

MITTEILUNGEN DES FACHVERBANDES KATHODISCHER KORROSIONSSCHUTZ E.V.

E 13001 F

September 2000

Nr. 37

Gebrauch und Instandhaltung von Kupfer-Kupfersulfatelektroden

Fachreferat gehalten von Herrn Ing. Klaus Walther, Berlin, anlässlich der Jahrestagung des Fachverbandes
am 6 und 7. April 2000 in Fulda. Teil 2

Wenn der Erdboden um eine Dauerbezugselektrode (DBE) austrocknet, steigt ihr Widerstand gegen „ferne Erde“ an. Es kommt zu einem Potentialanstieg (gegen 0) sowohl bei tragbaren Meßgeräten, als auch bei Fernüberwachungsanlagen. Dieser Effekt kann durch den Einsatz von sehr hochohmigen Meßgeräten minimiert werden.

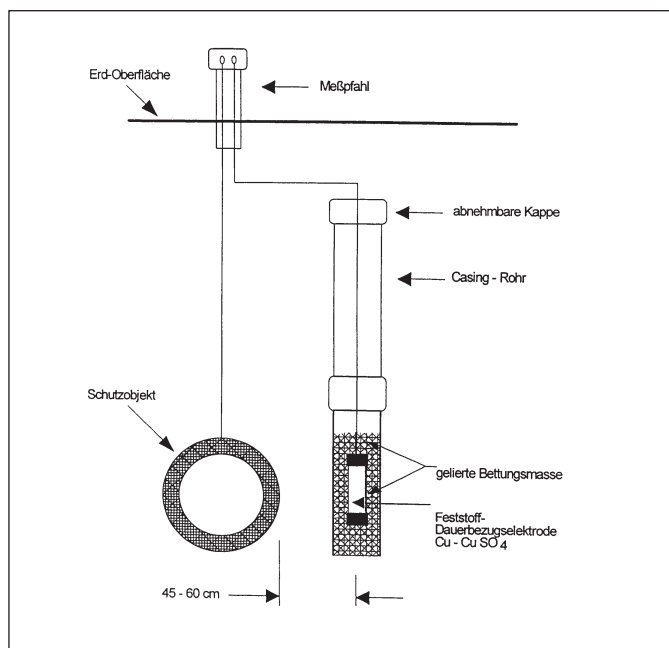
Der Widerstand der Referenzelektrode gegen das Schutzobjekt kann mit einer Meßbrücke (z. B. Gossen-Brücke) gemessen werden.

Das setzt voraus, daß der Instrumenten-Widerstand und der DBE-Widerstand zusammen, wesentlich höher als der Restwiderstand im Meßkreis ist. Zum Beispiel Meßkabelwiderstände oder der Widerstand des Schutzobjektes gegen „ferne Erde“ was fast immer der Fall ist.

Wirkliches Potential = gemessenes Potential $\times \frac{\text{Instr.-Widerst.} + \text{DBE Widerst.}}{\text{Instrumenten-Widerstand}}$

Beispiel: Anzeige: -1 500 mV
DBE-Widerstand: 5 000 Ω
Instrument-Widerstand: 1 M Ω

Korrektur: $-1500 \text{ mV} \times \frac{1000000 \Omega + 5000 \Omega}{1000000 \Omega}$
 $= (-1500 \text{ mV} \times 1,005)$
 $= -1507,5 \text{ mV}$



Bei sehr hohen Bodenwiderständen ist der Einbau der DBE in ein Casingrohr zu empfehlen. Das Casingrohr wird mit gelierter Bettungsmasse gefüllt und vermindert so den Ausbreitungswiderstand der Elektrode.

Die von einer elektrochemischen Meßelektrode angezeigten Potentiale sind stark von der Umgebungstemperatur der Elektrode abhängig. Da bei einer Kalibrierung von Meßelektroden die gemessene Spannung auf die Standard-Wasserstoffelektrode (0-Punkt der Spannungsreihe) als Bezugselektrode umgerechnet werden muß, gibt die nachstehende Tabelle einen Überblick über die Potentialschwankungen in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur.

Veränderung der Standardspannung U_B in Abhängigkeit von der Temperatur

Cu/CuSO₄ - 1 mV/°C
Hg/Hg₂Cl₂/KCl - ~ 0,64 mV/°C
Ag/AgCl/KCl - ~ 0,60 mV/°C

Temperatur t °C	U_B Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl		U_B Ag/AgCl/KCl		
	gesättigt	1 mol/l	3 mol/l	3,5 mol/l	gesättigt
	Standardspannung U_B mV				
0	260	249	224	222	221
5	257	247	221	219	216
10	254	244	217	215	212
15	251	242	214	212	207
20	248	239	211	208	202
25	244	236	207	204	197
30	241	233	203	200	192
35	238	230	200	195	187
40	234	227	196	191	181
45	231	224	192	187	176
50	227	221	188	182	171

Standardspannungen U_B einiger Bezugselektroden, gerundet auf 1 mV

Messung der Potentialdrift von Referenzelektroden infolge der Stromaufnahme

Hintergrund

Alle Referenzelektroden werden polarisieren, wenn ein Stromfluß im Meßkreis auftritt. Die Spezifikationen der Referenzelektroden enthalten normalerweise Höchstwerte über die zulässige Strombelastung für eine spezifizierte Potentialdrift, z. B. 10 mV bei 3 μ A.

Diese Drift für einen vorgegebenen Stromfluß kann gemessen werden. Die Aufmerksamkeit bei dieser Messung ist besonders auf das Messen der kleinen Ströme zu lenken.

Sie wird realisiert, in dem die Messung über den Spannungsfall eines 1000 Ω Widerstandes erfolgt.

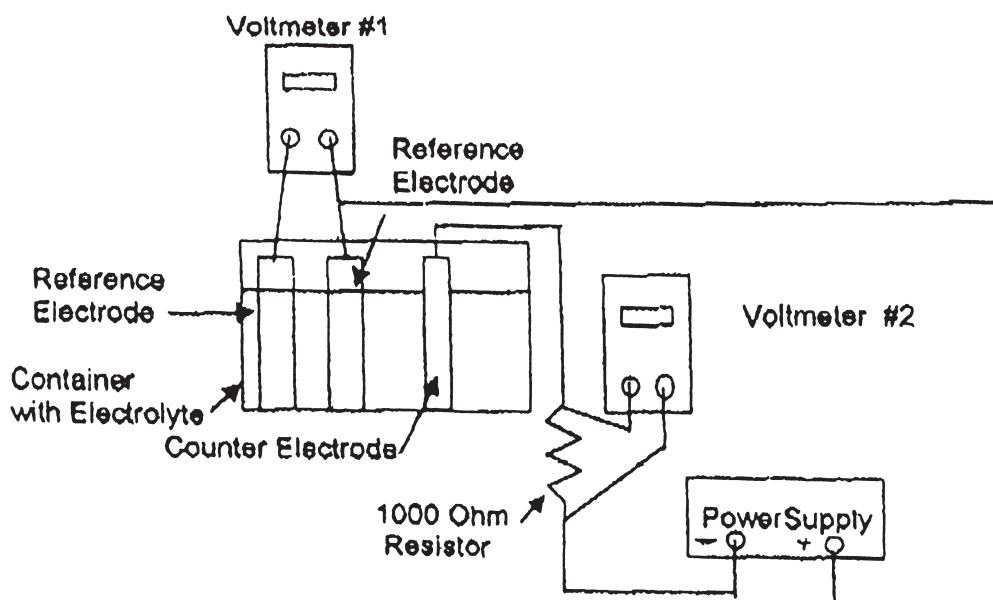
Die Potentialdrift resultierend aus dem Stromfluß – wird durch den Vergleich mit einer Referenzelektrode gemessen, die einen sehr kleinen Stromfluß in dem Meßkreis erzeugt. Hierzu wird ein sehr hochohmiges Voltmeter (10 $M\Omega$) oder noch höher benutzt.

Erforderliche Meßgeräte:

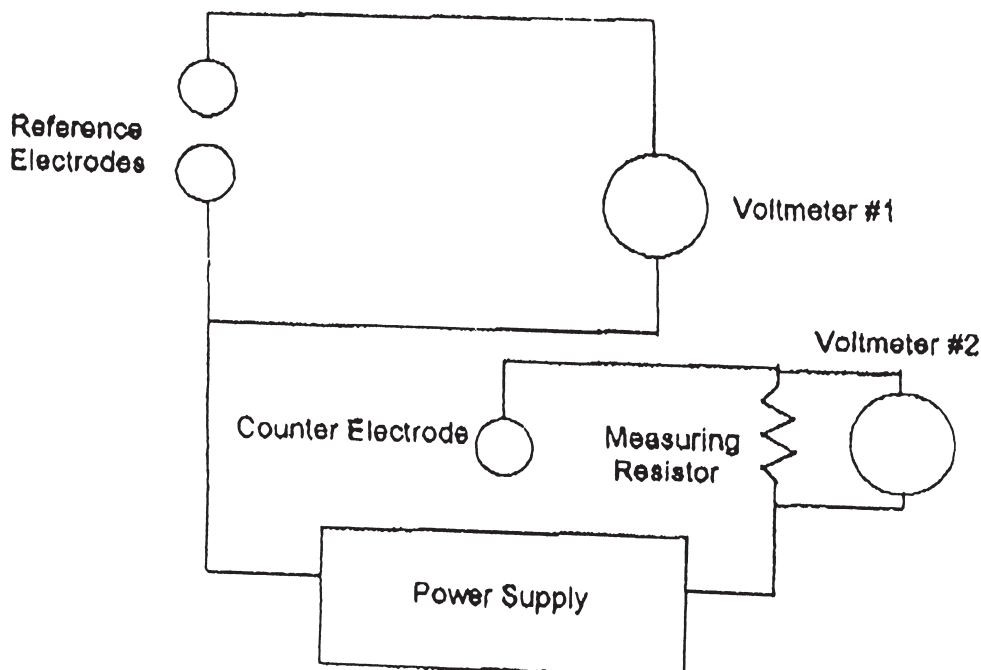
- 2 Referenzelektroden
- 1 Gegenelektrode aus Stahl
- 2 hochohmige Voltmeter (Eingangswiderstand > 10 $M\Omega$)
- 1 Plastik oder Glasbehälter groß genug zur Aufnahme der beiden Referenzelektroden und der Gegenelektrode
- Elektrolyt, um die Referenzelektroden und die Gegenelektrode im Behälter zu bedecken. Der Widerstand des Elektrolyten sollte < 1000 Ω x cm sein.
- Gleichstromerzeuger oder 6 V Batterie mit 1 Amp. Leistung ist ausreichend. Einen 1000 Ω Widerstand mit 1 % Genauigkeit, mit einer Belastbarkeit von 0,5 Watt.
- Diverse Meßkabel

Testaufbau

Die Referenzelektrode und die Gegenelektrode werden in dem mit Wasser gefüllten Gefäß postiert. Referenz- und Gegenelektrode, Widerstand, Gleichstromquelle und Voltmeter, werden entsprechend dem Schaltbild verbunden.



Test Circuit



Testablauf

1. Füllen des Gefäßes mit Wasser, soweit bis die Gegenelektrode mindestens 80 mm mit Wasser bedeckt ist.

Die eingesetzten zu prüfenden Referenzelektroden müssen ebenfalls mit ihrem gesamten leitfähigen Teil ausreichend mit Elektrolyt überdeckt sein.

2. Einschalten von Voltmeter 1 und messen des Potentials zwischen den Referenz-Elektroden.

Geben Sie dem Potential Zeit, sich soweit zu stabilisieren, bis die Schwankung nicht mehr als 5 mv pro Minute beträgt.

Notieren Sie die danach die stabile Potentialanzeige.

3. Einschalten von Voltmeter 2 und dem Gleichstromerzeuger. Stellen Sie die vom Hersteller angegebene Stromstärke ein.

Ein Spannungsfall von 1 mV über dem Widerstand, ist gleich 1 μA Stromfluß im Meßkreis.

4. Lesen Sie die Potentialdifferenz am Voltmeter 1 während des fließenden Stromes, – unter Beachtung von Punkt 2 – ab.

5. Lassen Sie die Stromquelle eingeschaltet und regulieren Sie in regelmäßigen Abständen nach, um die vom Hersteller angegebene Stromstärke zu erhalten (Wieder unter Beachtung von Punkt 2)

Es wird empfohlen, die Potentiale am ersten Tag stündlich zu messen und zu Regulieren. Anschließend 2 x täglich, über eine Gesamtzeit von einer Woche.

Fehler bei der Potentialmessung mit einer Dauerbezugselektrode

Jede DBE wird durch den Meßstrom belastet.

Die Höhe der Belastung hängt sowohl von der Größe der DBE als auch von dem inneren Widerstand (pro Volt) des Meßgerätes ab.

Da häufig Zeiger-Voltmeter in Gleichrichterschranken als Potentialmeßgeräte eingesetzt werden, kommt es dabei fast immer zu verfälschten Meßergebnissen.

Da hochohmige Zeigerinstrumente sehr teuer sind, werden meist übliche Schalttafeleinbauinstrumente eingebaut, die im Vergleich zu modernen tragbaren Voltmetern – mit einem inneren Widerstand von 10 $\text{M}\Omega$ pro Volt – teilweise erhebliche Abweichungen, von einigen hundert Millivolt, anzeigen.

Da die Hersteller von DBE meist keine Angaben über die Höhe der Strombelastbarkeit ihrer Erzeugnisse machen, sollte man von dem Erfahrungswert 10 – 15 μA Belastbarkeit während einer normalen Potential-Kontrollmessung (15 Sek.) ausgehen. Sollte aber häufiger getaktet werden müssen (60 Sek.) darf die Belastung der Elektrode nur noch 3 μA betragen.

Bei Fernüberwachungsanlagen mit permanenter Verbindung zur DBE muß der innere Widerstand 20 $\text{M}\Omega$ sein, d.h. eine Dauerbelastung von ca. 0,1 μA stattfinden.

Nachstehende Tabelle zeigt die Belastung einer DBE, in Abhängigkeit – von dem inneren Widerstand pro Volt – eines Zeigerinstrumentes.

Annahme:

Einschaltpotential am Schutzstromgerät	-2,5 Volt
Einschaltpotential am Ende der Rohrleitung	-1,5 Volt

$$\frac{U (\mu\text{V})}{R (\Omega)} = I (\mu\text{A})$$

$\frac{2.500.000}{10.000} = 250$	$\frac{1.500.000}{10.000} = 150$
----------------------------------	----------------------------------

$\frac{2.500.000}{50.000} = 50$	$\frac{1.500.000}{50.000} = 30$
---------------------------------	---------------------------------

$\frac{2.500.000}{100.000} = 25$	$\frac{1.500.000}{100.000} = 15$
----------------------------------	----------------------------------

$\frac{2.500.000}{1.000.000} = 2,5$	$\frac{1.500.000}{1.000.000} = 1,5$
-------------------------------------	-------------------------------------

$\frac{2.500.000}{10.000.000} = 0,25$	$\frac{1.500.000}{10.000.000} = 0,15$
---------------------------------------	---------------------------------------

$\frac{2.500.000}{20.000.000} = 0,125$	$\frac{1.500.000}{20.000.000} = 0,075$
--	--

Moderne Impedanzwandler mit galvanischer Trennung lösen das Problem.

Die Hersteller von Schutzstromgleichrichtern können weiterhin handelsübliche preiswerte Voltmeter verwenden. Vorhandene Anlagen können nachgerüstet werden.

Die Eingangsimpedanz von 20 $\text{M}\Omega$ löst dieses Problem selbsttätig.

Eine falsche Polung gibt es nicht mehr, alle Werte zwischen +4 Volt und -4 Volt werden korrekt angezeigt.

Die Genauigkeit liegt bei etwa 0,7% vom Skalenendwert.

Einfluß der Impedanz von Meßgeräten auf die Funktion von Referenz-Elektroden

Die Impedanz (oder der innere Widerstand pro Volt) eines Meßgerätes, zur Auswertung des Potentials einer Referenz-Elektrode hat einen großen Einfluß auf die Langzeitstabilität und die Lebenserwartung der Elektrode. Wenn die Meßgeräteimpedanz zu gering ist, werden sich zwei generelle Effekte ereignen:

1. Ein Meßfehler durch direkte Verbindung des Meßgerätes mit dem Meßkreis

2. Eine Polarisation der Referenz-Elektrode

- zu 1. Der angezeigte Meßfehler auf dem Instrument resultiert aus dem Spannungsabfall zwischen Rohrleitung und DBE.

Das wird durch den Schaltplan Nr.1 deutlich. Aus nachstehender Gleichung kann man ersehen, daß

$$U_M \approx (U_{SE} - U_{REF})$$

nur erreicht wird, wenn R_M (Meßgerät-Impedanz) wesentlich größer ist, als alle anderen Widerstände im Meßkreis zusammen.

In den meisten Fällen ist die Summe aller Widerstände im Meßkreis in der Größenordnung von einigen Hundert bis einigen Tausend Ohm. Aber wenn ein Meßgerät eine Impedanz von z.B. 20 MΩ oder mehr hat, wird es einen Meßfehler von nur wenigen Prozenten liefern. Man kann dann praktisch sagen, daß

$$U_M = (U_{SE} - U_{REF})$$

ist.

zu 2. Der zweite Fehler der sich einstellt, ist die Polarisation der DBE. Sie erfolgt wenn ein Meßgerät mit einer Impedanz von 5 MΩ oder weniger verwendet wird, um das Potential der Rohrleitung zu messen.

Das Meßgerät mit kleiner Impedanz erlaubt dem Strom im Meßkreis zu fließen und damit die DBE zu polarisieren.

Jeder Strom der über eine Metall/Elektrolytgrenze fließt, wird das Potential über diese Grenze verschoben. Diesen Effekt nennt man Polarisation. Dieser Effekt dauert solange an, wie der Strom fließt.

Für Cu-CuSO₄ DBEs beträgt der Strombedarf für eine Potentialverschiebung von 10 mV nur einige wenige µA.

Das bedeutet – bei dem Gebrauch von einem Meßgerät mit geringer Impedanz – daß alle Messungen immer „Verdächtig“ und bestimmt nicht richtig sind. Infolgedessen muß die erforderliche Impedanz – um die o.g. Auswirkung zu vermeiden und einwandfreie Meßergebnisse zu garantieren – mindestens 10 MΩ betragen.

Ein Meßgerät mit einer Eingangsimpedanz von 20 MΩ, ist ein verbreiteter Standard für Potentialmessungen.

Bemerkung

Bei beiden Effekten „Fehler im Meßstromkreis“ und „Polarisation der DBE“

– durch Gebrauch von einem Meßgerät mit geringer Impedanz – wird die DBE zu einem normalen Potential zurückkehren, solange die Perioden mit einer hohen Meßstrombelastung kurz sind.

Die Gewohnheit, eine ständige Verbindung der DBE mit einem Meßgerät geringer Impedanz, z.B. im Schutzstromgerät, oder im Meßpfahl herzustellen, wird die DBE mit Sicherheit zerstören.

Viele Schutzstromgeräte haben deshalb einen Druckknopf-Kontaktschalter eingebaut, der zum Ablesen der Potentialanzeige gedrückt werden muß. Beim Loslassen des Druckknopfes wird die DBE sofort wieder vom Stromkreis abgetrennt.

Demzufolge wurde oft die Frage gestellt: „Was passiert eigentlich in einer DBE, wenn sie ständig von Strom durchflossen wird?“

Das endgültige Ergebnis ist das, daß die DBE fortlaufend in ihrer Stabilität zurückgeht, bis es zum Totalausfall kommt.

In dem Bemühen dies zu untermauern, ist die folgende Erklärung zu verstehen:

Das stabile Potential einer DBE kommt durch eine reversible elektrochemische Reaktion zustande, die an der Oberfläche des Diaphragmas der DBE stattfindet.

Bei einer Cu-CuSO₄ DBE z.B. nach der Formel



Das Potential dieser Reaktion (die Spannung der produzierten Elektronen) ist nur abhängig von der Reinheit des Kupferelementes und der Konzentration der Kupferionen in der Lösung um das Kupferelement.

Die Konzentration der Kupferionen in der Lösung - um das Kupferelement – in einer Cu-CuSO₄ DBE, wird durch eine permanent vorhandene gesättigte Lösung in der DBE aufrecht erhalten.

Fortsetzung in Folge 38

Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e.V.
Postfach 6004, 73717 Esslingen
PVSt., DPAG, Entgelt bezahlt

E 13001

Impressum: Die Mitteilungen des Fachverbandes Kathodischer Korrosionsschutz e.V. werden vom Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e.V., Sitz Esslingen a. N., Postfach 6004, 73717 Esslingen, Telefon (07 11) 91 99 27 20, Telefax (07 11) 91 99 27 77 herausgegeben und erscheinen vierteljährlich. Der Bezugspreis ist durch den Mitgliedsbeitrag abgegolten. Für den Inhalt verantwortlich: Hans J. Spieth, Postfach 6050, 73717 Esslingen. Redaktion: Dipl.-Phys. W. v. Baeckmann, Essen, Hans J. Spieth, Esslingen. Für namentlich gekennzeichnete Beiträge trägt der Verfasser die Verantwortung. Nachdruck mit Quellenangabe und Übersendung von zwei Belegexemplaren erwünscht.

Studiengang Korrosionsschutztechnik

Diplom-Zusatzstudium Korrosionsschutztechnik in Iserlohn

Ziel: Vermittlung grundlegender Kenntnisse der Werkstoffkorrosion und der Auswahl problemangepasster Schutzmaßnahmen.

Umfang: 3 Semester als Vollzeitstudium (Variante 1) oder 6 Semester als berufsbegleitendes Teilzeitstudium (Variante 2).

Abschluß: Diplom-Ingenieur/in (FH) der Fachrichtung Korrosionsschutztechnik.

Voraussetzung: Abgeschlossenes ingenieur- oder naturwissenschaftliches Studium.

Beginn: Immer im Wintersemester. Nächste Einschreibung: bis Anfang Oktober 2000.

Vorteile:

- Hohe Flexibilität; Vollzeitstudierende können bei Berufsaufnahme jederzeit in die berufsbegleitende Studiervariante 2 wechseln.
- Blockveranstaltungen (Dauer: 1–2 Wochen) zu den Studienmodulen erleichtern die Studiervariante 2 als berufliche Weiterqualifizierung.
- In der Diplomarbeit können auf Wunsch auch Korrosionsprobleme des Arbeitgebers gelöst werden.

Prof. Feser und Prof. Schmitt vom Labor für Korrosionsschutztechnik an der MFH Iserlohn helfen dabei. Besuchen Sie unsere Internet-Adresse www.fbp.mfh-iserlohn.de/Labore/KST/index/html.

- Ausgezeichnete Berufsaussichten: Korrosionsschutzingenieure haben ein breites Einsatzfeld. Derzeit viele offene Stellen.
- Option: Einbindung in das Experten-Netzwerk der GfKORR Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V., Frankfurt/Main.

Weitere Info: Märkische Fachhochschule Iserlohn
Studiengang Korrosionsschutztechnik
z.Hd. Frau E. Krekeler
Frauenstuhlgweg 31, D-58644 Iserlohn
Telefon und Fax: 023 71/566-148
e-mail: kst@mfh-iserlohn.de