



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft  
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 708 249 A2

(51) Int. Cl.: G01N 17/02 (2006.01)  
G01N 27/26 (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 01186/13

(71) Anmelder:  
Markus Büchler, SGK  
Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz  
Technoparkstrasse 1  
8005 Zürich (CH)

(22) Anmeldedatum: 28.06.2013

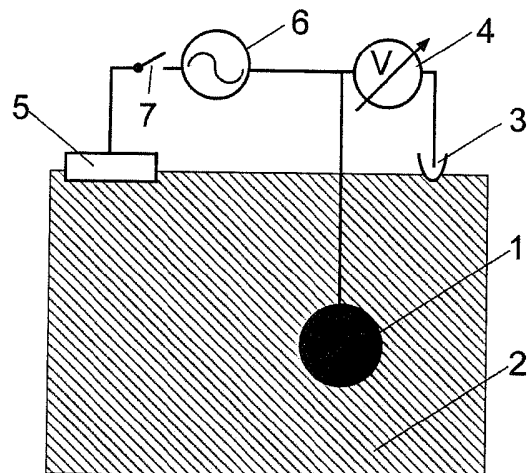
(43) Anmeldung veröffentlicht: 31.12.2014

(72) Erfinder:  
Markus Büchler, 8005 Zürich (CH)

(54) Verfahren zur Ermittlung von passivierenden Eigenschaften von Metalloberflächen in Elektrolyten und zur Lokalisierung von Korrosion.

(57) Eine Methode zur Bestimmung der passivierenden Eigenschaften einer Metalloberfläche (1) in einem Elektrolyten wird vorgestellt. Die Methode basiert auf der Gleichrichtung eines Wechselstroms (I<sub>ac</sub>), welcher durch die Metalloberfläche (1) in den Elektrolyten (2) übertritt. Das Vorzeichen respektive die Grösse der Veränderung der Gleichspannung U gemessen zwischen der Metalloberfläche (1) und einer Elektrode (3) respektive des Gleichstroms (I<sub>dc</sub>), welcher durch die Metalloberfläche (1) in den Elektrolyten (2) übertritt, ermöglicht einen Rückschluss auf das Vorhandensein von passivierenden Bedingungen und damit auf das Korrosionsverhalten.

Indem die Messung entlang einer grossen Metalloberfläche (1) ausgeführt wird, können Rückschlüsse auf die Verteilung und die Lage von Korrosionsstellen gezogen werden.



## Beschreibung

### Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ermittlung der passivierenden Eigenschaften von Metalloberflächen in Elektrolyten sowie zur Lokalisierung von Korrosion.

### Stand der Technik

[0002] Die Bildung eines Passivfilms auf der Stahloberfläche reduziert die Korrosionsgeschwindigkeit des Metalls auf vernachlässigbare Werte und stellt ein wesentlicher Beitrag zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit der entsprechenden Strukturen dar. Den passiven Systemen ist gemeinsam, dass die Korrosionsschutzwirkung durch lokale Zerstörung des Passivfilms verloren gehen kann. Dies erfolgt bei erhöhter Konzentration von kritischen Anionen (in den meisten Fällen Chloriden) oder bei zu geringen pH-Werten im umgebenden Medium. Sobald der Passivfilm lokal zerstört wird, kommt es in vielen Fällen zu hohen Korrosionsgeschwindigkeiten, welche Werte von bis zu 1 mm/Jahr erreichen können. Diese hohen Korrosionsgeschwindigkeiten sind die Folge eines galvanischen Elements zwischen passiven Bereichen, welche mit einem Passivfilm bedeckt sind, und aktiven Bereichen der Metalloberfläche, welche nicht mit einem Passivfilm bedeckt sind und korrodieren. Generell weisen passive Metalloberflächen positivere Korrosionspotenziale als korrodierende Metalloberflächen auf. Das Korrosionspotenzial wird durch Messung der Gleichspannung mit einem Gleichspannungsmessgerät zwischen der Metalloberfläche und einer Referenzelektrode ermittelt.

[0003] Aufgrund der hohen Korrosionsgeschwindigkeiten ist die Kenntnis der Lage dieser Korrosionsstellen von grosser technischer Bedeutung. Da der galvanische Korrosionsstrom in umgebenden Elektrolyten (Wasser, Boden, Beton etc.) zu einem ohmschen Spannungsfall führt, beruhen die Ortungsverfahren üblicherweise auf Potenzialmessungen oder Gleichstromgradientenmessungen. Dabei wird die Spannung der Metalloberfläche als Gleichspannungswert gegenüber einer mobilen Referenzelektrode erfasst. Durch Messen der Spannungsverteilung im Bereich der Metalloberfläche wird es möglich, Bereiche mit Korrosion zu identifizieren. Beim Stahlbeton wird dieses Verfahren als Potenzialfeldmessung bezeichnet und bei Rohrleitungen heisst das analoge Verfahren intensive Potenzialmessung (close interval potential survey CIPS). Bei Rohrleitungen wird oft auch die Gleichspannungsgradientenmessung (DC Voltage gradient DCVG) eingesetzt. Allen Verfahren ist gemeinsam, dass sie Aussagen zum Korrosionszustand von Metalloberflächen liefern sollen. Im Falle von kathodisch geschützten Rohrleitungen wird der Nachweis der Wirksamkeit der Korrosionsschutzmassnahmen durch Kombination von DCVG und CIPS vorgenommen, wobei der kathodische Schutzstrom zeitlich variiert wird.

[0004] All diesen Methoden ist gemeinsam, dass sie über den Gleichspannungsgradienten im Elektrolyten respektive über das Potenzial der Metallstruktur die Lage von korrodierenden Bereichen identifizieren sollen.

[0005] Die Problematik besteht darin, dass das Potenzial respektive der Gradient durch verschiedene Effekte beeinflusst werden. So überlagern sich beispielsweise Fremdgradienten von anderen Strukturen. Weiter führen heterogene Konzentrationsverteilungen im Elektrolyten (z.B. pH Gradienten) und örtliche variierende Feuchtegehalte zu Diffusionsüberspannungen und Strömungspotenzialen. Diese Effekte können deutlich grösser als das eigentliche durch Korrosion verursachte Signal sein. Aber auch in Abwesenheit von diesen Störgrössen kann es in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts, des Stofftransports und dem Vorhandensein von zusätzlichen Redoxspezies zu Fällen kommen, wo aktive wie auch passive Oberflächen dasselbe elektrochemische Potenzial aufweisen und mit Hilfe dieser Verfahren nicht mehr unterschieden werden können. In all diesen Fällen kommt es zu einer Fehlbeurteilungen der Korrosionssituation.

[0006] Zur Verbesserung der Ortung, aber auch zur Beurteilung der Korrosionsgeschwindigkeit, wurden verschiedene Messmethoden entwickelt, bei denen durch einen aufgeprägten Gleichstrom und die Erfassung des zeitlichen Veränderung des Potentials (galvanostatische Pulsmessung) eine Aussage über den Polarisationswiderstand und damit die Qualität der Passivierung gemacht wurde. Weiter wurde durch langsame zeitliche Variation des Potentials und Messen des zugehörigen Stroms (linearer Polarisationswiderstand LPR) der Polarisationswiderstand ermittelt. Diese Methoden haben das grosse Problem, dass der Polarisationswiderstand auf die elektrochemisch aktive Fläche bezogen werden muss. Bei ausgedehnten Strukturen ist die Stromverteilung meist unbekannt. Ausserdem variiert sie mit zunehmender Messdauer aufgrund der elektrochemischen Polarisierung der Stahloberfläche. Dadurch ist die Kenntnis der elektrochemisch aktiven Flächen im Normalfall nicht gegeben.

[0007] All diese Polarisationsmethoden basieren auf der Annahme, dass die Beeinflussung des Systems durch den Gleichstrom nur geringfügig ist und dass die Stern Geary Gleichung gültig ist, was bei Potenzialauslenkungen von bis zu  $\pm 20$  mV üblicherweise gegeben ist. Bis heute konnte sich keines dieser Verfahren als breit akzeptierter Messstandard etablieren.

[0008] Aufgrund der Unzulänglichkeiten besteht ein erheblicher Bedarf für ein verbessertes Verfahren zur Ermittlung der lateralen Verteilung der passivierenden Bedingungen von Stahloberflächen.

## Darstellung der Erfindung

**[0009]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf Metalloberflächen in Kontakt mit einem Elektrolyten eine Beurteilung der passivierenden Bedingungen vorzunehmen. Erfindungsgemäss wird dies durch die kennzeichnenden Merkmale des ersten Anspruchs erreicht.

**[0010]** Kern der Erfindung ist, dass die Beurteilung der passivierenden Eigenschaften von Metalloberflächen in Kontakt mit einem Elektrolyten durch die Gleichrichtung von Wechselstrom erfolgt.

**[0011]** Der Vorteil der Erfindung besteht darin, dass aufgrund des Vorzeichens des Messsignals eine einfache Aussage bezüglich dem Vorliegen von passivierenden Bedingungen möglich ist. Störende Einflüsse auf die Gleichspannungsmessung werden durch zeitliche Veränderung der Grösse des Wechselstroms wirksam eliminiert. Im Gegensatz zu anderen Verfahren ist die Kenntnis der elektrochemisch aktiven Fläche nicht erforderlich und die räumliche Verteilung von Wechselstrom im Elektrolyten ist gut definiert, was eine verbesserte Ortung von Bereichen mit nicht passivierenden Bedingungen ermöglicht.

**[0012]** Die passivierenden und nicht passivierenden Bedingungen im Elektrolyten äussern sich in unterschiedlichen Stromdichte-Spannungskurven des Metalls. Grundsätzlich wird bei allen herkömmlichen Verfahren zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens entweder das nicht beeinflusste Korrosionspotenzial der Metallstruktur oder der quasilineare Teil der Stromdichte-Spannungskurve in unmittelbarem Bereich des Korrosionspotenzials bei geringfügiger Beeinflussung genutzt. Durch Ermittlung des Gleichstromantwort bei Anlegen einer geringfügigen Gleichspannung (z.B.  $\pm 20$  mV) und Abschätzung der elektrochemisch erfassten Fläche wird der Polarisationswiderstand in  $\text{Ohm} \cdot \text{m}^2$  ermittelt.

**[0013]** Bei grösseren Potenzialauslenkungen ist die Strom-Potenzialcharakteristik nicht mehr linear. Wird über diesen Bereich eine sinusförmige Wechselspannung angelegt, weist die Stromantwort keine einfache Sinusform mehr auf, sondern besteht aus der Überlagerung mehrerer (harmonischer) Schwingungen. Unter anderem wird dabei ein Teil des Wechselstroms gleichgerichtet, was in der Literatur als Faraday'sche Gleichrichtung bekannt ist. Dies führt dazu, dass eine ausreichend hohe Wechselspannung an der Metalloberfläche zu einer Verschiebung des Korrosionspotenzials (gemessen als Gleichspannung gegenüber einer Elektrode) führt. Dieser Effekt basiert insbesondere auf der Asymmetrie der Stromdichte-Spannungskurve der Metall/Elektrolyt Grenzfläche für passivierende und nicht passivierende Bedingungen. Da die Grösse und/oder das Vorzeichen der Gleichrichtung des Wechselstroms eine Aussage über die (ungestörte) Lage des Korrosionspotenzials auf der Stromdichte-Spannungskurve ermöglicht, können aus der Veränderung des Korrosionspotenzials bei Wechselstromfluss durch die Metalloberfläche in den Elektrolyten direkt Aussagen in Bezug auf die passivierenden Eigenschaften der Metalloberfläche im Kontakt mit dem Elektrolyten gemacht werden. Generell kann eine deutliche Verschiebung des Potenzials in anodische Richtung als Vorhandensein von passivierenden Bedingungen und damit das Fehlen von Korrosion interpretiert werden. Demgegenüber muss eine geringe, keine oder eine Verschiebung des Potenzials in kathodische Richtung als nicht passivierbare Bedingungen respektive Korrosion interpretiert werden.

**[0014]** Die Gleichrichtung kann durch Messen des Potenzials  $U_1$  (als Gleichspannung) bei einem Wechselstrom  $I_{ac2}$  und anschliessende Messung des Potenzials  $U_2$  bei einem Wechselstrom  $I_{ac1}$  erfasst werden. Die Differenz  $U_2 - U_1$  ergibt die Gleichrichtung, welche durch die Veränderung des Wechselstroms  $I_{ac2} - I_{ac1}$  verursacht wurde. Stattdessen kann aber auch der veränderte Gleichstromfluss durch die Stahloberfläche oder der dadurch veränderte ohmsche Spannungsfall im Elektrolyten erfasst werden. Ausserdem kann der Gleichstromfluss direkt innerhalb eines Anschlusskabels oder als Veränderung des Magnetfelds detektiert werden. Damit mit Hilfe dieses Messprinzips an einer räumlich ausgedehnten Metallstruktur eine lokale Beurteilung des Vorhandenseins von passivierenden Bedingungen möglich ist, muss lokal die Veränderung des Potenzials ( $U_2 - U_1$ ) der Metallstruktur bei einer Veränderung des Wechselstroms ( $I_{ac2} - I_{ac1}$ ) gegenüber einer Elektrode erfasst werden. Anstelle des Potenzials kann auch der veränderte Gleichstrom im Elektrolyten über den Spannungsfall oder über dessen elektromagnetisches Feld gemessen werden.

**[0015]** Durch lateral verteilte Messung dieser Effekte kann eine Aussage über die Grösse und das Vorzeichen der Gleichrichtung gemacht werden, was die Identifikation von Bereichen mit erhöhter Korrosionsgefährdung ermöglicht. Damit eine eindeutige Zuordnung zwischen gemessener Gleichrichtung und aufgebrachtem Wechselstromfluss möglich wird, muss der Wechselstromfluss zeitlich verändert werden. Indem nur jener Teil in der gemessenen Gleichspannungskomponente genutzt wird, welcher dieselbe zeitliche Charakteristik wie der Wechselstrom aufweist, können Störeinflüsse wirksam eliminiert werden.

## Kurze Beschreibung der Zeichnungen

### [0016]

- In Fig. 1 ist der Messaufbau für Beurteilung der passivierenden Bedingungen von Metalloberflächen gezeigt.
- In Fig. 2 sind die Stromdichte-Spannungskurven für nicht passivierende (pH 6) und passivierende (pH 13) Bedingungen für eine Stahloberfläche gezeigt.
- In Fig. 3 ist die die Differenz ( $U_2 - U_1$ ) zwischen dem Korrosionspotenzial ( $U_2$ ) einer Stahloberfläche unter Einwirkung von unterschiedlichen Wechselstromdichten  $I_{ac2} - I_{ac1}$  bei 50 Hz und Korrosionspotenzial ( $U_1$ ) der Stahloberfläche ohne Wechselstromfluss ( $I_{ac1} = 0$ ) gezeigt.

- In Fig. 4 ist der Messaufbau für die lokal auflösende Bestimmung der passivierenden Bedingungen an einer Metallstruktur dargestellt.
- In Fig. 5 ist der Messaufbau für die lokal auflösende Bestimmung der passivierenden Bedingungen an einer gut umhüllten Metallstruktur dargestellt.
- In Fig. 6 ist der Messaufbau für die lokal auflösende Bestimmung der passivierenden Bedingungen an einer gut umhüllten Metallstruktur dargestellt ohne elektrischen Anschluss an die Metallstruktur.
- In Fig. 7 ist der Messaufbau für die lokal auflösende Bestimmung der passivierenden Bedingungen an einer gut umhüllten Metallstruktur, welche durch Wechselstrom beeinflusst wird, dargestellt.
- In Fig. 8 ist der Messaufbau für die lokal auflösende Bestimmung der passivierenden Bedingungen an einer Metallstruktur ohne elektrische Kontaktierung dargestellt.

### Weg zur Ausführung der Erfindung

**[0017]** Fig. 1 zeigt den prinzipiellen Messaufbau für die Beurteilung der passivierenden Bedingungen an einer Metalloberfläche 1 in einem Elektrolyten 2. Eine Spannung  $U_1$  der Metalloberfläche 1 im umgebenden Elektrolyten 2 wird gegenüber einer Elektrode 3 mit Hilfe eines Gleichspannungsmessgeräts 4 bei einem durch die Metalloberfläche 1 in den Elektrolyten 2 übertretenden Wechselstrom  $i_{ac}$  gemessen. Bei der weiteren Diskussion der Vorzeichen wird angenommen, dass die Elektrode 3 stets mit dem Bezugspunkt (com-Anschluss) des Gleichspannungsmessgeräts 4 verbunden ist. Über eine Elektrode 5 wird mit Hilfe einer Wechselstromquelle 6 der Übertritt eines Wechselstroms  $i_{ac2}$  von der Metalloberfläche 1 in den Elektrolyten erzeugt, sobald ein Schalter 7 geschlossen wird. Anschliessend wird die Spannung  $U_2$  der Metalloberfläche 1 im Elektrolyten 2 mit dem Gleichspannungsmessgerät 4 gegenüber einer Elektrode 3 bei geschlossenem Schalter 7 gemessen. Durch die Differenzbildung zwischen  $U_2$  und  $U_1$  wird die Grösse und das Vorzeichen der Gleichrichtung des Wechselstroms an der Metalloberfläche 1 ermittelt. Aufgrund der Grösse und des Vorzeichens dieser Differenz wird auf die passivierenden Bedingungen für die Metalloberfläche 1 im Elektrolyten 2 geschlossen. Die passivierenden Eigenschaften erlauben Rückschlüsse auf das Korrosionsverhalten der Metalloberfläche 1 im Elektrolyten 2. Der Wechselstrom ist idealerweise sinusförmig, kann aber auch rechteckig oder eine beliebige Abfolge von zeitlich variierenden Strömen sein. Ausserdem muss die elektrische Ladung in der positiven und negativen Halbwelle des Wechselstroms nicht identisch sein. Die Wechselstromquelle sperrt idealerweise durch einen internen Kondensator jeden Gleichstromfluss. Anstelle von Schalter 7 kann der Wechselstrom auch durch zeitliche Variation der Leistung der Wechselstromquelle 6 erfolgen. Für die Messung können grundsätzlich beliebige Frequenzen des Wechselstroms zwischen 0.01 Hz und 100 kHz eingesetzt werden. Aus messtechnischer Sicht sind Frequenzen zwischen 5 Hz und 500 Hz optimal. Bei höheren Frequenzen wird der kapazitive Anteil im Strom so gross, dass die Gleichrichtung schwierig zu erfassen wird. Bei geringeren Frequenzen entstehen Probleme mit den Filtern des Gleichspannungsmessgeräts 4, welche für die entsprechenden Frequenzen angepasst werden müssten.

**[0018]** Es ist auch möglich, mehrere Frequenzen zeitgleich aufzubringen und deren Anteile im Signal für eine bessere Beurteilung getrennt zu variieren. Ausserdem können sequentiell unterschiedliche Frequenzen angewendet werden. Ausserdem kann es sinnvoll sein dem Wechselstrom einen Gleichstrom zu überlagern um den Arbeitspunkt der Metalloberfläche 1 gezielt zu variieren. Mit diesen Massnahmen sollen eine bessere Beurteilung der passivierenden Eigenschaften der Metalloberfläche 1 im Elektrolyten 2 oder Aussagen zur Korrosionsgeschwindigkeit möglich werden.

**[0019]** In Fig. 2 sind die Stromdichte-Spannungskurven von der Metalloberfläche 1 aus Stahl mit einer Fläche  $A$  von 1 cm<sup>2</sup> in wässrigen Elektrolyten mit pH 6 und pH 13 dargestellt. Die Gleichstromdichte  $J_{dc}$  errechnet aus dem Gleichstrom  $I_{dc}$  und der Fläche  $A$  der Metalloberfläche ist gegen die Gleichspannung  $U$  gemessen zwischen der Metalloberfläche und einer Elektrode (gesättigte Kupfersulfatelektrode) aufgetragen. Im Elektrolyten mit pH 6 liegen keine passivierenden Bedingungen vor, was bei positiven (anodischen) Spannungen zu einem starken Anstieg des Stroms und Korrosion führt. Demgegenüber wird in pH 13 bei positiven (anodischen) Spannungen nur eine geringfügige Stromerhöhung beobachtet. Dies ist auf die passivierenden Bedingungen und die damit verbundene Bildung eines Passivfilms auf Stahl in den entsprechenden Elektrolyten zurückzuführen. Wenn die Wechselstromdichte  $J_{ac}$ , welche aus dem fliessenden Wechselstrom  $i_{ac}$  und der Fläche  $A$  der Metalloberfläche 1 errechnet wird, gross genug ist, kommt es bei den Wechselströmen  $i_{ac2}$  und  $i_{ac}$  zu einer Veränderung von  $U_2$  gegenüber  $U_1$ . Dies ist normalerweise der Fall, wenn die Variation des Potentials an der Metalloberfläche 1 während dem Wechselstromdichtritt grösser als ca.  $\pm 20$  mV ist und die Linearität der Stromdichte-Spannungskurve nicht mehr gegeben ist. Im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren (LPR oder galvanostatische Pulsmessung) wird eine starke Beeinflussung angestrebt. In Fig. 3 ist die Spannungsdifferenz  $U_2-U_1$  als Funktion der Wechselstromdichte  $J_{ac}$  für passivierende Bedingungen (pH 13) und nicht passivierende Bedingungen (pH 6) dargestellt.  $U_1$  wurde bei der Wechselstromdichte  $J_{ac}=0$  bestimmt, während  $U_2$  bei den entsprechenden Wechselstromdichten  $J_{ac2}$  ermittelt wurde. Die Frequenz betrug 50 Hz. Die Wechselstromdichten bei passivierende Bedingungen (pH 13) führen zu einer anderen Verschiebung als jene in nicht passivierende Bedingungen (pH 6). Es zeigt sich deutlich, dass sich die passivierenden und nicht passivierenden Bedingungen anhand der unterschiedlichen Vorzeichen der Differenz  $U_2-U_1$  eindeutig identifizieren lassen. Somit wird die Kenntnis der Grösse der Metalloberfläche  $A$  in vielen Fällen irrelevant, da eine Aussage in Bezug

auf das Vorhandensein von passivierenden respektive nicht passivierenden Bedingungen an der Metalloberfläche 1 im Elektrolyten 2 aufgrund einer grossen positiven Differenz  $U_2-U_1$  respektive einer kleinen negativen Differenz  $U_2-U_1$  eindeutig identifiziert werden können. Mit dem gezeigten Verfahren können nicht nur unzureichende pH-Werte im Elektrolyten 2, sondern auch erhöhte Chloridgehalte oder eine unzureichende Qualität der Metalloberfläche (2) identifiziert werden.

**[0020]** Im Umkehrschluss kann gefolgert werden, dass die Messung der Differenz  $U_2-U_1$  im Falle von passivierenden Bedingungen die Berechnung der Fläche A bei Kenntnis der Differenz des Wechselstroms  $I_{ac2-I_{ac1}}$  ermöglicht.

**[0021]** In Fig. 4 ist ein typischer Anwendungsfall für das Verfahren in Form einer kunststoffumhüllten Rohrleitung dargestellt. Die Umhüllung der Rohrleitung weist eine Beschädigung auf, wo die Metalloberfläche 1 mit dem Elektrolyten 2 in Kontakt steht. Eine Spannung  $U_1$  der Metalloberfläche 1 im umgebenden Elektrolyten 2 wird gegenüber einer Elektrode 3 mit Hilfe eines Gleichspannungsmessgeräts 4 bei einem Wechselstrom  $I_{ad}$  von der Metalloberfläche 1 in den Elektrolyten 2 gemessen. Über die ringförmige Elektrode 5 wird mit Hilfe einer Wechselstromquelle 6 der Übertritt eines Wechselstroms  $I_{ac2}$  von der Metalloberfläche 1 in den Elektrolyten erzeugt, sobald der Schalter 7 geschlossen wird. Anschliessend wird die Spannung  $U_2$  der Metalloberfläche 1 im Elektrolyten 2 mit dem Gleichspannungsmessgerät 4 gegenüber einer Elektrode 3 bei geschlossenem Schalter 7 gemessen. Wenn eine positive Differenz von mehr als 10 mV gemessen wird, kann auch bei Unkenntnis der Fläche A der Metalloberfläche 1 auf passivierende Eigenschaften geschlossen werden. Wenn eine negative Differenz  $U_2-U_1$  gemessen wird, kann auf nicht passivierende Eigenschaften geschlossen werden. Die Beurteilung der passivierenden Eigenschaften erfolgt lokal für die einzelne Metalloberfläche 1, da der Wechselstromfluss über den Wechselspannungstrichter um die Elektrode 5 bestimmt wird. Indem der Messaufbau entlang der Metallstruktur verschoben wird, kann die Differenz  $U_2-U_1$  für sämtliche Fehlstellen in der Umhüllung erfasst werden, wo eine Metalloberfläche 1 in Kontakt mit dem Elektrolyten 2 steht.

**[0022]** Die Grösse der Differenz  $U_2-U_1$  ist abhängig von der Differenz des Wechselstroms  $I_{ac2-I_{ac1}}$ , dem Abstand zwischen der Metalloberfläche 1 und der Elektrode 5, der Fläche A sowie dem spezifischen elektrischen Widerstand des Elektrolyten 2. Die Berücksichtigung dieser Effekte kann die Identifikation der Lage von passivierenden und nicht passivierenden Abschnitten verbessern. Dies ist in jenen Fällen von Bedeutung, wo die Differenz  $U_2-U_1$ , keine oder geringfügige positive Werte ergeben. In diesen Fällen kann zusätzlich durch Verändern der Frequenz oder der Verschiebung des Arbeitspunkts bei einem überlagerten Gleichstrom eine verbesserte Beurteilung der passivierenden Bedingungen im Elektrolyten vorgenommen werden.

**[0023]** Die Beurteilung der passivierenden Eigenschaften ist auch im Falle einer Metallstruktur ohne Kunststoffumhüllung möglich. So kann auch eine Leitung aus Gusseisen oder die Stahlbewehrung im Beton hinsichtlich der Verteilung von passivierenden Eigenschaften beurteilt werden.

**[0024]** Der Messaufbau in Fig. 4 kann in gewissen Fällen weiter modifiziert werden. Für den Fall einer Metalloberfläche 1 (Rohrleitung mit hoher Umhüllungsqualität) kann der Wechselstrom  $I_{ac}$  zwischen der Metalloberfläche 1 und einem Erdungssystem 8 gemäss Fig. 5 eingespeist werden. Die Gleichrichtung, welche die Beurteilung der passivierenden Bedingungen ermöglicht, wird durch die lokale Veränderung des gemessenen Potentials der Metallstruktur erfasst. Für die Versuchsdauer kann diese Wechselstromeinspeisung stationär bleiben und lediglich die Messung der Differenz  $U_2-U_1$  bei ein- und ausgeschaltetem Wechselstrom ( $I_{ac2-I_{ac1}}$ ) erfolgt lokal. In diesem Fall wird der messtechnische Aufwand stark reduziert. Falls entlang der Rohrleitung keine Anschlüsse vorhanden sind, kann gemäss Fig. 6 mit dem Gleichspannungsmessgerät 4 auch die Spannung zwischen der Elektrode 3 und einer Elektrode 9 gemessen werden. Dabei wird der Wechselstrom analog zu Fig. 5 erzeugt. Indem die Spannung  $U_2$  und  $U_1$  mit  $I_{ac2}$  und  $I_{ad}$  erfasst wird, kann die Beurteilung der passivierenden Eigenschaften wieder mit Hilfe der Differenz  $U_2-U_1$  vorgenommen werden. In diesem Fall wird die Veränderung des Gleichstromflusses ( $I_{dc2-I_{dc1}}$ ) im Elektrolyten 2 durch die Gleichrichtung an der Metalloberfläche 1 für die Beurteilung herangezogen. Anstelle einer Messung von Spannungen kann auch die Veränderung des Gleichstromflusses ( $I_{dc2-I_{dd}}$ ) im Elektrolyten 2 bei eingeschaltetem und ausgeschaltetem Wechselstrom mit Hilfe des elektromagnetischen Feldes vorgenommen werden. Für diese Anwendungen können unter anderem Hallsensoren eingesetzt werden.

**[0025]** Falls eine Metalloberfläche 1 (Rohrleitung oder Bewehrung in Beton) durch die elektromagnetischen Felder einer Energieversorgungsanlage induktiv, kapazitiv oder ohmsch beeinflusst wird, können hohe Wechselspannungen auf diese übertragen werden. Die dabei entstehenden Wechselströme können Auswirkungen auf das Messverfahren haben. Die entsprechenden Wechselströme und Frequenzen sind bei der Beurteilung zu berücksichtigen. Sie können aber auch für die Messung genutzt werden. In diesem Fall ist die Verwendung einer Wechselstromquelle 6 nicht erforderlich. Falls die induktiven Quellen nicht einfach zeitlich variiert werden können oder deren natürliche zeitliche Variation zu langsam ist, kann der Wechselstromfluss durch die Metalloberfläche 1 gemäss Fig. 7 durch Verbindung mit einer Elektrode 8 verändert werden. Die Wechselstromquelle 6 wird idealerweise durch eine Abgrenzeinheit 10, z.B. in Form eines Kondensators, ersetzt. Damit wird ein Gleichstromfluss zwischen der Elektrode 8 und der Metalloberfläche 1 verhindert. Da der Wechselstrom  $I_{ac}$  bei einer induktiven Beeinflussung nicht ohne weiteres erfassbar ist, kann in diesem Fall zusätzlich zum Gleichspannungsmessgerät 4 ein Wechselspannungsmessgerät 11 verwendet werden. Auf diese Weise kann anstelle des Ein- und Ausschaltens des Wechselstroms das Erhöhen und Verringern der Wechselspannung  $U_{ac2-U_{ac1}}$  für die Ermittlung der Differenz  $U_2-U_1$  verwendet werden.

**[0026]** Es gibt Fälle in denen eine direkte elektrische Kontaktierung der Metalloberfläche 1 nicht ohne weiteres möglich ist. In diesen Fällen kann gemäss Fig. 8 der Wechselstrom auch zwischen der Elektrode 5 und einer Elektrode 8 eingespeist

werden. Da der Wechselstromfluss durch den Wechselspannungstrichter im Elektrolyten 2 kontrolliert wird, kann auch in dieser Konfiguration ein Wechselstromdurchtritt durch die Metalloberfläche 1 erreicht werden, sofern weitere Metalloberflächen vorhanden sind oder eine ausreichende kapazitive Erdung der Metallstruktur gegeben ist.

**[0027]** Die Messmethode erfordert einen Wechselstromdurchtritt durch die Metalloberfläche, welche zu einer Gleichrichtung führt. Bei geringen Wechselstromdichten kann es schwierig werden die resultierende Gleichrichtung im Bereich von Millivolt oder Bruchteilen davon zu erfassen. In diesen Fällen kann es sinnvoll sein, den Wechselstrom in periodischen Abständen zu unterbrechen und diese Modulation mit einem Lock-in Verstärker zu erfassen. Die Amplitude und die Phasenlage können so auch bei ungünstigem Signal zu Noise Verhältnis erfasst werden. Der Wechselstrom muss nicht durch Ein- und Ausschalten variiert werden, sondern kann durch beliebige zeitliche Variation verändert werden. Wesentlich ist dabei, dass die Spannungen  $U_1$  und  $U_2$  bei unterschiedlichen Wechselstromwerten  $I_{ac1}$  und  $I_{ac2}$  ermittelt werden.

**[0028]** Das Verfahren kann auch sämtliche Metalloberflächen wie Stahl, Aluminium, Titan, nichtrostender Stahl etc. sowie verschiedenste Elektrolyte wie Wasser, Boden oder Beton etc. angewendet werden.

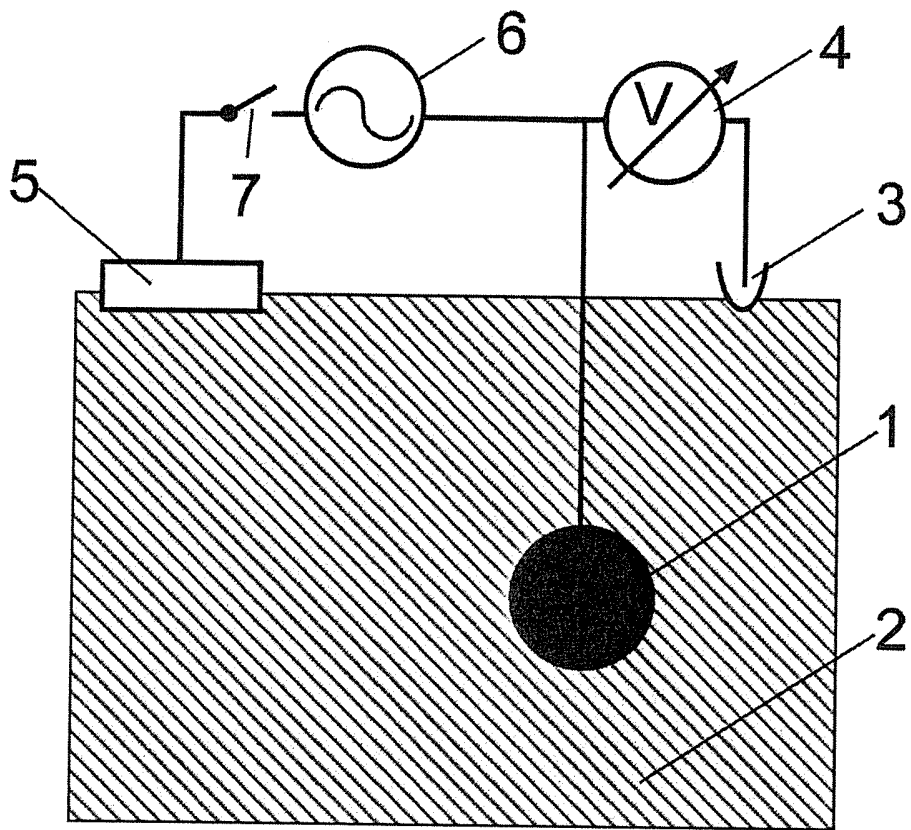
### Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der passivierenden Eigenschaften einer Metalloberfläche (1) in Kontakt mit einem Elektrolyten (2), dadurch gekennzeichnet, dass die Veränderung eines Wechselstroms ( $I_{ac2}$ - $I_{ac1}$ ) durch die Metalloberfläche (1) in den angrenzenden Elektrolyten (2) zu einer Veränderung einer Gleichspannung ( $U_2$ - $U_1$ ) gemessen mit einem Gleichspannungsmessgerät (4) zwischen der Metalloberfläche (1) und einer in Kontakt mit dem Elektrolyten (2) stehenden Elektrode (3) führt.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Wechselstrom ( $I_{ac}$ ) durch die Metalloberfläche (1) in den angrenzenden Elektrolyten (2) von einer Wechselstromquelle (6) und eine mit der Wechselstromquelle (6) verbundenen und in Kontakt mit dem Elektrolyten (2) stehende Elektrode (5) erzeugt wird.
3. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zeitliche Variation des Wechselstroms ( $I_{ac2}$ - $I_{ac1}$ ) durch die Metalloberfläche (1) in den angrenzenden Elektrolyten (2) durch Öffnen eines Schalters (7) in der Verbindungsleitung zwischen der Metalloberfläche (1), der Wechselstromquelle (6) und einer mit dem Elektrolyten (2) in Kontakt stehenden Elektrode (5) erzeugt wird.
4. Verfahren gemäss einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zeitliche Variation des Wechselstroms ( $I_{ac2}$ - $I_{ac1}$ ) durch die Metalloberfläche (1) in den angrenzenden Elektrolyten (2) durch Veränderung der Leistung der Wechselstromquelle (6) verursacht wird.
5. Verfahren gemäss einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wechselstrom ( $I_{ac}$ ) aufgrund von ohmscher, induktiver oder kapazitiver Kopplung durch die Metalloberfläche (1) in den Elektrolyten (2) übertritt.
6. Verfahren gemäss einem der vorherigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die zeitliche Variation des Wechselstroms ( $I_{ac2}$ - $I_{ac1}$ ) durch die Metalloberfläche (1) in den angrenzenden Elektrolyten (2) durch Verbindung der Metalloberfläche (1) mit einer mit dem Elektrolyten (2) in Kontakt stehenden Elektrode (8) erfolgt, wobei idealerweise eine Abgrenzeinheit (10) in die Verbindungsleitung zwischen der Metalloberfläche (1) und der Elektrode (8) geschaltet wird.
7. Verfahren gemäss einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, Aufgrund des Vorzeichens der Veränderung der Gleichspannung ( $U_2$ - $U_1$ ) auf die passivierenden Eigenschaften der Metalloberfläche (1) im Elektrolyten (2) geschlossen wird.
8. Verfahren gemäss einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, Aufgrund der Grösse der Veränderung der Gleichspannung ( $U_2$ - $U_1$ ) auf die passivierenden Eigenschaften der Metalloberfläche (1) im Elektrolyten (2) geschlossen wird.
9. Verfahren gemäss einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Veränderung des Wechselstroms ( $I_{ac2}$ - $I_{ac1}$ ) durch die Metalloberfläche (1) in den Elektrolyten (2) zu einer Veränderung des Gleichstroms ( $I_{dc2}$ - $I_{dc1}$ ) durch die Metalloberfläche (1) in den Elektrolyten (2) führt.
10. Verfahren gemäss einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der veränderte Gleichstrom ( $I_{dc2}$ - $I_{dc1}$ ) im elektrischen Anschluss an die Metalloberfläche (1), als Veränderung des Gleichspannungsfalls im Elektrolyten 2 ( $U_2$ - $U_1$ ) mit dem Gleichspannungsmessgerät (4) zwischen den mit dem Elektrolyten (2) in Kontakt stehenden Elektroden (3) und (9) oder in der Veränderung des Magnetfelds erfasst wird.
11. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Frequenz des Wechselstroms im Bereich von 0.01 Hz bis 100 000 Hz liegt, insbesondere 5 Hz bis 500 Hz.
12. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mit dem Elektrolyten (2) in Kontakt stehende Elektrode (3) im Nahbereich der grossen Metalloberfläche (1) positioniert wird, um eine laterale Verteilung der passivierenden Eigenschaften zu ermitteln.
13. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mit dem Elektrolyten (2) in Kontakt stehende Elektrode (5) neben der mit dem Elektrolyten (2) in Kontakt stehende Elektrode (3) im Nahbereich

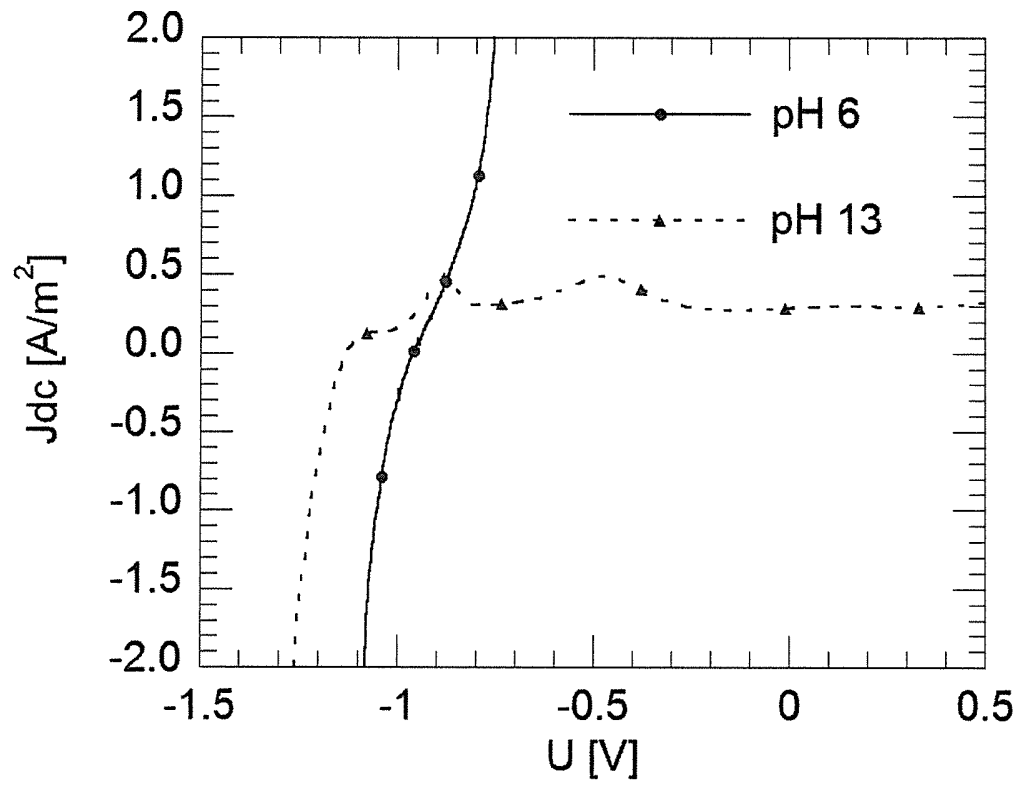
## CH 708 249 A2

der grossen Metalloberflächen (1) positioniert wird, um eine laterale Verteilung der passivierenden Eigenschaften zu ermitteln.

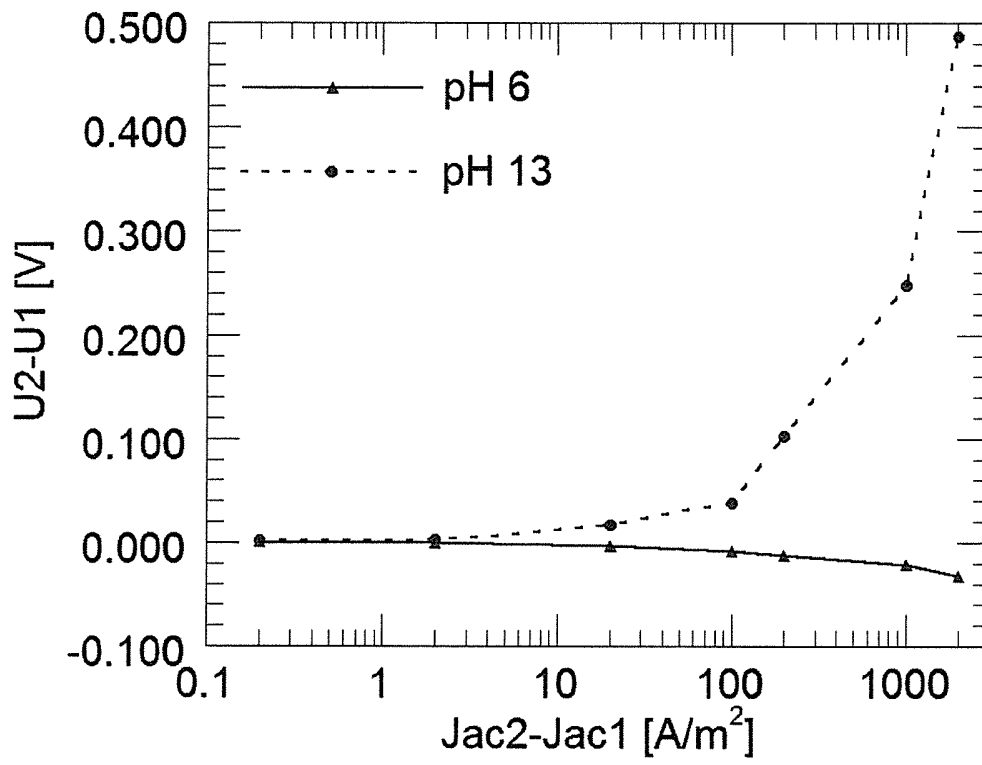
14. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wechselstrom ( $i_{ac}$ ) durch die Metalloberfläche (1) in den Elektrolyten (2) über die mit dem Elektrolyten (2) in Kontakt stehenden Elektroden (5) und (8) erzeugt wird.
15. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ermittlung der lateralen Verteilung der passivierenden Eigenschaften der Metalloberfläche (1) im Elektrolyten (2) für die Detektion von Korrosionsstellen verwendet wird.
16. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ermittlung der lateralen Verteilung der passivierenden Eigenschaften der Metalloberfläche (1) im Elektrolyten (2) für die Detektion von Stellen mit geringem pH-Wert oder erhöhtem Chloridgehalt im Elektrolyten (2) verwendet wird.
17. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine elektrochemisch aktive Oberfläche (A) der Metalloberfläche (1) durch Messen der Veränderung der Gleichspannung ( $U_2-U_1$ ) oder des Gleichstroms ( $I_{dc2}-I_{dc1}$ ) bei verändertem Wechselstrom ( $i_{ac2}-i_{ac1}$ ) bestimmt wird.
18. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Wechselstrom ( $i_{ac}$ ) ein Gleichstrom ( $I_{dc}$ ) überlagert wird, um den Arbeitspunkt zu verschieben
19. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Frequenzen des Wechselstroms ( $i_{ac}$ ) angewendet werden.



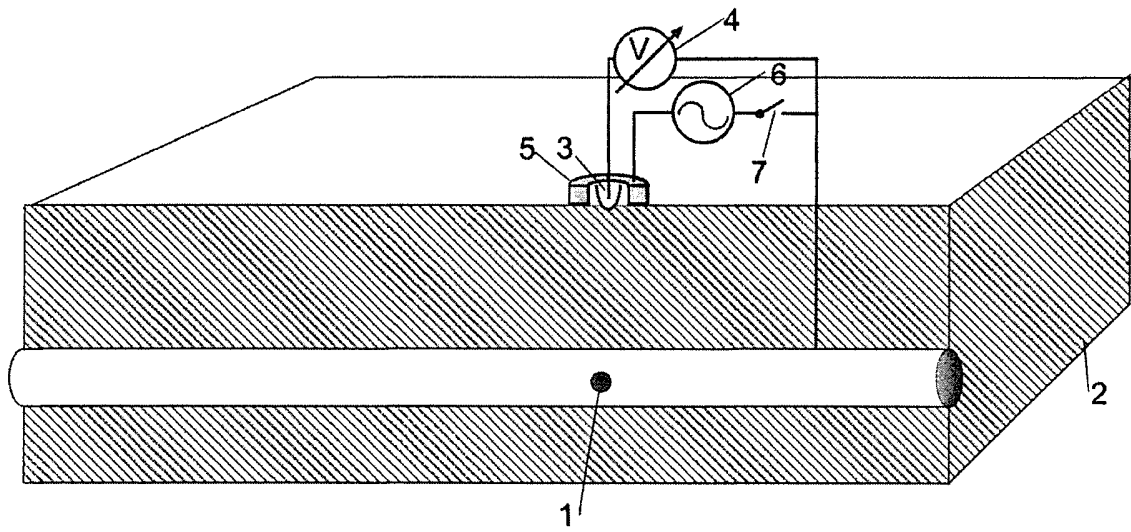
Figur 1



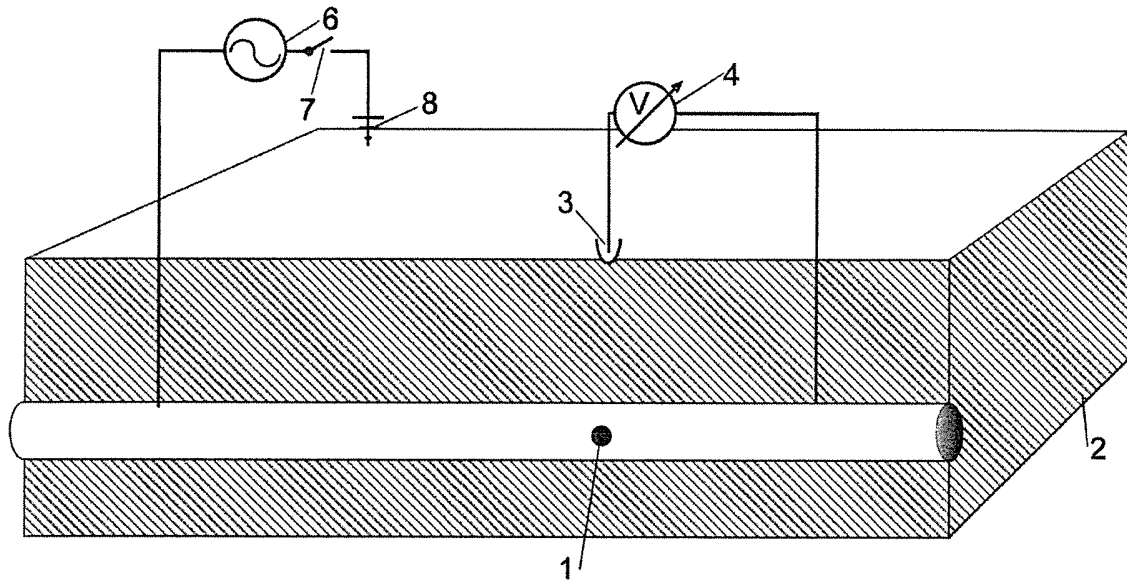
Figur 2



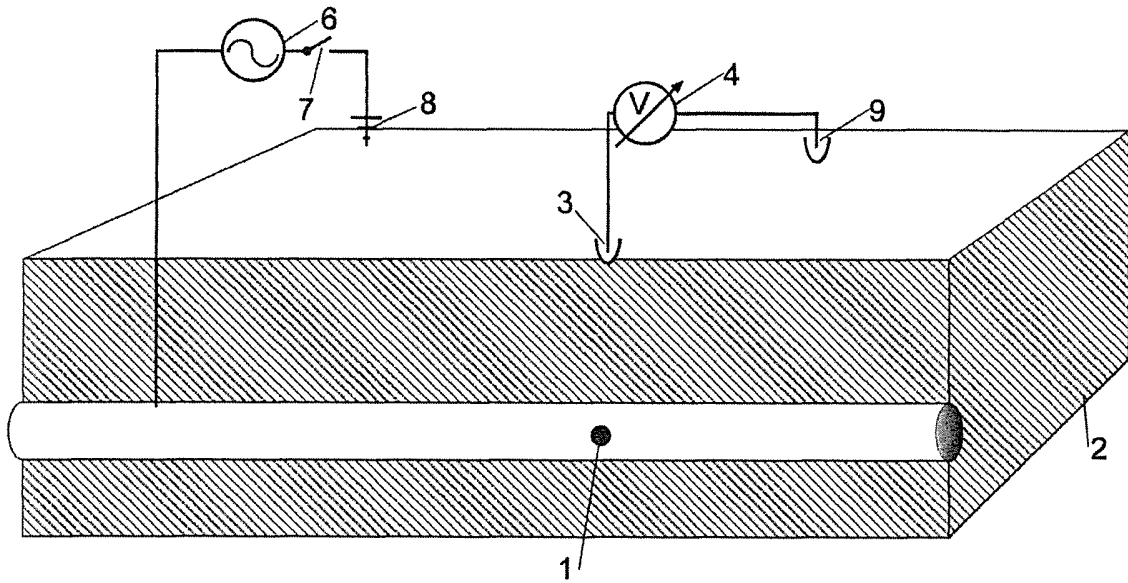
Figur 3



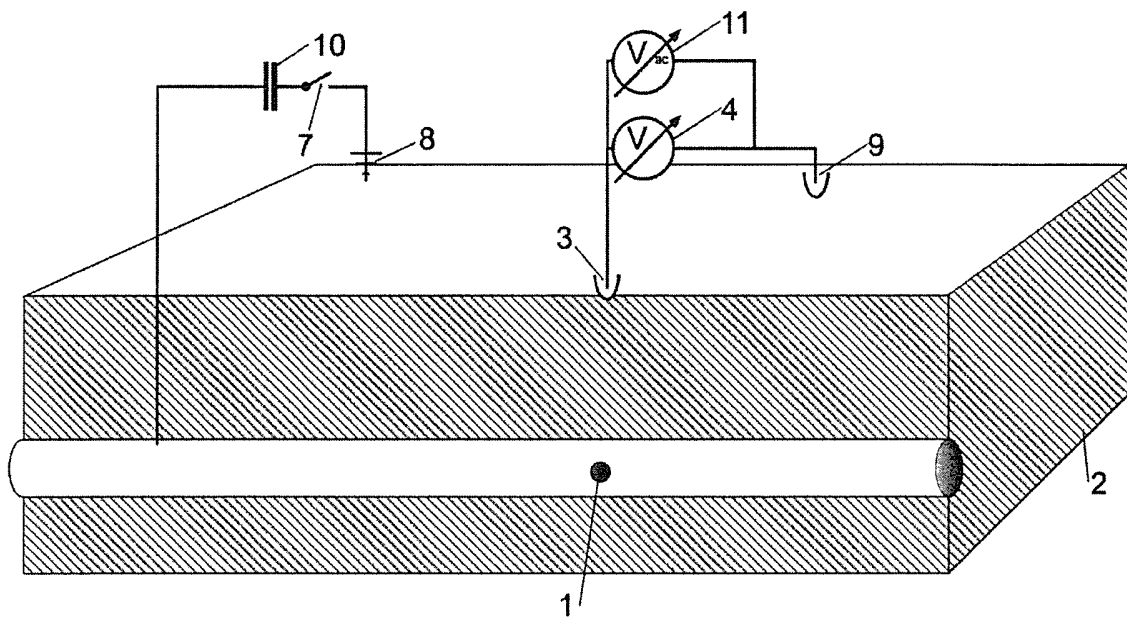
Figur 4



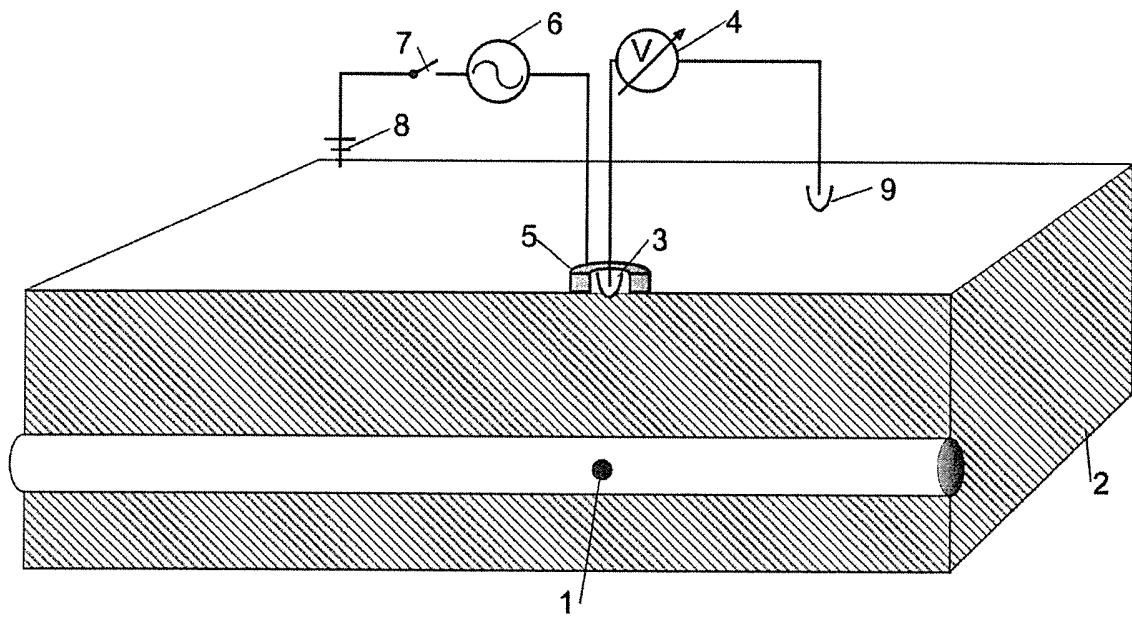
Figur 5



Figur 6



Figur 7



Figur 8