

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **263 829 A1**

4(51) G 01 N 27/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 292 078 7 (22) 02.07.86 (44) 11.01.89

(71) Humboldt-Universität zu Berlin, Unter den Linden 6, Berlin, 1080, DD
(72) Ibendorf, Klaus, Dipl.-Ing.; Krysmann, Waldemar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Franzke, Bernd, Dipl.-Geologe;
Hinz, Albrecht, Dr.-Ing. Dipl.-Phys.; Schröter, Werner, Dr.-Ing., DD

(54) **Elektrochemische Meßzelle**

(57) Die Erfindung betrifft eine Meßzelle für die analytische elektrochemische Untersuchung metallischer und metalloider Festkörper zur Bestimmung stofflicher und technisch-technologischer Kenngrößen. Die Meßzelle besteht aus elektrisch nichtleitfähigem, chemisch resistentem Werkstoff zur Aufnahme eines wäßrigen Elektrolyten, wobei der Zellkörper nur die Bezugs- und die Gegenelektrode eines 3-Elektrodensystems enthält. Die als Arbeitselektrode geschaltete Untersuchungsprobe befindet sich dagegen völlig außerhalb der Zelle. Der Stoff- und Ladungsträgere Austausch erfolgt über eine bedingt permeable sensitive Wandung. Die Meßzelle ist als Prüfstift handhabbar und ermöglicht auf unkomplizierte Weise die Charakterisierung metallischer und metalloider Festkörper unabhängig von ihrer Größe und Gestalt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch:

1. Elektrochemische Meßzelle zur Untersuchung metallischer und metalloider Festkörper, bestehend aus elektrisch nichtleitfähigem, chemisch resistentem Werkstoff zur Verwendung wäßriger Elektrolyte, ausgelegt als 3-Elektrodensystem ohne Gasspüleinrichtung, **gekennzeichnet dadurch**, daß nur die Bezugselektrode (4) und die Gegenelektrode (5) im elektrolytgefüllten Zellenkörper (1) angeordnet sind, während sich die als Untersuchungsprobe geschaltete Arbeitselektrode (8) völlig außerhalb desselben befindet und der Stoff- und Ladungsträgere Austausch über eine bedingt permeable sensitive Wandung (2) erfolgt, welche die Zelle auslaufsicher verschließt und bei Berührung mit der Untersuchungsprobe deren Oberfläche mit Elektrolytflüssigkeit benetzt.
2. Elektrochemische Meßzelle nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die bedingt permeable sensitive Wandung (2) aus einem inerten, porösen nichtmetallisch-anorganischen oder organischen Material mit einer mittleren Porengröße zwischen 30 und 100 µm gefertigt ist.
3. Elektrochemische Meßzelle nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die bedingt permeable sensitive Wandung (2) zur Anpassung an die jeweilige Oberflächengeometrie der Untersuchungsprobe als geformtes oder formbares austauschbares Teil gestaltet, in ein als Stopfen ausgeführtes Rohrstück (3) eingelassen oder in ein plastisch formbares, insbesondere biegsames Schlauchstück gefaßt ist.
4. Elektrochemische Meßzelle nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die bedingt permeable sensitive Wandung (2) aus einer prismatischen Keramik- oder Glasfritte, einem natürlichen oder synthetischen Schwamm oder einem textilen Gebilde besteht und eine benetzte Meßfläche auf der Arbeitselektrode (8) zwischen 5 und 200 mm² bildet.
5. Elektrochemische Meßzelle nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Zellenkörper (1) als Rohr, das konzentrisch die Bezugselektrode (4) und die Gegenelektrode (5) sowie stirnseitig die bedingt permeable sensitive Wandung (2) aufnimmt, gestaltet und mit einem griffelartigen Mantel (6) umschlossen ist.
6. Elektrochemische Meßzelle nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die elektrische Kontaktierung der Untersuchungsprobe als Arbeitselektrode (8) gleichzeitig mit dem Aufsetzen der Zelle auf die Meßfläche durch ein metallisches Federelement (7) realisiert wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Meßzelle für analytische elektrochemische Untersuchung metallischer und metalloider Festkörper zur Bestimmung stofflicher und technisch-technologischer Kenngrößen. Die Meßzelle ist beispielsweise in Forschungseinrichtungen, insbesondere Werkstofflaboratorien, des weiteren zur Qualitätskontrolle von Produkten der metallverarbeitenden Industrie sowie zur Überwachung korrosiv beanspruchter Reaktoren und Gefäßsysteme anwendbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, metallische Werkstoffe vorwiegend im Rahmen von Untersuchungen zum Korrosionsverhalten elektrochemisch zu charakterisieren. Hierzu kommen zumeist Meßzellen zum Einsatz, in die das Untersuchungsmaterial als eingebettetes oder ummanteltes Probestück einzubringen ist. Das relativ große Elektrolytvolumen dieser Zellen erfordert eine Gasspüleinrichtung und macht entsprechend lange Spülzeiten notwendig. Des weiteren sind Meßzellen entwickelt worden, bei denen sich die Untersuchungsprobe teilweise außerhalb der Zelle befindet und die Probenoberfläche somit zu einem Teil der Zellenwandung wird. Das erfordert jedoch eine geeignete Abdichtung des Meßbereiches, um ein Austreten von Elektrolytflüssigkeit zu verhindern.

In der DE-OS 2524512 ist beispielsweise eine Vorrichtung zum Prüfen von Werkstoffen bezüglich ihrer Beständigkeit gegen korrodierend wirkende fließfähige Medien beschrieben, die aus einem kreiszylindrischen Gefäß besteht. Das Gefäß besitzt eine Öffnung mit Dichtwulst zur Aufnahme der Probe und Spannorgane zur Gewährleistung der Dichtheit.

Die in DE-OS 2654424 offengelegte Vorrichtung zum Prüfen anodisierter Oberflächen verfügt über eine Klemmzange mit zwei Backen, einen Dichtring zur Verhinderung des Ausfließens von Meßflüssigkeit und ein Vorratsgefäß mit beweglichem Kolben, aus dem die Elektrolytflüssigkeit in die Zelle gedrückt wird. Mit DD-WP 218185 A 1 wird eine Durchflußmeßzelle beansprucht, die drehbar gelagert ist und einen Arbeitsspalt besitzt, über dem eine prismatische Probe mittels Spannvorrichtung flüssigkeitsdicht fixiert wird.

Die genannten technischen Lösungen besitzen insbesondere deshalb Nachteile, weil sie stets bestimmte Anforderungen an die Geometrie der Untersuchungsprobe stellen und darüberhinaus bei einem Probenwechsel Maßnahmen zur Verhinderung des Auslaufens der Zelle erforderlich machen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine einfach aufgebaute Meßzelle zu entwickeln, die es auf schnelle und unkomplizierte Weise unter Verwendung einer relativ geringen Elektrolytmenge ermöglicht, metallische und metalloide Festkörper unabhängig von ihrer Größe und Gestalt elektrochemisch zu charakterisieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine elektrochemische Meßzelle konstruktiv so zu gestalten, daß an metallischen und metalloiden Festkörpern beliebiger Größe und Gestalt analytische Untersuchungen zur Bestimmung stofflicher und technischer Kenngrößen durchgeführt werden können.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine vorteilhaft stabförmig gestaltete Meßzelle aus elektrisch nichtleitfähigem, chemische resistentem Werkstoff zur Aufnahme eines kleinen Volumens wäßriger Elektrolytlösung ohne Gasspüleinrichtung verwendet wird, wobei der als Rohr ausgebildete elektrolytgefüllte Zellenkörper nur die konzentrisch angeordnete Bezugselektrode und die Gegenelektrode eines 3-Elektrodensystems enthält. Die als Arbeitselektrode geschaltete Untersuchungsprobe hingegen befindet sich völlig außerhalb der Zelle. Der Stoff- und Ladungsträgeraustausch erfolgt über eine bedingt permeable sensitive Wandung, die die Zelle auslaufsicher verschließt und nur bei Berührung mit der Untersuchungsprobe deren Oberfläche in definierter Größe mit Elektrolytflüssigkeit benetzt.

Die sensitive Wandung ist stirnseitig angeordnet und zur Anpassung an die jeweilige Oberflächengeometrie der Probe als austauschbares, entsprechend der Meßaufgabe geformtes oder formbares Teil gestaltet. Sie besteht aus einem porösen nichtmetallisch-anorganischen oder organischen inerten Material, wie einer Glas- bzw. Keramikfritte, einem textilen bzw. polymeren Gebilde oder anderen porösen Stoffen, die starr oder schwammartig flexibel sind.

Die sensitive Wandung bildet zur Untersuchungsprobe eine Kontaktfläche, deren günstige Größe zwischen 5 und 200 mm² liegt. Zweckmäßig ist, das poröse Material in ein stopfenartiges Rohrstück oder in ein versteiftes, plastisch formbares, insbesondere biegsames Schlauchstück zu fassen.

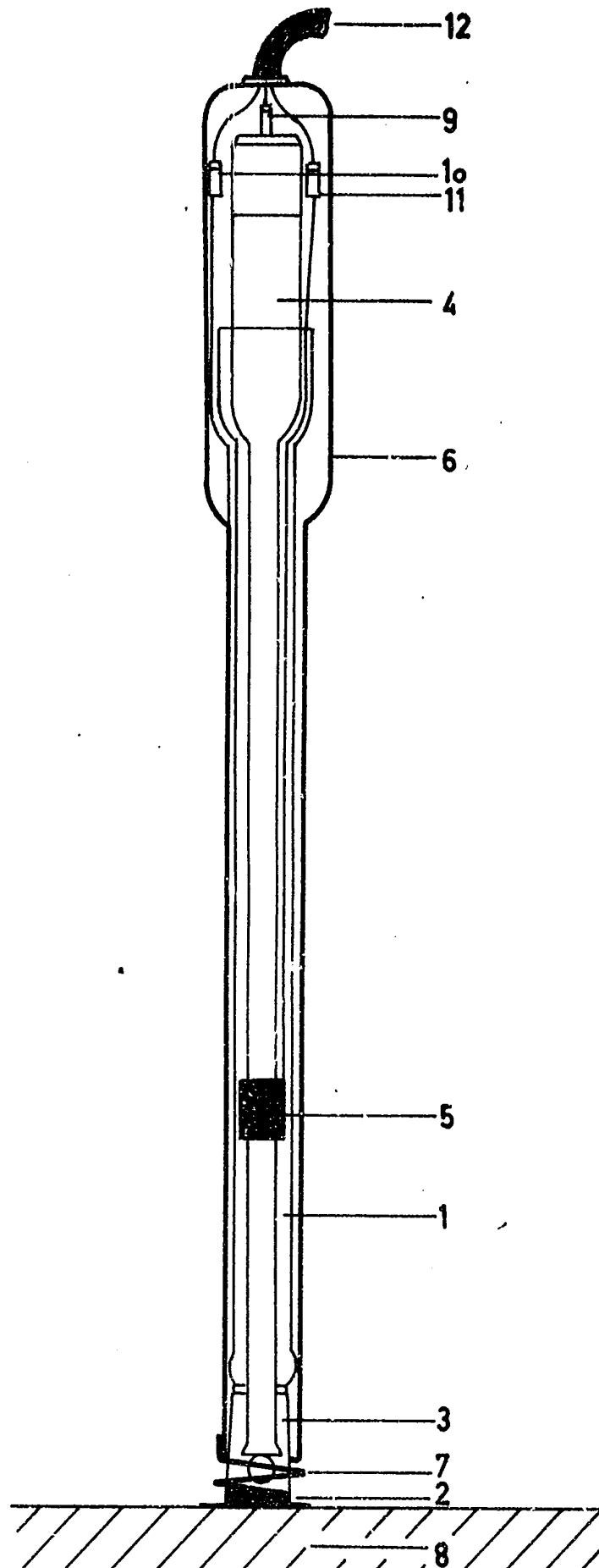
Der Zellenkörper ist mit einem griffelartigen Mantel umschlossen und die elektrische Kontaktierung der Untersuchungsprobe wird gleichzeitig mit dem Aufsetzen der Zelle auf die Meßfläche durch ein metallisches Federelement realisiert. Dadurch ist die Meßzelle als Prüfstift handhabbar, mit dem sich an jeder beliebigen Stelle eines Festkörpers elektrochemische Untersuchungen durchführen lassen.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß der elektrolytgefüllte Zellenkörper patronenartig in den Griffel eingesetzt wird, um so auf einfache Weise einen Elektrolytwechsel vorzunehmen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, für die elektrische Verbindung zu den peripheren Steuer-, Meß- und Registriergeräten ein flexibles Kabel zu verwenden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäße elektrochemische Meßzelle. An der unteren Stirnseite des rohrförmig ausgebildeten, elektrolytgefüllten Glas-Zellenkörper 1 ist mittels Schlißverbindung die als bedingt permeable sensitive Wandung fungierende Glasfritte 2 angebracht, die in ein stopfenförmig ausgebildetes Glas-Rohrstück 3 gefaßt ist, einen mittleren Porendurchmesser von 60 µm und eine Kontaktfläche von 100 mm² besitzt. In die gegenüberliegende Seite des Zellenkörpers ist die als Bezugselektrode verwendete handelsübliche gesättigte Kalomelektrode 4 flüssigkeitsdicht eingeführt. Der Stromschlüssel der Bezugselektrode reicht bis unmittelbar an die Glasfritte heran. Die Platin-Gegenelektrode 5 ist ringförmig um den Stromschlüssel angeordnet. Der Zellenkörper ist mit einem zerlegbaren griffelartigen Mantel 6 umschlossen. Das Griffoberteil besteht aus PVC und das Unterteil ist aus korrosionsbeständigem Cr-Ni-Stahl gefertigt. Ebenfalls aus Cr-Ni-Stahl besteht das metallische Federelement 7, das als Schraubenfeder ausgeführt ist, eine stoffschlüssige Verbindung mit dem unteren Griffteil besitzt und den elektrischen Kontakt zur Arbeitselektrode 8 als Untersuchungsprobe herstellt. Der elektrische Anschluß der Bezugs-, Gegen- und Arbeitselektrode an die peripheren Steuer-, Meß- und Registriergeräte wird über die Steckverbindungen 9, 10 und 11 sowie über das 3-adrige flexible Kabel 12 realisiert.



Figur 1