(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 20 035 T2** 2008.01.17

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 373 862 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 20 035.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/09608**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 715 224.8**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/077615**
(86) PCT-Anmeldetag: **27.03.2002**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **03.10.2002**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2004**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **09.05.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.01.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***G01N 17/04*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

279061 P	**27.03.2001**	**US**
106427	**26.03.2002**	**US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
Southwest Research Institute, San Antonio, Tex., US

(72) Erfinder:
YANG, Lietai, San Antonio, TX 78249, US;
SRIDHAR, Narasi, San Antonio, TX 78256, US

(74) Vertreter:
Dehmel & Bettenhausen Patent- und Rechtsanwälte, 80331 München

(54) Bezeichnung: **SENSOR-ARRAY-VORRICHTUNG SOWIE EIN VERFAHREN ZUR ÜBERWACHUNG VON ELEKTROCHEMISCHER KORROSION**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft Sensoren zur Detektion von Korrosion in Metallen, und insbesondere einen Sensor mit einer Anordnung elektrochemischer Zellen für eine lokalisierte Korrosionsdetektion.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Korrosion ist ein natürlicher Prozess, der ein Metallatom M betrifft, das oxidiert wird, wodurch es ein oder mehrere Elektronen verliert und das Volumenmetall zurücklässt, $M \rightarrow M^{n+} + me^-$. Die verlorenen Elektronen werden durch das Volumenmetall zu einer anderen Stelle geleitet, wo sie eine reduzierbare Spezies, wie zum Beispiel gelöstes Gas oder ein positiv geladenes Ion G^+, das mit dem Volumenmetall in Kontakt steht reduzieren (das heißt, damit rekombinieren), $N + ne^- \rightarrow N^{n-}$ und $G^{m+} + me^- \rightarrow G$.

[0003] In der Ausdrucksweise der Korrosion wird die Stelle, wo Metallatome Elektronen verlieren als Anode bezeichnet, und die Stelle, wo Elektronen an die reduzierbare Spezies übertragen werden, als Kathode bezeichnet. Diese Stellen können auf der Metalloberfläche nahe nebeneinander oder abhängig von den Umständen weit entfernt angeordnet sein. Wenn die anodischen und kathodischen Stellen zusammenhängend sind, ist die Korrosion über der Oberfläche mehr oder weniger gleichmäßig. Wenn diese Stellen weit voneinander entfernt sind, korrodieren die anodischen Stellen lokal.

[0004] Ein Korrosionspfad ist im Wesentlichen ein Stromkreis, da ein Stromfluss zwischen den Kathoden- und Anodenstellen vorliegt. Damit ein Strom fließt, erfordert das Kirchhoffsche Gesetz, dass ein Kreis geschlossen ist, und das ein antreibendes Potential (oder Spannung) vorhanden ist. Ein Teil des Korrosionskreises ist das Basismetall selbst; der Rest des Kreises liegt in einer äußerlichen leitenden Lösung vor (das heißt als ein Elektrolyt), der mit dem Metall in Kontakt stehen muss. Dieser Elektrolyt dient dazu, die oxidierten Metallionen von der Anode wegzunehmen, und eine Reduktionsspezies (andere nicht-metallische Atome oder metallische Ionen) der Kathode zuzuführen. Sowohl die Kathoden- als auch Anodenstellen sind in einen Elektrolyten eingetaucht, damit der Korrosionskreis vervollständig ist.

[0005] In korrodierenden Systemen können Potentialgradienten durch eine Anzahl von Mechanismen erzeugt werden. Diese umfassen Differenzen in der freien Energie oder den elektrochemischen Bezugspotentialen für unterschiedliche Reaktionen und Gradienten in der Konzentration geladener Spezies in der Lösung. Wenn zwei unterschiedliche Potentiale zeigende Elektroden elektrisch verbunden werden, fließt ein Strom in dem äußerlichen Kreis.

[0006] Es gibt verschiedene Ansätze zur Überwachung der Korrosion; elektrochemische Ansätze beruhen auf den vorstehend beschriebenen elektrochemischen Korrosionsprinzipien und der Messung der Potentiale oder Ströme, um den Korrosionsschaden zu überwachen.

[0007] Ein Ansatz zur Überwachung von Korrosion ist ein elektrisches Rauschverfahren, welches Elektroden nutzt, um elektrochemisches Rauschen aufgrund lokalisierter Korrosion zu detektieren. Dieses Verfahren wurde unter Verwendung nur eines einzigen Paares nahezu identischer Großelektroden und Messen des Stromrauschens zwischen den zwei Elektroden implementiert. Bei zwei großen Elektroden kann jede eine Anzahl anodischer Bereiche und eine Anzahl kathodischer Bereiche aufweisen, was zu der Möglichkeit führt, dass kein Strom zwischen den zwei Elektroden fließt. Im Allgemeinen ist das Gesamtstromrauschen nicht gut für die Anzeige einer Korrosionsrate an einer speziellen Stelle des Metalls geeignet.

[0008] Das U.S. Patent Nr. 6,132,593 von Tan, mit dem Titel "Method and Apparatus for Measuring Localized Corrosion and Other Heterogeneous Electrochemical Processes" beschreibt eine Mehrfachsensorelektrode und ein elektrochemisches Verfahren zum Messen lokalisierter Korrosion und anderer heterogener elektrochemischer Prozesse, das eine Anzahl von Drahtträgern aufweist. Diese Mehrfachsensorelektrode simuliert eine herkömmliche einteilige Elektrodenoberfläche. Messungen werden durchgeführt, indem ein Amperemeter mit Null Widerstand zwischen einem Anschluss eines ausgewählten Drahtes und den verbundenen Anschlüssen aller anderen Drähte eingeführt wird. Mehrere Messungen liefern eine Stromverteilungskarte der elektrischen Reaktionen auf der Kontaktoberfläche der Elektrode.

[0009] Wenn es nicht praktikabel ist, die interessierende Komponente direkt selbst zu testen, können getrennte Sensoren in derselben Umgebung installiert werden. Diese Sensoren testen eine Probe aus demselben Material wie die interessierende Komponente und können von der Hauptkomponentenstruktur entfernt sein und im Detail untersucht werden. Die Verwendung vorn derartigen Sensoren ermöglicht die Messung einer Korrosionsbeschädigung in einer gut gesteuerten Weise über einen begrenzten Sensorbereich.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein elektrochemischer Korrosionssensor, der mehrere Kanäle mit Ausgangssignalen für ein mehrkanaliges Voltmeter bereitstellt, wobei der Sensor eine Anord-

nung von im Wesentlichen ähnlich aufgebauten metallischen Elektroden aufweist, die so angeordnet sind, dass jede Elektrode einen Oberflächenbereich besitzt, der so betrieben werden kann, dass er einer Korrosionsstelle ausgesetzt wird, und so, dass jede Elektrode elektrisch von anderen Elektroden isoliert ist, wobei mehrere von den Elektroden als Anoden betrieben werden können und mehrere von den Elektroden als Kathoden betrieben werden können und dadurch gekennzeichnet, dass eine gemeinsame elektrische Verbindung jede Elektrode über einen entsprechenden Widerstand mit einem gemeinsamen elektrischen Verbindungspunkt verbindet, so dass ein Spannungsausgangssignal jeder Elektrode über ihren Widerstand gemessen werden kann, wobei die gemeinsame elektrische Verbindung die Elektroden so verbindet, dass deren Oberflächen kollektiv ein einzelnes Metallstück simulieren, wenn es Korrosion unterliegt. Die elektrischen Verbindungen ermöglichen eine Spannungsmessung für jede Elektrode über den dieser Elektrode zugeordneten Widerstand.

[0011] Der Sensor kann eine Basis aufweisen, die die Elektroden in einer solchen Weise unterstützt, dass eine freiliegende Oberfläche jeder Elektrode einer Oberfläche der Basis ausgesetzt ist. In einer Ausführungsform ist die Basis in den metallurgischen Eigenschaften mit der Vorrichtung oder dem interessierenden Teil identisch. Jede Elektrode wird auf dieser Basis so montiert, dass sie elektrisch von der Basis isoliert ist.

[0012] Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zum Überwachen der Korrosion eines interessierenden Materials, mit den Schritten: Platzieren einer Anordnung von Elektroden (**31**) in einer korrosiven Umgebung, wobei die Elektroden (**31**) aus dem interessierenden Material hergestellt sind, jede Elektrode eine dem interessierenden Material ausgesetzten Oberflächenbereich hat und elektrisch von allen anderen Elektroden isoliert ist;
Verbinden jeder Elektrode mit einem gemeinsamen elektrischen Potential (**34**);
und gekennzeichnet durch:
Verbinden jeder Elektrode (**31**) mit einem Kanal eines mehrkanaligen Voltmeters über einen jeder Elektrode (**31**) zugeordneten Widerstand (**32**);
Messen der Spannung bei jedem Kanal; und
Berechnen eines Korrosionswertes auf der Basis der Ergebnisse des Messschrittes.
Zusätzliche Ausführungsformen der Erfindung werden hierin beschrieben.

[0013] Ein Vorteil der Erfindung besteht darin, dass der Sensor ein Volumenmetall simuliert, das einer Korrosion unterliegt. Er ist für die Überwachung lokalisierter Korrosion metallischer Materialien in verschiedenen Industrien wie zum Beispiel den Chemie-, Öl- und Gas- und Energieerzeugungs-Industrien nützlich. Er kann sowohl für Feld- als auch Laboranwendungen eingesetzt werden.

[0014] Die Verwendung mehrerer Widerstände ermöglicht die Verwendung eines Voltmeters zum Messen des Stroms. Die Messung von Strömen unter Verwendung mehrerer Widerstände, wobei jeder von diesen permanent mit einer der Elektroden verbunden ist, erübrigt die Notwendigkeit eines Anschlusses und einer Trennung des Stromkreises zwischen der Elektrode und einer gemeinsamen Verbindung. Die Messung des Stroms aus jeder Elektrode beinhaltet lediglich die Verbindung/Trennung der Voltmeteranschlüsse zwischen den Widerständen. Daher stört der Sensor der vorliegenden Erfindung nicht den Korrosionsprozess während der Messung und liefert eine genaue Messung des Korrosionsstroms der an jeder Elektrode stattfindet.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0015] Fig. 1 stellt durch Korrosion in einer metallischen Oberfläche bewirkte Löcher ("Pits") dar.

[0016] Fig. 2 stellt dar, wie elektrisch isolierende Teile der Oberfläche die Durchführung elektrischer Messungen ermöglichen würden.

[0017] Fig. 3 stellt einen Sensor gemäß der Erfindung dar.

[0018] Fig. 4 stellt dar, wie die Stromwerte aus der Elektrode das Ausmaß einer Korrosion anzeigen.

[0019] Fig. 5 stellt dar, wie Varianzen der Elektrodenausgangssignale zur Anzeige von Korrosion analysiert werden können.

[0020] Fig. 6 stellt eine alternative Ausführungsform der Erfindung dar.

[0021] Fig. 7 stellt eine zusätzliche alternative Ausführungsform der Erfindung dar.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0022] Fig. 1 stellt durch eine Korrosion in einer metallischen Oberfläche verursachte Löcher dar. Der anodische Bereich in jedem Loch erzeugt Metallionen und Acidität und gibt Elektroden an den kathodischen Bereich ab, wo eine Reduktion von Sauerstoff erfolgt. Zur Vereinfachung sind weitere Merkmale wie zum Beispiel Korrosionsprodukte nicht dargestellt.

[0023] Insbesondere beinhaltet der Prozess einer lokalisierten Korrosion die Erzeugung aktiver Korrosionsbereiche (Anoden), die über einen Abstand von nicht-korrodierenden Bereichen (Kathoden) getrennt sind. Bei dem anodischen Bereich wird das Metall zu

Metallionen unter Erzeugung von Elektronen wie nachstehend für Eisen und Chrom dargestellt, oxidiert. $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ $Cr(s) \rightarrow Cr^{3+} + 3e^{-}$

[0024] Die Metallionen reagieren mit Wasser, was als Hydrolysereaktion bezeichnet wird, um Wasserstoffionen zu erzeugen, was die Acidität der Lösung in der lokalisierten Korrosionsstelle erhöht. $Cr^{3} + 3H_2O = Cr(OH)_3 + 3H^{+}$

[0025] Die Erhöhung in der Acidität erhöht ferner die lokale Lösung und daher ergibt sich ein autokatalytischer Prozess daraus. An den kathodischen Bereichen werden die Elektronen durch die Kathodenhalbzellenreaktionen verbraucht, wie zum Beispiel: $O_2(g) + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}(aq)$ $2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_2(g)$ $Fe^{3+}(aq) + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}(aq)$

[0026] Auf einer realen metallischen Oberfläche gibt es viele anodische und kathodische Stellen in Verbindung mit Korrosion. Der Elektronenfluss zwischen diesen Stellen kann nicht direkt gemessen werden, da die Stellen über das Metallsubstrat kurzgeschlossen sind.

[0027] Fig. 2 stellt dar, wie elektrisch isolierende Teile die Messung des Elektronenstroms aus jedem anodischen Bereich oder in jeden kathodischen Bereich hinein ermöglichen würde. Derartige Messungen würden eine quantitative Anzeige des Beginns, der Zunahme oder der Abnahme einer lokalisierten Korrosion in einer Metalloberfläche ermöglichen. Theoretisch könnte das Metall in eine Anordnung kleiner Blöcke unterteilt werden, die voneinander durch einen Isolator getrennt und äußerlich miteinander verbunden sind. Das Ergebnis ist eine Anordnung identischer Blöcke, die an einer direkten Berührung untereinander gehindert sind, aber äußerlich miteinander verbunden sind, um ein größeres Metallstück zu simulieren. Für jeden Block steht die Integration des in einen gegebenen anodischen Bereich (oder aus einem kathodischen Bereich) fließenden Stroms über eine Zeitdauer zu dem Maß der Zunahme einer lokalen Korrosion an der Oberfläche des Blockes in Beziehung.

[0028] Fig. 3 stellt die Blöcke von Fig. 2 dar, wobei jeder Block durch eine Elektrode **31** dargestellt wird, die aus demselben Material wie das interessierende Material besteht. Jede Elektrode ist ein kleines Materialstück oder ein Draht mit einem dem Elektrolyten an der Unterseite einer Basis **33** ausgesetzten kleinen Oberflächenbereich. Die Elektroden **31** werden als eine feste Anordnung durch ein festes isolierendes Material dazwischen gelagert, welches eine isolierende Basis **33** ausbildet. Ein Beispiel eines geeigneten Isolierungsmaterials ist ein Epoxid. Weitere isolierende Materialien können gemäß Vorgabe durch die Umgebungsbedingungen wie zum Beispiel Temperatur und Druck verwendet werden.

[0029] Über der Isolationsbasis **33** ist jede Elektrode **31** mit einer elektrischen Leitung **35** verbunden. Gemäß Darstellung können in der Basis **33** eingekapselte Abschnitte jeder Elektrode **31** dicker oder dünner als Vorsprünge außerhalb der Basis **33** abhängig von Überlegungen wie zum Beispiel Haltbarkeit, Handhabungsbequemlichkeit oder Herstellung ausgeführt werden.

[0030] Ein kleiner Widerstand **32** ist zwischen jede Elektrode **31** und eine gemeinsame elektrische Verbindung **34** geschaltet. Der in oder aus jeder Elektrode fließende Strom kann durch den Spannungsabfall über den Widerstand **32** gemessen werden. Jedes Elektrodenausgangssignal wird an einen Kanaleingang eines (nicht dargestellten) Voltmeters geliefert und die Spannungsmessungen werden zum Berechnen des Stroms verwendet.

[0031] Während Experimenten unter Verwendung des Sensors **30** wurde beobachtet, dass sich Spalten in einem gewissen Grad zwischen dem Epoxid und dem Metall an einigen von den Elektroden **31** ausbilden können. Diese Spalten können eine unerwünschte zusätzliche Korrosion an ihren Stellen induzieren. Um die Ausbildung dieser Spalten zu minimieren können Sputter- oder Passivierungsverfahren angewendet werden, um einen inerten Film auf der Seitenoberfläche der Elektrode **31** auszubilden, bevor Epoxid aufgebracht wird.

[0032] Der Sensor **30** kann auch ohne feste Basis **33** implementiert werden. Verschiedene alternative Einrichtungen zum Unterstützen der Anordnung der Elektroden **31** könnten erdacht werden. Beispielsweise könnten die Elektroden **31** aneinander in einer gitterartigen Weise mit unterstützenden Zweigen aus isolierendem Material dazwischen befestigt werden.

[0033] Im Betrieb kann der Sensor **30**, dessen Elektroden aus demselben Material wie eine interessierende Struktur bestehen, in derselben Umgebung wie die interessierende Struktur platziert werden. Der Sensor **30** kann zur Überwachung der Korrosion der Elektroden **31** verwendet werden, um dadurch eine Korrosion der interessierenden Struktur anzuzeigen. Beispielsweise werden zum Überwachen der Korrosion innerhalb einer Pipeline Elektroden **31** aus demselben Material wie die Innenoberfläche der Pipeline hergestellt und der Sensor **30** als eine Sonde in die Pipeline eingesetzt werden.

[0034] Wenn eine große Anzahl von Elektroden **31** verwendet wird, können einige von den Elektroden **31** mehr anodische als kathodische Eigenschaften als die Anderen zeigen. Die Unterschiede in der elektrochemischen Reaktion dieser Elektroden unterscheiden sich abhängig von der Korrosivität der Umgebung. Beispielsweise bewirkt in einer Salzlösung, die eine lokalisierte Korrosion verursacht, das Vor-

handensein bestimmter Einschlüsse in dem Metall ein sehr anodisches Verhalten. Jedoch bewirken dieselben Einschlüsse in einer anderen gutartigeren Lösung kein derartiges anodisches Verhalten.

[0035] Ein Merkmal des Sensors **30** besteht darin, dass statt einer Messung des Stroms zwischen Elektrodenpaaren der Strom zwischen jeder Elektrode **31** und allen anderen Elektroden **32** desselben Metalls gemessen wird. Dieses simuliert die lokalisierten Korrosionsprozesse, die an unterschiedlichen Stellen des Metalls auftreten, wenn der Sensor **30** in einer Korrosionsumgebung platziert wird.

[0036] Durch sukzessive Adressierung jeder Elektrode **31** in einem rechteckigen oder runden Gitter mittels einer elektrischen Einrichtung und Aufzeichnung ihrer Lagen kann eine räumliche Variation einer lokalisierten Korrosion verfolgt werden. Dieses erübrigt die Notwendigkeit mechanischer Abtastvorrichtungen, welche in dem Falle nur einer einzigen Elektrode benötigt werden.

[0037] Der anodische Strom in jede korrodierende Elektrode **31** ist direkt proportional zu der Korrosionsrate an dieser Stelle. Dieses kann wie folgt ausgedrückt werden:

Korrosionsrate = Korrosionsflächenfaktor × Umwandlungsfaktor × Anodenstromdichte

[0038] Für eine Lochfraßkorrosion kann der Korrosionsflächenfaktor aus dem Verhältnis der Fläche der gesamten Löcher zu der Fläche der Gesamtelektrode abgeschätzt werden.

[0039] Der Sensor **30** misst einen gemittelten Gleichstrom, der in die spezifischen Korrosionsstellen fließt. Er ist somit in der Lage eine Korrosionsrate an spezifischen Stellen eines Metalls zu messen. Die Verbindung einer großen Anzahl von Elektroden **31** garantiert, dass immer einige Elektroden **31** vorhanden sind, die Korrosionsstellen eines Metalls in einer Korrosionsumgebung repräsentieren.

[0040] In einem Experiment wurde der Sensor **30** mit 25 Elektroden **31** in einer 5 × 5 Anordnung implementiert. Die Elektroden **31** wurden aus einem Draht aus rostfreiem Stahl **304** hergestellt. Der Sensor **30** wurde in deionisiertem Wasser untergebracht und eine Analyse der Ströme der 25 Elektroden **31** und die Antworten der Stromsignale auf die Änderung in der Lösungschemie durchgeführt. Einzelne Parameter wie zum Beispiel 5-Perzentil anodische Ströme oder die Standardabweichung unter den 25 Elektroden waren als effektive lokalisierte Korrosionsanzeiger verwendbar.

[0041] Die Ableitung der Korrosionsrate auf der Basis der Varianz der Ströme ermöglicht die Verwendung nur eines einzigen Parameters (Standardabweichung oder n-ter-Perzentil Anodenstrom) um eine lokalisierte Korrosionsrate zu repräsentieren. Dieses vereinfacht stark das Verfahren, so dass ein Anlagen- oder Feld-Betreiber mit nur eingeschränkter Kenntnis der Korrosion leicht das Signal auf dem Sensor verstehen kann.

[0042] Fig. 4 und Fig. 5 stellen experimentelle Ergebnisse einer Platzierung des Sensors **30** in verschiedenen korrosiven Umgebungen dar. Fig. 4 trägt die Stromantworten auf, die nur die maximal und minimal gemessenen Werte von allen Elektroden **31** eines Sensors mit 25 Elektroden darstellen. Weitere Elektrodenmessungen würden ebenfalls zwischen diese Werte fallen. Fig. 5 trägt Stromstandardabweichungen auf. Eine Aufzeichnung ähnlich der von Fig. 5 könnte auf einem aktuellen Perzentilwert wie zum Beispiel einer 5-Perzentilauftragung basieren.

[0043] Gemäß Darstellung in den Fig. 4 und Fig. 5 wurde der Sensor **30** in der nachstehenden Reihenfolge von korrosiven Umgebungen platziert:
deionisiertes Wasser (Di-Wasser);
Kaliumchlorid (KCl) bei t = 8:25;
deionisiertes Wasser bei t = 11:16;
0,25-molare Konzentration von Eisenchlorid ($FeCl_3$) bei t = 11:40;
0,25-molare Lösung aus Eisenchlorid ($FeCl_3$) und Natriumnitrat ($NaNO_3$) bei t = 13:33;
deionisiertes Wasser bei t = 15:52;
0,0025-molare Lösung aus Eisenchlorid ($FeCl_3$) bei t = 16:29.

[0044] Die in Fig. 4 dargestellten Messwerte stammen von Elektroden **31** und repräsentieren die verschiedenen Antworten, welche sowohl anodische als auch kathodische Antworten beinhalten. Für den vorstehend beschriebenen experimentellen Sensor liefern die 25 Elektroden 25 Strommesswerte, wovon jeder eine unterschiedliche Varianz von dem Mittelwert liefert. Die Varianzen zwischen den Elektroden **31** werden dann analysiert. Im Allgemeinen zeigt eine große Varianz das Vorliegen einer anodischen und kathodischen Aktivität und somit einer lokalisierten Korrosion an.

[0045] Gemäß Darstellung reagierte der Sensor **30** gut auf Änderungen in der Schwere einer lokalisierten Korrosion gemäß dem nachstehenden Trend: Deionisiertes Wasser < KCl-Lösung < 0,0025 M $FeCl_3$-Lösung < 0,25 M $FeCl_3$-Lösung. Der Sensor **30** reagierte auch auf die Hinzufügung eines Korrosionshemmers $Na\text{-}NO_3$, wie es durch die Abnahme in den Signalen nach der Hinzufügung dargestellt wird.

[0046] Die vorstehende Beschreibung zieht die Verwendung eines Sensors **30** als ein Sensor für lokalisierte Korrosion eines Substrates aus identischem Material vor. Jedoch kann der Sensor auch dazu ver-

wendet werden, um jede Umgebungskorrosivität zu detektieren. Beispielsweise könnte der Sensor **30** dazu verwendet werden, um die Eignung eines Korrosionshemmers in Echtzeit zu bewerten. Der Sensor **30** kann mit pH- und Redoxsensoren ergänzt werden, um zusätzliche Information über Prozesse zu erzielen, die zu Korrosion führen.

[0047] Die Empfindlichkeit des Sensors **30** kann von der Größe der Elektroden **31** abhängen. Wenn jede Elektrode **31** auf die Größe der Anodenflächen reduziert werden kann, kann eine lokalisierte Korrosionsrate abgeschätzt werden, indem der maximale anodische Strom durch die Elektrodenfläche dividiert wird. Für sehr kleine Elektroden **31** könnte der Sensor **30** leicht unter Verwendung integrierter Schaltungstechniken hergestellt werden.

[0048] Fig. 6 stellt eine alternative Ausführungsform der Erfindung, einen Sensor **60** dar. Ein Metallblock **69** wird in denselben Elektrolyten oder feuchtem Gas wie die Elektroden **61** plaziert, und dient als eine zusätzliche Elektrode. Er ist mit der gemeinsamen Verbindung **64** verbunden. Er kann aus verschiedenen Materialien hergestellt werden. Wenn er aus demselben Material wie die Elektrode **61** hergestellt ist, wird das Potential der gemeinsamen Verbindung **64** effektiv auf dem Korrosionspotential des interessierenden Metalls gehalten. Wenn er aus einem Edelmetall oder einer Legierung hergestellt wird, dient er als eine Kathode und polarisiert die Elektroden **31** auf einen positiveren Wert. Wenn er aus einem aktiveren Material, wie zum Beispiel Magnesium oder Zink, hergestellt ist, dient er als eine Anode und polarisiert die Elektroden **61** auf einen negativeren Wert. Der Metallblock **69** kann in der Nähe, um die oder zwischen den Elektroden **61** platziert werden. Er kann auch als Unterstützungsbasis **63** mit einer zwischen ihm und jeder Elektrode **61** angeordneten elektrischen Isolation dienen.

[0049] Der Metallblock **69** selbst kann eine Anordnung von miteinander verbundenen Elektroden aufweisen. Oder es können gemäß nochmaligem Bezug auf Fig. 3 zusätzliche Elektroden aus einem sich von dem der Elektroden **31** unterscheidenden Material hergestellt und können in der Basis **33** zwischen den Elektroden **31** eingebettet werden. Diese zusätzlichen Elektroden können aus verschiedenen Materialien, wie zum Beispiel Edelmetallen oder pH-reagierenden Materialien, hergestellt werden. Sie können mit einem Voltmeter in einer zu den Elektroden **31** ähnlichen Weise verbunden werden. Jeder Untersatz der Elektroden kann so geschaltet sein, dass er einen Sensor bildet und die Korrosionsinformation für unterschiedliche Metalle kann erhalten werden, indem die Signale aus jedem Untersatz manipuliert werden. Dieselben Konzepte können auf drei oder mehr Untersätze von Elektroden ausgedehnt werden, wovon jeder eine oder mehrere Elektroden aufweist, die aus demselben Metall oder der Legierung bestehen und zur Detektion einer unterschiedlichen Korrosion verwendet werden.

[0050] Fig. 7 stellt eine weitere alternative Ausführungsform der Erfindung, einen Sensor **70** dar. Der Sensor **70** verwendet eine Gegenelektrode **78** und eine Bezugselektrode **79**. Ein Potentiostat **80** oder eine Energiequelle wird dazu genutzt, um das Potential der gemeinsamen elektrischen Verbindung **74** einzustellen.

Weitere Ausführungsformen

[0051] Obwohl die vorliegende Erfindung im Detail beschrieben wurde, durfte es sich verstehen, dass verschiedene Änderungen, Ersetzungen und Austauschungen daran ausgeführt werden können ohne von dem Schutzumgang der Erfindung gemäß Definition durch die beigefügten Ansprüche abzuweichen.

Patentansprüche

1. Sensor (**30**) für elektrochemische Korrosion, der mehrere Kanäle mit Ausgangssignalen für ein mehrkanaliges Voltmeter bereitstellt, wobei der Sensor (**30**) eine Anordnung von im Wesentlichen ähnlich aufgebauten metallischen Elektroden (**31**) aufweist, die so angeordnet sind, dass jede Elektrode (**31**) einen Oberflächenbereich besitzt, der so betrieben werden kann, dass er einer Korrosionsstelle ausgesetzt wird, und so, dass jede Elektrode (**31**) elektrisch von anderen Elektroden (**31**) isoliert ist, wobei mehrere von den Elektroden (**31**) als Anoden betrieben werden können und mehrere von den Elektroden als Kathoden betrieben werden können und **dadurch gekennzeichnet**, dass:
eine gemeinsame elektrische Verbindung (**34**), die jede Elektrode (**31**) über einen entsprechenden Widerstand (**32**) mit einem gemeinsamen elektrischen Verbindungspunkt verbindet, so dass ein Spannungsausgangssignal jeder Elektrode über ihren Widerstand (**32**) gemessen werden kann;
wobei die gemeinsame elektrische Verbindung (**34**) die Elektroden (**31**) so verbindet, dass deren Oberflächen kollektiv ein einzelnes Metallstück simulieren, wenn es Korrosion unterliegt.

2. Sensor nach Anspruch 1, wobei die Elektroden (**31**) jeweils aus demselben Material hergestellt sind.

3. Sensor nach Anspruch 1, wobei jeder Widerstand (**32**) im Wesentlichen denselben Widerstandswert hat.

4. Sensor nach Anspruch 1, welcher ferner eine Basis (**33**) umfasst, die die Elektroden (**31**) so unterstützt, dass eine freigelegte Oberfläche jeder Elektrode an einer Oberfläche der Basis freigelegt ist.

5. Sensor nach Anspruch 4, wobei die Basis (**33**) und die Elektroden (**31**) als eine integrierte Schaltung hergestellt werden.

6. Sensor nach Anspruch 4, wobei die Elektroden (**31**) Metallstücke sind, die sich vertikal durch die Basis (**33**) hindurch erstrecken.

7. Sensor nach Anspruch 4, wobei sich die Elektroden (**31**) von der einen Oberfläche der Basis (**33**) aus erstrecken und eine verdickte Querschnittsfläche über der Oberseite der Basis haben.

8. Sensor nach Anspruch 4, wobei die Basis (**33**) aus einem elektrisch nicht leitenden Material hergestellt ist.

9. Sensor nach Anspruch 4, wobei die Basis (**33**) aus einem leitenden Material hergestellt ist, und jede Elektrode (**31**) eine Außenbeschichtung hat, die die Elektrode (**31**) von der Basis elektrisch isoliert.

10. Sensor nach Anspruch 1, welche ferner wenigstens eine innerhalb der Elektroden verschachtelte zusätzliche Anordnung von Elektroden umfasst.

11. Sensor nach Anspruch 10, wobei die zweite Anordnung von Elektroden aus einem Material hergestellt ist, das sich von dem Material unterscheidet, aus welchem die Elektroden hergestellt sind.

12. Sensor nach Anspruch 10, wobei die Elektroden der zweiten Anordnung aus Edelmetallen hergestellt sind.

13. Sensor nach Anspruch 10, wobei die Elektroden der zweiten Anordnung aus einem pH-empfindlichen Material hergestellt sind.

14. Verfahren zum Überwachen der Korrosion eines interessierenden Materials, umfassend die Schritte:
Platzieren einer Anordnung von Elektroden (**31**) in einer korrodierenden Umgebung, wobei die Elektroden (**31**) aus dem interessierenden Material hergestellt sind, jede Elektrode (**31**) eine dem interessierenden Material ausgesetzten Oberflächenbereich hat und elektrisch von allen anderen Elektroden isoliert ist;
Verbinden jeder Elektrode mit einem gemeinsamen elektrischen Potential (**34**);
und gekennzeichnet durch:
Verbinden jeder Elektrode (**31**) mit einem Kanal eines mehrkanaligen Voltmeters über einen jeder Elektrode (**31**) zugeordneten Widerstand (**32**);
Messen der Spannung bei jedem Kanal; und
Berechnen eines Korrosionswertes auf der Basis der Ergebnisse des Messschrittes.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der Berechnungsschritt durch Bewertung von Differenzen zwischen den Spannungswerten bei jedem Kanal durchgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Differenzen als ein Parameter auf der Basis des Standardabweichungswertes dargestellt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Differenzen als ein Parameter auf der Basis des Perzentilwertes dargestellt sind.

18. Verfahren nach Anspruch 14, ferner umfassend den Schritt: Platzieren einer Gegenelektrode (**78**) in der korrodierenden Umgebung und Einstellen des gemeinsamen elektrischen Potentials.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

(STAND DER TECHNIK)

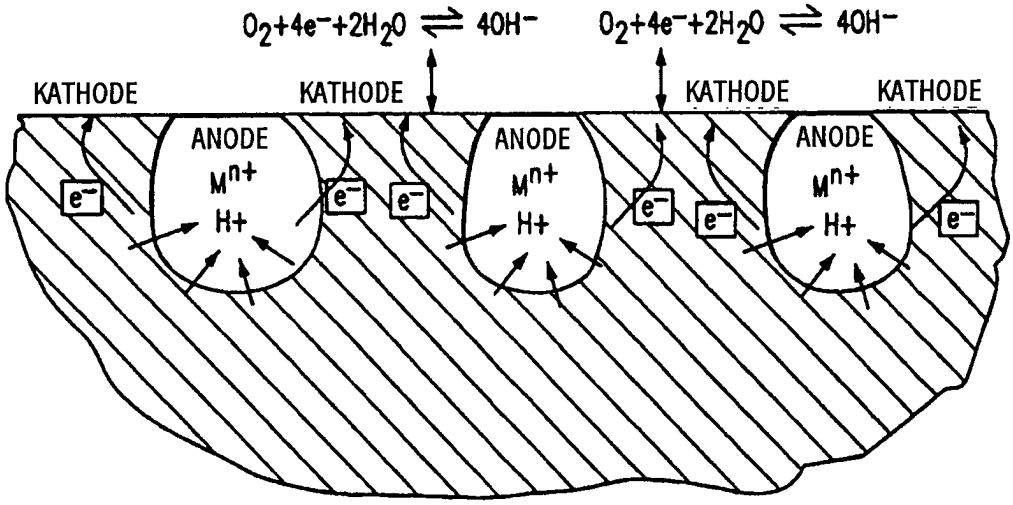


FIG. 2

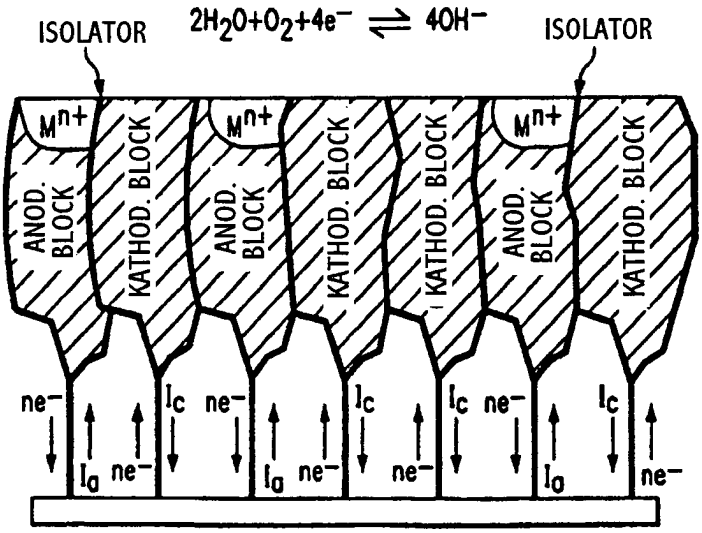


FIG. 3

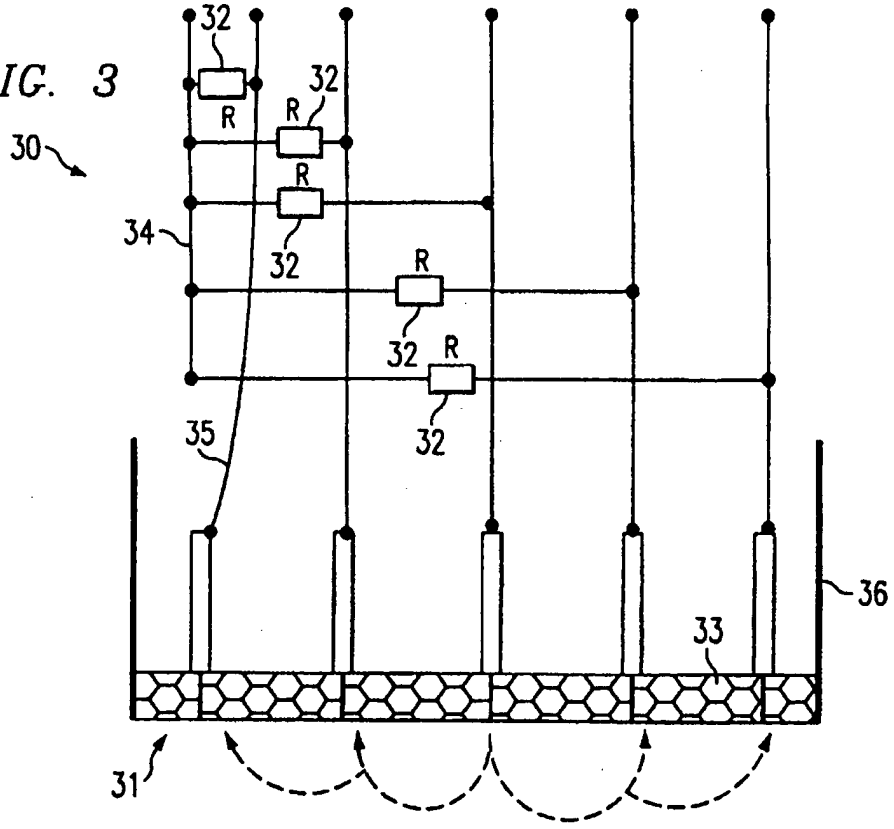

32
R
30
34
35
31
36
33

FIG. 4

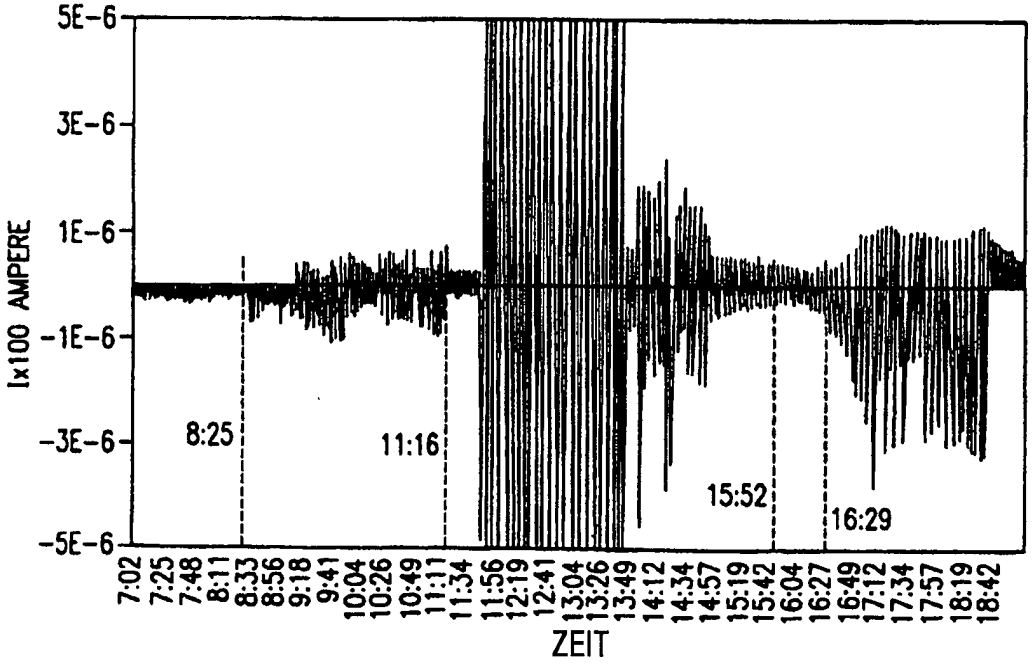

5E-6
3E-6
1E-6
-1E-6
-3E-6
-5E-6
I x100 AMPERE
8:25
11:16
15:52
16:29
7:02
7:25
7:48
8:11
8:33
8:56
9:18
9:41
10:04
10:26
10:49
11:11
11:34
11:56
12:19
12:41
13:04
13:26
13:49
14:12
14:34
14:57
15:19
15:42
16:04
16:27
16:49
17:12
17:34
17:57
18:19
18:42
ZEIT

FIG. 5

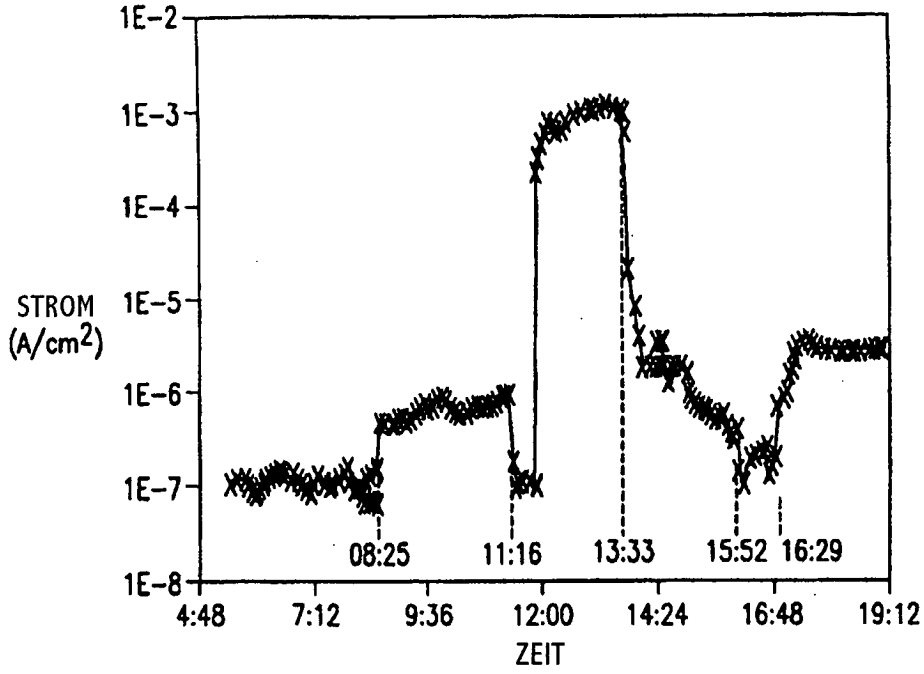
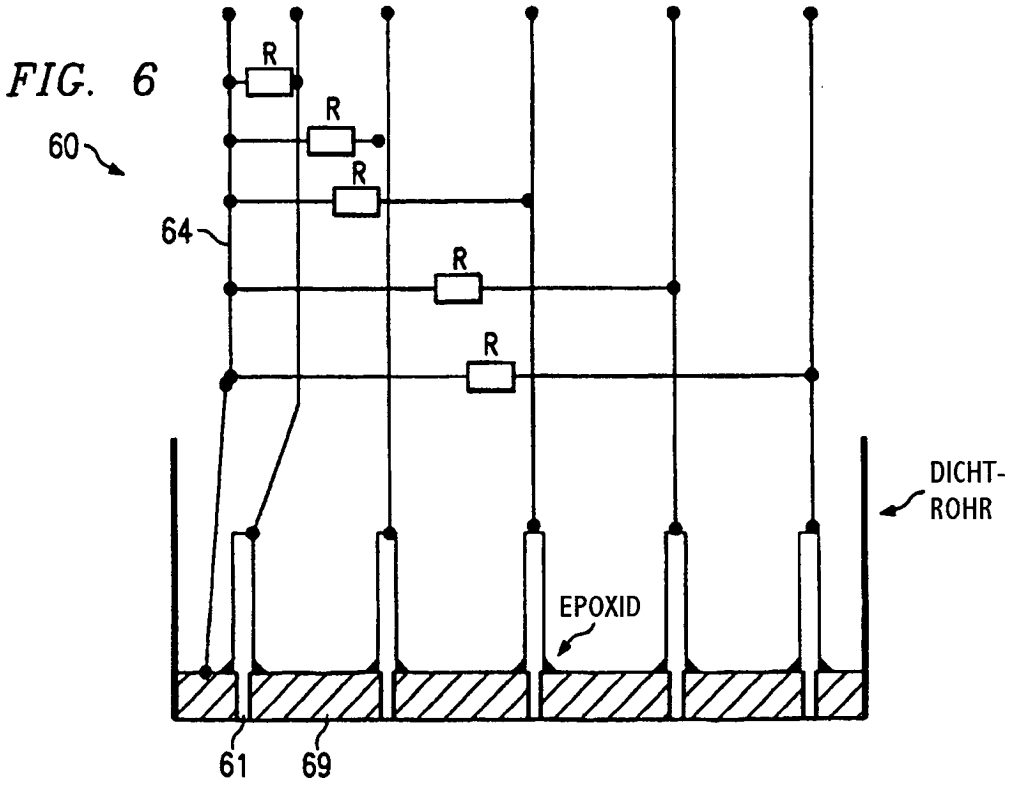

1E-2
1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
STROM
(A/cm2)
08:25
11:16
13:33
15:52
16:29
4:48
7:12
9:36
12:00
14:24
16:48
19:12
ZEIT

FIG. 6


60
64
R
R
R
R
R
DICHT-
ROHR
EPOXID
61
69

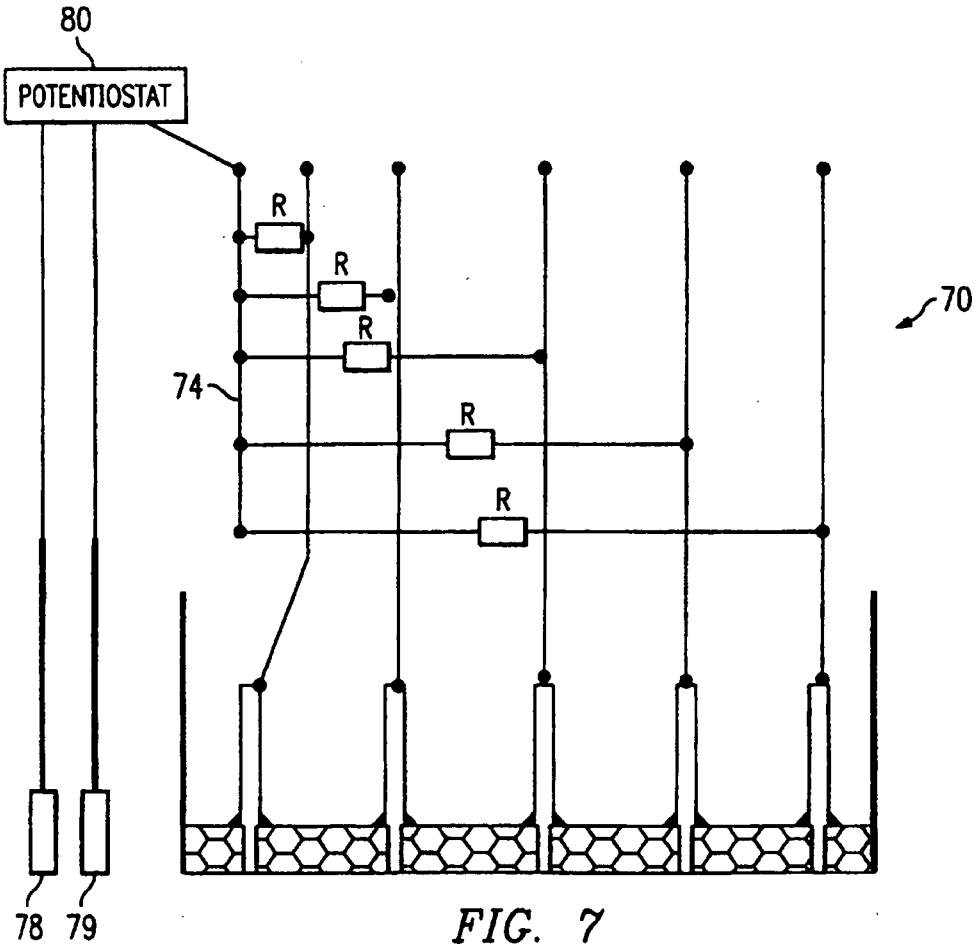


FIG. 7