

## ZUR FRAGE DES ZWEITEN UND DRITTEN DEPASSIVIERUNGSPOTENTIALS BEI DER LOCHFRASSKORROSION DES EISENS UND SEINER LEGIERUNGEN

Jaromír TOUŠEK

*Institut für physikalische Metallurgie,  
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 616 62 Brno*

Eingegangen am 27. Februar 1978

Gegenstand dieser Arbeit ist im Grund des Erlöschens der Lochfraßkorrosion beim zweiten Depassivierungspotential und seinem neuerlichen Entstehen beim dritten Depassivierungspotential zu finden. Als Ursache der Änderung in der Lochfraßgeschwindigkeit beim zweiten Depassivierungspotential wird die Oxydation des nichtpassiven, die Oberfläche der aktiven Lochfraßstellen bedeckenden Oxidfilms zu passiven angenommen. Die Oxydation ist bedingt durch an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Wassermoleküle, die in der Hydratationssphäre der Anionen gebunden sind. Beim dritten Depassivierungspotential sinkt mit Rücksicht auf die erhöhte Adsorption die Geschwindigkeit dieser Oxydation auf den Nullwert, die Bildung des Passivfilms endet und der Lochfraß beginnt demzufolge wiederum einzusetzen.

Die Geschwindigkeit des Metallochfraßes wächst gewöhnlich mit dem Potential<sup>1-3</sup>. Es sind jedoch Fälle bekannt, bei denen die Lochfraßkorrosion im bestimmten Bereich mit dem Potential sinkt. Dies gilt vor allem für Eisen und seine Legierungen, bei denen bei dem sog. zweiten Depassivierungspotential Verringerung des Lochfraßes, manchmal bis zur vollständigen Passivierung erfolgt<sup>4-6</sup>. Diese Effekte können vor allem in gemeinsam Chlorid- und Nitrationen enthaltenden Lösungen beobachtet werden. Unter gewissen Bedingungen erfolgt nach dem zweiten Depassivierungspotential neuerliche Zerstörung des Passivfilms und Entstehen eines Pittings<sup>7</sup>. Das Potential, nach dessen Erreichung die Elektrode vom neuen dem Lochfraß ausgesetzt ist, kann vom formellen Gesichtspunkt aus als drittes Depassivierungspotential gelten

Gegenstand dieser Arbeit besteht in den Ursachen, die in Abhängigkeit vom Potential zu Änderungen der Lösungskinetik des Eisens und einiger seiner Legierungen führen.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie in der Arbeit<sup>8</sup>. Das verwendete Eisen und Nickel war von 99,999%iger Reinheit. Die Ni-Fe-Legierungen wurden aus 99,99% reinen Metallen hergestellt. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen der Depassivierungspotentiale belief sich auf  $\pm 5$  mV.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Polarisierung des Eisens in der Lösung von 0,5M-NaClO<sub>4</sub> + 0,002M-NaCl wird eine Polarisationskurve gewonnen, auf der das erste Depassivierungspotential ( $E_{b1}$ ), das zweite ( $E_{b2}$ ) und das dritte ( $E_{b3}$ ) unterschieden werden kann (Abb. 1). Bei der Eisenpolarisation in der Perchloratlösung als solchen zeigt sich auf der Kurve nur ein einziges Depassivierungspotential, dessen Wert dem dritten, in der NaClO<sub>4</sub> + NaCl-Lösung verzeichneten Depassivierungspotential entspricht. Auf der in 0,4M-KCl + 0,1M-KOH gewonnenen Kurve befindet sich nur das erste Depassivierungspotential. Wie aus dem Vergleich von in diesen Elektrolyten gewonnenen Kurven hervorgeht, wird das erste Depassivierungspotential durch Chloride verursacht, während das zweite durch die Gegenwart von Perchlorationen bedingt ist. Ebenso wird das dritte Depassivierungspotential durch Perchlorate verursacht. Ersetzt man sie beispielsweise durch Nitrate, entsteht bei  $E_{b3}$  keine Lochfraßkorrosion.

Eine Erklärung für die Existenz der angeführten drei Depassivierungspotentiale kann auf Grund der Voraussetzung gegeben werden, daß die Oberfläche der aktiven Lochfraßstellen mit dem Oxid bedeckt ist<sup>9,10</sup>, deren Eigenschaften und Zusammensetzung als Funktion des Elektrodenpotentials und der Anionenoberflächenkonzentration anzusehen sind<sup>7,8,11</sup>. Je nach den Bedingungen weist die Oxidschicht passive oder nichtpassive Eigenschaften auf. Die Bildungsgeschwindigkeit des passiven oder nichtpassiven Oxids in Abhängigkeit vom Potential ist schematisch in Abb. 2 angeführt.

Das nichtpassive Oxid bildet sich auf der Elektrode beim Potential  $E_A$  und gilt als Ursache der Korrosionsverlangsamung im Bereich der aktiven Eisenauflösung<sup>8,12</sup>. Von den existierenden Oxiden befindet sich lediglich Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mit elementarem Eisen

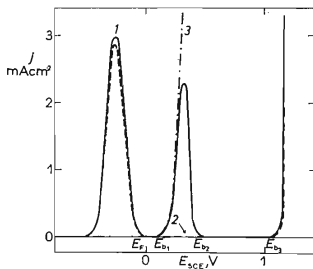
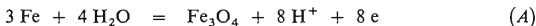


ABB. 1

Potentiodynamische Polarisationskurven des Eisens

1 0,5M-NaClO<sub>4</sub> + 0,002M-NaCl, 2 0,5M-NaClO<sub>4</sub>, 3 0,4M-KCl + 0,1M-KOH.

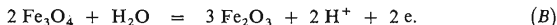
im thermodynamischen Gleichgewicht<sup>13</sup>. Die Oxidbildung ist durch die Gleichung



gegeben.

Oxid bildet sich unter Bedingungen, bei denen die Auflösungsgeschwindigkeit der Elektrode hoch und die Salzkonzentration bei ihrer Oberfläche daher ausgeprägt höher ist als im Gesamtelektrolytenvolumen. In der erhöhten Salzkonzentration ist die Ursache für die hohe Störungsdichte im sich bildenden Oxidfilm zu erblicken, wobei sie seine gute Ionenleitfähigkeit verursacht<sup>14,15</sup>. Das Entstehen des Oxids  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  führt daher nicht zur Elektrodenpassivierung.

Die Passivierung erfolgt erst beim Potential  $E_F$ , bei dem die Elektrode mit dem Oxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bedeckt ist<sup>16,17</sup>.



Der Anfang des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Entstehens wird durch das Potential  $E_B$  angegeben.

Die Geschwindigkeiten der Reaktionen (A) und (B)  $r_A$ ,  $r_B$  wachsen mit dem Potential und der Wasserkonzentration. Das Potentialanwachsen führt gleichzeitig zur

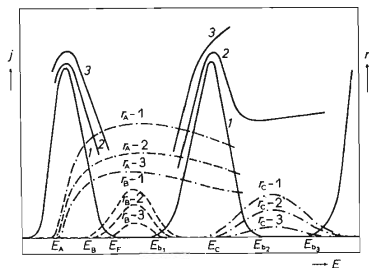


Abb. 2

Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit der Oberflächenoxidschichten und Korrosionsstromdichten am Potential

$r_A - 1, r_A - 2, r_A - 3$  Bildungsgeschwindigkeit des Oxids  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  durch die Reaktion (A),  
 $r_B - 1, r_B - 2, r_B - 3$  Bildungsgeschwindigkeit des Oxids  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch Reaktion (B),  
 $r_C - 1, r_C - 2, r_C - 3$  Bildungsgeschwindigkeit des Oxids  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch Reaktion (C).  
 Indexe 1, 2, 3 bezeichnen die Anionenadsorption, die von 1 bis 3 steigt. 1–3, Polarisationskurven in Gegenwart schwach, mittel und stark adsorbierter Anionen.

Erhöhung der Anionenadsorption<sup>18,19</sup>, die die Wassermoleküle von der Elektrodenoberfläche verdrängt. Der positive Einfluß des Potentials tritt daher nur bis zum Augenblick in Erscheinung, bis zu dem die negative Wirkung der verminderten Wasserkonzentration überwiegt. Das Standardpotential der Reaktion (A) beträgt  $-0,085$  V, das der Reaktion (B)  $0,58$  V. Wie daraus hervorgeht, ist die Affinität der Reaktion (A) wesentlich höher als die der Reaktion (B). Es kann daher erwartet werden, daß sich der negative Einfluß der Anionenadsorption bei der Reaktion (B) ausgeprägter bemerkbar macht und daß die Reaktion (A) auch bei hohen Potentialen verhältnismäßig schnell verläuft, während die Geschwindigkeit der Reaktion (B) nach Überschreiten des Maximums markant unterdrückt wird und in der Nähe des ersten Depassivierungspotentials fast auf den Nullpunkt sinkt. Infolgedessen löst sich hinter dem Potential  $E_{b1}$  das Oxid  $Fe_2O_3$  und die Elektrode ist lediglich mit dem nicht passiven Oxid  $Fe_3O_4$  bedeckt. Diese Änderungen in dem Oberflächenfilm sind von einem rapiden Anwachsen der Korrosionsstromdichte begleitet. Wie aus Abb. 1 und 2 ersichtlich ist, muß das Anwachsen der Stromdichte nicht von Dauer sein und beim Potential  $E_C$  kann der Lochfraß wieder absinken.

Das Absinken der Stromdichte, bzw. die Verlangsamung des Lochfraßes bei diesem Potential wird wahrscheinlich wiederum durch Oxydation des Oxids  $Fe_3O_4$  zu  $Fe_2O_3$  verursacht. Der Mechanismus des Passivierungsprozesses ist hier offensichtlich ein anderer, als durch die Gleichung (B) ausgedrückt wird. Die Wasserkonzentration ist bei  $E_C$  nämlich so niedrig, daß die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_b$  vernachlässigt werden kann.

Durch steigende Konzentration von schwach adsorbierten Ionen wird der Wert des zweiten Depassivierungspotentials verringert und die Passivierung erleichtert<sup>20,21</sup>. Bei der Eisenpolarisierung in fast wasserfreier alkoholischer Schwefelsäurelösung wird die Passivierung im  $E_{b2}$  - Bereich durch Zugabe von sehr schwach adsorbierten Anionen – im gegebenen Fall durch Nitratzugabe – wesentlich stärker als durch Wasserzugabe beeinflusst (Abb. 3).

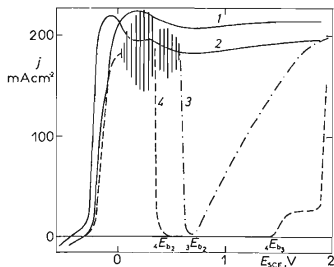


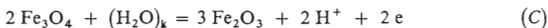
Abb. 3

Potentiodynamische Polarisationskurven des Eisens in der Lösung  $1M-H_2SO_4 + CH_3OH + x M-H_2O + y M-HNO_3$

1  $x = 0,3, y = 0$ ; 2  $x = 3,0, y = 0$ ;

3  $x = 0,3, y = 0,05$ ; 4  $x = 0,3, y = 0,5$ .

Die angeführten Fakten lassen sich unter der Voraussetzung, daß die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Oxydation unter Teilnahme der in der Anionenhydratationsosphäre gebundenen Wassermoleküle verläuft (im weiteren als  $(\text{H}_2\text{O})_k$  bezeichnet mit



erklären.

Der Unterschied zwischen den Potentialen  $E_B$  und  $E_C$ , also der Unterschied, der ungefähr zwischen dem Passivierungs- und dem zweiten Depassivierungspotential herrscht, kann aus der Anionenhydratationsenergie geschätzt werden. Für  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{ClO}_4^-$  hat diese Energie den Wert von ca.  $-55 \text{ kcal/mol}^{22}$ . Das zweite Depassivierungspotential sollte demnach um  $1,2 \text{ V}$  ( $= -\Delta G/2F$ ) positiver sein als das Passivierungspotential. Im gegebenen Fall beträgt dieser Unterschied nur ca.  $0,5 \text{ V}$ . Die Nichtübereinstimmung kann darauf zurückzuführen sein, daß bei der Berechnung die Ionenadsorption nicht in Betracht gezogen wurde.

Die Geschwindigkeit der Reaktion (C) steigt mit der  $(\text{H}_2\text{O})_k$ -Konzentration, also mit der Konzentration schwach adsorbierter Anionen. Aber je höher das Potential ist, umso stärker sind die Bindungen zwischen der Elektrode und den adsorbierten Ionen und die Reaktivität des Hydratationswassers sinkt. Aus diesem Grund ist es wahrscheinlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_C$  in Abhängigkeit vom Potential ein Maximum durchläuft. Der Einfluß der Reaktion (C) auf dem Verlauf der Eisenpolarisierung in verschieden stark adsorbierte Anionen enthaltenden Lösungen wird durch die Kurven 1 bis 3 veranschaulicht (Abb. 2). Sind in den Lösungen nur schwach adsorbierte Anionen zugegen, dann verläuft der Oxydationsprozeß mit hoher Geschwindigkeit und beim zweiten Depassivierungspotential wird die Elektrode passiviert (Kurve 1). Eine stärkere Adsorption führt beim  $E_{b2}$  nur zur Verringerung der Lochfraßstromdichte (Kurve 2). In Gegenwart stark adsorbierter Ionen sind die

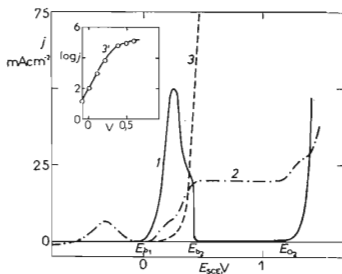


ABB. 4

Potentiodynamische Polarisationskurve des Eisens

1  $0,5\text{M-Na}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{M-KCl}$ , 2  $0,5\text{M-KNO}_3 + 0,03\text{M-KCl}$ , 3  $0,1\text{M-KOH} + 0,4\text{M-KCl}$ , (3' potentiostatische Kurve).

Bindungen zwischen Metall und Anion so stark, daß die Wassermoleküle in der Ionenhydratationssphäre sehr schwierig in den direkten Kontakt mit der Elektrodenoberfläche gelangen. Infolge dessen erfolgen im nichtpassiven Oxidfilm nur geringe Veränderungen und der Korrosionsstrom wächst im  $E_{b_2}$ -Bereich weiterhin mit unveränderter Geschwindigkeit (Kurve 3).

Den schematischen Kurven 1–3 in Abb. 2 entsprechen reelle Polarisationskurven, die in Lösungen mit der Zusammensetzung  $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Cl}^- + \text{OH}^-$  (Abb. 4) gewonnen wurden. Die  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{OH}^-$ -Adsorption steigt in Richtung von den Nitrat- zu den Hydroxydionen<sup>23</sup>. Im gleichen Sinn sind die Veränderungen beim zweiten Depassivierungspotential weniger deutlich. Im System  $\text{Cl}^- + \text{OH}^-$  kann die Änderung in der Lochfraßgeschwindigkeit im  $E_{b_2}$ -Bereich lediglich bei der Applikation der potentiostatischen Methode, die empfindlicher ist als die potentiodynamische, erfaßt werden.

Bei genügend hohen Potentialen erlangt die Adsorption derartige Werte, daß die Geschwindigkeit der Reaktion (C) auf den Nullwert absinkt. Der Gehalt am Oxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Film sinkt, wobei er seine Passivitätseigenschaften verliert. Aus diesem Grund beginnt die Lochfraßkorrosion beim dritten Depassivierungspotential wiederum zu verlaufen (Abb. 1 und 2).

Zwecks eingehender Diskussion der Bedingungen, bei denen die Existenz der erwähnten Potentiale  $E_{b_1}$ ,  $E_{b_2}$  und  $E_{b_3}$  beobachtet wird, wird das Diagramm  $E$  vs  $\log \cdot (a_{\text{A}}/a_{\text{H}_2\text{O}})$  herangezogen (Abb. 5). Für das Potential der Reaktion (A) gilt

$$E_A = -0,08 - 0,059 \text{ pH} - (RT/2F) \ln a_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (1)$$

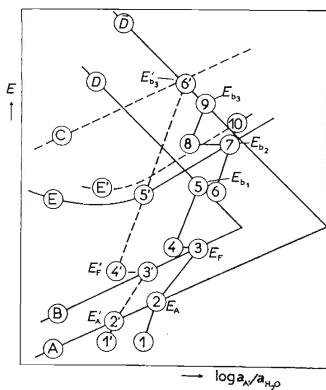


ABB. 5

Veranschaulichung des Eisenlochfraßes im Diagramm  $E$  vs  $\log a_{\text{A}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$

Die Verbindungslinie 1 bis 10 drückt den Verlauf des Eisenlochfraßes in der Lösung  $\text{Cl}^- + \text{ClO}_4^-$  aus. Die Verbindungslinie 1' bis 6' drückt den Verlauf des Eisenlochfraßes in der  $\text{ClO}_4^-$ -Lösung aus.

Wird in Betracht gezogen, daß in der ersten Annäherung die Oberflächenaktivität des Wassers der Oberflächenaktivität der Anionen indirekt proportional ist, kann erwartet werden, daß das Potential  $E_A$  mit wachsendem Aktivitätsverhältnis  $a_A/a_{H_2O}$  steigt, so daß

$$E_A = -0,08 - 0,059 \text{ pH} + k_1 \log (a_A/a_{H_2O}). \quad (2)$$

Diese Abhängigkeit wird in Abb. 5 durch die Gerade *A* ausgedrückt. Durch die Gerade *B* wird die Abhängigkeit des Passivitätspotentials  $E_F$  vom Aktivitätsverhältnis  $a_A/a_{H_2O}$

$$E_F = 0,58 - 0,059 \text{ pH} + k_2 \log (a_A/a_{H_2O}) \quad (3)$$

ausgedrückt. Die Gerade *C* stellt den Einfluß des Aktivitätsverhältnisses Anion/Wasser auf das Potential der Sauerstoffausscheidung vor

$$E_{O_2} = 1,229 - 0,059 \text{ pH} + k_3 \log (a_A/a_{H_2O}). \quad (4)$$

Die Abhängigkeit des ersten Depassivitätspotentials von  $a_A/a_{H_2O}$  wird durch die Gerade *D* veranschaulicht. Hier kann aus der Analogie der Konzentrationsabhängigkeit<sup>24,25</sup> vorausgesetzt werden, daß

$$E_{b_1} = k_4 - k_5 \log (a_A/a_{H_2O}). \quad (5)$$

Die Gültigkeit der analogen Gleichung wird auch für das dritte Depassivierungspotential (Gerade  $\bar{D}$ ) in Betracht gezogen.

Der Einfachheit halber sind alle Abhängigkeiten in semilogarithmischen Koordinaten als Gerade angeführt. Dies muß mit Rücksicht auf einige vereinfachende Voraussetzungen nicht immer erfüllt werden.

Die Kurve *E* stellt die Abhängigkeit des Potentials der Reaktion (*C*), bzw. des zweiten Depassivierungspotentials  $E_{b_2}$  von der Aktivität des Wassers und der Anionen vor. Zum Unterschied von den Reaktionen (*A*) und (*B*) sinkt das Potential anfangs mit wachsender Anionenaktivität, da die Aktivität des Hydratationswassers bei der Elektrodenoberfläche ansteigt. Bei einer bestimmten Konzentration erfolgt vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Hydratationsionen. Eine weitere Adsorption ist dann nur unter der Voraussetzung möglich, daß die Anionen teilweise oder vollständig das Hydratationswasser verlieren, wodurch ihr Volumen wesentlich verringert wird. Die sukzessive Bildung einer Oberflächenhydratationsschicht – deren Existenz wird beispielsweise von Epelboin<sup>26</sup> beim Polieren von Metallen vorausgesetzt – verursacht, daß die Aktivität des Wassers zu sinken und das Potential der Reaktion (*C*) zu wachsen beginnt.

Durch die Geraden  $A$ ,  $B$ ,  $D$ ,  $\bar{D}$  und  $E$  werden im Diagramm die Passivitätsbereiche, das Polieren, der Lochfraß und das Ätzen umgrenzt<sup>8</sup>. Bei den Potentialen unter der Gerade  $A$  löst sich die Elektrode im aktiven Zustand durch Ätzen, zwischen den Geraden  $A$  und  $B$  und über der Geraden  $\bar{D}$  verläuft Lochfraß, Polieren oder Ätzen. Diese drei Typen des Auflösens verlaufen gleichfalls über der Geraden  $D$ , insofern das Potential den durch die Linie  $E$  gegebenen Wert nicht übersteigt. Über ihr ist zwischen den Geraden  $D - \bar{D}$  das Eisen passiv. Die Passivierung erfolgt weiter im von den Geraden  $B - D$  eingeschlossenen Bereich.

Vorerst werden die Änderungen im aktiven Verhältnis Anion/Wasser und der Übergang des Eisens in den Bereich der Passivität, des Ätzens und des Lochfraßes bei seiner Polarisierung in einer gleichzeitig stark und schwach adsorbierte Anionen enthaltenden Lösung (z.B. Chloride + Perchlorate, Abb. 1, Kurve 1) erwogen. Diese Änderungen werden durch die Verbindungslinie der Punkte 1 bis 10 ausgedrückt. Nach Erreichen des durch den Punkt 2 gegebenen Potentials (Potential  $E_A$ ) erfolgt auf der Elektrode die Bildung von nichtpassivem Oxid, neben ihm bilden sich auf ihrer Oberfläche weniglösliche poröse Salzsichten, wodurch ein markantes Anwachsen der Anionenoberflächenkonzentration verursacht wird. Beim Potential  $E_F$  wird infolge des Verlaufs der Reaktion ( $B$ ) die Elektrode passiviert (Punkt 3) und das Verhältnis Anion/Wasser sinkt (Punkt 4). Bei weiterer Potentialerhöhung steigt die Oberflächenaktivität der Anionen wieder, um erst beim Potential  $E_{b1}$  (Punkt 5), einen Wert zu erreichen, bei dem die Passivierungsreaktion zum Nullwert sinkt und die Elektrode sich unter Entstehen der Lochfraßkorrosion zu lösen beginnt. Das Potential des Lochbodens und die Elektrolytenkonzentration in Löchern sind durch Punkt 6 gegeben. Das weitere Potentialanwachsen führt zum Punkt 7 (Potential  $E_{b2}$ ), wo wiederum – diesmal durch Einfluß der Reaktion ( $C$ ) – Passivierung erfolgt. Der Korrosionsstrom beginnt zu sinken, die Lösungsprodukte diffundieren in das Lösungsinere und das Verhältnis Anion/Wasser verringert sich (Punkt 8). Der Verlauf der Reaktion ( $C$ ) führt zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit des Metalls. Diese Tatsache wird durch die Gerade  $\bar{D}$  ausgedrückt, die gegenüber  $D$  zu den positiveren Werten hin verschoben ist. Sowie das Potential diese Linie erreicht (Punkt 9), steigt die Anionenadsorption soweit, daß der Lochfraß wieder zu verlaufen (Potential  $E_{b3}$ ) beginnt.

Je höher die Anionenadsorption sich auswirkt, umso höher ist das Potential der Reaktion ( $C$ ), und die Kurve  $E$  verschiebt sich zu den positiveren Werten hin (punktierter Linie  $E'$ ). Die Oxydation des nichtpassiven Oxids verläuft dann erst beim durch den Punkt 10 gegebenen Potential, das jedoch höher ist, als das dritte Depassivierungspotential. Daher fehlt in ausschließlich Chlorid enthaltenden Lösungen auf der Polarisationskurve das zweite Depassivierungspotential (Abb. 1, Kurve 3).

In einigen Fällen wird an den Polarisationskurven nur das dritte Depassivierungspotential beobachtet. Die Erscheinung erfolgt dann, wenn in der Lösung nur solche Anionen enthalten sind, die sich bei niedrigeren Potentialen sehr schwach adsorbieren.



Dann verläuft die Reaktion (C) früher, als das erste Depassivierungspotential (Punkt 5') erreicht wird. Als Beispiel kann die Eisenpolarisierung in Perchloraten (Abb. 1, Kurve 2) angeführt werden.

Beim Nickel wurde weder das zweite noch das dritte Depassivierungspotential festgestellt. Der Unterschied zwischen dem passiven und nichtpassiven Oxid beruht hier wahrscheinlich hauptsächlich auf ihrem physikalischen, nicht aber auf ihrem chemischen Eigenschaften. Demzufolge wächst die Geschwindigkeit des Nickellochfraßes mit dem Potential ohne Rücksicht auf die Elektrolytenzusammensetzung.

Im weiteren Arbeitsabschnitt wird diese Vorstellung zur Erklärung des Verlaufs des ersten Depassivierungspotentials der Ni-Fe-Legierung in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung herangezogen.

Der Lochfraß wurde einerseits in verhältnismäßig schwach adsorbierte Sulfate andererseits in stark adsorbierte Chloride enthaltenden Lösungen gemessen. Im ersten Fall wurde die Messung im methanolischem Medium durchgeführt, da das Sulfatpitting in wäßrigen Lösungen wenig deutlich ist. Im zweiten Fall kam eine wäßrige Kaliumchloridlösung zur Anwendung.

In der methanolischen Schwefelsäurelösung erfolgt nur bei Legierungen mit einem 50% übersteigenden Nickelgehalt Lochfraßkorrosion. Legierungen mit niedrigerer Nickelkonzentration und reines Eisen werden poliert und der Lochfraß verläuft auf diesen Materialien nicht (Abb. 6). Die Passivierungspotentiale weisen einen 1 V übersteigenden Wert auf und sinken mit steigendem Nickelgehalt ab (Abb. 7).

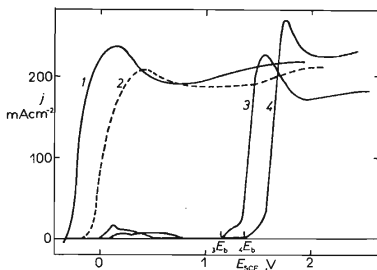


ABB. 6

Potentiodynamische Polarisationskurve des Eisens, Nickels und der Legierungen Ni-Fe in 1M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>OH

1 Fe, 2 Ni-Fe (31% Ni), 3 Ni-Fe (69% Ni), 4 Ni.

In wäßriger KCl-Lösung sind die Depassivierungspotentiale niedriger als im vorhergehenden Fall und bis 90% Nickel wachsen sie mit steigender Nickelkonzentration in der Legierung.

Diese vollkommen unterschiedliche Abhängigkeit des Depassivierungspotentials vom Nickelgehalt deutet auf den unterschiedlichen Passivierungsmechanismus in beiden Medien hin. Es bietet sich die Erklärung an, daß der Lochfraß des Eisens und seiner Legierungen mit Nickel in Sulfatlösungen in den Bereich des dritten Depassivierungspotentials erfolgt, während das Eisen und seine Legierungen in Chloridlösungen schon beim ersten Depassivierungspotential der Korrosion unterliegen.

Schematisch sind die Verhältnisse bei der Ni-Fe-Polarisation der Elektrode wiederum im Diagramm  $E$  vs  $\log a_A/a_{H_2O}$  (Abb. 8) ausgedrückt. Die Verbindungslinie der Punkte 1 bis 10 gilt für die Polarisation der Legierung in Chloriden. Die Bedingungen für das Lösen sind ähnlich wie in Abb. 5. Beim Potential  $E_{b1}$ -Fe (Punkt 5) erfolgt die Lochfraßkorrosion des reinen Eisens und beim Potential  $E_b$ -Ni

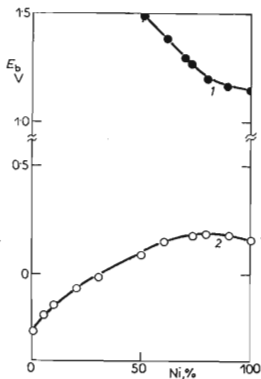


ABB. 7

Abhängigkeit des Depassivierungspotentials der Legierungen Ni-Fe vom Nickelgehalt 1 0,2M-KCl in Wasser, 2 1M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>OH.

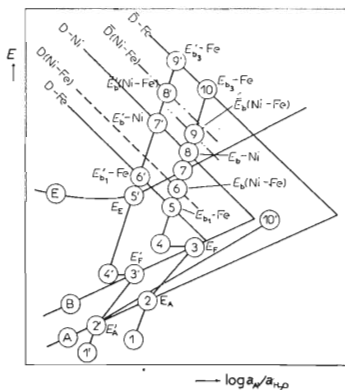


ABB. 8

Veranschaulichung der Lochfraßkorrosion der Ni-Fe-Legierung im Diagramm  $E$  vs  $\log a_A/a_{H_2O}$

Die Verbindungslinie 1-10 drückt den Korrosionsverlauf in wäßriger 0,2M-KCl-Lösung aus, die Verbindungslinie 1'-9' drückt den Korrosionsverlauf in 1M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>OH aus.

(Punkt 8) der Lochfraß des reinen Nickels. Durch die punktierte Linie  $D$ -Ni-Fe wird die Abhängigkeit des Depassivierungspotentials der Legierung von der Chloridkonzentration ausgedrückt. Ihre Lage wird mit wachsender Nickelkonzentration nach oben verschoben und das Depassivierungspotential steigt. Dies gilt jedoch lediglich dann, wenn das Depassivierungspotential zwischen den Punkten 5 und 7 liegt. Bei dem dem Punkt 7 entsprechenden Potential erfolgt durch Reaktion (C) Oxydation des nichtpassiven Films und die Korrosionsbeständigkeit des Eisens in der Legierung steigt. Reines Eisen unterläge dem Lochfraß beim Potential  $E_{b3}$ -Fe (Punkt 10). Nickelzusatz zum Eisen führt zur Senkung des dritten Depassivierungspotentials, das dann auf der Geraden  $\bar{D}$ -Ni-Fe liegt. Diese Gerade verschiebt sich mit wachsendem Nickelgehalt in abwärts führender Richtung. Der Punkt 7 liegt auf der Seite der Legierungen mit hohem Nickelgehalt und das maximale Depassivierungspotential der Legierung,  $\bar{E}_b$ -Ni-Fe, das für das System mit 90% Ni (Punkt 9) gefunden wurde, zeigt einen nur wenig höheren Wert als ihn das Depassivierungspotential des Nickels als solchen aufweist (Abb. 7).

Bei der Eisenpolarisierung in einer Sulfat enthaltenden Lösung (Kurve 1' bis 9') verläuft die Oxydation des nichtpassiven Films bereits beim Potential 5', das niedriger liegt als das erste Depassivierungspotential des Eisens  $E'_{b1}$ -Fe (Punkt 6', auf der Geraden  $D$ -Fe). Der Lochfraß kann daher bei reinem Eisen erst beim Erreichen des dritten Depassivierungspotentials  $E'_{b3}$ -Fe (Punkt 9') verlaufen. In der Praxis wird jedoch dieses Potential nicht erreicht, da vom Punkt 2' das Aktivitätsverhältnis Anion/Wasser bis zum Punkt 10' rapid ansteigt und sich für das Eisenpolieren günstige Bedingungen einstellen (Abb. 6, Kurve 1). Das Depassivierungspotential der Ni-Fe-Legierung liegt im durch die Geraden  $\bar{D}$ -Fe und  $D$ -Ni begrenzten Bereich. Für die Legierung einer bestimmten Zusammensetzung gilt beispielsweise die Gerade  $\bar{D}$ -Ni-Fe und Punkt 8'. Mit wachsender Nickelkonzentration verschiebt sich die Gerade  $\bar{D}$ -Ni-Fe zu den negativen Werten hin so daß das Depassivierungspotential sinkt.

Abschließend muss noch erwähnt werden, daß die Bezeichnung der in der Literatur häufig angeführten Potentiale  $E_{b1}$ ,  $E_{b2}$  und  $E_{b3}$  und ihre Benennung als erstes, zweites und drittes Depassivierungspotential rein formelle Bedeutung hat und lediglich aus der Lage dieser Potentiale auf den Polarisationskurven hervorgeht. Vom Gesichtspunkt des Mechanismus der bei diesen Potentialen verlaufenden Vorgängen, ist diese Bezeichnung unpräzise. Es wäre angezeigter, das Potential  $E_{b3}$  als  $E_{b2}$  zu bezeichnen und als zweites Depassivierungspotential zu betrachten, da hier ähnlich wie beim  $E_{b1}$  Zerstörung der Passivschicht und Lochfraßbildung erfolgt. Für das zweite Depassivierungspotential  $E_{b2}$  wäre dann die Bezeichnung  $E_{F2}$  und der Terminus „zweites Passivierungspotential“ korrekter, da hier gleichermaßen wie beim Passivierungspotential  $E_F$  Elektrodenpassivierung erfolgt.

## LITERATUR

1. Tomashov N. D., Markova O. N., Chernova G. P.: *Korrozia i Zashchita Konstrukcionnych Splavov*, S. 3. Nauka, Moskow 1966.
2. Toušek J.: *Werkst. Korros.* 25, 496 (1974).
3. Toušek J.: diese Zeitschrift 36, 2581 (1971).
4. Brauns E., Schwenk W.: *Werkst. Korros.* 12, 73 (1961).
5. Leckie H. P., Uhlig H. H.: *J. Electrochem. Soc.* 113, 1262 (1966).
6. Herbsleb G.: *Werkst. Korros.* 17, 649 (1966).
7. Toušek J.: diese Zeitschrift 42, 2320 (1977).
8. Toušek J.: diese Zeitschrift 43, 1009 (1978).
9. Toušek J.: *Corr. Sci.* 14, 251 (1974).
10. Toušek J.: diese Zeitschrift 42, 1761 (1977).
11. Toušek J.: *Corrosion* 33, 193 (1977).
12. West J. M.: *Electrodeposition and Corrosion Processes*, p. 86. Van Nostrand-Reinhold, London 1971.
13. Pourbaix M.: *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*. Gautier-Villars, Paris 1963.
14. Hoar T. P., Mears D. C., Rothwell G. P.: *Corros. Sci.* 5, 279 (1965).
15. Hoar T. P.: *Corros. Sci.* 7, 341 (1967).
16. Vetter K. J.: *Elektrochemische Kinetik*, S. 634. Springer, Berlin 1961.
17. Weil K. G.: *Z. Elektrochem.* 62, 638 (1958).
18. Rätzer-Scheibe H. J., Feller H. G.: *Corros. Sci.* 13, 11 (1973).
19. Rosenfeld I. L., Maximtschuk W. P.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 215, 25 (1960).
20. Toušek J.: diese Zeitschrift 34, 3421 (1969).
21. Toušek J.: diese Zeitschrift 34, 2516 (1969).
22. Desnoyers J. Z., Jolicoeur: *Modern Aspects of Electrochemistry* (J. O'M. Bockris, B. E. Conway, Eds). Plenum Press, New York 1969.
23. Scully J.: *Brit. J. Corros.* 7, 197 (1967).
24. Toušek J.: *Werkst. Korros.* 21, 21 (1970).
25. Pražák M., Toušek J., Spanilý V.: *Zashch. Metal* 5, 371 (1969).
26. Epelboin I.: *Z. Elektrochem.* 62, 813 (1958).

Übersetzt von K. Grundfest.