

Dipl.-Chem. Karen Schomberg, Düsseldorf

Wasserstoffpermeation durch Passiv- und Oxidschichten auf Eisen

Reihe **5**: Grund- und Werkstoffe

Nr. **454**

Inhalt

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Theoretische Grundlagen | 4 |
| 2.1 Das Eisen und seine Oxide | 4 |
| 2.1.1 Struktur der Oxide | 5 |
| 2.1.2 Elektrochemisches Verhalten | 8 |
| 2.1.2.1 Deckschichtdiagramm von Eisen | 9 |
| 2.1.2.2 Bildung von Lepidokrokit | 11 |
| 2.1.3 Vergleichende Tabelle physikalischer Eigenschaften | 13 |
| 2.2 Wasserstoffaufnahme, -löslichkeit und -diffusion | 13 |
| Diffusion | 13 |
| Löslichkeit | 15 |
| 2.2.1 Wechselwirkung des Wasserstoffs mit Gitterstörungen (Fehlstellen) im Eisen | 15 |
| 2.2.2 Wasserstoff im Eisen | 19 |
| 2.2.3 Wasserstoff in Eisenoxiden | 20 |
| 2.3 Die elektrochemische Permeationsmethode | 21 |
| 2.3.1 Die Eintrittsseite | 22 |
| 2.3.1.1 Beladung aus der Gasphase | 22 |
| 2.3.1.2 Elektrolytische Beladung | 23 |
| 2.3.2 Die Austrittsseite | 25 |
| 2.3.2.1 Palladiumschicht | 26 |
| 2.3.2.2 Passivschichten oder thermische Oxidschichten | 26 |
| 2.3.2.3 Palladium- und γ -FeOOH-Schichten | 26 |
| 2.3.3 Experimenteller Aufbau | 27 |
| 3. Präparation der Oxid- und Passivschichten | 30 |
| 3.1 Membranmaterial und Vorbehandlung | 30 |
| 3.2 Präparation der verschiedenen Passiv- und Oxidschichten und einer palladierten Oberfläche | 30 |
| 3.2.1 Palladium (Pd) | 31 |
| 3.2.2 Passivschichten | 32 |
| Ladungsmengenbestimmung | 33 |
| 3.2.2.1 Anodische Polarisation | 33 |
| 3.2.2.2 Chemisches Polieren | 37 |
| 3.2.3 Lepidokrokit | 39 |
| 3.2.4 Thermische Oxide | 40 |
| 3.3 Tabellarische Übersicht über die Erzeugung der Schichten | 43 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 4. | Ergebnisse | 44 |
| 4.1 | Passivschichten..... | 44 |
| 4.1.1 | Anodische Polarisation | 44 |
| | Anodisches Oxidwachstum..... | 44 |
| | Wasserstoffpermeation | 45 |
| | Einfluß des Anodenpotentials | 46 |
| 4.1.2 | Chemisches Polieren..... | 48 |
| | Anodisches Oxidwachstum..... | 48 |
| | Wasserstoffpermeation | 49 |
| | Einfluß des anodischen Potentials..... | 51 |
| | Dreiecksspannungsmethode und Deck- schichtdiagramme..... | 52 |
| | Redoxsystem..... | 54 |
| 4.2 | Lepidokrokite..... | 56 |
| 4.2.1 | Kinetik der Schichtbildung..... | 56 |
| 4.2.2 | Potentiodynamische Untersuchungen..... | 60 |
| | Deckschichtdiagramme | 60 |
| | Deckschichtdiagramme an Gold..... | 60 |
| | Deckschichtdiagramme an Pd..... | 62 |
| | Deckschichtdiagramme an palladiertem Eisen | 64 |
| | Zyklovoltammogramme mit Redoxsystem | 66 |
| 4.2.3 | Wasserstoffpermeation..... | 69 |
| | Wasserstoffpermeation durch Pd/ γ -FeOOH.... | 69 |
| | Wasserstoffpermeation durch Pd-Fe/ γ -FeOOH | 75 |
| | Gasphasenbeladung | 75 |
| | Elektrolytische Beladung | 77 |
| | Abschätzung der im γ -FeOOH verbliebenen Wasserstoffmenge | 81 |
| 4.2.4 | Aktivierungs-Analyse zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in einer Oxidschicht | 83 |
| 4.3 | Thermische Oxide | 86 |
| 4.3.1 | Wüstit | 86 |
| 4.3.1.1 | Potentiodynamische Untersuchungen..... | 86 |
| | Deckschichtdiagramme | 86 |
| | Zyklovoltammogramme mit Redoxsystem..... | 87 |
| 4.3.1.2 | Wasserstoffpermeation | 89 |
| | Gasphasenbeladung..... | 89 |
| | Betrachtung der Abhängigkeit vom Fehlord- nungsgrad Y | 92 |
| | Betrachtung der Abhängigkeit von der Wüstit- schichtdicke | 94 |
| | Abhängigkeit vom Anodenpotential bei Gas- phasenbeladung..... | 96 |

| | | |
|-------------------|---|------------|
| | Elektrolytische Beladung | 98 |
| | Abhängigkeit vom Anodenpotential bei elektrolytischer Beladung | 99 |
| | Durchtrittszeiten | 99 |
| 4.3.1.3 | Impedanzspektroskopische Messungen | 100 |
| 4.3.2 | Magnetit | 105 |
| 4.3.2.1 | Potentiodynamische Untersuchungen | 105 |
| | Deckschichtdiagramme | 105 |
| | Zyklovoltammogramme mit Redoxsystem | 106 |
| 4.3.2.2 | Wasserstoffpermeation | 107 |
| | Gasphasenbeladung | 107 |
| | Abhängigkeit vom anodischen Potential der Austrittsseite | 108 |
| | Elektrolytische Beladung | 109 |
| 4.4 | Vergleichende Übersicht über Daten zu den Oxid- und Passivschichten | 111 |
| 5. | Diskussion | 112 |
| 5.1 | Ergebnisse | 112 |
| 5.1.1 | Deckschichtdiagramme | 112 |
| 5.1.2 | Zyklovoltammogramme mit Redoxsystem | 113 |
| 5.1.3 | Wasserstoffpermeation | 113 |
| 5.1.4 | Abhängigkeit vom Anodenpotential | 115 |
| 5.2 | Theoretische Betrachtungen | 115 |
| 5.2.1 | Wasserstoff in kristallinen Oxiden | 115 |
| 5.2.2 | Struktur von Passivschichten | 116 |
| 5.2.3 | Modellvorstellungen zur Wasserstoffper- meation durch Passivschichten | 118 |
| 6. | Zusammenfassung | 121 |
| Anhang I: | | |
| | Abschätzung der Tunnelwahrscheinlichkeit für ein Elektron durch die cp-Schicht | 123 |
| Anhang II: | | |
| | Verwandte Hilfsmittel | 124 |
| | Literaturverzeichnis | 125 |