

Application Note AN-EC-028

Messung der Wasserstoffpermeation gemäß ASTM G148

Wie VIONIC zur Untersuchung der Wasserstoffpermeation eingesetzt werden kann

In wässriger Lösung werden durch elektrochemische Reaktionen Wasserstoffatome auf der Probenoberfläche erzeugt. Die Wasserstoffbildung tritt in verschiedenen Situationen auf, z. B. bei der Galvanisierung, der Korrosion und dem kathodischen Schutz. Die gebildeten Wasserstoffatome können in das Innere des Probenmaterials eindringen und sich an schadhaften Stellen ansammeln, wodurch Risse entstehen, Korrosion ausgelöst und die mechanischen Eigenschaften der Probe beeinträchtigt werden.
Daher ist es wichtig, die Wasserstoffpermeation in Proben zu messen, indem die Wasserstoffentwicklung und die sukzessiv stattfindende Diffusion in Proben untersucht werden.
In dieser Application Note werden Experimente zur Wasserstoffpermeation durchgeführt, nach dem in der ASTM-Norm G148 beschriebenen Verfahren.

VERSUCHSAUFBAU

Das Experiment wurde in einer H-Zelle durchgeführt, die aus zwei Kammern besteht, die durch die gemeinsame Arbeitselektrode getrennt sind.
Auf der einen Seite (d. h. der "Ladeseite") wird Wasserstoff an der Oberfläche der Arbeitselektrode gebildet. Auf der anderen Seite (d. h. der "Oxidationsseite" oder "Detektionsseite") wird der Wasserstoff nachgewiesen [1].
Das Experiment zur Wasserstoffpermeation wurde mit zwei VIONIC-Messgeräten von Metrohm Autolab durchgeführt (Abbildung 1).



Abbildung 1. VIONIC powered by INTELLO.

Da beide Geräte dieselbe Arbeitselektrode benutzten, wurden sie im Floating-Modus (Floating mode – working electrode grounded) betrieben. Die Arbeitselektrode war dabei nicht physisch mit der Erde verbunden. Zur Erzeugung von Wasserstoff auf der Probe wurde ein Gerät im galvanostatischen Modus verwendet und dabei ein negativer Strom angelegt. Das andere Gerät wurde im potentiostatischen Modus verwendet, um den permeierten Wasserstoff zu oxidieren und den resultierenden Permeationsstrom zu messen.

Als Arbeitselektrode diente eine Folie aus rostfreiem Stahl (316L) mit einer Dicke von 50 µm. Die exponierte Fläche auf jeder Seite der H-Zelle betrug 1,8 cm^2. Die Ladezelle war mit einer sauren wässrigen 1 mol/L HCl-Lösung gefüllt, der 0,25 g/L Dinatriumhydrogenarsenat-Heptahydrat (Na_2HAsO_4 $7H_2O$) zugesetzt wurde, um die Wasserstoffbildung und Wasserstoffpermeation zu fördern [2]. Als Gegenelektrode wurde eine Platinblechelektrode von Metrohm (PT.SHEET) verwendet. Eine Referenzelektrode wurde nicht eingesetzt.

Die Oxidationszelle war mit einer alkalischen wässrigen 0,1 mol/L NaOH-Lösung gefüllt. Als Bezugssystem wurde eine mit 3 mol/L KCl befüllte Ag/AgCl-Referenzelektrode und als Gegenelektrode eine Platinblechelektrode von Metrohm (PT.SHEET) verwendet.

Keine der Lösungen wurde entlüftet.

Die Verfahren bestanden aus den folgenden Schritten:

1. Die Oxidationszelle wird mit der alkalischen Lösung befüllt und mit den entsprechenden Elektroden bestückt.
2. Die Prozedur zum Nachweis von Wasserstoff wird an der Oxidationszelle gestartet. Im potentiostatischen Modus werden +300 mV gegen OCP (open circuit potential, Leelaufspannung) angelegt. Der aufgezeichnete Strom nimmt aufgrund der Relaxation der Polarisation ab.
3. Wenn der Oxidationsstrom stabil ist, wird die saure Lösung in die Ladezelle gefüllt und die Ladeprozedur gestartet. Im galvanostatischen Modus wird ein negativer (reduzierender) Strom von -1 mA/cm2 an die Arbeitselektrode angelegt. In diesem Experiment wurde ein Strom von -1,8 mA angelegt.

ERGEBNISSE UND ERLÄUTERUNG

Abbildung 2 zeigt den Verlauf des Oxidationsstroms über die Zeit, der mit der Polarisation auf der Oxidationsseite zusammenhängt.

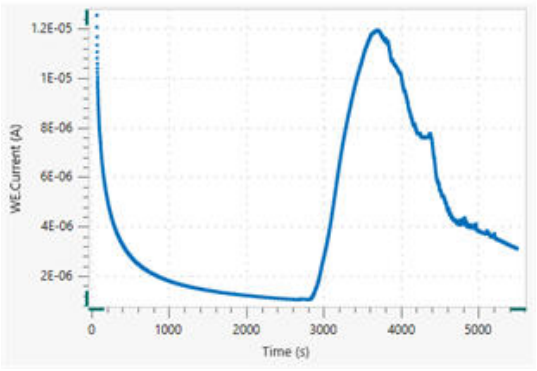


Abbildung 2. Diagramm, mit dem Verlauf Oxidationsstrom vs. Zeit.

Zu Beginn der Datenaufzeichnung nimmt der Strom aufgrund der Relaxation der Polarisation ab. Die Polarisation wird durch das Anlegen von +300 mV gegen OCP an der Arbeitselektrode induziert.
Bei etwa 2700 s ist ein kleiner Knick in der Kurve zu erkennen. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Ladeseite mit der sauren Lösung befüllt und die Wasserstoffproduktion hat begonnen.
Die Wasserstoffpermeation begann bei etwa 2800 s. Hier stieg der Strom wieder an, weil der Wasserstoff auf der Detektionsseite oxidiert wurde.

FAZIT

In dieser Application Note wird die Untersuchung der Wasserstoffpermeation gemäß ASTM G148 an einer Probe aus Edelstahl 316L vorgestellt.
Diese Untersuchung war möglich durch den Einsatz von zwei VIONIC-Messgeräten, die beide im Floating-Modus (Floating mode – working electrode grounded) betrieben wurden.
Für diese Studie wurde eine H-Zelle verwendet, bei der zwei Kammern durch eine gemeinsame Arbeitselektrode getrennt waren. Auf der einen Seite wurde Wasserstoff mit einer sauren Lösung erzeugt, auf der anderen Seite wurde Wasserstoff mit einer alkalischen Lösung nachgewiesen.
Die Wasserstoffpermeation wurde mit Dinatriumhydrogenarsenat-Heptahydrat ausgelöst, das in die saure Lösung zugegeben wurde.

REFERENZEN

1. ASTM G148 - Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique.
2. Charca, S. M. Study of Hydrogen Permeation and Diffusion in Steels: Predictive Model for Determination of Desorbed Hydrogen Concentration - ProQuest, University of Puerto Rico, Mayaguez, 2006.

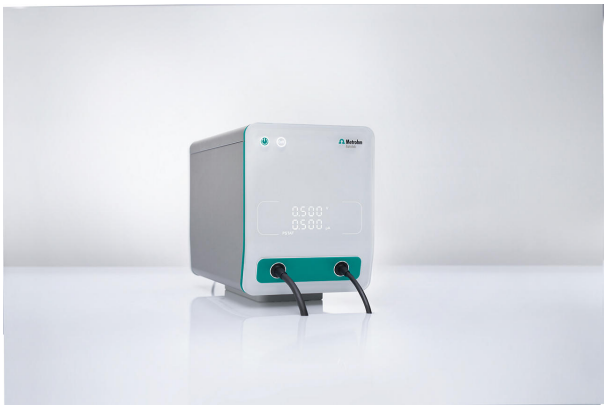
FÜR WEITERE INFORMATIONEN

Weitere Informationen zu dieser Application Note und der zugehörigen INTELLO-Softwareprozedur erhalten Sie von Ihrer lokalen Metrohm-Vertretung. Weitere Informationen zu den Gerätespezifikationen finden Sie unter: www.metrohm.com/de_de/products/electrochemistry

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien
office@metrohm.at

KONFIGURATION



VIONIC

VIONIC ist unser Potentiostat/Galvanostat der neuesten Generation, der mit der neuen Software **INTELLO** von Autolab ausgestattet ist.

VIONIC bietet die **am vielseitigsten kombinierten Spezifikationen aller Einzelgeräte**, die derzeit auf dem Markt sind.

- Ausgangsspannung: ±50 V
- Standardstrom: ±6 A
- EIS-Frequenz: bis zu 10 MHz
- Probennahmeintervall: bis zu 1 µs

Im Preis für den **VIONIC** sind auch Funktionen enthalten, die bei den meisten anderen Geräten normalerweise mit zusätzlichen Kosten verbunden sind:

- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
- 4 Floating Modi (bei geerdeten Proben oder Messzellen)
- Zweite Messelektrode (S2)
- Analoger Scan



Platinblech-Elektrode

Diese Elektrode besteht aus einem dünnen, in einen Glasschaft eingebetteten Platinblech. Sie kann als Gegenelektrode für die meisten elektrochemischen Messungen eingesetzt werden. Ihre Oberfläche misst ungefähr 1 cm2.



Ag/AgCl Referenzelektrode

Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode mit c(KCl) = 3 mol/L als Referenzelektrolyt.

Diese Referenzelektrode eignet sich für wässrige Anwendungen, und der Normschliff 14/15 ermöglicht eine einfache Montage.