

BEITRAG ZUM EISENLOCHFRASS

J. TOUŠEK

*Institut für physikalische Metallurgie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Brno*

Eingegangen am 12. August 1970

Mittels der Methode der Potentialpolarisation wurde der Eisenlochfraß als Funktion des Potentials, der Anionenkonzentration, des pH-Wertes, der Temperatur und der Zeit untersucht. Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse wurden einige allgemeingültige Schlüsse hinsichtlich des Entstehens und Anwachsens der aktiven Löcher ausgesprochen.

Diese Arbeit knüpft an die vorhergehende Mitteilung¹ über den Eisenlochfraß in Chlorid- und Nitrationen enthaltenden Lösungen an. Sie befaßt sich eingehender mit der Frage der Bildung aktiver Lochfraßstellen und deren Anwachsen im Bereich des ersten Depassivierungspotentials.

EXPERIMENTELLER TEIL

Das Meßverfahren war das gleiche wie in der Arbeit¹. Die Elektrode wurde beim Potential -150 mV passiviert und nach 10 Minuten wurde das Potential über den Depassivierungswert erhöht, worauf der Verlauf der Stromdichte in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wurde. Nach Entnahme der Probe aus der Lösung wurden an ihrer Oberfläche Zahl und Größe der aktiven Löcher ermittelt. Die Korrosion wird durch die fünf Minuten nach Einstellen des Depassivierungspotentials bestimmte Stromdichte ausgedrückt. Die Eisenproben mit einer Reinheit von 99,99% (Johnson Matthey, England) wiesen eine Fläche von $0,20$ cm² auf und wurden in Epoxyharz gegossen. Zu Vergleichszwecken wurden einige Messungen bei an Platindraht aufgehängten Proben durchgeführt. Die Fläche dieser Elektroden betrug $0,45$ cm². Die Potentiale sind gegen eine gesättigte Kalomelektrode angeführt. Insofern im Text nicht anderes angegeben ist, wurde die Lochfraßkorrosion bei einer Temperatur von $22 \pm 0,1^\circ\text{C}$ in einer Lösung von $0,5\text{M-KNO}_3 + 0,03\text{M-KCl}$ gemessen.

ERGEBNISSE

Zeitverlauf der Lochfraßkorrosion

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, ist die Zeitabhängigkeit der Korrosionsstromdichte ohne deutliche Induktionsperiode linear und entspricht also der Beziehung

$$j = At, \quad (1)$$

wo j die Stromdichte, t die Zeit und A eine Konstante bezeichnen. Die Zahl der aktiven Löcher z bleibt während des Versuches konstant. Es gilt

$$dz/dt = 0. \quad (2)$$

Die Korrosionsstromdichte j_L in den Lochfraßstellen kann bei der gegebenen Versuchsanordnung nicht direkt gemessen werden. Sie kann aber aus der Beziehung

$$j = Pj_L z, \quad (3)$$

wo P die Fläche eines Loches bezeichnet, berechnet werden.

Falls das Loch die Form einer Halbkugel aufweist, ist $P = 2\pi r^2$. Der Halbmesser des Grübchens r wird aus der das Wachsen des Loches ausdrückenden Gleichung

$$\frac{2}{3}\pi r^3 = (V_M/2F) \int_0^t j dt \quad (4)$$

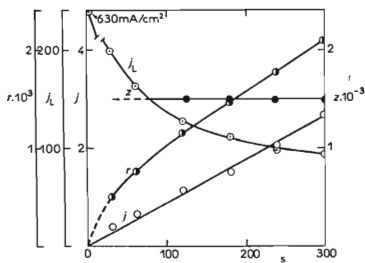


ABB. 1

Zeitabhängigkeit des Eisenlochfraßes

○ Stromdichte j in mA/cm^2 , ○ Stromdichte j_L in mA/cm^2 (berechnet aus (12)), ● Zahl der Löcher z pro cm^2 , ● Halbmesser des Lochquerschnitts r in cm (berechnet aus (9)), E 28 mV.

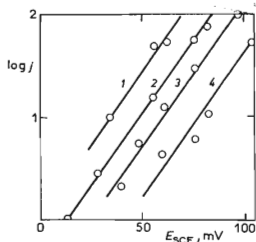


ABB. 2

Abhängigkeit der Gesamtstromdichte j in mA/cm^2 vom Potential E_{SCE} in mV und pH-Wert

1 pH 8,0, 2 6,8, 3 4,5, 4 3,2.

festgestellt, wo V_M das Molvolumen des Eisens, j den aus einem Loch austretenden Strom ($j = j/z$) und F die Faradaysche Konstante bezeichnen. Durch Einsetzen der Beziehungen (1) und (2) in (4) erhält man nach Integration und Umformung

$$r = c' \sqrt[3]{(At^2/z)} \quad (5)$$

$$c' = \sqrt[3]{(3 V_M/8\pi F)} \approx 2,04 \cdot 10^{-2}.$$

Die aus Gleichung (5) berechneten Lochhalbmesser sind jedoch wesentlich niedriger als die experimentell ermittelten Werte (Tab. I). Die Uneinstimmigkeit wird dadurch verursacht, daß die Lochfraßstellen nicht die vorausgesetzte halbkugelförmige Form aufweisen. Wie die nachträglichen mikroskopischen Messungen zeigten, ist ihr Querschnitt zwar kreisförmig, ihre Tiefe beträgt aber nur ungefähr die Hälfte des Querschnittshalbmessers. Die tatsächliche Form der Löcher entspricht annähernd einem Ellipsoid mit den Halbachsen a , b , c , für die

$$a = b = r, \quad (6)$$

$$c = r/2 \quad (7)$$

gilt. Unter diesen Bedingungen wird das Wachstum des Loches durch die Gleichung

$$\frac{4}{3}\pi abc = (V_M/2F) \int_0^t j dt \quad (8)$$

TABELLE I

Wachstum der Lochfraßstellen

j^a mA/cm ²	t , s	z^b cm ⁻²	Halbmesser des Loches $r \cdot 10^3$. cm		
			gefunden	berechnet nach (5)	berechnet nach (9)
25	45	5 000	1,5	1,2	1,6
65	30	6 000	2,0	1,4	1,8
85	30	7 200	2,0	1,4	1,8
3,1	150	400	2,5	2,1	2,7
11	60	3 500	1,5	1,1	1,5
17	140	2 000	3,0	2,1	2,7
25	90	4 500	2,0	1,6	2,0
19	270	1 700	3,6	2,9	3,7
2,5	480	300	5,0	3,2	4,0

^a Die ersten fünf Proben in Epoxyd gegossen, die weiteren vier an Platindraht aufgehängt,
^b z ist die Zahl der Löcher in der Flächeneinheit.

ausgedrückt werden. Werden in sie die Beziehungen (1), (2), (6) und (7) eingesetzt, erhält man für den Querschnittshalbmeser des aktiven Loches

$$r = c \sqrt[3]{(At^2/z)} \quad (9)$$

$$c = \sqrt[3]{(3 V_M/4\pi F)} \approx 2,58 \cdot 10^{-2}.$$

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten ist zufriedenstellend (Tab. I). Wie aus Gleichung (9) hervorgeht, wächst der Halbmesser des Loches nicht wie beispielsweise bei der Eisenkorrosion in der Lösung von $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (siehe²) mit der Zeit linear, sondern vergrößert sich auf Grund einer Parabel mit dem Exponenten $2/3$. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 1 veranschaulicht.

Bei der Oberflächenberechnung des aktiven Loches P geht man von der Gleichung der Oberfläche eines Rotationsellipsoids aus

$$P = \pi r \left(r + \frac{c^2}{\sqrt{(r^2 - c^2)}} \lg \frac{r + \sqrt{(r^2 - c^2)}}{c} \right), \quad (10)$$

wo c die Tiefe des Loches und r den Halbmesser des Lochquerschnitts bezeichnet. Mit Rücksicht auf die Gültigkeit von (7) ergibt sich für die Oberfläche nach Umformung der einfache Ausdruck

$$P = 1,38\pi r^2. \quad (11)$$

Durch Einsetzen der Beziehungen für P und r in die Gleichung (3) erhält man einen Ausdruck, der auf Grund der gemessenen Werte der Korrosionsstromdichte j , der

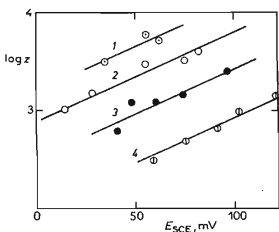


ABB. 3

Abhängigkeit der Lochzahl z pro cm^2 vom Potential E_{SCE} in mV und vom pH-Wert
1 pH 8,0, 2 6,8, 3 4,5, 4 3,2.

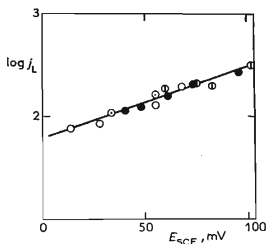


ABB. 4

Abhängigkeit der Korrosionsstromdichte, j_L in mA/cm^2 , vom Potential E_{SCE} in mV und vom pH-Wert

○ pH 3,2, ● 4,5, ○ 6,8, ○ 8,0.

Lochzahl z , ggf. der Konstanten A ermöglicht, die Stromdichte j_L in den aktiven Lochfraßstellen zu berechnen.

$$j_L = B \sqrt[3]{(A/zt)}, \quad (12a)$$

bzw.

$$j_L = B \sqrt[3]{(j/zt^2)}, \quad (12b)$$

$$B = 1/1,38 \sqrt[3]{(16F^2/9\pi V_M^2)} \approx 3,49 \cdot 10^2.$$

Wie sich zeigt, ist die Stromdichte in den aktiven Löchern nicht wie in einigen anderen Fällen² konstant, sondern sie sinkt im Verlauf des Versuches. Die Geschwindigkeitsabnahme des Wachsens des Loches ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Wie durch die Ergebnisse dieser Messungen bestätigt wird, muß die Form der Lochfraßstelle nicht immer einer Halbkugel entsprechen, sondern sie hängt erheblich von den Versuchsbedingungen ab. Dies ist im Einklang mit den Arbeiten einiger anderen Autoren³.

Potentialabhängigkeit

Die Korrosionsstromdichte sowie die Lochzahl wachsen exponentiell mit dem Elektrodenpotential im E_D -Bereich bis ca. 0,1 V (Abb. 2 und 3). Die Potentialabhängigkeit kann durch die Gleichungen

$$j = j_D \exp(2,303 \Delta E/b) \quad (13)$$

und

$$z = z_D \exp(2,303a \Delta E) \quad (14)$$

ausgedrückt werden, wo b und a Konstanten bezeichnen, $\Delta E = E - E_D$, E_D ist das Depassivierungspotential, j_D und z_D drücken die Korrosionsstromdichte und die Zahl der Löcher beim Depassivierungspotential aus.

Die Konstanten weisen beim pH-Wert 6,8 folgende Werte auf: $a = 8,8$, $b = 0,035$, $E_D = 0,013$ V, $z_D = 1000/\text{cm}^2$, $j_D = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Die Beziehung zwischen dem Potential und der Korrosionsstromdichte in den Lochfraßstellen wird analog ausgedrückt (Abb. 4).

$$j_L = j_{L,D} \exp(2,303 \Delta E/b_0). \quad (15)$$

Der Wert $j_{L,D}$ (Stromdichte bei $E = E_D$) beträgt $76 \text{ mA}/\text{cm}^2$, die Konstante b_0 hat den Wert 0,14 V.

Die Gesamtkorrosionsstromdichte j ist als Funktion der Lochzahl, der Korrosionsstromdichte in den Löchern und Zeit anzusehen. Für sie ergibt sich aus den Gleichungen (3), (9) und (11)

$$j = 1,48\pi V_M^2 F^{-2} j_L^3 z t^2 \quad (16)$$

und nach Einsetzen aus (14) und (15)

$$j = 1,48\pi V_M^2 F^{-2} j_{L,D}^3 t^2 \exp [2,303(3b_0^{-1} + a)] . \quad (17)$$

Aus dem Vergleich von (17) und (13) ergibt sich, daß

$$1/b = a + (3/b_0) . \quad (18)$$

Die Gleichung (18) gestattet die Berechnung der Tafelschen Konstanten für die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens in den Lochfraßstellen direkt aus den gemessenen b - und a -Werten. Für b_0 erhält man auf diese Weise den Wert 0,15, der mit dem aus dem Diagramm ermittelten Ergebnis gut übereinstimmt.

Bei den über 0,1V liegenden Potentialen sinkt die Geschwindigkeit der Lochfraßkorrosion und beim zweiten Depassivierungspotential verschwindet sie¹.

Abhängigkeit vom pH-Wert

Mit wachsendem pH-Wert steigt die Zahl der aktiven Löcher und die Korrosionsstromdichte (Abb. 5). Ihr Anwachsen wird durch die Gleichungen

$$j = k_1 [H^+]^\alpha \quad (19)$$

$$z = k_2 [H^+]^\beta \quad (20)$$

ausgedrückt. Die Konstanten α und β sind in den Grenzen der Experimentalfehler gleich und weisen den Wert $-0,24$ auf.

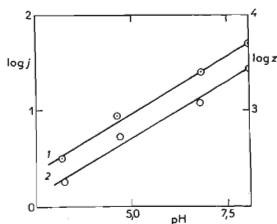


ABB. 5

Abhängigkeit der Lochzahl z in cm^{-2} \circ und der Stromdichte j in mA/cm^2 \circ vom pH $E = 50$ mV.

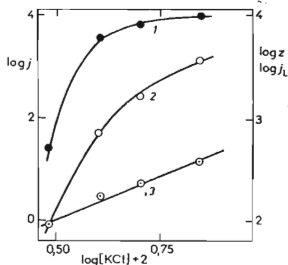


ABB. 6

Abhängigkeit des Lochfraßes von der Kaliumchloridkonzentration

\circ Stromdichte j in mA/cm^2 , \bullet Lochzahl z pro cm^2 , \circ Stromdichte j_L in mA/cm^2 .

Die Abhängigkeit der Stromdichte j_L vom pH-Wert wird durch die Beziehung

$$j_L = k_3 [H^+]^{(\alpha - \beta)/3}, \quad (21)$$

die aus den Gleichungen (19), (20) und (16) hervorgeht, ausgedrückt.

Da $\alpha = \beta$, ist die Geschwindigkeit, mit der die Lochfraßstelle wächst, vom pH-Wert unabhängig und die beobachteten Änderungen in der Korrosionsstromdichte werden ausschließlich durch die Änderung in der Lochzahl verursacht. Die Unabhängigkeit j_L vom pH-Wert ist auch aus der Abb. 4 ersichtlich.

Die Gleichungen (19) und (20) haben in Lösungen mit höherer Alkalität keine Geltung. Bereits vom pH-Wert > 8 sinkt die Lochfraßgeschwindigkeit, und zwar deshalb, weil bei höheren Konzentrationen der passivierende Einfluß der Hydroxylionen über deren aktivierende Einwirkung überwiegt.

Abhängigkeit von der Chloridionenkonzentration

Die Abhängigkeit der Korrosionsstromdichte von der Chloridionenkonzentration wurde eingehend in der Arbeit¹ gemessen. Mit wachsender Chloridkonzentration steigt zwar die Korrosion (Abb. 6), jedoch langsamer, als man auf Grund der in anderen Korrosionsmedien gewonnenen Ergebnisse^{4,5} erwarten kann. Die Ursache ist in der Tatsache zu erblicken, daß sich die Lochzahl bei höheren Cl^- -Konzentrationen dem Grenzwert nähert. Die Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Stromdichte in den Lochfraßstellen führt zur Beziehung

$$j_L = j_{L,1} c_a^{g_0}, \quad (22)$$

in der c_a die Chloridkonzentration und $j_{L,1}$ die Stromdichte für $c_a = 1 \text{ mol/l}$ bezeichnet. Die Konstante g_0 hat den Wert 1,8.

Der Ausdruck (22) stimmt mit der auch für andere Metalle festgestellten⁵ Konzentrationsabhängigkeit des Lochwachstums überein und hat demnach Allgemeingültigkeit.

Temperaturabhängigkeit

Sie wird durch die Abb. 7 ausgedrückt. In Grenzen von $20-50^\circ\text{C}$ wird die Geschwindigkeit der Lochfraßkorrosion durch die Gleichung

$$j = k_4 \exp(-E_1/RT) \quad (23)$$

bestimmt, in der T die absolute Temperatur und E_1 eine Konstante sind.

Eine analoge Beziehung gilt auch für die Temperaturabhängigkeit der Lochzahl

$$z = k_5 \exp(-E_2/RT) \quad (24)$$

und für die Stromdichte in den Lochfraßstellen

$$j_L = k_6 \exp(-E_3/RT). \quad (25)$$

Die mit dem Wachstum des Loches verbundene Aktivierungsenergie E_3 wird entweder aus der Temperaturabhängigkeit j_L oder aus den bekannten E_1 - und E_2 -Werten ermittelt. Es gilt

$$E_3 = (E_1 - E_2)/3. \quad (26)$$

Diese Gleichung ergibt sich aus den Beziehungen (23), (24), (25) und (16).

Die Konstanten E in den angeführten Gleichungen weisen folgende Werte auf: $E_1 = 41,2$, $E_2 = 6,9$ und $E_3 = 11,4$ kcal mol⁻¹. Die Konstante E_1 wird in der Literatur manchmal als „Aktivierungsenergie“ der Lochfraßkorrosion bezeichnet⁶. Sie ist jedoch von der Lochzahl und damit von der Struktur des Metalls abhängig, weshalb sie mit dem Begriff „Aktivierungsenergie“ nicht identifiziert werden kann. Dasselbe gilt auch für die Konstante E_2 .

DISKUSSION

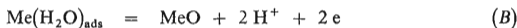
Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse kann man sich eine bestimmte Vorstellung hinsichtlich des Mechanismus der Lochfraßkorrosion bilden. Bekanntlich kann der Verlauf des Lochfraßes in zwei Teilvorgänge geteilt werden, und zwar in das Entstehen des aktiven Loches und in sein weiteres Wachsen⁷.

Bildung der Lochfraßstellen

Die Bildung der Lochfraßstellen ist durch das lokale Lösen der passiven Schicht bedingt. Die Korrosion des passiven Films wird durch die Gleichung

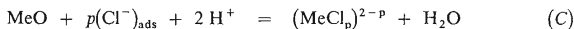


ausgedrückt, wobei mit Rücksicht auf die komplizierte Zusammensetzung der passiven Eisenschichten in den Gleichungen das allgemeine Metalloxid MeO angeführt wird. Das Lösen des Oxids wird durch die Reaktion

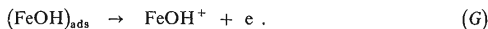
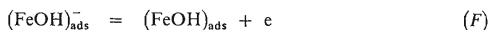
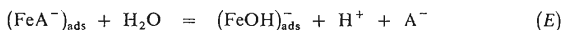


kompensiert. Die Oxydation verläuft an der Oberfläche der Oxidschicht und ihre Geschwindigkeit wird mittels des Transportes der Metallionen durch den passiven Film gesteuert⁸. Die Korrosion wird vornehmlich durch die Reaktion (A) bestimmt, die elektrochemische Reduktion des Films (Reaktion (B)) von rechts nach links kann bei Potentialen, bei denen der Lochfraß verläuft, in der Regel vernachlässigt werden. Im stationären Zustand ist die Geschwindigkeit des Lösens und die Bildung der passiven Schicht gleich und ihre Dicke bleibt konstant.

In Gegenwart aktivierender, an der Elektrodenoberfläche adsorbierter Ionen erhöht sich die Geschwindigkeit des Lösen der Oxidschicht. Die Ursache beruht auf der guten Löslichkeit der bei der Reaktion⁹



entstehenden Salze oder Komplexe. Die Oberflächenkonzentration der aktivierenden Komponente ist nicht überall gleich. An den Stellen mit hoher Dichte der Dislokationen und Gitterstörungen erfolgt Erhöhung der Adsorption und damit ein ausgeprägtes Anwachsen der Geschwindigkeit der Reaktion (C). Infolgedessen wird die Dicke der passiven Schicht vermindert¹⁰ und gleichzeitig in diesen Stellen die Stromdichte und Anionenmigration, die zu ausgeprägten Änderungen in der Elektrolytenkonzentration im Bereich des entstehenden Loches führt, erhöht. Als Ergebnis dieser Vorgänge zeigt sich lokales Lösen der Oxidschicht. Eisen wird dann offensichtlich auf eine dem Lösen des Metalls im aktiven Zustand analoge Weise oxidiert^{11,12}. Unter Berücksichtigung des Bockrisschen Mechanismus verlaufen am Eisen in Gegenwart der adsorbierten Ionen folgende Reaktionen¹³:



Als leitender Verlaufsschritt ist die Reaktion (G) anzusehen.

Die Oxydationsgeschwindigkeit ist durch die kinetische Gleichung

$$j' = k_7(\text{OH}^-) \exp(3FE/2RT) \quad (27)$$

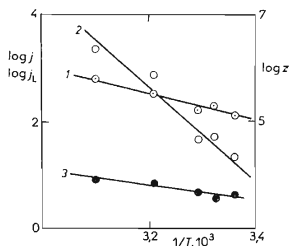


ABB. 7

Temperaturabhängigkeit der Lochfraßkorrosion

1 Stromdichte j_L in mA/cm^2 , 2 Stromdichte j in mA/cm^2 , 3 Lochzahl z pro cm^2 , $E = 60 \text{ mV}$.

gegeben. Wird der Anteil der Elektrodenoberfläche, an der Lösen der Oxidschicht erfolgte, mit dem Symbol Θ bezeichnet, ist der die Bildung der Lochfraßstelle begleitende Strom gleich

$$j = j' \Theta = k_7 \Theta (\text{OH}^-) \exp(3FE/2RT). \quad (28)$$

Der Wert des Stroms j kann als Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der sich die aktiven Löcher bilden, angesehen werden. Die Abhängigkeit der Lochzahl vom Potential, von der Konzentration und vom pH-Wert kann daher als qualitativer Maßstab für den Nachweis des Verlaufs des vorgeschlagenen Mechanismus angenommen werden, und zwar deshalb qualitativ, weil die Gleichung (28) die Potentialabhängigkeit aller Veränderlichen, wie beispielsweise der Anionenadsorption an der Elektrodenoberfläche, und den Einfluß der Metallstruktur nicht in sich einschließt. Außerdem ist die Anzahl der Löcher bis zu einem gewissen Grad auch von der Geschwindigkeit ihres weiteren Anwachsens abhängig. Erweist sich diese Geschwindigkeit als geringfügig, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, daß das sich bildende Loch wieder verschwindet.

Vor allem muß auf Grund der Gleichung (28) erwartet werden, daß es sich bei der Lochzahl um eine Exponentialfunktion des Potentials handelt. Dies wurde tatsächlich nicht nur in der vorliegenden, sondern auch in einer Reihe anderer Arbeiten^{4,14} experimentell nachgewiesen.

Da der Anteil der freien Oberfläche Θ von der Konzentration der Chlorionen abhängig ist, hängt auch die Anzahl der Aktivzentren von der Konzentration der in der Lösung enthaltenen aktivierenden Komponente ab. Der Wert Θ ist direkt proportional der Korrosionsgeschwindigkeit der passiven Schichten. Auf Grund der Arbeiten bezüglich des Lösens der Passivschicht in Abhängigkeit von der Konzentration des aktivierenden Ions A' (siehe¹⁰) kann für die Konzentrationsabhängigkeit Θ die Beziehung

$$\Theta = k_8 [A^-]^q, \quad (29)$$

in der q eine Konstante bezeichnet, angenommen werden.

Die vorausgesetzte Abhängigkeit $\log z \sim \log [Cl^-]$ für den Elektrolyten KNO_3 - KCl wurde jedoch nicht gefunden. Eine der möglichen Ursachen kann in der Tatsache erblickt werden, daß sich bereits bei niedrigen Cl^- -Konzentrationen auf der Elektrode eine große Anzahl von Löchern und zwar einige zehntausend auf 1 cm^2 , bilden. Die nicht angegriffene Fläche sinkt schnell und gleichzeitig verringert sich auch die Zahl der Stellen, an denen weitere Löcher entstehen könnten. Dieser Verlauf ist aber eher Ausnahme als Regel und für andere Elektrolyten^{4,14} wurde die mit der Gleichung (29) übereinstimmende Abhängigkeit

$$z = k_9 c_a^D \quad (30)$$

gefunden.

Der vorgeschlagene Mechanismus setzt weiter eine gewisse Abhängigkeit der Lochzahl vom pH-Wert voraus. Nach (27) wächst die Geschwindigkeit, mit der sich das Metall löst, mit der ersten Potenz der Hydroxylionenkonzentration. Dieser Einfluß ist aber andererseits teilweise dadurch kompensiert, daß die Korrosion der passiven Schicht^{15,16} und damit auch die Fläche Θ mit wachsender Alkalität sinkt. In dem gemessenen Bereich der pH-Werte, die von denen des neutralen Punktes nicht besonders weit entfernt sind, ist jedoch die Änderung des Θ klein. Sie ist bedingt durch die Löslichkeit der Eisenoxide, die mit Rücksicht auf ihren amphoteren Charakter beim Übergang aus dem sauren in das alkalische Medium minimal und vom pH-Wert nur wenig abhängig ist. Die Lochzahl ist daher vor allem als Ergebnis des pH-Einflusses auf die Reaktionen des Metalllösens im aktiven Zustand anzusehen. Mit wachsender Alkalität wird sie daher in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen anwachsen.

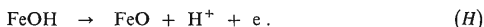
Bei der Arbeit wurden keine gepufferten Lösungen verwendet und die gemessenen pH-Werte haben infolgedessen nur eine relative Beziehung zu den pH-Werten an der Elektrodenoberfläche. Die Verwendung von Puffern führt nicht zum Ziel, da so Anionen in die Lösung eingetragen werden, durch die in nicht kontrollierbarer Weise die Geschwindigkeit der Lochfraßkorrosion beeinflusst wird.

Wachstum der Lochfraßstellen

Die Potentialabhängigkeit der Korrosionsstromdichte j_L deutet darauf hin, daß das Wachstum der Lochfraßstellen durch Durchtrittsüberspannung, nicht aber vielleicht durch Transportvorgänge bestimmt wird. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Lochfraßkorrosion des Eisens wesentlich vom Verlauf, der in neben Chloriden auch Sulfationen enthaltenden Lösungen gefunden wurde^{2,17}. Hier ist nämlich die Stromdichte in den Lochfraßstellen vom Potential unabhängig und als Leitvorgang ist der Ionentransport durch den Eisen(II)-sulfatfilm anzusehen. Ein solcher Vorgang ist jedoch für den Lochfraß nicht charakteristisch und in manchen Fällen wurde von uns festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Metallauflösung in den Löchern deutlich vom Elektrodenpotential beeinflusst wird. In der $\text{KNO}_3\text{-KCl}$ -Lösung ist die Tafelsche Konstante verhältnismäßig hoch und hat den Wert 0,14 V. Unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit, mit der das Loch wächst, durch Auflösung des Eisens im aktiven Zustand gegeben wäre, sollte dieser Wert wesentlich niedriger sein. Es kann wohl angenommen werden, daß durch die Adsorption der Anionen die Tafelsche Konstante – wenn auch nicht in so einschneidender Form – etwas geändert wird. Für andere Medien wurden die Werte der Tafelschen Konstanten noch wesentlich höher gefunden. So beträgt beispielsweise in den Natrium- oder Kaliumhydroxyd als Inhibitor enthaltenden Lösungen $dE/d \log j_L$ 0,46 V (siehe⁴). Es ist schwierig, für diese Ergebnisse eine Erklärung zu finden, wenn man an der Oberfläche der Lochfraßstelle aktives Eisen voraussetzt.

Wie von uns bereits früher^{1,4,18} vorausgesetzt wurde, bedeckt sich die Oberfläche des Loches von einem bestimmten Potential an mit einem Oxidfilm. Auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit sind wir der Ansicht, daß die Lochoberfläche im ganzen Potentialbereich des Lochfraßes von der Oxidschicht bedeckt wird. Die bei einigen Potentialen beobachteten Diskontinuitäten in Form von Erhöhung der Werte der Tafelschen Konstanten^{4,17} und Verschwinden des Lochfraßes^{1,17}, werden wahrscheinlich durch gewisse Änderungen in der Schicht verursacht. Zum Schluß, daß in den Lochfraßstellen Eisenoxid entsteht, gelangten auch Tomašov und Mitarbeiter¹⁹.

Es kann beispielsweise vorausgesetzt werden, daß eher als die Reaktion (G) bei den Oberflächenpotentialen des Loches Eisen(II)-oxidbildung eintritt:



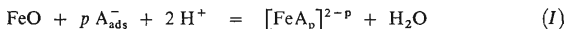
Dann lautet die Gleichungskinetik

$$j' = k_{10}(\text{OH}^-)^2 \exp(3FE/2RT) \quad (31)$$

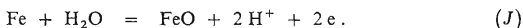
und die Gültigkeit der vorhergehenden Erwägungen hinsichtlich der Lochzahl als Funktion des Potentials und des pH-Wertes ändert sich nicht.

Nach Bildung der Oxidschicht wird das weitere Wachstum der Lochfraßstellen durch die Geschwindigkeit des Eisenionentransportes durch den Film gelenkt, wodurch Erhöhen des Wertes der Tafelschen Konstanten herbeigeführt wird.

In den aktiven Löchern verlaufen folgende Reaktionen: Vor allem handelt es sich um das Lösen des Oxidfilms, für den mit Rücksicht auf die hohe Anionenoberflächenkonzentration



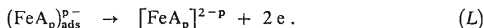
geschrieben werden kann und weiter dann um die Filmregeneration



Falls es sich bei der Bildung der Oxidschicht um eine einzige elektrochemische Reaktion in den Lochfraßstellen handelte, wäre ihre Geschwindigkeit beachtlich hoch. Sie wird durch die Stromdichte j_L bestimmt, welche die Werte bis einige A/cm^2 erreicht. Als Bedingung der Beständigkeit des Loches erwies sich dann eine genügend hohe Geschwindigkeit der Reaktion (I). Sonst würde sich nämlich die Schichtdicke rapid erhöhen, der Potentialgradient in ihr würde sinken und es würde sich damit die Geschwindigkeit, mit der die Ionen die Schicht durchdringen, verringern. Dies würde zum markanten Absinken der Stromdichte führen und nach kurzer Zeit verschwände das Loch. Die vorausgesetzte hohe Geschwindigkeit der Reaktion einige kann aber schwer begründet werden. Die ungefähr neutrale Lösung ist selbst bei hoher Konzentration der aktivierenden Komponente nicht genügend aggressiv und das Lösen des

Oxids wird offensichtlich mit geringerer Geschwindigkeit verlaufen als die, welche der gemessenen Lochfraßkorrosion entspräche.

Das Lösen des aktiven Loches verläuft daher offensichtlich noch auf eine andere Weise. Es kann eine direkte Eisenoxydation unter Entstehen eines gutlöslichen Salzes oder Komplexes nicht ausgeschlossen werden.



Mit Rücksicht auf die hohe Anionenkonzentration an der Oberfläche und die relativ niedrige Wasserkonzentration reagiert Eisen vorzugsweise nach (L) und die Konkurrenzreaktion (J), d.h. die Bildung der Oxidschicht verläuft langsam. Die Geschwindigkeit des Entstehens und Lösens des Films ist also kommensurabel und die Filmdicke bleibt geringfügig.

Wie sich aus den Gleichungen (I), (K), (L) ergibt, ist die Korrosionsstromdichte eine Funktion der Konzentration des aktivierenden Ions. In der Literatur¹⁰ wird für die Konzentrationsabhängigkeit der Korrosion, bei der die Elektrodenoberfläche mit einer wenig löslichen Schicht bedeckt ist, die die Konstante m enthaltende Beziehung

$$j = k_{11}[\text{A}^-]^m \quad (32)$$

eingeführt, die mit den Versuchsergebnissen in guter Übereinstimmung steht.

Nach (I) und (J) sollte die Korrosionsstromdichte j_L mit wachsender Lösungsazidität steigen. Es wurde jedoch keine Abhängigkeit des Lochwachstums vom pH-Wert gefunden. Die Ursache kann einerseits in der nur geringen, durch Eisen(II)-ionenhydrolyse verursachten Änderung des pH-Wertes im Lochinnern, andererseits in der schon erwogenen geringfügigen Abhängigkeit der Eisen(II)-oxidlöslichkeit in der Nähe des neutralen Punktes erblickt werden. Der Vollständigkeit halber muß angeführt werden, daß ein mäßiges Ansteigen der Korrosionsstromdichte j_L mit wachsender Azidität beim Nickel verzeichnet wurde.

Die Reaktionen (I) bis (L) bieten auch gewisse Informationen hinsichtlich der Zeitabhängigkeit des Lochwachstums. Im stationären Zustand sind die Geschwindigkeiten der in Betracht gezogenen Reaktionen konstant und die Dicke des Oxidfilms ändert sich nicht. Als Ergebnis zeigt sich die hinsichtlich der Zeit konstante Stromdichte j_L . Die Verminderung ihres Wertes deutet darauf hin, daß die Lochauflösung unter nicht stationären Bedingungen verläuft. Die Geschwindigkeit der Bildung des Oxidfilms ist höher als die des Lösens, weshalb seine Dicke anwächst. Der Potentialgradient in der Schicht sinkt, die Geschwindigkeit, mit der die Ionen die Schicht durchdringen, und das Lochwachstum verringern sich.

Die Geschwindigkeit der Oxidschichtbildung wird für den Fall, daß die Metall-oxydation durch den Ionenübertrag vom Einfluß des elektrischen Feldes bei hohem

Potentialgefälle gelenkt wird, durch die von Cabrera und Mott^{20,21} abgeleiteten Beziehungen gesteuert. Die Anwendung ihrer Vorstellungen auf den Zeitverlauf der Korrosionsstromdichte der passivierten Elektroden führt zum Ausdruck

$$j_p = (c_1/t) + c_2, \quad (33)$$

in dem c_1 und c_2 Konstanten, t die Zeit und j_p die Korrosion der Elektrode, die passiviert wird, bezeichnen.

Diese Beziehung stimmt allerdings mit der Zeitabhängigkeit der Stromdichte j_L nicht überein. Die Hauptursache ist in der Tatsache zu erblicken, daß die Gleichung (33) lediglich für Elektroden mit unveränderlicher Oberfläche gilt, eine Tatsache, die beim Wachstum des Loches nicht erfüllt wird. Die Oberfläche der Lochfraßstellen vergrößert sich im Laufe der Korrosion und infolgedessen zerspringt der Oxidfilm. In den entstehenden Rissen verläuft dann die Auflösung mit großer Geschwindigkeit und beeinflußt beachtlich die Gesamtstromdichte. Die Ermittlung des Zusammenhangs zwischen den Ausdrücken (12) und (33) ist dadurch erschwert, daß im Bereich $t \rightarrow 0$ (in den Stellen der eben entstehenden Risse), wo die Stromdichte am höchsten ist, die Gültigkeit der Gleichung (33) unsicher ist.

Die nichtstationären Bedingungen werden wahrscheinlich durch ungenügende Konzentration der aktivierenden Komponente in den Löchern verursacht. Ist die Oberflächenkonzentration der Chloridionen hoch, wird die Schichtdicke praktisch augenblicklich auf dem konstanten Wert fixiert und das Loch wächst mit konstanter Geschwindigkeit.

Die Temperaturabhängigkeit der Lochfraßkorrosion und die aus ihr berechnete Aktivierungsenergie steht gleichfalls nicht im Widerspruch zum vorausgesetzten Mechanismus. Für das Lochwachstum wurde die Aktivierungsenergie mit 11,4 kcal gemessen. Diese ist allerdings wesentlich niedriger als beispielsweise die Aktivierungsenergie der Korrosion der passiven Schicht, für die Vetter den Wert 17,2 kcal fand²². In beiden Fällen handelt es sich um Vorgänge, deren Geschwindigkeit vom Ionen-transport durch die Oxidschicht gesteuert wird. Voraussetzungsgemäß ist die Hauptursache der Unterschiede in der Schichtdicke, die in den Lochfraßstellen wesentlich schwächer als an der passiven Elektrodenoberfläche ist, zu erblicken. Auf Grund der bereits erwähnten, von Cabrera und Mott und weiter von Vermilyea²³ publizierten Theorie sinkt die scheinbare Aktivierungsenergie mit wachsendem Potentialgradienten in der Schicht

$$E_a = E_0 - \alpha z F a \Delta\phi/\delta, \quad (34)$$

wo $\Delta\phi/\delta$ den Potentialgradienten in der passiven Schicht, δ die Schichtdicke, a die Entfernung der energetischen Barrieren, z die Ionenladung und α den Durchtrittsfaktor bezeichnen.

In den Lochfraßstellen ist der Oxidfilm sehr dünn, der Gradient $\Delta\phi/\delta$ steigt deshalb und die Aktivierungsenergie verringert sich.

SCHLUSSFOLGERUNG

Beim Eisenlochfraß in Nitrat- und Chloridlösungen steigt die Lochzahl mit dem Potential, mit der Chloridionenkonzentration und mit der sich erhöhenden Alkalität und ist von der Zeit unabhängig.

Das Lochwachstum erhöht sich gleichfalls mit dem Potential und der Konzentration des aktivierenden Ions, ist jedoch zum Unterschied von der Lochzahl vom pH-Wert unabhängig und verringert sich während des Versuchs.

Auf Grund unserer Vorstellungen erfolgt bei der Lochbildung zuerst lokales Lösen der passiven Schicht. Nach vorübergehendem Bloßlegen des Metalls bedeckt sich die Lochoberfläche mit einem Eisen(II)-oxidfilm und das Lochwachstum wird dann vom Transport der Eisenionen durch die Oxidschicht gesteuert.

LITERATUR

1. Toušek J.: diese Zeitschrift 34, 3421 (1969).
2. Engell H. J., Stolica N. D.: Z. Physik. Chem. N. F. (Frankfurt) 20, 113 (1959).
3. Janik-Czachor M., Sklarska-Smialovska Z.: Corrosion Science 8, 215 (1968).
4. Toušek J.: Werkstoffe u. Korrosion 21, 21 (1970).
5. Toušek J.: diese Zeitschrift 33, 2792 (1968).
6. Gressmann R.: Corrosion Science 8, 325 (1968).
7. Aziz P. M., Godard H. P.: Ind. Eng. Chem. 44, 1791 (1952).
8. Vetter K. J.: Z. Physik. Chem. N. F. (Frankfurt) 4, 165 (1955).
9. Kolotyркиn J. M.: J. Electrochem. Soc. 108, 209 (1961).
10. Pražák M.: Z. Physik. Chem. Leipzig 226, 293 (1964).
11. Heusler K. E., Cartledge G. H.: J. Electrochem. Soc. 108, 732 (1961).
12. Bockris J. O'M., Kita H.: J. Electrochem. Soc. 108, 676 (1961).
13. Arvia A. J., Podestá J. J.: Corrosion Science 8, 203 (1968).
14. Toušek J.: diese Zeitschrift 34, 929 (1969).
15. Weil K. G., Bonhoeffer K. F.: Z. Physik. Chem. N. F. (Frankfurt) 4, 175 (1955).
16. Vetter K. J.: Z. Elektrochem. 59, 67 (1955).
17. Toušek J.: diese Zeitschrift 35, 774 (1970).
18. Toušek J.: diese Zeitschrift 33, 3081 (1968).
19. Tomašov N. D., Markova O. N., Černov G. P.: *Korroziya i Zaščita Konstrukcionnyh Splavov* B. 3, Nauka, Moskau 1966.
20. Cabrera N., Mott N. F.: Rept. Progr. Phys. 12, 163 (1949).
21. Mott N. F.: Trans. Faraday Soc. 43, 429 (1947).
22. Vetter K. J.: Z. Elektrochem. 58, 230 (1954).
23. Vermilyea D. A.: J. Electrochem. Soc. 102, 655 (1955).

Übersetzt von F. Grundfestová.