

KINETIK DES EISEN- UND NICKELLOCHFRASSES

J. TOUŠEK

*Institut für Metallkunde,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Brno*

Eingegangen am 29. März 1971

Es wurde die Zeitabhängigkeit des Eisen- und Nickellochfraßes in verschiedenen Elektrolyten gemessen. Es wurden die Beziehungen abgeleitet, durch die auf Grund der gemessenen Werte der Gesamtkorrosionsstromdichte und der Zahl der aktiven Löcher die Berechnung der Maße der Löcher und der Stromdichte in ihnen ermöglicht wird.

Beim Lochfraß erfolgt ungleichmäßige Attackierung der Probe und lokale Zerstörung der passiven Schicht. Es entstehen aktive Löcher, in denen sich das Metall mit großer Geschwindigkeit löst, während der übrige Teil der Metalloberfläche passiv bleibt und fast nicht korrodiert. Vom praktischen und theoretischen Gesichtspunkt aus ist daher die Ermittlung der Stromdichte in den Löchern wichtig, da dadurch die Korrosion der Probe bestimmt wird. Ihre direkte experimentelle Bestimmung ist schwierig, sie kann jedoch aus der Gesamtkorrosionsstromdichte und aus der Lochzahl, d.h. aus den leicht meßbaren Angaben, berechnet werden. Die Berechnung wurde erstmalig von Engell, Herbsleb und Stolica¹⁻³ durchgeführt, und zwar für ein an Eisen im Medium von Schwefel- und Salzsäure verlaufendes Pitting. In diesem Fall ist die Zeitabhängigkeit des Lochfraßes durch eine Parabel dritten Grades gegeben. Später wurden auch andere Zeitabhängigkeiten gefunden⁴⁻⁶. Einige von ihnen sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL

Der Lochfraß wurde an 99,999%ig reinem Eisen und Nickel (Johnson Matthey, England) bei konstantem Potential untersucht. Vor dem Messen wurden die Elektroden kurz aktiviert und nach zehnminütiger Passivierung wurde das Potential über das Depassivierungspotential erhöht und die Zeitabhängigkeit der Korrosionsstromdichte und der Lochzahl ermittelt. Die Fläche der Nickelelektroden betrug 0,50 cm²; sie waren an einem Platindraht aufgehängt, der gleichzeitig den Strom zuführte. Die Eisenproben waren in Epoxidwachs eingeschmolzen und ihre Fläche belief sich auf 0,20 cm². Die Lochhalbmesser wurden mit einer Präzision von ±0,01 mm bestimmt. Die verwendeten Chemikalien waren analysenreine Produkte. Die Potentiale sind gegen eine gesättigte Kalomelektrode angeführt. Die Temperatur belief sich auf 22 ± 1°C.

ERGEBNISSE

Wie festgestellt wurde, wird die Kinetik des Lochfraßes von reinem Eisen und Nickel markant von der Zusammensetzung des Elektrolyten beeinflusst. Die Zeitabhängigkeit von der Gesamtkorrosionsstromdichte j kann durch die Allgemeinbeziehung

$$j = j_p + A(t - t_i)^m \quad (1)$$

ausgedrückt werden, wo j_p die Korrosionsstromdichte im passiven Zustand, t die Zeit, t_i die Induktionsperiode, A und m Konstanten bezeichnen. Für die Konstante m wurden je nach den Versuchsbedingungen Werte von 1 bis 10 gefunden. Mit Rücksicht auf die hohe Korrosion der Metalle in den aktiven Löchern und die sehr geringe Korrosion an der passiven Oberfläche gilt für $t \gg t_i$, insofern $A > 0$

$$j = At^m. \quad (2)$$

Die Zahl der aktiven Löcher in der Flächeneinheit ist entweder konstant oder der Zeit direkt proportional.

Im weiteren Teil der Arbeit werden die experimentell ermittelten Abhängigkeiten ausführlicher behandelt.

Lineare Zeitabhängigkeit

Beim Nickellochfraß in nicht zu hoch konzentrierten Lösungen von KCl, KCl + Na_2SO_4 , KCl + KNO_3 beim Eisenlochfraß in der Lösung von KCl + KNO_3 und in Na_2SO_4 (siehe⁶⁻⁸), ist der Zeitverlauf der Gesamtkorrosionsstromdichte durch die Gleichung (2) bei $m \approx 1$ bestimmt und die Lochzahl bleibt während des Lochfraßes konstant.

Bei Berechnung der Geschwindigkeit des Anwachsens der aktiven Lochstelle wird von der Gleichung ausgegangen, welche die Elektrodenkorrosion als Linearfunktion der Fläche des Loches P , der Anzahl der Löcher z und der Korrosionsstromdichte in den aktiven Löchern j_L , d.i. $j = Pj_L z$, ausgedrückt. Falls das Loch eine halbkugelförmige Form aufweist, ist $P = 2\pi r^2$. Zur Bestimmung von j_L ist die Kenntnis des Halbmessers des aktiven Loches und seiner Zeitabhängigkeit erforderlich. Der Lochhalbmesser wird aus der sein Anwachsen ausdrückenden Gleichung

$$2/3\pi r^3 = V_m/2F \int_0^t j dt \quad (3)$$

ermittelt, in der V_m das Atomvolumen des Metalls, j den aus einem Loch kommenden Strom und F die Faradaysche Konstante bezeichnen. Durch Einsetzen der Gleichung (2) in (3) erhält man

$$r = C_1 \sqrt[3]{(At^2/z)}; \quad C_1 = \sqrt[3]{(3V_m/8\pi F)}. \quad (4)$$

Wie aus der Gleichung hervorgeht, erhöht sich der Lochhalbmesser mit der Zeit

nicht linear wie dies beim parabolischen Verlauf der Fall ist³. Ihr graphischer Ausdruck in den logarithmischen Koordinaten ist eine Gerade mit dem Richtungskoeffizienten $2/3$, welche die Achse der Ordinate in dem Punkt schneidet, der durch den Logarithmus des Lochhalbmessers für $t = 1$ bestimmt wird ($r_{t=1} = \sqrt[3]{(3V_M A/8\pi Fz)}$). Die gemessenen und berechneten Halbmesserwerte sind in Tabelle I angeführt.

Aus der Zeitabhängigkeit r kann die Stromdichte j_L berechnet werden

$$j_L = B_1 \sqrt[3]{(A/zt)}; \quad B_1 = \sqrt[3]{(8F^2/9\pi V_M^2)}, \quad (5)$$

die offensichtlich den Maximalwert im Augenblick der Lochbildung aufweist und im Verlauf seines weiteren Anwachsens sinkt (Abb. 1).

Die Voraussetzung hinsichtlich der halbkugelförmigen Form der Löcher ist nicht immer erfüllt. Bei der Eisenpolarisation in der Lösung $KCl + KNO_3$ werden Löcher erhalten, deren Tiefe ungefähr die Hälfte des Halbmessers ihres Querschnitts beträgt. Die tatsächliche Form der Löcher entspricht einem Rotationsellipsoid mit den Halbachsen $a = b = r$ und $c = r/2$, wo c die Tiefe des Loches bezeichnet. Die Kinetik der Lochvergrößerung unter diesen Bedingungen ist in der Arbeit⁹ angeführt.

Quadratische Zeitabhängigkeit

Bei der Eisenpolarisation in der Lösung $KCl + Na_2SO_4$ und in alkalischen Jodidlösungen¹⁰ ist der Verlauf des Lochfraßes durch die Gleichung (2) ausgedrückt, in der die Konstante m den Wert von ca. 2 aufweist und sich die Lochzahl im Verlauf des Versuchs linear erhöht, also $z = Kt$. Der Halbmesser des aktiven Loches mit dem Alter t wird wiederum aus der Gleichung des Lochanwachsens ermittelt. Aus den

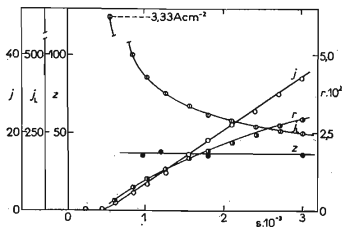


ABB. 1

Zeitverlauf des Nickellochfraßes in 1M-KCl

j Gesamtkorrosionsstromdichte in mA/cm^2 , j_L Stromdichte in den aktiven Lochstellen in mA/cm^2 , z Lochzahl auf 1 cm^2 , r Lochhalbmesser in cm , E 140 mV.

Beziehungen für z und j ergibt sich für den aus einem Loch hervorgehenden Strom $j = c_1 t$. Der Gesamtstrom j wird durch die Summe aller aus den einzelnen Löchern von verschiedenem Alter austretenden Strömen bestimmt.

$$j = \int_0^t j \, dz = K \int_0^t j \, dt = 1/2 K c_1 t^2. \quad (6)$$

Es ist offensichtlich, daß die Konstante $c_1 = 2A/K$, so daß

$$j = 2At/K. \quad (7)$$

Für den Lochhalbmesser ergibt sich dann

$$r = C_3 \sqrt[3]{(At^2/K)}, \quad C_3 = \sqrt[3]{(3V_M/4\pi F)}. \quad (8)$$

Die Zeitabhängigkeit des Halbmessers der aktiven Löcher ist analog wie im vorhergehenden Fall. Die berechneten und gemessenen r -Werte sind wiederum in Tabelle I angeführt.

Da $j = 2\pi r^2 j_L$, wird auf Grund der vorhergehenden Beziehungen die Korrosionsstromdichte in einem Loch ohne Schwierigkeiten berechnet,

$$j_L = B_3 \sqrt[3]{(A/Kt)}, \quad B_3 = \sqrt[3]{(16F^2/9\pi V_M^2)}, \quad (9)$$

deren Zeitverlauf der gleiche ist wie bei der linearen Zeitabhängigkeit des Lochfraßes. Der Verlauf der experimentell bestimmten Werte j , z und der berechneten Werte r und j_L in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abb. 2 veranschaulicht.

Die Nickelpolarisation in der Lösung 1M-KCl + 0,5M-Na₂SO₄ führt gleichfalls zum quadratischen Zeitverlauf, die Lochzahl bleibt jedoch konstant. Für den aus einem Loch hervorgehenden Strom gilt demnach $j = At^2/z$ und für den Lochradius erhält man die Beziehung

$$r = C_4 \sqrt[3]{(A/z)} \cdot t, \quad C_4 = \sqrt[3]{(V_M/4\pi F)}. \quad (10)$$

Für die Stromdichte ergibt sich

$$j_L = B_4 \sqrt[3]{(A/z)} = \text{konst}, \quad B_4 = \sqrt[3]{(2F^2/\pi V_M^2)}. \quad (11)$$

Zum Unterschied von den bisher analysierten Fällen wächst der Lochhalbmesser während der Korrosion linear und die Korrosionsstromdichte in den aktiven Löchern ändert sich nicht (Abb. 3).

Kubische Zeitabhängigkeit

Die Abhängigkeit $j = At^3$ wurde beispielsweise beim Nickel- und Eisenlochfraß in alkalischen Chloridlösungen^{11,12} an Aluminium in einer alkalischen NaCl-Lösung¹³, an Eisen in $H_2SO_4 + HCl$ (siehe²) und an Nickel in einer Lösung von $KCl + Na_2HPO_4$ (siehe⁶) festgestellt. Die Lochzahl wächst mit der Zeit linear. Der Lochhalbmesser wird analog wie bei der quadratischen Zeitabhängigkeit bestimmt. Der aus einem Loch hervorgehende Strom $\bar{j} = c_2 t^2$, wobei $c_2 = 3A/K$, so daß

$$r = C_5 \sqrt[3]{(A/K)} \cdot t, \quad C_5 = \sqrt[3]{(3V_m/4\pi F)} \quad (12)$$

und

$$j_L = B_5 \sqrt[3]{(A/K)} = \text{konst}, \quad B_5 = \sqrt[3]{(6F^2/\pi V_M^2)}. \quad (13)$$

Graphisch ist der Verlauf von r , j_L , z und j in Abb. 4 veranschaulicht.

Zeitabhängigkeit, ausgedrückt durch eine Parabel mit dem Exponenten 5–10

Bei der Eisenpolarisation in einer Chromat- und Chloridlösung erfolgt nach Überschreiten des Depassivierungspotentials Lochfraß, dessen Zeitverlauf in Abb. 5 angeführt ist. In der Anfangsphase steigt die Stromdichte nur langsam und ist ungefähr durch eine Gerade ausgedrückt. Von einem gewissen Augenblick steigt sie jedoch jäh an und ist dann durch die Gleichung (2) gegeben, in welcher der Exponent

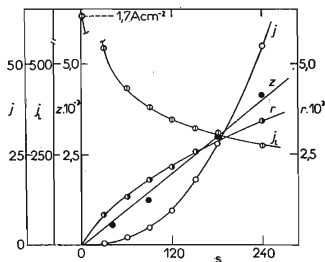


ABB. 2

Zeitabhängigkeit des Eisenlochfraßes in 0,4M-KJ + 0,1M-KOH

j Gesamtkorrosionsstromdichte in mA/cm², j_L Stromdichte in den aktiven Löchern in mA/cm², z Lochzahl/cm², r Lochhalbmesser in cm, E 200 mV.

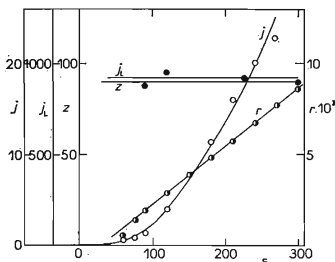


ABB. 3

Zeitverlauf des Nickellochfraßes in 1M-KCl + 0,5M-Na₂SO₄

j Gesamtkorrosionsstromdichte in mA/cm², j_L Stromdichte in den aktiven Löchern in mA/cm², z Lochzahl/cm², r Lochhalbmesser in cm, E 250 V.

m die extrem hohen Werte von 5–10 erreicht. In diesem Kurventeil bilden sich an der Oberfläche keine aktiven Löcher, sondern unregelmäßige Furchen, deren Oberfläche nicht berechnet und damit auch die Stromdichte j_L nicht rechnerisch ermittelt werden kann.

DISKUSSION

Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, wird die Zeitabhängigkeit des Lochfraßes durch die Zeitabhängigkeit der Anzahl der Löcher und der Stromdichte in ihnen bestimmt. In Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen bleibt die Lochzahl entweder konstant oder wächst linear mit der Zeit. Die Korrosionsstromdichte j_L sinkt mit der Zeit, fallweise bleibt sie während des Versuches konstant. Ihr Zeitverlauf ist offensichtlich von der Geschwindigkeitsstabilisierung des stationären Zustands abhängig. Ist diese Geschwindigkeit genügend hoch, stabilisiert sich das Lösen des Metalls praktisch augenblicklich nach Entstehen des Loches und die Stromdichte j_L ändert sich nicht. Im entgegengesetzten Fall wird ein Absinken beobachtet.

Die Ursache des erwähnten Zeitverlaufs der Korrosionsstromdichte ist im beim Lösen des Metalls in den Lochfraßstellen herrschenden Mechanismus zu suchen, der jedoch bisher nicht genügend bekannt ist. Nach der Ansicht einiger Autoren

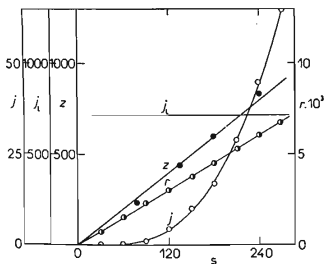


ABB. 4

Zeitverlauf des Eisenlochfraßes in 0,4M-KCl + 0,1M-KOH

j Gesamtkorrosionsstromdichte in mA/cm², j_L Stromdichte in den aktiven Löchern in mA/cm², z Lochzahl/cm², r Lochhalbmesser in cm, $E = 0$ mV.

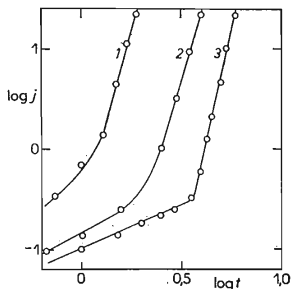


ABB. 5

Zeitverlauf des Eisenlochfraßes in der Lösung KCl + K₂CrO₄

1 0,15M-KCl, E 450 mV, 2 0,15M-KCl, E 425 mV, 3 0,10M-KCl, E 505 mV; 0,20M-K₂CrO₄.

sind die Bedingungen in den Löchern solcher Art, daß das Lösen des Metalls in ihnen im aktiven Teil der Polarisationskurve verläuft^{1-3,14,15}. Für das aktive Lösen des Metalls ist das Potential am Boden der Lochfraßstelle und der pH-Wert des Lochelektrolyten entscheidend. Zufolge einer Kationenhydrolyse erfolgt in den Löchern eine Verminderung des pH-Wertes und damit Erhöhung des Passivierungspotentials. Gleichzeitig bildet sich durch den Einfluß hoher Stromdichten in den Löchern ein Potentialgefälle und die Lochböden weisen ein niedrigeres Potential auf als die benachbarte passive Oberfläche. Die angeführten zwei Effekte sind als Ursache für die Koexistenz der aktiven und passiven Fläche zu werten.

Die Voraussetzung hinsichtlich der Verminderung des pH-Wertes in den Löchern ist jedoch nicht immer berechtigt. In sauren und Ionen enthaltenden Lösungen, mit denen die Kationen des gelösten Metalls Komplexe bilden, ist eine Hydrolyse nicht zu erwarten. Im Gegenteil kann in Anwesenheit von Anionen sehr schwacher Säuren bei ihrer Anhäufung in den Löchern durch den Einfluß der Hydrolyse der pH-Wert des Lochelektrolyten steigen und das Flade-Potential wird sich zu den negativen Werten hin verschieben.

TABELLE I

Gemessene und berechnete Werte der Lochhalbmesser

Elektrode	Elektrolyt	t s	z cm^{-2}	m	A $\text{Acm}^{-2} \text{s}^{-m}$	K $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-m}$	$r_{\text{exp.}}$ 10^{-3}cm	$r_{\text{ber.}}$ 10^{-3}cm
Ni	1M-KCl	2 440	25	1	$1,4 \cdot 10^{-5}$	—	32	30
Ni	1M-KCl	1 300	36	1	$1,4 \cdot 10^{-5}$	—	18	18
Ni	1M-KCl	800	38	1	$1,4 \cdot 10^{-5}$	—	8,0	8,8
Ni	1M-KCl							
Fe	0,2M-Na ₂ SO ₄	390	40	1	$6,2 \cdot 10^{-5}$	—	3,2	3,7
Fe	0,4M-KJ							
Fe	0,1M-KOH	90	1 250	2	$7,0 \cdot 10^{-7}$	16	3,5	3,5
Fe	0,4M-KJ							
Fe	0,1M-KOH	180	3 000	2	$7,0 \cdot 10^{-7}$	16	5,6	6,0
Fe	0,4M-KJ							
Fe	0,1M-KOH	240	4 100	2	$7,0 \cdot 10^{-7}$	16	6,8	7,5
Ni	1M-KCl							
Ni	0,5M-Na ₂ SO ₄	270	90	2	$5,0 \cdot 10^{-7}$	—	8,9	8,6
Ni	1M-KCl							
Ni	0,5M-Na ₂ SO ₄	120	96	2	$5,0 \cdot 10^{-7}$	—	3,2	3,7
Fe	0,4M-KCl							
Fe	0,1M-KOH	270	1 000	3	$3,4 \cdot 10^{-9}$	3,33	15	14
Fe	0,4M-KCl							
Fe	0,1M-KOH	145	470	3	$3,4 \cdot 10^{-9}$	3,33	6,0	7,0

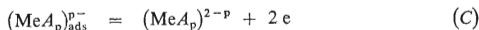
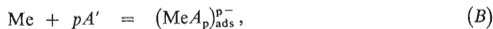
Beim aktiven Lösen des Metalls muß desweiteren in einer Reihe von Fällen mit einer unverhältnismäßig hohen Widerstandspolarisation in den Löchern gerechnet werden. So ist es beispielsweise schwierig, die ausgeprägten Unterschiede im Polarisierungseffekt in Lösungen mit ungefähr gleicher Zusammensetzung, in denen aber die Depassivierungspotentiale merklich unterschiedliche Werte aufweisen, zu erklären. Als Beispiel kann die Polarisation des Eisens in der 0,5M-NaClO₄-Lösung allein und in der Lösung von 0,5M-NaClO₄ + 0,005M-NaCl angeführt werden. Beide Lösungen sind sehr ähnlich, es läßt sich daher voraussetzen, daß der pH-Wert in den Löchern und die Leitfähigkeit des Lochelektrolyten ungefähr gleich sind. Das Depassivierungspotential im ersten Fall beträgt 1,05 V, im zweiten Fall nur 0,0 V. Um Eisen im aktiven Zustand in der 0,5M-NaClO₄-Lösung zu lösen, müßte das Potentialgefälle um ca. 1 V größer sein als in einer neben Perchloraten auch Chloride enthaltenden Lösung.

Von Tomašov und Mitarbeitern¹⁶ wurde der Einfluß des Potentials auf die Lösungsgeschwindigkeit künstlicher Löcher gemessen, wobei sie zum Schluß kamen, daß der Lösungsmechanismus von Stahl ein vollständig anderer ist als der für den aktiven Zustand vorausgesetzte.

Die Ergebnisse unserer früheren, die Potential-, Temperatur- und Zeitabhängigkeit j_L betreffenden Messungen⁹ brachten keine Bestätigung, daß das Lösen des Eisens oder Nickels in den Löchern im aktiven Teil der Polarisationskurve verläuft. Es soll vorausgesetzt werden, daß die Lochoberfläche mit einem Oxidfilm bedeckt ist und die Geschwindigkeit der Metalloxydation durch den Ionentransport durch diesen Film reguliert wird. Sowie die Metallionen zur Grenzfläche Oxid-Elektrolyt vordringen, reagieren sie nachfolgend:



Mit Rücksicht auf die hohe Salzkonzentration in den Löchern und die relativ niedrige Wasserkonzentration macht sich offensichtlich auch die Reaktion

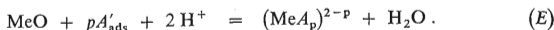


geltend, die als Ursache für die hohe Stromdichte j_L anzusehen ist.

Desweiteren verläuft ein chemischer Lösungsprozeß des Oxids



der durch die Gegenwart von Anionen, vor allem von Chloriden, beschleunigt wird:



Als Bedingung für die Lochstabilität ist die im Lochelektrolyten herrschende hohe Konzentration der Anionen anzusehen, die sich an der Lochoberfläche adsorbieren und dessen Repassivierung verhindern. Das stationäre oder nichtstationäre Lösen ist von der Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen abhängig, die markant von der Elektrolytenkonzentration beeinflusst werden. Bei niedriger Konzentration ist die Erhöhung der Salzkonzentration in den Lochfraßstellen durch Beeinflussung der Transportvorgänge ungenügend und das Metall löst sich unter nichtstationären Bedingungen. Die Bildung des Oxids (A) verläuft schneller als sein Lösen nach (D) und (E), die Oxidschicht wächst daher an und die Stromdichte j_L sinkt mit der Zeit. Bei Erhöhung der Elektrolytenkonzentration steigt die Geschwindigkeit der Reaktion (C), die mit der Oxidbildung konkurriert und es erhöht sich die Geschwindigkeit der Reaktion (E). Die Geschwindigkeit der Bildung des Oxids und sein Lösen gleichen sich aus und die Stromdichte j_L stabilisiert sich daher von einer gewissen Salzkonzentration an auf einem konstanten Wert. Gleichzeitig ändert sich auch die Zeitabhängigkeit der Gesamtkorrosionsstromdichte, die durch eine Parabel zweiten oder dritten Grades ausgedrückt wird. Der Bereich des linearen, quadratischen und kubischen Verlaufs des Nickelochfraßes in Abhängigkeit von der Chlorid- und Sulfationkonzentration ist in Abb. 6 veranschaulicht. Die Löcher weisen in allen Fällen eine Halbkugelform auf, sind jedoch je nach dem Konzentrationsverhältnis des aktivierenden und passivierenden Ions (c_a/c_p) entweder geöffnet oder geschlossen. Die Ursache beruht auf der verschiedenen Geschwindigkeit der einzelnen, im Metalllösungsmechanismus in den Löchern in Betracht gezogenen Vorgänge. Bei hohem Verhältnis von c_a/c_p herrschen die Reaktionen (C) und (E) vor und von den Chloridionen wird sowohl die Oxidschicht in den Löchern als auch die ursprüngliche passive Schicht in deren Nähe gelöst. Das gebildete Loch ist daher geöffnet. Bei niedrigem Konzentrationsverhältnis des aktivierenden und passivierenden Ions reagiert das Oxid vor allem nach der Reaktion (D), die langsam verläuft, weshalb sich der passive Film über dem aktiven Loch nicht völlig löst.

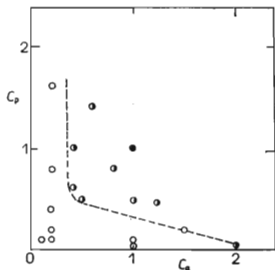


ABB. 6

Zeitverlauf des Lochfraßes in Abhängigkeit von der Elektrolytenkonzentration

c_a KCl-Konzentration in mol/l, c_p Na_2SO_4 -Konzentration in mol/l \circ m 1, z konst, \odot m 2, z konst, \bullet m 3, $z = Kt$, $E = 250-300$ mV, Ni.

In einer Reihe von Fällen ist die Konzentration des Lochelektrolyten nicht nur von Transportvorgängen sondern auch von den in der Nähe der Oberfläche verlaufenden chemischen Prozessen beeinflusst. Hier kommt vor allem eine Reaktion des Inhibitors mit den Lösungsprodukten des Metalls unter Entstehen eines wenig löslichen Salzes oder Hydroxids in Frage. Dann wird der Inhibitor aus den Löchern geschöpft und seine Konzentration in ihnen ist wesentlich niedriger als im Innern des Elektrolyten. Ist der sich bildende Niederschlag genügend porös, verhindert er nicht die Migration der Chloride, bremst jedoch deren Diffusion aus den Löchern. Als Ergebnis zeigt sich ein hohes Konzentrationsverhältnis von c_a/c_p im Lochelektrolyten, wodurch günstige Bedingungen für das stationäre Lösen des Metalls gegeben sind. Die Stromdichte j_L bleibt konstant und die Gesamtkorrosionsstromdichte j zeigt parabolische Abhängigkeit. Wegen der hohen Konzentration des aggressiven Ions in den Löchern löst sich die Oxidschicht schnell und es entstehen geöffnete Löcher.

Bisweilen bildet sich der Niederschlag erst im Verlauf des Lochanwachsens. Erst wenn die Salzkonzentration über dem Loch den durch das Löslichkeitsprodukt des wenig löslichen Salzes gegebenen Wert erreicht, zeigt sich auf der Zeitabhängigkeitskurve ein Knick, der den Bereich der linearen und parabolischen Abhängigkeit trennt. Einen solchen Verlauf zeigt der Eisenlochfraß in Chloridlösungen, welche Chromat als Inhibitor enthalten. Hier ist jedoch die Zeitabhängigkeit noch von der gegenseitigen Lochwirkung beeinflusst, so daß der Wert dz/dt nicht konstant ist und der Verlauf der Gesamtkorrosionsstromdichte durch eine Parabel mit dem die Zahl 3 übersteigenden Exponenten ausgedrückt wird. Die Löcher koinzidieren und bilden aktive, unregelmäßig geformte Flächen.

In Elektrolyten, in denen die aggressive Komponente von Jodidionen repräsentiert wird, ist selbst in Gegenwart von Hydroxiden das Lösen des Eisens nicht stationär. Die Ursache beruht offensichtlich auf der geringen Reaktivität der Jodide, so daß die Reaktion (C) relativ langsam verläuft und die Geschwindigkeit des Schichtenwachstums höher ist als die Lösungsgeschwindigkeit.

Neben den angeführten Konzentrationsverhältnissen in den Löchern ist die Metalloxydation offenbar auch von anderen Bedingungen wie beispielsweise vom pH-Wert, von der Reinheit des Metalls und der Zusammensetzung der Legierung abhängig. Es überrascht daher nicht, daß eine parabolische Zeitabhängigkeit und ein konstantes j_L auch in den Fällen gefunden wurden, in denen die Bildung eines wenig löslichen Salzes oder das Entstehen einer hohen Salzkonzentration in den Lochfraßstellen nicht in Betracht kam^{1-3,17}.

LITERATUR

1. Engell H. J., Stolica N. D.: Z. Physik. Chem. N. F. 20, 113 (1959).
2. Herbsleb G., Engell H. J.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 215, 167 (1960).
3. Herbsleb G., Engell H. J.: Werkstoffe u. Korrosion 17, 365 (1966).

4. Smialowska S., Czachor M.: Corrosion Science 7, 65 (1967).
5. Furchhammer P., Engell H. J.: Werkstoffe u. Korrosion 20, 1 (1969).
6. Toušek J.: diese Zeitschrift 33, 1009 (1968).
7. Toušek J.: diese Zeitschrift 34, 3421 (1969).
8. Toušek J.: diese Zeitschrift 35, 774 (1970).
9. Toušek J.: diese Zeitschrift 36, 2581 (1971).
10. Toušek J.: diese Zeitschrift 33, 3081 (1968).
11. Toušek J.: Werkstoffe u. Korrosion 21, 21 (1970).
12. Toušek J.: diese Zeitschrift 34, 929 (1969).
13. Kaesche H.: Z. Physik. Chem. N. F. 34, 87 (1962).
14. Pourbaix M.: Corrosion 26, 431 (1970).
15. Schwenk W.: Corrosion 20, 129 t (1964).
16. Tomašov N. D., Markova O. N., Černova G. P.: *Korozija i Zaščita Konstrukcionnych Splavov*, B. 3. Nauka, Moskau 1966.
17. Gressmann R.: Corrosion Science 1968, 325.

Übersetzt von K. Grundfest.