

Korrosionsmessungen mit dem MLab

Der MLab stellt eine vollständige elektrochemische Arbeitsstation dar, mit der alle "klassischen" Untersuchungsmethoden möglich sind. Zusätzlich kann der zweite Kanal des Potentiostaten für spezielle Messungen in Verbindung mit dem ersten Kanal eingesetzt werden. Zum Potentiostaten brauchen Sie noch eine Grundausrüstung, bestehend aus Zelle und Elektroden.

Im Folgenden wollen wir kurz geradigt die grundsätzlichen Meßmethoden vorstellen.

Grundausrüstung

Potentiostat: MLab 100 oder MLab 200 als Tischgerät

Zelle 0,5 - 1 l, mit

Arbeitselektrodenhalter,
Gegenelektrode (Graphit, platinisiertes Titan oder Platin),
Referenzelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare (empfohlen: Ag/AgCl),
dazu Stativmaterial (sofern die Zelle nicht selbst die Halterungen stellt)

Magnetrührer oder andere Rührereinrichtung

Optionale Zusatzausrüstung

Gasversorgung zur Spülung des Elektrolyten mit Inertgas oder Aktivgas (empfohlen für Untersuchungen an passivierbaren Metallen)

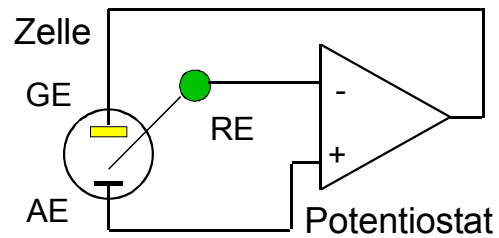
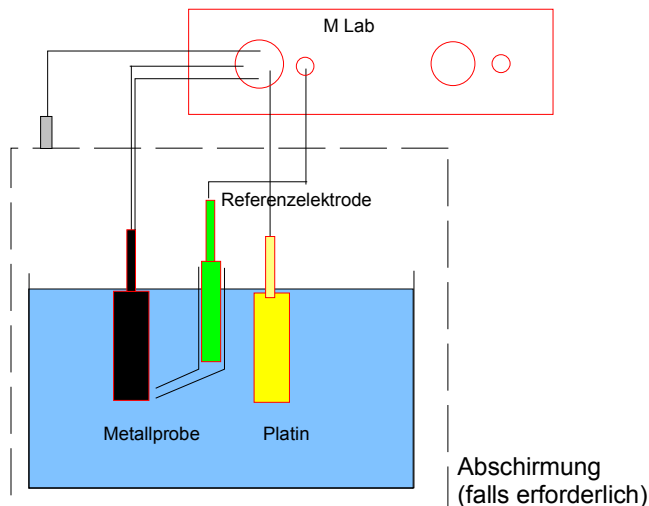
Thermostat. Bis 50°C reicht Heizplatten-Magnetrührer), sonst Zelle mit Temperiermantel oder Badthermostat erforderlich.

pH - Meter, Thermometer

Elektrodenhalter für verschiedene Sorten Arbeitselektroden (Schnellwechsel - Halter). Für Untersuchungen an Passivsystemen werden Halter vorgeschlagen, die die Gefahr von Spaltkorrosion vermindern (z.B. Tipfix).

Aufbau einfacher Versuchsanordnungen

Allgemeiner Aufbau für potentiostatische und galvanostatische Untersuchungen



Bei Wenking - Potentiostaten wird folgende Farbcodierung der Stecker verwendet:

Schwarz	Arbeitselektrode (in der Regel 2 Stecker)
Gelb	Gegenelektrode
Grün	Referenzelektrode
Grau	Masse (Abschirmung)

Mit diesem Aufbau (Gegenelektrode aus inertem Material) können folgende Untersuchungen bestritten werden:

- Potentialmessungen
-
- Einfache potentiostatische Messungen und Stromdichte - Potentialkurvenaufnahme
-
- Galvanostatische Messungen

M Lab: Beide Meßkanäle sind zunächst gleichwertig (Schalterstellung "separated"). Nur für spezielle Untersuchungen wird der Schalter auf "coupled" gestellt.

Eine Abschirmung ist erforderlich, wenn

- sehr kleine Ströme gemessen werden müssen
- der Elektrolyt schlecht leitfähig ist

Potentialmessung

Meßaufbau: siehe allgemeiner Aufbau

Normalfall: Messung des Ruhepotentials ("Korrosionspotential", "open circuit potential")

Gemessen wird die Spannung zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode.

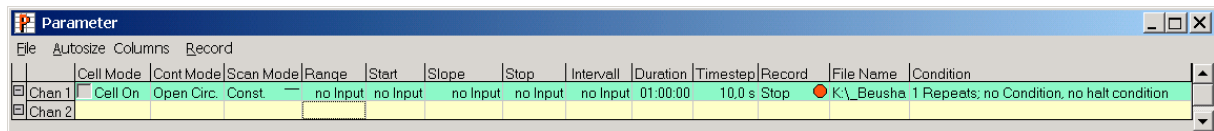
Es fließt jedoch kein Strom.

Die Gegenelektrode muß dazu nicht notwendigerweise angeschaltet werden.

Spezialfall: Messung des Redoxpotentials

Dabei wird die Spannung zwischen der Referenzelektrode und einer Platinelektrode gemessen. Das Redoxpotential ist einer der Parameter, die zur Beurteilung der Korrosivität von Elektrolyten herangezogen werden.

Typische Parametereingabe MLab:



	Cell Mode	Cont Mode	Scan Mode	Range	Start	Slope	Stop	Intervall	Duration	Timestep	Record	File Name	Condition
Chan 1	Cell On	Open Circ.	Const	no Input	no Input	no Input	no Input	no Input	01:00:00	10.0 s	Stop	K:_Beusha	1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chan 2													

Informationsgehalt:

Kennt man die Stromdichte - Potentialkurve, dann kann man aus der Lage des Ruhepotentials die Korrosivität der Umgebung abschätzen. Im Falle passiver Systeme, in denen Lochfraß auftritt, kann daraus das Risiko von Lochfraß abgeschätzt werden. Für aktiv korrodierende Metalle ist die Information nur hilfreich, wenn man weitere Informationen über das Redoxsystem hat.

Potentiostatische Regelung

Meßaufbau: siehe allgemeiner Aufbau

Gemessen wird der Strom zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode, der bei geregelterm Potential fließt.

Stromdichte - Potentialkurve

Informationsgehalt:

Für Stromdichte - Potentialkurven wird das Potential kontinuierlich variiert, der Strom wird in Abhängigkeit vom Potential aufgetragen. Die Stromdichte - Potentialkurve (SPK) bietet den größten Informationsgehalt aller hier vorgestellten Meßmethoden. Zur Auswertung von SPK siehe entsprechende Kapitel Tafelgerade, weitere Parameter).

Typische Meßfolge für Eisenwerkstoffe:

Die Kurve wird von einem stark negativen Potential (Größenordnung ca. 200 mV unterhalb Ruhepotential) langsam in anodische Richtung gefahren. Als Endpotential wählt man 100 bis 1200 mV (bez. AgCl). Es empfiehlt sich, den Strom bei Überschreiten einer bestimmten Schwelle abzuschalten; der Kurvenbereich sehr Auflösungsströme wird in der Praxis ohnehin nicht erreicht. Als Faustregel kann man für neutrale Lösungen 10 mA/cm² als Grenzwert zur Kurvenabschaltung ansetzen.

Die Scangeschwindigkeit sollte bei ca. 0,01 mV/s bis höchstens 0.5 mV/s betragen, je schneller, desto weiter entfernt sich das Resultat von der in der Praxis herrschenden Korrosionsgeschwindigkeit (es werden zu hohe Werte gemessen).

Typische SPK - Parameter:

	Cell Mode	Cont Mode	Scan Mode	Range	Start	Slope	Stop	Intervall	Duration	Timestep	Record	File Name	Condition
Chan 1	Cell On	Pot.stat	Trian.	Auto R.	-1000 mV	0,200 mV/s	1000 mV	1 mV	05:33:20	5,00 s	Stop	K__Beusha	1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chan 2													
Chan 2													

SPK - Parameter mit Bedingungen

Beispiel: Beginn der SPK beim gemessenen Ruhepotential, fahren in anodische Richtung bis ein Strom von 10 mA überschritten wird, dann Rampe rückwärts fahren

	Cell Mode	Cont Mode	Scan Mode	Range	Start	Slope	Stop	Intervall	Duration	Timestep	Record	File Name	Condition
Chan 1	Cell On	Open Circ.	Const.	no Input	no Input	no Input	no Input	no Input	00:15:00	1,0 s	Stop		1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chan 1-1	Cell On	Pot.stat	Trian.	Auto R.	-1000 mV	0,500 mV/s	1000 mV	1 mV	02:13:20	2,00 s	waiting		1 Repeats; next step if (current greater equal
Chan 1-2	Cell On	Pot.stat	Ramp	Auto R.	1000 mV	0,500 mV/s	-1000 mV	1 mV	01:06:40	2,00 s	waiting		1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chan 2													

In Step 1-1 (2. Zeile) klicken Sie dazu in die rechte Spalte Condition und haken dort die Checkbox "start with previous potential" an. Anschließend Geben Sie bei "On primary condition" den Strom vor (current in der Auswahlbox anklicken), dann 10 und "mA"

In Step 1-2 klicken Sie in die rechte Spalte Condition und haken dort die Checkbox "start with previous potential" an. Damit

Die Kurve startet mit dem zuletzt gemessenen Ruhepotential. Sobald 10 mA erreicht sind, ist die Bedingung erfüllt und die Messung wird mit Step 1-2 fortgesetzt.

Condition for Channel Chan 1-1

start condition

Start with prev. potential

on primary condition, skip to next part of sequence

current >= 10 mA

logical combination

on secondary condition, skip to next part of sequence

no condition

on halt condition, stop sequence

no condition

number of repetitions for part of sequence

1 number of repetitions

Cancel Clear Ok

1 Repeats, next step if (current >= 10 mA), no halt condition

Dabei gilt wieder Bedingung "previous Potential" , d.h. das Umkehrpotential zum Schluß von Step 1-1 wird nun als Beginn für das Rückwärtsfahren verwendet.

Strom - Zeitverlauf

Gemessen wird der Strom bei festem Potential.
Diese Meßmethode ist vorwiegend für Untersuchungen zu Lochfraß üblich.

Beispiel:

Cell Mode	Cont Mode	Scan Mode	Range	Start	Slope	Stop	Intervall	Duration	Timestep	Record	File Name	Condition	
Chan 1	Cell On	Pot.stat	Const	Auto R.	250 mV	no Input	no Input	no Input	00:30:00	1,0 s	Stop	K:_Beusha	1 Repeats, no Condition, no halt condition
Chan 2													

Polarisationswiderstand

Gemessen wird der Abschnitt der SPK in direkter Umgebung um das Ruhepotential. Die Steigung der Kurve im Durchgang durch den Stromnullpunkt ist (wegen $R = U/I$) ein Widerstand, man nennt diesen Widerstand Polarisationswiderstand.

Polarisationswiderstandsmessungen sind dann von großem Vorteil, wenn die zeitliche Veränderung der Korrosion über längere Zeit gemessen werden soll. (Korrosionsmonitoring). Für einmalige Messungen können sie grobe Abschätzungen zum Vergleich verschiedener Bedingungen oder verschiedener (wenig unterschiedlicher) Metalle liefern. Für weitergehende Aussagen werden zwei Koeffizienten gebraucht, die in getrennten Messungen aus der vollständigen SPK gewonnen werden müssen.

Bei Polarisationswiderstandsmessungen zu beachten: Der Elektrolytwiderstand geht in die Messung mit ein. Man kann ihn durch Variation des Elektrodenabstands ermitteln und herausrechnen.

Einfache Bestimmung des Polarisationswiderstands für Zweielektrodenanordnung

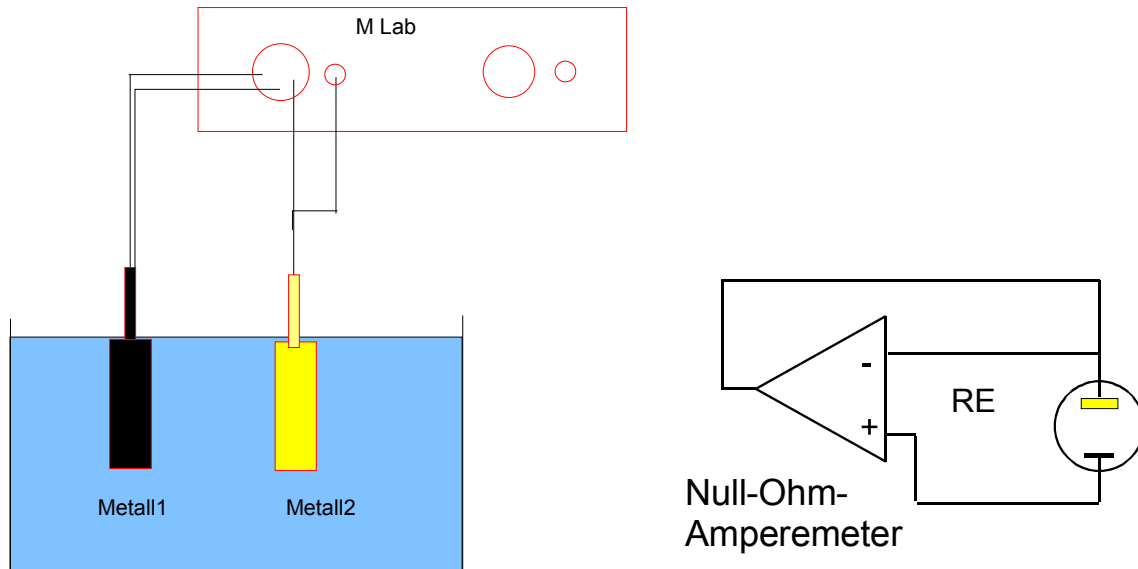
	Cell Mode	Cont Mode	Scan Mode	Range	Start	Slope	Stop	Intervall	Duration	Timestep	Record	File Name	Condition
Chan 1	Cell On	Pot.stat	Trien.	Auto R.	-10 mV	1,0 mV/s	10 mV	1 mV	00:00:40	1,00 s	Stop	messung.MPD	1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chan 2													

Bestimmung des Polarisationswiderstands für Dreielektrodenanordnung, hier zusätzlich mit Wiederholungsmessung. Dazu werden als "Meßpausen" Ruhepotentialmeßzyklen von 4 Stunden Dauer eingelegt.

	Cell Mode	Cont Mode	Scan Mode	Range	Start	Slope	Stop	Intervall	Duration	Timestep	Record	File Name	Condition
Chan 1	Cell On	Open Circ.	Const.	no Input	no Input	no Input	no Input	no Input	00:01:00	10,0 s	Stop		1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chan 1-1	Cell On	Pot.stat	Trien.	Auto R.	-10 mV	1,0 mV/s	10 mV	1 mV	00:00:40	1,00 s	waiting		1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chan 1-2	Cell On	Open Circ.	Const.	no Input	no Input	no Input	no Input	no Input	04:00:00	100,0 s	waiting		1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chan 1-3	Cell On	Pot.stat	Trien.	Auto R.	-10 mV	1,0 mV/s	10 mV	1 mV	00:00:40	1,00 s	waiting		1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chan 1-4	Cell On	Open Circ.	Const.	no Input	no Input	no Input	no Input	no Input	04:00:00	100,0 s	waiting		1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chan 1-5	Cell On	Pot.stat	Trien.	Auto R.	-10 mV	1,0 mV/s	10 mV	1 mV	00:00:40	1,00 s	waiting		1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chan 1-6													
Chan 2													

Kurzschlußstrommessung

Meßaufbau (einfache Strommessung):

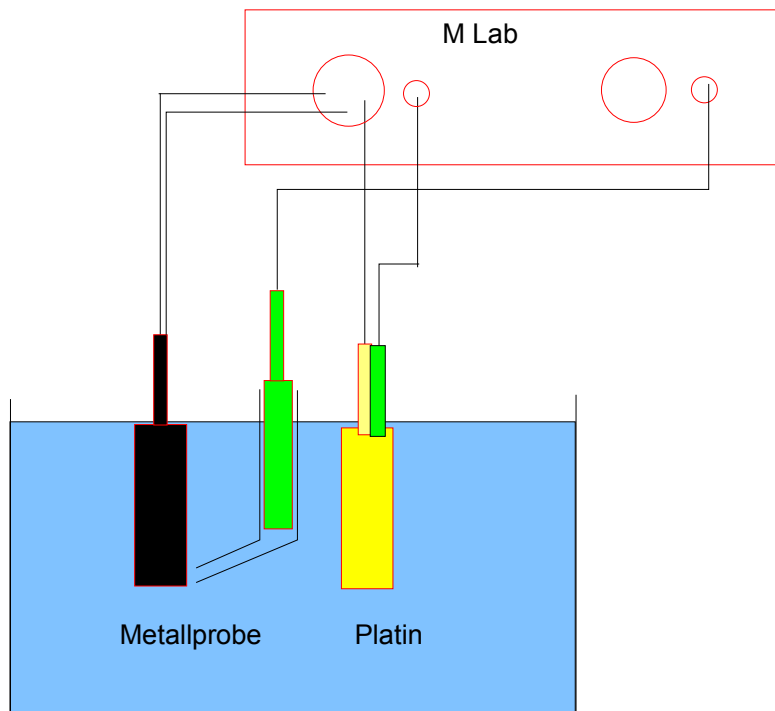


Metallprobe 1 wird wie üblich mit den Arbeitselektrodenanschlüssen verbunden, Referenzelektrodenanschluß und Gegenelektrodenanschluß dieses Kanals werden miteinander und mit der Metallprobe 2 verbunden. Die Sollspannung wird auf Null gestellt, der zeitliche Verlauf des Stroms wird aufgezeichnet.

Da der Spannungsunterschied der beiden Metalle hier Null beträgt, verhalten sich die Metalle, als ob sie im direkten Kurzschluß miteinander stünden.

Dieser Meßaufbau bietet gegenüber der Verwendung eines normalen Amperemeters den großen Vorteil, daß der Innenwiderstand des Meßkreises praktisch verschwindend klein wird. Man nennt dies deshalb "Null - Ohm - Amperemeter - Schaltung".

Will man gleichzeitig Information über das Potential der Metallpaarung erfahren, muß man eine Referenzelektrode separat anschließen. Beim M Lab kann man dazu den Referenzelektrodeneingang des zweiten Kanals benutzen.



Aufbau Kurzschlußstrommessung mit Mischpotentialmessung

Metall 1 wird an die beiden schwarzen Arbeitselektrodenanschlüsse von Kanal 1 angesteckt, Metall 2 an Referenzelektrodenanschluß UND Gegenelektrodenanschluß (grüner + gelber Stecker)

Die Referenzelektrode wird nun an den BNC – Anschluß (grüner Stecker) von Kanal 2 angeschlossen. Wichtig: Weder Arbeitselektrodenstecker noch Gegenelektrodenstecker von Kanal 2 werden benutzt!

Der Kurzschlußstrom wird einerseits von der Lage der Potentiale der beteiligten Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe bestimmt (je größer die Differenz, um so größer die treibende Kraft), als auch von den Eigenschaften des Elektrolyten. Metallische Schutzschichten bzw. ihr Verhalten in korrosiver Umgebung kann durch Kurzschlußstrommessungen charakterisiert werden. In der Regel benötigen Kurzschlußstrommessungen eine bestimmte Zeit (Größenordnung 1/2 Stunde bis Tage) bis konstante Bedingungen erreicht sind.

Beispiel:

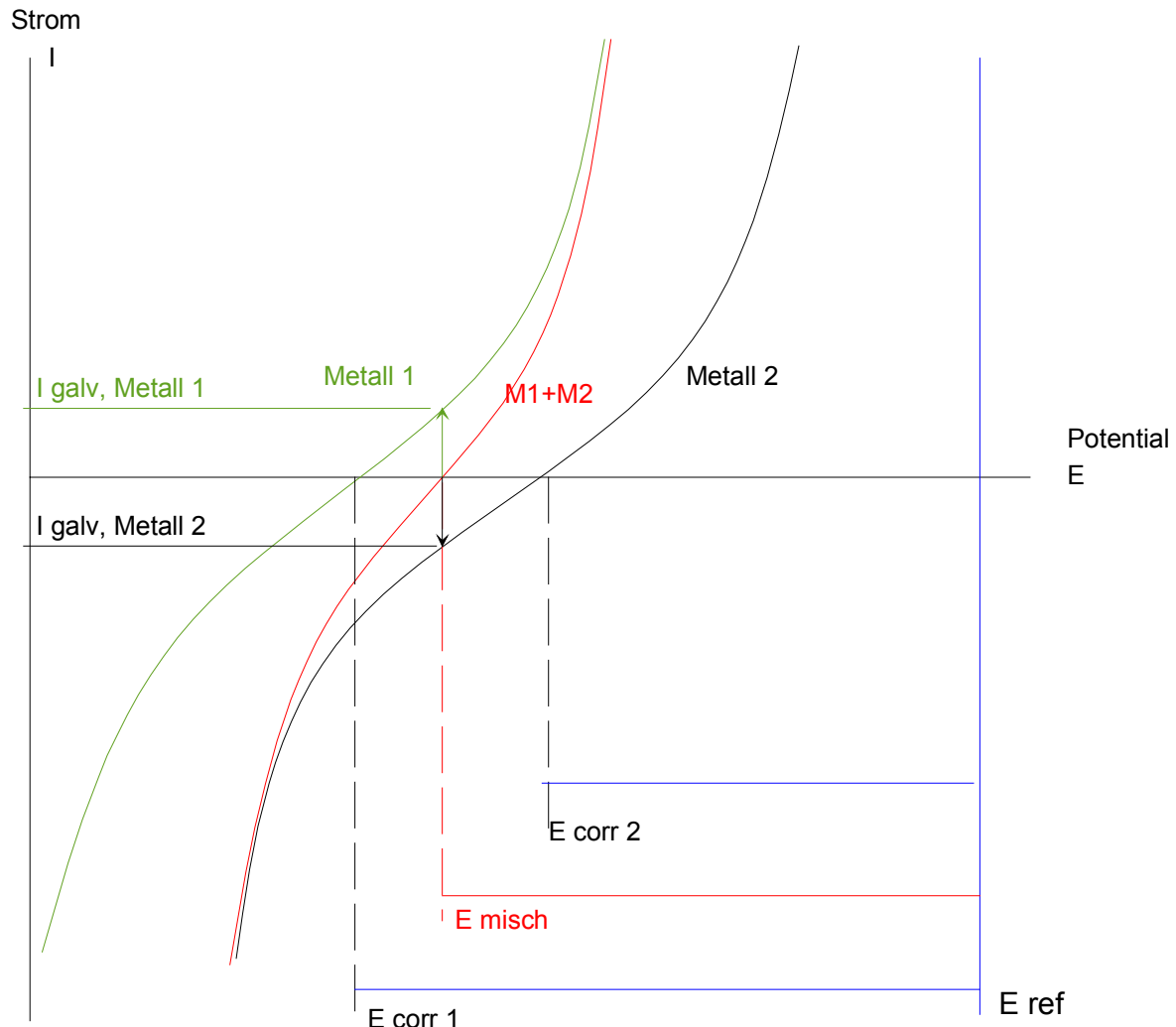
Parameter												
File Autosize Columns Record												
	Cell Mode	Cont Mode	Scan Mode	Range	Start	Slope	Stop	Intervall	Duration	Timestep	Record	Condition
Chen 1	Cell On	Pot.stat	Const	100 μ A	0 mV	no Input	no Input	no Input	01:00:00	60,0 s	Stop	1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chen 2												

Wichtige Parameter:

- Das Flächenverhältnis der beiden Metalle bestimmt den Kurzschlußstrom mit!
- Die Meßgeschwindigkeit bestimmt das Resultat! Für Vergleiche also stets mit gleicher Scanrate messen.

Hierzu ein wenig Theorie:

Stellen Sie sich vor, Sie messen an Metall 1 die linke, grün gezeichnete Strom-Potentialkurve. In einem zweiten Versuch messen Sie an einem (von Metall 1 verschiedenen) Metall 2 die rechte, schwarz gezeichnete Kurve.



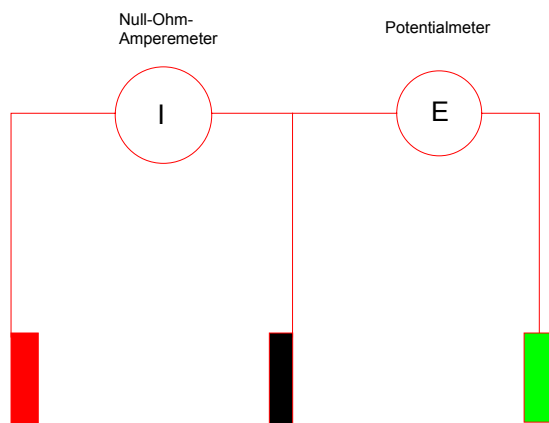
Für beide Metalle könnten Sie jetzt aus der halblogarithmischen Stromdichte – Potentialkurve die jeweiligen Korrosionsstromdichten I_{corr1} und I_{corr2} (hier nicht eingezeichnet) berechnen. Wenn Sie beide Metalle miteinander kurzschließen, würden Sie z.B. die rote Kurve erhalten. Sie könnten für dieses Elektrodenpaar die Korrosionsstromdichte berechnen und würden damit etwa den mit "I galv" bezeichneten Betrag erhalten. Abgesehen von kleinen Verschiebungseffekten ist dies aber der Betrag, den Sie messen, wenn Sie den Kurzschlußstrom beider Elektroden messen. Es ist aber $I_{galv 1}$ NICHT der totale Korrosionsstrom des Metalls 1, sondern nur der Beitrag, der aus der Kurzschlußpaarung entsteht und ZUSÄTZLICH zum Korrosionsstrom des Metalls 1 (als Einzelmetall) wirkt: Der Korrosionsstrom ist in der Paarung größer als der des Einzelmetalls 1. Für Metall 2 ergibt sich eine Korrosionsbelastung, die sich aus der Differenz $I = I_{corr 2} - I_{galv 2}$

zusammensetzt, d.h. der wirksame Korrosionsstrom des Metalls 2 ist in dieser Paarung kleiner als der des einzelnen Metalls 2.

An jedem einzelnen Metall stellt sich das jeweilige Korrosionspotential ein ($E_{\text{corr}1}$ bzw. $E_{\text{corr}2}$). Am kurzgeschlossenen Paar messen Sie konsequenterweise dann ein Mischpotential, das zwischen den beiden Korrosionspotentialen der Einzelmetalle liegt.

Wenn Sie also einen Potentiostaten als Null-Ohm-Amperemeter schalten und damit den Kurzschlußstrom messen, können Sie gleichzeitig das Mischpotential dieser Paarung gegenüber einer Bezugselektrode bestimmen.

Da das Amperemeter hier den Innenwiderstand Null hat, liegen beide Metallelektroden auf gleichem Potential, es wäre also hier egal, an welchem Punkt die Spannungsmessung ansetzt.



Mit der gleichen Meßanordnung können Sie auch das gemeinsame Potential der beiden Arbeitselektroden potentiostatisch steuern, während der Kurzschlußstrom gemessen wird. Diese Variante kann u.a. zur Bestimmung des Spaltkorrosionspotentials in Spalten verwendet werden, aber auch, um Lochfraß an Systemen mit unterschiedlichen Legierungen im galvanischen Kurzschluß zu untersuchen.

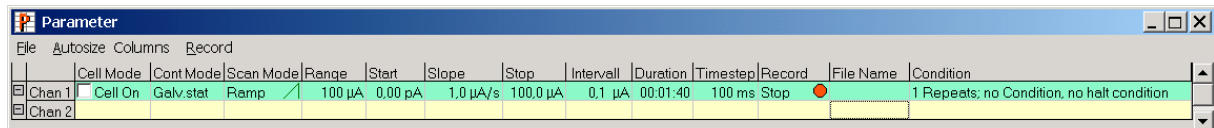
Zweielektroden - Messung

Bei der "Zwei - Elektroden - Messung wird das Referenzpotential von der Gegenelektrode abgegriffen. Diese Methode ist vor allem in der chemischen Analytik üblich ("Polarographie"). Im Bereich Korrosion werden Zwei - Elektroden - Messungen vor allem zur Messung galvanische Kurzschlußströme verwendet (s.o.), außerdem häufig bei der Messung des Polarisationswiderstands. In letzterem Fall liegt der Vorteil darin, daß die Kenntnis und Berücksichtigung des Ruhepotentials nicht Voraussetzung für die Messung ist.

Galvanostatische Aufnahme der Stromdichte - Potentialkurve

Es wird der Standard - Meßaufbau benutzt. Meßgröße ist nunmehr das Potential, das sich als Funktion des gesteuerten Stroms einstellt.

Diese Methode wird als "galvanostatischer Scan " vor allem zur Bestimmung des Lochfraßpotentials eingesetzt. Der Strom wird langsam von Null in positive Richtung gefahren. Der Strom erzwingt damit eine Polarisierung der Probe in positive Richtung. Sobald Lochfraß beginnt, verändert sich das Potential nicht (bzw. kaum) noch mit weiter steigendem Strom.



	Cell Mode	Cont Mode	Scan Mode	Range	Start	Slope	Stop	Intervall	Duration	Timestep	Record	File Name	Condition
Chan 1	Cell On	Galv.stat	Ramp	100 µA	0.00 pA	1.0 µA/s	100.0 µA	0.1 µA	00:01:40	100 ms	Stop		1 Repeats; no Condition, no halt condition
Chan 2													

Praktische Hinweise zur Berechnung von Tafelgeraden

1. Nur selten tritt der Idealfall ein, daß eine Tafelgerade so lang sind, daß zweifelsfreie Kurvenfittings eine automatische Berechnung der Tafelgeraden ermöglichen.
2. Der Gültigkeitsbereich einer Tafelgeraden beginnt dort, wo der Einfluß des gegenüberliegenden Kurvenastes verschwindet. In der Praxis ist also eine Tafelgerade außerhalb einer Umgebung von ca. 30 mV um den Nulldurchgang der Kurve zu finden.
3. Die Steigung der kathodischen Tafelgeraden der Wasserstoffreduktion beträgt bei Raumtemperatur 118 mV/Dekade. In vielen Fällen wird man jedoch Steigungen finden, die flacher als 118 mV sind. Dies wird insbesondere die der Messung in inhibierten Elektrolyten beobachtet. Dennoch ist es zulässig, diese Tafelgeraden zur Berechnung der Korrosionsstromdichte zu benutzen.
4. Nur im Idealfall schneiden sich anodische und kathodische Tafelgeraden am Ruhepotential bzw. Nulldurchgang der SPK. Im Zweifelsfall wird die besser ausgebildete Tafelgerade benutzt.
5. In Systemen, in denen das Metall spontan passiviert, findet man keine anodische Tafelgerade. Die Korrosionsstromdichte wird dann aus dem Schnittpunkt der kathodischen Tafelgeraden mit dem Ruhepotential bestimmt (sie sollte dann nahe bei der gemessenen Passivstromdichte liegen).

Andere charakteristische Größen von Stromdichte - Potentialkurven

Es gibt Systeme, in denen können keine Tafelgeraden gemessen werden, oder sie sind von untergeordnetem Interesse. Das erste Beispiel tritt ein, wenn ein Metall einerseits spontan passiviert, andererseits keine brauchbaren kathodischen Tafelgeraden erzielt werden können. Das zweite Beispiel stellen Untersuchungen zu Sonderformen der Korrosion dar, wie Lochfraß oder Spannungsrißkorrosion.

Rostfreie Stähle in neutraler bis schwach alkalischer Lösung mit Zusatz von zyklischen Kohlenwasserstoffen. Hier stellt sich ein sehr kleiner Passivstrom ein, die kathodische Teilreaktion ist stark behindert und wird durch Adsorption der KW gestört.

Lochfraß: Hier interessiert das Potential, bei dem die Passivschicht zerstört wird (Lochfraßpotential). Eine SPK wird in anodische Richtung aufgenommen. Sobald oberhalb eines kritischen Poteneials die Passivschicht zerstört wird, steigt der Auflösungsstrom rasch an.

Bei passivierenden System mit Ausbildung eines typischen aktiven Auflösungsbereichs wird zuweilen die Höhe des Maximums der aktiven Auflösung als Kriterium zur Bewertung eines korrodierenden Systems verwendet. Dies ist v.a. dann hilfreich, wenn Tafelgeraden nicht den Unterschied verschiedener Parameter abbilden können oder wenn die Tafelgeradenauswertung zu fehlerbehaftet wäre. .