

# Varianten der elektrochemischen Permeationsmessung

September 2026

## ■ ABSTRACT

Die elektrochemische Wasserstoffpermeationsmessung nach dem Devanathan-Stachurski-Prinzip (EN ISO 17081:2014, ASTM G148) bestimmt Wasserstoffaufnahme und -transport in Metallen anhand des Oxidationsstroms auf der permeationsabgewandten Probenseite. Diese Application Note stellt drei gängige Varianten der elektrochemischen Permeationsmessung vor (unbeschichtete Probe, Pd-beschichtete Probe mit kathodischer Beladung, Pd-beschichtete Probe mit saurer Beladung), zeigt charakteristische Messkurven aus der Praxis und beschreibt den Aufbau sowie die softwareseitige Durchführung mit zwei IPS-Systemen unterschiedlicher Leistungsklasse (PguTouch-H2 und PGU-OEM-H2).

## ■ HINTERGRUND

Bei der elektrochemischen Wasserstoffpermeation wird ein Metall (vorzugsweise Stahl) beladen, entweder kathodisch durch elektrischen Strom oder chemisch durch Säure. Bei der Beladung entstehen H<sup>+</sup>-Protonen, die als adsorbiertes Wasserstoffatom an der Metalloberfläche anhaften. Ein Teil dringt in das Metall ein, ein Teil rekombiniert zu H<sub>2</sub>-Gas und entweicht. Auf der gegenüberliegenden (Oxidations-)Seite der Probe wird der eindringende, atomar gelösten Wasserstoff wieder oxidiert; der gemessene Strom ist ein direktes Maß für den Permeationsfluss.

Drei Varianten sind gebräuchlich:

1. **Unbeschichtete Probe, kathodische Beladung:** entspricht dem realen Verhalten am nächsten, liefert aber ein sehr kleines, störanfälliges Messsignal (idealerweise im Faradaykäfig messen).
2. **Probe mit einseitiger Palladiumbeschichtung auf der Oxidationsseite, kathodische Beladung:** Palladium wirkt als Katalysator für den Austritt der H-Atome, deutlich kürzere Entladezeit (ca. 10 min bis < 1 µA bei Normalstahl) und besser auswertbares Signal; die in der Praxis am häufigsten verwendete Methode.
3. **Pd-beschichtete Probe, saure Beladung (statt kathodisch):** relevant z. B. für die Beurteilung von Beizprozessen, ggf. unter Einsatz von Inhibitoren zur Reduktion der Wasserstoffbildung.

Allen drei Varianten gemeinsam ist der charakteristische Kurvenverlauf: Zu Messbeginn sinkt der Ruhestrom (Hintergrundstrom) ab; erst wenn dieser hinreichend niedrig ist (Richtwert < 1 µA bei unlegiertem Stahl, ggf. nA-Bereich bei höher legierten Stählen), liefert die anschließende Beladung ein auswertbares Signal. Der Stromanstieg nach Beladungsbeginn zeigt zunächst die Besetzung freier Gitterplätze im Metall (Versprödungsphase). Nach deren Sättigung stellt sich ein konstanter bzw. leicht fallender, näherungsweise zum Beladestrom proportionaler Strom ein.

## ■ VERSUCHSAUFBAU UND DURCHFÜHRUNG

|                                                            | Parameter                                                                                                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Elektrolyt Oxidationsseite                                 | 0,1–1 molare NaOH-Lösung (unterdrückt Korrosionsstrom auch bei unbeschichteter Probe)                                                                                                                      |
| Elektrolyt Beladeseite                                     | 0,1–1 molare NaCl-Lösung                                                                                                                                                                                   |
| Probenmaterial (Einstieg)                                  | Stahlblech, Dicke 0,05–0,1 mm                                                                                                                                                                              |
| Beladestrom (Beispiel Abb. 3, unbeschichtet)               | –5 mA (Stromdichte-Beispiel Software: $-50 \text{ A/m}^2$ bei $1 \text{ cm}^2$ Probenfläche = –5 mA)                                                                                                       |
| Beladestrom-Stufen (Beispiel Abb. 4, Pd-beschichtet)       | –5 / –10 / –20 / –40 mA                                                                                                                                                                                    |
| Sollwert Oxidationsseite (Potentiostat, Holdvalue)         | 350 mV                                                                                                                                                                                                     |
| Laufzeit Beladeseite (Galvanostat)                         | 30 min (verlängerbar, um vorzeitige Abschaltung zu vermeiden)                                                                                                                                              |
| Laufzeit Oxidationsseite (Potentiostat)                    | 100 h (jederzeit manuell stoppbar)                                                                                                                                                                         |
| Abklingzeit Hintergrundstrom bis $< 1 \mu\text{A}$         | ca. 10 min (Pd-beschichtet, Normalstahl) bzw. deutlich länger (unbeschichtet, abhängig von Ausgas-Vorbehandlung)                                                                                           |
| Verzögerung bis erkennbarer Stromanstieg nach Beladebeginn | 3–5 min                                                                                                                                                                                                    |
| Software                                                   | EcmWin, zweifach gestartet (eine Instanz je Potentiostat), Methode „Holdvalue“ (manuell/interaktiv) oder „H2-App“ (automatisierte, zyklische Messung mit gegenseitiger Kommunikation der beiden Instanzen) |

Beide Potentiostaten werden über einen Switch mit einem Messrechner verbunden. Die Software EcmWin wird zweimal gestartet, je eine Instanz pro Gerät, und darin jeweils der Messdialog geöffnet (Abb. 1). Das Experiment lässt sich zunächst interaktiv betreiben: Die linke Instanz steuert die Beladeseite im galvanostatischen Betrieb (Methode „Holdvalue“, Sollwert z. B.  $-50 \text{ A/m}^2$  entsprechend –5 mA bei  $1 \text{ cm}^2$  Probenfläche, Laufzeit 30 min), die rechte Instanz die Oxidationsseite im potentiostatischen Betrieb (Methode „Holdvalue“, Sollwert 350 mV, Laufzeit 100 h). Beide Sollwertfenster können während der Messung geöffnet bleiben. Die Werte lassen sich laufend anpassen.

Zur Durchführung wird zunächst die Messung auf der Oxidationsseite gestartet; die Stromkurve beginnt typischerweise bei 50–100  $\mu\text{A}$  und klingt ab. Sinkt der Strom unter  $1 \mu\text{A}$ , wird die Beladung per Start-Button zugeschaltet. Nach wenigen Minuten sollte der Oxidationsstrom ansteigen, sich abflachen und schließlich in eine Gerade oder einen leichten Abfall übergehen. An diesem Punkt kann die Beladung gestoppt werden. Dieser Zyklus lässt sich beliebig oft manuell wiederholen, um das Verhalten der Probe zu charakterisieren.

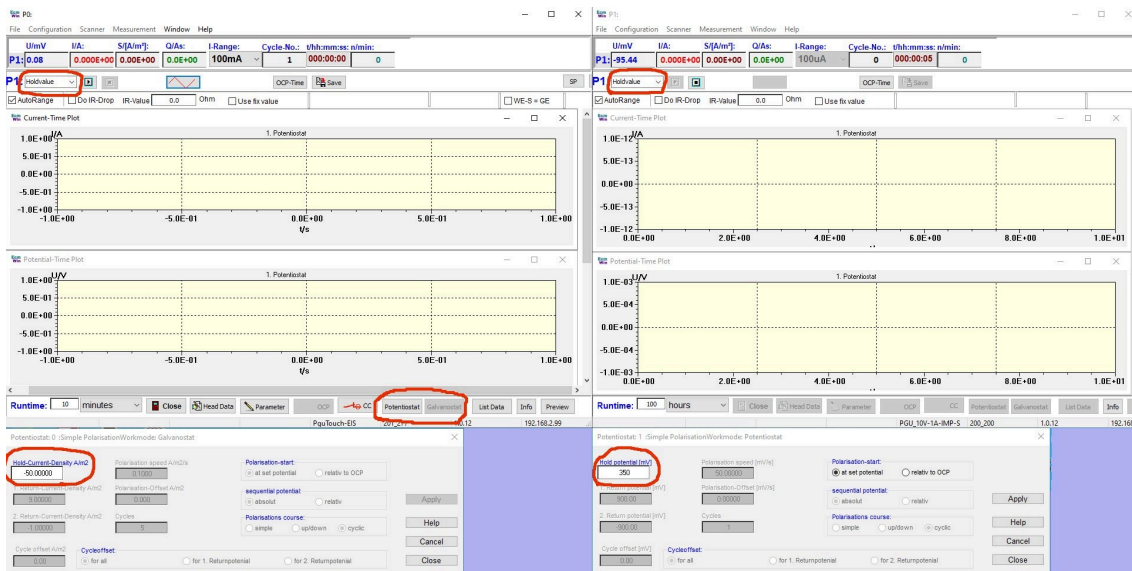


Abb. 1: Start der Software EcmWin

Für eine vollautomatisierte Messreihe wird auf der Oxidationsseite die Methode auf „H2-App“ umgestellt (Abb. 2). Die Beladeseite wechselt daraufhin automatisch in denselben Modus, und beide Instanzen kommunizieren direkt miteinander. Im zugehörigen Eingabefenster werden der Beladestrom, die Anzahl der Wiederholungszyklen sowie die Stromgrenzen für die Oxidationsseite festgelegt: Die untere Grenze löst die Umschaltung auf Beladen aus, die obere die Abschaltung der Beladung. Jede Grenze kann zusätzlich über  $dI/dt$  oder eine Zeitbedingung abgesichert werden. Sind mehrere Kriterien aktiv, müssen alle erfüllt sein, bevor die Software in den nächsten Prozessschritt wechselt. So lässt sich der gesamte Belade-/Entlade-Zyklus automatisiert und reproduzierbar wiederholen.

Die Messwerte werden im ASCII-Format gespeichert und stehen nach Abschluss des Experiments zur Auswertung zur Verfügung. Während der Messung berechnet die Software fortlaufend die umgesetzte Ladungsmenge. Diese kann nach jedem Zyklusabschnitt zurückgesetzt werden, die jeweiligen Endwerte werden in der zugehörigen Headerdatei abgelegt.

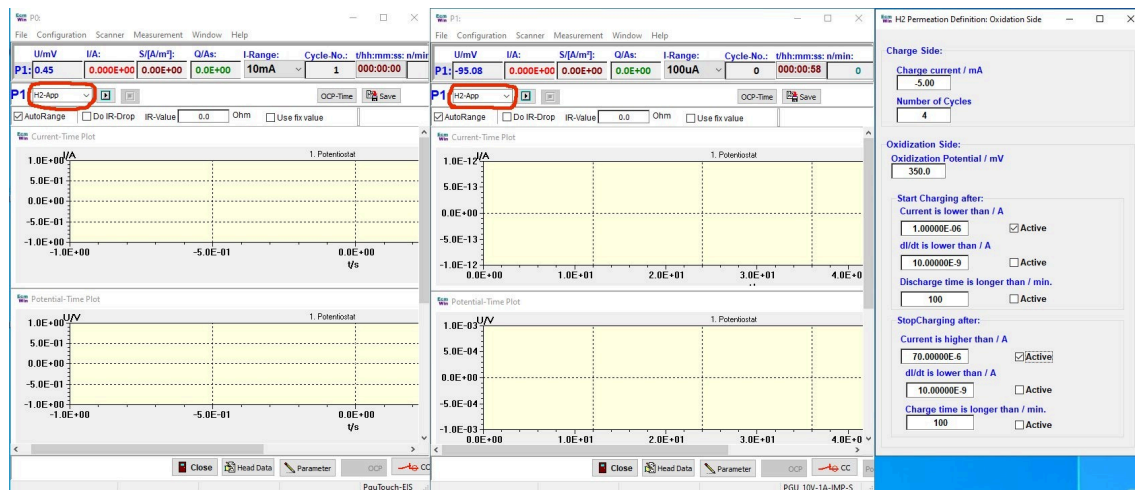


Abb. 2: Kommunikation der beiden EcmWin Anwendungen

## ■ ERGEBNISSE

Abb. 3 zeigt den Oxidationsstrom an einer unbeschichteten Stahlprobe. Ohne Pd-Katalysator bleibt der Signalhub bei Beladung klein (Anstieg mit  $-5\text{ mA}$  Beladestrom auf lediglich  $1,5\text{--}2\text{ }\mu\text{A}$ ) und ist im verrauschten Kurvenverlauf nur bei genauer Betrachtung von der Nulllinie zu unterscheiden. Das unterstreicht, warum diese Variante eine störungsarme Messumgebung (Faradaykäfig) voraussetzt.

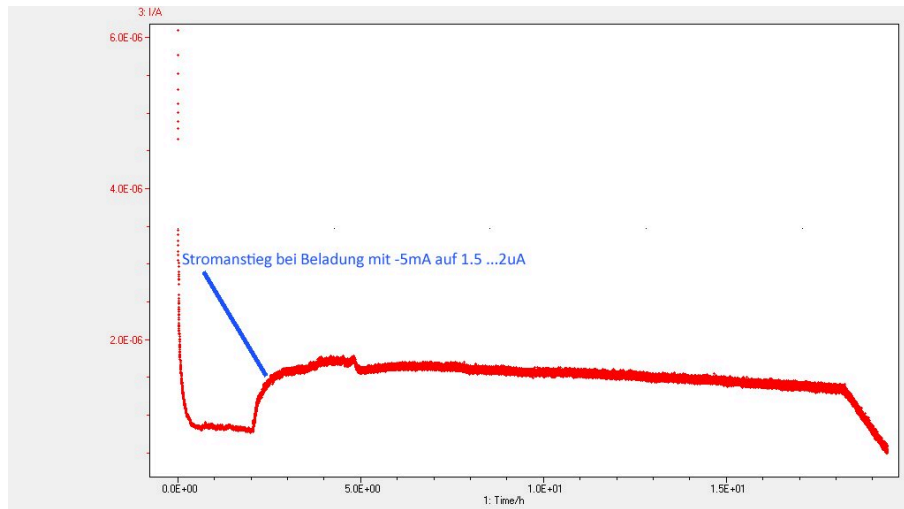


**Abb. 3:** Messung des Stromes auf der Oxidationsseite einer unbeschichteten Stahlprobe

Abb. 4 zeigt dieselbe Messung an einer Pd-beschichteten Probe mit stufenweise erhöhtem Beladestrom ( $-5 / -10 / -20 / -40\text{ mA}$ ). Der Oxidationsstrom folgt jeder Stufe deutlich schneller und mit größerem Hub als bei der unbeschichteten Probe. Dies ist ein sichtbarer Beleg für die katalytische Wirkung der Pd-Schicht. Mit jeder weiteren Stromstufe reagiert die Kurve zügiger, da die freien Gitterplätze im Metall zunehmend besetzt sind und weniger H-Atome im Stahl zurückgehalten werden.

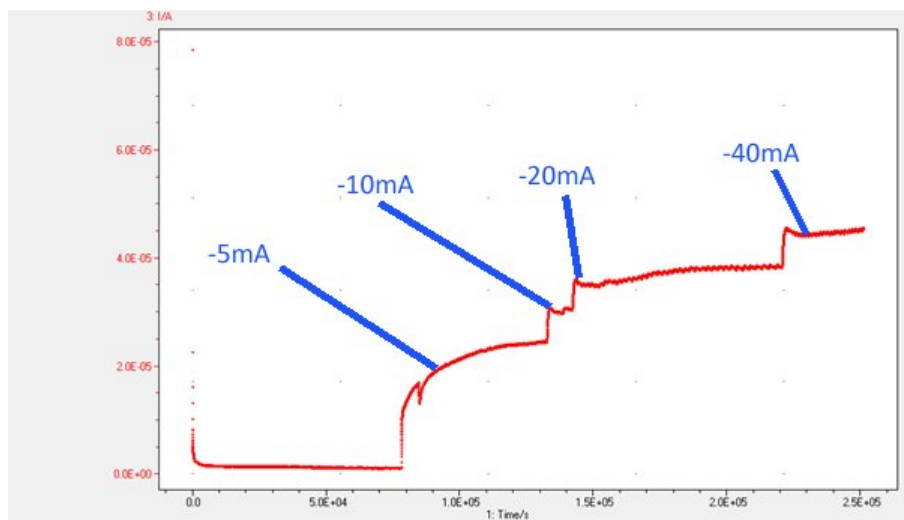


**Abb. 4:** Messung des Stromes auf der Oxidationsseite einer mit Palladium beschichteten Stahlprobe mit stufenweise erhöhtem Beladestrom

Abb. 5 zeigt eine Pd-beschichtete Praxisprobe, die statt kathodisch mit Säure (unter Einsatz von Inhibitoren) belastet wurde. Charakteristisch ist der steile Anstieg von ca.  $700\text{ nA}$  (nach  $15\text{ min}$ ) auf ca.  $45\text{ }\mu\text{A}$  (nach weiteren  $10\text{ min}$ ), was deutlich schneller ist als bei den stromgesteuerten Varianten in Abb. 3 und 4, da die Wasserstoffbeladung hier durch die chemische Reaktion selbst und nicht durch einen extern geregelten Strom bestimmt wird.

Der Vergleich der drei Varianten zeigt, dass die Pd-Beschichtung nicht nur die Messzeit verkürzt (ca.  $10\text{ min}$  statt teils  $> 15\text{ min}$  Abklingzeit), sondern auch ein klar strukturiertes, stufenweise auswertbares

Signal liefert (Abb. 4), während die unbeschichtete Probe (Abb. 3) ein deutlich schwächeres und stärker verrauschtes Signal zeigt.

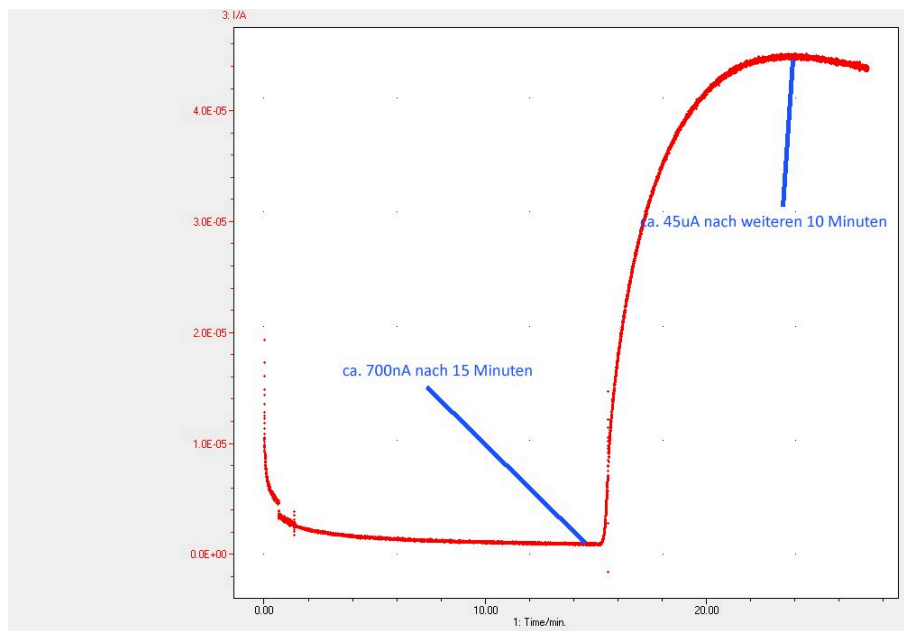


**Abb. 5:** Messung des Stromes auf der Oxidationsseite einer mit Palladium beschichteten Stahlprobe, die mit Säure statt kathodisch belastet wurde

## ■ DISKUSSION MÖGLICHER FALLSTRICKE

- **Zu früher Beladungsbeginn:** Ist der Hintergrundstrom beim Start der Beladung noch nicht hinreichend abgeklungen, ist kaum eine auswertbare Stromänderung zu erkennen. Eine ausreichend lange Wartezeit vor Beladungsbeginn ist einzuplanen (Richtwert  $< 1 \mu\text{A}$ ).
- **Leckagen an der Probeneinspannung:** Zeigen sich als starker Peak oder sofortiges Ansteigen des Oxidationsstroms direkt zu Beladungsbeginn, ist der Dichtsitz der Probe zwischen den Flanschen vor jeder Messung zu prüfen, insbesondere nach dem Befüllen mit Elektrolyt.
- **Galvanische Kopplung / Ground Loop zwischen Belade- und Oxidationsseite:** Äußert sich ähnlich wie eine Leckage (sofortiger Stromanstieg); besonders relevant beim PGU-OEM-System mit virtueller Erde (ZRA-Prinzip). Auf konsequente galvanische Trennung der Module achten.
- **Störempfindlichkeit bei unbeschichteter Probe:** Ohne Palladium-Katalysator ist das Signal klein und rauschanfällig; Messung nach Möglichkeit im Faradaykäfig durchführen, besonders bei höher legierten Stählen mit noch kleineren Permeationsströmen.
- **Probenvorbehandlung:** Die Ausgas-Temperatur der Probe beeinflusst die Dauer, bis der Ruhestrom hinreichend abklingt. Nicht standardisierte Vorbehandlung erschwert den Vergleich zwischen Messreihen.
- **Fehlender Korrosionsschutz auf der Oxidationsseite:** Bei unbeschichteter Probe ohne NaOH-Elektrolyt kann ein Korrosionsstrom das Permeationssignal überlagern. Ohne Pd-Beschichtung ist zudem die Differenz zwischen Hintergrund- und Permeationsstrom klein genug, dass der Hintergrundstrom rechnerisch subtrahiert werden sollte.
- **Sprunghafte Erhöhung des Beladestroms:** Eine zu schnelle Steigerung des Beladestroms zeigt sich in der Messkurve kaum. Der Wasserstofftransport durch das Metall wirkt limitierend; stufenweises Vorgehen (wie in Abb. 4) liefert besser interpretierbare Ergebnisse.

## ■ FAZIT

Die elektrochemische Permeationsmessung nach Devanathan-Stachurski liefert je nach gewählter Variante unterschiedlich aussagekräftige und unterschiedlich aufwändige Ergebnisse: Die unbeschichtete Probe kommt dem realen Werkstoffverhalten am nächsten, verlangt aber sorgfältige Abschirmung und Geduld. Die Pd-beschichtete Probe liefert schneller auswertbare, klar strukturierte Signale und eignet sich daher besonders für Routinemessungen und Vergleichsreihen. Mit dem PguTouch-H<sub>2</sub>-System steht ein kompaktes, preiswertes Einstiegssystem zur Verfügung, während das PGU-OEM-H<sub>2</sub>-System mit deutlich höherem Beladestrom (bis 2 A) und Strommessung bis in den unteren Picoampere-Bereich auch anspruchsvollere Anwendungen abdeckt, bis hin zur CO<sub>2</sub>-Reduktionsuntersuchung mit gleichzeitiger elektrochemischer pH-Wert-Messung. Beide Systeme lassen sich über die EcmWin-Software sowohl manuell-interaktiv als auch vollautomatisiert (H<sub>2</sub>-App-Modus mit zyklischer Wiederholung) betreiben, wodurch sich die Methode für Einzeluntersuchungen ebenso wie für systematische Messreihen eignet.

## ■ GERÄTELISTE

### System 1: PguTouch-H<sub>2</sub>



| Komponente                                       | Spezifikation                                                                                                                                                                                                                                       |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>2× PguTouch Potentiostat/<br/>Galvanostat</b> | max. 500 mA, kleinster Strombereich 1 nA<br>Messprinzip: Arbeitselektrode auf Masse der Betriebsspannung,<br>Strommessung im Gegenelektrodenzweig (keine Fehlerströme<br>durch virtuelle Erde, galvanische Trennung zwischen Geräten<br>unkritisch) |
| <b>Devanathanzelle</b>                           | klein, heizbar, ca. 150 ml pro Zellhälfte                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Gegenelektroden</b>                           | platiniierte Titanstäbe                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>Referenzelektroden</b>                        | Ag/AgCl                                                                                                                                                                                                                                             |

System 2: PGU-OEM-H<sub>2</sub>



| Komponente                                                   | Spezifikation                                                                                                                                                                                                                                                |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>1× PGU-OEM-H<sub>2</sub><br/>Potentiostat/Galvanostat</b> | Doppelpotentiostat, Beladeseite bis 2 A, Oxidationsseite bis 100 mA mit Auflösung bis in den unteren pA-Bereich<br>Messprinzip Oxidationsseite: ZRA (Zero Resistance Ammeter) mit virtueller Erde, doppelte galvanische Trennung erforderlichlich/ vorhanden |
| <b>Devanathanzelle</b>                                       | groß, heizbar (Zellen zwischen beiden Systemen austauschbar, auch nicht heizbare Zelle verwendbar)                                                                                                                                                           |
| <b>Gegenelektroden</b>                                       | platiniierte Titanstäbe                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Referenzelektroden</b>                                    | Ag/AgCl                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Zusatzanwendung</b>                                       | geeignet auch für CO <sub>2</sub> -Reduktionsuntersuchungen mit gleichzeitiger elektrochemischer pH-Wert-Messung                                                                                                                                             |

Software: EcmWin (zwei Instanzen, je Gerät eine), Methoden „Holdvalue“ (manuell) und „H<sub>2</sub>-App“ (automatisiert)

■ KONTAKT

**IPS Elektroniklabor GmbH & Co. KG**  
Am Eppertshäuser Pfad 2  
64839 Münster (Hessen)

[ibschrems@ips-jaissle.de](mailto:ibschrems@ips-jaissle.de)