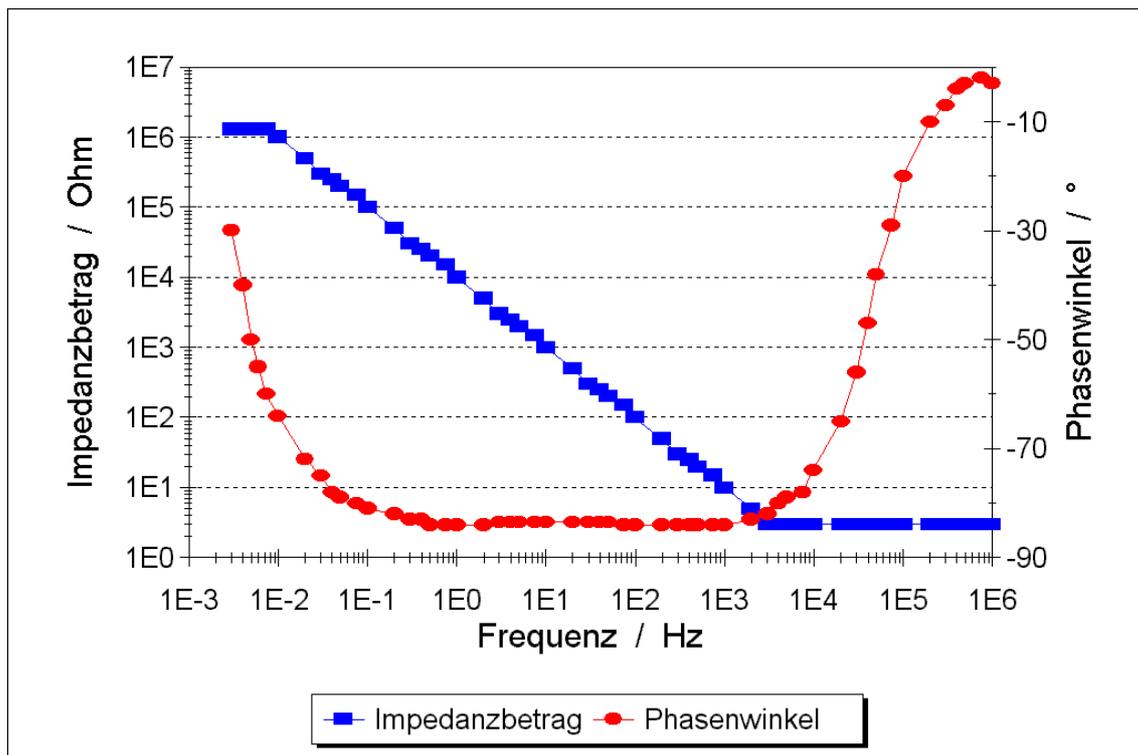


## 7. Impedanzmessungen

### 7.1. Auswertung der Impedanzspektren und Schaltbilder

Impedanzmessungen bieten die Möglichkeit, während der Einstellung des Freien Korrosionspotentials Veränderungen der oxidischen Deckschichten zu verfolgen. Dazu war es notwendig, ein geeignetes Schaltbild für die Auswertung der Impedanzspektren zu ermitteln.



**Abbildung 53:** Bode-Diagramm einer Zircaloy-4 Elektrode bei 25°C in gesättigter NaCl-Lösung

In der Abbildung 53 ist ein typisches Bode-Diagramm am Beispiel des Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung und 25°C dargestellt. Es entspricht im wesentlichen dem Bode-Diagramm einer oxidbedeckten Elektrode (Abbildung 19). Damit ist die Auswertung mit dem Ersatzschaltbild der Abbildung 18 möglich, und die charakteristischen Größen Deckschichtwiderstand  $R_d$  und Deckschichtkapazität  $C_d$  sind zugänglich. Unter Zugrundelegung des Plattenkondensatormodells und bei bekannter Dielektrizitätszahl lassen sich weiterhin die Schichtdicke  $d$  und die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  der oxidischen Passivschicht durch Kombination der Gleichungen 2.78 und 2.80 berechnen:

$$\kappa = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon}{R_d \cdot C_d} \quad \text{und}$$

$$d = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot A}{C_d} \quad 7.2$$

Unter Berücksichtigung des Rauigkeitsfaktors  $f_r$  ergibt sich:

$$\kappa = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon}{R_d \cdot C_d \cdot f_r} \text{ bzw.:} \quad 7.3$$

$$d = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot A}{C_d \cdot f_r} \quad 7.4$$

## 7.2. Impedanzmessungen beim Freien Korrosionspotential

Parallel zu den Korrosionsexperimenten beim Freien Korrosionspotential wurden auch Impedanzmessungen durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war es, einen Zusammenhang zwischen den charakteristischen Größen der oxidischen Deckschicht (Widerstand, Kapazität, spezifische Leitfähigkeit) und dem Korrosionsverhalten des Zircaloy-4 zu finden. Daher wurden an Zircaloy-4 in den Elektrolytsystemen gesättigte NaCl-Lösung, Q-Lauge und Bentonit Porenwasser bei 25°C, 55°C und 80°C während der Einstellung des Freien Korrosionspotentials Daten aufgenommen, um ein Bild über die zeitlichen Veränderungen der oxidischen Passivschichten zu erhalten.

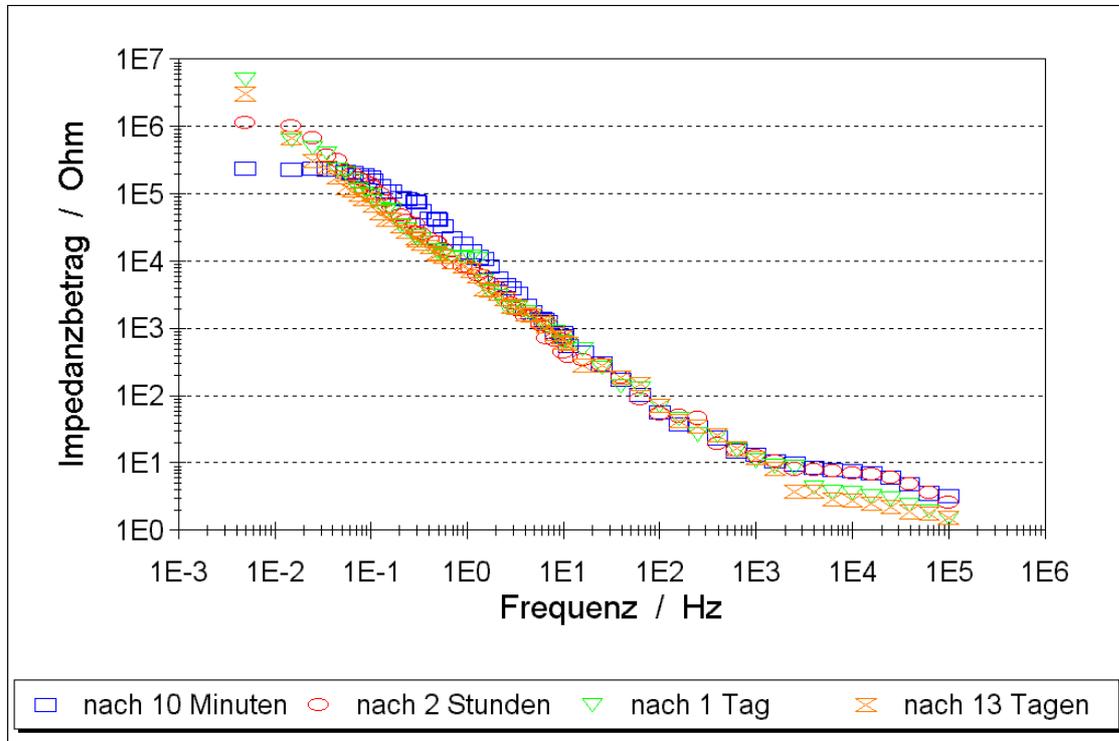
### 7.2.1. Zeitliche Veränderung der Impedanzspektren

In der Abbildung 54 sind exemplarisch die Impedanzspektren des Zircaloy-4, die in gesättigter NaCl-Lösung bei einer Temperatur von 55°C während der Einstellung des Freien Korrosionspotentials aufgenommen wurden, dargestellt.

Dieses hier am Beispiel des Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei 55°C dargestellte Verhalten steht stellvertretend für das Verhalten in den anderen untersuchten Salzlösungen.

Das Bode-Diagramm verdeutlicht, daß die oxidischen Passivschichten ihre größte Veränderung innerhalb der ersten Stunden erfahren. Ein entsprechendes Verhalten wurde auch bei den Korrosionsversuchen beobachtet. Innerhalb der ersten 2 – 8 Stunden während der Einstellung des Freien Korrosionspotentials liegen die Korrosionsraten noch in der Größenordnung von einigen  $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$ . Im weiteren Verlauf sinken die Abtragsraten ab. Man erhält lineare Korrosionsraten

$< 0,3 \mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$ . In diesem Anfangsbereich wird eine Passivschicht aufgebaut, die einerseits durch die Abnahme der anodischen Teilstromdichte eine Verschiebung des Freien Korrosionspotentials in den Passivbereich zur Folge hat und andererseits den Werkstoff vor weiterer Korrosion schützt.



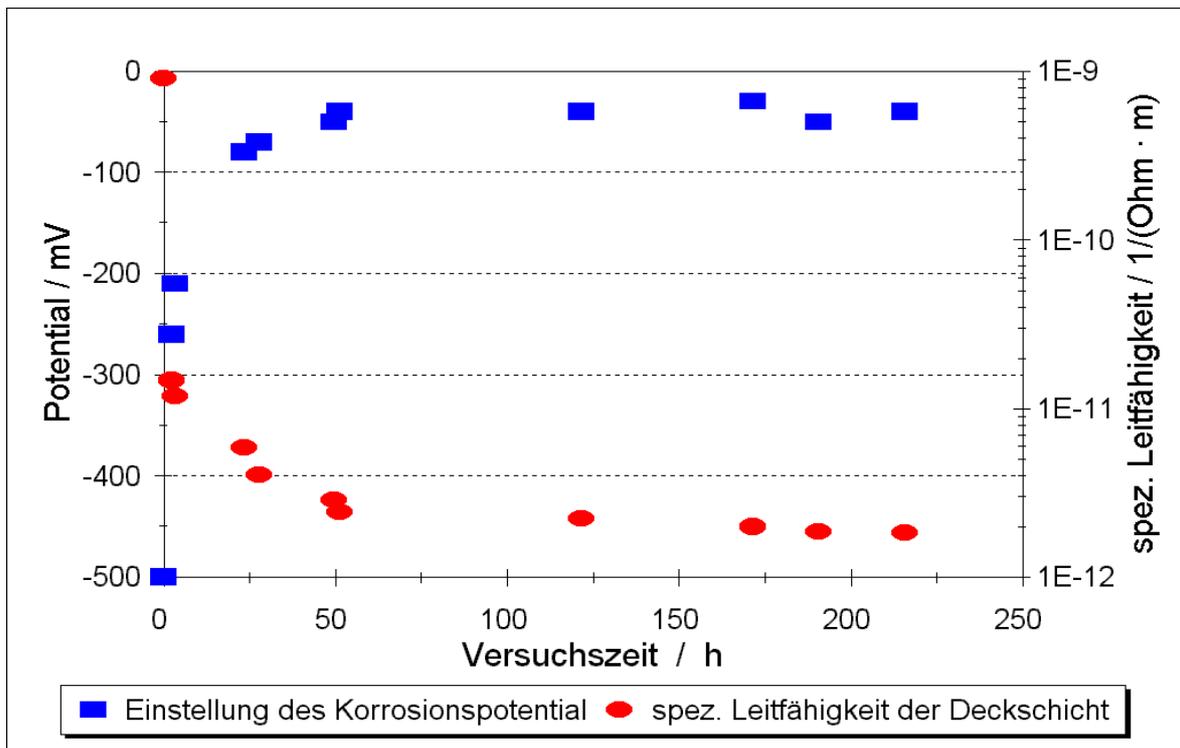
**Abbildung 54:** Impedanzbetrag als Funktion der Wechsellspannungsfrequenz (Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei 55°C während der Einstellung des Freien Korrosionspotentials)

### 7.2.2. Zusammenhang zwischen der Deckschichtleitfähigkeit und dem Freien Korrosionspotential

Trägt man die nach Gleichung 7.1 berechneten spezifischen Leitfähigkeiten der oxidischen Deckschicht des Zircaloy-4 sowie das Potential als Funktion der Zeit auf (Abbildung 55), wird deutlich, daß beide Kurven spiegelsymmetrisch zueinander verlaufen. Während das Potential innerhalb der ersten Stunden vom Aktivbereich in den Passivbereich ansteigt, sinkt die spezifische Leitfähigkeit um mehr als zwei Zehnerpotenzen. Beim Freien Korrosionspotential erreicht die spezifische Leitfähigkeit einen Grenzwert.

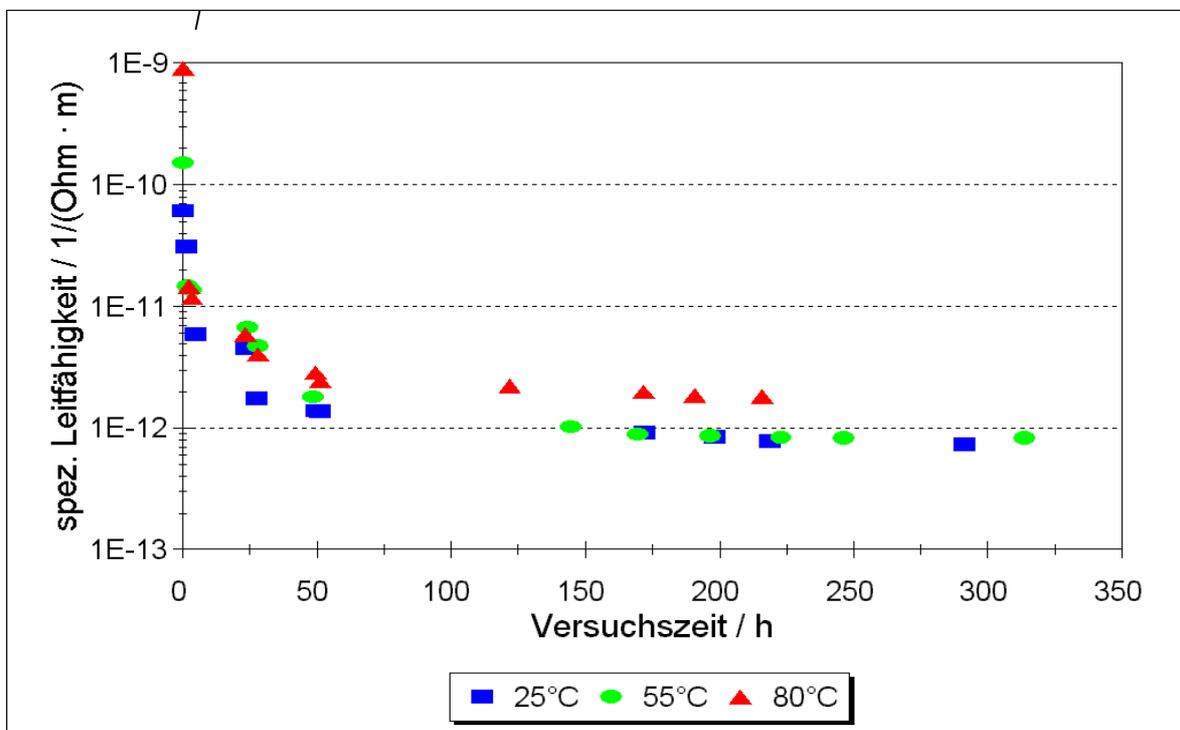
Die starke Abnahme des spezifischen Leitfähigkeit erklärt sich aus der Struktur der Zirkonoxiddeckschicht. Im Aktivbereich könnte wie beim Titan eine poröse  $\text{Zr}_2\text{O}_3$ -Schicht vorliegen, die sich beim Übergang in den Passivbereich in  $\text{ZrO}_2$  umwandelt. Poröse Schichten weisen auch deutlich höhere spezifische Leitfähigkeiten auf.

Unterschiede zwischen den verschiedenen Laugensystemen sind nicht zu erkennen.



**Abbildung 55:** Zeitlicher Verlauf des Freien Korrosionspotential von Zircaloy-4 und der spezifischen Leitfähigkeit der oxidischen Deckschichten in gesättigter NaCl-Lösung bei 80°C

Abbildung 56 verdeutlicht, daß bei höheren Temperaturen eine konstante spezifische Leitfähigkeit schneller erreicht wird. Dies stimmt auch mit dem Verlauf der Potential-Zeit-Kurve überein. Mit zunehmender Temperatur stellt sich das Freie Korrosionspotential schneller ein.

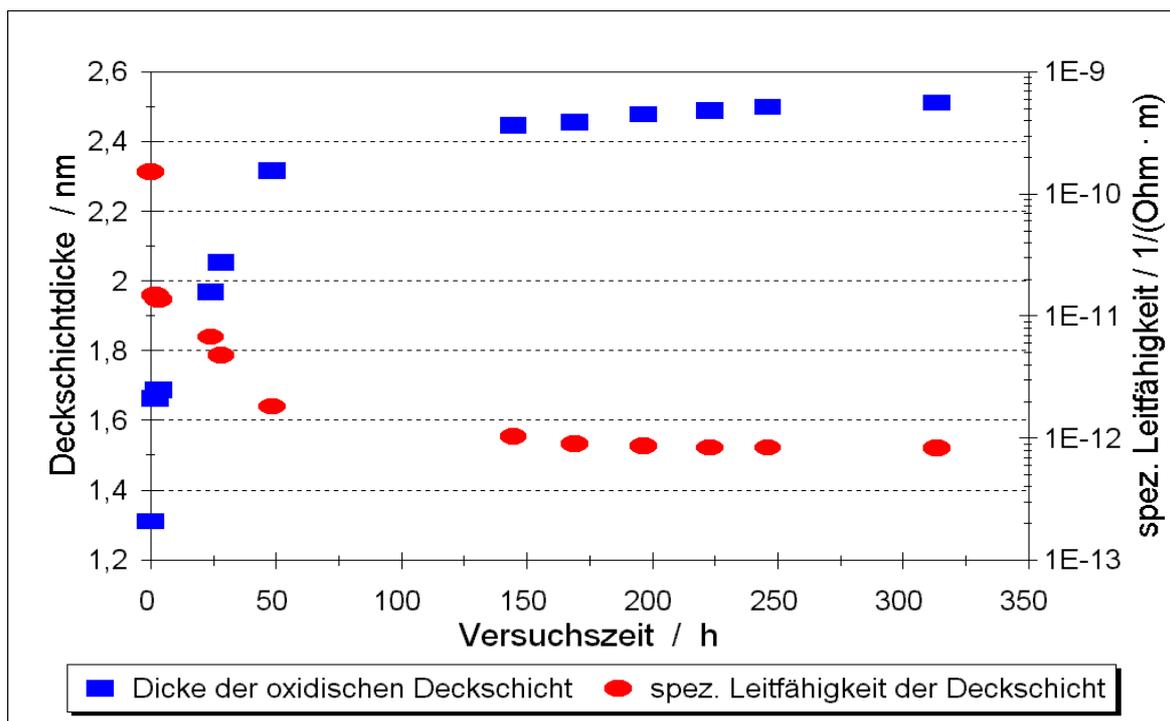


**Abbildung 56:** Zeitliche Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der oxidischen Deckschichten von Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung während der Einstellung des Freien Korrosionspotentials

Da die oxidischen Passivschichten als Halbleiter betrachtet werden können, wird erwartungsgemäß die spezifische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur größer. Die Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit führt jedoch nicht zu einer Erhöhung der Korrosion, da die Korrosion auf einer Ionenleitfähigkeit basiert und nicht auf elektronischer Leitfähigkeit.

### 7.2.3. Zusammenhang zwischen der Deckschichtdicke und dem Freien Korrosionspotential

In der Abbildung 57 sind die nach der Gleichung 7.2 berechneten Schichtdicken für das Zircaloy-4, exemplarisch in gesättigter NaCl-Lösung, als Funktion der Zeit graphisch dargestellt. Während die Schichtdicke im Laufe der Zeit steigt und sich nach ca. 200 – 300 Stunden ein Grenzwert einstellt, ist der zeitliche Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit genau spiegelsymmetrisch. Nach einem starken Abfall um zwei Zehnerpotenzen wird ebenfalls nach 200 – 300 Stunden ein Grenzwert erreicht. Der zeitliche Verlauf des Schichtdickenwachstums entspricht dem der Einstellung des Freien Korrosionspotentials (Abbildung 55).



**Abbildung 57:** Deckschichtdicke und spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit während der Einstellung des Freien Korrosionspotentials von Zircaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei 55°C

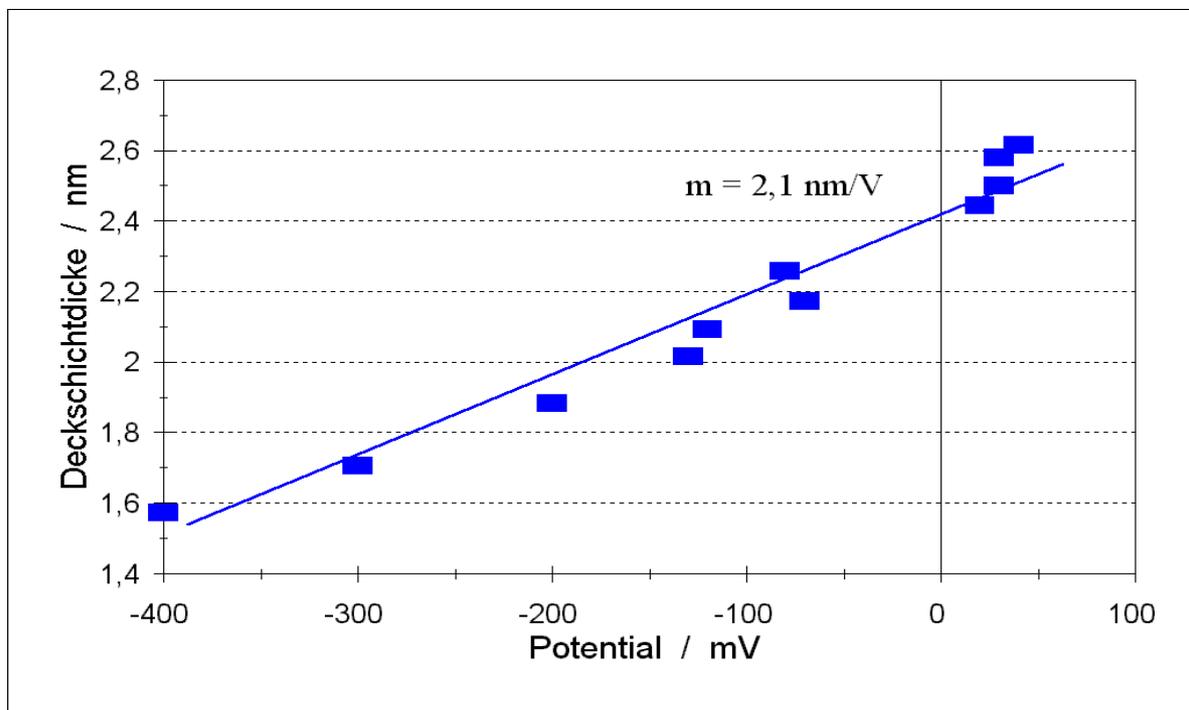
Trägt man nun die aus den Impedanzmessungen berechneten Deckschichtdicken gegen das zu diesem Zeitpunkt sich einstellende Freie Korrosionspotential auf, so ergibt sich eine Gerade (Abbildung 58). Diese folgt dem Ohmschen Gesetz aus:

$$i = \kappa \cdot E = \kappa \cdot \frac{U}{d} \quad 7.5$$

Durch Umformung ergibt sich:

$$d = \frac{\kappa}{i} \cdot U \quad 7.6$$

Aus dem Anstieg dieser Gerade läßt sich die Zuwachsrate  $ds/dU$  der Deckschichtdicke berechnen. Abbildung 58 zeigt die Potentialabhängigkeit der Deckschichtdicke am Beispiel von Zirkaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei 25°C. Die Zuwachsraten der oxidischen Deckschichten des Zirkaloy-4 wurde mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ermittelt und in der Tabelle 39 zusammengestellt.



**Abbildung 58:** Potentialabhängigkeit der Deckschichtdicke an Zirkaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung bei 25°C

#### 7.2.4. Bestimmung der Zuwachsrate der Deckschichtdicken

Aus Tabelle 39 wird ersichtlich, daß der Deckschichtaufbau des Zirkaloy-4 in gesättigter NaCl-Lösung fast identisch mit dem in Bentonit Porenwasser ist. Der Deckschichtaufbau verläuft am ungestörtesten bei tiefen Temperaturen, mit steigender Temperatur nimmt die Korrosion zu. Das Verhalten in Q-Lauge ist auf die Anwesenheit von Magnesiumionen zurückzuführen.  $ZrO_2$  bildet bei Anwesenheit von MgO nicht mehr ein Rutilgitter, sondern ein höher symmetrisches und gitterenergetisch günstigeres Fluoritgitter. Auch hier läßt sich der ungleichmäßige Anstieg

erklären: Die Bildungsrate des Magnesiumoxids ist temperaturabhängig. Je höher die Temperatur, desto schneller bildet sich das Magnesiumoxid, dies beschleunigt wiederum den Deckschichtaufbau des  $ZrO_2$ . Die Korrosionsrate steigt aber mit der Temperatur an und wirkt dem Deckschichtaufbau somit entgegen. Aufgrund der hohen Symmetrie und Gitterenergie des Fluoritgitter verläuft die Korrosion langsamer als im niedriger symmetrischen Gitter (in gesättigter NaCl-Lösung bzw. in Bentonit Porenwasser).

| Temperaturen<br>°C | ds/dU<br>nm · V <sup>-1</sup> |           |                      |
|--------------------|-------------------------------|-----------|----------------------|
|                    | ges. NaCl-Lösung              | Q-Lauge   | Bentonit Porenwasser |
| 25                 | 2,1 ± 0,4                     | 1,4 ± 0,4 | 2,3 ± 0,4            |
| 55                 | 1,9 ± 0,4                     | 2,9 ± 0,4 | 2,1 ± 0,4            |
| 80                 | 1,7 ± 0,4                     | 3,7 ± 0,4 | 1,9 ± 0,4            |

**Tabelle 39:** Temperaturabhängigkeit der Zuwachsrate der Deckschichtdicken (nicht rauigkeitskorrigiert) der Passivschichten des Zircaloy-4

### 7.2.5. Bestimmung der Deckschichtleitfähigkeit während der Schichtbildung

Die ermittelten Werte für die spezifische Leitfähigkeit der oxidischen Passivschichten, welche mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ermittelt wurden, sind in der Tabelle 40 für die verschiedenen Salzlauge zusammengefaßt.

| Elektrolyte            | Spezifische Leitfähigkeiten der Passivschichten<br>10 <sup>-13</sup> Ω <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> |           |        |
|------------------------|---|-----------|--------|
|                        | 25°C  | 55°C      | 80°C   |
| gesättigte NaCl-Lösung | 7,3 ± 0,5   | 8,2 ± 0,5 | 18 ± 3 |
| Q-Lauge                | 0,4 ± 0,1   | 0,9 ± 0,1 | 11 ± 1 |
| Bentonit Porenwasser   | 8,1 ± 0,5   | 9,1 ± 0,5 | 23 ± 3 |

**Tabelle 40:** Spezifische Leitfähigkeiten der sich bildenden Zircaloy-4-Passivschichten in verschiedenen Systemen

Die Leitfähigkeiten der Deckschichten sind mit Werten von einigen 10<sup>-13</sup> Ohm<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup> sehr gering.

Auch hier zeigt sich wie bei den Korrosionsuntersuchungen ein Unterschied der spezifischen Leitfähigkeiten in der Q-Lauge. Q-Lauge zeigt im Gegensatz zu Bentonit Porenwasser und gesättigter NaCl-Lösung eine um eine Zehnerpotenz geringere Leitfähigkeit, wohingegen die Unterschiede zwischen NaCl-Lösung und Bentonit Porenwasser im Größenbereich des Meßfehlers liegen und daher vernachlässigt werden können.

Da  $\text{ZrO}_2$ -Deckschichten Halbleiter sind, steigen erwartungsgemäß die spezifischen Leitfähigkeiten mit zunehmender Temperatur an.

### 7.3. Diskussion der Impedanzmessungen

Die Auswertungen mittels Impedanzmessungen bieten, wie bereits erwähnt, die Möglichkeit, zeitliche Veränderungen der oxidischen Deckschichten während der Einstellung des Freien Korrosionspotentials oder bei potentiostatischer Belastung zu verfolgen. Sie sind unter Zuhilfenahme eines einfachen Schaltbildes möglich, wobei die Größen Deckschichtwiderstand und Deckschichtkapazität zugänglich sind.

Im Gegensatz zur coulometrischen Schichtdickenbestimmung, die nur dann vorgenommen werden kann, wenn die gemessene Gesamtstromdichte ausschließlich auf den Schichtaufbau zurückzuführen ist, kann mit Hilfe der Impedanzspektroskopie die Dicke der oxidischen Deckschicht jederzeit bestimmt werden. Außerdem ist eine zeitliche Verfolgung charakteristischer Deckschichtparameter während der Einstellung des Freien Korrosionspotentials und während der Durchführung von Belastungsexperimenten möglich.

Die ermittelten Raten für das Schichtdickenwachstum für die Passivschichten des Zirkaloy-4 in den drei untersuchten Lösungen liegen zwischen  $1,4$  und  $3,7 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ , wobei die Deckschichten in gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung und Bentonit Porenwasser mit Zunahme der Temperatur abnehmen. In  $\text{Q}$ -Lauge nehmen die Deckschichten mit Ansteigen der Temperatur zu, was auf das Vorhandensein von  $\text{MgO}$  zurückzuführen ist, welches die Ausbildung einer stabileren Deckschicht begünstigt.

Die Auswertung von Impedanzspektren macht deutlich, daß die Korrosion des Werkstoffes von der spezifischen Leitfähigkeit der Passivschicht abhängig ist, denn bei hohen Korrosionsraten wurden auch gleichzeitig höhere spezifische Leitfähigkeiten gefunden.

Die spezifischen Leitfähigkeiten der oxidischen Deckschichten sind mit Werten um die  $10^{-13} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  in gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung und Bentonit Porenwasser sehr gering. Damit erklärt sich auch die hohe Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes. In  $\text{Q}$ -Lauge liegen die spezifischen Leitfähigkeiten sogar noch um eine Zehnerpotenz niedriger, also bei  $10^{-14} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Damit erweist sich Zirkaloy-4 in  $\text{Q}$ -Lauge bei höheren Temperaturen am stabilsten.