



Application Note AN-COR-003

Messung des Polarisationswiderstands

ASTM G59 und mehr

ZUSAMMENFASSUNG

Die Anwendung der Tafel-Analyse zur Bestimmung der Korrosionsrate verschiedener Metalle und Legierungen in unterschiedlichen Umgebungen wird in der Application Note [AN-COR-019](#) behandelt. In einigen Fällen ist jedoch der Reaktionsmechanismus nicht immer bekannt, oder es ist nicht möglich, aufgrund von Nebenreaktionen oder anderen elektrochemischen Phänomenen aussagekräftige Tafelsteigungen aus der Polarisationskurve zu

extrahieren. In solchen Fällen wird die Tafel-Analyse unmöglich. Der Polarisationswiderstand (R_p) bietet eine bequeme Möglichkeit, die Korrosionsbeständigkeit von Metallen bei solchen Szenarien zu quantifizieren. R_p hat sich zu einem wichtigen Parameter in der Korrosionsanalyse entwickelt, da er schnell und einfach zu messen ist und zudem als zerstörungsfrei gilt.

Die ASTM-Norm G59 beschreibt, wie eine

Polarisationswiderstandsmessung durchzuführen ist, wurde jedoch ursprünglich entwickelt, um zu kalibrieren und zu überprüfen, ob das Messgerät und die Testzelle korrekt reagieren. Diese Application Note gibt einen Überblick über die Methodik und die

praktischen Anwendungen von Polarisationswiderstandsmessungen in Korrosionsstudien.

EINFÜHRUNG

Zur Erinnerung: Eine Elektrode gilt als polarisiert, wenn ihr ein Potential aufgezwungen wird, das von seinem Wert bei offenem Stromkreis (Leerlauf) oder dem Korrosionspotential (E_{corr}) abweicht. Die Polarisierung der Elektrode führt dazu, dass aufgrund elektrochemischer Reaktionen an ihrer Oberfläche

Strom fließt. Eine Polarisationskurve (i vs. E) zeigt den sich ändernden Strom an, während das Potential an der Elektrode geändert wird. Der Polarisationswiderstand (R_p) ist definiert als die Steigung der Polarisationskurve an dem Punkt, an dem $i = 0$ ist:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{di} \right)_{i=0, \Delta E \rightarrow 0}$$

EINFÜHRUNG

In dieser Gleichung ist ΔE die Veränderung des angelegten Potentials um das Korrosionspotential ($\Delta E = E - E_{corr}$), und i der resultierende Polarisationsstrom. Daher kann der Polarisationswiderstand aus dem Kehrwert der Steigung der Polarisationskurve am Korrosionspotential berechnet werden.

Während der Polarisation wird die Höhe des Stroms durch die Reaktionskinetik und die Diffusion zur und von der Elektrodenoberfläche bestimmt. Die Butler-Volmer-Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen dem Strom und der Überspannung her.

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

EINFÜHRUNG

Die Überspannung η (V) ist definiert als die Differenz zwischen dem angelegten Potential E und dem Korrosionspotential E_{corr} (d. h. $\eta \text{ (V)} = E - E_{\text{corr}}$).

Das Korrosionspotential E_{corr} ist das Leerlaufpotential (OCP) eines korrodierenden Metalls. Der Korrosionsstrom i_{corr} sowie die Tafel-Konstanten b_a

und b_c können anhand der experimentellen Daten bestimmt werden. Weitere Informationen finden Sie in der Application Note [AN-COR-019](#).

Für kleine Überspannungen η , also für Potentiale nahe dem Korrosionspotential, kann die vorherige Gleichung vereinfacht werden zu:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$$

EINFÜHRUNG

B ist als Stern-Geary-Konstante bekannt und steht in Beziehung zu den anodischen und kathodischen

Tafelsteigungen.

$$B = \left[\frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right]$$

Wenn die Tafelsteigerungen bekannt sind, können die Korrosionsströme aus dem Polarisationswiderstand mit Hilfe der obigen

Gleichungen berechnet werden, die wiederum mit der Korrosionsrate wie folgt in Beziehung gesetzt werden können:

$$CR = 3.27 * 10^{-3} \frac{i_{corr} E_w}{\rho}$$

EINFÜHRUNG

Dabei steht E_w für das Äquivalentgewicht und ρ für die Dichte.

Wenn die Tafelsteigerungen 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 niedrigem R_p wird leichter korrodieren als eine Probe mit hohem R_p .

Ein Beispiel für eine Polarisationswiderstandsmessung ist in der Norm ASTM G59 beschrieben und kann auch verwendet werden, um zu kalibrieren und zu überprüfen, ob das Messgerät und die Zelle korrekt eingestellt sind.

PROBE UND EXPERIMENT

a, ASTM G59: Für dieses Experiment wurde die Probe in eine 1 N (0,5 mol/L) wässrige Schwefelsäurelösung eingetaucht. Zwei Edelstahlstäbe wurden als Gegenelektroden verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine mit 3 mol/L KCL befüllte Ag/AgCl-Referenzelektrode von Metrohm gewählt. Als Zelle wurde die ASTM-konforme 1 L-Autolab-Korrosionszelle von Metrohm Autolab eingesetzt.

Die Schwefelsäurelösung wurde eine Stunde lang mit Stickstoff entgast, um den gelösten Sauerstoff zu minimieren. Die Metallscheibe (Probe) wurde insgesamt 55 Minuten vor dem Experiment während der Entgasung mit Stickstoff in die Lösung eingetaucht. Während des gesamten Experiments wurde eine Stickstoffatmosphäre über der Lösung

aufrechterhalten, um eine Sauerstoffdiffusion aus der Umgebungsluft in die Lösung zu verhindern.

b, Tafel-Analyse: In diesem Experiment wurde die Edelstahlprobe in künstliches Meerwasser (3 % NaCl) eingetaucht. Zwei Edelstahlstäbe wurden als Gegenelektroden benutzt. Als Referenzelektrode wurde eine mit 3 mol/L KCL befüllte Ag/AgCl-Referenzelektrode von Metrohm gewählt. Als Zelle wurde die 250 mL-Korrosionszelle von Metrohm Autolab eingesetzt.

In allen Fällen wurde ein VIONIC-Potentiostat/Galvanostat für die Messung verwendet. Die Messung und Datenverarbeitung erfolgten mit der INTELLO-Software. Das Fitten der EIS-Daten wurde mit der NOVA-Software durchgeführt.

ASTM G59

Das in der ASTM G59-Norm beschriebene und hier wiedergegebene Messverfahren besteht darin, zunächst das OCP (Leerlaufpotential) nach 5 Minuten Eintauchen der Probe in den Elektrolyten zu messen und ein weiteres Mal nach 55 Minuten Eintauchzeit. Anschließend wird eine LSV (Linear-Sweep-Voltammetrie) gestartet von -30 mV bis +30 mV bezogen auf das nach 55 Minuten Eintauchzeit gemessenen OCP. Die Scanrate betrug hierbei 0,6 V pro Stunde.

Das nach 5 Minuten Eintauchzeit gemessene OCP betrug -0,54 V, und -0,52 V nach 55 Minuten Eintauchzeit. **Abbildung 1** zeigt die resultierende Polarisationskurve sowie die lineare Regressions-Tangente angepasst an die Messdaten im Bereich von

-10 mV bis +10 mV vs. E_{corr} . Die Polarisationskurve muss in dem für die Analyse verwendeten Bereich linear sein. Daher ist der verwendete Potentialbereich üblicherweise kleiner als $0,1 \times b_{a/c}$ (typischerweise etwa 10 mV oder weniger).

Um genaue Ergebnisse zu erzielen, sollte darauf geachtet werden, dass der gemessene Strom ausschließlich durch die Korrosion verursacht wird. Dies kann erreicht werden durch Minimierung des ohmschen Spannungsabfalls (iR-Drop-Korrektur, erhöhte Elektrolytleitfähigkeit und/oder verkleinerte Elektrodenfläche) sowie durch Minimierung des kapazitiven Stroms (Verwendung von Staircase-LSV mit sehr niedrigen Scanraten, z. B. etwa 0,1 mV/s).

Die Regressionsanalyse ergibt einen Polarisationswiderstand von 22 Ohm/cm₂. Dieser Wert ist geringfügig höher als der in der ASTM-Norm angegebene, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass die Temperatur in diesem Beispiel nicht auf 30 °C eingestellt war.

Dieses System, einschließlich der Zelle, ist ASTM G59-konform und kann für andere Polarisationswiderstandsmessungen verwendet werden.

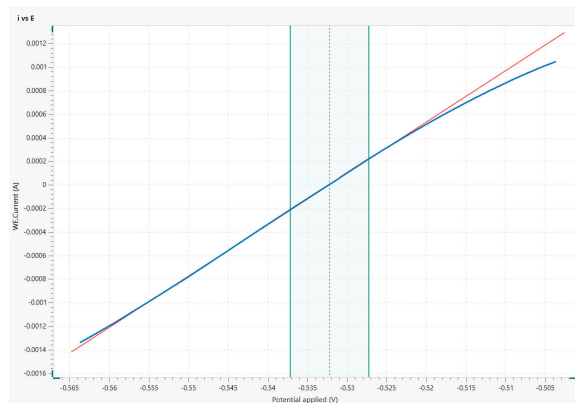


Abbildung 1. LSV-Sweep (blau) und Tangente (rot) für eine Probe aus Edelstahl Typ 430 in 0,5 mol/L Schwefelsäure.

Obwohl in der ASTM G59 nicht behandelt, ist es auch möglich, den Polarisationswiderstand mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) zu bestimmen und dann anhand eines entsprechenden Ersatzschaltbilds zu fitten. In **Abbildung 2** ist das Nyquist-Diagramm der im vorherigen Experiment verwendeten Edelstahlprobe dargestellt.

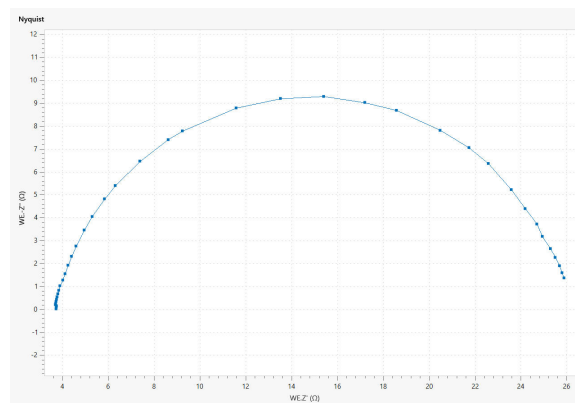


Abbildung 2. EIS einer Probe aus Edelstahl Typ 430

Der Halbkreis kann mit einem einfachen Ersatzschaltbild (siehe **Abbildung 3**) gefittet werden, um einen vergleichbaren Wert von 22,4 Ω/cm^2 zu erhalten.

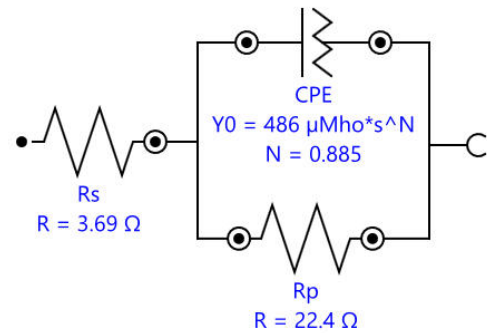


Abbildung 3. Ersatzschaltbild, das für den Fit der Messdaten in Abbildung 2 verwendet wurde.

Tafel-Analyse und Polarisationswiderstand

Wie bereits erwähnt, ist es möglich, die Tafel-Analyse mit der Analyse des Polarisationswiderstands zu kombinieren, um die Korrosionsrate aus zwei verschiedenen Methoden zu bestimmen und miteinander zu vergleichen.

In diesem Fall wurde eine OCP-Messung durchgeführt und anschließend eine LSV-Messung bei -0,2 V vs. OCP gestartet und bei +0,2 V vs. OCP beendet.

Die Korrosionsrate aus der Tafel-Analyse wurde mit

0,0013 mm/Jahr berechnet und die Tafel-Steigungen betrugen 173 mV/dec und 132 mV/dec. Das Kopieren der Steigungen in den Befehl für den Polarisationswiderstand ergibt eine berechnete Korrosionsrate von 0,0014 mm/Jahr. Da beide Methoden sehr ähnliche Korrosionsraten ergeben, ist dies ein guter Hinweis darauf, dass die Korrosionsrate genau ist.

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 μ s

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)
- Analog Scan



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 Korrosionsmessungen 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 Thermostاتمantel 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