

Schutzpotential und Schutzstromdichte beim kathodischen Korrosionsschutz – Erfassung und Beurteilung in der Praxis

Fachreferat, gehalten von Herrn Horras auf der Jahrestagung des Fachverbandes, München 1995

1. Schutzpotential

Anfang dieses Jahrhunderts, genau im Jahre 1928 definierte Robert J. Kuhn den Begriff des Schutzpotentials. Er äußerte auf einer Korrosionsschutzkonferenz des National Bureau of Standards in Washington D.C., daß Korrosionen an unterirdischen Rohrleitungen vermieden werden können, wenn durch erzwungenen Gleichstromeintritt in die Rohroberfläche mit Hilfe eines Gleichrichters ein Schutzpotential von -850mV gemessen gegen eine Kupfer/Kupfersulfat-Elektrode erreicht wird. Robert J. Kuhn wird daher oft auch als der Vater des kathodischen Korrosionsschutzes bezeichnet. Seit dieser Zeit wird in der Korrosionsschutzmeßtechnik das Potential mit Hilfe einer Cu/CuSO_4 -Elektrode bestimmt und stellt das wichtigste Beurteilungskriterium für den kathodischen Schutz dar.

Wir wollen uns jetzt mit dem Potential und seiner Erfassung in der Praxis befassen. Die Potentialmessung ist, wie allgemein bekannt ist, eine Spannungsmessung, bei der die elektrische Gleichspannung zwischen der zu untersuchenden Rohrleitung und einer auf dem Erdboden über der Rohrleitung aufgesetzten Meßelektrode (Cu/CuSO_4 -Elektrode) bestimmt wird. Diese Spannung besteht aus vielen Einzelkomponenten, deren Relevanz für den kathodischen Schutz untersucht werden soll.

Bis zum Ende der 50er Jahre wurden die Schutzanlagen so eingestellt, daß das Potential den Wert von $-850\text{mV}/\text{CuSO}_4$ erreicht wurde. Schon in den frühen 60er Jahren wurden Überlegungen angestellt, ob die Einstellung zur Erreichung eines vollständigen Schutzes gegen Korrosion ausreicht. Damit einher gingen Überlegungen über die Einzelspannungskomponenten des Potentials, auf die ich jetzt näher eingehen möchte. Bild 1 zeigt die Rohrleitung und eine auf dem Erdboden aufgesetzte Meßelektrode. Von der Rohrleitung führt ein isolierter Meßanschluß zum Voltmeter und ist an dessen Minuspol angeschlossen. Der Pluspol des Voltmeters ist mit der Meßelektrode verbunden. Die Rohrleitung hat eine nichtleitende Umhüllung mit einigen Fehlstellen unterschiedlicher Größe. Der Erdboden besitzt durch die Feuchtigkeit und die darin gelösten Salze eine Ionenleitfähigkeit. Betrachtet man den Vorgang der Spannungsmessung so entsteht durch die Meßanordnung ein elektrochemisches Element, das ohne Berücksichtigung äußerer Einflüsse eine Spannung erzeugt, ähnlich wie eine Zink/Kohle-Batterie, wobei das Rohr (Fe) negativ und die Meßelektrode (Cu) positiv wird (siehe Normalpotentiale der Metalle). Die Größe dieser Spannung liegt in der Praxis zwischen -500 und $-750\text{mV}/\text{CuSO}_4$. Der Wert ist abhängig vom Anrostungsgrad der Eisenoberfläche, der Konzentration der Eisenionen im Boden und der Bodentemperatur (Nernstgleichung).

Der Wert wird durch die Wahl der Meßelektrode festgelegt und ist für die Beurteilung eines Korrosionsschutzes nur von untergeordneter Bedeutung.

Tritt nun ein Korrosionsstrom z.B. durch Elementbildung auf, so fließt ein Strom vom Rohr über die Grenzphase Stahl/Boden in den Erdboden. An der Austrittsstelle verliert das Rohr Eisenionen - das Rohr korrodiert -. Dieser Strom erzeugt an den Fehlstellen in der Rohrumhüllung und im Erdboden einen Spannungsfall, der der oben beschriebenen Meßspannung in der Polarität entgegengesetzt ist. Das Potential wird positiver. Die Größe des Spannungsfalles ist abhängig von der Größe des Korrosionsstromes, von den Widerständen in der Fehlerstelle der Umhüllung sowie vom spezifischen Widerstand des Erdbodens. Wird nun eine kathodischer Schutz installiert, so fließt ein Strom im Erdboden zum Rohr. Dieser Strom erzeugt wiederum Spannungsfälle im Erdboden und an der Rohrumhüllung, die den gleichen Randbedingungen unterliegen. Da die Polarität dieses Schutzstromes mit der Polarität der Meßelementspannung übereinstimmt, ergibt sich bei diesem Vorgang eine negativeres Potential, das auf eine kathodische Schutzwirkung hindeutet. Das Verhältnis des Spannungsfalles am Erdboden zu dem an der Rohrumhüllung ist stark von der Größe der Fehlstellen abhängig. Liegt eine kleine Fehlstelle vor, so ist deren Widerstand groß und der örtlich benötigte Strom klein. Der Spannungsfall an der Umhüllung wird groß und der im Erdboden entsprechend klein. Im umgekehrten Fall einer großen Verletzung in der Umhüllung mit großem Strombedarf wird der Spannungsfall an der Umhüllung klein und der im Erdboden groß. Daher ist es möglich, große Fehlstellen durch die Ermittlung des Potentialgradienten nach Bild 2 an der Erdoberfläche zu lokalisieren. Hierbei wird, wie das Bild 2 zeigt, die Spannung zwischen 2 Meßelektroden bestimmt, wobei eine senkrecht über der Rohrtrasse und die zweite querab zur Rohrtrasse in einigen 10 m Entfernung angeordnet wird.

Beide Spannungsfälle sind zunächst für den kathodischen Schutz nicht direkt relevant. Sie zeigen nur auf, ob ein Strom als Schutz- oder Korrosionsstrom auf die Rohrleitung einwirkt und sie geben einen Anhaltspunkt für die Größe der örtlichen Umhüllungsverletzungen.

Der eintretende Schutzstrom erzeugt noch einen weiteren Effekt, den man mit kathodischer Polarisation bezeichnet. Durch die kathodische Polarisation wird eine Veränderung des Potentials erzeugt, die die gleiche Polarität hat wie die anfangs erwähnte Meßelementspannung. Sie führt zu einer weiteren Verschiebung des Potentials in Richtung negativerer Werte. Die Verschiebung tritt an der Grenzphase Metall/Elektrolyt auf und stellt den eigentlichen kathodischen Schutz dar. Sie zu messen ist das Ziel der Potentialmessung.

Um die kathodische Schutzwirkung sicher bestimmen zu können, müssen die Spannungsfälle, die der Schutzstrom erzeugt, eliminiert werden, da sie den Meßwert (das Einschaltpotential) zu stark verfälschen. Das geschieht in einfacher Weise, indem man den Schutzstrom während der Poten-

tialmessung kurzzeitig abschaltet. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß alle Schutzstromgleichrichter synchron d.h. absolut gleichzeitig aus- und wieder eingeschaltet werden. Da nach dem Abschalten des Schutzstromes durch den im Erdboden vorhandenen Sauerstoff sofort ein Abbau der Polarisation beginnt (Depolarisation), muß das Ausschaltpotential unmittelbar nach dem Abschalten des Schutzstromes gemessen werden. Dieses Ausschaltpotential muß nach Deutschen Vorschriften innerhalb einer Sekunde nach dem Abschalten erfaßt werden. Bei einer späteren Erfassung wird das Ausschaltpotential durch Depolarisation schon zu positiv, d.h. es ergeben sich schlechtere Werte als in Wirklichkeit. Das Verhältnis Einschaltzeit/Ausschaltzeit soll so groß wie möglich gewählt werden, damit die Versorgung des Schutzstromes nicht zu stark reduziert wird, was bei längeren Meßperioden zu einer unzulässig starken Depolarisation führen würde. Bewährt haben sich Einschaltzeiten von 57 und Ausschaltzeiten von 3 Sekunden, sodaß jede Minute eine Messung möglich wird. In Deutschland stehen für die synchrone Schaltung der Schutzanlagen Zeitschalter zur Verfügung, die über ein Funksignal, das die Deutsche Bundespost zur Verfügung stellt, gesteuert werden. Diese über Funk ausgesendete Zeitinformation ist in ganz Europa sicher zu empfangen. Da die Genauigkeit von quartzesteuerten Zeitschaltern nicht ausreicht, um die Synchronität zu gewährleisten, ist eine zentrale Funksteuerung aller Zeitschalter erforderlich. Bevor wir uns mit weiteren Störgrößen befassen, die die Potentialmessung verfälschen können, möchte ich einiges über die Eigenschaften der zu verwendenden Potential-Meßgeräte sagen. Die Meßstrecke Rohr/Elektrode ist normalerweise sehr hochohmig. Quellwiderstände von einigen $k\Omega$ bis zu einigen $10 k\Omega$ sind normal, deshalb müssen Voltmeter verwendet werden, die einen Innenwiderstand von mindestens $M\Omega/V$ haben. Deutsche Richtlinien sagen, das der Innenwiderstand des verwendeten Meßgerätes mindestens 50mal größer sein muß als der Widerstand der Spannungsquelle. Unter diesen Bedingungen wird der Fehler durch das Meßgerät kleiner als 2% und liegt damit im Bereich der Gerätegenauigkeit. Eine weitere Eigenschaft der Meßgeräte ist ihre Einstellzeit. Da die Ausschaltpotentiale innerhalb einer Sekunde nach Abschaltung des Schutzstromes bestimmt werden muß, muß die Einstellzeit des Meßgerätes wesentlich kleiner als 1 Sekunde sein, um Fehlmessungen zu vermeiden.

Nun zurück zu den Betrachtungen der Einzelkomponenten des Potentials. Den störenden Einfluß der Spannungsfälle durch den Schutzstrom haben wir durch Takten des Schutzstromes ausgeschaltet. Jedoch können Spannungsfälle im Boden immer noch die Ergebnisse der Potentialmessung verfälschen, die aus fremden Quellen stammen und oft mit dem zu untersuchenden System nichts zu tun haben. Ich möchte diesen Einfluß wiederum an einem Beispiel aus der Praxis erläutern. In Bild 1 ist dieser Einfluß mit Spannungsfälle aus fremden Quellen bezeichnet. In Bild 3 wird eine typische Situation aus dem Bereich Pipeline dargestellt.

Eine Rohrleitung durchläuft einen Schieberschacht aus Stahlbeton. Der Schacht ist mit einer verzinkten Bandeisenerde verbunden, um ihn zu erden. Die Rohrleitung ist elektrisch vom Schacht und seinen geerdeten Installationen getrennt. Wenn unmittelbar an der Schachtwand Potentialmessungen durchgeführt werden, so zeigt sich, das das Potential an der Schachtwand immer um einige 100 mV positiver ist als in einigen Metern Entfernung von der geerdeten Betonwand. Ursache ist ein Spannungsfall im Boden, der von einem Strom hervorgerufen wird, den das Element Stahl im Beton/verzinktes Bandeisen im Erdboden liefert. Dieser Streustrom, der keinen korrodierenden Einfluß auf die Rohrleitung hat, verfälscht die Potentialmeßergebnisse so stark, das die gemessenen Schutzpotential auch als Ausschaltpotentiale nicht ausreichen, obwohl eine ausreichende Schutzwirkung vorhanden ist. Die Größe dieses Einflusses kann durch kein

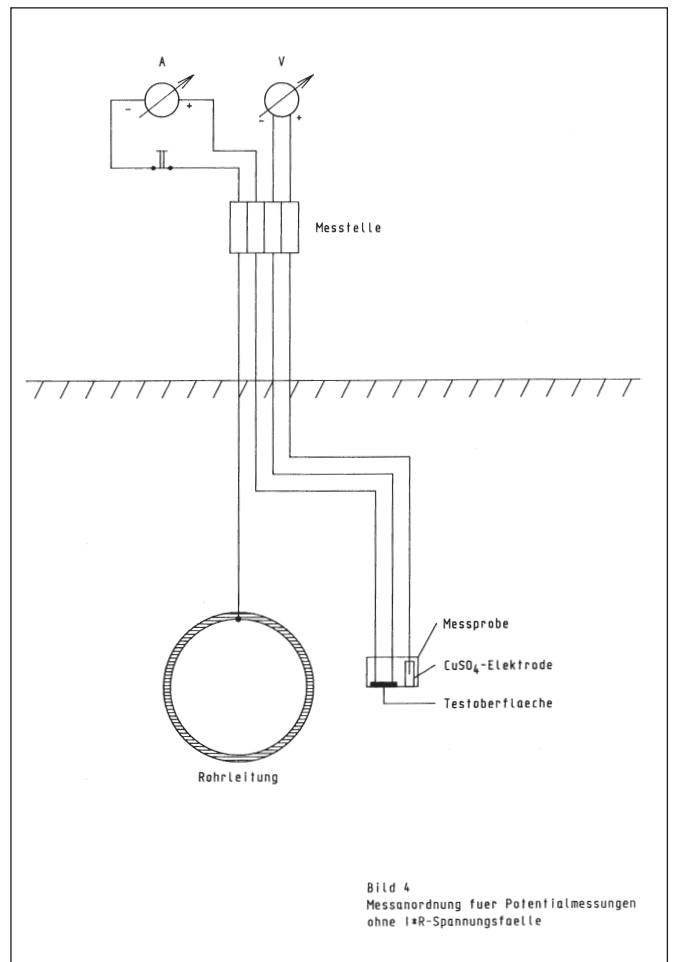
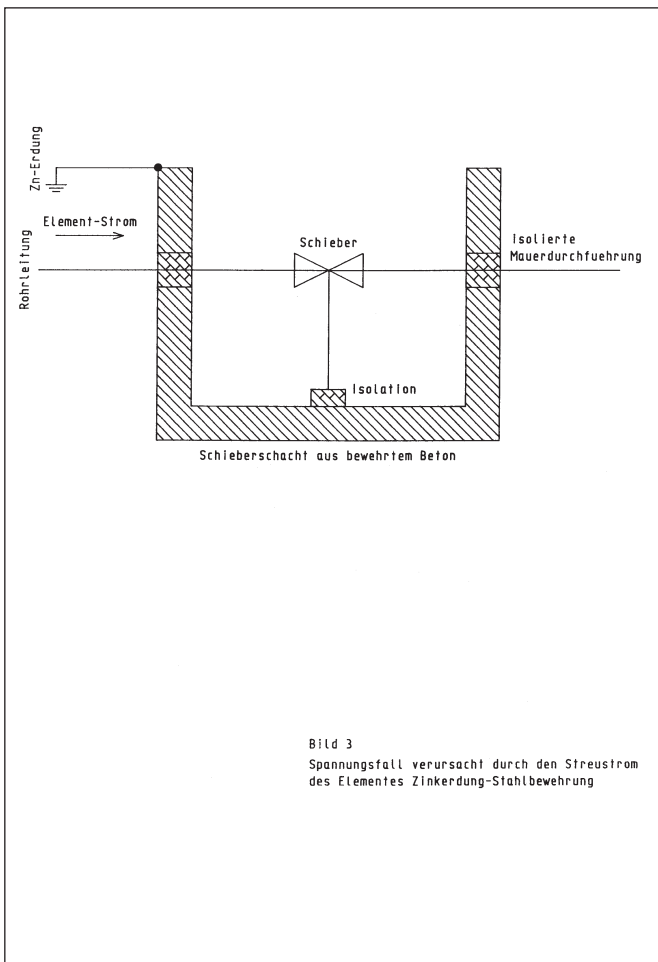
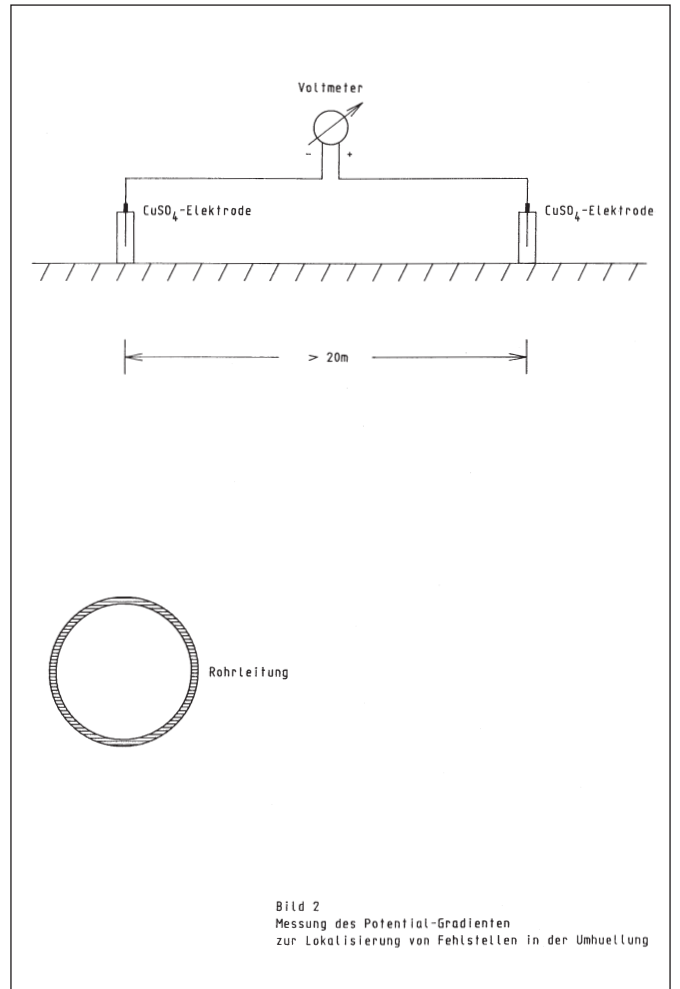
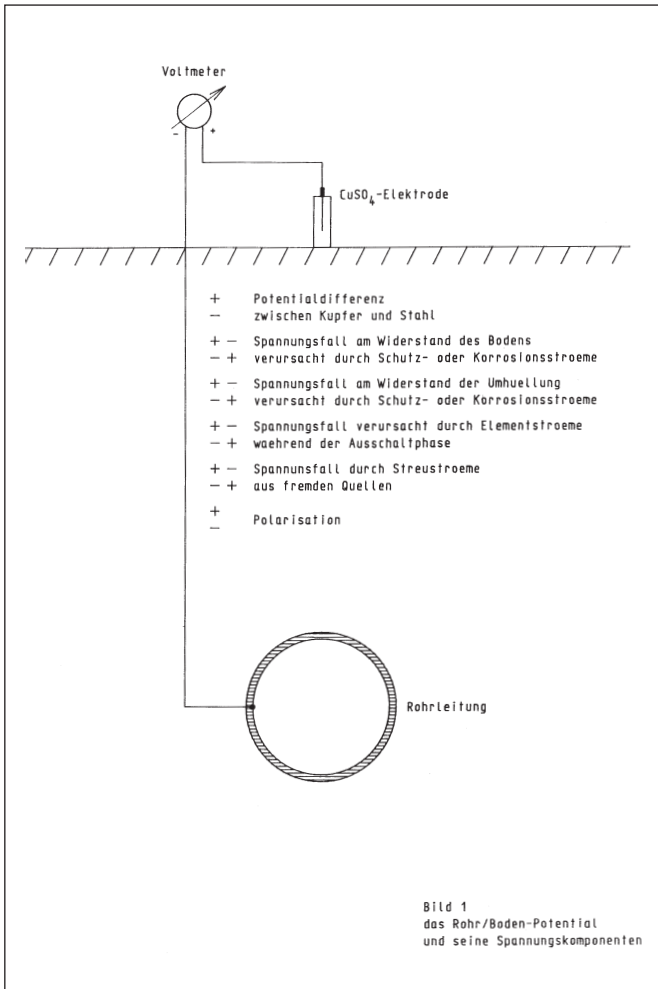
Meßverfahren abgeschätzt werden. Hier müssen weitere Untersuchungen, z.B. die Bestimmung des Potentialgradienten bei getaktetem Schutzstrom, Auskünfte über die Wirksamkeit des Schutzes geben. Ein weiterer verfälschender Einfluß auf die Potentialmessung entsteht durch sogenannte Ausgleichströme bei abgeschaltetem Schutzstrom. Durch die Stromeinspeisung erfolgt eine Polarisation der Rohroberfläche und damit eine Potentialverschiebung in Richtung negativerer Werte. Die Größe dieser Potentialänderung und damit die Stärke der Polarisation ist u.a. abhängig von der Größe der Fehlstellen in der Umhüllung und von der örtlichen Zusammensetzung des Bodenelektrolyten. Wird zur Bestimmung des Ausschaltpotentials der Schutzstrom unterbrochen, so setzt unmittelbar danach ein Stromfluß zwischen unterschiedlich polarisierten Oberflächenteilen der Rohrleitung ein. Dieser Stromfluß erzeugt wiederum Spannungsfälle um Boden, die das Ausschaltpotential an den Stellen an denen ein Stromeintritt erfolgt, zu negativ (zu gut) erscheinen läßt, während an den Stromaustrittsstellen das Ausschaltpotential zu positiv, also schlechter als die wahre Schutzwirkung, wird. Dieser Vorgang tritt immer dann auf, wenn sehr große Unterschiede in der Größe der Fehlstellen einer Umhüllung vorhanden sind. Die Größe dieses Einflusses kann nur abgeschätzt werden, ggf. durch die differenzierte Ermittlung der Schutzstromdichte einzelner Rohrabschnitte, die zu einem späteren Zeitpunkt noch beschrieben wird.

Eine weitere Methode, das wahre Potential an der Grenzphase Metall/Elektrolyt zu bestimmen, ist der Einsatz einer sogenannten Meßprobe (Bild 4). Diese Meßprobe besteht, wie Bild 4 zeigt, aus einer freien Metalloberfläche, die günstigstenfalls aus dem Stahl der Rohrleitung besteht und einer Kupfer/Kupfersulfat-Dauerbezugselektrode, die in unmittelbarer Nähe der Metallfläche angeordnet ist. Die Meßprobe wird in der Nähe der Rohrleitung eingegraben und über einen dreiadrigen Meßanschluß in eine Meßstelle geführt, in der auch ein Meßanschluß der Rohrleitung vorhanden ist. Eine der beiden Kabeladern, die vom Probeblech kommen wird in der Meßstelle mit dem Rohranschluß verbunden. Die zweite Ader des Probebleches und die Meßader der Dauerbezugselektrode werden auf freie Klemmen der Meßstelle geschaltet. Das Probeblech erhält durch die Verbindung mit dem Rohranschluß Schutzstrom aus dem vorhandenen Schutzsystem der Pipeline und wird polarisiert.

Die durch die Polarisation erzeugte Potentialänderung des Probebleches wird bestimmt, indem die Verbindung zur Pipeline aufgetrennt wird und die Spannung zwischen dem Probeblech und der fest eingebauten Meßelektrode ermittelt wird. Dieses Potential hat keine Spannungsfälle aus fremden Stromquellen, weil der Abstand zwischen Blech und Meßelektrode sehr klein ist. Der Einfluß der oben beschriebenen Ausgleichströme entfällt ebenfalls, weil auf der begrenzten Fläche des Probebleches keine Polarisationsunterschiede mehr auftreten können. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, wirklich $I \cdot R$ -freie Potentiale zu bestimmen ohne daß hierzu eine synchrone Taktung aller Schutzanlagen erforderlich wäre. Es wird jeweils nur vor Ort die Verbindung zwischen Probeblech und Rohrleitung aufgetrennt. Ein Nachteil ist, daß gesicherte Aussagen für den kathodischen Schutz der Pipeline nur bis zu einer Fehlstellengröße, die der des Probebleches entspricht, gemacht werden können.

Die Meßprobe liefert jedoch noch eine weitere Information, die zur Beurteilung der Wirksamkeit des Schutzsystems herangezogen werden kann. Wird in der Verbindung zwischen Probeblech und Rohr der fließende Schutzstrom gemessen, so kann aus der Größe des Stromes und der Fläche des Probebleches die örtliche Schutzstromdichte ermittelt werden. Liegt sie weit über 100 mA/m^2 , so kann eine Abschätzung der Schutzwirkung auch für größerflächige Verletzungsstellen in der Rohrumhüllung vorgenommen werden.

Fortsetzung in Folge 20



Die mehrphasigen Werkstoffe der Mikroelektronik neigen zu selektiver Korrosion

Bis auf wenige Ausnahmen lassen sich die Korrosionsreaktionen an Werkstoffen der Mikroelektronik prinzipiell mit den an makroskopischen Bauteilen bekannten Reaktionen vergleichen. An Metallisierungen auf Leiterbahnen und an Lötstellen ist häufig eine gleichmäßig abtragende Flächenkorrosion zu beobachten. Ist die Intensität des Korrosionsangriffes gering, reicht der metallische Restquerschnitt für die elektrische Funktion des Bauteils noch aus. Andernfalls führt die Widerstandserhöhung durch Korrosionsprodukte beziehungsweise eine zu hohe Strombelastung des Restquerschnittes zum elektrischen Funktionsausfall.

Spannungsrißkorrosion kann zum Beispiel an den Anschlußbeinchen (Pins) aus Kovar von SO-Gehäusen bei Vorliegen mechanischer Zugspannungen und chloridhaltiger Verunreinigungen der Lötpaste auftreten. Chloridhaltige, saure Rückstände aus der Fertigung führen zu Lochkorrosion des Lotes oder der Bauteilkomponenten aus Aluminium.

Werkstoffe der Mikroelektronik sind häufig mehrphasige Legierungen, die naturgemäß die Bereitschaft zu selektiver Korrosion des Werkstoffes erhöhen. Zerklüftete und poröse Oberflächen sind Folge des Korrosionsangriffes. Bei der Vielfalt der eingesetzten Werkstoffe, die in der Regel in galvanischem Kontakt miteinander stehen (müssen), führen (kondensierte) Elektrolytfilme zu Kontaktkorrosion. Sehr häufig wird diese Korrosionsart an Nahtstellen zwischen Lot und Leiterbahn beobachtet.

An unter elektrischer Spannung stehenden IC-Bausteinen beziehungsweise zwischen Leiterbahnen mit geringen Abständen kommt es aufgrund von Potentialdifferenz in Anwesenheit eines Elektrolytfilmes zu einem Phänomen, das als Elektromigration bezeichnet wird. Darunter versteht man die Auflösung, Wanderung und Abscheidung von Metallionen von der Anode zur Kathode. Als Folge bilden sich elektrisch leitende Brücken zwischen benachbarten Leiterbahnen, die zu Kurzschlüssen führen.

Die als „Porenkorrosion“ bezeichnete Korrosionsart tritt insbesondere bei Gold und Palladiumschichten auf. Es kommt zur Korrosion des Grundwerkstoffes in den Poren der Edelmetallaufgabe und die Korrosionsprodukte lagern sich an der Oberfläche der Beschichtung ab. „Fretting Corrosion“ wird an Kontaktwerkstoffen beobachtet. Die bei mechanischen Schaltvorgängen unvermeidliche Vibrationsbelastung erzeugt aufgrund der minimalen Reibbeanspruchung Oxyd-beläge, die wiederum die elektrische Funktion des Bauteils beeinträchtigen.

Die Problematik mikrodimensionierter Korrosionssysteme erfordert im Vergleich zu makroskopischen Korrosionssystemen besondere Maßnahmen bei der Konzeption und Durchführung experimenteller Versuche und bei der Ergebnisinterpretation. Ein wesentlicher Aspekt ist die Bauteilgröße. Nahezu alle metallischen Bauteile der Mikroelektronik besitzen geometrische Abmessungen, die keine oder nur eine angenäherte, normgerechte Probenherstellung erlauben. Es ist daher bei Normversuchen darauf zu achten, ob eine Veränderung der Probengeometrie das tatsächliche Werkstoffverhalten noch ausreichend genau beschreibt. Auch ist zu berücksichtigen, daß bei realbauteilnahen Proben eine höhere Anforderung an die Meßempfindlichkeit und Meßgenauigkeit der systemspezifischen Kennwerte und an die Meßgeräte gestellt werden muß.

Ein weiterer Aspekt ist die realitätsnahe Simulation des Korrosionsgeschehens. Wie erwähnt, sind nicht nur ein Werkstoff mit einem definierten Medium an der Korrosionsreaktion

E 13001 F

Pressepost

Impressum: Die Mitteilungen des Fachverbandes Kathodischer Korrosionsschutz e.V. werden vom Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e.V., Sitz Esslingen a. N., Postfach 60 50, 73717 Esslingen, Telefon (07 11) 91 99 01-0, Telefax (07 11) 91 99 01-11 herausgegeben und erscheinen vierteljährlich. Der Bezugspreis ist durch den Mitgliedsbeitrag abgegolten. Für den Inhalt verantwortlich: Hans J. Spieth, Postfach 60 50, 73734 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.

beteiligt, sondern mehrere Werkstoffe in unterschiedlicher Phasenzusammensetzung und ein chemisch komplex zusammengesetztes Medium. Auch wenn die beteiligten Werkstoffe hinreichend definiert werden können, kommt es durch die in Mikrodimensionen ablaufenden Korrosionsreaktionen zu signifikanten Mediumsveränderungen in sehr kurzer Zeit. Anders als bei makroskopischen Korrosionssystemen ist eine Pufferung der Mediumsbedingungen wegen der fehlenden Mediumsmenge nicht mehr gewährleistet. Die Korrosion läuft dann unter mehr oder minder undefinierten Mediumsbedingungen ab.

Außerdem kann die Ausbildung galvanischer Zellen das Korrosionssystem meßtechnisch ungünstig beeinflussen. Je nach Intensität der Mediumsveränderungen lassen sich zum Beispiel keine konkret verwertbaren freien Korrosionspotentiale messen. Es kommt meist zu einer unregelmäßigen Potentialfluktuation. Dies ist insofern von Bedeutung, da bei der Simulation kritischer Korrosionsreaktionen durch potentiostatische Polarisation selten praxisrelevante Potentialwerte oder -bereiche angegeben werden können.

Erschwerend für die Beurteilung des Korrosionsgeschehens ist auch der Umstand, daß die Werkstoffe in der Praxis strombelastet sind. Daraus ergeben sich Polarisationseffekte, die wegen der Bauteilgröße und vor allem wegen der meist wechselnden Strombelastung meßtechnisch kaum zu erfassen und sinnvoll zu simulieren sind.

Aus diesen Gründen ist es erforderlich, bei Korrosionsuntersuchungen an Werkstoffen der Mikroelektronik nicht nur die experimentellen Voraussetzungen zur Durchführung eines Versuches genau zu qualifizieren und zu quantifizieren, sondern sich auch über die Übertragbarkeit der Untersuchungsbedingungen auf die realen Gegebenheiten zu informieren. Denn auch bei korrekter Versuchsführung unter mehr oder weniger bekannten Versuchsbedingungen kann ein Werkstoff, der bei makroskopischer Verwendung aufgrund seines Korrosionsverhaltens im Versuch als korrosionsbeständig bezeichnet wird, für Anwendungen in der Mikroelektronik ungeeignet sein. Vergleicht man ein makroskopisch mit einem mikroskopisch dimensionierten Bauteil, so würde bei konstanter Korrosionsrate das Erstgenannte mit einer vernachlässigbaren Korrosionsgeschwindigkeit in Lösung gehen, während das zuletzt Genannte nach kurzer Zeit einen vollständigen Funktionsausfall erleidet.

*Dr. Ing. Rainer Simon ist Oberingenieur am Lehrstuhl für Werkstoffe im Maschinenbau an der Technischen Universität München
aus Blick durch die Wirtschaft, 10. Mai 1995*