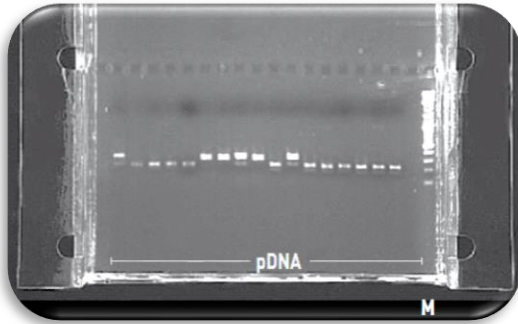


Agar-Gele als Elektrolyt für die Korrosionsdiagnostik - Eigenschaften und Besonderheiten -

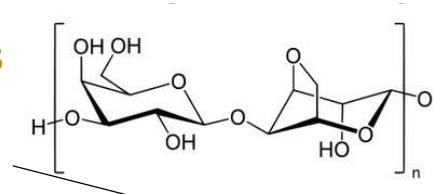
Dr.-Ing. Andreas Heyn

Magdeburg, 23.9.2021

Agar/Agarose – ein Gel-Bildner für besondere Zwecke

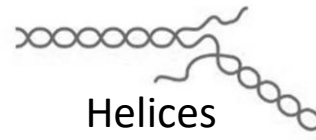


Hergestellt
aus Seegras
Agarose
 $C_{12}H_{18}O_9$



Pulver löst sich
in Wasser

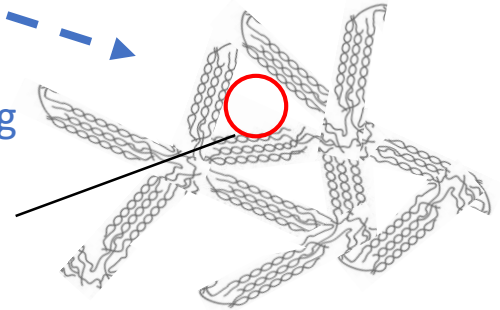
Aufheizen $> 90^\circ C$



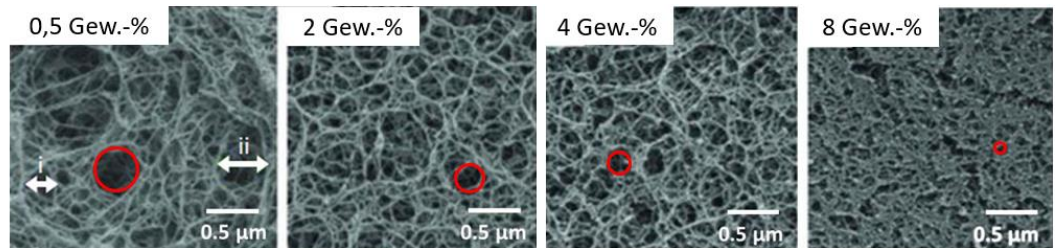
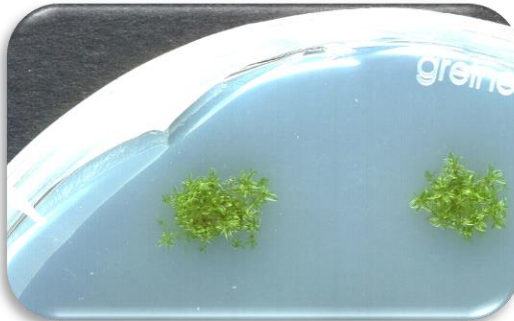
Helices

Abkühlen
→ Gelierung
 $< 60^\circ C$

Agarose-Netzwerk



Poren



Chou et al., Sensors (2012)

Was macht Agar-Gele interessant für Korrosionsstudien an Stelle von flüssigen Elektrolyten?

Korrosion nachstellen

Einstellen spezieller Medienbedingungen

Feststoffe mit Wasseranteil
in Kontakt mit Metallen

Baumaterialien
(Holz, Erdböden, Beton)

Biologische Gewebe/Knochen

Viskose Produkte (Lebensmittel)

Korrosions-Diagnostik

Elektrografische Korrosionsprüfung

Indikatoren im Gel für bestimmte Ionen (OH^- , H^+ , Fe^{2+})

Immobilisierung von Korrosions-/Reaktionsprodukten

→ Hohe Auflösung / Lokalisierung von Korrosionsstellen

Vereinfachung elektrochemischer Versuche

Immobilisierung des Versuchselektrolyten

Ankopplung des Gel-Elektrolyten an das Metall
über den Feuchtfilm des Gels

→ minimal-invasive elektrochemische Diagnostik
am "point-of-care" (Feldversuche)

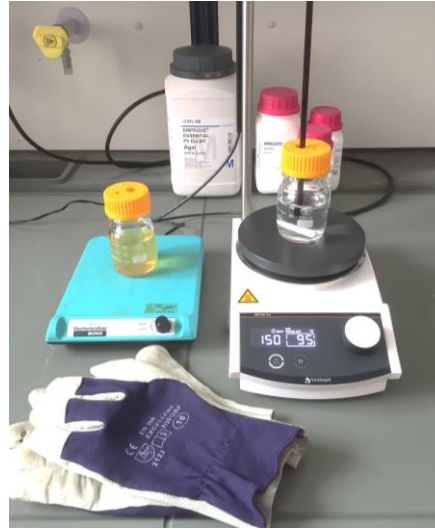
Welche Eigenschaften der Gele sind zu berücksichtigen?

- **Chemische Zusammensetzung** der Gel-Elektrolyte
(unter Beachtung der chemischen Zusammensetzung der Agar-Rohstoffe)
- Elektrolytische **Leitfähigkeit**, **Redox-Potential**, **pH-Wert**
- Mechanische **Stabilität** (bei Benutzung als Ankoppel-Elektrolyt in einem Sensor), **Dauerhaftigkeit**
- **Elektrolyt-Film** an der Gel- und Kontakt-Fläche
- **Transport** von korrosiven Spezies und von Korrosionsprodukten



Gel-Herstellung, Agar/Agarose-Inhaltsstoffe und deren Auswirkungen

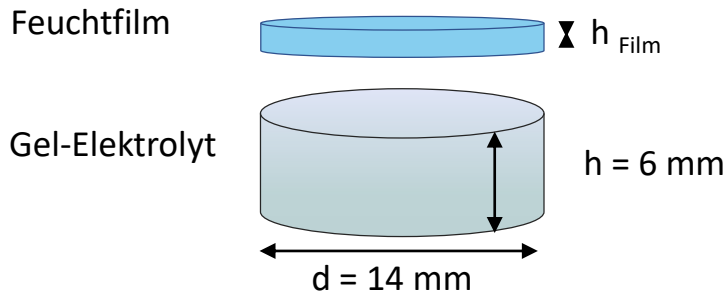
- Agar/Agarose in H₂O mischen
- rühren & heizen (95 °C)
- unter rühren abkühlen auf 65 °C
- Zugabe weiterer Substanzen
- Abgießen in Schalen
- Aufbewahren bei 5 °C
- Heraustrennen von Gel-Pads



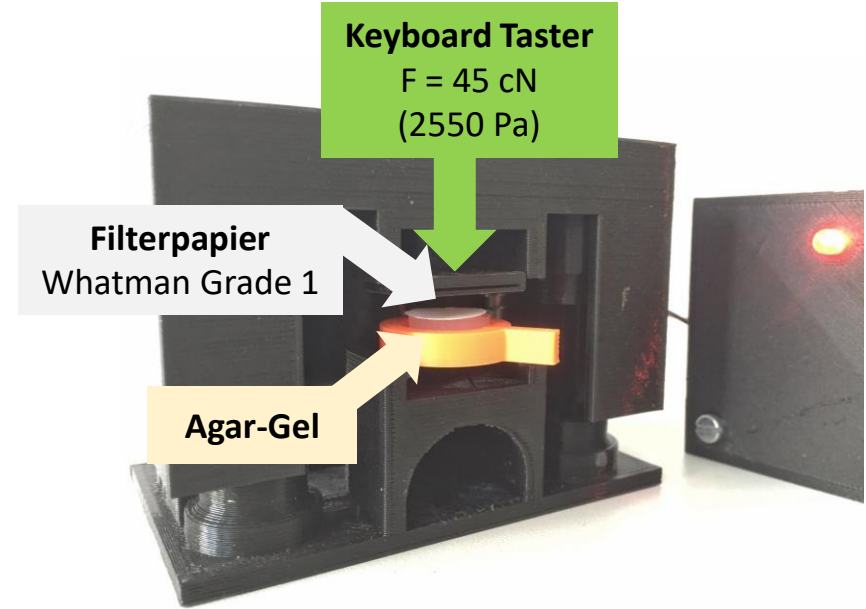
Agar-Typ	Cl ⁻ [ppm]	SO ₄ ²⁻ [ppm]	PO ₄ ³⁻ [ppm]	NO ₃ ⁻ [ppm]	γ 3% in H ₂ O [μS/cm]	pH	E _{Redox} 3% in H ₂ O [mV, NHE]	E _{Redox} 3% Gel, frisch [mV, NHE]	E _{Redox} 3% Gel, 3h alt [mV, NHE]
Agar Extra Pure (Merck, 2015)	176	25,3	73,5	3,7	406	7,7	483	382	462
Agar Empore Extra Pure (Merck, 2017)	50,3	9,7	0,7	0,7	233	7,6	539	414	472
Agarose Basic (AppliChem, 2017)	12,3	3,3	1,0	0,7	24,5	8,0	551	440	489

Preise (schwankend): Agar Extra Pure ≈ 200 €/kg Agarose Basic ≈ 400 €/kg

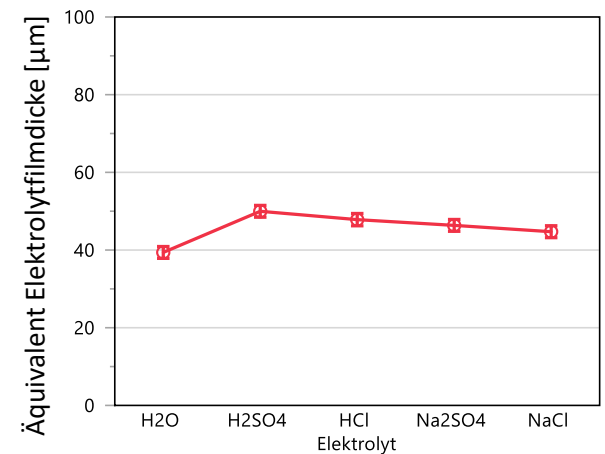
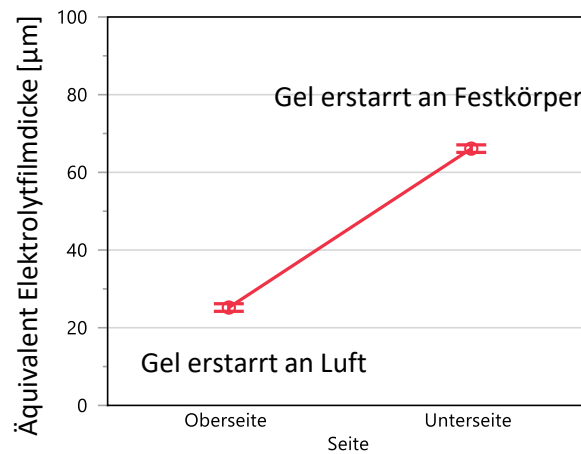
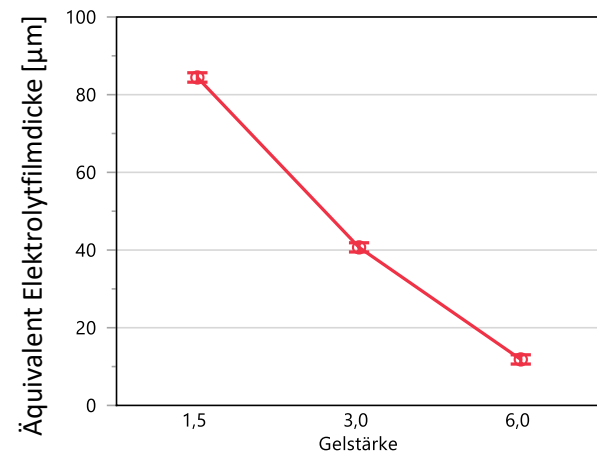
Elektrolytfilm an der Gel-Oberfläche – Bestimmung Volumen/Höhe



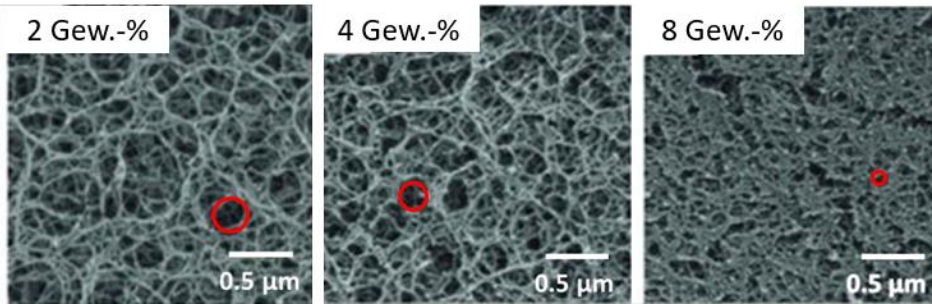
- Abzug des Feuchtfilms mittels Filterpapier
- Differenzwägung des Gels davor und danach



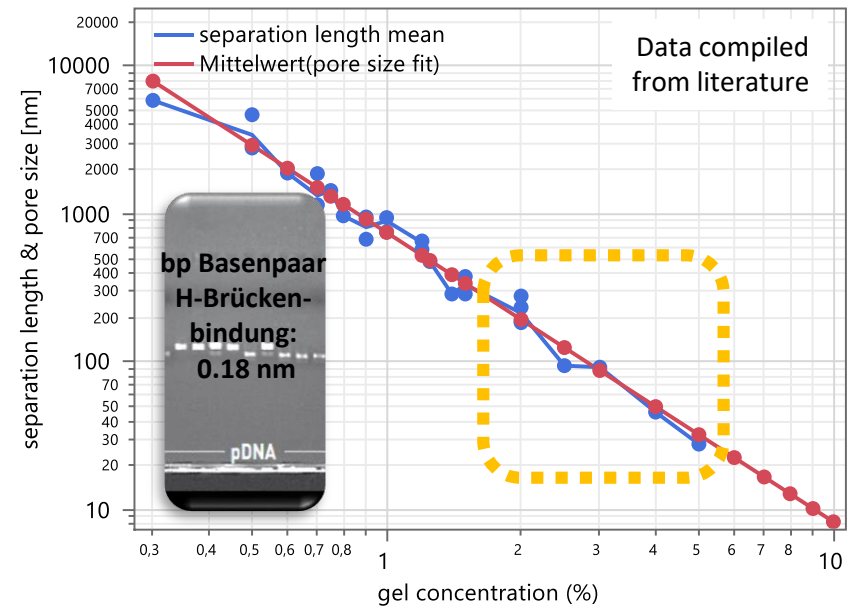
Ergebnisse einer Versuchsreihe mit 3 Gel-Stärken und verschiedenen Elektrolytzusätzen



Das Gel-Netzwerk bestimmt die meisten Gel-Eigenschaften

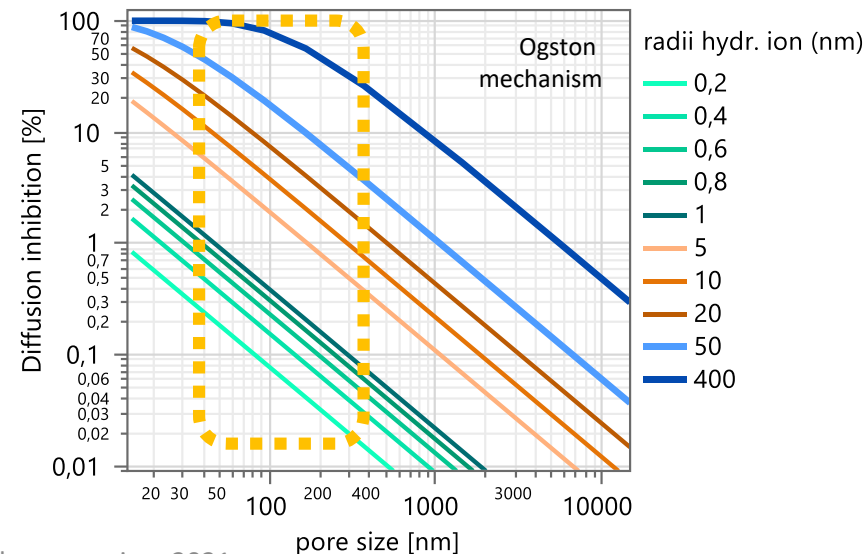


Chou et al., Sensors (2012)

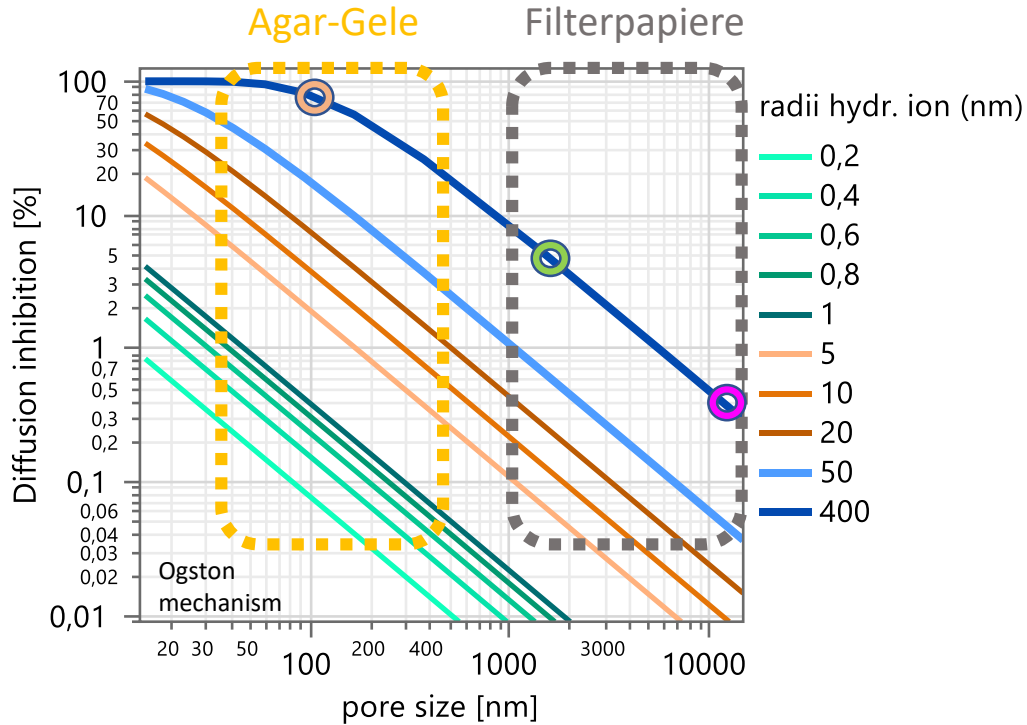


Einfluss auf:

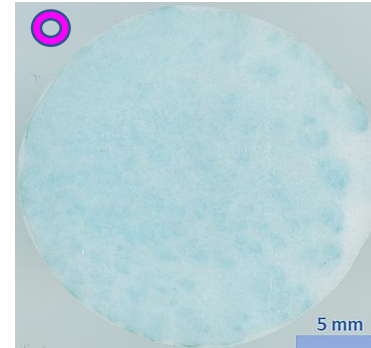
- Mechanische Eigenschaften (viskos-elastisch)
steifere Gele mit steigendem Agar-Gehalt
- Synärese und Elektrolytfilm an der Oberfläche
(sinkt mit steigendem Agar-Gehalt)
ca. 40 µm @ 3% Agar
- **Transport-Mechanismen im Gel**
(hydratisierte Ionen, Reaktionsprodukte, Gase)
Inhibierung der Beweglichkeit f. Materie > 5 nm



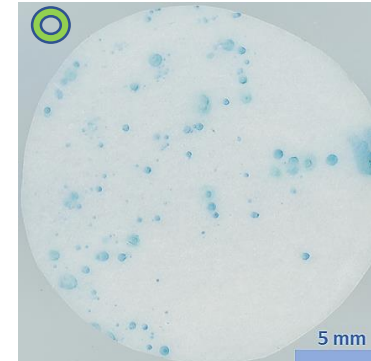
Vorteil von Gel-Elektrolyten bei elektrografischen Korrosionsversuchen



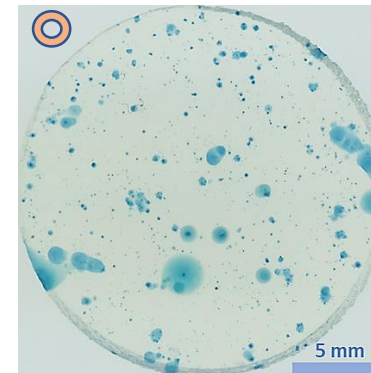
Beispiel: Prüfung von Phosphatschichten auf Stahlblechen



Filterpapier
15 µm Poren



Filterpapier
1,5 µm Poren

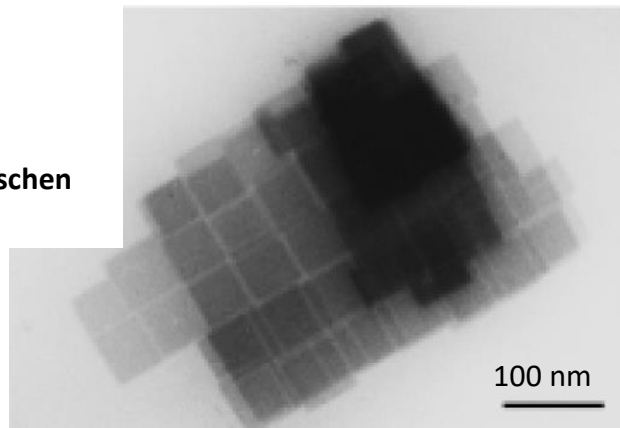


3 % Agar Gel
≈ 0,1 µm Poren

Kalium-Hexacyanoferrat $K_3[Fe(CN)_6]$:

- Indikator für Fe-ions
- bildet Berliner Blau
- Benutzt in elektrografischen Korrosionsversuchen

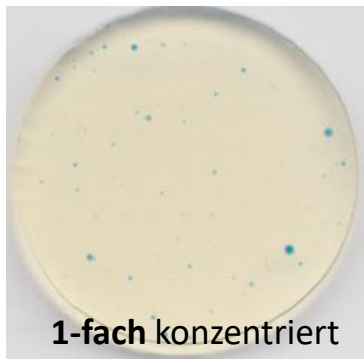
Vaucher, S.; Li, M.; Mann, S.:
Synthesis of Prussian Blue
Nanoparticles and Nanocrystal
Superlattices in Reverse
Microemulsions, Angew. Chem.
Int. Ed. 2000, 39: 1793-1796



Abtrocknung und Konzentrationserhalt – Vorteil Gel-Elektrolyt

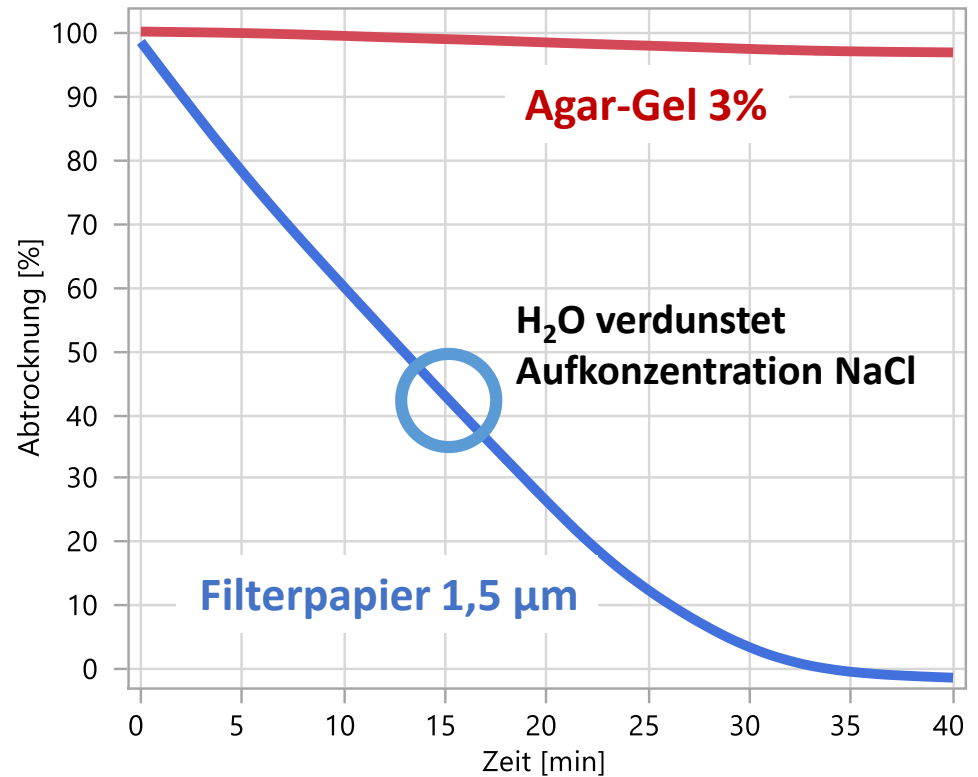
Gel-Pads vs. Filterpapier

KorroPad 1-fach und 3-fach auf 1.4301
Anzeigen nach 15 min



Keine Unterscheidung möglich

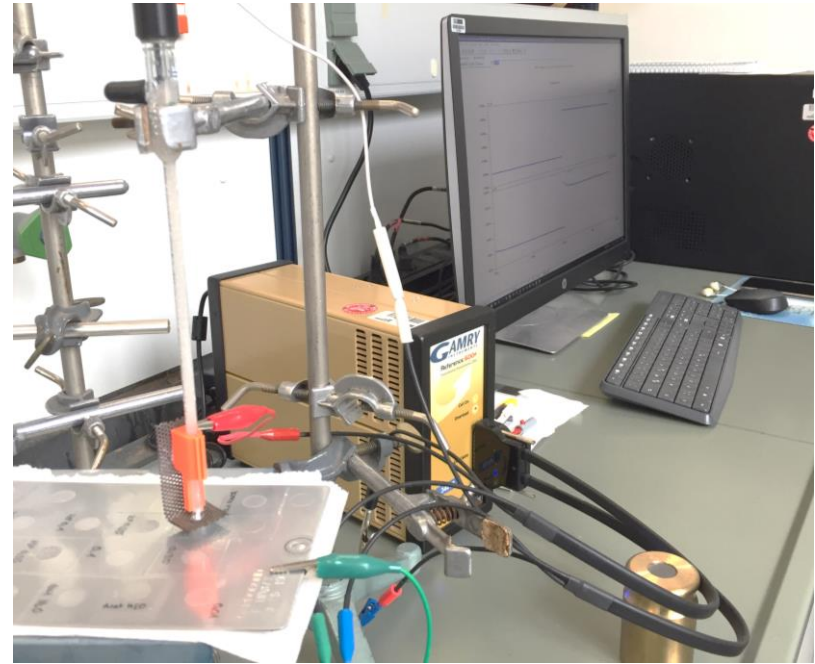
Messung der Abtrocknung (mittels Feinwaage)



Korrosionsverhalten verzinkter Stähle unter atmosph. Bedingungen



Auslagerungsstand am G50
HDG Gardobond, 20 μm Zink
Vorder- / Rückseite (überdacht)
TOW ca. 30 % + 5 % Regen



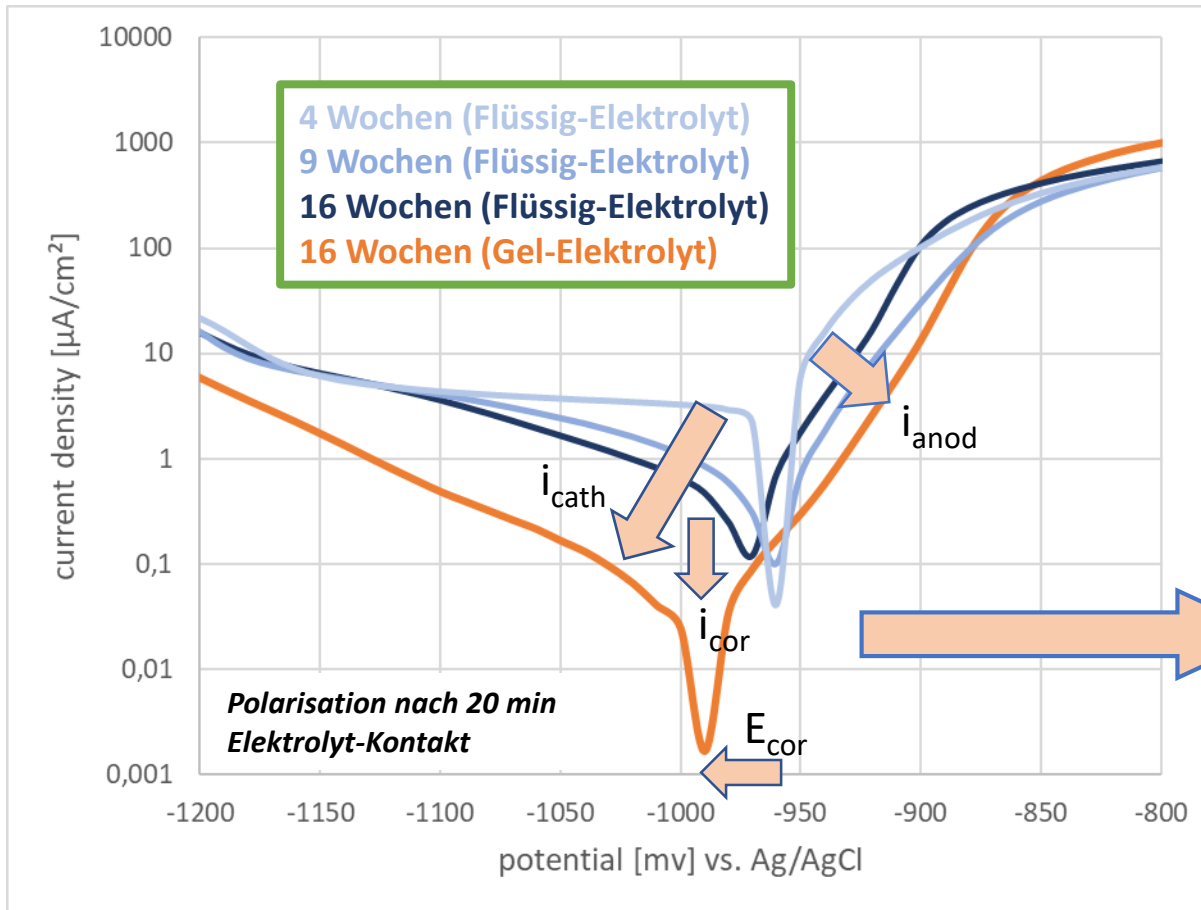
Elektrochemische Methoden

- **GalvaPuls** mit geringer i -Anregung
- EIS, volles Spektrum oder eine Frequenz
- **Polarisation** & Mott-Shottky

**Vergleich Gel-Flüssig, verschiedene Salze
und verschiedene Auslagerungen**



Was ist anders bei Gel-Elektrolyten? Polarisationskurven an HDG Stahl



Polarisationskurven an ausgelagerten (4, 9, 16 Wochen) verzinkten Stahlproben (HDG) mit Flüssig- und Gel-Elektrolyten (0,01 m Na_2SO_4)

Leicht unterdrückte i_{anod} mit Gelen

Stark unterdrückte i_{cath} mit Gelen

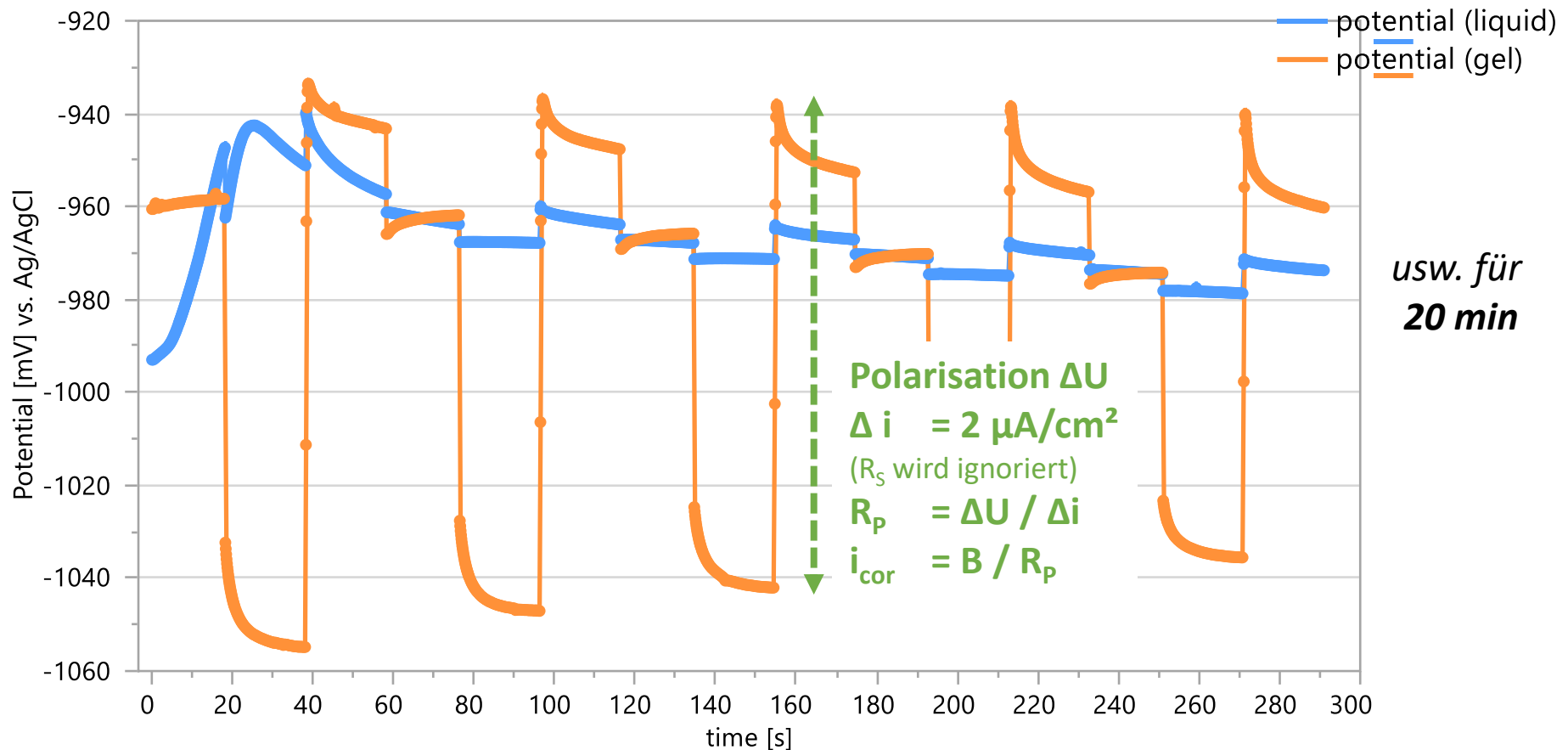
Stark unterdrückte i_{cor} und Leicht negatives E_{cor} mit Gelen

Signifikant veränderte elektrochemische Parameter, **offensichtlich weniger invasiv**, genaue Ursachen noch in Untersuchung (wahrscheinlich limitierter Stofftransport, z.B. O_2 ?)

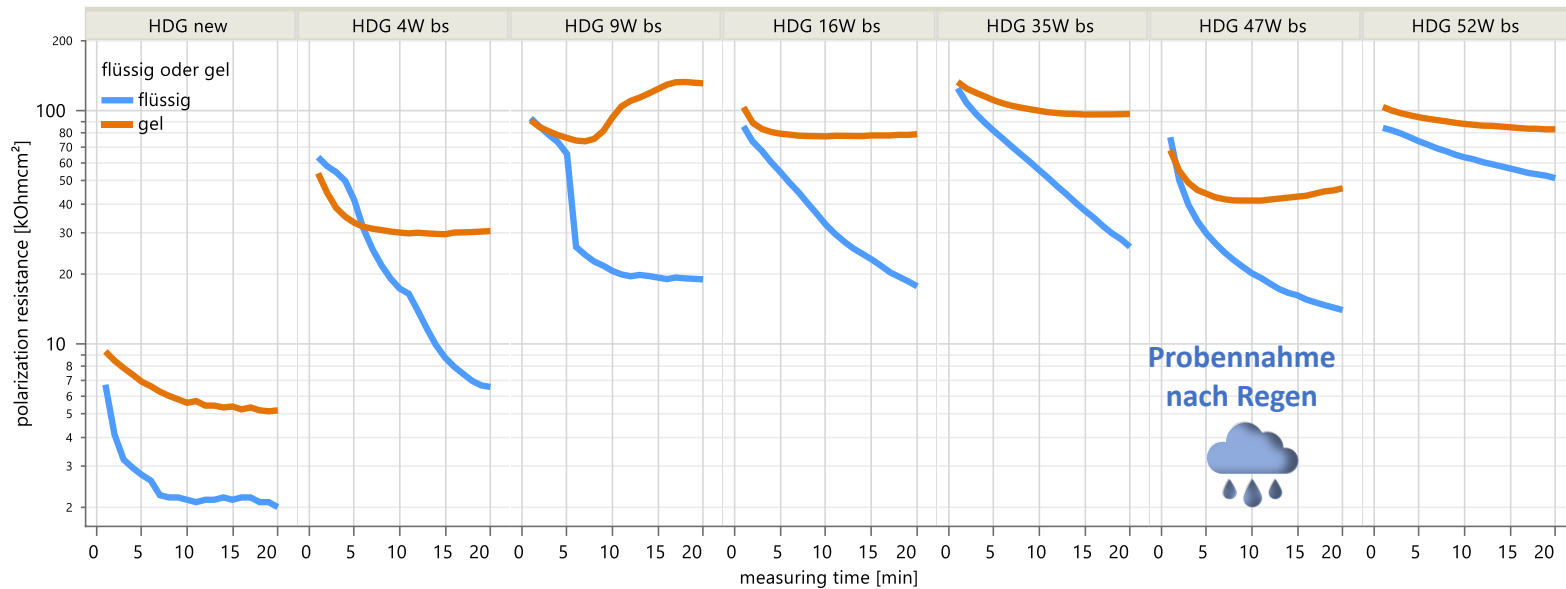
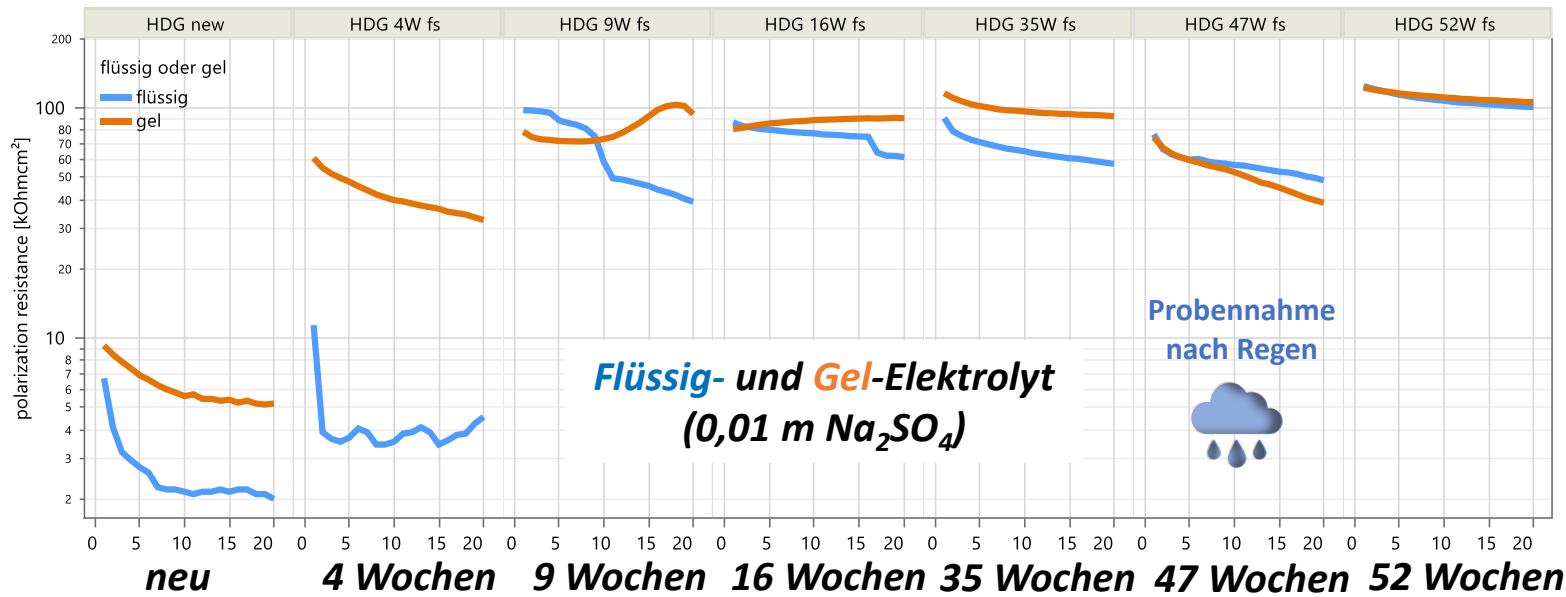
Minimal-invasive GalvaPuls-Technik zur Bestimmung des R_p

Vergleich Flüssig- und Gel-Elektrolyt (0,01 M Na_2SO_4), verzinkter Stahl (9 Wochen ausgelagert)

Messablauf eines Zyklus (20x): OCP (20 s) $-1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (20 s) $+1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (20 s)

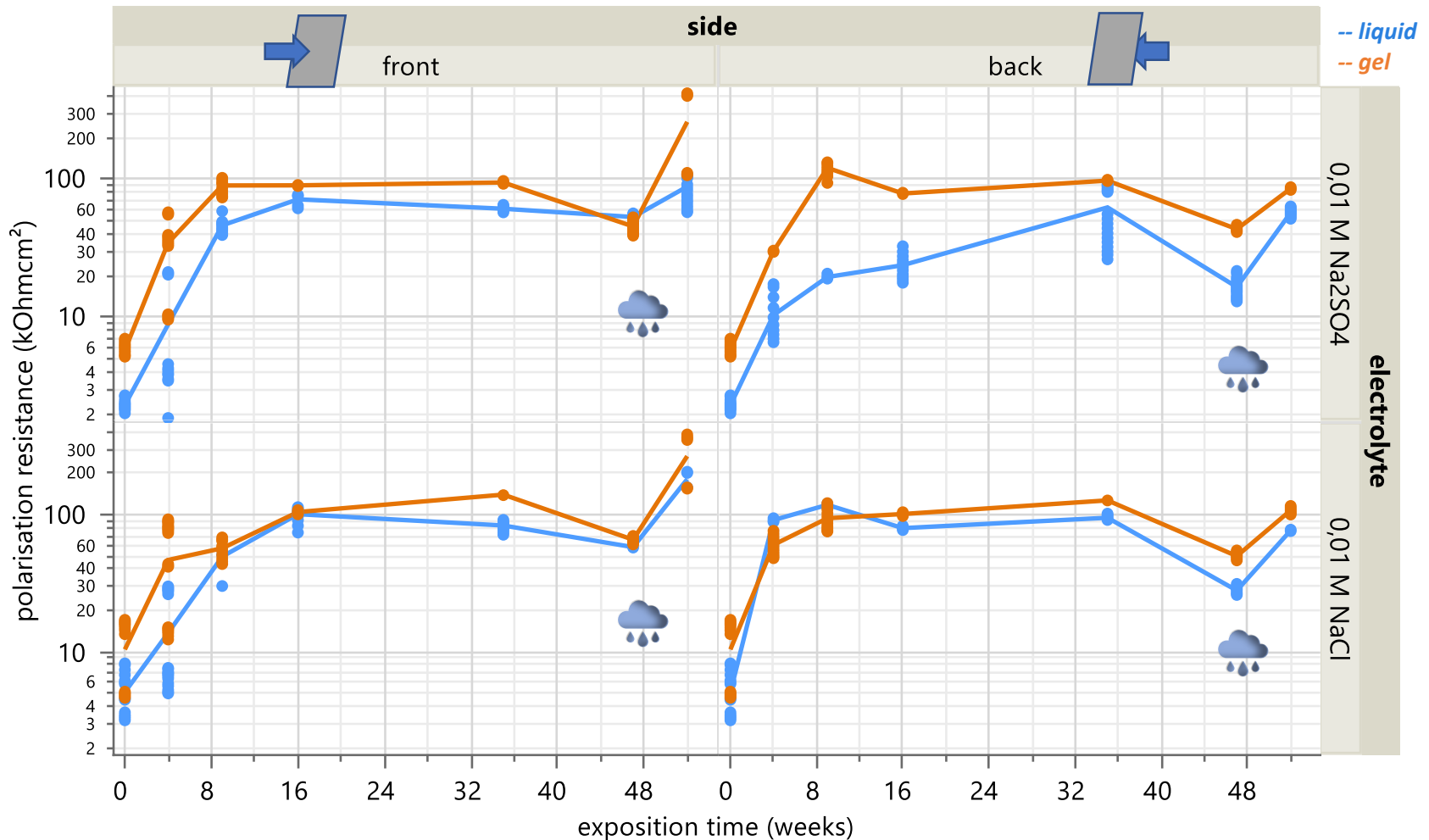


Bildung und Stabilität der Deckschicht bei verzinkten Stählen



Bildung und Stabilität der Deckschicht bei verzinkten Stählen

Flüssig- und Gel-Elektrolyte (0.01 M Na_2SO_4 and 0.01 M NaCl)



Korrelieren die elektrochemischen Kennwerte mit der Korrosions-Beständigkeit der verzinkten Stähle an der Atmosphäre?

Bestimmung des R_p der Proben
(z.B. mittels LPR, GalvaPuls, EIS)
nach Stabilisierungsphase (z.B. nach 1 Jahr)

Bestimmung von i_{cor} aus dem R_p

$$i_{cor} = B / R_p$$

Bestimmung von B aus b_a and b_c (Tafel-Parameter)

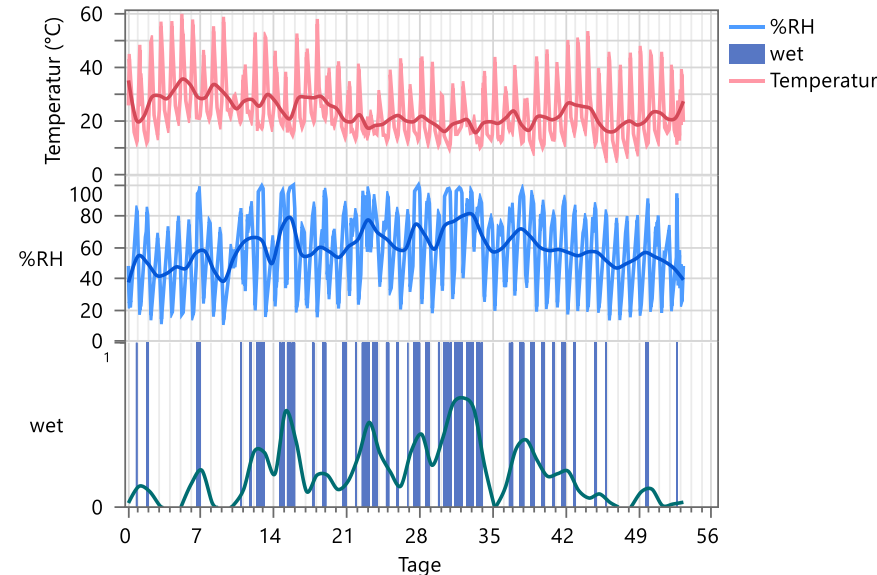
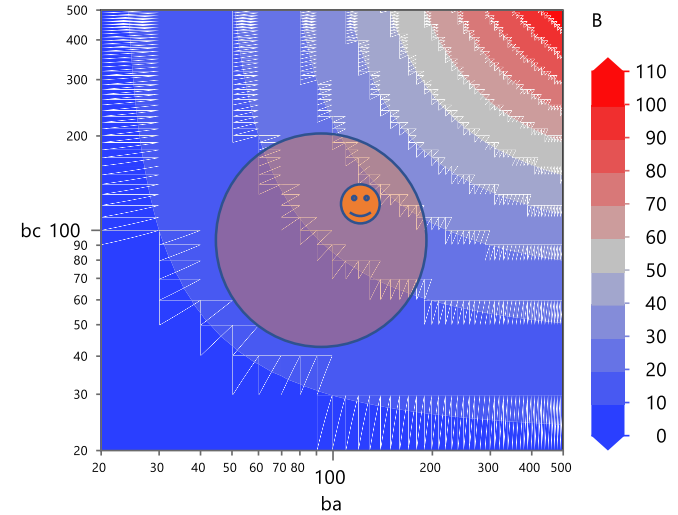
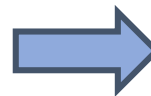
$$B = b_a * |b_c| / 2.303 * (b_a + |b_c|)$$

oder feste Werte für $B = 5 \dots 30 \text{ mV}$ (26 mV)
oder dynamischer B -Wert

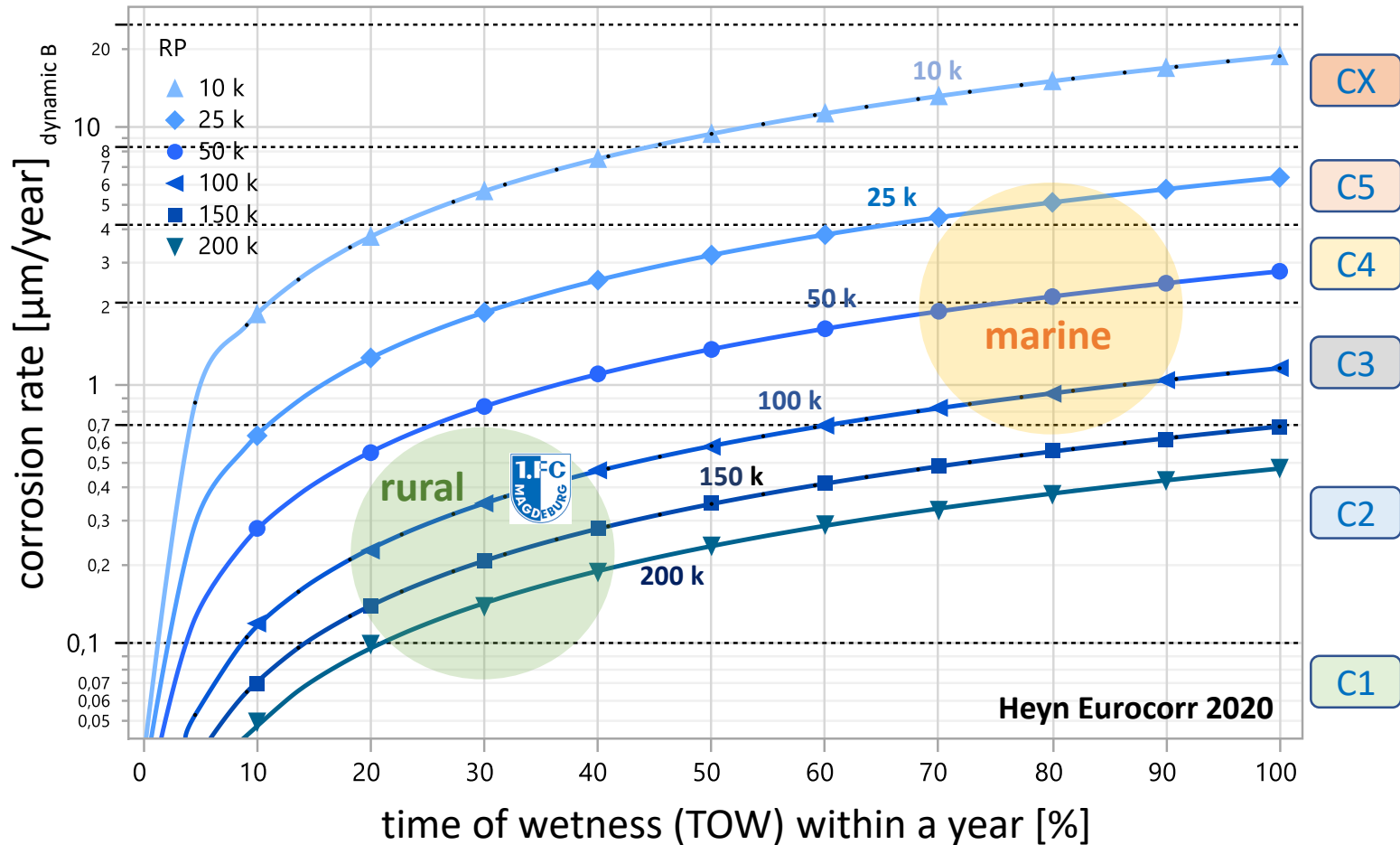
See: M Babutzka and A Heyn 2017 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **181** 012021

Bestimmung der Korrosions-Geschwindigkeit

aus i_{cor} und Faraday-Gesetz
und TOW aus Wetterdaten
(keine Feuchtigkeit = keine Korrosion)

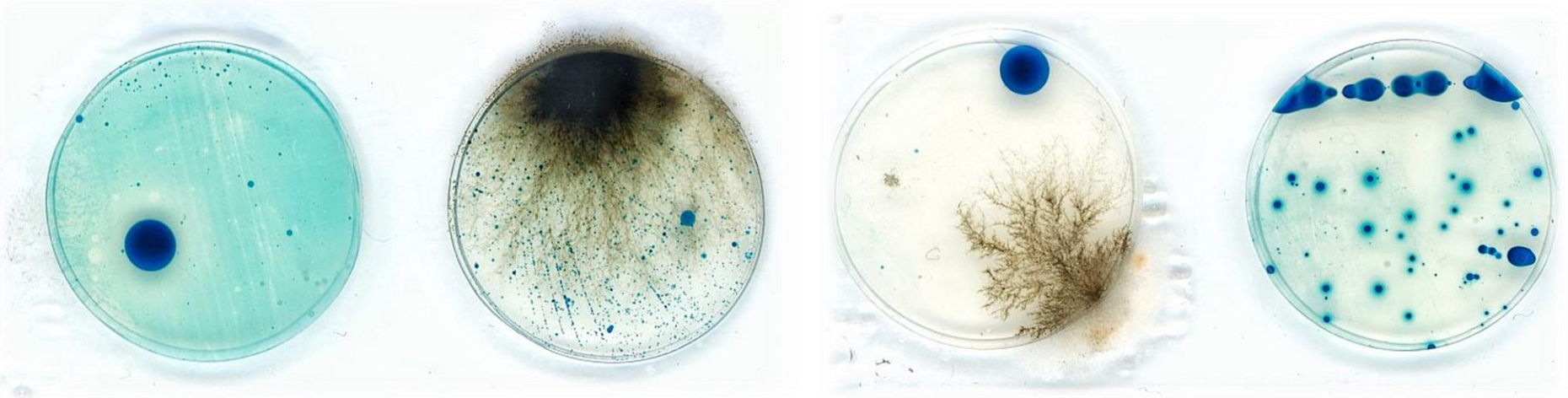


Representation des Zusammenhangs zwischen RP, TOW und Korrosionsraten bzw. Expositionsklassen (C1-CX)



Nachvollziehbare Ergebnisse für Auslagerung in Magdeburg (ländlich/C2) mit ca. 35 % TOW and 100 k Ωcm^2

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



The project "Agar-based gel-electrolytes for corrosion diagnostic " is funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) - project number 330472124



Students involved:

BSc. Christine Becker, OvGU
BSc. Marie Becker, OvGU
BSc. Ludwig Gropler, OvGU
BSc. Tuan Anh Nguyen, OvGU
BSc. Jessica Wolfinger, OvGU
BSc. Moritz Meist