant/potentiel, potentiel en cas de dépassement duquel l'aluminium est localement dissous.

30

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la première tension limite (valeur négative inférieure du potentiel d'oxydoréduction du substrat) est suffisamment éloignée, en direction anodique, du potentiel limite auquel apparaît la réduction cathodique d'oxygène, et la deuxième tension limite (valeur limite supérieure du potentiel d'oxydoréduction, située vers le potentiel positif) est suffisamment éloignée, en direction cathodique, du potentiel de corrosion localisée, pour que, notamment en cas de baisses temporaires de potentiel afin de produire une polarisation cathodique temporaire du substrat par des impulsions cathodiquement polarisantes à potentiel régulé, il s'effectue un resserrement de la plage de tension de contrôle du substrat (3) (durée de polarisation et durée de déconnexion plus courtes).

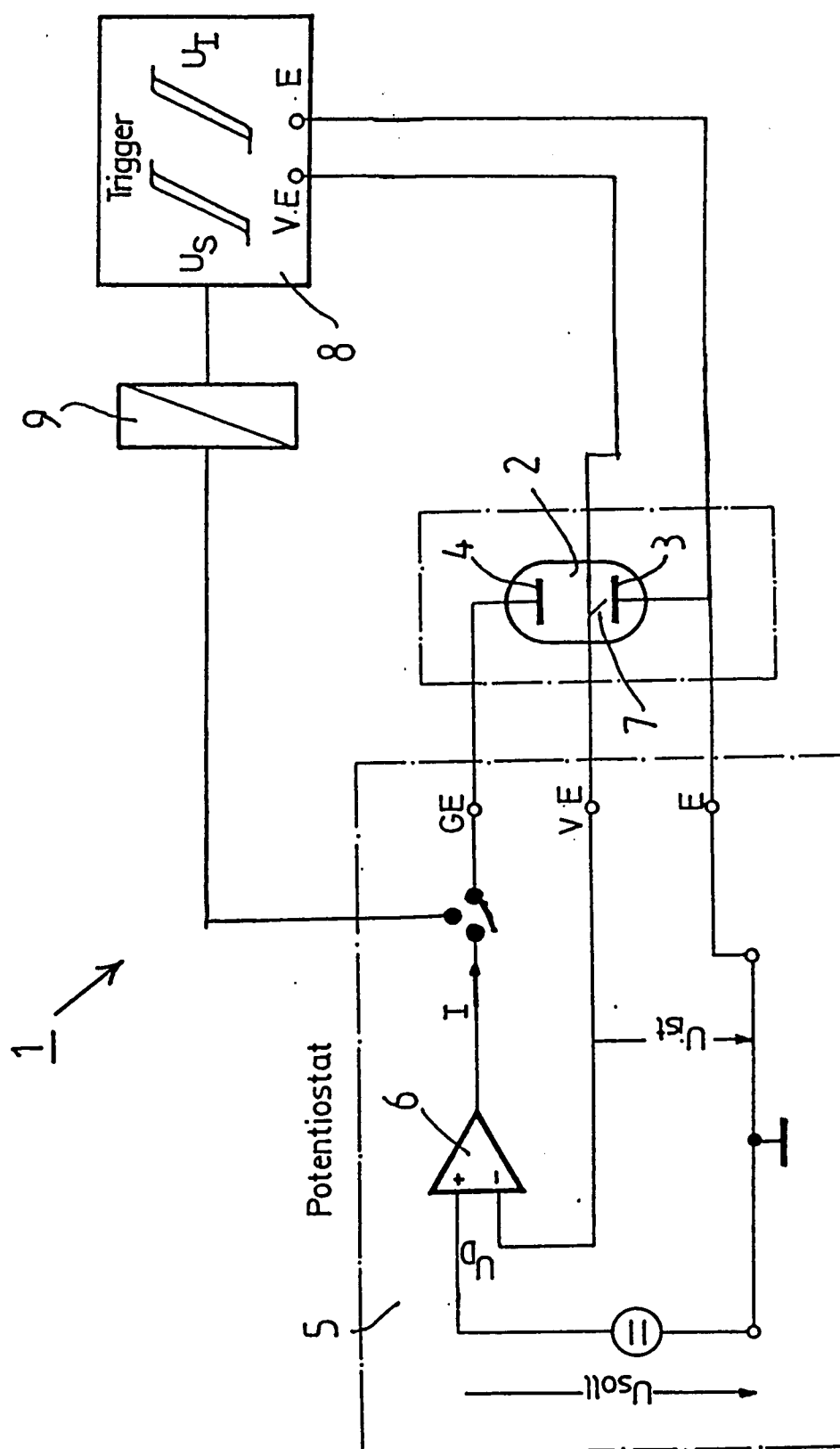
35

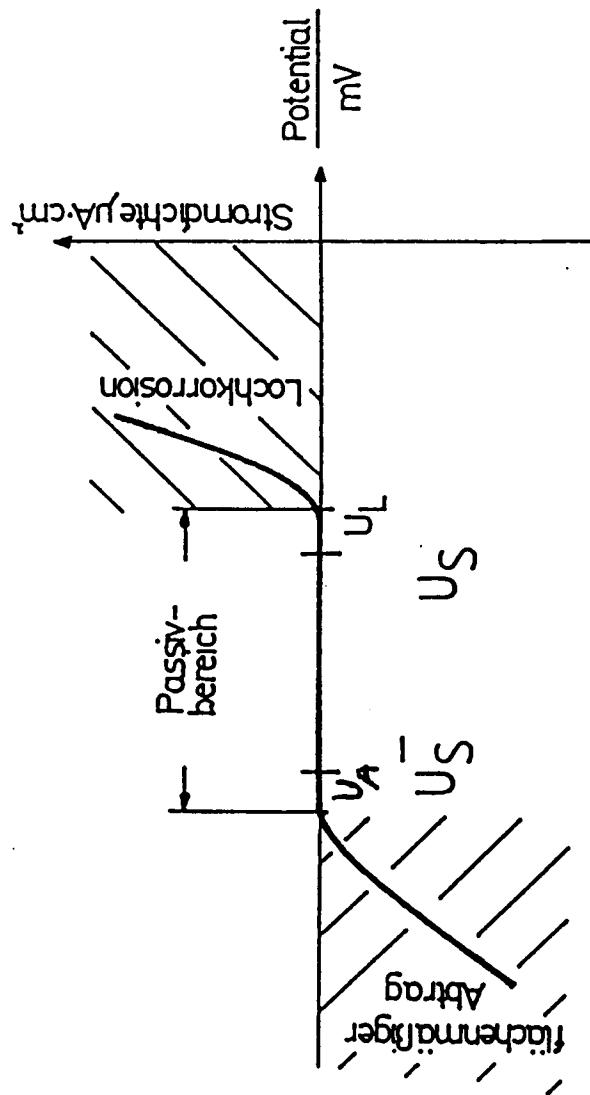
40

45

50

55

FIG. 1



Stromdichte-Potential-Diagramm

FIG. 2

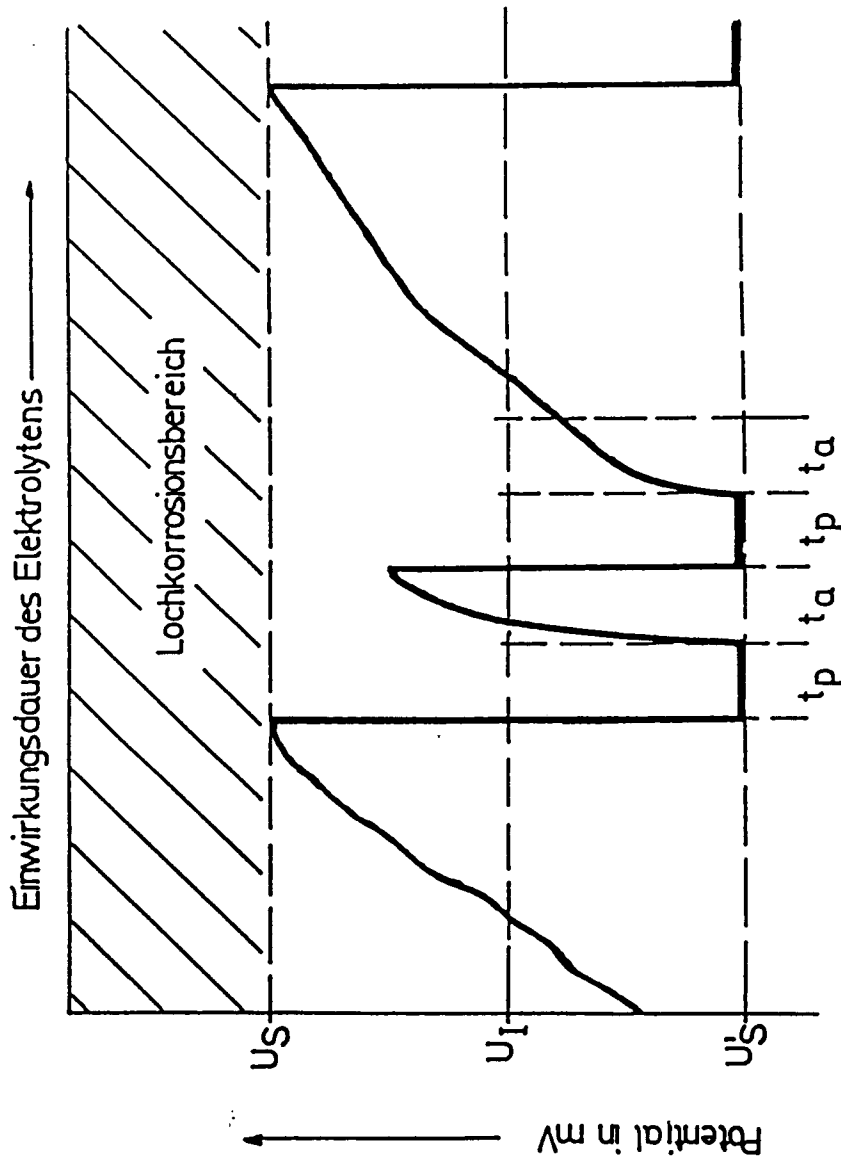


FIG. 3

Potential-Zeit-Verlauf