

PCF 1/4 - Impedanzspektroskopie

Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit und Oberflächeneinfärbung von Aluminium

Einführung

Im technischen Einsatz werden Werkstoffe häufig in elektrochemisch aggressiver Umgebung wie z.B. Salzwasser oder sauren Elektrolyten verwendet. Für eine erhöhte Lebensdauer und damit einen nachhaltigeren Gebrauch der Werkstoffe bieten sich verschiedene Korrosionsschutzmaßnahmen an.

Im Falle von Aluminiumwerkstoffen kann die natürliche Oxidschicht durch anodische Oxidation auf einige Mikrometer verstärkt werden und somit den Korrosionsschutz erhöhen. Mit der Entwicklung des Eloxierverfahrens zwischen 1920 bis 1940 wurden die Anwendungsmöglichkeiten des, bis dahin als Ersatzmetall geltenden, Aluminiums stark erweitert.[1] Beim Eloxieren wird eine Aluminiumoxidschicht mittels Gleichstroms in Schwefelsäure erzeugt. Das Verfahren ist heute weit verbreitet.

Zur Bewertung der Korrosionsschutzwirkung eignet sich die elektrochemische Impedanzspektroskopie. **Für den Praktikumsversuch ist es notwendig, dass Sie als Einführung in die Impedanzspektroskopie die empfohlene Literatur (insbesondere: Ende, Mangold, Impedanzspektroskopie, Chemie in unserer Zeit 27, 1993, 134, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ciuz.19930270305>) studiert haben.**

Aufgabenstellung

1. Kennenlernen der theoretischen Grundlagen zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) durch ein selbstständiges Erarbeiten mit Literatur
2. Kennenlernen des Korrosionsschutzes von Aluminium über Eloxieren und deren Bewertung mittels EIS

Hashtags zur Vorbereitung

Korrosionsschutz, Eloxieren, Impedanzspektroskopie, Faraday-Gesetz

Kontrollfragen

Die Kontrollfragen dienen zur Vorbereitung auf den Versuch und das Antestat und sind kein Bestandteil des Protokolls.

- 1) Was ist ein Korrosionselement?
- 2) Welche Arten von Korrosionsschutzmaßnahmen werden generell unterschieden und welche entsprechenden technischen Verfahren kennen Sie?
- 3) Was versteht man unter elektrochemischer Impedanzspektroskopie? Wie äußern sich Komponenten mit einem Widerstand R , einer Induktivität L , bzw. einer Kapazität C gegenüber Wechselspannung qualitativ und formelmäßig (beachten Sie Impedanz und Phase)? Wie stellen sich die Frequenzabhängigkeiten im Nyquist- bzw. im Bode-Diagramm dar? Was sind Kennzeichen eines Constant Phase Elements (CPE) und einer Warburg-Impedanz? (Diese Frage bezieht sich auf die elektrotechnischen Charakteristiken der jeweiligen Elemente)
- 4) Wie lassen sich Komponenten mit resistiven und kapazitivem Charakter den einzelnen Vorgängen an Elektrodengrenzflächen zuordnen? Was ist im Hinblick auf ihre Größe zu erwarten, wenn Korrosionsschutzmaßnahmen ergriffen worden sind?
- 5) Welche Vorteile und Nachteile hat die elektrochemische Impedanzspektroskopie gegenüber voltammetrischen Messungen? Was ist der Unterschied zwischen der Einzelfrequenzanalyse und Mehrfrequenzanregung?
- 6) Wie lautet das Faraday-Gesetz in der Elektrochemie?
- 7) Wie ist die Korrosionsschutzwirkung bei Al-Legierungen zu bewerten?
- 8) Welche Reaktionen laufen bei den einzelnen Schritten des Eloxal-Verfahrens ab?

Durchführung

Geräte und Chemikalien

- 3 Aluminium Rundstäbe der Legierung EN AW-6060 (AlMgSi0,5), Ø 5 mm x 150 mm
- 1 M NaOH Beizlösung, 1 M HNO₃ Dekapierlösung, 2,3 M H₂SO₄ Anodisierlösung, Farbpulver (Sanodal Blau 2LW)
- Isopropanol, Wasser
- Bechergläser, Messzylinder, Heizplatten, Hebebühnen, Waage, Stativmaterial
- Messanordnung zur Anodisierung: Becherglas, Pt-Gegenelektrode, Rührer, Wasserbad, Spannungsquelle (Keithley 2400)
- Messanordnung EIS: Becherglas, Pufferlösung pH 7, Pt-Gegenelektrode, Potentiostat (Biologic SP-200)

Versuchsablauf

Im Praktikum sollen die drei Aluminium Stabproben nacheinander gebeizt (alle 3 Proben), anodisiert (2 Proben), verdichtet und eingefärbt (1 Probe) werden. Eine EIS Messung wird sodann nacheinander an allen drei Stabproben durchgeführt. Die EIS Messung wird durch den Praktikumsleiter an der gebeizten Probe demonstriert. Die EIS Messungen an den übrigen zwei Proben (1x anodisiert und 1x eingefärbt+verdichtet) sollen von je einem Praktikumsteilnehmer selbstständig durchgeführt werden.

1) Abtragsvorbehandlung – Beizen

- Markieren Sie, mithilfe einer vollumfänglichen Einkerbung, auf allen Stabproben die Eintauchtiefen von 20 und 30 mm.
- Reinigen Sie die Stabproben mit Isopropanol und Wasser. Beschriften Sie die einzelnen Stabproben.
- Die Ausgangsproben auswiegen, das Ausgangsgewicht notieren und beizen (in NaOH Beizlösung, Raumtemperatur, ohne Rührung, 10 min, im Abzug).
- Die Proben zwischenspülen (im Becherglas mit entionisiertem Wasser, Spritzflasche), dekapieren (in HNO₃, Raumtemperatur, 1 min, im Abzug), erneut spülen, im N₂-Strom trocknen und die Masseänderung bestimmen.
- Die gebeizten Proben nur am oberen Ende berühren, um Verschmutzung auf der frisch präparierten Oberfläche zu vermeiden.
- Stellen Sie ein Becherglas mit der Färbelösung (Heizplatte und Thermometer) und ein Becherglas mit destilliertem Wasser (abgedeckt) auf eine zweite Heizplatte und schalten Sie diese in Vorbereitung für den Teilversuch „Einfärben und Verdichten“ an.

2) Anodisieren

- Die 2 verbleibenden Stabproben werden nacheinander mit einer galvanostatischen Stromdichte von $j_A = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ anodisiert. Berechnen Sie für eine Eintauchtiefe von 30 mm die effektive Fläche der Stabprobe A und abgeleitet davon die Stromstärke I_A . Ergebnisse im Arbeitsblatt notieren.
- Bei kurzgeschaltetem Ausgang der Stromquelle und maximal aufgedrehter Spannung I_A am Keithley 2400 Sourcemeter einstellen. Die beiden zur Anodisierung vorgesehenen gebeizten Proben, die Pt-Gegenelektrode und den Rührer im Stativmaterial fixieren und die Proben bis zur vorgesehenen Eintauchtiefe von 30 mm in die Anodisierlösung absenken.

- Füllen des Wasserbades um die Anodisierlösung mit Wasser zu temperieren.
- Proben mit der Stromquelle verbinden und Anodisierung unter mäßigem Rühren starten. Den zeitlichen Verlauf der Spannung für die ersten 20 s dokumentieren und weiterverfolgen.
- Nach der Anodisierzeit von 10 min das Gerät ausschalten, die Kabelverbindungen trennen und die Proben circa 10 s mit fließendem Leitungswasser und 10 min in Reinstwasser spülen (in Messzylinder einhängen). Nach dem Trocknen im N₂-Strom die Masseänderung bestimmen. Die Anodisierzelle unverändert belassen.

3) Einfärben und Verdichten

- Ein Becherglas mit der Färbelösung und ein Becherglas mit entionisiertem Wasser füllen und auf die Heizplatte stellen (bereits während des Teilversuches „Beizen“ begonnen. Unter gelegentlichem Rühren und Kontrolle der Temperatur mittels Thermometer das Färbebad auf 60°C erhitzen und die verbleibende Stabprobe für 20 min hineinstellen.
- Direkt im Anschluss die Stabprobe aus der Färbelösung in das stark kochende entionisierte Wasser stellen und verdichten. Nach 10 min die Probe herausnehmen (Vorsicht heiß!), im N₂-Strom trocknen.

4) EIS-Messungen

- Das Becherglas mit Messlösung füllen. Die Gegenelektrode mit den Kabeln verbinden, die zu den Anschlüssen „counter und reference“ führen. Die Probe gegenüber der Gegenelektrode einbauen und mit dem Anschluss „working electrode“ verbinden. Eintauchtiefe von 20 mm.
- Die Software für die EIS-Messung starten und eine Amplitude von 10 mV und eine Frequenzdichte von 5 pro Dekade einstellen. Für die genaue Einstellung der Parameter in der Software bitte an den Praktikumsleiter wenden. Die Impedanzmessung der Probe „Beizen“ in einem Frequenzbereich von 100 kHz bis 100 mHz, der Proben „Anodisierung“ und „Eingefärbt und Verdichtet“ in einem Frequenzbereich von 100 kHz bis 5 mHz durchführen.
- Vor jeder EIS-Messung wird das Ruhepotential (OCP open circuit potential) für 3 min aufgenommen. Messung direkt nach Kontakt mit der Messlösung starten!
- Skizzieren Sie den Verlauf der Ruhepotentiale und der gemessenen Bode-Plots auf dem Arbeitsblatt und markieren Sie die Punkte, aus denen die Hauptbauteile des Ersatzschaltbildes bestimmt werden können.

Nach der Messung wird die Probe herausgenommen, gespült und im N₂-Strom getrocknet, die restliche EIS-Messzelle bleibt unverändert.

- Exportieren Sie nach der Messung die Kurven der Bode-Plot und Nyquist-Plot in eine .txt-Datei für die spätere Auswertung.

Auswertung

Hinweise: Beachten Sie die [Hinweise zur Erstellung eines Protokolls](#). Experimentell ermittelte sowie berechnete Ergebnisse sind möglichst tabellarisch zusammenzufassen. Achten Sie auf nachvollziehbare Rechenwege!

*Zur grafischen Auswertung nutzen Sie bitte OriginPro (kostenfreie [Home Use Lizenz](#) ist über die Webseite des URZ erhältlich)! Hilfreiche Tutorials zur Benutzung von OriginPro finden Sie zum Beispiel [hier](#)! Bei Fragen und Problemen sprechen Sie bitte rechtzeitig mit dem/der Betreuer*in.*

Der Auswertungsteil des Protokolls soll auf Grundlage der im Arbeitsblatt notierten Werte und gemessenen Kurven angefertigt werden. Die txt.-Dateien der Impedanzspektroskopie bekommen Sie zeitnah nach dem Praktikum vom Praktikumsleiter als E-Mail-Anhang zugesendet.

Der Auswertungsteil des Protokolls soll folgende Teile enthalten:

1. Einleitung

Stellen Sie kurz die theoretischen Grundlagen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie dar. (ca. 1/2 Seite)

2. Anodisierungsverhalten

Berechnen Sie mit Hilfe des Faraday-Gesetzes und der Reaktionsgleichung anhand der geflossenen Ladungsmenge Q wie viel metallisches Aluminium bei der anodischen Oxidation umgewandelt wurde. ($\Delta m_{Al, Far} < 0$, da die sich hieraus ergebende Massedifferenz negativ in die später folgende Gleichung 1 eingeht).

Bestimmen Sie mit der experimentellen Massedifferenz $\Delta m = m_{Al, Anod} - m_{Al, Beiz}$ die Masse der Oxidschicht $m_{ox, OF}$ über Gleichung 1: $m_{ox, OF} = \Delta m - \Delta m_{Al, Far}$. Schätzen Sie damit die Oxidschichtdicke d_{ox} ab (nach einer Annahme von Jelinek 1997 mit der Dichte $\rho_{ox} = 2,7 \text{ g/cm}^3$). Der Wirkungsgrad der Oxidbildung η_{ox} lässt sich darauffolgend (unter der Annahme: Al_2O_3 , $z = 6$) berechnen über:

$$\eta_{ox} = \frac{m_{ox, OF}}{m_{ox, Far}} = \frac{\Delta m \cdot z \cdot F + 2 \cdot M_{Al} \cdot Q}{M_{ox} \cdot Q}$$

Stellen Sie diese Daten zusammen und diskutieren Sie die Zusammenhänge. Vergleichen Sie die Massendifferenz auch mit den gemessenen Werten für die Änderung durch die Vorbehandlung (Beizen + Dekapieren) sowie durch die Nachbehandlung (Einfärben + Verdichten).

3. Entwicklung des Korrosionsschutzeffektes

Bereiten Sie die Daten der EIS-Messungen in geeigneten Diagrammen auf und stellen Sie die Kurven gemeinsam in einem Bode-Plot dar. Diskutieren Sie charakteristische Punkte (Maxima und Minima der Phase, Anstieg der Phase von $-1/2$, Plateau-Werte im Hoch- und Niederfrequenzbereich der Impedanzen).

Bewerten Sie die Kurvenform unter dem Aspekt, ob sich eine Ersatzschaltung gemäß Randles für alle drei Systeme befriedigend bewerkstelligen ließe. Schätzen sie hierfür die sich daraus ergebenden Widerstände (nach $|Z| \approx R$ im Nieder- und Hochfrequenzplateau) und Kapazitäten (nach $|Z| \approx \frac{1}{\omega C}$) ab. Berechnen Sie für jede Stabprobe die flächenbezogenen Werte des Durchtrittswiderstands, der Doppelschichtkapazität und des Elektrolytwiderstands. Stellen Sie sämtliche (messflächenbezogenen $|Z| \cdot A$) Werte tabellarisch zusammen und vergleichend grafisch dar. Diskutieren Sie die Ergebnisse im Hinblick auf den Korrosionsschutzeffekt der anodischen Oxidation und die Veränderungen durch die Nachbehandlung.

4. Fehlerdiskussion

Führen Sie eine Fehlerdiskussion durch, um Messfehler zu identifizieren, zu quantifizieren, zu bewerten und um die Genauigkeit des Ergebnisses zu beurteilen. Geben Sie Messergebnisse mit ihren entsprechenden Fehlern an.

Hinweise dazu finden Sie beispielsweise in folgendem Dokument.

<https://www.tu-chemnitz.de/physik/FPRAK/Grundsatz/Literatur/HinweiseFehlerbetrachtung.pdf>

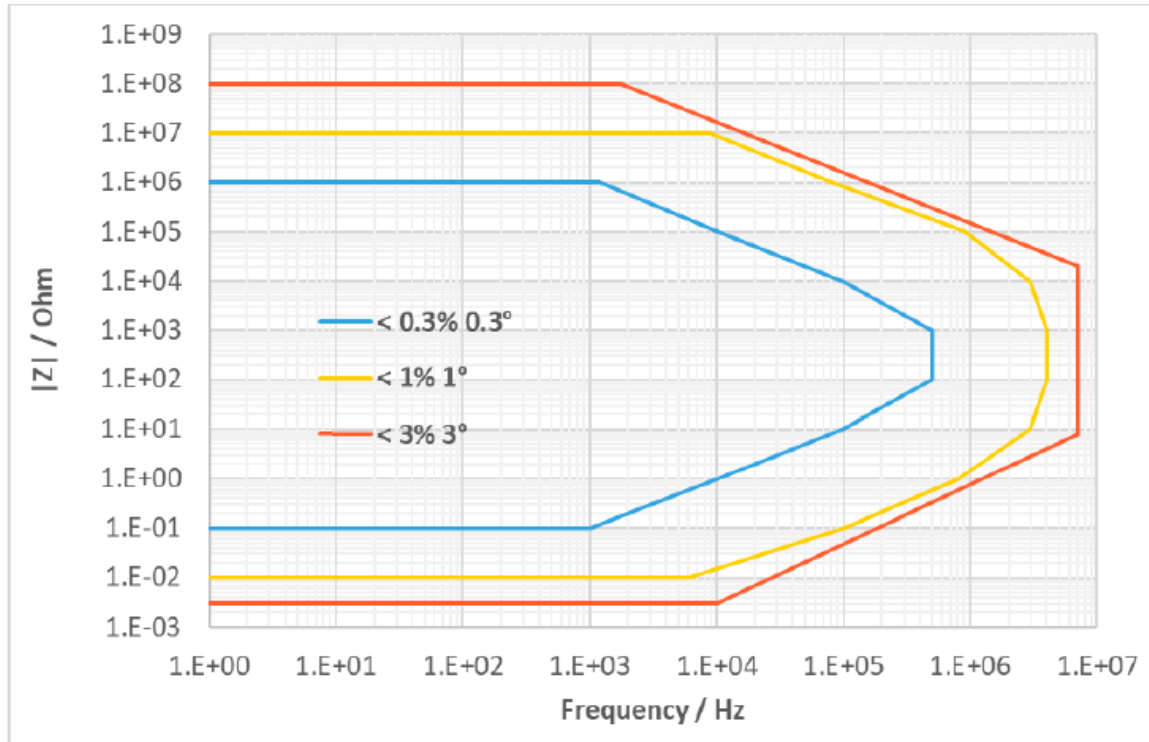
Literatur

[1] J. Elze, Chemie-Ing. Techn. 37, **1965**, 625

- Ende, Mangold: Impedanzspektroskopie, Chemie in unserer Zeit 27, 1993, 134, (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ciuz.19930270305>)

- Tostmann, K.-H.: Korrosion - Ursachen und Vermeidung. VCH-Wiley, Weinheim 2000. (Korrosion, Anodische Oxidation)
- C.H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, VCH-Wiley, Weinheim 2005. (Wechselspannungsmessungen)

Biologic SP-200: EIS – Konturkurve für Messfehler:



Keithley 2400:

Current Accuracy (Local or Remote Sense)

Model	Range	Programming Resolution	Source ^{1,3} Accuracy (1 Year) 23°C ±5°C ±(% rdg. + amps)	Default Measurement Resolution	Measurement ^{5,6,7} Accuracy (1 Year) 23°C ±5°C ±(% rdg. + amps)	Source/Sink Limit
2400, 2401	1.00000 µA	50 pA	0.035% + 600 pA	10 pA	0.029% + 300 pA	±1.05A @ ±21 V ±105 mA @ ±210 V ⁴
	10.0000 µA	500 pA	0.033% + 2 nA	100 pA	0.027% + 700 pA	
	100.000 µA	5 nA	0.031% + 20 nA	1 nA	0.025% + 6 nA	
	1.00000 mA	50 nA	0.034% + 200 nA	10 nA	0.027% + 60 nA	
	10.0000 mA	500 nA	0.045% + 2 µA	100 nA	0.035% + 600 nA	
	100.000 mA	5 µA	0.066% + 20 µA	1 µA	0.055% + 6 µA	
	1.00000 A ²	50 µA	0.27 % + 900 µA	10 µA	0.22 % + 570 µA	

Voltage Accuracy (Local or Remote Sense)

Model	Range	Programming Resolution	Source ¹ Accuracy (1 Year) 23°C ±5°C ±(% rdg. + volts)	Default Measurement Resolution	Measurement ^{2,3,4} Accuracy (1 Year) 23°C ±5°C ±(% rdg. + volts)	Output Slew Rate (±30%)	Source/Sink Limit
2400, 2401	200.000 mV	5 µV	0.02% + 600 µV	1 µV	0.012% + 300 µV		±21 V @ ±1.05 A
	2.00000 V	50 µV	0.02% + 600 µV	10 µV	0.012% + 300 µV		
	20.0000 V	500 µV	0.02% + 2.4 mV	100 µV	0.015% + 1.5 mV	0.08 V/µs	±210 V @ ±105 mA ⁴
	200.000 V [*]	5 mV	0.02% + 24 mV	1 mV	0.015% + 10 mV	0.5 V/µs	