

2. Theorie

2.1. Theorie der Korrosion

2.1.1. Definition und Thermodynamik der Korrosion

Als Korrosion bezeichnet man die von der Oberfläche ausgehende unbeabsichtigte Zerstörung eines Werkstoffes durch chemischen oder elektrochemischen Angriff. Von den metallischen Werkstoffen werden etwa 30 % in erster Linie durch elektrochemische Korrosion zerstört. Der Aufwand für die Verhütung und Beseitigung von Korrosionsschäden wird alleine in den USA jährlich auf etwa 40 Milliarden Dollar geschätzt.²⁰ Viele Metalle gehen auf Grund ihrer großen Affinität zum Sauerstoff selbst an relativ trockener Luft in ihre Oxide über. Dieser chemische Vorgang



kommt aber in den meisten Fällen rasch zum Erliegen, weil das in der Form eines dünnen Oberflächenfilms gebildete Oxid den weiteren Zutritt des Sauerstoffs zum Metall hemmt.

Viel größere Bedeutung als die chemische Korrosion im wasser- und elektrolytfreien Milieu hat die elektrochemische Korrosion, zum Beispiel die atmosphärische Korrosion.

Eine thermodynamische Betrachtung der Korrosion erlaubt eine Aussage darüber, ob eine Korrosionsreaktion grundsätzlich möglich ist oder nicht.

Die phenomenologischen thermodynamischen Zustandsfunktionen sind allein abhängig vom Druck, von der Temperatur sowie von den ablaufenden chemischen Reaktionen. Daher gelten die entsprechenden Betrachtungen unabhängig von den kinetisch an der Phasengrenze stattfindenden Vorgängen und sind von Modellvorstellungen unabhängig.

An der Oberfläche eines Metalls, das einer Elektrolytlösung ausgesetzt ist, stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht gemäß Gleichung 2.2 ein. Wird dieses Gleichgewicht gestört, kann daraus ein zusätzliches Auflösen des Werkstoffes resultieren:



Deshalb werden im folgenden die Probleme, die bei thermodynamischen Gleichgewichten chemischer Reaktionen und bei Elektrodenreaktionen auftreten, diskutiert.

Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG eines Systems wird bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschrieben:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} - T\Delta S_{p,T}. \quad 2.3$$

Für Standardbedingungen gilt:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad 2.4$$

Sind an einer Reaktion i Komponenten beteiligt, so gilt:

$$\Delta G_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \sum_i \nu_i RT \ln a_i. \quad 2.5$$

Dabei ist

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i f_i \quad 2.6$$

das chemische thermodynamische Potential der i -ten Komponente der Mischphase. Das chemische thermodynamische Potential μ_i gibt die Änderung der freien Enthalpie der Mischphase an, wenn man eine kleine Menge bei konstanter Zusammensetzung sowie konstanter Temperatur und Druck zugibt und auf ein Mol umrechnet. Die Koeffizienten ν_i sind stöchiometrische Faktoren, x_i sei der Molenbruch und f_i der rationale Aktivitätskoeffizient.

Für des molale System gilt analog:

$$\mu_i = \mu_i^\circ_m + RT \ln m_i \gamma_i \quad 2.7$$

wobei $\mu_i^\circ_m$ eine Funktion von p , T und m ist, m_i ist die molale Konzentration und γ_i der molale Aktivitätskoeffizient.

Für das molare System gilt analog:

$$\mu_i = \mu_i^\circ_c + RT \ln c_i y_i \quad 2.8$$

wobei $\mu_i^\circ_c$ eine Funktion von p , T und c ist, c_i ist die molare Konzentration und y_i der molare Aktivitätskoeffizient.

Für das chemische Gleichgewicht gilt:

$$\Delta G_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad 2.9$$

Stehen n Mischphasen P_i in direktem Kontakt miteinander, besteht chemisches Gleichgewicht dann, wenn das chemische Potential μ_i jeder im System vorhandenen Komponenten i in allen n Phasen gleich ist:

$$\mu_i(P_1) = \mu_i(P_2) = \dots = \mu_i(P_n). \quad 2.10$$

Eine Ausgleichsreaktion läuft so lange ab, bis die Gleichung 2.10 erfüllt ist.

Betrachtet man ein Metall, das in eine Lösung seiner Ionen eintaucht, so wird die Gleichgewichtsbedingung

$$0 = \mu_{\text{Me}} (\text{Lösung}) - \mu_{\text{Me}} (\text{Metall}) \quad 2.11$$

im Augenblick des Eintauchens im Allgemeinen nicht erfüllt sein. Damit setzt eine Ausgleichsreaktion (Metallabscheidung oder Metallauflösung) ein. Diese Reaktion kann jedoch nicht bis zum chemischen Gleichgewicht (2.10) ablaufen, da sich zwischen beiden Phasen eine elektrische Potentialdifferenz ausbildet. Ist das chemische Potential des z -wertigen Metallions im Metall größer als in der Lösung, so gehen Metallionen in Lösung und laden die Lösungsgrenzschicht positiv auf. Die zurückbleibenden überschüssigen Elektronen bewirken eine negative Aufladung der Elektrode. Es entsteht eine elektrolytische Doppelschicht. Die weitere Metallauflösung wird schließlich bei einer bestimmten Aufladung der Elektrode gegenüber der Lösung durch elektrostatische Rückhaltekräfte beendet.

Die zwischen Elektrode und Lösung entstehende Potentialdifferenz nimmt also Einfluß auf die Gleichgewichtseinstellung und muß bei der Aufstellung einer elektrochemischen Gleichgewichtsbedingung berücksichtigt werden.

Bringt man ein Mol einer z -fach geladenen Komponente i ins Innere einer auf dem Potential φ befindlichen Mischphase, so muß zusätzlich zu μ_i noch die notwendige elektrische Arbeit $z_i F \varphi$ aufgebracht oder frei werden. Die Gleichgewichtsbedingung muß also lauten:

$$\mu_i (P_1) + z_i F \varphi (P_1) = \mu_i (P_2) + z_i F \varphi (P_2). \quad 2.12$$

$\varphi (P_1)$ und $\varphi (P_2)$ sind die elektrischen Potentiale (Galvanipotential) im Innern der Phasen P_1 und P_2 . Der Ausdruck $\mu_i + z_i F \varphi$ wird als elektrochemisches Potential μ_i^* bezeichnet:

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F \varphi. \quad 2.13$$

Mit dieser Definition lautet die Gleichgewichtsbedingung (2.12) folglich:

$$\mu_i^* (P_1) = \mu_i^* (P_2). \quad 2.14$$

Die Differenz $\Delta\varphi$ der Galvanipotential $\varphi (P_1)$ und $\varphi (P_2)$ zweier Phasen wird als Galvanispannung bezeichnet. Sie läßt sich aus den Gleichungen 2.12 und 2.13 berechnen:

$$\Delta\varphi = \varphi (P_1) - \varphi (P_2) = \frac{\mu_i^\circ (P_2) - \mu_i^\circ (P_1)}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i (P_2)}{a_i (P_1)}. \quad 2.15$$

Die Gleichung 2.15 geht über in:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(P_2)}{a_i(P_1)}. \quad 2.16$$

Für den Fall, daß P_1 die Metallphase ist, wird $a_i(P_1)$ im rationalen System gleich eins und es gilt:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i(P_2). \quad 2.17$$

Die Summe der Gleichgewichtsgalvanispannungen ist das Gleichgewichtselektrodenpotential ε . Elektrodenpotentiale von Halbzellen sind grundsätzlich nicht meßbar. Es muß deshalb eine weitere Elektrode in Lösung gehalten werden, an der sich ebenfalls ein Elektrodenpotential einstellt. Zwischen den beiden Elektroden kann dann im stromlosen Zustand eine Potentialdifferenz gemessen werden:

$$E = \sum_i \Delta\varphi_i = \sum_{A=1}^j \Delta\varphi_A - \sum_{K=1}^l \Delta\varphi_K = \varepsilon_1 - \varepsilon_2. \quad 2.18$$

E wird Zellspannung genannt und setzt sich aus allen Gleichgewichtsgalvanispannungen zusammen.

Der Zusammenhang zwischen der Zellspannung E und der molaren freien Reaktionsenthalpie ΔG ist gegeben durch:

$$\Delta G = -zFE. \quad 2.19$$

Dabei ist $z = \sum_i \nu_i z_i$. Es folgt aus Gleichung 2.19:

$$E = -\frac{\Delta G}{zF}. \quad 2.20$$

Befinden sich die Elektroden im Standardzustand, so gilt analog:

$$E_0 = -\frac{\Delta G_0}{zF}. \quad 2.21$$

2.1.2. Die Kinetik der Elektrodenreaktion

Wird eine Elektrode von einem Strom durchflossen, so nimmt das Elektrodenpotential ε einen von dem Gleichgewichtselektrodenpotential ε_{gl} abweichenden Wert an.

Die Differenz

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_{gl}; \quad \tilde{\eta} = \varepsilon - \varepsilon_{Korr} \quad 2.22$$

wird als Überspannung η bezeichnet.

Unter Polarisationsspannung $\tilde{\eta}$ wird die Abweichung des Elektrodenpotentials vom Freien Korrosionspotential, auch Ruhepotential genannt, verstanden.

Die Abweichung des Elektrodenpotentials ε bei Stromfluß vom Gleichgewichtspotential ε_{gl} wird von einer Reihe von Faktoren festgelegt, die im folgenden besprochen werden.

2.1.2.1. Durchtrittsüberspannung

Die Verschiebung des Elektrodenpotentials bei Stromfluß ist in der Form des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze (Elektronenleiter / Ionenleiter) gegeben. Die Durchtrittsreaktionsgeschwindigkeit hängt im allgemeinen sowohl von der Art der an der Durchtrittsreaktion beteiligten Spezies, als auch von den Verhältnissen in der Elektrolytlösung und den Elektrodeneigenschaften ab.

Bei der Behandlung der Durchtrittsüberspannung η_D wird auf J. A. V. Butler und M. Volmer zurückgegriffen.

Als Durchtrittsreaktion wird der Vorgang



betrachtet, der bei einer Redoxreaktion vorliegt.

Der Übergang der Ladungsträger über die Phasengrenze findet in beiden Richtungen statt, entsprechend einer vektoriellen anodischen (\vec{i}_a) und kathodischen (\vec{i}_k) Teilstromdichte.

Die gemessene Gesamtstromdichte setzt sich additiv aus den Teilstromdichten zusammen:

$$\vec{i} = \vec{i}_a + \vec{i}_k \quad \text{bzw.} \quad i = i_a - i_k. \quad 2.24$$

Nur im Gleichgewicht ist

$$i_a = i_k = j, \quad 2.25$$

wobei j der Betrag der Austauschstromdichte ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind nach den allgemeinen Vorstellungen der chemischen Kinetik den Konzentrationen c_0 von M_{Ox} bzw. M_{Red} proportional.²¹ Mit den anodischen bzw. kathodischen freien Enthalpien ΔG_a und ΔG_k ist nach der Gleichung von Arrhenius

$$-\frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = k_a \cdot c_{0\text{Red}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \quad 2.26$$

für die Oxidationsteilgleichung, bzw.

$$-\frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} = k_k \cdot c_{0\text{Ox}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right) \quad 2.27$$

für die Reduktionsteilgleichung. k_a , k_k sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, n_{Red} , n_{Ox} sind die Anzahl der umgesetzten Mole für die entsprechenden Reaktionen.

Nach Anlegen eines Potentials ε verringert sich die anodische Aktivierungsenergie um den Bruchteil $\alpha z F \varepsilon$, während sich die kathodische Aktivierungsenergie um den Bruchteil $(1-\alpha) z F \varepsilon$ erhöht.²² α ist der Durchtrittsfaktor, mit $0 \leq \alpha \leq 1$.

Für die Reaktionsgeschwindigkeiten, ausgedrückt in Beträgen der Teilstromdichten, ergibt sich dann nach Arrhenius:

$$\left| \vec{i}_a \right| = z F k_a c_{0\text{Red}} \exp\left(-\frac{\Delta G_a - \alpha z F \varepsilon}{RT}\right) \quad \text{bzw.} \quad 2.28$$

$$\left| \vec{i}_k \right| = z F k_k c_{0\text{Ox}} \exp\left(-\frac{\Delta G_k + (1-\alpha) z F \varepsilon}{RT}\right). \quad 2.29$$

Da das Potential ε nicht direkt meßbar ist, ist es nicht möglich, absolute Reaktionsgeschwindigkeiten zu messen. Man benutzt deshalb den Gleichgewichtszustand als Bezugspunkt.

Mit der Gleichung 2.25 folgt:

$$j = z F k_a c_{0\text{Red}} \exp\left(-\frac{\Delta G_a - \alpha z F \varepsilon_{\text{gl}}}{RT}\right) = z F k_k c_{0\text{Ox}} \exp\left(-\frac{\Delta G_k + (1-\alpha)z F \varepsilon_{\text{gl}}}{RT}\right). \quad 2.30$$

Die Gesamtstromdichte ist mit $i = i_a - i_k$ und mit den Gleichungen 2.28 und 2.29:

$$i = z F k_a c_{0\text{Red}} \exp\left(-\frac{\Delta G_a - \alpha z F \varepsilon}{RT}\right) - z F k_k c_{0\text{Ox}} \exp\left(-\frac{\Delta G_k + (1-\alpha)z F \varepsilon}{RT}\right). \quad 2.31$$

Beim Ausklammern von Gleichung 2.31 durch die entsprechenden Ausdrücke der Gleichung 2.30 ergibt sich unter Betrachtung der Definition der Überspannung $\eta_D = \varepsilon - \varepsilon_{\text{gl}}$:

$$i = j \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_D\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F}{RT} \eta_D\right) \right]. \quad 2.32$$

Bei genügend kleinen η_D kann man in Gleichung 2.32 die e-Funktion nach Taylor entwickeln ($e^x = \sum_{i=0}^{\infty} x^i/i!$) und nach dem linearen Glied abbrechen. Man erhält dann eine lineare Beziehung zwischen i und η_D :

$$i = \frac{jzF}{RT} \eta_D \quad \Leftrightarrow \quad \eta_D = i \frac{RT}{jzF}. \quad 2.33$$

2.1.2.2. Das Mischpotential

Bisher wurden nur Erscheinungen an der einfachen Elektrode betrachtet, an der nur ein einziger potentialbestimmender Vorgang abläuft. Überspannungserscheinungen an einer stromdurchflossenen mehrfachen Elektrode sind im allgemeinen komplizierter.

In solchen Fällen beobachtet man ein Mischpotential, das im stromlosen Zustand im Fall einer Zweifachelektrode zwischen den beiden Gleichgewichtselektrodenpotentialen liegt.

In Abbildung 2 sind die Polarisations-Teilstromkurven $\varepsilon_1(i)$ und $\varepsilon_2(i)$ für eine Zweifachelektrode abgebildet. Die Überlagerung der beiden Kurven ergibt die Polarisations-Gesamtstromdichtekurve $\varepsilon(i)$.

Die Kurven sind in der Umgebung der Gleichgewichtsspannung wiedergegeben, wo sie nach Gleichung 2.33 annähernd linear verlaufen. Beim Ruhepotential ϵ_R ist $i = 0$, es gilt:

$$\sum_{a=1}^A i_a - \sum_{k=1}^K i_k = 0. \quad 2.34$$

Die Summe aller kathodischen und anodischen Teilstromdichten kompensieren sich.

Auch beim Ruhepotential findet demnach ein irreversibler Stoffumsatz statt. Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, gilt beim Ruhepotential ϵ_R , $\eta_1 \neq \eta_2$. Bezogen auf ϵ_R kann man eine Gesamtpolarisation $\tilde{\eta} = \epsilon - \epsilon_R$ definieren, die sowohl von η_1 als auch von η_2 verschieden ist. Als Funktion von i stellt die Gesamtpolarisation die Polarisations-Stromdichtekurve, bzw. als inverse Funktion die Gesamtstromdichte-Potentialkurve dar.

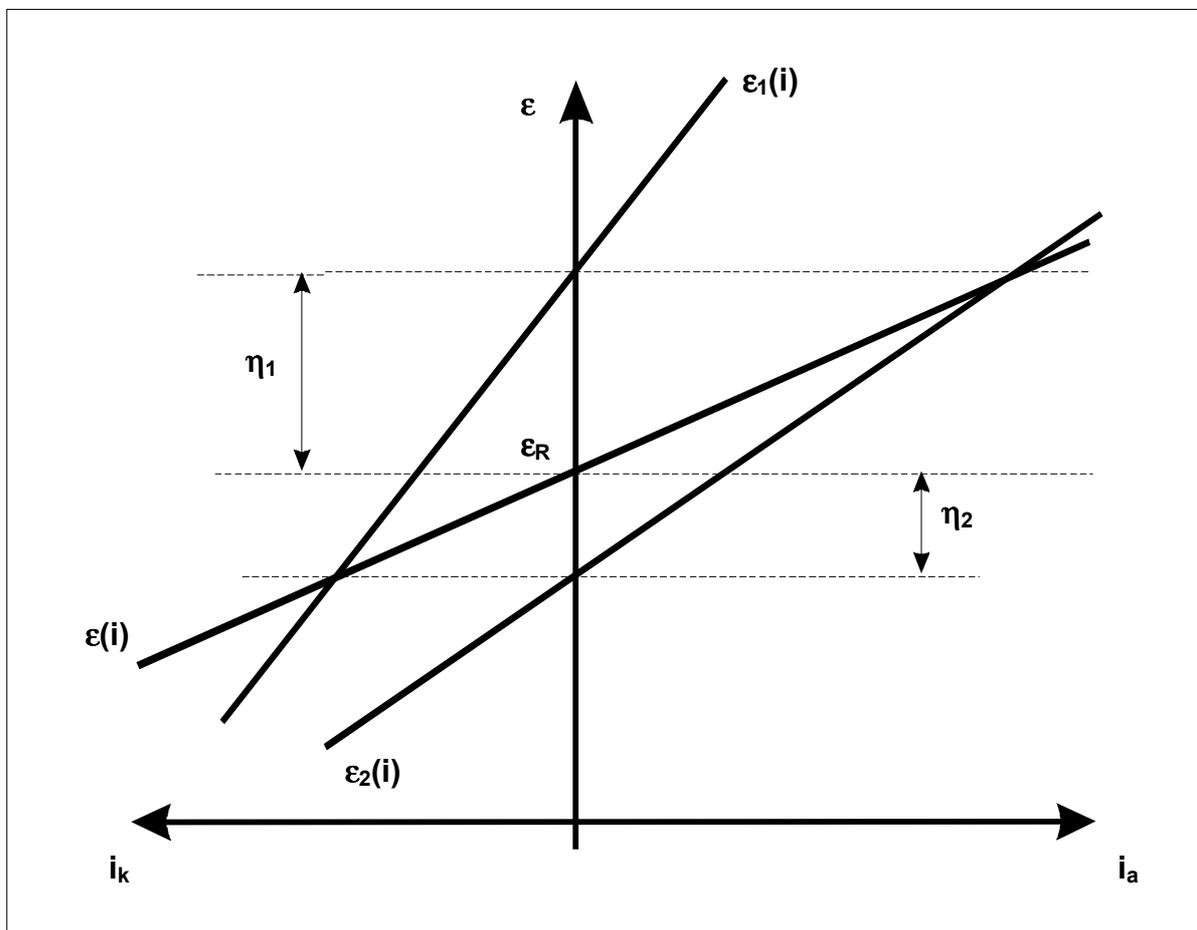


Abbildung 2: Polarisation einer Zweifachelektrode (schematisch vergrößert)

2.1.2.3. Mechanismus der Korrosion

Bei Korrosionsvorgängen an Metall besteht die anodische Teilreaktion in der Metallauflösung. Die kathodische Teilreaktion bewirkt die Abscheidung von Protonen zu Wasserstoff (Säurekorrosion) oder auch die Reduktion von Luftsauerstoff (Sauerstoffreduktion).

2.1.2.3.1. Säurekorrosion

Betrachten wir die Korrosion eines reinen Metalls in wässriger Säurelösung:



Diese Reaktion kann in die anodische Metallauflösung und die kathodische Wasserstoffreduktion zerlegt werden, welche gleichzeitig und unabhängig voneinander an der Elektrodenoberfläche ablaufen. Beide Teilströme sind Funktionen des Elektrodenpotentials ε . An der korrodierenden Elektrode stellt sich spontan ein Ruhepotential ε_R ein, das durch den Verlauf der beiden Teilstrom-Spannungskurven bestimmt ist. Die Stromdichte beim Ruhepotential, die ein Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit darstellt, wird Korrosionsstromdichte i_{Korr} genannt.

2.1.2.3.2. Sauerstoffkorrosion

Die Korrosion von Metallen mit Sauerstoff in Gegenwart eines Elektrolyten verläuft nach folgenden Teilreaktionen:



in neutraler bzw. alkalischer Lösung:



und in saurer Lösung:



2.2. Passivität

Mit dem Begriff der Passivität verbindet sich die Vorstellung, daß ein Metall im passiven Zustand wesentlich langsamer korrodiert als im aktiven Zustand.

Der Eintritt der Passivität ist dadurch charakterisiert, daß die Strom-Spannungskurve, die normalerweise mit wachsendem Elektrodenpotential stetig ansteigt, nach Überschreiten eines bestimmten Potentialwertes steil abfällt. Der Strom bleibt dann über einen größeren Potentialbereich annähernd konstant.

Beim Erreichen der kritischen Stromdichte i_{kr} ist eine Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls erreicht, die zum Überschreiten des Löslichkeitsproduktes des Metallhydroxids oder -oxids an der Phasengrenze führt. Da die ausfallenden festen Produkte auf der Elektrode eine geschlossene Schicht von der Dicke einiger Monoschichten bis zu 100 nm bilden, fällt die anodische Stromdichte bei dem betreffenden Potential ϵ_P (Passivierungspotential) steil ab. Bei einer weiteren Steigerung des Potentials kann nur ein kleiner Reststrom, die Passivstromdichte i_P , fließen. Der Wiederanstieg der Stromdichte bei Erreichen des Durchbruchpotentials ϵ_D wird meist durch die einsetzende Sauerstoffabscheidung an der Deckschicht verursacht. Wenn man vom Anodischen kommend das Polarisationspotential senkt, kehrt das Metall beim Aktivierungspotential ϵ_A (Flade-Potential) in den aktiven Zustand zurück.

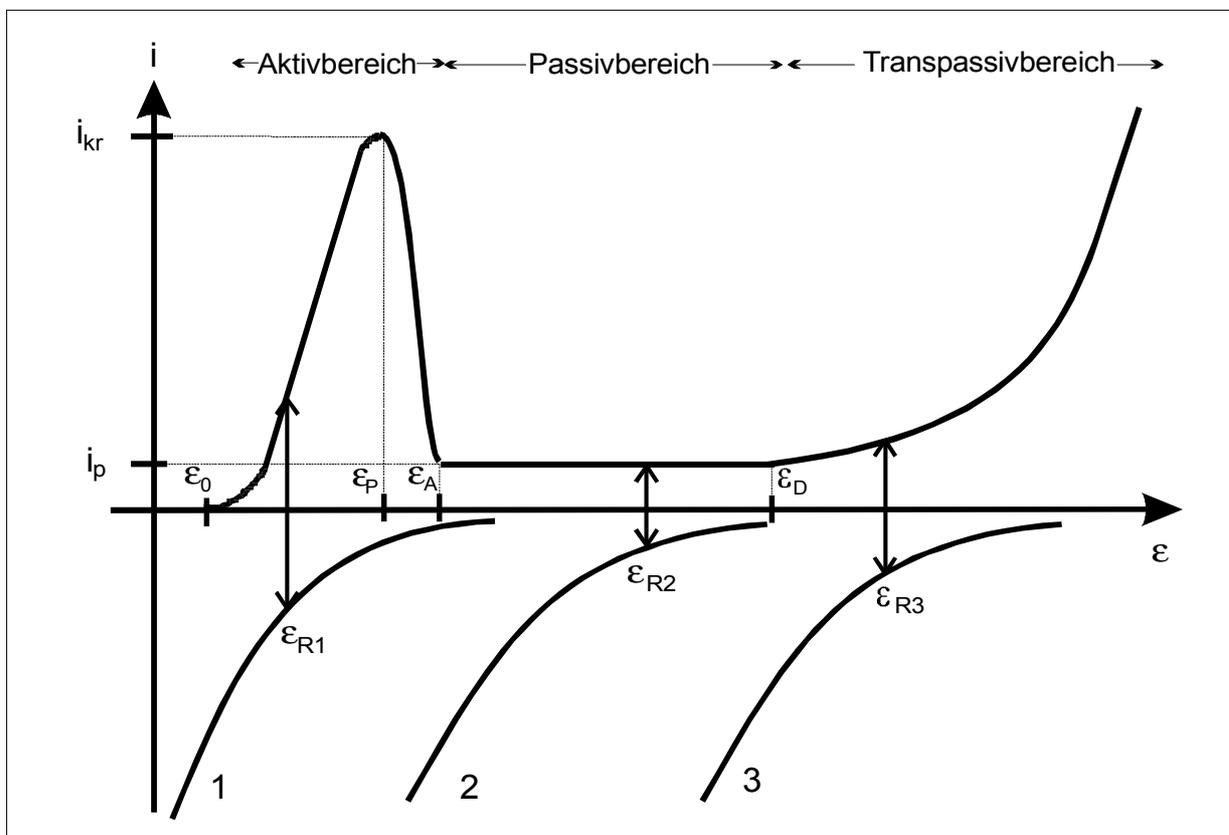


Abbildung 3: Ruhepotential-einstellungen eines passivierbaren Metalls in Abhängigkeit verschiedener Elektrolyte

Sind die Bedingungen

$$i_{\text{red}}(\epsilon_P) > i_{\text{kr}} \quad \text{und} \quad \epsilon_A < \epsilon_{0,\text{red}} < \epsilon_D \quad 2.39$$

erfüllt, so passiviert das Metall spontan. Diese Bedingungen bedeuten, daß die Stromdichte der kathodischen Nebenreaktion beim Passivierungspotential $i_{\text{red}}(\epsilon_P)$ vom Betrag her größer sein muß als die kinetische Stromdichte i_{kr} . Zudem sollte das Aktivierungspotential ϵ_A negativer als das Redoxpotential $\epsilon_{0,\text{red}}$ der Elektrolytlösung sein, welches wiederum kleiner als das Durchbruchpotential ϵ_D des Metalls sein sollte.

Diese Bedingungen sind offensichtlich nur bei Kurve 2 in Abbildung 3 erfüllt. Es stellt sich ein Ruhepotential ϵ_R ein, das im Passivbereich des Metalls liegt. Bei Kurve 1 stellt sich ein Ruhepotential im Aktivbereich ein und bei Kurve 3 liegt das Ruhepotential im beginnenden Transpassivbereich des Metalls. In den beiden letzteren Fällen ist mit einer erheblichen Korrosion zu rechnen.

2.2.1. Der Einfluß der Passivität auf die Korrosion

Das Korrosionsverhalten homogener Metalle wird hauptsächlich von kinetischen Effekten bestimmt. Dies gilt erst recht für Legierungen, die als Mehrkomponentensystem unter Umständen auch mehrere Phasen enthalten können.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, die Korrosionsbeständigkeit in einem bestimmten Medium zu erhöhen; durch die Unterdrückung entweder der kathodischen oder anodischen Prozesse.

Eine Hemmung der kathodischen Teilreaktion kann nur dann erfolgen, wenn im betrachteten System die Reduktion einer oxidierenden Spezies an der Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist. Damit könnte, durch eine Verringerung der kathodisch wirksamen Bestandteile der Legierung bzw. durch Zulegieren einer Komponente mit einer höheren Überspannung, die Korrosion verringert werden.

Eine Hemmung der anodischen Teilprozesse entspricht einer Verstärkung bzw. Erleichterung des Übergangs in den passiven Zustand. Um eine direkte Verbesserung der anodischen Passivierbarkeit des Zirkoniums zu erzielen, ist es möglich, dem Metall eine leichter passivierbare Komponente (Zinn) zuzufügen. In der anodischen Teilstromdichte-Spannungskurve bewirkt dies eine Verringerung der kritischen Passivierungsstromdichte und eine Verschiebung von Passivierungs- und Aktivierungspotential zu negativeren Werten. Auch eine Ausdehnung des Passivbereichs durch ein positiveres Transpassivierungspotential ist die Folge.

2.3. Kinetik des Deckschichtenwachstums

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten der Bildung einer festen oxidischen Deckschicht, das Schichtdickenwachstum durch Auflösung und Ausfällung und das Schichtdickenwachstum bei hohen Feldstärken. Auf die letzte Möglichkeit soll im folgenden eingegangen werden.

2.3.1. Oxidwachstum bei hohen Feldstärken

Die Oxidschichtbildung erfolgt durch die direkte Reaktion des Metalls an der Phasengrenze mit einem Sauerstofflieferanten. Dabei müssen die Reaktionspartner (Metall, Sauerstoff) als Ionen durch die Deckschichten wandern. Diese Ionenwanderung erfolgt über atomare Baufehler, d. h. über Schottky-Fehlstellen (Sprünge von Ionen und Leerstellen im Gitter) und über Frenkel-Fehlstellen (Sprünge von Ionen im Zwischengitter). Da Oxide mehr oder weniger gute Halbleiter sind, ist die Diffusion bei Zimmertemperatur meist zu klein für beobachtbare Ionentransporte. Wie Untersuchungen von Verey²³, Mott²⁴ und Cabrera²⁵ zeigen, treten merkliche Ionenstörungen bei elektrischen Feldstärken von 10^6 bis 10^7 V · cm⁻¹ auf. Bei diesen hohen Feldstärken ist aber das Ohmsche Gesetz nicht mehr gültig. Wie Untersuchungen von Güntherschulze und Betz^{26,27} an Metallen zeigen, ist die Stromdichte unter der Voraussetzung, daß neben der Schichtbildung keine weiteren Reaktionen einen Beitrag zur gemessenen Stromdichte liefern, durch die folgende Gleichung gegeben:

$$i_a = j \cdot e^{B \cdot E}. \quad 2.40$$

Hierbei sind B ein kinetischer Parameter, j die Austauschstromdichte und E der Betrag der elektrischen Feldstärke.

2.3.2. Deckschichtenwachstum bei hohen Feldstärken ohne äußere Ströme

Die anodische Gesamtstromdichte i_a setzt sich additiv aus dem Anteil für den Aufbau der oxidischen Deckschichten i_s und den korrosiven Abbau i_c zusammen:

$$i_a = i_s + i_c. \quad 2.41$$

Das Schichtwachstum läßt sich durch das Faradaysche Gesetz beschreiben:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{M \cdot i_s}{\rho \cdot z \cdot F}. \quad 2.42$$

Für den Grenzfall eines dynamischen Gleichgewichtes ($ds/dt = 0$, d.h. $i_s = 0$) ergibt sich:

$$i_a = i_c = j \cdot e^{B \cdot E}. \quad 2.43$$

Für die elektrische Feldstärke E gilt bei linearem Spannungsabfall

$$E = \frac{dU_s}{ds} = \frac{U_s}{s}, \quad 2.44$$

wobei U_s dem Spannungsabfall über die Schicht s entspricht. Beim Gleichgewicht von Aufbau und Abbau der Passivschicht berechnet sich die bei der Korrosion einstellende Schichtdicke nach:

$$s = \frac{B \cdot U_s}{\ln i_c - \ln j}. \quad 2.45$$

Unter der Annahme, daß die Korrosion bei nicht vorhandenem Gleichgewicht annähernd konstant ist, kann i_s auch geschrieben werden als:

$$i_s = v \cdot i_a. \quad 2.46$$

Der dimensionslose Faktor v entspricht dabei dem Bruchteil der anodischen Stromdichte, der für den Schichtaufbau verbraucht wurde. Für die Schichtdickenzunahme folgt mit Gleichung 2.40 und 2.42:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{M \cdot v \cdot j}{\rho \cdot z \cdot F} \cdot e^{B \cdot E}. \quad 2.47$$

Aus Gleichung 2.44 und 2.46 ergibt sich die Differentialgleichung:

$$\frac{M \cdot v \cdot j}{\rho \cdot z \cdot F} \cdot dt = e^{-\frac{B \cdot U_s}{s}} \cdot ds. \quad 2.48$$

Durch Integration folgt:

$$t = \frac{\rho \cdot z \cdot F}{M \cdot v \cdot j} \cdot \frac{s^2}{B \cdot U_s} \cdot e^{-\frac{B \cdot U_s}{s}}. \quad 2.49$$

Aus dieser Gleichung kann die zeitliche Abhängigkeit der Dicke der sich aufbauenden Deckschicht abgeleitet werden.

2.3.3. Stromverhalten bei konstantem Potential

Verhalten bei hohen Feldstärken:

Bei der Ermittlung des Stromdichte-Zeit-Verhaltens bei hohen Feldstärken kann man von Gleichung 2.49 ausgehen. Durch Umformung und unter Berücksichtigung von Gleichung 2.44 ergibt sich:

$$\frac{1}{s^2} = \frac{\rho \cdot z \cdot F}{M \cdot v \cdot j \cdot B \cdot U_s \cdot t} \cdot e^{-B \cdot E} \quad 2.50$$

Das Einsetzen des Faradayschen Gesetzes in der Form

$$s = K_F \cdot j_s \cdot t \quad \text{mit} \quad K_F = \frac{M}{\rho \cdot z \cdot F} \quad 2.51$$

führt zu:

$$j_s^2 = \frac{v \cdot j \cdot B \cdot U_s}{K_F \cdot t} \cdot e^{B \cdot \frac{dU_s}{dt} \cdot \frac{dt}{ds}} \quad 2.52$$

Bei konstanter Spannung U_s ($dU_s/dt = 0$) ist die zeitliche Abhängigkeit der Stromdichte i_s bei hohen Feldstärken gegeben durch die Gleichung:

$$i_s^2 = \frac{v \cdot j \cdot B \cdot U_s}{K_F \cdot t} \quad 2.53$$

Verhalten bei kleinen Feldstärken:

Ist die elektrische Feldstärke so gering, daß das Ohmsche Gesetz gültig ist, gilt für die Stromdichte:

$$i_a = \frac{i_s}{v} = \frac{\kappa_s \cdot U_s}{s} \quad 2.54$$

Mit Gleichung 2.42 ergibt sich die Differentialgleichung:

$$s \cdot ds = K_F \cdot v \cdot \kappa_s \cdot U_s \cdot dt \quad 2.55$$

Wenn aus $t = 0$ folgt, daß $s = 0$ ist, führt die Integration zu:

$$s^2 = 2 \cdot K_F \cdot v \cdot \kappa_s \cdot U_s \cdot t \quad 2.56$$

Mit Gleichung 2.51 ergibt sich die zeitliche Abhängigkeit der Stromdichte i_s , bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes:

$$i_s^2 = \frac{2 \cdot v \cdot \kappa_s \cdot U_s}{K_F \cdot t} \quad 2.57$$

Sowohl unter Hochfeldbedingungen als auch bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes kann das Stromdichte-Zeit-Verhalten bei konstantem Potential durch die Beziehung

$$i_s = a \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad 2.58$$

beschrieben werden. Unter Hochfeldbedingungen, d. h. bei kurzen Wachstumszeiten und geringen Schichtdicken ist der Anstieg a mit der Gleichung 2.53 gegeben durch:

$$a = \sqrt{\frac{v \cdot j \cdot B \cdot U_s}{K_F}} \quad 2.59$$

Nach genügend langer Zeit hat die Feldstärke aufgrund der wachsenden Schichtdicke soweit abgenommen, daß der Übergang zum ohmschen Mechanismus erfolgt. Der Anstieg a ist jetzt nach 2.57 gegeben durch:

$$a = \sqrt{\frac{v \cdot 2 \cdot \kappa_s \cdot U_s}{K_F}} \quad 2.60$$

Der Anstieg a stellt in diesem Fall ein Maß für die spezifische ohmsche Ionenleitfähigkeit der sich bildenden Deckschicht dar.

2.4. Phasenübergang Halbleiter–Elektrolyt

Durch die Bildung oxidischer Deckschichten auf passivierbaren Metallen findet die Korrosion nicht mehr direkt an der Phasengrenze Metall-Elektrolyt statt. Es stellt sich nun die Frage, inwieweit diese halbleitenden Passivschichten das Verhalten der Elektrode beeinflussen.

Von der thermodynamischen Betrachtungsweise her besteht zwischen Metall und Halbleiter kein wesentlicher Unterschied. Jedoch haben die unterschiedlichen Leitfähigkeitseigenschaften grundlegenden Einfluß auf die Konzepte zur Beschreibung der Kinetik des Ladungstransfers an der Oberfläche.²⁸

2.4.1. Raumladungsschichten in Halbleitern

Liegt das elektrochemische Potential der Elektroden, die Fermi-Energie, im Feststoff niedriger als das elektrochemische Potential der Elektronen im Elektrolyten, fließen bei Kontakt verstärkt Elektronen zum Feststoff. Es kommt zur Ausbildung einer negativen Ladung an der Oberfläche. Eine entsprechende Ladung positiver Ionen bleibt auf der Lösungsseite vor der Oberfläche zurück. Das Potential dieser Helmholtz-Schicht wirkt einerseits dem Elektronenfluß zur Elektrode entgegen und begünstigt andererseits den Abfluß der negativen Ladung aus der Oberfläche, bis der Austausch der Ladungsträger in beiden Richtungen gleich wird und das Gleichgewicht erreicht ist. Handelt es sich bei dem Feststoff um ein Metall, bleibt das Innere wegen der hohen und daher als konstant zu betrachtenden Ladungsträgerkonzentration praktisch ladungsfrei. Die negative Ladung ist auf den Bereich der Oberfläche beschränkt, das Potential der Doppelschicht fällt fast vollständig auf der Seite des Elektrolyten ab.

Halbleiter unterscheiden sich in ihren elektrischen Eigenschaften in zwei Punkten wesentlich von Metallen: Die Konzentration der beweglichen Elektronen ist viel geringer, und es gibt zwei Arten von Ladungsträgern, nämlich Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband.

Auch an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt bilden sich durch den Kontakt, infolge des Ausgleichs der elektrochemischen Potentiale, Raumladungen aus. Weil jedoch die Leitfähigkeit im Elektrolyten höher ist als im Halbleiter, bleiben Ladungsdichte und Potential der Lösung konstant. Es bildet sich eine Raumladungsschicht im Innern des Feststoffs aus. Liegt hier, wie im obigen Beispiel, das Fermi-Niveau des Halbleiters niedriger als die Energie der reduzierenden Komponente in der Lösung, fließen Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters. Infolgedessen steigt die Fermi-Energie E_F als Energie des obersten besetzten Zustandes an und es kommt zu einer Bandverbreiterung nach oben. Die zusätzliche negative Ladung auf der Feststoffseite wird durch positive Ionen auf der Lösungsseite der Oberfläche ausgeglichen.

Das von der Gegenladung auf der Lösungsseite der Grenzfläche im Innern des Halbleiters verursachte elektrische Potential Φ_x verändert sich exponentiell mit dem Abstand x zur Oberfläche.

Dies ergibt sich aus der Poisson-Gleichung in eindimensionaler Form:

$$\frac{d^2\Phi_x}{dx^2} = \frac{-\rho_x}{\chi \cdot \epsilon_0} \quad 2.61$$

Wobei χ die Dielektrizitätszahl, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und ρ_x die Ladungsdichte der Ladungsträger im Halbleiter bedeutet. Nach der Boltzmann-Verteilung gilt für ρ_x :

$$\rho_x = e_o \cdot \left(p_b^0 \cdot e^{\frac{-e_o \cdot \Phi_x}{k \cdot T}} - n_b^0 \cdot e^{\frac{e_o \cdot \Phi_x}{k \cdot T}} \right) \quad 2.62$$

Wobei p_b bzw. n_b im Innern des Halbleiters die Dichte der Elektronen sind.

Durch einsetzen von Gleichung 2.62 in Gleichung 2.61 erhält man:

$$\frac{d^2 \Phi_x}{dx^2} = \frac{e_o \cdot n_b^0}{\chi \cdot \epsilon_o} \cdot \left(e^{\frac{e_o \cdot \Phi_x}{k \cdot T}} - e^{\frac{-e_o \cdot \Phi_x}{k \cdot T}} \right) \text{ bzw.} \quad 2.63$$

$$\frac{d^2 \Phi_x}{dx^2} = \frac{2 \cdot e_o \cdot n_b^0}{\chi \cdot \epsilon_o} \cdot \sinh \left(\frac{e_o \cdot \Phi_x}{k \cdot T} \right) \quad 2.64$$

Die Lösung dieser Gleichung lautet²⁹:

$$\Phi_x = \Phi_s \cdot e^{-\text{Konst.} \cdot x} \quad 2.65$$

mit $\text{Konst.} = \left(\frac{2 \cdot e_o^2 \cdot n_b^0}{\chi \cdot \epsilon_o \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}}$ und Φ_s als elektrischem Potential an der Oberfläche.

Prinzipiell kann man drei Arten von Raumladungsschichten im Halbleiter unterscheiden, wie es in Abbildung für einen n-Halbleiter illustriert wird.

Eine an Ladungsträgern verarmte Schicht bildet sich, wenn die Majoritätsladungsträger (Elektronen im n-Halbleiter) in kleinen Beträgen extrahiert werden (Abbildung 4[a]). Das hat zur Folge, daß der Oberflächenbereich an beweglichen Ladungsträgern erschöpft ist. Die Raumladung wird bestimmt durch ionisierte Donatoren oder in der Verarmungsschicht gefangene Ladungen. Die Dicke der Raumladungsschicht (x_o) beträgt näherungsweise 100 nm³⁰.

Durch Injektion von Majoritätsträgern von der Oberfläche in den Halbleiter entsteht eine Akkumulationsschicht ($x_o \approx 10 \text{ nm}$)³⁰ (Abbildung 4[b]). Die Raumladung wird von den Überschußladungen gebildet.

Der dritte Fall, die Ausbildung einer Inversionsschicht (Abbildung 4[c]), wird bei der Extraktion sehr vieler Majoritätsträger beobachtet, die nicht alle aus dem Leitungsband stammen, sondern auch aus dem Minoritätsträgerband (Lochinjektion). Dadurch steigt die Lochkonzentration, so daß sich der Leitungstyp an der Oberfläche von n- zu p-leitend verändert. Die Überschußladung besteht aus ionisierten Donatoren oder Akzeptoren und den Minoritätsträgern.

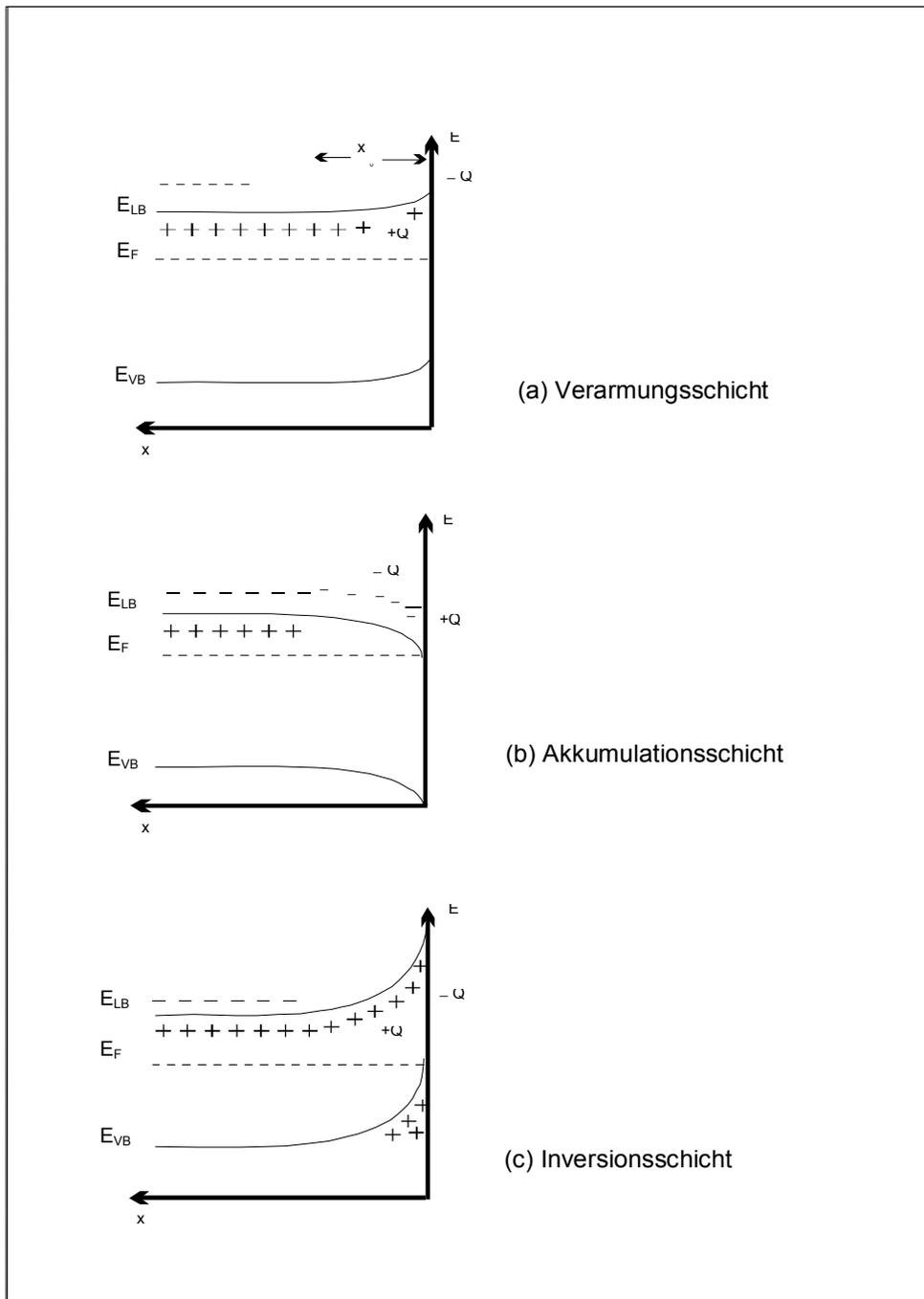


Abbildung 4: Typen von Raumladungsschichten in einem n-Halbleiter (nach^{28,30})

2.5. Theorie der Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) kann wertvolle Informationen über kinetische Vorgänge an den Elektroden geben. Deshalb wurde die Impedanzspektroskopie in den letzten Jahren eine sehr beliebte Methode zur Untersuchung von z. B. Korrosion, Halbleitern, Batterien oder elektro-organischen Synthesen.

Gemessen wird die Impedanz in einem bestimmten Frequenzbereich. Dazu wird einer Elektrode eine Wechselspannung einer bestimmten Frequenz aufgezwungen und die Phasenverschiebung und die Amplitude des resultierenden Wechselstroms gemessen. Kommerziell erhältliche Geräte gestatten Messungen in einem Frequenzbereich von 0,1 mHz bis 1 MHz.

2.5.1. Physikalische Grundlagen der Impedanzspektroskopie

Wird ein sinusförmiges Signal

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad 2.66$$

mit $\omega = 2\pi f$ (Kreisfrequenz), einer Elektrode aufgezwungen, so ist das resultierende Stromsignal ebenfalls sinusförmig:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta). \quad 2.67$$

Hier ist θ die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Stromstärke. Für rein ohmsches Verhalten ist $\theta = 0$.

Man kann nun die Impedanz definieren als:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)}. \quad 2.68$$

Die Impedanz $Z(\omega)$ kann als vektorielle Größe aufgefaßt werden. In Polarkoordinaten ist ihr Betrag

$$|Z(\omega)| = \frac{U_0}{I_0}(\omega) \quad 2.69$$

und der entsprechende Winkel ist $\theta(\omega)$.

Das Messen von Impedanzen ist eine Verallgemeinerung des Messens von Widerständen, da hierbei die Phasenverschiebung θ berücksichtigt wird.

Die Größe und Richtung eines Vektors in einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit einer imaginären Achse kann durch die komplexe Zahl $z = a + ib$ ausgedrückt werden. Die imaginäre Zahl $i = \sqrt{-1} = \exp(i\pi/2)$ zeigt eine Drehung um $\pi/2$ gegen den Uhrzeigersinn relativ zur x-Achse an. Die Impedanz $Z(\omega)$ kann, da es sich um eine vektorielle Größe handelt, in Real- und Imaginärteil zerlegt werden:

$$Z(\omega) = \operatorname{Re}(Z) + \operatorname{Im}(Z) \cdot i. \quad 2.70$$

Sie kann, wie in Abbildung 5 gezeigt wird, in der Gauß-Zahlenebene dargestellt werden.

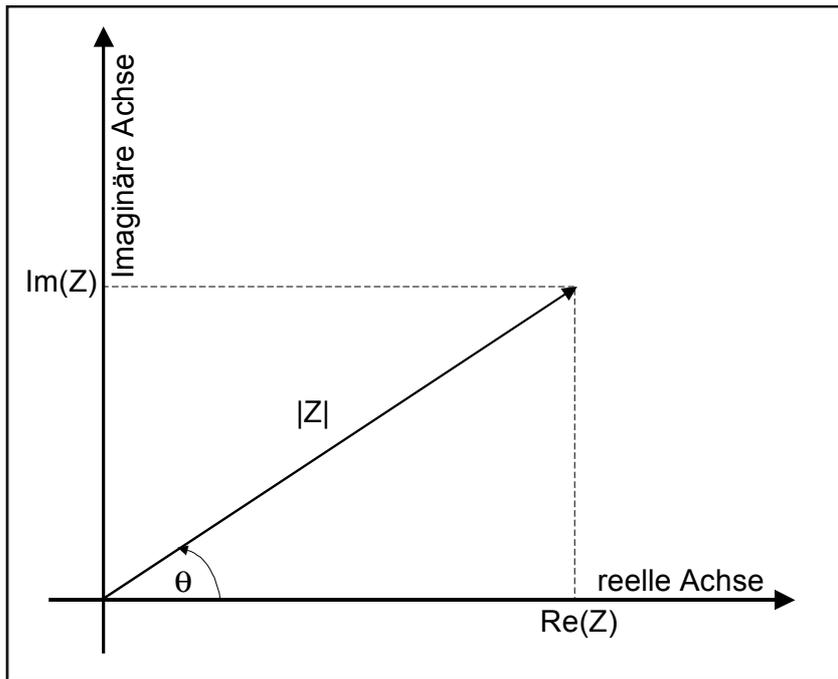


Abbildung 5: Die Impedanz $Z(\omega)$ dargestellt im rechtwinkligen Koordinatensystem und in Polarkoordinaten

Die rechtwinkligen Koordinaten von $Z(\omega)$ berechnen sich nach

$$\operatorname{Re}(Z) = |Z| \cdot \cos \theta \quad 2.71$$

und

$$\operatorname{Im}(Z) = |Z| \cdot \sin \theta \quad 2.72$$

mit dem Phasenwinkel

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\operatorname{Im}(Z)}{\operatorname{Re}(Z)} \right) \quad 2.73$$

und dem Betrag

$$|Z| = \sqrt{\operatorname{Re}(Z)^2 + \operatorname{Im}(Z)^2}. \quad 2.74$$

In der Polarkoordinatenform kann man $Z(\omega)$ auch schreiben als:

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(i\theta). \quad 2.75$$

Mit Hilfe der Euler-Formel

$$\exp(i\theta) = \cos \theta + i \sin \theta \quad 2.76$$

kann man die Gleichung 2.75 jederzeit wieder in die Form mit rechtwinkligen Koordinaten überführen.

Im allgemeinen ist Z frequenzabhängig. Normalerweise wird deshalb bei der EIS die Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz f oder ω über einen großen Frequenzbereich gemessen. Von der resultierenden Kurve $Z(\omega)$ erhält man Informationen über die elektrochemischen Verhältnisse und Reaktionen an der betrachteten Oberfläche.

2.5.2. Darstellung von Impedanzspektren

Nach dem Abschluß eines Experimentes sind eine Menge von Daten akquiriert worden, i. e. zu jeweils jeder Frequenz ω eine Impedanz $Z(\omega)$ und eine Phase $\theta(\omega)$. Stellt man diese Daten als Polarkoordinaten in der Gauß-Zahlenebene dar, so gelangt man zu der sogenannten Nyquist-Darstellung eines Impedanzspektrums (vgl. Abbildung 6).

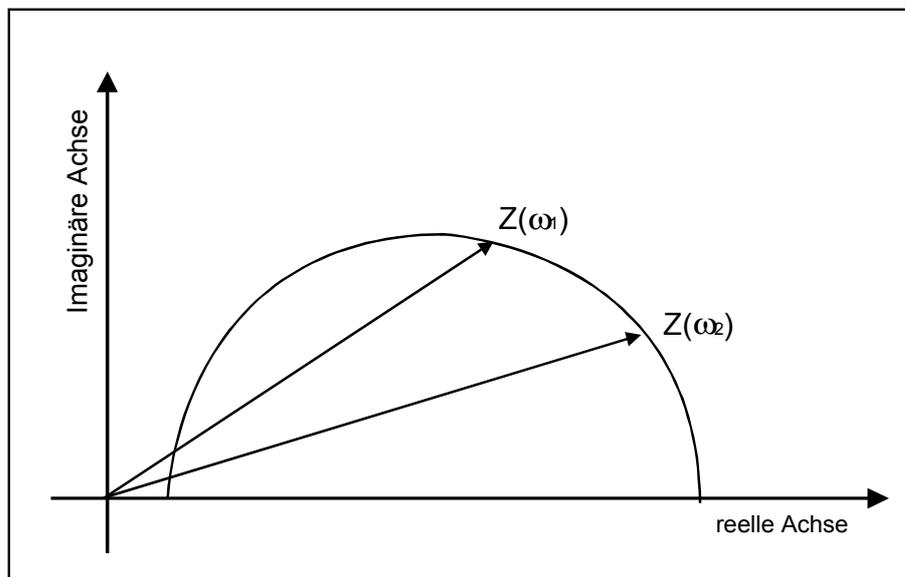


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer komplexen Funktion $Z(\omega)$ im Nyquist-Diagramm

Mit Hilfe der Gleichungen 2.71 und 2.72 lassen sich aus den Polarkoordinaten die entsprechenden rechtwinkligen Koordinaten berechnen. Jeder Punkt auf dem Graphen einer Funktion, wie in Abbildung 6 dargestellt, bezieht sich auf eine andere Frequenz.

Eine andere Darstellung eines Impedanzspektrums ist in Abbildung 7 gegeben. Diese Art der Darstellung heißt Bode-Diagramm. Hier ist der Logarithmus des Betrages der Impedanz beziehungsweise die Phase über dem Logarithmus der Frequenz aufgetragen. Das Bode-Diagramm gibt die Frequenzabhängigkeit des untersuchten elektrochemischen Systems besser wieder, als das Nyquist-Diagramm.

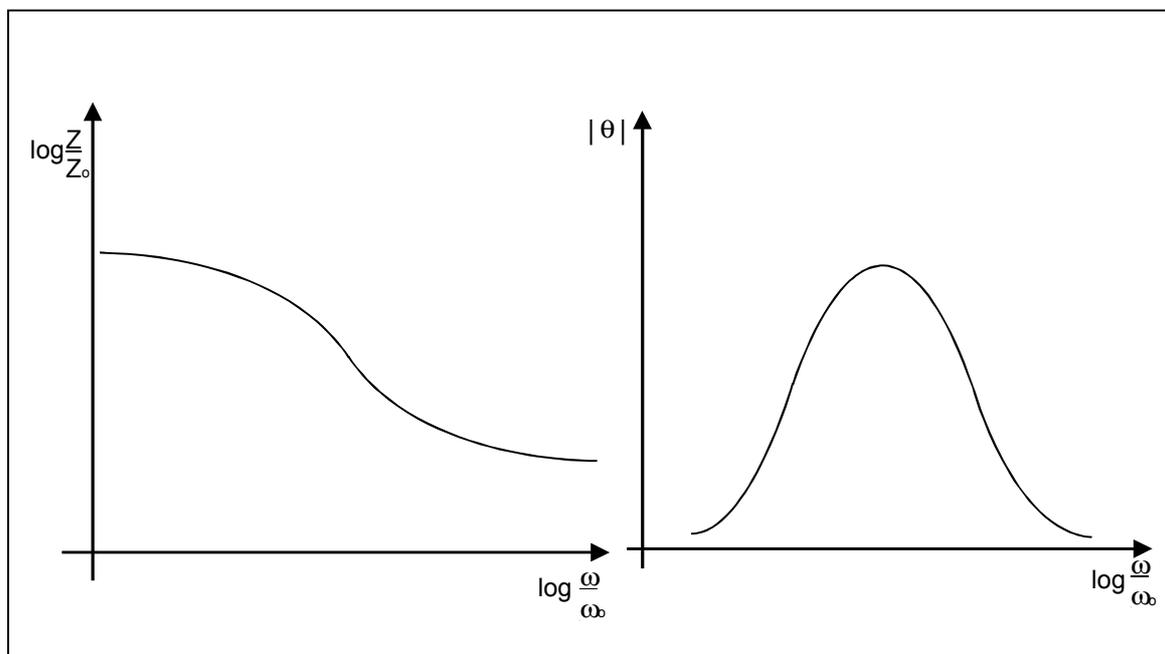


Abbildung 7: Schematische Darstellung einer komplexen Funktion $Z(\omega)$ im Bode-Diagramm

2.5.3. Das elektrische Analogon zu physikalischen und chemischen Vorgängen

Einer der interessantesten Aspekte der Impedanzspektroskopie als Hilfsmittel zur Erforschung von elektrochemischen Systemen ist der oft bestehende direkte Zusammenhang zwischen dem realen System und einem Modellschaltbild, das aus diskreten elektronischen Schaltelementen besteht. Man fittet die Impedanzdaten an das Äquivalentschaltbild an, das die im System ablaufenden physikochemischen Prozesse repräsentiert.

Es ist nicht verwunderlich, daß es eine solche Verbindung zwischen Elektrochemie und dem Verhalten von idealisierten Schaltelementen gibt. Wenn man von elektrochemischen zu ionischen Prozessen übergeht, ändern sich die physikalischen Grundgesetze, die Ladung und Potential miteinander verbinden und die linearen Systeme beschreiben, nicht.

Diese Methode der Interpretation von Impedanzspektren mittels der Ersatzschaltbilder birgt allerdings auch eine Gefahr in sich: Wenn man Ersatzschaltbilder wahllos zusammenstellt, müssen diese nicht immer universell richtig sein. Nur die einfachsten Schaltbilder sind eindeutig. In komplexen Situationen müssen oftmals zusätzlich andere physikalische Daten zur Wahl des richtigen Schaltelements herangezogen werden.

Eine Voraussetzung für alle Impedanzmessungen ist, daß es sich um kleine Anregungssignale handelt und sich das System linear verhält. Die Impedanz sollte also von der Amplitude der Wechselspannung unabhängig sein.

Im folgenden sollen einige elektronische Schaltelemente und die ihnen zugeordneten elektrochemischen Analoga vorgestellt werden.

2.5.3.1. Der ohmsche Widerstand

Ein ohmsches Verhalten wird in der Impedanzspektroskopie häufig beobachtet wie beispielsweise bei Impedanzmessungen an Elektrolytlösungen. In Abbildung 8 ist das Bode-Diagramm eines ohmschen Widerstandes gezeigt.

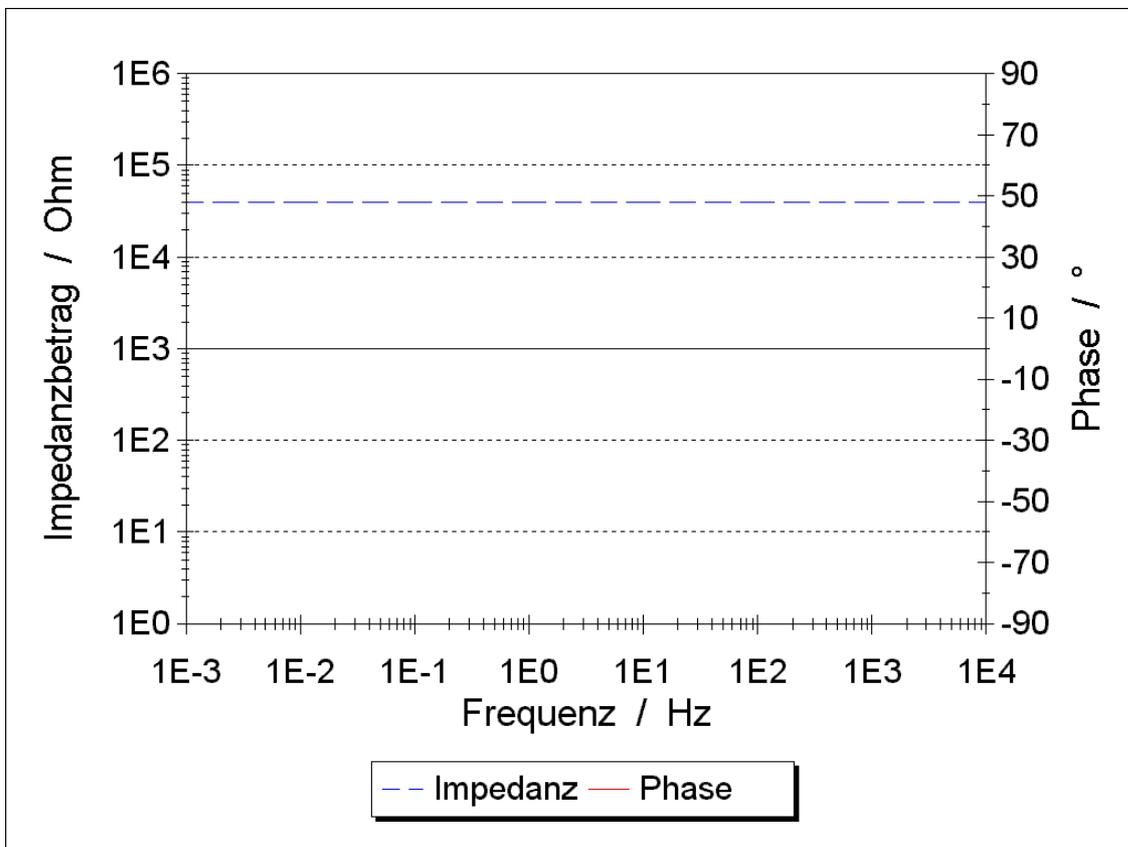


Abbildung 8: Bode-Diagramm eines ohmschen Widerstandes mit $R = 40 \text{ k}\Omega$

Der ohmsche Widerstand ist frequenzunabhängig, die Phasendifferenz ist identisch Null. In der komplexen Darstellung genügt der ohmsche Widerstand der Gleichung

$$Z = R + 0 \cdot i, \quad 2.77$$

im Nyquist-Diagramm liegt er daher auf der x-Achse.

Mit der Länge d , der Elektrodenoberfläche A und der spezifischen Leitfähigkeit κ berechnet sich der Widerstand eines linearen Leiters nach

$$R = \frac{d}{A \cdot \kappa} . \quad 2.78$$

2.5.3.2. Kapazitäten

Die Verhältnisse sind etwas komplizierter, wenn man eine reine Kapazität vermisst. Wie in Abbildung 9 zu sehen ist, beträgt hier die Phasenverschiebung $\theta = -90^\circ$, und die Impedanz ist frequenzabhängig nach der Gleichung:

$$Z = 0 - \frac{1}{\omega C} \cdot i . \quad 2.79$$

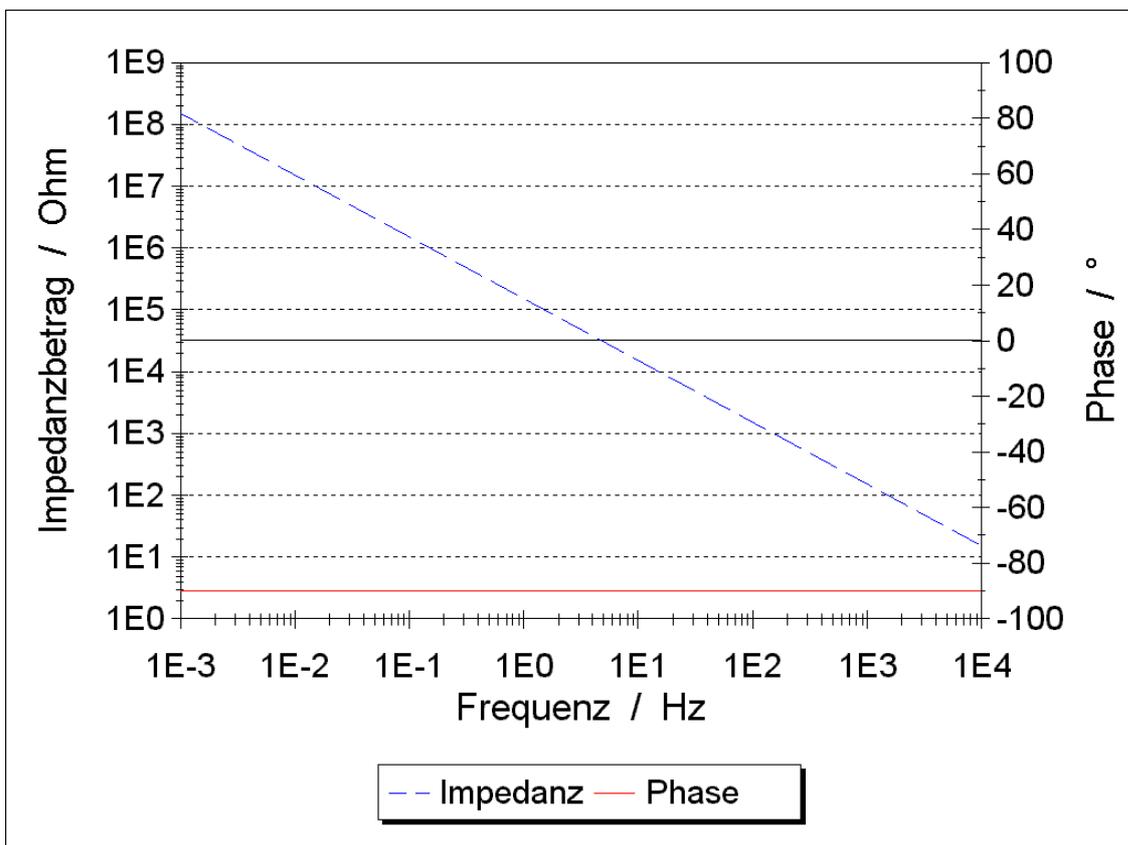


Abbildung 9: Bode-Diagramm einer Kapazität mit $C = 1\mu\text{F}$

Im Nyquist-Diagramm stellt eine Kapazität eine Halbgerade dar und, da ihr Realteil Null ist, liegt diese auf der Ordinate und erstreckt sich in Richtung des dritten und vierten Quadranten.

Elektrochemische Prozesse mit einem solchen Verhalten sind:

- Ausbildung von Helmholtz-Schichten, bzw. allgemein die Ladung elektrochemischer Doppelschichten;
- Adsorptionsvorgänge an Elektroden;
- Feldstärkenänderungen in homogenen Schichten. Für eine Schicht nach Art eines Plattenkondensators gilt:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \frac{A}{d}, \quad 2.80$$

wobei A die Fläche der Schicht, d die Dicke der Schicht, ϵ die Dielektrizitätszahl und $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m die elektrische Feldkonstante ist.

2.5.3.3. Verlustkapazitäten

Manche der eben angeführten Prozesse zeigen ein Verhalten, das dem eines Kondensators nur in grober Näherung entspricht. Der Phasenwinkel θ weicht um einen Verlustfaktor α von -90° ab:

$$\theta = \alpha \cdot (-90^\circ) \quad 2.81$$

mit $0 \leq \alpha \leq 1$.

Das Auftreten eines Verlustfaktors kann verschiedene Ursachen haben. Wenn das Dielektrikum des Kondensators z. B. in einer seiner Randschichten einen vertikalen Gradienten der spezifischen Leitfähigkeit κ oder auch der Dielektrizitätszahl ϵ orthogonal zur Oberfläche aufweist, ergibt sich eine ortsabhängige Zeitkonstante $\tau(y)$ aus dem Produkt RC mit $R = d/(A \cdot \kappa)$ und $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot A/d$ als:

$$\tau(y) = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon}{\kappa} = R \cdot C. \quad 2.82$$

Der Wert der lokalen Zeitkonstante nimmt von außen nach innen zu, wenn z. B. κ abnimmt. Dann wird bei tiefen Frequenzen die verschobene Ladung weiter ins Innere des Dielektrikums vordringen als bei hohen Frequenzen. Demzufolge nimmt die effektive Dichte des Kondensators mit steigender Frequenz zu, die scheinbare Kapazität also ab und der Impedanzbetrag fällt nach Gleichung 2.79 weniger steil aus.

2.5.3.4. Netzwerke von Impedanzelementen

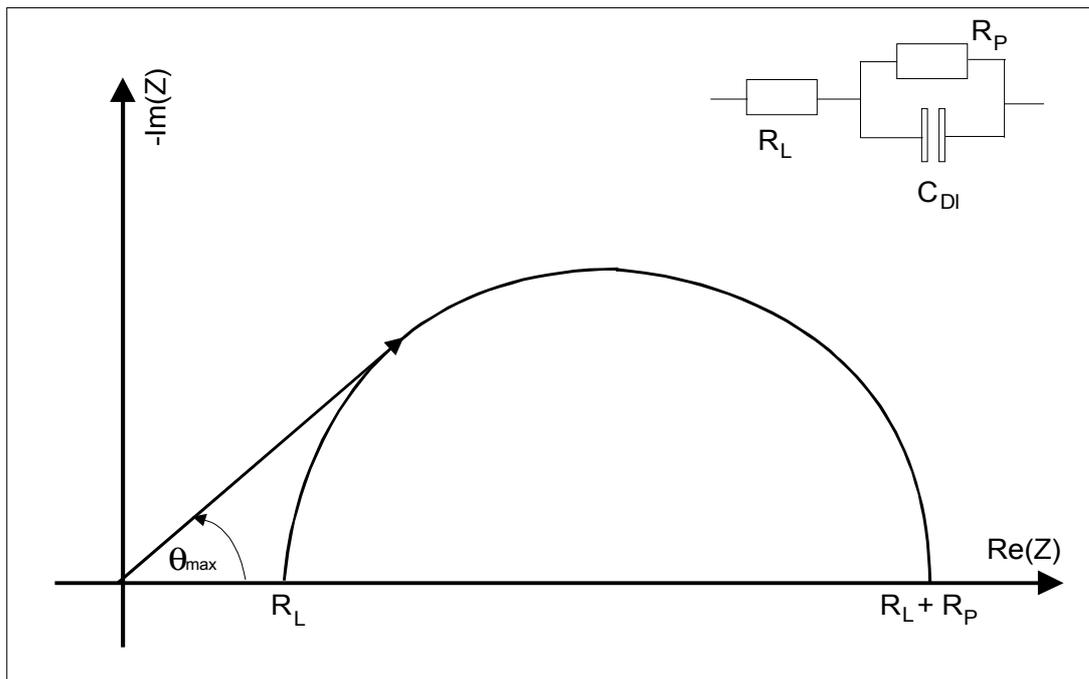


Abbildung 10: Nyquist-Diagramm eines einfachen Netzwerkes

Mit dem Konzept der Impedanzelemente, wie sie in den vorigen Abschnitten vorgestellt wurden, läßt sich die Gesamtimpedanz eines Systems als eine dem Mechanismus der Elektrodenprozesse entsprechende Verknüpfung solcher den Einzelprozessen zugeordneten Elementen darstellen. Diese Verknüpfung läßt sich in manchen Fällen durch eine Ersatzschaltung veranschaulichen.

In Abbildung 10 ist ein einfaches System dargestellt, repräsentiert durch sein entsprechendes Ersatzschaltbild und das dazugehörige Impedanzspektrum, wobei letzteres ein Nyquist-Diagramm ist. R_L ist der Lösungsmittelwiderstand zwischen Arbeits- und Bezugselektrode. R_P ist der Polarisationswiderstand an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolytlösung. C_{D1} repräsentiert die Doppelschichtkapazität dieser Grenzfläche.

Die Gesamtimpedanz Z_G eines solchen Systems läßt sich mit Hilfe der Kirchhoff-Gesetze berechnen.

Für eine Serienschaltung von n Impedanzelementen gilt:

$$Z_G = \sum_{i=1}^n Z_i, \quad 2.83$$

und für eine Parallelschaltung von n Impedanzelementen gilt:

$$Z_G = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{Z_i}}. \quad 2.84$$

2.6. Radiochemische Grundlagen

2.6.1. Die natürlichen radioaktiven Elemente

Von den heute bekannten 109 Elementen besitzen 81 Elemente stabile Isotope, so daß sich ihrer Untersuchung keine besonderen Schwierigkeiten in den Weg stellen. Die restlichen 28 Elemente besitzen nur radioaktive Isotope, wobei die längste Halbwertszeit eines Isotops je nach Element zwischen Milliarden von Jahren (Thorium) und Bruchteilen einer Sekunde (Elemente 106 bis 109) liegt.

Alle Elemente mit Ordnungszahlen oberhalb $Z = 83$ (Bismut) sind radioaktiv. Von ihnen weisen nur drei Nuklide – ^{232}Th , ^{235}U und ^{238}U – so lange Halbwertszeiten auf, daß sie noch primordial vorkommen. Sie sind Anfangsglieder der drei natürlichen Zerfallsreihen, der Thoriumreihe (4n-Reihe, von ^{232}Th ausgehend), der Uranreihe ([4n+2]-Reihe, von ^{238}U ausgehend) und der Actiniumreihe ([4n+3]-Reihe, von ^{235}U ausgehend). Ihr Zerfall führt zu den stabilen Endprodukten ^{208}Pb , ^{206}Pb und ^{207}Pb .

Die vierte mögliche Zerfallsreihe, die (4n+1)-Reihe, konnte in der Natur nicht aufgefunden werden, da die Halbwertszeiten sämtlicher Nuklide dieser von ^{237}Np ausgehenden und zu ^{209}Bi führenden sog. Neptuniumreihe im Vergleich zum Alter der Erde zu kurz sind.

Innerhalb der drei natürlichen Zerfallsreihen entstehen Isotope, deren Halbwertszeiten von 4–5 Milliarden Jahren so kurz sind, daß sie primordial nicht mehr vorkommen. Da sie jedoch als Zwischenglieder der drei radioaktiven Familien aus Uran- bzw. Thoriummineralien abgetrennt werden können, zählt man diese Elemente nicht zu den künstlichen Elementen.

2.6.1.1. Das Uran

Sieht man von den in der Natur praktisch nicht anzutreffenden Elementen Neptunium und Plutonium ab, hat Uran sowohl die höchste Atommasse als auch die höchste Kernladung aller natürlich vorkommenden Elemente. In den Zerfallsreihen ist es gewissermaßen der „Urahn“ nachfolgender Elementfamilien. Es kommt in der Natur hauptsächlich (99,27 %) in Form des Isotops ^{238}U , daneben (0,720 % bzw. 0,006 %) noch in Form der Isotope ^{235}U und ^{234}U vor. Das wichtigste Uranmineral ist das Uranpecherz (Uranpechblende) UO_2 .

Uran bildet mit Sauerstoff eine Vielzahl von Oxiden, wobei der Übergang der einzelnen Oxide ineinander fließend ist.³¹ Dies führt dazu, daß Uranoxide häufig in nichtstöchiometrischer Zusammensetzung vorliegen und lediglich bei Strukturänderungen ein klares Sauerstoff-Uranverhältnis zeigen. Die thermodynamisch stabilen Uranoxide kommen in einer Vielzahl von Modifikationen vor. Ihre wichtigsten Vertreter sind in Tabelle 2 aufgezeigt.

Uranoxid	Struktur	Zustand
UO ₂	kubisch CaF ₂ -Typ	stabil
α-U ₄ O ₉	kubisch	metastabil
α-U ₃ O ₇	tetragonal	metastabil
β-U ₃ O ₇	tetragonal	metastabil
α-U ₃ O ₈	orthorhombisch	stabil
α-UO ₃	orthorhombisch	stabil
β-UO ₃	monoklin	
γ-UO ₃	monoklin	
δ-UO ₃	kubisch	

Tabelle 2: Übersicht über die wichtigsten Uranoxide^{31,32}

Neben den thermodynamisch stabilen Uranoxiden lassen sich noch eine ganze Reihe von metastabilen Oxiden feststellen, die durch Diffusion von Sauerstoff in das UO₂-Gitter entstehen. Bei einem Oxidationsprozeß werden diese Zwischenstufen durchlaufen und können röntgenographisch erfaßt werden.

UO₂ reagiert mit der Luft bereits langsam bei Raumtemperatur unter Einlagerung von Sauerstoff in Zwischengitterplätze des Kristallgitters. Ab Temperaturen von 60°C erfolgt eine langsame Oxidation zu U₃O₇, bei 200°C geht die Oxidation zu U₃O₈ weiter.

U₃O₈ ist das an der Luft stabilste Uranoxid, welches sich auch aus UO₃ durch Erhitzen unter Abgabe von Sauerstoff bildet.

Neben den echten Oxiden existieren vom UO₃ eine Reihe von Oxyhydraten. Im Hinblick auf die Korrosion des UO₂ in wäßrigem Medium sind hier vor allem UO₃ · 2H₂O sowie UO₃ · H₂O von Interesse, da beide als Korrosionsendprodukte auftreten. Sie bilden sich aus UO₃ unter Wasserzutritt, da sie thermodynamisch stabiler sind. Die Oxyhydrate geben nur unter starkem Erhitzen ihr Wasser wieder ab. Die wichtigste Modifikation ist dabei der Schoepit, der in einem orthorhombischen Gitter kristallisiert.³³

2.6.2. Theorie der Radioisotopenmethode

Zur Bestimmung der Korrosion von Metallen in Lösungen können unterschiedliche Verfahren genutzt werden. Die einfachste Methode ist die Massendifferenzwägung. Dabei wird die Metallprobe vor und nach einer Exposition im Korrosionsmedium gewogen und der Masseverlust nach einer definierten Zeit bestimmt. Ein anerkanntes Verfahren, welches auf diesem Prinzip beruht, ist der Huey-Test³⁴, der für die Untersuchung der Stahlkorrosion genutzt wird.³⁵ Dieser Test ist standardisiert und nach DIN 50921 festgelegt. Solche Verfahren sind zwar apparativ wenig aufwendig, aber sehr zeitintensiv.

Problematisch wird die Massendifferenzwägung bei Korrosionsuntersuchungen an Ventilmetallen, wie Hafnium, Niob, Tantal, Titan und Zirkonium, da diese Metalle oxidische Deckschichten ausbilden. Geht man von einer passivschichtfreien Probe aus, führt die Differenzwägung im Ergebnis zu einem geringeren Masseverlust, als der tatsächlichen Korrosion entsprechen würde. Im Falle einer Probe mit Passivschicht ergibt die Differenzwägung hingegen einen zu hohen Masseverlust. Die bei der Massendifferenzwägung gemachten Fehler sind prinzipieller Natur und lassen sich nicht ohne weiteres ausschließen.

Korrosionsvorgänge an Metallen in Lösungen lassen sich auch mit Hilfe von elektrochemischen Methoden verfolgen, z. B. durch das sich einstellende Potential oder den fließenden Strom. Jedoch sind auch diese elektrochemischen Verfahren für die Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit von Ventilmetallen nur bedingt anwendbar. Es kann nur die geflossene Gesamtladung gemessen werden, aber eine Aufspaltung der Gesamtladung in die Anteile für Korrosion, Passivschichtaufbau und weiterer Reaktionen (z. B. Gasentwicklung) ist kaum möglich.

Ein anderer Weg der Korrosionsuntersuchung ist die klassische Analyse des Korrosionsmediums, da sich nach der Exposition die Korrosionsprodukte in der Lösung befinden, sofern keine sekundären Abscheideprozesse dieser Produkte stattfinden. Meßfehler können vor allem durch Adsorption an der Gefäßwand bzw. durch ausgefallene Partikel (vor allem bei starker Korrosion) auftreten. Sie lassen sich aber bei einigen Verfahren durch geeignete Eichmessungen nahezu ausschließen.

Jedoch erweisen sich auch diese klassischen analytischen Methoden bei Ventilmetallen oft als problematisch. Wegen der hohen Korrosionsbeständigkeit dieser Metalle ist die Konzentration der Korrosionsprodukte in der Lösung sehr gering, was daher sehr empfindliche Analysenmethoden erforderlich macht.

Mit der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) existiert dagegen ein sehr empfindliches Verfahren, das auch bei der Spurenanalyse von Metallen Anwendung findet.³⁶

Die Radioisotopenmethode (RIM) vereint klassische elektrochemische Verfahren, wie potentiostatische und potentiodynamische Meßmethoden sowie die Impedanzspektroskopie mit radiochemischen Methoden, insbesondere der NAA. Sie ermöglicht die Verfolgung elektrochemischer Vorgänge an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt und die simultane und selektive γ -spektroskopische Erfassung der Korrosionsprodukte. Die RIM erlaubt es, die elektrochemisch gemessene Gesamtstromdichte aufzugliedern in den Korrosionsanteil und den Anteil für den Aufbau der oxidischen Deckschicht bzw. anderer Nebenreaktionen.

Die RIM, welche sich schon seit einigen Jahren bei der Untersuchung von Korrosionsvorgängen an Ventilmaterialien sowie an Stahl^{37,38,39,40} bewährt hat, erweist sich auch bei Zirkonium und dessen Legierung als die geeignetste Analysenmethode.

2.6.2.1. Radiochemischer Teil

2.6.2.1.1. Ermittlung der Abtragsraten

Zur Ermittlung der jährlichen Abtragsraten aus den radiochemischen Messungen werden die erhaltenen Meßraten auf das Bestrahlungsende zurückgerechnet und anschließend mittels der entsprechenden Kalibriergeraden der Masseverlust Δm bestimmt. Die integrale Abtragsrate w_{int} ergibt sich aus der Beziehung:

$$w_{\text{int}} = \frac{\Delta m}{A \cdot \rho_M \cdot t}, \quad 2.85$$

wobei A der Elektrodenoberfläche, ρ_M der Dichte des Metalls und t der Versuchszeit entspricht. Bei einer während des Versuches konstanten Korrosionsgeschwindigkeit wird der Verlauf der Auftragung von $\Delta m = f(t)$ linear. Aus der Steigung der Geraden läßt sich die lineare Abtragsrate w_{lin} bestimmen:

$$w_{\text{lin}} = \frac{\Delta m(t_2) - \Delta m(t_1)}{A \cdot \rho_M \cdot (t_2 - t_1)}. \quad 2.86$$

2.6.2.2. Elektrochemischer Teil

2.6.2.2.1. Messungen des Freien Korrosionspotentials

Wird das zu untersuchende Metall dem Korrosionsmedium ausgesetzt, ohne daß eine äußere Spannung ein Potential aufzwingt, ist die Bestimmung des Freien Korrosionspotentials, auch Ruhepotential genannt, möglich. Beim Freien Korrosionspotential ist die Summe der anodischen und kathodischen Teilströme null. Um diesen Gleichgewichtszustand nicht zu stören, muß „stromlos“ gegen eine Bezugselektrode gemessen werden. Aus den Verläufen von Ruhepotential-Zeit-Kurven läßt sich bei Kenntnis der Strom-Potential-Kurve ermitteln, ob der Werkstoff in einem bestimmten Medium spontan passiviert, aktiv bleibt oder im Laufe der Zeit von einem Zustand in den anderen übergeht.

2.6.2.2.2. Potentiostatische Messungen

Ein konstantes Potential wird vorgegeben und der zur Einstellung des Elektrodenpotentials notwendige Strom registriert. Bei einer plötzlichen Änderung des Elektrodenpotentials benötigt das System eine bestimmte Zeit bis zur Einstellung des stationären Zustandes:

$$U = \text{konst.}, \quad i = f(t). \quad 2.87$$

Wird in bestimmten Potentialschritten bei jedem Potential der auftretende Strom registriert, erhält man eine exakte Strom-Potential-Kurve für den stationären Zustand.

2.6.2.2.3. Potentiodynamische Messungen

Zur Abkürzung der sehr zeitintensiven Aufnahme einer stationären Strom-Potential-Kurve werden potentiodynamische Messungen durchgeführt. Ausgehend von einem Startpotential wird das Elektrodenpotential zeitlich kontinuierlich geändert:

$$v_U = \frac{dU}{dt}, \quad i = f(U). \quad 2.88$$

Für sehr langsame Vorschubgeschwindigkeiten v_U geht man über zu quasi-stationären Messungen. Als Vorgabe wird ein dreieckförmiger Potential-Zeit-Verlauf gewählt, wobei die Umkehrpunkte zwischen H_2 -Entwicklung und O_2 -Entwicklung gesetzt werden.

Die Gesamtstromdichte i_{ges} ergibt sich aus der Summe der Teilstromdichten für den Deckschichtaufbau i_s , der Korrosion i_c sowie weiterer Nebenreaktionen i_n (z. B. O_2 -Entwicklung):

$$i_{\text{ges}} = i_s + i_c + i_n. \quad 2.89$$

Unter der Voraussetzung, daß keine Nebenreaktionen ($i_n = 0$) auftreten und i_s sehr viel größer ist als i_c , erhält man unter Zugrundelegung des Faradayschen Gesetzes die Beziehung:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{ds}{dU} \cdot \frac{dU}{dt}. \quad 2.90$$

Die Schichtdickenzuwachsrate $\frac{ds}{dU}$ berechnet sich nach:

$$\frac{ds}{dU} = \frac{i_s \cdot M}{\rho_s \cdot z \cdot F \cdot v_U}. \quad 2.91$$

Die Größe v_U entspricht dabei der Potentialvorschubgeschwindigkeit $\frac{dU}{dt}$.

Die elektrolytischen Parameter B und i können aus potentiodynamischen Messungen bestimmt werden. Dabei gelten die gleichen Voraussetzungen wie für die Schichtdickenbestimmung, d. h. die gemessene Stromdichte resultiert ausschließlich aus dem Deckschichtaufbau. Der Schichtdickenzuwachs $\frac{ds}{dt}$ ist proportional der Potentialvorschubgeschwindigkeit v_U , und es gilt:

$$E = \frac{dU}{ds} = v_U \cdot \left(\frac{ds}{dt} \right)^{-1}. \quad 2.92$$

Aus den Gleichungen 2.40, 2.42 und 2.92 ergibt sich die Beziehung:

$$i = i_0 \cdot \exp \left[\frac{B \cdot \rho_s \cdot z \cdot F}{M \cdot i} \cdot v_U \right]. \quad 2.93$$

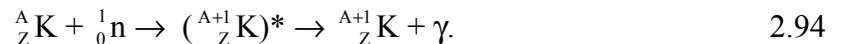
Mit Gleichung 2.93 ist es möglich, durch die Messung der Stromdichte i bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v_U die elektrolytischen Parameter B und i_0 iterativ zu ermitteln.

2.6.3. Theorie der Neutronenaktivierung

Grundlage der Aktivierungsanalyse ist die Erzeugung von Radionukliden durch Kernreaktionen. Bei der Verwendung von Neutronen als Geschosse werden besonders hohe Ausbeuten erzielt, da sie als ungeladene Teilchen ungehindert von Coulomb-Abstoßungskräften in den Kern eindringen können.

Dabei bildet sich zunächst ein sog. Compound-Kern, dessen Lebensdauer maximal 10^{-13} Sekunden beträgt. Unter der Voraussetzung, daß die Energie des einfallenden Neutrons und dessen Bindungsenergie sich in diesem Übergangszustand mehr oder weniger gleichmäßig auf alle Nukleonen verteilt, sind verschiedene Kernkonfigurationen möglich. Entfällt bei einer dieser Anordnungen ein hinreichend hoher Energiebetrag auf ein Nukleon oder eine Gruppe von Nukleonen, verlassen diese den Kern. Der Zerfall des Compound-Kerns ist nur abhängig von der Anregungsenergie und unabhängig von der Art seiner Entstehung.

Mit thermischen Neutronen (0,025 eV bis 0,1 eV) finden am häufigsten (n,γ)-Reaktionen statt. Ein Kern K der Ordnungszahl Z und der Massenzahl A nimmt ein Neutron auf. Dieser Compound-Kern gibt seine Anregungsenergie in Form von γ-Strahlung ab. Das neugebildete Nuklid stellt ein Isotop des gleichen Elementes mit einer um eins höheren Massenzahl dar:



Mit Neutronen höherer Energie sind auch (n,p)-, (n,2n)- und (n,α)-Reaktionen möglich, wobei dann auch Isotope anderer Elemente entstehen.

Die Bildungsrate eines in einer Kernreaktion gebildeten instabilen Nuklids B wird von der Anzahl der Atome N_A des Target-Nuklids A, dem Wirkungsquerschnitt σ und der Neutronenflußdichte Φ_n bestimmt:

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma \cdot \Phi_n \cdot N_A. \quad 2.95$$

Der Wirkungsquerschnitt σ stellt, ähnlich wie die Geschwindigkeitskonstante bei chemischen Reaktionen, ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Eintretens der Kernreaktion dar. Diese Größe hängt neben dem Kerndurchmesser auch von der Energie der einfallenden Strahlung ab. Bei dünnen Targets kann man davon ausgehen, daß die Flußdichte und damit die Bildungsrate von B an allen Stellen der Probe gleich hoch ist.

Unter Berücksichtigung der Zerfallsrate von B, die der radiochemischen Aktivität A_B entspricht,

$$A_B = \frac{-dN_B}{dt} = \lambda_B \cdot N_B, \quad 2.96$$

ergibt sich die Nettobildungsrate:

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma \cdot \Phi_n \cdot N_A - \lambda_B \cdot N_B. \quad 2.97$$

Setzt man zudem voraus, daß die Anzahl der Atome des Nuklids A annähernd konstant bleibt, erhält man die Anzahl der Atome eines Radionuklids B nach einer Bestrahlungszeit t durch Integration von Gleichung 2.97 in den Grenzen von t = 0 bis t:

$$N_B(t) = \frac{\sigma \cdot \Phi_n \cdot N_A}{\lambda_B} \cdot (1 - e^{-\lambda_B \cdot t}). \quad 2.98$$

Für praktische Berechnungen empfiehlt sich die Umrechnung in die spezifische Aktivität A_s , d. h. in die Aktivität in Bequerel bezogen auf ein Gramm Substanz. Mit Hilfe von Gleichungen 2.96 und 2.99, in der h_A für die Isotopenhäufigkeit und $N_{A,s}$ für die Anzahl der Atome von A in einem Gramm stehen:

$$N_{A,s} = \frac{N_L}{M_A} \cdot h_A, \quad 2.99$$

wird aus Gleichung 2.98:

$$A_s = \sigma \cdot \Phi_n \cdot \frac{N_L}{M_A} \cdot h_A \cdot (1 - e^{-\lambda_B \cdot t}). \quad 2.100$$

Die spezifische Aktivität wird um so höher, je größer der Wirkungsquerschnitt und die Neutronenflußdichte sind. Mit zunehmender Bestrahlungszeit nähert sie sich asymptotisch einem Sättigungswert an. Bei konstanter Flußdichte erreicht man nach einer Halbwertszeit des gebildeten Nuklids die Hälfte der maximal möglichen Aktivität.⁴¹

Die für die Bestrahlung verfügbaren Reaktorneutronen sind nicht monoenergetisch. Bei der Kernspaltung entstehen primär schnelle Neutronen mit Energien von 0,1 bis 10 MeV. Durch elastische und inelastische Stöße werden sie bis in den thermischen Bereich hinein auf Energien bis maximal 0,1 eV abgebremst. Es sind jedoch auch immer epithermische Neutronen mit mittleren Energien vorhanden. Die Wirkungsquerschnitte der möglichen Kernreaktionen sind von der Energie der Neutronen abhängig, so daß auch deren Energieverteilung Einfluß auf die erreichbaren Aktivitäten nimmt.

Das Energiespektrum der Neutronen ist in jeder Reaktion verschieden und variiert zudem auch innerhalb des Reaktorkerns. Bei Forschungsreaktoren kann man deshalb eine spezielle Bestrahlungsposition wählen, in der z. B. schnelle oder thermische Neutronen vorherrschen.

Meist handelt es sich bei der zu bestrahlenden Probe nicht um ein einziges Isotop, sondern um ein Gemisch. Es müssen dann alle Kernreaktionen berücksichtigt werden, die mit den verschiedenen Isotopen ablaufen können. Die Bildung der γ -strahlenden Nuklide, die sich mit Festkörperszintillations- und Halbleiterdetektoren sehr empfindlich nachweisen lassen, ist für analytische Zwecke am besten geeignet.

Für den in Geesthacht für die Bestrahlung genutzten Reaktor ergeben sich folgende Flußdichten:

- $\Phi_{\text{th}} = 7 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,
- $\Phi_{\text{epi}} = 3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,
- $\Phi_{\text{fast}} = 4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Der Einfangsquerschnitt setzt sich aus den Einfangsquerschnitten der einzelnen Kernreaktionen zusammen:

$$\sigma_{\text{ges}} = \sigma(n,\gamma) + \sigma(n,2n) + \sigma(n,\alpha). \quad 2.101$$

2.6.3.1. Aktivierung des Probenmaterials

Die für die Untersuchungen erforderlichen Proben wurden bei der GKSS in Geesthacht bestrahlt. Als Neutronenquelle dient hier ein Kernreaktor, in dem durch die Spaltung von ^{235}U Neutronen entstehen. Der Vorteil dieses Reaktortyps ist seine hohe Ausbeute an Neutronen. Für bestimmte Anwendungen erweist sich jedoch die geringe Monochromasie als Nachteil, da gleichzeitig thermische, epithermische und schnelle Neutronen erzeugt werden.

Bei der NAA können Neutronen unterschiedlicher Energie verwendet werden, die aber auch zu unterschiedlichen Kernreaktionen führen (siehe Kapitel 2.6.3.). Meist wird versucht, möglichst mit Hilfe von thermischen Neutronen das Bestrahlungsziel zu erreichen, da die Einfangsquerschnitte für diese in der Regel am größten sind und dabei nur Isotope der entsprechenden Elemente erzeugt werden. Entstehen dabei aber beispielsweise nur Isotope mit sehr geringen Halbwertszeiten ist die Aktivierung mit thermischen Neutronen für praktische Untersuchungen nicht geeignet und man versucht, mit schnellen Neutronen Isotope mit geeigneten Halbwertszeiten zu erhalten.

2.6.3.1.1. Aktivierung des Zirkoniums

Bei der Bestrahlung mit langsamen Neutronen können aus natürlichem Zirkonium der Zusammensetzung ^{90}Zr (51,5 %), ^{91}Zr (11,3 %), ^{92}Zr (17,1 %) ^{94}Zr (17,3 %) und ^{96}Zr (2,8 %) nur drei instabile Isotope entstehen:^{42,43}

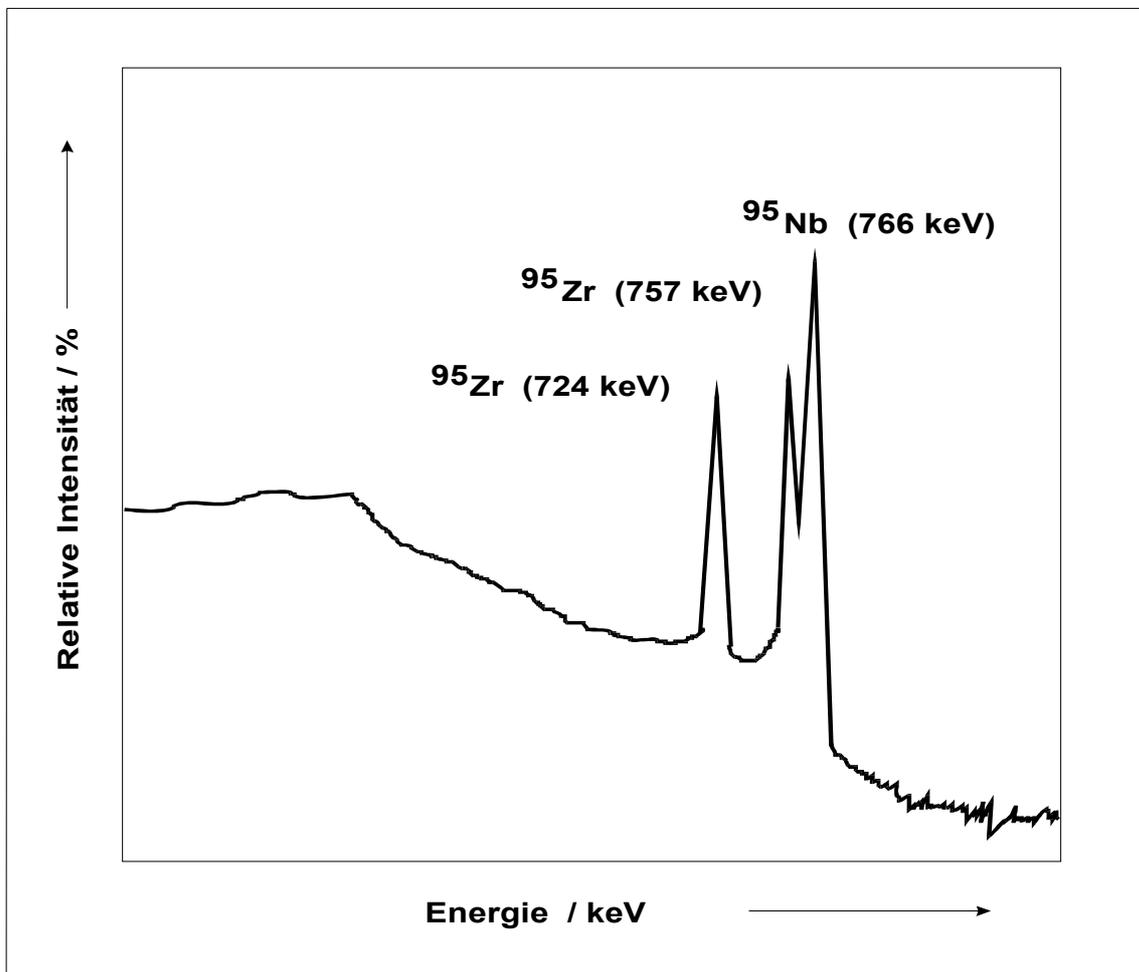
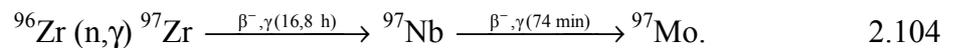


Abbildung 11: Ausschnitt aus dem γ -Spektrum [Ge(Li)] von ^{95}Zr

Für eine Bestimmung geringer Zirkonium-Konzentrationen eignet sich besonders das nach Gleichung 2.103 gebildete ^{95}Zr , mit den charakteristischen γ -Energien von 724 keV (55 %) und 747 keV (43 %). Der Wirkungsquerschnitt für diese Kernreaktion beträgt 0,056 b, so daß auch

hier wieder längere Bestrahlungszeiten erforderlich sind. Durch Beschuß mit schnellen Neutronen werden keine zum Nachweis geeigneten Nuklide gebildet.^{44,45}

Beim β^- -Zerfall von ^{95}Zr entsteht ^{95}Nb , das ebenfalls instabil ist und eine γ -Energie von 766 keV aufweist. Daher kann eine Überlappung mit dem höherenergetischen ^{95}Zr -Peak auftreten (Germanium-Lithium-Detektoren zeigen eine Überlappung, Reinstgermanium-Detektoren mit einer besseren Auflösung zeigen keine Überlappung), so daß für die γ -spektroskopische Auswertung nur der γ -Peak bei 724 keV herangezogen wird (Abbildung 11).⁴⁶

Der Wirkungsgrad des Detektors ist im höherenergetischem Bereich auch geringer, so daß sich eine Auswertung des niederenergetischeren Peaks immer anbietet (Abbildung 12).

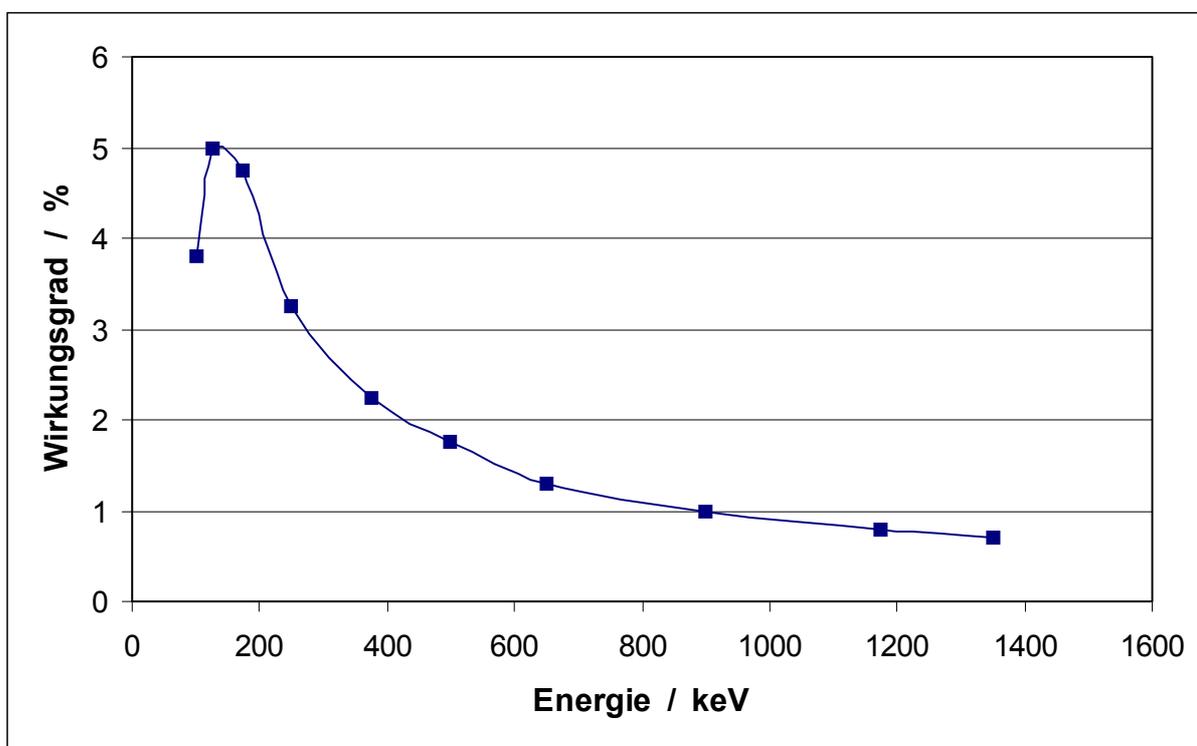


Abbildung 12: Energieabhängigkeit des Wirkungsgrades des Ge(Li)-Detektors bei entsprechender Meßgeometrie

Das Hauptproblem bei der Neutronenaktivierung des Zirkoniums liegt in der Verunreinigung der Probe durch Hafnium. Dieses Element kann aufgrund seines großen Einfangsquerschnitts als Neutronenfänger wirken und wird deshalb z. B. als Material für Regelstäbe in Kernreaktoren eingesetzt. Innerhalb kürzester Zeit bauen sich große Aktivitäten auf, so daß die Proben nicht mehr gehandhabt werden können. Für den Einsatz im Reaktor muß Zirkonium daher in einem aufwendigen Verfahren von seinem natürlichen Begleiter Hafnium getrennt werden.⁴⁷

Da es sich bei den zu untersuchenden Proben um Reaktorzirkonium handelt, das auch für die Legierungen verwendet wurde, mit einem Gehalt kleiner als 100 mg Hafnium pro kg, muß eine Aktivierung dieses Elementes hier nicht berücksichtigt werden.⁴⁸

Das Reinmetall Zirkonium konnte daher ohne weitere Vorbereitungen über einen Zeitraum von zweihundert Stunden mit thermischen Neutronen bestrahlt werden. Die Aktivität einer Probe von 300 mg resultiert aus Gleichung 2.100 zu $8,1 \cdot 10^7$ Bq ^{95}Zr und $5 \cdot 10^7$ Bq ^{97}Zr direkt nach Bestrahlungsende. Dreißig Tage später ist die Aktivität des ^{97}Zr vollständig und die des ^{95}Zr auf $5,9 \cdot 10^7$ Bq abgeklungen.

2.6.3.1.2. Aktivierung von Zircaloy-4

Kernreaktion	Isotopenhäufigkeit	Halbwertszeit	σ_{th}
	%		mb
$^{92}\text{Zr}(n,\gamma)^{93}\text{Zr}$ $\rightarrow^{93\text{m}}\text{Nb}$	17,11	$1,5 \cdot 10^6$ a 10,6 a	260
$^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr}$ $\rightarrow^{95\text{m}}\text{Nb}$ $\rightarrow^{95}\text{Nb}$	17,40	65,5 d 3,61 d 35,1 d	56
$^{96}\text{Zr}(n,\gamma)^{97}\text{Zr}$ $\rightarrow^{97\text{m}}\text{Nb}$ $\rightarrow^{97}\text{Nb}$	2,80	16,8 h 54 s 73,6 min	17
$^{112}\text{Sn}(n,\gamma)^{113\text{m}}\text{Sn}$ $\rightarrow^{113}\text{Sn}$ $\rightarrow^{113\text{m}}\text{In}$	0,96	20 min 11,1 d 1,658 h	350 800
$^{116}\text{Sn}(n,\gamma)^{117\text{m}}\text{Sn}$	14,30	14 d	6
$^{118}\text{Sn}(n,\gamma)^{119\text{m}}\text{Sn}$	24,03	265 d	16
$^{120}\text{Sn}(n,\gamma)^{121\text{m}}\text{Sn}$ $\rightarrow^{121}\text{Sn}$	32,85	~ 50 a 26,8 h	1 140
$^{122}\text{Sn}(n,\gamma)^{123\text{m}}\text{Sn}$ $\rightarrow^{123}\text{Sn}$	4,72	40,1 min 129,2 d	150 180
$^{124}\text{Sn}(n,\gamma)^{125\text{m}}\text{Sn}$ $\rightarrow^{125}\text{Sn}$ $\rightarrow^{125}\text{Sb}$ $\rightarrow^{125\text{m}}\text{Te}$	5,80	9,2 min 9,65 d 2,77 a 58 d	130 4
$^{54}\text{Fe}(n,\gamma)^{55}\text{Fe}$	5,80	2,7 a	2
$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$	0,31	44,6 d	1
$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$	4,35	27,71 d	16
$^{54}\text{Cr}(n,\gamma)^{55}\text{Cr}$	2,36	3,56 min	360

Tabelle 3: Kernreaktionen, Isotopenhäufigkeiten, Halbwertszeiten und Einfangsquerschnitte der natürlichen Isotope des Zircaloy-4⁴⁹

Zircaloy-4 besteht zu 98,01 % aus Zirkonium, zu 1,52 % aus Zinn, zu 0,23 % aus Eisen und zu 0,11 % aus Chrom. Die zu erwartenden Kernreaktionen für thermische Neutronen der natürlichen Isotope sowie deren Isotopenhäufigkeiten, Halbwertszeiten und Einfangsquerschnitte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Aufgrund der zu kurzen Halbwertszeiten, der zu geringen Einfangsquerschnitte oder der zu niedrigen γ -Energien der Legierungsbestandteile können für die Auswertung des Zircaloy-4 nur die schon in Kapitel 2.6.3.1.1. besprochenen Energie-Peaks herangezogen werden.

2.6.4. Strahlenschutz

Der Begriff Strahlenschutz umfaßt alle Voraussetzungen und Maßnahmen zum Schutz des Menschen vor einer schädigenden Einwirkung ionisierender Strahlung. Die internationale Commission on Radiological Protection (ICRP) unterteilt die schädigenden Wirkungen in zwei Gruppen. Bei stochastischen Effekten hängt die Eintrittswahrscheinlichkeit, aber nicht die Schwere eines Strahlenschadens, von der Energiedosis ab. Dazu zählen z. B. genetische Schäden oder die Erzeugung von Krebs. Bei nichtstochastischen Strahlenwirkungen bedingt die Höhe der Dosis den Grad der Schädigung. Hier besteht meist eine Dosischwelle, unterhalb derer das Eintreten der charakteristischen Symptome nicht beobachtet wird. Das Anliegen des Strahlenschutzes ist es, solche nichtstochastischen Wirkungen, die zu vorübergehenden oder andauernden Veränderungen von Gewebestrukturen und ihrer Funktion, im schlimmsten Fall sogar zum Tode führen können, auszuschließen und das Auftreten stochastischer Effekte auf ein Minimum zu reduzieren.^{50,51}

2.6.4.1. Dosisbegriffe

Die fundamentale physikalische Dosisgröße ist die Energiedosis D . Sie ist definiert als der Quotient aus der mittleren absorbierten Energie E_{abs} , bei einer Bestrahlung mit ionisierender Strahlung von einem Absorbermaterial der Dichte ρ und der Masse des bestrahlten Volumens:

$$D = \frac{dE_{\text{abs}}}{dm} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dE_{\text{abs}}}{dV} . \quad 2.105$$

Als KERMA (kinetic energy released in matter) wird der Quotient aus der durch ionisierende Strahlung in einem Materialvolumen auf geladene Sekundärteilchen übertragenen kinetischen Energie E_{tran} und der Masse dieses Volumens bezeichnet:

$$K = \frac{dE_{\text{tran}}}{dm} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dE_{\text{tran}}}{dV} . \quad 2.106$$

Dieser Größe wird vor allem bei niederenergetischer Photonen- und Teilchenstrahlung der Vorzug gegenüber der Energiedosis gegeben.

Sind Energieverluste durch Bremsstrahlungserzeugung vernachlässigbar, d. h. Ein- und Austritt von Sekundärstrahlungsintensität in einem Massenelement dm gleich groß, wird die KERMA gleich der Energiedosis.

Beide Größen haben die gleiche Einheit $1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} = 1 \text{ Gy}$ (Gray) und beziehen sich immer auf ein bestimmtes Absorbermaterial.

Aufgrund der unterschiedlichen Ionisierungsdichte der verschiedenen Arten von Strahlung ergeben sich auch unterschiedliche biologische Wirkungen. Dies berücksichtigt die Definition der Äquivalentdosis H . Die durch die Bestrahlung von Weichteilgewebe erzeugte Energiedosis D_{weich} wird mit q , einem dimensionslosen Bewertungsfaktor der Strahlungsart, multipliziert:

$$H = q \cdot D_{\text{weich}}. \quad 2.107$$

Der Begriff Weichteilgewebe umfaßt die strahlenempfindlichen menschlichen Gewebe wie Keimdrüse, Knochenmark, Muskelsubstanz und Fettgewebe mit einer mittleren Zusammensetzung von 10,1 % Wasserstoff, 2,6 % Stickstoff, 11,1 % Kohlenstoff und 76,2 % Sauerstoff. Im deutschen Strahlenschutzgesetz wird allen Photonen-, β - und Elektronenstrahlungen zur Vereinfachung der Wert $q = 1$ zugeordnet. Die Einheit der Äquivalentdosis ist ein Sievert (Sv).⁵⁰

Die entsprechenden Dosisleistungen ergeben sich aus der Differentiation der Dosen nach der Zeit.

Für einen punktförmigen γ -Strahler ist die Äquivalentdosisleistung \dot{H} in Luft abhängig vom Abstand r zur Strahlenquelle, der Aktivität A und der Photonen-Äquivalentdosiskonstante Γ_H des Isotops:

$$\dot{H} = \Gamma_H \cdot \frac{A}{r^2}. \quad 2.108$$

Die Werte für Γ_H können aus Tabellenwerken entnommen⁵² oder mit Hilfe von

$$\Gamma_H = 5,28 \cdot \sum_i g_i \cdot E_i \cdot (\mu_a)_{L,E_i} \quad 2.109$$

in $\text{mSv} \cdot \text{m}^2 \cdot (\text{GBq} \cdot \text{h})^{-1}$ berechnet werden. Hierbei stehen g_i für die Emissionswahrscheinlichkeit der Photonenenergie E_i (in MeV) und $(\mu_a)_L$ für den Massenenergieabsorptionskoeffizienten von Luft (in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).⁵³

Zur Bestimmung der Personendosis ist zu unterscheiden, ob der gesamte Organismus einer Bestrahlung ausgesetzt war (Ganzkörperbestrahlung) oder nur einzelne Körperteile (Teilkörperbestrahlung). In die effektive Äquivalentdosis H_{eff} als der umfassendsten Dosisgröße gehen die

unterschiedenen Teilkörperäquivalentdosen ein. Sie wird definiert als die Summe der mit den zugehörigen Wichtungsfaktoren w_i multiplizierten mittleren Äquivalentdosen H_i relevanter Organe oder Gewebe:

$$H_{\text{eff}} = \sum_i w_i \cdot H_i . \quad 2.110$$

Die Wichtungsfaktoren berücksichtigen vereinbarungsgemäß die unterschiedliche Strahlenempfindlichkeit der verschiedenen Gewebearten.⁵⁰

2.6.4.2. Maßnahmen beim Umgang mit bestrahlten Werkstoffen

Prinzipiell ist eine Verringerung der von einer externen Strahlenquelle verursachten Personendosis möglich durch:

- eine Verminderung der Aufenthaltsdauer in der Nähe der Quelle,
- eine Vergrößerung des Abstandes der Person zur Quelle,
- die Verwendung geeigneter Abschirmungen.

Die Äquivalentdosisleistung \dot{H} einer punktförmigen γ -Quelle im Abstand r hinter einer Abschirmung der Dicke d eines Materials der Dichte ρ kann berechnet werden:

$$\dot{H} = \frac{A \cdot \Gamma_H}{r^2} \cdot B \cdot e^{-(\mu_a \cdot d \cdot \rho)} . \quad 2.111$$

In dieser Gleichung steht B für den Dosisaufbaufaktor (build-up-Faktor), der den Einfluß der gestreuten Strahlung auf die Dosisleistung in einem Aufpunkt berücksichtigt. μ_a ist der Massenschwächungskoeffizient des Materials.

Für die Abschirmung von γ -Strahlung eignen sich besonders schwere Materialien mit hoher Dichte wie z. B. Blei. Bei der Berechnung der Äquivalentdosisleistung \dot{H} muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß der Massenschwächungskoeffizient μ_a von der Energie der γ -Strahlung abhängig ist, wie Abbildung 13 verdeutlicht. Für eine γ -Energie von etwa 1 MeV beträgt der Massenschwächungskoeffizient von Blei $0,07 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.⁵⁴

Die in der Strahlenschutzverordnung vorgegebenen Grenzwerte für beruflich strahlenexponierte Personen der Kategorie A von maximal $50 \text{ mSv} \cdot \text{a}^{-1}$ effektiver Gesamtdosis bzw. von $500 \text{ mSv} \cdot \text{a}^{-1}$ Teilkörperdosis für Unterarme und Hände entsprechen einer Dauerbelastung von $25 \text{ } \mu\text{Sv} \cdot \text{h}^{-1}$ bei Ganzkörperexposition bzw. $250 \text{ } \mu\text{Sv} \cdot \text{h}^{-1}$ nur für Unterarme und Hände bei einer Arbeitszeit von 40 Wochenstunden und 52 Wochen im Jahr.^{55,56}

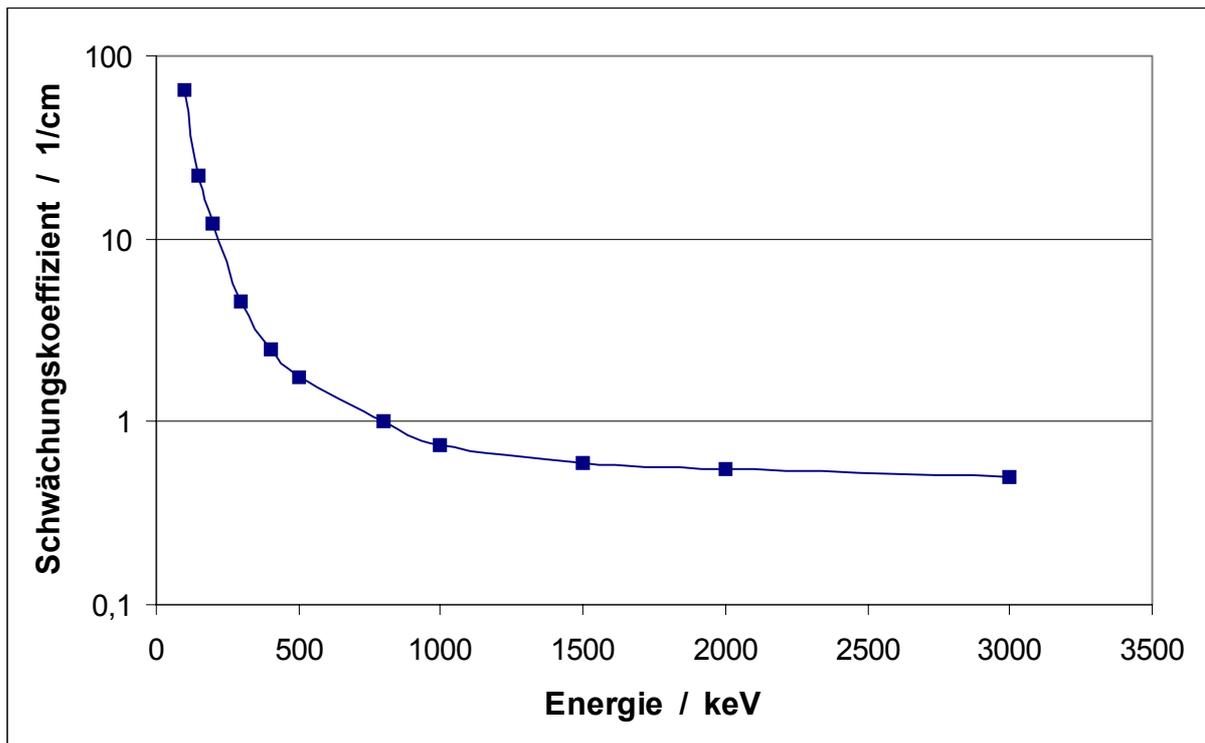


Abbildung 13: Energieabhängigkeit des Massenschwächungskoeffizienten μ_a für Blei als Abschirmmaterial⁵⁷

Einer höheren Ganzkörperdosis wird man nur durch die hohe Aktivität der Aluminiumverpackung beim Entnehmen der Probe aus dem Transportbehälter ausgesetzt. Dies kann unter Zuhilfenahme von Greifwerkzeugen zur Vergrößerung des Abstandes erneut verringert werden. Die Strahlenquelle wird dann sofort hinter einer 10 cm dicken Bleiwand mit Bleifenster deponiert, die den Oberkörper abschirmt. Beim Hantieren mit der Probe hinter dieser Wand ist dann nur noch eine Teilkörperdosis von Unterarmen und Händen möglich. Das Entfernen der Aluminiumfolie kann mit Hilfe von Zangen in fünf bis sechs Minuten erfolgen. Die Teilkörperdosis beläuft sich dann auf $250 \mu\text{Sv}$, was deutlich unter dem maximal zulässigen Wert von 250 mSv in drei aufeinanderfolgenden Monaten bleibt. Hinter der Bleiabschirmung beträgt die Ganzkörperexposition noch etwa $2,5 \mu\text{Sv} \cdot \text{h}^{-1}$ im Vergleich zu gemessenen $2500 \mu\text{Sv} \cdot \text{h}^{-1}$ der unabgeschirmten Probe.

Die Meßzelle, in die die aktivierte Elektrode eingebaut wird, befindet sich hinter einer 5 cm dicken Bleiabschirmung. Direkt dahinter ergibt sich die Äquivalentdosisleistung ausgehend von rund $500 \mu\text{Sv} \cdot \text{h}^{-1}$ ohne Abschirmung rechnerisch zu $25 \mu\text{Sv} \cdot \text{h}^{-1}$ (Gleichung 2.111; $B = 2,4^{54,58}$). Zur Raumbelastung trägt eine Probe danach in 50 cm Abstand hinter der Bleiwand mit $1 \mu\text{Sv} \cdot \text{h}^{-1}$ bei.

Eine Auswertung der zu tragenden Filmdosimeter für die Bestimmung der Körperdosis sowie der Fingerdosimeter ergaben Dosisleistungen von weniger als $1 \text{ mSv} \cdot \text{a}^{-1}$. Dies entspricht, wie es

der Vergleich mit der mittlere Strahlenbelastung in der Bundesrepublik Deutschland von $1,1 \text{ mSv} \cdot \text{a}^{-1}$ zeigt⁵⁹, der natürlichen und zivilisatorisch bedingten Strahlenbelastung.

2.6.4.3. Maßnahmen beim Umgang mit natürlichen Uranverbindungen

Beim Umgang mit Uranverbindungen in natürlicher Isotopenzusammensetzung besteht keine äußere Strahlengefahr, wegen ihrer geringen spezifischen Aktivität. Die Freigrenze für Uranverbindungen in natürlicher Isotopenzusammensetzung liegt bei 197 g. Man sollte lediglich beim Umgang mit trockenen Verbindungen auf Staubentwicklung achten und wegen der α -Strahlung eine Staubschutzmaske tragen. Weiterhin sollte immer mit Handschuhen gearbeitet werden. Gefährlicher als die Strahlung der Uranverbindungen ist deren allgemeine Toxizität, denn Uran wirkt wie fast alle Schwermetalle. Als Grenzwert der Tagesdosis sind deshalb für Inhalation 2,5 mg bzw. 150 mg für Ingestion festgelegt.⁵⁵

2.7. Potentialkorrektur

2.7.1. Funktioneller Zusammenhang zwischen Polarisationsspannung und Stromstärke

Die Polarisationsspannung $\tilde{\eta}$ ist die Differenz zwischen angelegtem Potential ε und Freiem Korrosionspotential (Ruhepotential) $\varepsilon_{\text{Korr}}$:

$$\tilde{\eta} = \varepsilon - \varepsilon_{\text{Korr}} \quad 2.112$$

Der Zusammenhang zwischen Polarisationsspannung und Korrosionsstrom ist bekanntlich durch die Stern-Geary-Gleichung⁶⁰ gegeben:

$$\tilde{i} = \tilde{i}_a + \tilde{i}_k = i_c \left[\exp \frac{\tilde{\eta}}{b_a} - \exp \left(-\frac{\tilde{\eta}}{b_k} \right) \right] \quad 2.113$$

mit

- i_a : anodischer Teilstrom,
- i_k : kathodischer Teilstrom,
- i_c : Korrosionsstrom.
- $1/b_a$: Anstieg der anodischen Teilstromkurve,
- $1/b_k$: Anstieg der kathodischen Teilstromkurve,

Bei hohen anodischen Polarisationsspannungen kann der kathodische Teilstrom gegenüber dem anodischen Teilstrom vernachlässigt werden. Für diesen Fall gilt:

$$(i)_{\tilde{\eta} > 0} = i_a = i_c \exp \frac{\tilde{\eta}}{b_a}. \quad 2.114$$

Der anodische Teilstrom wird durch die anodische Teilreaktion



verursacht. Daher sind die Korrosionsraten von UO_2 dem anodischen Teilstrom proportional. Gemäß Gleichung 2.114 steigen der anodische Teilstrom und somit die Korrosionsraten exponentiell mit zunehmendem Potential an (Abbildung 14).

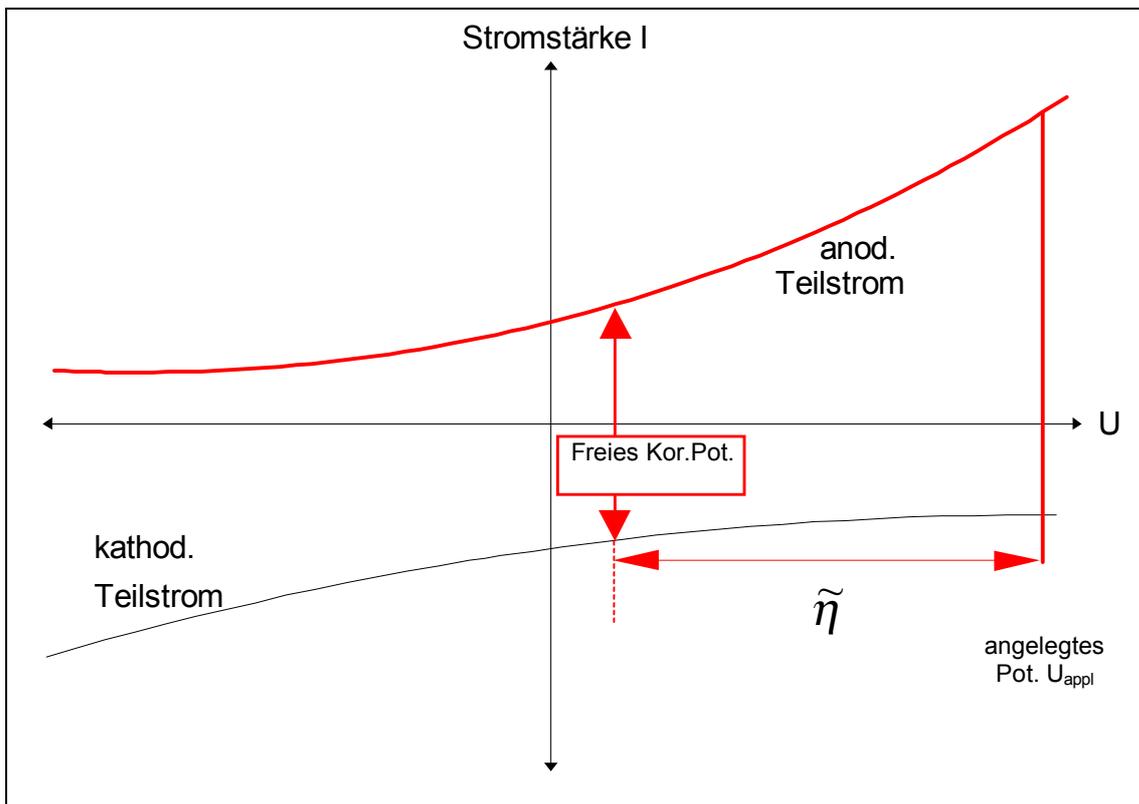


Abbildung 14: Schematischer Zusammenhang zwischen Polarisationsspannung $\tilde{\eta}$ und anodischem Teilstrom

Mit Hilfe der Faraday-Gleichung

$$i = \frac{m}{M} \cdot |z| \cdot F \cdot \frac{1}{t} \Rightarrow \frac{dm}{dt} = \frac{i \cdot M}{|z| \cdot F} \equiv r \quad 2.116$$

läßt sich schließlich der anodische Teilstrom in die Abtragsrate r umrechnen.

2.7.2. Zusammenhang zwischen Polarisationsspannung und Polarisationswiderstand

Durch Differenzierung der Stern-Geary-Gleichung ergibt sich die Größe R_p , die Polarisationswiderstand genannt werden soll:

$$\frac{di}{d\tilde{\eta}} = 1/R_p \quad 2.117$$

Daraus folgt:

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_k}{i_c \left[b_k \exp\left(\frac{\tilde{\eta}}{b_a}\right) + b_a \exp\left(\frac{-\tilde{\eta}}{b_k}\right) \right]} \quad 2.118$$

Für den Polarisationswiderstand gilt am Freien Korrosionspotential:

$$(R_p)_{\tilde{\eta}=0} = \frac{b_a \cdot b_k}{i_c (b_k + b_a)}. \quad 2.119$$

Bei hohen anodischen Polarisierungsspannungen erhält man:

$$(R_p)_{\tilde{\eta} \gg 0} = \frac{b_a \exp\left(\frac{-\tilde{\eta}}{b_a}\right)}{i_c} \quad \text{bzw.} \quad \ln(R_p)_{\tilde{\eta} \gg 0} = \ln \frac{b_a}{i_c} - \frac{\tilde{\eta}}{b_a}. \quad 2.120$$

Im vorliegenden Fall wird die (für metallische Leiter gültige) Stern-Geary-Gleichung auch auf die UO_2 -Korrosion angewendet, obwohl UO_2 ein Halbleiter ist. Allerdings zeigen Halbleiter bei den hier betrachteten hohen anodischen Polarisierungsspannungen ein metallisches Verhalten, weshalb die Anwendung der Stern-Geary-Gleichung auf die UO_2 -Korrosion gerechtfertigt ist.⁶¹