

# Forschung, Wissenschaft

## Moderne elektrochemische Methoden der Korrosionsforschung\*

Bernhard Elsener

Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion, ETH-Hönggerberg, 8093 Zürich

### Abstract

The use of Electrochemical Techniques in Corrosion has gained wide acceptance as a powerful research tool as well as an application aid. The electrochemical nature of corrosion and the fundamental concepts of the Tafel equation and the additivity principle of individual anodic and cathodic reactions are outlined and lead to the general equation of the current density/potential curve. This relation is the basis for most electrochemical methods of determining corrosion rates. Some experimental problems, especially the ohmic potential drop in the electrolyte, and the effect of this error on the results of corrosion rate measurements by AC and DC techniques are discussed.

As examples for the practical application of electrochemical techniques the testing of coatings by AC Impedance measurements and the control of cathodic protection plants by current-interruption are described.

### 1. Einleitung

Elektrochemische Messmethoden sind seit langem das wichtigste Untersuchungsinstrument in der Korrosionsforschung, da sie direkt am Mechanismus der Korrosionsprozesse ansetzen: die Korrosionsvorgänge können über die (elektrische) Einstellung des Oxidationspotentials der Umgebung beschleunigt oder verlangsamt werden. So können Materialcharakteristiken (z. B. die Passivität) ohne Zugabe chemischer Oxidationsmittel untersucht werden. Dank dem Angebot an weitgehend automatisierten Messsystemen werden die von der Korrosionsforschung her bekannten Methoden vermehrt auch in der Praxis eingesetzt, die rasche Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit, Hilfen bei der Legierungsentwicklung oder das Testen von Inhibitoren sind nur einige Beispiele.

Zunächst werden kurz die Grundlagen der elektrochemischen Techniken erläutert und die mit der Messanordnung verbundenen messtechnischen Probleme, vor allem das Auftreten des ohmschen Spannungsabfalls, diskutiert. Ohne auf spezifische Messverfahren detailliert

einzufragen, soll dann der Einsatz elektrochemischer Techniken zur Lösung praktischer Probleme an einigen ausgewählten Beispielen gezeigt werden.

### 2. Grundlagen

Korrosionsprozesse präsentieren sich in ihrer Vielfalt von Materialien, Medien und Erscheinungsformen so verschiedenartig wie kaum ein anderes Phänomen. Von wenigen Ausnahmen abgesehen sind Korrosionsvorgänge bei metallischen Werkstoffen aber stets *elektrochemische Vorgänge*. Die eigentliche Metallauflösung ist dabei der Übergang von Metallatomen aus dem metallischen Zustand zu Metallionen



die hydratisiert oder als feste Verbindung (z. B. Oxid) vorliegen können. Die bei dieser Oxidation freiwerdenden Elektronen müssen von einem im Angriffsmittel enthaltenen Oxidationsmittel aufgenommen werden. In neutralen wässrigen Lösungen wirkt in der Praxis der gelöste Sauerstoff, in sauren Medien das Proton als Oxidationsmittel:



Der gesamte Korrosionsvorgang (Phasenschema Abb. 1) besteht aus Elektroneutralitätsgründen aus (mindestens) einer Oxidations- und einer Reduktionsreaktion, welche gleichzeitig ablaufen müssen. Da sowohl das Metall als auch der Elektrolyt im allgemeinen gute Leiter sind, bilden Oxidations- und Reduktionsprozess – auch als anodische und kathodische Teilreaktion bezeichnet – ein kurzgeschlossenes *galvanisches Element*.

Nach dem *Faradayschen Gesetz* ist der in diesem Element resultierende *Stromfluss*  $I$  proportional zum Metallverlust  $\Delta g$  in der Zeit  $\Delta t$ :

$$\Delta g / \Delta t = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \quad (3)$$

$M$  Molmasse  
 $z$  Wertigkeit  
 $F$  Faradaykonstante

\* Vortrag gehalten im Rahmen des ETH Kolloquiums für Materialwissenschaften am 1. 12. 82 an der ETH Zürich

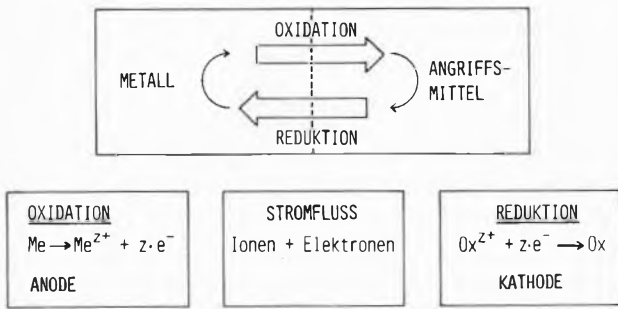


Abb. 1: Phasenschema einer Korrosionsreaktion: Stromfluss im galvanischen Element

und ist somit ein direktes Mass für die Korrosionsgeschwindigkeit des betreffenden Metalls – nur ist dieser (Kurzschluss) Strom *nicht direkt messbar!*

Dass elektrochemische Untersuchungen in der Korrosionsforschung und Prüfung trotzdem eine so grosse Bedeutung erlangt haben, beruht auf zwei grundlegenden Konzepten:

2.1 Tafel-Gleichung

Die Geschwindigkeit  $\bar{v}_e$  einer Ladungsdurchtrittsreaktion [Gl. (1)] an einer Elektrode hängt zusätzlich zu den

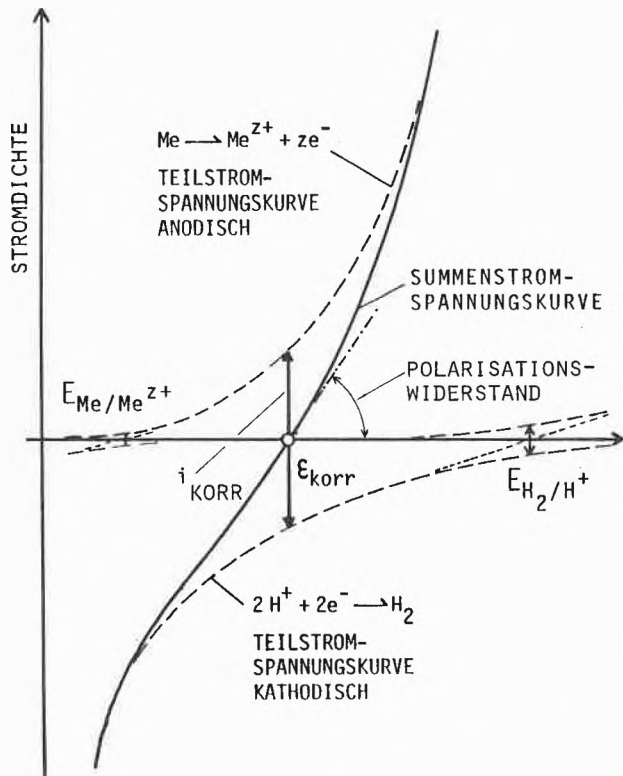


Abb. 2: Vollständiges Strom/Spannungsdiagramm einer unter Wasserstoffentwicklung korrodierenden Metallelektrode  
 - - - - - Teilstromdichtekurven [Gl. (6 bzw. 7)]  
 ——— Summenstromdichtekurve, experimentell messbar  
 $E_{Me}, E_{H_2}$  Nernst'sche Gleichgewichtspotentiale  
 $\epsilon_{korr}$  Korrosionspotential

rein chemischen Faktoren (Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $\bar{k}$ , Konzentrationsabhängigkeit  $c$ ) exponentiell vom *elektrischen Feld*, also vom Potential  $\epsilon$  der Elektrode, ab:

$$\bar{v}_e = \bar{k} \cdot c \cdot \exp[(1 - \beta) \cdot F \cdot \Delta\epsilon/RT] \quad \beta: \text{Symmetriefaktor} \quad (4)$$

$$\bar{i} = F \cdot \bar{v}_e$$

Diese exponentielle Abhängigkeit, welche den Potential-einfluss auf die Geschwindigkeit (bzw. Stromdichte  $\bar{i}$ ) einer Elektrodenreaktion beschreibt, bildet die Basis der Elektrodenkinetik (s. *Bockris* [1]).

Tafel [2] fand bereits 1905, dass in genügender Entfernung vom Korrosionspotential folgender Zusammenhang zwischen Stromdichte  $\bar{i}$  und Potential  $\epsilon$  einer anodischen oder kathodischen Reaktion besteht:

$$\epsilon = a + b \cdot \log i \quad (5)$$

Diese Tafel-Gleichung mit der Steigung  $b = (d\epsilon/d \log i)$  lässt sich aus Gl. (4) herleiten. Sie bildet die Basis für die Ermittlung reaktionskinetischer Daten aus experimentellen Messungen.

2.2 Additivität der Teilreaktionen

Anodische und kathodische Teilreaktionen laufen nach *Wagner* und *Traud* [3] unabhängig voneinander auf der Oberfläche ab. Die entsprechenden Teilströme  $\bar{i}_a$  und  $\bar{i}_k$

$$\bar{i}_a(\epsilon) = F \cdot \bar{k} \cdot c \cdot \exp[(1 - \beta) \cdot F \cdot \Delta\epsilon/RT] \quad (6)$$

$$\bar{i}_k(\epsilon) = F \cdot \bar{k} \cdot c \cdot \exp[-\beta \cdot F \cdot \Delta\epsilon/RT] \quad (7)$$

lassen sich algebraisch addieren (Abb. 2), es resultiert die dem Gesamtstrom  $i_s$

$$i_s(\epsilon) = \bar{i}_a(\epsilon) + \bar{i}_k(\epsilon) \quad (8)$$

entsprechende *Summenstrom/Spannungskurve*, die experimentell messbar ist. Dieses Additivitätsprinzip ist für die praktische Anwendung von Stromdichte/Potentialkurven doppelt bedeutend.

i) Am Korrosionspotential  $\epsilon_{korr}$  ist die Gesamtstromdichte  $i_s = 0$  (ausenstromlos), d. h., nach Gl. (8) sind die Teilstromdichten  $\bar{i}_a$  und  $|\bar{i}_k|$  gleich gross und gleich der Korrosionsstromdichte  $i_{korr}$ ! Ganz in der Nähe des Korrosionspotentials hängt die Stromdichte *linear* vom Potential ab, die Neigung (= Polarisationswiderstand) ist ein direktes Mass für die Korrosionsgeschwindigkeit (Abschn. 5.1).

ii) Genügend weit vom Korrosionspotential entfernt überwiegt eine der beiden Teilstromkurven vollständig:

$$\begin{aligned} \epsilon < \epsilon_{korr} : i_s &= \bar{i}_k \\ \epsilon > \epsilon_{korr} : i_s &= \bar{i}_a \end{aligned} \quad (9)$$

das heisst, die Summenstromkurve entspricht in diesen Bereichen voll der anodischen bzw. kathodischen Teilstromkurve. In der Darstellung  $\log i$  vs  $\epsilon$  findet man

Tafel-Geraden. Die am Korrosionspotential ablaufenden Reaktionen lassen sich also durch *Polarisation* in den anodischen bzw. kathodischen Bereich ungestört von der Gegenreaktion untersuchen.

### 3. Experimentelle Voraussetzungen

Die experimentelle Bestimmung von Stromdichte/Potentialkurven erfordert eine minimale Grundausrüstung. Die Versuche werden in einer *Elektrochemischen Zelle* (Abb. 3) aus nicht angreifbarem Material (z. B. Glas) mit genügend grossem Elektrolyt-Volumen und der Möglichkeit, den Elektrolyten mit Gas zu spülen (be- oder häufiger entlüften), durchgeführt. Die *Potentialmessung* der als Arbeitselektrode geschalteten Probe erfolgt über eine Referenzelektrode (Elektrode zweiter Art, z. B. Kalomel oder Ag/AgCl) mit einem speziellen, sehr hochohmigen ( $R > 10^{11} \Omega$ ) Elektrometer. Mit dieser Anordnung lassen sich bereits Korrosionspotentiale messen. Um der Probe vom Ruhepotential abweichende Potentialwerte aufzuzwingen, muss nach Gl. (8) ein Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode durch die elektrochemische Zelle fließen.

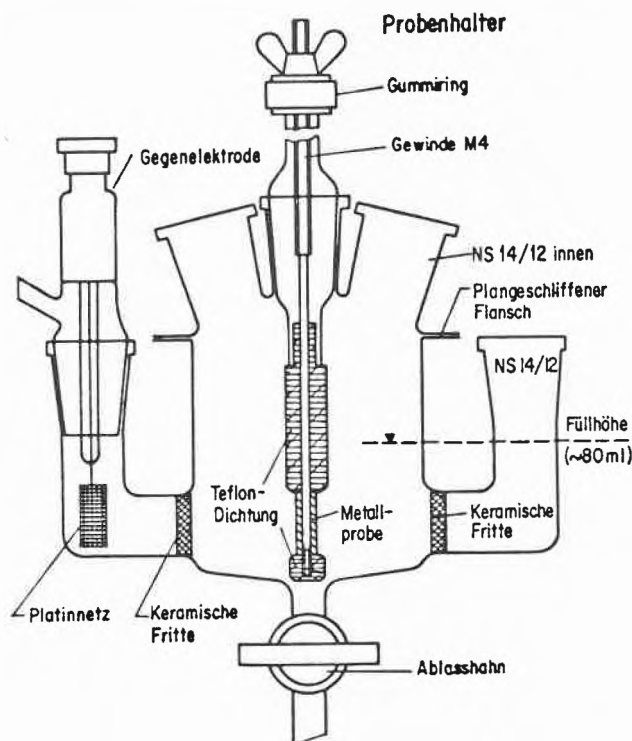


Abb. 3: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle (aus Hronsky [15])

Zur Regelung eines konstanten, vorgegebenen Potentials dienen die sogenannten *Potentiostaten* (Potential Control Amplifier). Das Prinzipschaltbild ist in Abb. 4 dargestellt. Das *Ist*-Potential der Arbeitselektrode wird von der Bezugslektrode laufend gemessen und nach einer Impedanzwandlerstufe mit dem vom Experimentator

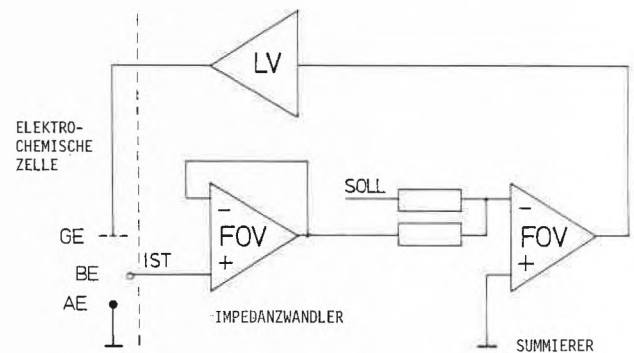


Abb. 4: Prinzipschaltbild eines Potentiostaten  
 FOV Vorverstärker (Impedanzwandler, Summierer)  
 LV Leistungsverstärker

vorgegebenen *Soll*-Potential verglichen. Kleinste Abweichungen werden mit grosser Verstärkung sofort durch eine Änderung im Stromfluss durch die Zelle korrigiert. Der Einsatz eines Potentiostaten, eines Sollspannungsgenerators und entsprechender Registriergeräte für Strom und Potential ermöglicht die Aufnahme dynamischer Strom/Spannungskurven, die einen raschen Überblick über das Korrosionsverhalten eines zu untersuchenden Systems liefern. Die so erhaltenen Resultate sind aber mit Fehlern behaftet, die aus der experimentellen Anordnung zwingend entstehen.

### 4. Der Ohmsche Spannungsabfall

#### 4.1 Ursache

Der als Regelgrösse wirkende Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode führt zu einem stromproportionalen, d. h. ohmschen, Spannungsabfall im Elektroly-

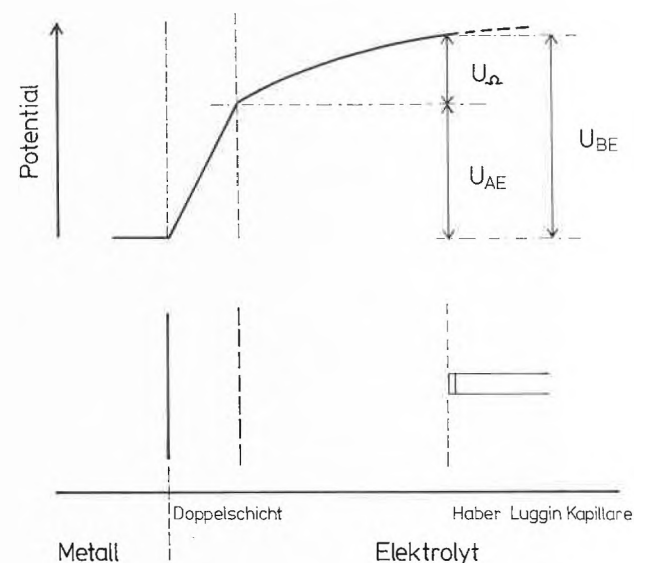


Abb. 5: Schematische Darstellung der Potentialverhältnisse an einer Elektrodenoberfläche  
 $U_{AE}$  wahres Potential der Arbeitselektrode  
 $U_{BE}$  *Ist*-Potential gemessen durch die Bezugslektrode  
 $U_{\Omega}$  ohmscher Spannungsabfall

ten. Ein bestimmter Anteil dieses Spannungsabfalls ( $U_{\Omega}$ ) geht immer in den potentiostatischen Regelkreis ein, weil die Kapillare der Bezugs elektrode – um Abschirmeffekte zu vermeiden – nicht zu nahe an die Arbeitselektrode platziert werden darf (Abb. 5). Die Grösse des Fehlers ist mit  $U_{\Omega} = I \cdot R_{\Omega}$  proportional zur Stromstärke und dem Widerstand  $R_{\Omega}$ . Dieser Widerstand ist wieder

- reziprok zur Elektrolytleitfähigkeit
- eine Funktion des Abstands der Kapillare
- eine Funktion der Grösse der Probenfläche
- abhängig von der Zellgeometrie

also allgemein abhängig vom elektrischen Feld im Elektrolyten. Er umfasst auch den Widerstand der Zuleitungskabel zur Arbeitselektrode. Für einige einfache Fälle (z. B. planparallele Platten) lässt sich  $R_{\Omega}$  berechnen [4].

Das von der Bezugs elektrode gemessene Potential entspricht also nur im aussenstromlosen Fall (am Korrosionspotential) dem wahren Potential der Arbeitselektrode, das allein für die Kinetik massgebend ist [s. Gl. (5–8)]. Sobald Strom fliesst, tritt eine Verfälschung des Potentials auf, die zu Fehlern in den Messergebnissen führt.

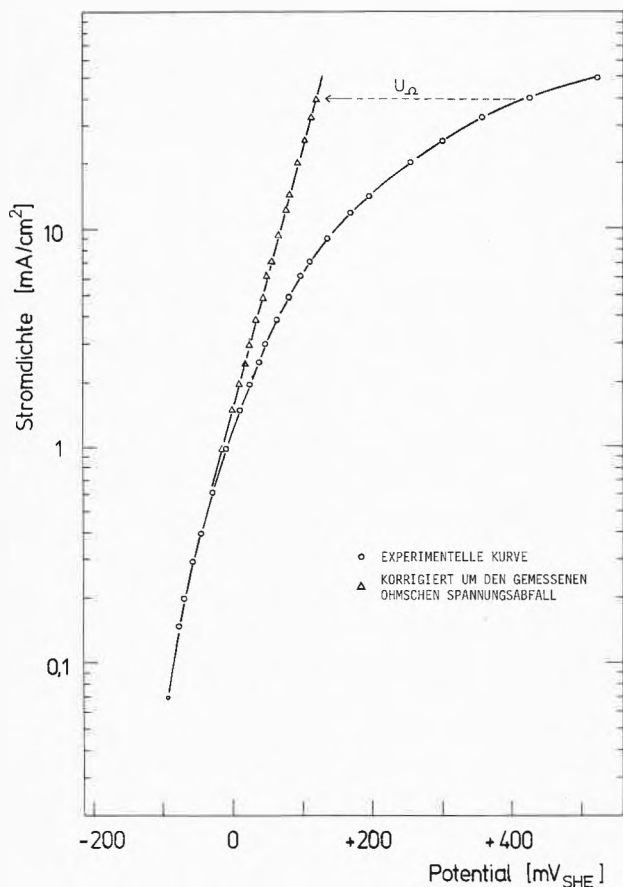


Abb. 6: Experimentelle Stromdichte/Potentialkurve der aktiven anodischen Auflösung von nichtrostendem Chromnickelstahl in Ethanol mit 0,5 N HCl [5] in halblogarithmischer (Tafel) Darstellung

4.2 Auswirkungen

In stationären, potentiostatischen Messungen ( $U_{\text{soil}} = \text{konstant}$ ) wird das von der Bezugs elektrode gemessene Potential um den ohmschen Spannungsabfall verfälscht. Statt der für durchtrittskontrollierte Prozesse erwarteten Tafel-Geraden [Gl. (5)] findet man experimentell eine Kurve (Abb. 6), die erst nach Elimination des ohmschen Spannungsabfalls das erwartete Tafel-Verhalten zeigt. Die unkorrigierte Kurve würde zu krassen Fehlinterpretationen bei der Bestimmung der Reaktionskinetik führen [5]. In den zur Aufnahme von Stromdichte/Potentialkurven üblichen *potentiodynamischen* Messungen ( $dU_{\text{soil}}/dt = \text{konstant}$ ) tritt zusätzlich eine sehr starke Verfälschung der effektiven Potentialvorschubgeschwindigkeit auf, die bis zur Unpolarisierbarkeit einer Elektrode führen kann [6]. Besonders an passivierenden oder deckschichtbildenden Systemen ist dieser Effekt sehr ausgeprägt.

Dass der Einfluss des ohmschen Widerstands  $R_{\Omega}$  auch bei kleinen Strömen (in der Umgebung des Korrosions-

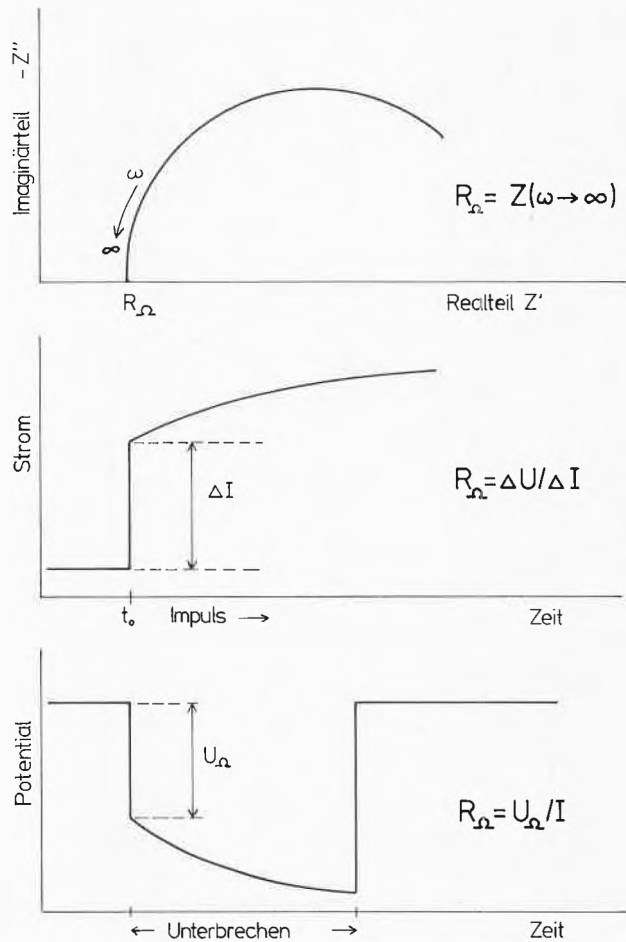


Abb. 7: Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Bestimmung des ohmschen Widerstands  $R_{\Omega}$   
 a) Impedanzmessung ( $\omega$  Kreisfrequenz)  
 b) Potentialimpuls  $\Delta U$   
 c) Unterbrechertechnik [7]

potentials) sehr stark ist, zeigt sich an den zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit sehr häufig angewandten Polarisationswiderstandsmessungen (s. Abschn. 5.1).

#### 4.3 Messmethoden

Alle Methoden zur Bestimmung des ohmschen Spannungsabfalls bzw. Widerstands basieren auf der Tatsache, dass die ohmsche Komponente eine sehr viel kleinere Zeitkonstante aufweist als jede chemische Reaktion. Sehr rasche Änderungen im Potential (Potentialsprung  $\Delta\epsilon$ ) bewirken daher zunächst nur eine dem Elektrolytwiderstand proportionale Stromänderung  $\Delta I = \Delta\epsilon/R_\Omega$  (schematisch in Abb. 7 dargestellt) und erst nach längerer Zeit die Anpassung des Systems an den neuen Zustand. Am Institut verwenden wir eine computerunterstützte Unterbrechertechnik [7] und Impedanzmessungen zur Bestimmung von  $R_\Omega$ .

Die Ausführungen in diesem Kapitel machen deutlich, dass die korrekte Bestimmung und Elimination des ohmschen Spannungsabfalls eine unabdingbare Voraussetzung für fehlerfreie elektrochemische Messungen bildet. Auch Literaturresultate, vor allem Messungen bei sehr hohen Stromdichten und/oder in schlecht leitfähigen Medien, müssen kritisch beurteilt werden.

### 5. Elektrochemische Methoden in der Praxis

Während die Korrosionsforschung zum Ziel hat, die bei Korrosions- und Passivierungsreaktionen ablaufenden Reaktionen verstehen und modellmässig beschreiben zu können, setzt die Praxis andere Schwerpunkte: rasch, reproduzierbar und einfach messen, Materialien und Medien auf ihr Korrosionsverhalten hin vergleichen, die Wirksamkeit von Inhibitoren oder die Qualität von Überzügen testen, nicht mehr zugängliche Bauten und Anlagen (z. B. im Erdboden) überwachen – die Aufzählung liesse sich beliebig fortsetzen. Elektrochemische Methoden bieten sich auch zur Lösung dieser Aufgaben an [8].

#### 5.1 Messen der Korrosionsgeschwindigkeit

Zur korrosionstechnischen Charakterisierung eines Systems Material/Medium dient neben den Werkstofftabellen [9] vor allem die experimentell bestimmte Korrosionsgeschwindigkeit. Damit kann ein Ingenieur rechnen, auf eine bestimmte Lebenserwartung dimensionieren.

Neben den bekannten Methoden über Gewichtsverlust und Analyse der Lösung auf Korrosionsprodukte, die beide Mittelwerte über lange Messzeiten liefern, werden Korrosionsgeschwindigkeiten oft auf elektrochemischem Weg bestimmt. Die kurze Messzeit ermöglicht eine «Momentaufnahme» der Korrosionsgeschwindigkeit, zeitliche Veränderungen im Verlauf von  $i_{\text{korr}}$  können leicht festgestellt werden. Die hohe Empfindlichkeit

ermöglicht es auch, extrem beständige Materialien (Edelmetalle oder nichtrostende Stähle) zu untersuchen.

Die heute kommerziell erhältlichen Geräte basieren alle auf der Bestimmung des Polarisationswiderstandes  $R'_p$ , der definitionsgemäss der reziproken Neigung der Summenstrom/Spannungskurve am Korrosionspotential entspricht (Abb. 2):

$$R'_p = \left( \frac{\Delta I}{\Delta \epsilon} \right)^{-1} \epsilon_{\text{korr}} \quad (10)$$

Dieser Wert lässt sich durch lineare Polarisation in der Umgebung ( $\pm 10$  mV) des Korrosionspotentials mit Gleich- oder Wechsellspannungsmethoden (Impedanzmessungen) ermitteln. Zur Berechnung der Korrosionsgeschwindigkeit mit der aus Gl. (6–8) abgeleiteten Formel

$$i_{\text{korr}} = 0,434 \cdot \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \cdot \frac{1}{R'_p} \quad (11)$$

müssen die Tafel-Konstanten der anodischen ( $b_a$ ) und kathodischen ( $b_c$ ) Teilreaktionen bekannt sein. Bei Fehlen dieser Werte müssen Erfahrungswerte eingesetzt werden.

Eine grosse – meist unberücksichtigte – Fehlerquelle liegt im ohmschen Widerstand. Der experimentell bestimmte Polarisationswiderstand  $R'_p$  ist die Summe aus  $R_\Omega$  und dem wahren, für die Berechnung von  $i_{\text{korr}}$  massgebenden Wert  $R_p^o$

$$R'_p = R_\Omega + R_p^o \quad (12)$$

Der relative experimentelle Fehler  $\delta$

$$\delta = \frac{R'_p - R_p^o}{R_p^o} = \frac{R_\Omega}{R_p^o} \quad (13)$$

ist bestimmt durch den Quotienten  $R_\Omega/R_p^o$  und ist demnach in Systemen mit hoher Leitfähigkeit ( $R_\Omega$  klein) und hoher Korrosionsgeschwindigkeit ( $R_p^o$  klein) – typisch für die Korrosion eines unedlen Metalls in aggressiven Medien – *gleich gross* wie in Systemen mit schlechter Leitfähigkeit und kleinen Korrosionsgeschwindigkeiten [10]. Die Bestimmung des wahren Polarisationswiderstands ist rein messtechnisch mit Impedanzmessungen einfacher, weil der ohmsche Widerstand mit derselben Frequenzgangmessung erhalten wird [11].

Zwei Vorbehalte gegen die Interpretation, nicht gegen die Methode: Erstens gelten die so bestimmten Korrosionsgeschwindigkeiten nur für gleichmässige Flächenangriffe. Lokale Korrosionserscheinungen (Lochfrass, Spaltkorrosion) erfordern andere elektrochemische Methoden [12]. Zweitens: die Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit auf elektrochemischem Weg ist eine Momentaufnahme. Ein Zeitgesetz und damit die Grundlage für das Langzeitverhalten eines Systems lässt sich nur aus mehreren Messungen bestimmen.

5.2 Prüfen der Qualität von Deckschichten

Die Korrosionsbeständigkeit der durch dicke anodisch aufgetragene Oxidfilme geschützten Aluminiumlegierungen wird üblicherweise durch einen Salzsprühetest während 300 Stunden geprüft. Die Impedanzmessung am Korrosionspotential (in 3% NaCl, mit HCl und 0,02 N NaAc auf pH 4 gepuffert, entlüftet) ist bei gleicher Zuverlässigkeit wesentlich schneller und lässt sich zudem praktisch zerstörungsfrei durchführen.

Als Messgröße für die Korrosionsbeständigkeit dient der Betrag der Impedanz beim Grenzwert zu sehr tiefen Frequenzen  $R_{LF} = Z(\omega \rightarrow 0)$ . Eine fehlerfreie Oxidschicht weist gegenüber einer Deckschicht mit Poren (Defekten) einen viel grösseren Widerstand  $R_{LF}$  auf (Abb. 8). Vergleichende Untersuchungen mit dem Salzsprühetest liefern den empirischen Grenzwert  $R_{LF} < 5,5 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ , der dem Auftreten von mindestens einem Loch während des Salzsprühetest entspricht und somit das Versagen der Oxidschicht zuverlässig anzeigt [13]. Ähnlich wird auch die Qualität und Porenfreiheit von Kunststoffbeschichtungen geprüft [14].

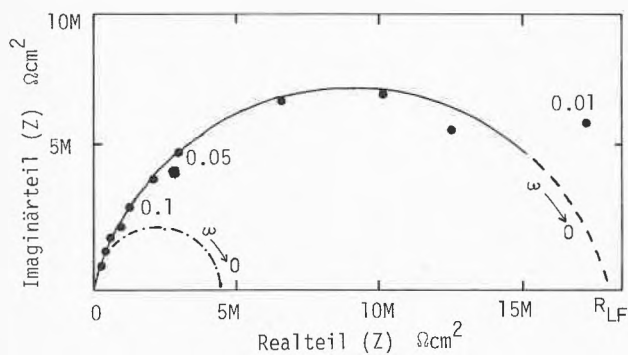


Abb. 8: Impedanzmessung einer anodisierten Aluminiumlegierung am Korrosionspotential (s. Text)  
 — Fehlerfreie Oxidschicht  
 - - - Oxidschicht mit Poren ( $R_{LF} < 5,5 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ )  
 Zahlen in der Abbildung: Messfrequenz in Hz

5.3 Überwachung kathodischer Schutzanlagen

Überall dort, wo sehr hohe Sicherheitsanforderungen gestellt werden (erdvergrabene Hoch- und Mitteldruckleitungen) muss zusätzlich zum primären Korrosionsschutz durch Anstriche oder Überzüge der kathodische Schutz möglicher Fehlstellen (Poren, mechanische Verletzungen) eingesetzt werden. Kathodisch schützen ist an sich bereits eine direkte Anwendung elektrochemischer Prinzipien: Die anodische Auflösung des zu schützenden Metalls wird dadurch unterdrückt, dass man das Metall auf ein Potential zwingt, das negativer als sein thermodynamisches Gleichgewichtspotential liegt (Abb. 9). Die Metallauflösung wird also thermodynamisch verunmöglicht.

Die *Schutzwirkung* ist an das Einhalten dieses Potentialgrenzwertes gebunden. Dazu ist ein Stromfluss erforderlich, dem im Boden ein unterschiedlich grosser Wider-

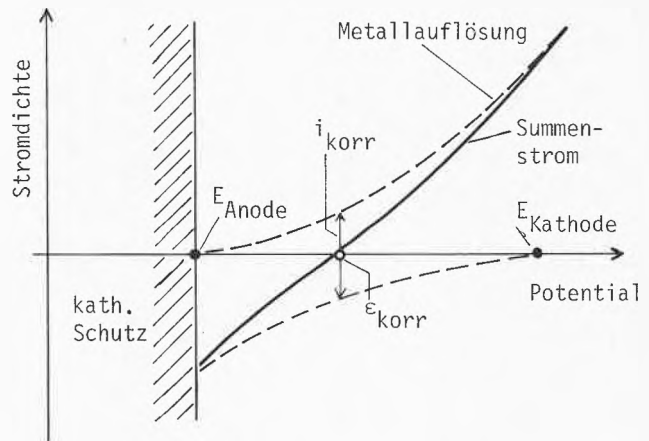


Abb. 9: Prinzip des kathodischen Schutzes  
 $E_A, E_K$  thermodynamische Gleichgewichtspotentiale

stand entgegengesetzt wird – es tritt ein Spannungsabfall auf. Da unter Stromfluss immer auch dieser ohmsche Spannungsabfall mitgemessen wird, kann das wahre, am Rohr vorliegende Schutzpotential nur durch Ausschaltmessungen ermittelt werden. In der Praxis wird der Schutzstrom periodisch unterbrochen. Bezugselektroden sind in Abständen entlang der kathodisch geschützten Leitungen fest montiert, mit einem mobilen Messwagen kann der Potentialverlauf während des Ausschaltens (schematisch in Abb. 10 dargestellt) an Ort und Stelle gemessen und so das Schutzpotential überwacht werden.

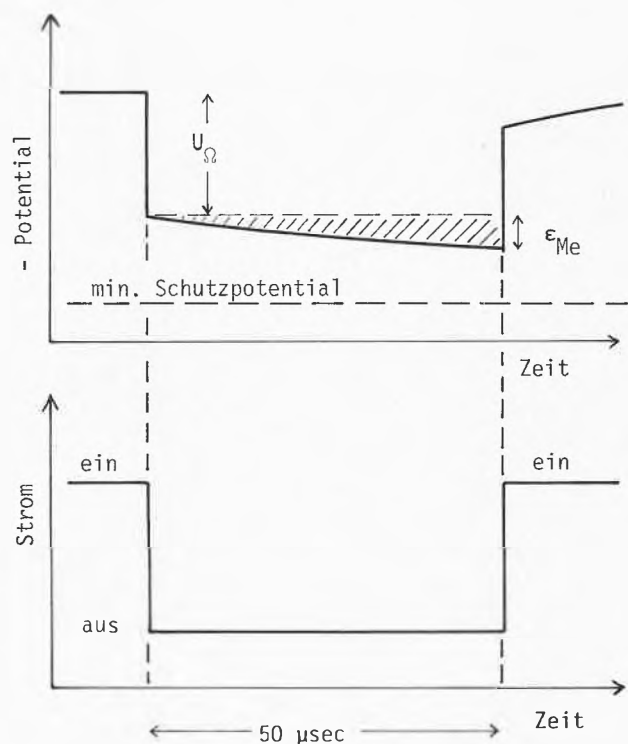


Abb. 10: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs bei Stromausschaltmessungen an kathodischen Schutzanlagen  
 $U_{\Omega}$  ohmscher Spannungsabfall im Erdboden  
 $\epsilon_{Me}$  Polarisationsabfall (langsam)

## 6. Schlussfolgerungen

Elektrochemische Untersuchungsmethoden haben in der Korrosionsforschung enorme Fortschritte im Verständnis von Korrosions- und Passivierungsreaktionen ermöglicht. Der Erfolg führte zu einem noch laufend zunehmenden Einsatz dieser Methoden in der Korrosionsprüfung. Das Angebot an weitgehend automatisierten Messgeräten erleichtert diesen Prozess zusätzlich.

Mit der Anwendung elektrochemischer Methoden sind aber Probleme verbunden, von denen im allgemeinen wenig die Rede ist: es sind hauptsächlich messtechnische, apparative, aber auch prinzipielle Schwierigkeiten. Aus den Arbeiten am Institut lassen sich folgende Punkte herauskristallisieren:

### 1. Messtechnisch

Der stets im potentiostatischen Regelkreis vorhandene ohmsche Widerstand bewirkt:

- eine direkte Verfälschung aller unter Stromfluss gemessenen Potentiale durch den ohmschen Spannungsabfall; kann im stationären Fall auch nachträglich korrigiert werden.
- eine Veränderung der Polarisationsgeschwindigkeit in potentiodynamischen Versuchen bis zur praktischen Unpolarisierbarkeit der Elektrode. Dieser Fehler lässt sich nur durch direkte Kompensation während der Messung vermeiden.

Massgebend für den resultierenden Fehler ist nicht der ohmsche Widerstand, sondern das Verhältnis  $R_Q/R_p$ . Auch Systeme mit guter Leitfähigkeit, aber hohen Korrosionsstromdichten, enthalten grosse Fehler.

### 2. Apparativ

Während die übliche potentiostatische Arbeitsweise leicht zu bewältigen ist, erfordert die Anwendung instationärer Techniken einen viel grösseren Aufwand. Nicht jede elektrochemische Zelle und schon gar nicht jeder Potentiostat ist für Impedanz- und Unterbrechermessungen geeignet. Die Schwierigkeiten steigen mit jeder zusätzlichen Frequenzdekade steil an!

### 3. Prinzipiell

Alle elektrochemischen Methoden liefern primär von Zeit, Frequenz, Medium etc. abhängige Potentiale und Stromstärken. Die Zuordnung zu korrosionstechnisch relevanten Grössen ist bereits *Interpretation*, die an bestimmte Voraussetzungen gebunden ist, z. B. ganzflächiger Angriff für die Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit oder stationäre Verhältnisse für die Ermittlung des Lochfrasspotentials. Schon die Interpretation einer stationären Strom/Spannungskurve erfordert – abgesehen von den vorher erwähnten messtechnischen Problemen – einige Kenntnisse. Instationäre Messtechniken, insbesondere Impedanzmessungen, potenzieren die Schwierigkeiten der Interpretation, ihr Einsatz ist daher nur auf der Basis eines genau bekannten stationären Systems oder für spezielle, ausgetestete Prüfverfahren sinnvoll.

Die Anwendung der häufig angepriesenen halb oder vollautomatisierten Messgeräte auf elektrochemischer Grundlage als «Black Box» ist erst dann sinnvoll, wenn die zu erwartenden Vorgänge genau bekannt sind, der Auswertungsweg festgelegt ist – d. h., wenn reine Serienuntersuchungen routinemässig durchgeführt werden müssen.

### Literatur

- 1 J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy: Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York 1970.
- 2 J. Tafel: Z. Phys. Chem. 50, 641 (1905).
- 3 C. Wagner and W. Traud: Z. Elektrochemie 44, 391 (1938).
- 4 K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag, Berlin 1961.
- 5 B. Elsener und H. Böhni: Werkstoffe und Korrosion 33, 213 (1982).
- 6 F. Mansfeld: Corrosion NACE 38, 556 (1982).
- 7 B. Elsener und H. Böhni: Werkstoffe und Korrosion 33, 207 (1982).
- 9 Corrosion Data Survey, an official NACE publication (2 Bände) 1974.
- 10 F. Mansfeld: Corrosion NACE 32, 143 (1976).
- 11 W. J. Lorenz and F. Mansfeld: Corr. Science 21, 647 (1980).
- 12 H. Böhni: Material und Technik 9, 183–193 (1981) Heft 4.
- 13 J. J. Bodu et al.: Aluminium 46, 277 (1977) zit. nach [16].
- 14 L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade and H. Takenouti: Surface Technology 4, 237 (1976).
- 15 P. Hronsky: Werkstoffe und Korrosion 31, 619 (1980).
- 16 C. Gabrielli: Identification of Electrochemical Processes by Frequency Analysis, Publication of the SOLARTRON Group, Schlumberger.