

Korrosion Teil 3 – Messung des Polarisationswiderstands

In der vorhergehenden Application Note wurde das Verfahren zur Abschätzung von Korrosionsraten beschrieben. Die Berechnungen galten unter der Annahme, dass die Korrosionsreaktionen unter einem kontrollierten Ladungstransfers verlaufen und dass die Mechanismen der Reaktionen bekannt sind. In der

Praxis ist die Korrosion oft das Ergebnis mehrerer Reaktionen, und es ist nicht möglich, den Reaktionsmechanismus a priori zu bestimmen. In solchen Fällen kann der Polarisationswiderstand verwendet werden, um die Korrosionsbeständigkeit des untersuchten Metalls zu bestimmen.

POLARISATIONSWIDERSTAND

Eine Elektrode ist polarisiert, wenn ihr ein Potential aufgezwungen wird, das von ihrem Wert bei offenem Stromkreis oder Korrosionspotential abweicht. Die Polarisation einer Elektrode führt dazu, dass aufgrund

elektrochemischer Reaktionen an der Elektrodenoberfläche Strom fließt. Der Polarisationswiderstand R_p ist durch die **Gleichung 1** definiert:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad 1$$

Dabei ist ΔE (V) die Veränderung des angelegten Potentials um das Korrosionspotential und Δi (A) der resultierende Polarisationsstrom.

Der Polarisationswiderstand, R_p (Ω), verhält sich wie ein Widerstand und kann berechnet werden, indem der Kehrwert der Steigung der Strom-Potentialkurve beim Korrosionspotential (OCP, Open Circuit

Potential, Leerlaufspannung) ermittelt wird.

Während der Polarisation einer Elektrode, wird die Höhe des Stroms gesteuert durch die Reaktionskinetik und die Diffusion der Reaktanten sowohl zur Elektrode hin als auch von ihr weg.

Das Butler-Volmer-Modell setzt den Strom i mit der Überspannung η in Beziehung (**Gleichung 2**):

$$i = i_{corr} \left(e^{\frac{2.303 \eta}{b_a}} - e^{\frac{2.303 \eta}{b_c}} \right) \quad 2$$

Die Überspannung $\eta(V) = E - E_{corr}$ ist definiert als die Differenz zwischen dem angelegten Potential E und dem Korrosionspotential E_{corr} . Das Korrosionspotential E_{corr} entspricht der Leerlaufspannung eines korrodierenden Metalls. Der Korrosionsstrom i_{corr} und die Tafelkonstanten b_a und

b_c können anhand der experimentellen Daten gemessen werden.

Für kleine Überspannungen η , d. h. für Potentiale nahe dem Korrosionspotential kann die obige Gleichung reduziert werden auf:

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \left[\frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right] \quad 3$$

Oder nach Umstellung der Formel:

$$R_p = \frac{1}{2.303} \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \left(\frac{1}{i_{corr}} \right) \quad 4$$

Wenn die Tafelsteigungen bekannt sind, können die Korrosionsströme aus dem Polarisationswiderstand unter Verwendung der oben aufgeführten Gleichungen berechnet werden. Wenn die Tafelsteigungen nicht bekannt sind (z. B. wenn der Korrosionsmechanismus nicht bekannt ist), kann R_p

dennoch als quantitativer Parameter verwendet werden, um die Korrosionsbeständigkeit von Metallen unter verschiedenen Bedingungen zu vergleichen. Eine Probe mit einem niedrigen R_p korrodiert leichter als eine Probe mit einem hohen R_p .

MESSUNG VON R_p MIT ELEKTROCHEMISCHEN METHODEN

Linear Sweep Voltammetry (LSV)

In **Abbildung 1** sind die Ergebnisse eines LSV-Experiments dargestellt, das an einer in Meerwasser eingetauchten Eisenschraube durchgeführt wurde.

Die Steigung der Kurve bei $E_{corr} = -0,319$ V kann berechnet werden durch eine lineare Regression tangential verlaufend zu den Daten von -10 mV vs. E_{corr} und +10 mV vs. E_{corr} .

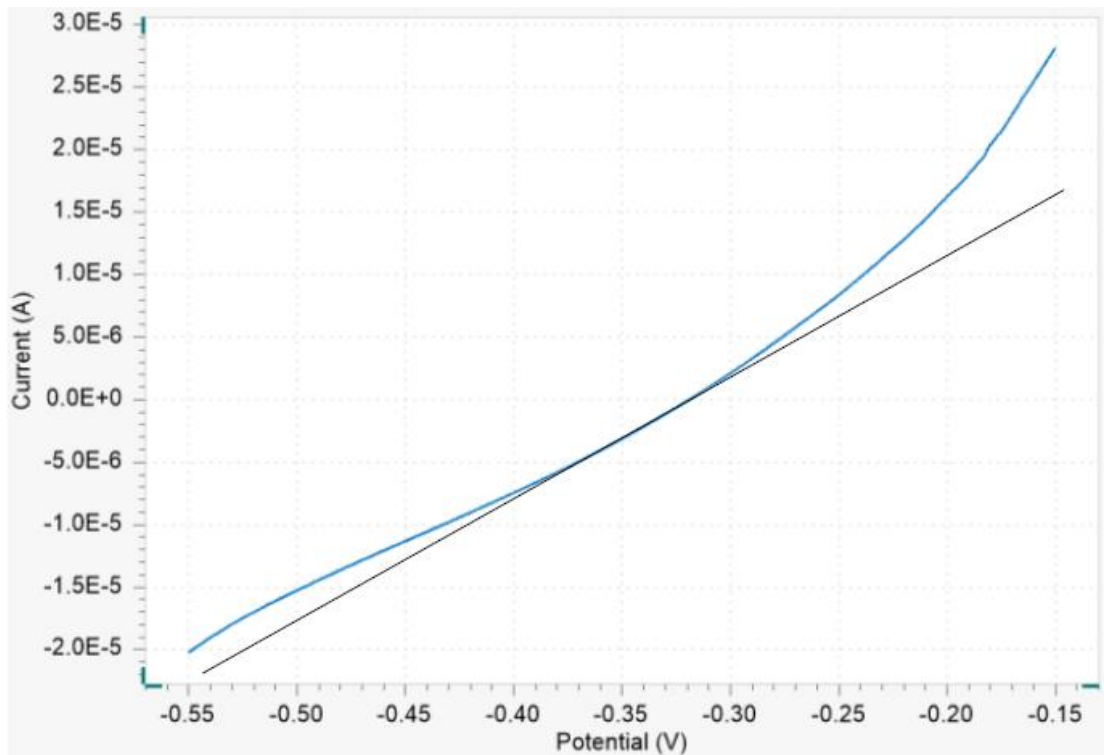


Abbildung 1. LSV-Daten für die Korrosion einer Eisenschraube in Meerwasser

Die Ergebnisse der Regression sind in **Abbildung 2** dargestellt. Der Polarisationswiderstand R_p wird aus dem Kehrwert der Steigung ($1/\text{Steigung}$) berechnet und beträgt 9,489 k Ω .

Function description $y = 3.3767E-05 + 0.00010538x$
 Correlation coefficient 0.99891
 a 3.3767E-05
 b 0.00010538
 1/Slope 9489.3

Abbildung 2. Die berechnete Regressionsgeradengleichung für die Korrosion einer Eisenschraube im Meerwasser

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Der Polarisationswiderstand kann auch mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) gemessen werden. Für einfache Systeme, bei denen das Nyquist-Diagramm einen Halbkreis zeigt, kann das in **Abbildung 3** dargestellte Ersatzschaltbild zur Schätzung von R_p verwendet werden.

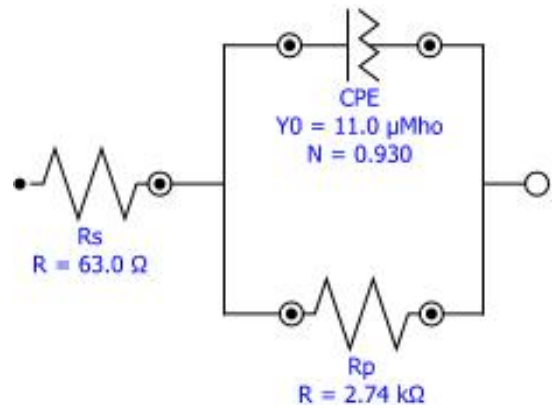


Abbildung 3. Das verwendete Ersatzschaltbild, zum Anpassen (Fit) eines Halbkreises an die Messdaten im Nyquist-Diagramm.

In **Abbildung 4** ist das Nyquist-Diagramm dargestellt, das sich aus der Korrosion von Eisen in Sulfatlösung ergibt. Die durchgezogene Linie stellt den Fit der in

Abbildung 3 dargestellten Schaltung dar, um den Polarisationswiderstands R_p zu berechnen.

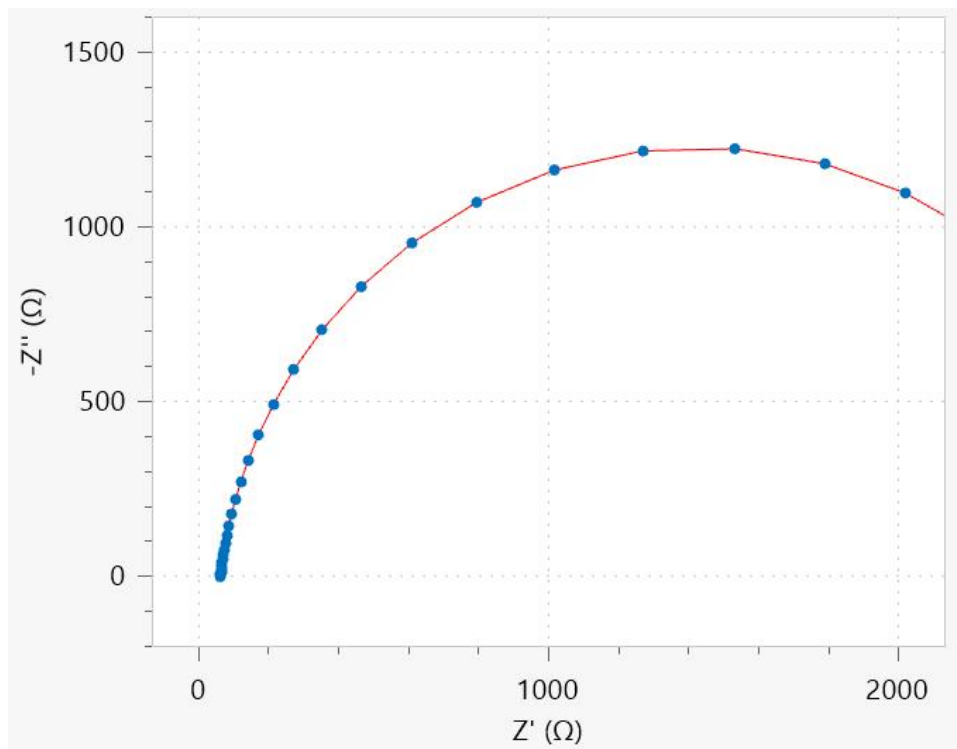


Abbildung 4. Schätzung von R_p für die Korrosion von Eisen in Meerwasser mittels EIS

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION



Autolab PGSTAT204

Der Autolab PGSTAT204 vereint eine kleine Standfläche mit modularer Bauweise. Das Gerät enthält einen Potentiostaten/Galvanostaten mit einer Ausgangsspannung von 20 V und einem Maximalstrom von 400 mA oder 10 A in Kombination mit dem BOOSTER10A. Der Potentiostat kann jederzeit um ein zusätzliches Modul erweitert werden, z. B. dem FRA32M, einem Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

Der PGSTAT204 ist ein kostengünstiges Gerät, das überall im Labor aufgestellt werden kann. Analoge und digitale Ein- und Ausgänge zum Steuern von Autolab-Zubehör und Peripheriegeräten sind verfügbar. Der PGSTAT204 enthält einen eingebauten Analogintegrator. In Kombination mit der leistungsfähigen Software NOVA kann er für die meisten Standardmessverfahren in der Elektrochemie eingesetzt werden.



Autolab PGSTAT302N

Dieser Hochleistungspotentiostat/Galvanostat mit einer Klemmspannung von 30 V und einer Bandbreite von 1 MHz ist in Verbindung mit unserem FRA32M-Modul speziell für die elektrochemische Impedanzspektroskopie geeignet.

Der PGSTAT302N ist der Nachfolger des beliebten PGSTAT30. Die maximale Stromstärke liegt bei 2 A. Mit dem BOOSTER20A kann der Stromstärkebereich auf 20 A erweitert werden. Die Stromauflösung beträgt 30 fA in einem Stromstärkebereich von 10 nA.



1-L-Korrosionszelle

Die 1-L-Korrosionszelle von Autolab eignet sich für Korrosionsuntersuchungen nach ASTM-Normen. Die Zelle hat einen Thermostatmantel für die Temperaturregelung und eine Reihe von Öffnungen für Gegenelektroden, pH-Sensor, Thermometer, Haber-Luggin-Kapillare und Gasspülung.

Die 1-L-Korrosionszelle wurde konzipiert für die Messung der Korrosionseigenschaften von 0,5 mm bis 4 mm dicken Rundproben mit 14,7 mm bis 16 mm Durchmesser, eingetaucht in einen Elektrolyten. Die exponierte Fläche beträgt 1 cm² und die Dichtungen sind aus Naturkautschuk.



0,250-L-Korrosionszelle

Komplette Zelle für Korrosionsmessungen, 250 mL.



Korrosionszelle

Die 400-mL-Korrosionszelle von Autolab eignet sich für Korrosionsuntersuchungen. Die Zelle hat einen Thermostatmantel für die Temperaturregelung und eine Reihe von Öffnungen für Gegenelektroden, pH-Sensor, Thermometer, Haber-Luggin-Kapillare und Gasspülung.

Die 400-mL-Korrosionszelle wurde konzipiert für die Messung der Korrosionseigenschaften von 1 mm dicken Rundproben mit 14 mm Durchmesser, eingetaucht in einen Elektrolyten. Die exponierte Fläche beträgt 0,785 cm². Die Halterung besteht aus Delrin mit Viton-Dichtung.



Plattform für flache Proben

Komplette Plattform für flache, grosse Proben.

Schlagwörter: Korrosionszelle, lineare Polarisierung, Tafel, Korrosionsgeschwindigkeit, flache Proben, Salzsprühnebel