

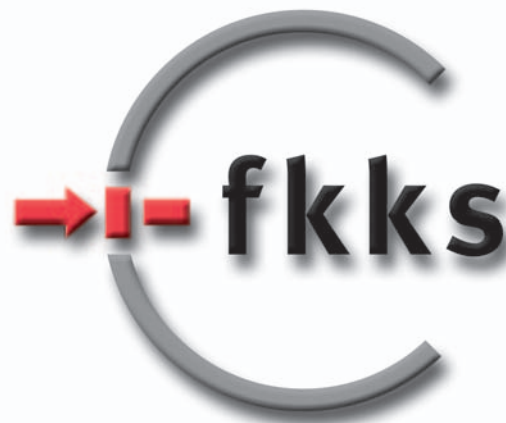
Die Mitteilungen

19. Jahrgang

Dezember 2006

Nr. 62

Impressum: Die Mitteilungen werden vom Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e. V., Sitz Esslingen am Neckar, Postfach 6004, 73717 Esslingen, Telefon (07 11) 91 99 27 20, Telefax (07 11) 91 99 27 77 herausgegeben und erscheinen vierteljährlich zum Quartalsende. Der Bezugspreis ist durch den Mitgliedsbeitrag abgegolten. Für den Inhalt verantwortlich: Dipl.-Ing. Klaus Horras, Wuppertal. Für namentlich gekennzeichnete Beiträge trägt der Verfasser die Verantwortung. Nachdruck mit Quellenangabe und Übersendung von zwei Belegexemplaren erwünscht.



Vorstand und Geschäftsführung des Fachverbandes Kathodischer Korrosionsschutz e. V. wünschen allen Mitgliedern und Freunden des Verbandes ein gesegnetes Weihnachtsfest und ein erfolgreiches Jahr 2007.

Inhalt

Titelbild: Chaotic Star Birth, Infrared Array Camera (IRAC), Courtesy NASA/JPL-Caltech

Materialabtrag bei wechselnder anodischer und kathodischer Beaufschlagung von Dipl.-Ing. U. Bette, Teil 2 **Seite 2**

Kuhn-Ehrenmedaille an Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Vesper verliehen

Seite 4

Materialabtrag bei wechselnder anodischer und kathodischer Beaufschlagung

von Dipl.-Ing. Ulrich Bette, Labor für Korrosionsschutz und Elektrotechnik der Technischen Akademie Wuppertal e. V., Teil 2

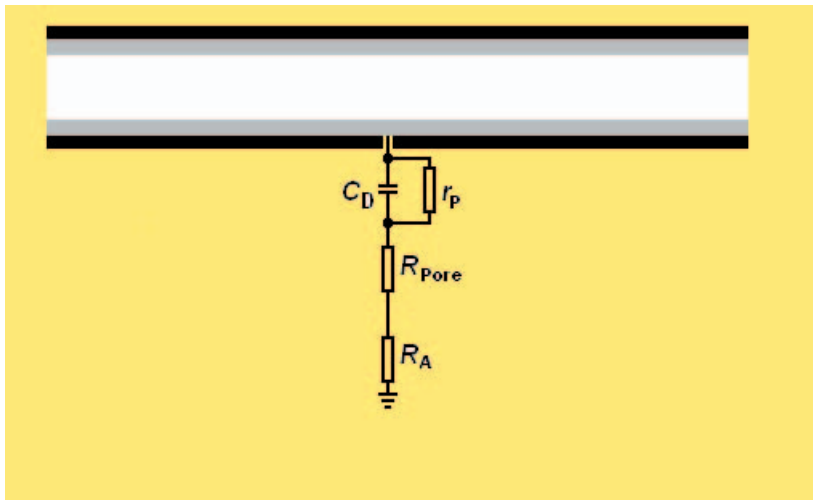


Bild 6: Ersatzschaltbild einer Fehlerstelle

Anschließend wird die Übertragungsfunktion durch elektrische Bauelemente nachgebildet. Die Übertragungsfunktion erhält man durch Anlegen eines definierten Eingangssignals, Messen des Ausgangssignals und Vergleich des Ausgangssignals mit dem Eingangssignal

Bild 6 zeigt das gebräuchliche Ersatzschaltbild einer Fehlerstelle. Hierin bedeutet C_D die spezifische Doppelschichtkapazität; r_p ist der spezifische Polarisationswiderstand, R_{Pore} der Längswiderstand der Pore in der Umhüllung und R_A der Ausbreitungswiderstand der Fehlerstelle. Im Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes [1] werden für die spezifische Doppelschichtkapazität Werte von 10 bis 100 $\mu\text{F cm}^{-2}$ und für den spezifischen Polarisationswiderstand Werte von 1 bis 1000 $\Omega \text{ cm}^2$ angegeben. Multipliziert man die spezifische Doppelschichtkapazität mit dem spezifischen Polarisationswiderstand, erhält man die zugehörige Zeitkonstante τ :

$$\tau = C_D \cdot r_p \quad (2)$$

Werden in Gleichung (2) die zuvor genannten Werte eingesetzt, so errechnet sich die Zeitkonstante zu $\tau = 10 \mu\text{s}$ bis $\tau = 0,1 \text{ s}$. Zunächst ist anzumerken, dass die Zeitkonstante unabhängig ist von der Größe der Fehlerstelle; zwar nimmt die Doppelschichtkapazität mit der Größe der Fehlerstelle zu, jedoch wird der Polarisationswiderstand entsprechend kleiner. Weiterhin ist aus der Elektrotechnik bekannt, dass ein Kondensator nach $5 \cdot \tau$ soweit entladen ist, dass die verbleibende Spannung kleiner ist als 1 % der Ausgangsspannung. Bezogen auf die oben beschriebenen Versuche folgt, dass die Polarisation nach 0,5 s abgebaut sein müsste, wenn das Ersatzschaltbild nach Bild 6 zugrunde gelegt wird. Die vorgenommenen Versuche zeigen jedoch, dass dies nicht zutrifft.

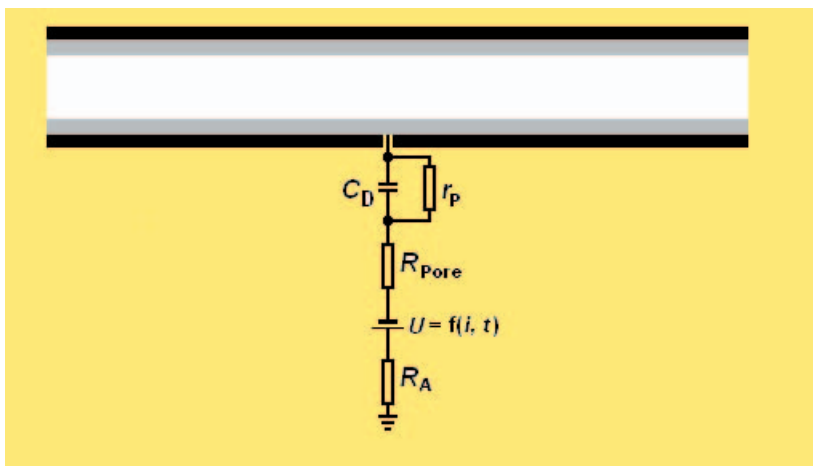


Bild 7: Erweitertes Ersatzschaltbild einer Fehlerstelle

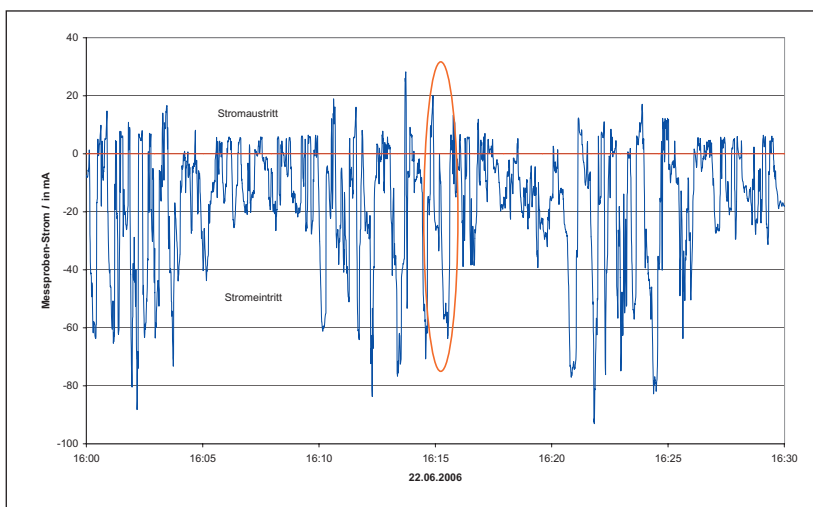


Bild 8: Messproben-Strom

Die längeren Depolarisationszeiten sind auf die so genannte Konzentrationspolarisation zurückzuführen. Bei den Laborversuchen handelte es sich um eine Anreicherung von OH^- -Ionen. Die Konzentrationspolarisation kann somit durch eine wiederaufladbare Zelle beschrieben werden, deren Spannung von der gespeicherten Ladungsmenge, also vom Strom i und der Stromeintrittsdauer t abhängt. Der ohmsche Innenwiderstand dieser Zelle ist gegenüber dem Längswiderstand der Pore und dem Ausbreitungswiderstand vernachlässigbar. Überträgt man diese Zusammenhänge auf das gebräuchliche Ersatzschaltbild, so erhält man das in Bild 7 dargestellte erweiterte Ersatzschaltbild einer Fehlerstelle. Während des Stromeintritts, d. h. während der kathodischen Phase wird eine gewisse Ladungsmenge in der Zelle gespeichert, wodurch das Potential negativer wird (Polarisation). Bei Stromaustritt wird die gespeicherte Ladungsmenge wieder entnommen

(Depolarisation). Erst wenn die Zelle vollständig entladen ist und weiterhin Strom austritt, erfolgt Korrosion.

Es wird vermutet, dass hierbei folgende elektrochemische Vorgänge ablaufen: Die Anreicherung von OH⁻-Ionen während des Stromeintritts führt zu einer Erhöhung der Wandalkalität (Polarisation), so dass der Stahl passiv wird. Bei Stromaustritt werden am passiven Stahl O₂ und H⁺ entwickelt. Die anodisch erzeugte Säure wird zunächst durch die Wandalkalität neutralisiert (Verbrauch von OH⁻-Ionen: Depolarisation), so dass Korrosion erst dann möglich ist, wenn der Alkalitätsvorrat an der Stahloberfläche aufgebraucht und der Stahl in den aktiven Zustand übergegangen ist.

Messungen an einer streustrombeeinflussten Gasleitung

Die untersuchte Gasleitung unterquert eine Stadtbahntrasse. Direkt unter einem Gleis wurde neben der Rohrleitung eine Messprobe eingebaut, so dass sowohl der über die Messprobe fließende Strom als auch das Potential mit der eingebauten Bezugselektrode gemessen werden konnte. Die Messungen wurden mit einem Datenlogger vorgenommen, dessen Messrate 2 Messungen je Sekunde betrug.

Im Bild 8 ist der über die Messprobe ein- und austretende Strom dargestellt. Wie hieraus zu ersehen ist, tritt aus der Messprobe wiederholt ein Strom aus. Die Stromaustrittszeiten betragen bis zu 20 s. Bild 9 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Messprobe/Boden-Potential und dem Messproben-Strom. Bei der verwendeten Messprobe befindet sich die Bezugselektrode ca. 1 cm neben der „Fehlerstelle“, so dass ein gewisser IR-Anteil mit gemessen wird. Aus Bild 9 ist zu ersehen, dass die Potentiale zum Zeitpunkt I = 0 zwischen -1170 mV und -1060 mV liegen und somit ein ausreichender Korrosionsschutz erzielt wird. Trotz des eingekoppelten, geringfügigen IR-Anteils sind auch die bei Stromaustritt aus der Messprobe gemessenen Potentiale negativer als -1000 mV.

Bild 10 zeigt den in Bild 8 rot markierten Bereich. Im Punkt 1 beträgt der aus der Messprobe austretende Strom 11 mA, er vergrößert sich auf 20 mA, Punkt 2. Anschließend nimmt der Strom ab; beim Nulldurchgang im Punkt 3 beträgt das Ausschaltpotential -1080 mV. Danach tritt ein Strom in die Messprobe ein; er steigt bis auf -34 mA an, Punkt 4, und geht dann wieder auf Null zurück, Punkt 5. Das Potential beträgt im Punkt 5 -1170 mV und ist aufgrund der erfolgten Polarisation um 90 mV negativer geworden. Der Stromeintritt in die Messprobe nimmt wieder zu und erreicht -64 mA, Punkt 6. Beim anschließenden Nulldurchgang beträgt das Ausschaltpotential -1180 mV. Es folgt ein Stromaustritt von bis zu 6,5 mA, Punkt 7. Infolge dessen wird das Potential wieder positiver und fällt im Nulldurchgang auf -1140 mV ab. Dieser Wert ist aber aufgrund der kürzeren Stromaustrittsdauer negativer als der im Punkt 3.

Die Aufzeichnungen an der Messprobe bestätigen somit die aus den Laborversuchen getroffene Aussage, dass bei

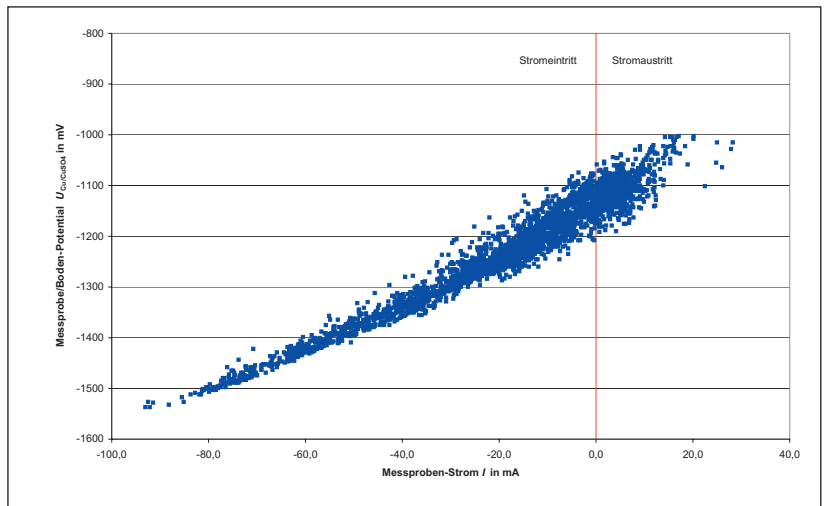


Bild 9: Zusammenhang zwischen Messprobe/Boden-Potential und Messproben-Strom

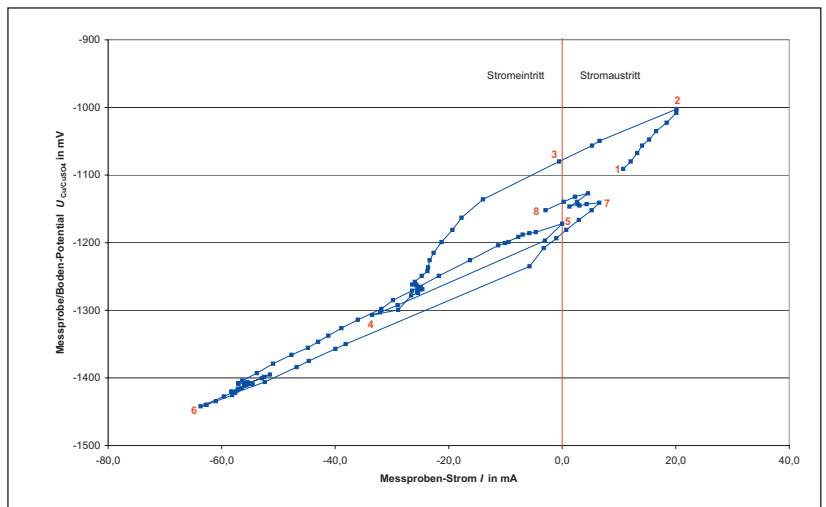


Bild 10: Zusammenhang zwischen Messproben/Boden-Potential und Messproben-Strom des im Bild 8 rot markierten Bereiches

Stromaustritt zunächst Polarisation abgebaut wird und noch kein Materialabtrag erfolgen kann, weil zu allen Zeiten ein ausreichend negatives Potential vorhanden ist.

Fazit

Die Feststellung, dass bei wechselnder anodischer und kathodischer Beaufschlagung der Materialabtrag geringer ausfällt als erwartet, kann durch das erweiterte Ersatzschaltbild einer Fehlerstelle um eine aufladbare Zelle beschrieben werden. Ein aus einer Stahloberfläche austretender Strom führt erst dann zu einem Materialabtrag, nachdem die kathodisch erzeugte Polarisation vollständig abgebaut wurde.

Die Erweiterung des Ersatzschaltbildes führt aber gleichzeitig zu der Frage, ob es allgemein gültig ist und auch bei Wechselstromkorrosion angewendet werden kann. Die ersten Untersuchungen hierzu ermutigen, in diese Richtung weiter zu forschen. Die Bilder 11 und 12 zeigen

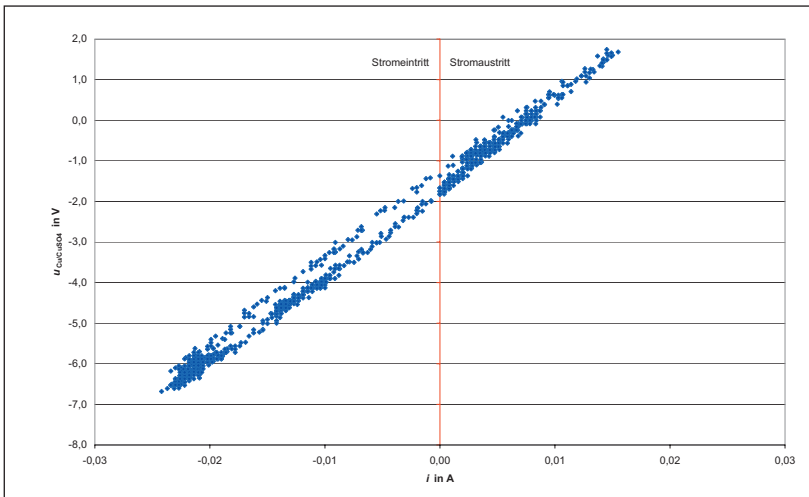


Bild 11: Zusammenhang zwischen Messprobe/Boden-Potential und Messproben-Strom bei Wechselspannungsbeflussung $f = 16,7 \text{ Hz}$

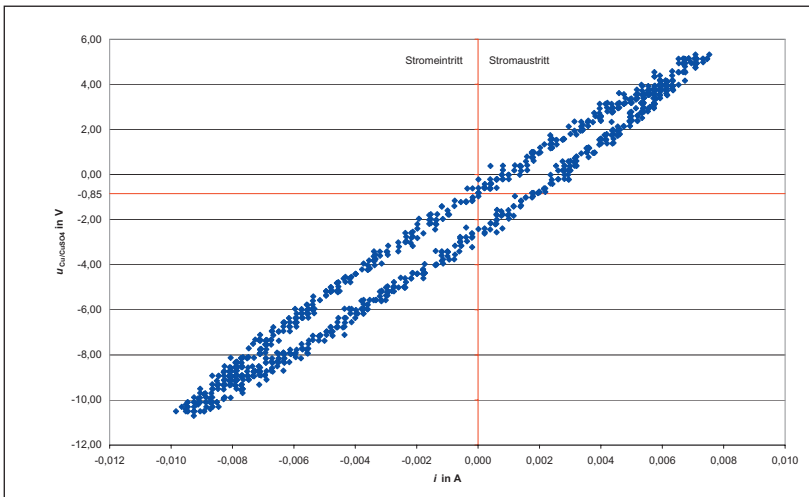


Bild 12: wie Bild 11, allerdings $f = 50 \text{ Hz}$

als Beispiel die Zusammenhänge zwischen den oszillografierten Messprobe/Boden-Potentialen und Messproben-Strömen. Betrachtet man die Potentiale bei $i = 0$ ist in beiden Bildern festzustellen, dass die Ausschaltpotentiale negativer sind, wenn der Übergang vom Stromeintritt zum Stromaustritt erfolgt. Beim Übergang vom Stromaustritt zum Stromeintritt sind die Potentiale aufgrund der stattgefundenen Depolarisation positiver.

Im Bild 11 beträgt das positivste Ausschaltpotential -1240 mV , d. h. dass dort ein ausreichender Korrosionsschutz besteht.

Im Bild 12 bewirkt der Stromaustritt eine so starke Depolarisation, dass sich das Ausschaltpotential auf -220 mV verschiebt und somit ein ausreichender Schutz nicht mehr gegeben ist, so dass Wechselstromkorrosion möglich ist. Wegen der vorangegangenen Polarisation ist der Materialabtrag aber wesentlich kleiner als aufgrund der anodischen Strom-Zeit-Fläche zu vermuten ist.

Darüber, dass der so genannte Stromausbeutefaktor bei Wechselstromkorrosion wesentlich kleiner ist, wurde in der Literatur mehrfach berichtet.

Literatur

- [1] v. Baeckmann, W.; Schwenk, W.: Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999



Kuhn-Ehrenmedaille an Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Vesper verliehen

Anlässlich der Jahreshauptversammlung 2006 des Fachverbandes Kathodischer Korrosionsschutz e.V. am 20. und 21. November 2006 wurde im Rahmen des größten gasfachlichen Branchentreffens, der gat 2006 am 21. und 22. November 2006 in Essen, die vom Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e.V. gestiftete und vom Präsidenten des DVGW verliehene Kuhn-Ehrenmedaille an Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Vesper verliehen.